

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА ІМЕНІ ПЕТРА ВАСИЛЕНКА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Субботіна Валерія Валеріївна

УДК 669.1.017: 51-74

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФОРМУВАННЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ НА
ВЕНТИЛЬНИХ МЕТАЛАХ МЕТОДОМ МІКРОДУГОВОГО
ОКСИДУВАННЯ**

Спеціальність 05.02.01 – «Матеріалознавство»
(13 – Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ (В.В. Субботіна)

Науковий консультант **Соболь Олег Валентинович**,

доктор фізико-математичних наук, професор, член-кор. Транспортної
академії України

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Субботіна В.В. Формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах методом мікродугового оксидування. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство (13 – Механічна інженерія). – Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка, Міністерство освіти і науки України, Харків – 2021.

Дисертація присвячена вирішенню важливої науково-прикладної проблеми створення науково-технологічних основ формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах та сплавах на їх основі методом мікродугового оксидування. Досліджені умови направленої зміни фізико-хімічних властивостей поверхневих шарів алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавів шляхом перетворення поверхні в керамікоподібні оксидні покриття методом мікродугового оксидування (МДО).

Запропоновано шляхи підвищення експлуатаційних характеристик сплавів шляхом оптимізації технологічних параметрів, які визначають процес формування покриття, його фазово-структурний стан і властивості. Визначено основні технологічні параметри, які визначають товщину і властивості покриттів – склад електроліту, густина струму, тривалість обробки, хімічний склад оброблюваного сплаву. З'ясовано вплив фазового стану на корозійну стійкість МДО-покриттів на алюмінієвих та магнієвих сплавах. Отримані результати дозволили формувати покриття з заданими властивостями.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі для вирішення важливої науково-прикладної проблеми виконано комплекс досліджень закономірностей структуроутворення, фазоутворення та властивостей оксидних покриттів, сформованих методом мікродугового оксидування на алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавах. Результати, які

були отримані, мають наукове значення та суттєво сприяють розвитку основ матеріалознавства. Зокрема:

Вперше:

– запропоновано фазово-структурний підхід для оптимізації технології формування багатофункціональних покриттів, отриманих мікродуговим окисдуванням на різних типах алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавах. Показано, що за рахунок зміни умов електролізу можливо формувати покриття з заданим фазовим складом та структурою, які визначають його властивості;

– запропоновані наукові основи підбору легуючих елементів (Cu, Zn, V) та їх концентрації (Cu – 4-5 %; Zn – 2 %, V – 2 %), при яких досягається вміст фази α -Al₂O₃ більше 60%, що забезпечує досягнення твердості МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах на рівні 16000 – 18000 Мпа;

– запропонована модель $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення, яка заснована на процесах упорядкування катіонів Al в октаедричних і тетрадрічних міжвузлях. Аналізом фазового складу і структурних характеристик фаз встановлено механізм поліморфного перетворення γ -Al₂O₃ \rightarrow α -Al₂O₃, який пов'язано зі стабільністю фази γ -Al₂O₃. Встановлено вплив легуючих елементів (Zn, V), які стабілізують фазу γ -Al₂O₃ та з'ясовано дестабілізуюча роль легування міддю;

– встановлена зміна фазового складу покриття в процесі його формування, що обумовлено багатостадійністю фазоутворення завдяки зростанню потужності мікродугових розрядів зі зміною товщини покриття. Це приводить до впливу товщини покриття на його властивості;

– з'ясовано вплив фазового стану на корозійну стійкість МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах. Доведено, що збільшення відносного вмісту мулітової і аморфної фази підвищує, а фази α -Al₂O₃ зменшує корозійну стійкість. Встановлені параметри електролізу алюмінієвих сплавів, які забезпечують максимальну корозійну стійкість покриттів при одночасному досягненні твердості на рівні 13000-14000 Мпа;

– встановлені умови електролізу магнієвих сплавів, які забезпечують максимальну корозійну стійкість покриттів. Доведено, що збільшення вмісту шпінелі в покритті, що досягається введенням в електроліт неорганічних добавок, які містять алюміній, призводить до підвищення антикорозійних властивостей МДО-покриттів на магнієвих сплавах. Це пов'язано з підвищенням питомого об'єму покриття і виникненням стискаючих макронапружень, що сприяє формуванню більш щільного покриття;

– встановлені умови електролізу титанових сплавів з метою формування покриттів з високою твердістю та низьким коефіцієнтом тертя. Формування гетерофазного покриття, яке містить рутіл TiO_2 , титанат алюмінію Al_2TiO_5 і муліт $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ забезпечує високу твердість (12000 МПа) та антифрикційність ($f < 0,01$);

– доведена ефективність використання МДО покриттів на титанових та алюмінієвих сплавах в якості носіїв гетерогенних платинових каталізаторів. Розроблені умови електролізу, які дозволяють отримати покриття з розвинутою морфологією поверхні, та досягти коефіцієнту очищення від оксидів азоту 92% та 80% для каталізаторів типу «Pt–МДО-покриття» на титановому та алюмінієвому сплаві відповідно.

Удосконалено:

– на основі комплексних досліджень отримані підходи вибору технологічних умов електролізу, що дозволяють формувати необхідний фазово-структурний стан покриттів, який забезпечить потрібні службові властивості виробів.

Отримав подальший розвиток науково обґрунтований комплексний підхід, який базується на використанні теоретичних та експериментальних результатів та дає можливість прогнозувати фазо- і структуроутворення та властивості покриттів, що дозволило отримати та узагальнити шляхи підвищення експлуатаційних властивостей виробів з МДО-покриттями.

Практичне значення отриманих результатів полягає у наступному:

- запропоновані основи оптимізації технології формування МДО покриттів, що було практично апробовано та призвело до значного підвищення експлуатаційних характеристик екологічно чистих підшипників ковзання гідротурбін;

- запропоновані методи формування покриттів з заданими характеристиками, що дозволило збільшити корозійну стійкість, зменшити знос в умовах тертя, підвищити ресурс роботи деталей для різних виробів машинобудування;

- визначені умови створення електроізоляційних покриттів. Надані рекомендації щодо оптимальних технологічних процесів;

- запропоновані методи утворення гетерогенних платинових катализаторів на носіях з МДО покриттів на титанових та алюмінієвих сплавах;

- створена і реалізована комплексна методологія вивчення властивостей покриттів, що дозволило впровадити технології на підприємствах України, що підтверджується актами впроваджень.

Результати дисертації впроваджено у технологічні процеси АТ «Турбоатом», ДП «Завод ім. В.О. Малишева», ТОВ «Науково-технічний та виробничий комплекс «Енергосталь», приватного науково-технічного підприємства «Надія» та ФОП Денисов Д.І. Отримані методики дослідження впроваджено у навчальний процес НТУ «ХП».

Розробки, які виконані в дисертаційній роботі, впроваджені в навчальний процес кафедри «Матеріалознавство» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» і використовуються при читанні лекцій, проведенні лабораторних та практичних занять по курсам «Нові функціональні матеріали», «Матеріалознавство керамічних композиційних матеріалів», «Кольорові метали і сплави», «Основи міцності матеріалів», «Фізичні основи, прилади та методи сучасного матеріалознавства».

Основні результати дисертаційної роботи та наукові положення одержані автором особисто, участь у публікаціях в співавторстві складає від 40 до 100%. Вони включають теоретичні, експериментальні дослідження та промислові випробування. Результати розглядалися, обговорювалися на Міжнародних науково-практичних конференціях в Україні та закордоном.

Ключові слова: мікродугове оксидування, товщина покриття, фазовий склад, оксидні покриття, мікротвердість, корозійна стійкість, сплави на основі Al, Ti і Mg.

Список публікацій здобувача.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Belozero V., Mahatlova A., Sobol' O., Subbotina V., Subbotin A. Investigation of the influence of technological conditions of microarc oxidation of magnesium alloys on their structural state and mechanical properties. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. Vol. 2. № 5(86). P. 39–43.

2. Belozero V., Sobol O., Mahatlova A., Subbotina V., Tabaza T.A., Al-Qawabeha U.F., Al-Qawabah S.M. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. Vol. 5. № 12(89). P. 52–57.

3. Belozero V., Sobol O., Mahatlova A., Subbotina V., Tabaza T.A., Al-Qawabeha U.F., Al-Qawabah S.M. Effect of electrolysis regimes on the structure and properties of coatings on aluminum alloys formed by anode-cathode micro arc oxidation. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2018. Vol. 1. № 12 (91). P. 43–47.

4. Subbotina V.V., Sobol' O.V., Belozero V.V., Makhatlova A.I., Shnayder V.V. Use of the method of micro-arc plasma oxidation to increase the antifriction properties of the titanium alloy surface. *Journal of nano- and electronic physics*. 2019. Vol. 11. № 3. P. 03025-01–03025-05.

5. Subbotina V.V., Al-Qawabeha U.F., Sobol' O.V., Belozero V.V.,

Schneider V.V., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M. Increase of the α - Al_2O_3 phase content in MAO-coating by optimizing the composition of oxidated aluminum alloy. *Functional materials*. 2019. Vol. 26. № 4. P. 752–758.

6. Subbotina V., Al-Qawabeha U.F., Belozarov V., Sobol' O., Subbotin A., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M. Determination of influence of electrolyte composition and impurities on the content of α - Al_2O_3 phase in MAO-coatings on aluminum. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2019. Vol. 6. № 12 (102). P. 6–13.

7. Subbotina V., Sobol O., Belozarov V., Al-Qawabah S.M., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M., Shnayder V. A study of the electrolyte composition influence on the structure and properties of mao coatings formed on AMG6 alloy. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2020. Vol. 3. № 12(105). P. 6–14.

8. Subbotina V., Sobol O., Belozarov V., Subbotin A., Smyrnova Y. A study of the phase-structural engineering possibilities of coatings on D16 alloy during micro-arc oxidation in electrolytes of different types. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2020. Vol. 4. № 12 (106). P. 14–23.

9. Sobol' O., Subbotina V. Regularities of the influence of microarc oxidation of aluminum alloys on the phase-structural state of the formed oxide coatings and the peculiarities of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 polymorphic transformation during their annealing. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. Харків: НТУ «ХПІ», 2020. № 3 (5). С. 10–21.

10. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболю О.В. Електрична міцність оксидних покриттів, сформованих методом мікродугового оксидування. *Перспективні технології та прилади*. 2020. № 16. С. 134–140.

11. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболю О.В. Кінетика росту, фазово-структурний стан та твердість мікродугових оксидних покриттів на ливарних алюмінієвих сплавах АЛ2, АЛ9, АЛ25. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2020. № 3 (90). С. 52–63.

12. Subbotina V.V., Belozarov V.V. The effect of electrolysis conditions during microarc oxidation on the phase-structural state, hardness and corrosion resistance of magnesium alloys. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21. №. 3 С. 545–551.

13. Субботіна В.В. Зміна структури та властивостей МДО-покриттів в алюмінієвому сплаві АК4 в процесі формування покриття. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*. 2020. Вип. 89. С. 152–155

14. Субботіна В.В. Соболев О.В. Фазовий склад і властивості МДО-покриттів на титанових сплавах. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету : зб. наук. пр. / М-во освіти і науки України; ХНАДУ ; редкол.: А. Г. Батракова (гол. ред.) та ін. Харків, 2020. Вип. 90. С. 56–61.*

15. Субботіна В.В. Фазовий склад і властивості МДО-покриттів на силуміні АК7 (АЛ9). *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. 2020. Вип. 190. С. 6–13.

16. Субботіна В.В., Соболев О.В., Білозеров В.В. Можливості фазово-структурної інженерії і властивості мікродугових оксидних покриттів на сплаві АМг3. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2020. № 4 (91). С. 69–82.

17. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Структура і властивості гетерогенного каталізатора на оксидному носії на основі алюмінію. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. 2020. Вип. 191. С. 6–17.

18. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Використання МДО-оброблення титанового сплаву для створення оксидного носія гетерогенного каталізатора. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*. 2020. Вип. 91. С. 40–48.

19. Subbotina V., Sobol' O. Structure and properties of microarc oxide coatings on high-temperature aluminum alloy. *International scientific journal "Machines. Technologies. Materials*. 2020. YEAR XIV. Iss. 6. P. 247–250.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

20. Белозеров В.В., Махатилова А.И., Субботина В.В., Тимченко М.Ю. Формирование износостойких и антифрикционных покрытий на титановых сплавах методом микродугового оксидирования. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. Матеріали XVI міжнар. наук.-прак. конф. 4-6 червня 2008 р. Харків: у 2 ч. – Ч. 1. Харків: НТУ «ХП». 2008. С. 263.

21. Белозеров В.В., Махатилова А.И., Субботина В.В. и др. Защита магниевых сплавов микроплазменной обработкой. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*: матеріали XVII міжнар. наук.-прак. конф. 20-22 травня 2009 р. Харків: у 2 ч. – Ч. 1. Харків: НТУ «ХП». 2009. С. 325.

22. Білозеров В.В., Махатілова Г.І., Субботіна В.В. Зміцнення магнієвих сплавів методом мікродугового оксидування. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*: Тези доповідей XVIII міжнародної науково-практичної конференції, Ч.ІІ (12-14 травня 2010 р., Харків) / за ред. проф. Товажнянсько-го Л.Л. Харків, НТУ «ХП». С. 8.

23. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Махатілова Г.І. Деякі особливості фазового складу МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*: Тези доповідей XIX міжнародної науково-практичної конференції, Ч.ІІ (01-03 червня 2011 р., Харків) / за ред. проф. Товажнянського Л.Л. – Харків, НТУ «ХП». С. 45.

24. Белозеров В.В., Субботина В.В. Обеспечение совместимости трущейся пары методом МДО. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*: Тези доповідей XX міжнародної науково-практичної конференції, Ч.ІІ (15-17 травня 2012 р., Харків) / за ред. проф. Товажнянського Л.Л. Харків, НТУ «ХП». С. 8.

25. Белозеров В.В., Махатилова А.И., Субботина В.В. Создание экологически чистых подшипников скольжения гидротурбин. *Інформаційні технології : наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я* : Тези доповідей XXI

міжнародної науково-практичної конференції, Ч.ІІ (29-31 травня 2013 р., Харків) / за ред. проф. Товажнянського Л.Л. Харків, НТУ «ХП». С. 8.

26. Білозеров В.В., Махатілова Г.І., Субботіна В.В. Підвищення корозійної стійкості магнієвих сплавів мікродуговою обробкою. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*: Тези доповідей ХХІІІ Міжнародної науково-практичної конференції, Ч.І (20-22 травня 2015р., Харків) / за ред. проф. Сокола Є.І. Харків, НТУ «ХП». С. 311.

27. Звягольський О.В., Субботіна В.В. Розробка технології одержання зносостійких оксидних покриттів на поверхні титанових сплавів. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*: Тези доповідей ХХІV міжнародної науково-практичної конференції, Ч.І (18-20 травня 2016р., Харків) / за ред. проф. Сокола Є.І. Харків, НТУ «ХП». С. 334.

28. Субботіна В.В., Харківська Н.С. Фазовий склад та мікротвердість покриттів одержаних методом мікродугового оксидування на сплаві АЛ9 // *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*: Тези доповідей ХХІV міжнародної науково-практичної конференції, Ч.І (18-20 травня 2016р., Харків) / за ред. проф. Сокола Є.І. – Харків, НТУ «ХП». С. 375.

29. Соболев О.В., Білозеров В.В., Субботіна В.В. Використання методів поверхневого зміцнення у плазмових потоках для підвищення функціональних властивостей деталей техніки військового призначення. *Тези доповідей ХІІІ Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки»* (Київ, 12–13 жовтня 2016). К. : ТОВ «Міжнародний виставковий центр», 2016. С. 169–170.

30. Соболев О.В., Білозеров В.В., Субботіна В.В. Використання методів поверхневого зміцнення у плазмових потоках для підвищення функціональних властивостей деталей техніки військового призначення. *Наука: безпека країни та розвиток військово-промислового комплексу: Інформаційно-комунікативний захід* (м. Київ, 12–13 жовтня 2016), відп. ред.

- В. С. Шовкалюк. – К. : ТОВ «Міжнародний виставковий центр», 2016. – С. 22.
31. Звягольський О.В., Субботіна В.В. Розробка технології одержання зносостійких оксидних покриттів на поверхні титанових сплавів. *XI Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів (18–21 квітня 2017 року)*: матеріали конференції: у 3-х ч. – Ч. 1 / за ред. проф. Є.І. Сокола. Харків: НТУ «ХП», 2017. С. 153.
32. Харківська Н.С., Субботіна В.В. Фазовий склад та мікротвердість покриттів одержаних методом мікродугового оксидування на сплаві АЛ9. *XI Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів (18–21 квітня 2017 року)*: матеріали конференції: у 3-х ч. – Ч. 1 / за ред. проф. Є.І. Сокола. Харків: НТУ «ХП», 2017. С. 168.
33. Белозеров В.В., Махатилова А.И., Соболев О.В., Субботин А.В., Субботина В.В. Микродуговое оксидирование магниевых сплавов. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXV міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2017, 17-19 травня 2017р.:* у 4 ч. Ч. II. / за ред. проф. Сокола Є.І. Харків: НТУ «ХП». С. 9.
34. Соболев О.В., Бармін О.Є., Білозеров В.В., Субботіна В.В., Шевченко С.М. Трирівнева структурна інженерія іонно-плазмовими методами для підвищення експлуатаційних характеристик деталей військової техніки та бронезахисних елементів / // Тези доповідей V Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки» (Київ, 11–12 жовтня 2017). К. : ТОВ «Міжнародний виставковий центр», 2017. С. 194–195.
35. Соболев О.В., Білозеров В.В., Махатилова Г.І., Субботіна В.В. Підвищення антифрикційних властивостей титанових сплавів методом мікродугового оксидування (МДО). *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVI міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2018, 16-18 травня 2018 р.:* у 4 ч. Ч. I. / за

ред. проф. Сокола Є.І. Харків: НТУ «ХП». С. 307.

36. Соболев О.В., Білозеров В.В., Зубков А.І., Субботіна В.В., Жадько М.О. Технології підвищення міцності та ударної стійкості деталей військової техніки та засобів захисту на основі алюмінію. *Тези доповідей VI Міжнародної науково-практичної конференції Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки.* (Київ 10–11 жовтня 2018 р.). К. : ТОВ «Міжнародний виставковий центр», 2018. С. 140–141.

37. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Вплив силікату натрію на фазоутворення та властивості МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVII міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2019, 15-17 травня 2019 р.: у 4 ч. Ч. I.* / за ред. проф. Сокола Є.І. Харків : НТУ «ХП». С. 325.

38. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Любченко А.В. Дослідження фазового складу та властивостей МДО-покриттів на алюмінії легованого цинком. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVIII міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2020, 28-30 жовтня 2020р.: у 5 ч. Ч.І.* / за ред. проф. Сокола Є.І. Харків: НТУ «ХП». С. 306.

39. Шнайдер В.В., Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Дослідження впливу складу електроліту на фазоутворення та властивості МДО-покриттів на сплаві АМгб. *XIV Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців» (01-04 грудня 2020 року): матеріали конференції* / за ред. проф. Є.І. Сокола. Харків : НТУ «ХП», 2020. С. 454.

40. Скринник В.Г., Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Дослідження впливу щільності струму на кінетику і формування МДО покриттів. *XIV Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців»*

(01-04 грудня 2020 року): матеріали конференції / за ред. проф. Є.І. Сокола. Харків : НТУ «ХП», 2020. С. 455.

Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

41. Glushchenko M.A. Effect of tantalum on the texture of copper vacuum condensates / M.A. Glushchenko, V.V. Belozyorov, O.V. Sobol', V.V. Subbotina, G.I. Zelenskaya, A.I. Zubkov // Journal of nano- & electronic physics. – 2017. – Vol. 9. – Is. 2. – P. 02015-1–02015-
http://jnep.sumdu.edu.ua:8080/download/numbers/2017/2/articles/jnep_V9_02015.pdf

42. Sobol' O.V. Changes in the structural state and properties of vacuum-arc coatings based on high-entropy alloy TiZrHfNbTa under the influence of nitrogen pressure and bias potential at deposition // O.V. Sobol', A.A. Andreev, R.P. Mygushchenko, V.F. Gorban', V.A. Stolbovoy, A.A. Meylekhov, V.V. Subbotina, D.V. Kovteba, A.V. Zvyagolsky, A.E. Vuets, M.G. Kovaleva // Problems of atomic science and technology. – 2018. – Vol. 117. – Iss. 5. – P. 109–115.
http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2018_5/article_2018_5_109.pdf

43. Sobol' O.V. Structural state and properties of vacuum-arc coatings based on high-entropy alloy TiZrHfNbTa / O.V. Sobol', A.A. Andreev, I.V. Serdyuk, V.F. Gorban`, V.A. Stolbovoy, A.A. Meylekhov, V.V. Subbotina, D.V. Kovteba, A.V. Zvyagolskiy // Materials of the International Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-5)». – Uzhgorod, Ukraine, 2018 – P. 254–256.
<https://drive.google.com/file/d/1oo3gztyIicqUDl3OZIBxMwKRzdwpXREd/view?usp=sharing>

44. Pinchuk N.V. Influence of the bias potential applied in the process of deposition in constant and pulsed form on the structure, substructure, stress-strain state and hardness of TiN vacuum-arc coatings [Електронний ресурс] / N.V. Pinchuk, O.V. Sobol', V.V. Subbotina, G.I. Zelenskaya // Functional materials. – 2020. – Vol. 27. – Iss. 3. – P. 595–604. – Електрон. версія друк вид. – Режим доступу : <http://functmaterials.org.ua/contents/27-3/fm273-595.pdf>

45. Sobol O. Determination of regularities of the influence of the elemental composition of niobium-based alloys on their structure and properties [Електронний ресурс] / O. Sobol, A. Meilekhov, V. Subbotina, O. Rebrova // Eastern-european journal of enterprise technologies. – 2020. – Vol. 2. – Iss. 12(104). – P.16–23. – Електрон. версія друк вид. – Режим доступу : <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/200264/201858>

46. Sobol', O.V., Physics of radiation and ion-plasma technologies influence of the magnitude of the bias potential and thickness of the layers on the structure, substructure, stress-deformed state and mechanical characteristics of vacuum-arc multi-layered (TiMo)n/(tisi)n coatings / Sobol', O.V., Postelnyk, H.O., Meylekhov, A.A., Subbotina, V.V., Stolbovoy, V.A., Dolomanov, A.V., Kolesnikov, D.A., Kovaleva, M.G., Sukhorukova, Y.V. // Problems of Atomic Science and Technology Volume 128, Issue 4, 2020, Pages 68-76

47. Sobol, O.V. Structural engineering of multi-period (TiMo)N/ZrN vacuum arc coatings / Sobol, O.V., Pinchuk, N.V., Meylekhov, A.A., Subbotina, V.V., Dur, O., Stolbovoy, V.A., Kovteba, D.V. // // Functional materials. – 2020. – Vol. 27. – Iss. 4. – P. 736-743. – Електрон. версія друк вид. – Режим доступу : <http://http://functmaterials.org.ua/contents/27-4/fm274-736>.

ABSTRACT

V. V. Subbotina Formation of multifunctional coatings on valve metals by micro-arc oxidation - Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences in specialty 05.02.01 - Materials Science. - Kharkiv National Technical University of Agriculture named after Petro Vasilenko, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv - 2021.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and applied problem of creating scientific and technological foundations for the formation of multifunctional coatings on valve metals and alloys based on them by the method of microarc oxidation.

The technology of forming ceramic-like oxide coatings on aluminum, magnesium and titanium alloys in alkaline-silicate electrolyte has been developed. This technology allows to obtain in the anode-cathode mode coatings with a thickness of 250 - 300 μm , which have high adhesion to the base. The mechanism of polymorphic transformation $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is offered. The analysis of the phase composition and structural characteristics of the phases established the mechanism of transformation, which is associated with the stabilization and destabilization of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase. To achieve high hardness, you should choose those alloying elements that affect the destabilization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, which provides the formation of the phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum). Optimized conditions for electrolysis of magnesium alloys, which provided a significant increase in protective properties and hardness. The presence of MgAl_2O_4 spinel in the coating along with MgO increases the protective properties by increasing the specific volume of the coating. Optimized conditions for electrolysis of titanium alloys in order to form coatings with high hardness. The formation of the coating, which contains aluminum titanate Al_2TiO_5 and mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ provides high hardness (12000 MPa), which reduces the coefficient of dry friction to $f = 0.01$. Technological parameters of MAO-process are established, which significantly influence the kinetics of thickness formation, phase-structural state and properties of coatings. Such parameters are: electrolyte composition, current density, processing time and chemical composition of the processed material. The results can be used in the development and creation of catalysts for the system "Pt-MAO-coating" on titanium and aluminum alloys. High surface development of coatings and phase composition ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or TiO_2) is an effective carrier for the active component. According to the results of the purification coefficient from nitrogen oxides is $> 90\%$. The correlation between the phase-structural composition of the coatings and the properties (hardness, corrosion resistance, antifriction, porosity, electrical properties) of different alloys under different electrolysis conditions is established. This allows you to get a coating with the specified properties.

Scientific novelty of the obtained results. In the dissertation work to solve an important scientific and applied problem performed a set of studies of patterns of structure formation, phase formation and properties of oxide coatings formed by the method of microarc oxidation on aluminum, titanium and magnesium alloys. The results obtained are of scientific importance and significantly contribute to the development of the basics of materials science. In particular:

For the first time:

- a phase-structural approach is proposed to optimize the technology of forming multifunctional coatings obtained by microarc oxidation on different types of aluminum, titanium and magnesium alloys. It is shown that due to the change of electrolysis conditions it is possible to form a coating with a given phase composition and structure, which determine its properties;

- the scientific bases of selection of alloying elements (Cu, Zn, V) and their concentration (Cu - 4-5%; Zn - 2%, V - 2%) at which the maintenance of a phase α - Al_2O_3 is reached more than 60% are offered that ensures the achievement of hardness of MAO-coatings on aluminum alloys at the level of 16000 - 18000 MPa;

- the model of $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation is proposed, which is based on the processes of ordering Al cations in octahedral and tetrahedral internodes. The analysis of the phase composition and structural characteristics of the phases established the mechanism of polymorphic transformation of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 which is associated with the phase stability of γ - Al_2O_3 . The influence of alloying elements (Zn, V), which stabilize the γ - Al_2O_3 phase, was established and the destabilizing role of copper doping was clarified;

- the change of the phase composition of the coating in the process of its formation is established, which is due to the multistage phase formation due to the increase in the power of microarc discharges with the change of the coating thickness. This leads to the influence of the coating thickness on its properties;

- the influence of the phase state on the corrosion resistance of MAO coatings on aluminum alloys is clarified. It is proved that increasing the relative

content of mullite and amorphous phases increases, and the α - Al_2O_3 phase reduces corrosion resistance. The parameters of electrolysis of aluminum alloys are set, which provide maximum corrosion resistance of coatings while achieving hardness at the level of 13000-14000 MPa;

- the conditions of electrolysis of magnesium alloys which provide the maximum corrosion resistance of coverings are established. It is proved that the increase of spinel content in the coating, which is achieved by the introduction into the electrolyte of inorganic additives containing aluminum, leads to an increase in the anticorrosive properties of MAO coatings on magnesium alloys. This is due to the increase in the specific volume of the coating and the emergence of compressive macro stresses, which contributes to the formation of a denser coating;

- conditions of electrolysis of titanium alloys for the purpose of formation of coverings with high hardness and low coefficient of friction are established. The formation of a heterophase coating containing rutile TiO_2 , aluminum titanate Al_2TiO_5 and mullite $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ provides high hardness (12000 MPa) and antifriction ($f < 0.01$);

- proven efficiency of using MAO coatings on titanium and aluminum alloys as carriers of heterogeneous platinum catalyts. Electrolysis conditions have been developed to obtain a coating with a developed surface morphology and to achieve a purification coefficient of nitrogen oxides of 92% and 80% for catalyts of the “Pt – MAO coating” type on titanium and aluminum alloys, respectively.

Improved:

- on the basis of complex researches the approaches of a choice of technological conditions of electrolysis which allow to form necessary phase-structural condition of coverings which will provide the necessary service properties of products are received.

A scientifically substantiated integrated approach based on the use of theoretical and experimental results has been further developed and it is possible to predict the phase and structure formation and properties of coatings, which allowed

to obtain and generalize ways to improve the performance of products with MDO coatings.

The practical significance of the results is as follows:

- the offered bases of optimization of technology of formation of MDO of coverings that was practically tested and led to considerable increase of operational characteristics of environmentally friendly sliding bearings of hydroturbines;

- the offered methods of formation of coverings with the set characteristics that allowed to increase corrosion resistance, to reduce wear in the conditions of friction, to increase a resource of work of details for various products of mechanical engineering;

- the conditions of creation of electroinsulating coverings are defined. Recommendations on optimal technological processes are given;

- proposed methods for the formation of heterogeneous platinum catalysts on media with MDO coatings on titanium and aluminum alloys;

- created and implemented a comprehensive methodology for studying the properties of coatings, which allowed the introduction of technology in enterprises of Ukraine, as evidenced by the acts of implementation.

The results of the dissertation are implemented in the technological processes of JSC "Turboatom", SE "Plant. V.O. Malysheva ", LLC "Scientific-technical and production complex "Energostal", private scientific-technical enterprise "Nadiya" and FOP Denisov D.I. The obtained research methods have been introduced into the educational process of NTU "KhPI".

Developments made in the dissertation are introduced into the educational process of the Department of Materials Science of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" and are used in lectures, laboratory and practical classes on the courses "New functional materials", "Materials of ceramic composite materials" "Non-ferrous metals and alloys", "Fundamentals of strength of materials", "Physical foundations, devices and methods of modern materials science".

The main results of the dissertation and scientific provisions are obtained by the author personally and participation in co-authored publications is from 40 to 100%. These include theoretical, experimental research and industrial testing. The results were considered and discussed at international scientific and practical conferences in Ukraine and abroad.

Keywords: microarc oxidation, coating thickness, phase composition, oxide coatings, microhardness, corrosion resistance, alloys based on Al, Ti and Mg.

List of applicant's publications.

Scientific works in which the main scientific results of the dissertation are published:

1. Belozеров V., Mahatilova G., Sobol' O., Subbotina V., Subbotin A. Investigation of the influence of technological conditions of microarc oxidation of magnesium alloys on their structural state and mechanical properties. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. Vol. 2. № 5(86). P. 39–43.

2. Belozеров V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T.A., Al-Qawabeha U.F., Al-Qawabah S.M. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. Vol. 5. № 12(89). P. 52–57..

3. Belozеров V., Sobol O., Mahatilova G., Subbotina V., Tabaza T.A., Al-Qawabeha U.F., Al-Qawabah S.M. Effect of electrolysis regimes on the structure and properties of coatings on aluminum alloys formed by anode-cathode micro arc oxidation. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2018. Vol. 1. № 12 (91). P. 43–47..

4. Subbotina V.V., Sobol' O.V., Belozеров V.V., Makhatilova G.I., Shnayder V.V. Use of the method of micro-arc plasma oxidation to increase the antifriction properties of the titanium alloy surface. *Journal of nano- and electronic physics*. 2019. Vol. 11. № 3. P. 03025-01–03025-05.

5. Subbotina V.V., Al-Qawabeha U.F., Sobol' O.V., Belozеров V.V., Schneider V.V., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M. Increase of the α -Al₂O₃ phase

content in MAO-coating by optimizing the composition of oxidated aluminum alloy. *Functional materials*. 2019. Vol. 26. № 4. P. 752–758.

6. Subbotina V., Al-Qawabeha U.F., Belozherov V., Sobol' O., Subbotin A., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M. Determination of influence of electrolyte composition and impurities on the content of α - Al_2O_3 phase in MAO-coatings on aluminum. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2019. Vol. 6. № 12 (102). P. 6–13.

7. Subbotina V., Sobol O., Belozherov V., Al-Qawabah S.M., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M., Shnayder V. A study of the electrolyte composition influence on the structure and properties of mao coatings formed on AMG6 alloy. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2020. Vol. 3. № 12(105). P. 6–14..

8. Subbotina V., Sobol O., Belozherov V., Subbotin A., Smyrnova Y. A study of the phase-structural engineering possibilities of coatings on D16 alloy during micro-arc oxidation in electrolytes of different types. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2020. Vol. 4. № 12 (106). P. 14–23.

9. Sobol' O., Subbotina V. Regularities of the influence of microarc oxidation of aluminum alloys on the phase-structural state of the formed oxide coatings and the peculiarities of γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 polymorphic transformation during their annealing. Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technologies. Kharkiv: NTU "KhPI", 2020. № 3 (5). P. 10–21.

10. Subbotina V.V., Bilozherov V.V., Sobol O.V. Electrical strength of oxide coatings formed by microarc oxidation. *Advanced technologies and devices*. 2020. № 16. P. 134–140.

11. Subbotina V.V., Bilozherov V.V., Sobol O.V. Growth kinetics, phase-structural state and hardness of microarc oxide coatings on cast aluminum alloys AL2, AL9, AL25. *Metallurgy and heat treatment of metals*. 2020. № 3 (90). P. 52–63.

12. Subbotina V.V., Belozherov V.V. The effect of electrolysis conditions during microarc oxidation on the phase-structural state, hardness and corrosion

resistance of magnesium alloys. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21. №. 3 P. 545–551.

13. Subbotina V.V. Changing the structure and properties of MAO coatings in aluminum alloy AK4 in the process of coating formation. *Bulletin of Kharkiv National Automobile and Road University*. 2020. Vip. 89. P. 152–155.

14. Subbotina V.V., Sobol O.V. Phase composition and properties of MFO coatings on titanium alloys. *Bulletin of Kharkiv National Automobile and Road University: Coll. Science. pr. / Ministry of Education and Science of Ukraine; XHAДY*; editor: AG Batrakova (editor in chief) and others. Kharkiv, 2020. Issue. 90. P. 56–61.

15. Subbotina V.V. Phase composition and properties of MAO coatings on silumin AK7 (AL9). *Collection of scientific works of UkrDUZT*. 2020. Vip. 190. P. 6–13.

16. Subbotina V.V., Sobol O.V., Bilozero V.V. Possibilities of phase-structural engineering and properties of microarc oxide coatings on AMg3 alloy. *Metallurgy and heat treatment of metals*. 2020. № 4 (91). P. 69–82.

17. Subbotina V.V., Bilozero V.V., Sobol O.V. Structure and properties of a heterogeneous catalyst on an oxide support based on aluminum. *Collection of scientific works of UkrDUZT*. 2020. Vip. 191. P. 6–17.

18. Subbotina V.V., Bilozero V.V., Sobol O.V. The use of MAO-treatment of titanium alloy to create an oxide carrier of a heterogeneous catalyst. *Bulletin of Kharkiv National Automobile and Road University*. 2020. Vip. 91. P. 40–48.

19. Subbotina V., Sobol' O. Structure and properties of microarc oxide coatings on high-temperature aluminum alloy. *International scientific journal "Machines. Technologies. Materials"*. 2020. YEAR XIV. Iss. 6. P. 247–250.

Papers certifying the approbation of the dissertation materials:

20. Belozero V.V., Makhatilova G.I., Subbotina V.V., Timchenko M.Yu. Formation of wear-resistant and antifriction coatings on titanium alloys by the method of microarc oxidation. *Information technology: science, technology,*

technology, education, health. Materials XVI International. scientific-practical conf. June 4-6, 2008 Kharkiv: at 2 o'clock - Part 1. Kharkiv: NTU "KhPI". 2008. P. 263.

21. Belozero V.V., Makhatilova G.I., Subbotina V.V. etc. Protection of magnesium alloys by microplasma treatment. Information technologies: science, technology, technology, education, health: materials of the XVII International. scientific-practical conf. May 20-22, 2009 Kharkiv: at 2 o'clock - Part 1. Kharkiv: NTU "KhPI". 2009. P. 325.

22. Belozero V.V., Makhatilova G.I., Subbotina V.V. Strengthening of magnesium alloys by microarc oxidation. Information technologies: science, engineering, technology, education, health: Abstracts of the XVIII International Scientific and Practical Conference, Part II (May 12-14, 2010, Kharkiv) / ed. prof. Tovazhnyansko-th LL Kharkiv, NTU "KhPI". P. 8.

23. Subbotina V.V., Bilozero V.V., Makhatilova G.I. Some features of the phase composition of MDO coatings on aluminum alloys. Information Technologies: Science, Technology, Technology, Education, Health: Abstracts of the XIX International Scientific and Practical Conference, Part II (June 1-03, 2011, Kharkiv) / ed. prof. Tovazhnyansky LL - Kharkiv, NTU "KhPI". P. 45.

24. Belozero V.V., Subbotina V.V. Ensuring the compatibility of the friction pair by the MDO method. Information Technologies: Science, Technology, Technology, Education, Health: Abstracts of the XX International Scientific and Practical Conference, Part II (May 15-17, 2012, Kharkiv) / ed. prof. Tovazhnyansky LL Kharkiv, NTU "KhPI". P. 8.

25. Belozero V.V., Makhatilova G.I., Subbotina V.V. Creation of environmentally friendly sliding bearings of hydroturbines. Information Technologies: Science, Engineering, Technology, Education, Health: Abstracts of the XXII International Scientific and Practical Conference, Part II (May 29-31, 2013, Kharkiv) / ed. prof. Tovazhnyansky LL Kharkiv, NTU "KhPI". P. 8.

26. Bilozero V.V., Makhatilova G.I., Subbotina V.V. Increasing the corrosion resistance of magnesium alloys by microarc treatment. Information technologies: science, technology, technology, education, health: Abstracts of the

XXIII International scientific-practical conference, Part I (May 20-22, 2015, Kharkiv) / ed. prof. Sokola EI Kharkiv, NTU "KhPI". P. 311.

27. Zvyagolsky O.V., Subbotina V.V. Development of technology for obtaining wear-resistant oxide coatings on the surface of titanium alloys. Information Technologies: Science, Technology, Technology, Education, Health: Abstracts of the XXIV International Scientific and Practical Conference, Part I (May 18-20, 2016, Kharkiv) / ed. prof. Sokola EI Kharkiv, NTU "KhPI". P. 334.

28. Subbotina V.V., Kharkiv NS Phase composition and microhardness of coatings obtained by the method of microarc oxidation on the alloy AL9 // Information Technology: Science, Engineering, Technology, Education, Health: Abstracts of the XXIV International Scientific and Practical Conference, Part I (May 18-20, 2016, Kharkiv) / ed. prof. Sokola EI - Kharkiv, NTU "KhPI". P. 375.

29. Sobol O.V., Bilozero V.V., Subbotina V.V. The use of surface hardening methods in plasma flows to improve the functional properties of parts of military equipment. Abstracts of the XIII International Scientific and Practical Conference "Problems of coordination of military-technical and defense-industrial policy in Ukraine. Prospects for the development of armaments and military equipment" (Kyiv, October 12–13, 2016). K.: LLC "International Exhibition Center", 201.

30. Sobol O.V., Bilozero V.V., Subbotina V.V. The use of surface hardening methods in plasma flows to improve the functional properties of parts of military equipment. Science: national security and development of the military-industrial complex: Information and communication event (Kyiv, October 12–13, 2016), resp. ed. VS Shovkalyuk. - Kyiv: International Exhibition Center LLC, 2016. - P. 22.

31. Zvyagolsky O.V., Subbotina V.V. Development of technology for obtaining wear-resistant oxide coatings on the surface of titanium alloys. XI International scientific-practical conference of undergraduates and graduate students (April 18-21, 2017): conference materials: in 3 parts - Part 1 / ed. prof. Ye.I. Falcons. Kharkiv: NTU "KhPI", 2017. P. 153.

32. Kharkiv NS, Subbotina V.V. Phase composition and microhardness of coatings obtained by microarc oxidation by AL9 alloy. XI International scientific-

practical conference of undergraduates and graduate students (April 18-21, 2017): conference materials: in 3 parts - Part 1 / ed. prof. Ye.I. Falcons. Kharkiv: NTU "KhPI", 2017. P. 168.

33. Belozero V.V., Makhatilova G.I., Sobol O.V., Subbotin A.V., Subbotina V.V. Microarc oxidation of magnesium alloys. Information technologies: science, engineering, technology, education, health: abstracts of the XXV international scientific-practical conference MicroCAD-2017, May 17-19, 2017: at 4 p.m. / for ed. prof. Sokola EI Kharkiv: NTU "KhPI". P. 9.

34. Sobol O.V., Barmin O.E., Bilozero V.V., Subbotina V.V., Shevchenko S.M. Three-level structural engineering by ion-plasma methods to improve the performance of parts of military equipment and armor / // Abstracts of the V International scientific-practical conference "Problems of coordination of military-technical and defense-industrial policy in Ukraine. Prospects for the development of armaments and military equipment "(Kyiv, October 11–12, 2017). K.: International Exhibition Center LLC, 2017. P. 194–195.

35. Sobol O.V., Bilozero V.V., Makhatilova G.I., Subbotina V.V. Improving the antifriction properties of titanium alloys by microarc oxidation (MDO). Information technologies: science, technology, technology, education, health: abstracts of the XXVI international scientific-practical conference MicroCAD-2018, May 16-18, 2018: at 4 o'clock Part I. / ed. prof. Sokola EI Kharkiv: NTU "KhPI". P. 307.

36. Sobol O.V., Bilozero V.V., Zubkov A.I., Subbotina V.V., Zhadko M.O. Technologies for increasing the strength and impact resistance of parts of military equipment and means of protection based on aluminum. Abstracts of the VI International Scientific and Practical Conference Problems of Coordination of Military-Technical and Defense-Industrial Policy in Ukraine. Prospects for the development of armaments and military equipment. (Kyiv, October 10–11, 2018). K.: International Exhibition Center LLC, 2018. P. 140–141.

37. Subbotina V.V., Bilozero V.V., Sobol O.V. Influence of sodium silicate on phase formation and properties of MAO coatings on aluminum alloys.

Information technologies: science, technology, technology, education, health: abstracts of the XXVII international scientific-practical conference MicroCAD-2019, May 15-17, 2019: at 4 o'clock Part I. / ed. prof. Sokola EI Kharkiv: NTU "KhPI". P. 325.

38. Subbotina V.V., Bilozero V.V., Lyubchenko A.V. Investigation of the phase composition and properties of MAO coatings on zinc-doped aluminum. Information technologies: science, technology, technology, education, health: abstracts of the XXVIII international scientific-practical conference MicroCAD-2020, October 28-30, 2020: at 5 p.m. / for ed. prof. Sokola EI Kharkiv: NTU "KhPI". P. 306.

39. Schneider V.V., Subbotina V.V., Bilozero V.V., Sobol O.V. Investigation of the influence of electrolyte composition on phase formation and properties of MAO coatings on AMg6 alloy. XIV International scientific-practical conference of undergraduates and graduate students "Theoretical and practical research of young scientists" (December 1-04, 2020): conference proceedings / ed. prof. Ye.I. Falcons. Kharkiv: NTU "KhPI", 2020. P. 454.

40. Skrynyk V.G., Subbotina V.V., Bilozero V.V., Sobol O.V. Investigation of the influence of current density on the kinetics and formation of MDO coatings. XIV International scientific-practical conference of undergraduates and graduate students "Theoretical and practical research of young scientists" (December 1-04, 2020): conference proceedings / ed. prof. Ye.I. Falcons. Kharkiv: NTU "KhPI", 2020. P. 455.

Works that additionally reflect the scientific results of the dissertation:

41. Glushchenko M.A. Effect of tantalum on the texture of copper vacuum condensates / M.A. Glushchenko, V.V. Belozyorov, O.V. Sobol', V.V. Subbotina, G.I. Zelenskaya, A.I. Zubkov // Journal of nano- & electronic physics. – 2017. – Vol. 9. – Is. 2. – P. 02015-1–02015-
http://jnep.sumdu.edu.ua:8080/download/numbers/2017/2/articles/jnep_V9_02015.pdf

42. Sobol' O.V. Changes in the structural state and properties of vacuum-arc coatings based on high-entropy alloy TiZrHfNbTa under the influence of nitrogen pressure and bias potential at deposition // O.V. Sobol', A.A. Andreev, R.P. Mygushchenko, V.F. Gorban', V.A. Stolbovoy, A.A. Meylekhov, V.V. Subbotina, D.V. Kovteba, A.V. Zvyagolsky, A.E. Vuets, M.G. Kovaleva // Problems of atomic science and technology. – 2018. – Vol. 117. – Iss. 5. – P. 109–115.
http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2018_5/article_2018_5_109.pdf

43. Sobol' O.V. Structural state and properties of vacuum-arc coatings based on high-entropy alloy TiZrHfNbTa / O.V. Sobol', A.A. Andreev, I.V. Serdyuk, V.F. Gorban', V.A. Stolbovoy, A.A. Meylekhov, V.V. Subbotina, D.V. Kovteba, A.V. Zvyagolskiy // Materials of the International Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-5)». – Uzhgorod, Ukraine, 2018 – P. 254–256.

<https://drive.google.com/file/d/1oo3gztyIicqUDI3OZIBxMwKRzdwpXREd/view?usp=sharing>

44. Pinchuk N.V. Influence of the bias potential applied in the process of deposition in constant and pulsed form on the structure, substructure, stress-strain state and hardness of TiN vacuum-arc coatings [Електронний ресурс] / N.V. Pinchuk, O.V. Sobol', V.V. Subbotina, G.I. Zelenskaya // Functional materials. – 2020. – Vol. 27. – Iss. 3. – P. 595–604. – Електрон. версія друк вид. – Режим доступу : <http://functmaterials.org.ua/contents/27-3/fm273-595.pdf>

45. Sobol O. Determination of regularities of the influence of the elemental composition of niobium-based alloys on their structure and properties [Електронний ресурс] / O. Sobol, A. Meilekhov , V. Subbotina, O. Rebrova // Eastern-european journal of enterprise technologies. – 2020. – Vol. 2. – Iss. 12(104). – P. 16–23. – Електрон. версія друк вид. – Режим доступу : <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/200264/201858>

46. Sobol', O.V., Physics of radiation and ion-plasma technologies influence of the magnitude of the bias potential and thickness of the layers on the structure, substructure, stress-deformed state and mechanical characteristics of

vacuum-arc multi-layered (TiMo)N/(TiSi)N coatings / Sobol', O.V., Postelnyk, H.O., Meylekhov, A.A., Subbotina, V.V., Stolbovoy, V.A., Dolomanov, A.V., Kolesnikov, D.A., Kovaleva, M.G., Sukhorukova, Y.V. // Problems of Atomic Science and Technology Volume 128, Issue 4, 2020, Pages 68-76

47. Sobol, O.V. Structural engineering of multi-period (TiMo)N/ZrN vacuum arc coatings / Sobol, O.V., Pinchuk, N.V., Meylekhov, A.A., Subbotina, V.V., Dur, O., Stolbovoy, V.A., Kovteba, D.V. // // Functional materials. – 2020. – Vol. 27. – Iss. 4. – P. 736-743. – Електрон. версія друк вид. – Режим доступу : [http:// http://functmaterials.org.ua/contents/27-4/fm274-736](http://http://functmaterials.org.ua/contents/27-4/fm274-736).

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ	31
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ПО СУЧАСНОМУ СТАНУ ТЕХНОЛОГІЙ МІКРОДУГОВОГО ОКСИДУВАННЯ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЯ, МАГНІЯ І ТІТАНА	40
1.1 Наукові основи технології мікродугового оксидування	40
1.2. Особливості формування фазово-структурного стану та властивості мікродугових оксидних покриттів на алюмінії і його сплавах	55
1.3 Особливості формування фазово-структурного стану і властивості мікродугових оксидних покриттів на магнії і його сплавах	60
1.4 Особливості формування фазово-структурного стану і властивості мікродугових оксидних покриттів на титані та його сплавах	67
1.5. Мета та завдання досліджень	72
ВИСНОВКИ	74
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	75
2.1 Технологія мікродугового оксидування	75
2.2 Матеріали, які піддавались мікродуговому оксидуванню	78
2.3 Методи дослідження	78
2.3.1 Визначення товщини покриття	78
2.3.2 Метод растрової електронної мікроскопії	78
2.3.3 Рентгенодифракційний якісний та кількісний фазовий аналіз	79
2.3.4 Методика прецизійного визначення періодів решітки фаз	80
2.3.5 Методика визначення макронапружено- деформованого стану	81
2.3.6 Методика визначення пористості МДО-покриття	82
2. 3.7 Вимірювання мікротвердості	83
2.3.8 Трибологічні випробування	84
2.3.9 Випробування на корозійну стійкість	84
2.3.10 Методика визначення електричної міцності	85
2.3.11 Випробування на каталітичні властивості	86

	2.3.12 Визначення хімічного складу	86
	ВИСНОВКИ	86
РОЗДІЛ 3	ФОРМУВАННЯ МІКРОДУГОВИХ ОКСИДНИХ ПOKPИTTIB HA AЛЮMІНІЇ TA AЛЮMІНІЄBИХ СПЛАВАХ	88
	3.1 Кінетика росту і фазово-структурний стан оксидних покриттів на алюмінії А99 та низьколегованих сплавах АД1 і АВ	89
	3.1.1 Алюміній А99	89
	3.1.2 Сплав АД1	100
	3.1.3 Сплав АВ	104
	3.2 МДО-покриття на деформівних алюмінієвих сплавах	109
	3.2.1 Сплав АМг3 і АМг6	109
	3.2.1.1 Можливості фазово-структурної інженерії та властивості мікродугових оксидних покриттів на сплаві АМг3	110
	3.2.1.2 Вплив складу електроліту на структуру й властивості МДО-покриттів, сформованих на сплаві АМг6	116
	3.2.2 МДО-покриття на сплаві АК6 (система Al-Cu-Si-Mg-Mn)	129
	3.2.3 МДО-покриття на сплаві В95 (система Al-Zn-Mg-Cu)	137
	3.2.4 МДО-покриття на сплаві АК4 (система Al-Cu-Mg)	148
	3.2.5 МДО-покриття на сплаві Д16 (система Al-Cu-Mg-Mn)	155
	3.2.6 Особливості формування мікродугових оксидних покриттів на алюмінієвих ливарних сплавах	170
	ВИСНОВКИ	182
РОЗДІЛ 4	ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ НА СТРУКТУРНИЙ СТАН МДО-ПОКРИТТІВ	188
	ВИСНОВКИ	228
РОЗДІЛ 5	ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ МДО-ПОКРИТТІВ НА МАГНІЄВИХ СПЛАВАХ	230
	ВИСНОВКИ	240
РОЗДІЛ 6	ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ МІКРОДУГОВИХ ОКСИДНИХ ПOKPИTTIB HA TИTANOBИХ СПЛАВАХ	242

6.1 Структурно-обґрунтований вибір умов оксидування для одержання твердих оксидних покриттів на титанових сплавах	244
6.2 Вплив умов оксидування на кінетику росту покриттів на титановому сплаві VT3-1	253
6.3 Фазово-структурна інженерія оксидних покриттів на сплаві VT3-1 при зміні складів комплексних електролітів і часу оксидування	255
6.4 Твердість і триботехнічні характеристики МДО-покриттів на сплаві VT3-1	257
ВИСНОВКИ	261
РОЗДІЛ 7 СПЕЦІАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МДО-ПОКРИТТІВ	263
7.1 Корозійна стійкість МДО-покриттів	263
7.2 Пористість МДО-покриттів	267
7.3 Застосування МДО-технології при створенні каталізаторів	271
7.4 Електроізоляційні властивості МДО-покриттів	287
7.5 Трибологічні властивості МДО-покриттів	291
7.6 Практичне застосування покриттів (перспективи і реалізація)	295
ВИСНОВКИ	296
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	298
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	300
ДОДАТКИ	329

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Доцільність роботи обумовлена необхідністю підвищення експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів на основі алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавів.

Сплави на основі алюмінію, титану і магнію (так звана вентильна група) знаходять широке застосування як конструкційні матеріали, але мають низьку твердість, зносостійкість та, за винятком титану, низьку корозійностійкість. Ці властивості переважно визначаються станом поверхневого шару матеріалу.

Удосконалення зміцнюючої обробки поверхні виробів з вентильних матеріалів і розробка нових методів поверхневого зміцнення ведеться по різним напрямкам. Для цього застосовуються методи поверхнево-пластичного деформування, модифікування та легування поверхні лазерними, іонними та електронними пучками, електрохімічного анодування та інші. Важливу роль відіграє розробка нових покриттів з високим комплексом службових властивостей і впровадження їх у промисловості.

Порівняно новий спосіб поверхневого зміцнення - це метод мікродугового оксидування (МДО) [1–3]. Метод МДО поєднує плазмовий і електрохімічний механізми формування оксидного шару, в результаті яких поверхневий шар оброблюваного матеріалу перетворюється в високотемпературні кристалічні оксиди, які міцно зчеплені з основою та характеризуються високою стійкістю до корозії і зношування.

Початок активних досліджень в галузі МДО та його практичного використання співпадає на 80-роки минулого століття. Серед публікацій і патентів в цьому напрямку треба відзначити роботи таких вчених як Brown S.D., Tran Bao Van, Wirtz G.P., Kuna K.J., Dittrich K.H., Krysmann W., Kurze P., Schneider H.G., Марков Г.А., Гордієнко П.С., Федоров В.А., Ефремов А.П., Саакіян Л.С., Епельфельд А.В., Сумінов І.В., Борисов А.М., та ін. Впроваджували МДО технологію в різні галузі промисловості України та внесли значний вклад в розвиток цього методу Снежко Л.А., Черненко В.І.,

Папанова І.І., Безкровний Ю.М., Марченко А.П., Білозеров В.В., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Шпаковський В.В., Погребняк О.Д., Тюрин Ю.Н., Шкилько А.М., Кузнецов Ю.А., та ін.

Багатофункціональність МДО-покриттів полягає в наявності широкого комплексу властивостей необхідного призначення: висока твердість, зносостійкість, корозійностійкість, електроізоляційність, теплостійкість, зниження коефіцієнту тертя ковзання та інші прикладні властивості, які можливо цілеспрямовано отримувати дослідивши вплив умов їх досягнення [4 - 6]. Це зумовить можливість поширення їх використання в машинобудуванні, нафтогазовидобувної промисловості, в приладобудуванні, радіоелектроніці, авіаційній, космічній, медичній та інших галузях. Також, результати досліджень можуть бути застосовані в сучасному виробництві при виготовленні високонадійних вузлів і виробів для військової техніки, для створення набірних пластин бронежилетів, що сприятиме підвищенню обороноздатності України.

Окрім цього, процеси МДО-обробки мають низьку собівартість, не вносять екологічне навантаження на довкілля завдяки використанню нетоксичних складових електроліту, та не потребують особливих умов утилізації.

Велика кількість публікацій на останній час свідчать про розвиток досліджень МДО як в теоретичному розумінні процесів, так і вдосконаленню технологічних методів, але залишаються нез'ясованими багато питань, щодо впливу складу оброблюваних матеріалів, складу електроліту, технологічних факторів на процеси структуро- і фазоутворення та отримані властивості при МДО обробці, рішення яких дозволить прискорити практичне впровадження.

Таким чином, в роботі вирішується актуальна науково-прикладна проблема в галузі матеріалознавства, яка пов'язана зі створенням науково-технологічних основ формування багатофункціональних покриттів на

вентильних металах та сплавах на їх основі методом мікродугового оксидування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Основні етапи дисертації виконані автором в національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри «Матеріалознавство» за наступними держбюджетними і госпдоговірними тематиками:

1. Госпдоговірна тема № 20348 «Формування зносостійких антифрикційних покриттів на алюмінієвих виробах бензонасосів автомобілів» (2006 – 2008 р.).

2. Госпдоговірна тема № 20029 «Підвищення роботоздатності торцевого ущільнювача водяного насоса двигуна 6ТД-2Е» - зміцнення робочої поверхні шайб (деталь 459МЕ.21.150) методом мікродугового оксидування (2010 – 2012, 2013 – 2017 р.).

3. Держбюджетна тема М 2019 «Дослідження еволюції структурно-фазового стану багатокомпонентних композиційних матеріалів та покриттів при зовнішньому впливі» (2013 – 2015 рр., номер держреєстрації № ГР 0113U000424).

4. Держбюджетна тема М 2018/20 «Розробка матеріалознавчих основ створення нанокомпозитних покриттів і модифікованих поверхневих шарів з підвищеними високотемпературними функціональними властивостями» (2014 – 2017 рр., номер держреєстрації № ГР 0112U000402)

5. Держбюджетна тема М 2020 «Розроблення матеріалознавчих основ створення композиційних матеріалів з високими фізико-механічними властивостями» (2015 – 2017 рр., номер держреєстрації № ГР 0115U000508).

6. Держбюджетна тема М1210 «Підвищення характеристик виробів військового призначення шляхом аналізу та синтезу властивостей матеріалів на основі мікроструктурних досліджень» (2016 – 2018 рр., номер держреєстрації № ГР0117U004970).

7. Держбюджетна тема М1209 «Забезпечення високих технічних

характеристик машин військового та цивільного призначення на основі дослідження міцності складнопрофільних деталей» (2017 – 2018 рр., № ГР0117U004880).

У зазначених НДР автор займався постановкою завдання досліджень, розробкою методики їх рішень, а також обговоренням отриманих результатів та написанням звітів.

Мета та завдання досліджень. Мета дослідження полягає в розвитку та застосуванні науково-технологічних принципів формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах методом мікродугового оксидування (МДО).

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку мікродугового оксидування як метода формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах та сплавах;
- дослідити умови електролізу, які забезпечують формування якісних покриттів в режимі мікродугових розрядів на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах;
- дослідити закономірності формування товщини, фазового складу і властивостей покриттів в залежності від умов електролізу (склад електроліту, густина струму, тривалість обробки);
- дослідити вплив легуючих елементів Cu, Zn, V на фазово-структурний стан МДО-покриттів, що формуються на сплавах на основі алюмінію;
- встановити особливості поліморфного перетворення фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- дослідити вплив фазового стану покриттів на зносостійкість, твердість, антифрікційність, корозійностійкість та діелектричні властивості;
- дослідити можливості застосування МДО-покриттів та розробити рекомендації застосування технології мікродугового оксидування для виробництва носіїв гетерогенних каталізаторів.

Об'єкт дослідження - процеси отримання багатофункціональних покриттів на вентильних сплавах.

Предмет дослідження - закономірності формування структури, фазового складу та властивостей МДО-покриттів.

Методи дослідження: дослідження структури та властивостей покриттів здійснювали методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії, рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного аналізу, мікротвердості, стандартними методами оцінки корозійної стійкості, електричної міцності та пористості, методами дослідження трибологічних, електрохімічних та каталітичних властивостей.

Наукова новизна отриманих результатів

У дисертаційній роботі для вирішення важливої науково-прикладної проблеми виконано комплекс досліджень закономірностей структуроутворення, фазоутворення та властивостей оксидних покриттів, сформованих методом мікродугового оксидування на алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавах, та вперше отримані такі результати.

– Запропоновано фазово-структурний підхід для оптимізації технології формування багатофункціональних покриттів, отриманих мікродуговим оксидуванням на різних типах алюмінієвих, титанових і магнієвих сплавах. Показано, що за рахунок зміни умов електролізу можливо формувати покриття з заданим фазовим складом та структурою, які визначають його властивості.

– Запропоновані наукові основи підбору легуючих елементів (Cu, Zn, V) та їх концентрації (Cu – 4-5 %; Zn – 2 %, V – 2 %), при яких досягається вміст фази α -Al₂O₃ більше 60%, що забезпечує досягнення твердості МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах на рівні 16000 – 18000 МПа.

– Запропонована модель $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення, яка заснована на процесах упорядкування катіонів Al в октаедричних і тетраедричних міжвузлях. Аналізом фазового складу і структурних характеристик фаз

встановлено механізм поліморфного перетворення $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, який пов'язан зі стабільністю фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Встановлен вплив легуючих елементів (Zn, V), які стабілізують фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та з'ясовано дестабілізуюча роль легування міддю.

– Встановлена зміна фазового складу покриття в процесі його формування, що обумовлено багатостадійністю фазоутворення завдяки зростанню потужності мікродугових розрядів зі зміною товщини покриття. Це приводить до впливу товщини покриття на його властивості.

– З'ясовано вплив фазового стану на корозійну стійкість МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах. Доведено, що збільшення відносного вмісту мулітної і аморфної фази підвищує, а фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зменшує корозійну стійкість. Встановлені параметри електролізу алюмінієвих сплавів, які забезпечують максимальну корозійну стійкість покриттів при одночасному досягненні твердості на рівні 13000-14000 МПа.

– Встановлені умови електролізу магнієвих сплавів, які забезпечують максимальну корозійну стійкість покриттів. Доведено, що збільшення вмісту шпінелі в покритті, що досягається введенням в електроліт неорганічних добавок, які містять алюміній, призводить до підвищення антикорозійних властивостей МДО-покриттів на магнієвих сплавах. Це пов'язано з підвищенням питомого об'єму покриття і виникненням стискаючих макронапружень, що сприяє формуванню більш щільного покриття.

– Встановлені умови електролізу титанових сплавів з метою формування покриттів з високою твердістю та низьким коефіцієнтом тертя. Формування гетерофазного покриття, яке містить рутіл TiO_2 , титанат алюмінію Al_2TiO_5 і муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ забезпечує високу твердість (12000 МПа) та антифрикційність ($f < 0,01$).

– Доведена ефективність використання МДО покриттів на титанових та алюмінієвих сплавах в якості носіїв гетерогенних платинових каталізаторів. Розроблені умови електролізу, які дозволяють отримати

покриття з розвинутою морфологією поверхні, та досягти коефіцієнту очищення від оксидів азоту 92% та 80% для каталізаторів типу «Pt–МДО-покриття» на титановому та алюмінієвому сплаві відповідно.

Практичне значення отриманих результатів

– Запропоновані основи оптимізації технології формування МДО покриттів, що було практично апробовано та призвело до значного підвищення експлуатаційних характеристик екологічно чистих підшипників ковзання гідротурбін.

– Запропоновані методи формування покриттів з заданими характеристиками, що дозволило збільшити корозійну стійкість, зменшити знос в умовах тертя, підвищити ресурс роботи деталей для різних виробів машинобудування.

– Визначені умови створення електроізоляційних покриттів. Надані рекомендації щодо оптимальних технологічних процесів

– Запропоновані методи утворення гетерогенних платинових каталізаторів на носіях з МДО покриттів на титанових та алюмінієвих сплавах.

– Створена і реалізована комплексна методологія вивчення властивостей покриттів, що дозволило впровадити технології на підприємствах України, що підтверджується актами впроваджень.

Результати дисертації впроваджено у технологічні процеси АТ «Турбоатом», ДП «Завод ім. В.О. Малишева», ТОВ «Науково-технічний та виробничий комплекс «Енергосталь», приватного науково-технічного підприємства «Надія» та ФОП Денисов Д.І. Отримані методики дослідження впроваджено у навчальний процес НТУ «ХП».

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є узагальненням результатів досліджень, отриманих автором самостійно та під його координуванням. За безпосередньою участю автора розроблено та опубліковано наукові і технологічні результати досліджень формування оксидних покриттів методом мікродугового оксидування на алюмінієвих [2, 3,

5 - 11, 13, 15 - 17, 19, 23, 25, 28, 30, 32, 34, 36- 40], магнієвих [1, 12, 21, 22, 26, 33] та титанових [14, 18, 20, 24, 27, 31, 35] сплавах різного структурного типу. Визначення кореляційних залежностей між технологічними параметрами формування оксидного шару, фазово-структурними характеристиками та властивостями; експериментальні роботи з формування покриттів і можливості їх практичного використання; формулювання висновків та підготовка публікацій виконувались при безпосередній участі автора [1-40]. При підготовці і проведенні експериментальних досліджень, формулюванні висновків і підготовці публікацій вклад автора був визначальним.

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати дисертаційної роботи апробовано на міжнародних науково-практичних конференціях та інформаційно-комунікативних заходах: Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я, м. Харків, НТУ «ХП», 4-6 червня 2008 р., 20-22 травня 2009 р., 12-14 травня 2010 р., 01-03 червня 2011 р., 15-17 травня 2012 р., 29-31 травня 2013 р., 20-22 травня 2015 р., 18-20 травня 2016 р., 17-19 травня 2017 р., 16-18 травня 2018 р., 15-17 травня 2019 р., 28-30 жовтня 2020 р., Наука: безпека країни та розвиток військово-промислового комплексу: м. Київ, Міжнародний виставковий центр, 12–13 жовтня 2016 р., Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки», Київ, Міжнародний виставковий центр, 12–13 жовтня 2016 р., Київ, 11–12 жовтня 2017 р., 10–11 жовтня 2018 р., Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів, м. Харків, НТУ «ХП», 18–21 квітня 2017 року, Харків, Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців», м. Харків, НТУ «ХП», 01-04 грудня 2020 р.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 40 наукових праць, в тому числі в 19 статтях у наукових фахових виданнях (з них - 9 статей у виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз), 21 тези доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, **6** розділів, загальних висновків, списку використаних джерел інформації та додатків. Викладена на 358 сторінках, включає 44 таблиці, 172 рисунків, додатки, список використаних джерел інформації із 269 найменування.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ПО СУЧАСНОМУ СТАНУ ТЕХНОЛОГІЙ МІКРОДУГОВОГО ОКСИДУВАННЯ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЯ, МАГНІЯ І ТІТАНА

Найбільш перспективним методом для зміцнення поверхні виробів з вентильних матеріалів є метод мікродугового оксидування (МДО). МДО-електрохімічний процес модифікування поверхні, який дозволяє синтезувати високотемпературні поліморфні модифікації окислів елементів матеріалу основи. Оксидні шари формують кераміко-подібні покриття, які міцно зчеплені з основою та мають багатофункціональні властивості, які знайшли застосування в багатьох галузях промисловості.

1.1 Наукові основи технології мікродугового оксидування

Мікродугове оксидування являє собою складний процес формування твердого оксидного покриття на поверхні металів і сплавів. В процесі мікродугового оксидування мікророзряди утворюються і хаотично переміщуються в тонкому приелектродному шарі, між поверхнею виробу і електролітом.

Застосування такої обробки дозволяє отримувати високоміцні оксидні покриття і суттєво підвищити властивості поверхні металів вентильної групи (Al, Ti, Mg, Zr, Nb і ін.) і сплавів на їх основі. Визначення металів вентильної групи дещо умовне [7]. Вентильними вважають метали, оксидні плівки яких отримані електрохімічним шляхом мають асиметричну проводимість в системі метал-оксид-електроліт [8]. , тобто проявляють електролітичний вентильний ефект.

Одним з підтверджень того, що покриття, сформовані МДО, володіють унікальним комплексом властивостей, служить той факт, що в останнє десятиріччя число робіт по їх вивченню і практичному застосуванню в різних галузях значно збільшилося .

Процес мікродугового оксидування значно складніше, ніж анодування, і є найбільш ефективним в порівнянні з практично усіма іншими технологіями нанесення покриття. Однією з причин цього є те, що МДО покриття безперервно відновлюється по всій своїй товщині шляхом утворення розряду, який відбувається під час його росту.

Базовим матеріалом, який використовується при МДО обробці, є алюміній і сплави на його основі, для яких МДО дозволяє досягти найбільш високі функціональні властивості. Однак в останні роки діапазон матеріалів, які використовуються збільшився і, зокрема, були отримані хороші результати при обробці магнієвих сплавів, титану і сплавів на основі титану. В останньому випадку багато в чому це пов'язано з тим, що існує значний інтерес до (високопористих) поверхнень TiO_2 для певних типів застосування - головним чином біомедичних та фотокаталітичних.

У порівнянні з анодуванням, при обробці МДО використовуються більш високі напруги (до 1000 В), зазвичай у поєднанні з джерелом змінного струму, так що повторний пробій діелектрика відбувається по товщині зростаючого оксидного шару (під час анодного напівперіода), у вигляді великої кількості мікророзрядів, які розподілені по поверхні заготовки. У той час як технологія здається номінально схожою на анодування, окислення при МДО відбувається не за допомогою безперервного переносу іонів через електроліт і в тонкому оксидному шарі, а шляхом поєднання атомів металу і кисню, або іонів, в плазмі розряду. Струм розряду зазвичай становить кілька десятків мА, енергія розряду - кілька мДж, а діаметри каналів розряду - кілька десятків мкм.

Було проведено масштабні дослідження природи плазми, створеної в розрядах МДО, хоча їх висока нерівноважність зробила це досить складною справою. Температура плазми були оцінені [3-8] за допомогою оптичної спектроскопії в діапазоні від 4000 до 12000 К, з деякими ознаками більш високої температури ядра і більш низької температури навколишньої області. Відповідні електронні щільності зазвичай знаходяться в діапазоні від 10^{15} до 10^{18} cm^{-3} .

В даний час відомо, що типові розряди [9] відбуваються в вигляді тривалих послідовностей («каскадів») в певних місцях і мають час життя порядку від декількох десятків до декількох сотень мікросекунд з періодами «скважності» між ними від декількох сотень мкс до мс.

Цей механізм полегшує отримання більш товстих оксидних шарів і часто призводить до більш твердої і більш кристалічній структури, головним чином тому, що розряди виділяють велику кількість тепла, що сприяє кристалізації в навколишньому оксидному матеріалі.

Існує певна послідовність виникнення і згасання розряду. Умовно, дану послідовність можна розділити на наступні пункти [10]:

- збіднення електроліту в порах за рахунок протікання електрохімічних реакцій, а також зменшення електричної провідності (збільшення опору електроліту в порах);
- за рахунок підвищення опіру відбувається збільшення напруженості електричного поля в бар'єрному шарі;
- відбувається пробой бар'єрного шару, що призводить до різкого збільшення електричного струму;
- збільшення електричного струму при анодній поляризації призводить до підвищеного виділення атомарного кисню, зростанню температури води в поровому каналі і пароутворенню;
- за рахунок пароутворення відбувається утворення парогазової бульбашки;
- відбувається перерозподіл електричної напруги в поровому каналі, велика частина її (близько 90%) зосереджується на межі парогазової бульбашки;
- при досягненні певної величини напруги електричного поля, відбувається електричний пробій парогазової бульбашки і запалюванні в неї мікророзряду;

- за рахунок запалювання мікророзрядів у парогазовій бульбашці і різкого підвищення температури газу усередині бульбашки, відбувається різке розширення його меж;
- у міру розширення кордонів парогазової бульбашки відбувається подовження газоразрядного періоду і зменшення значення електричного поля на межі бульбашки;
- при досить низькому значенні величини напруги відбувається гасіння мікроплазмового розряду всередині парогазової бульбашки;
- після гасіння розряду, температура усередині бульбашки різко зменшується, за рахунок охолодження оточуючим його електролітом, після чого відбувається зменшення обсягу парогазової бульбашки і його «схлопування»;
- повторення послідовності.

Згідно з наявними уявленнями, в ході процесу МДО можна виділити кілька стадій [11].

На першій стадії, при подачі на деталь, занурену в електроліт, позитивної напруги, в електроліті починається перерозподіл зарядів. Під дією зовнішнього поля негативно заряджені іони електроліту спрямовуються до поверхні деталі. На поверхні деталі-анода формується шар адсорбованих іонів. Це призводить до перерозподілу падіння напруги на електролітичному осередку. В результаті цього йдуть електрохімічні анодні реакції. На поверхні деталі утворюється тонкий бар'єрний шар. Цей шар перешкоджає подальшому протіканню електрохімічних реакцій. Негативно заряджені іони накопичуються у поверхні деталі-анода і утворюють в приповерхневому шарі електроліту локальний квазікатод. Відбувається перерозподіл потенціалу між електродами в електролітичній ванні. Зростання напруженості електричного поля між анодом і локальним квазікатодом відбувається до тих пір, поки її величина не стає достатньою для реалізації дифузії іонів через бар'єрну плівку. Струм в системі «метал-оксид-електроліт» продовжує протікати, але величина його зменшується, так як в електричному колі вмикається додатковий опір

бар'єрної плівки. На стадії формування бар'єрного шару мікророзрядів не виникає.

Друга стадія процесу пов'язана з початком зростання пористого шару анодної плівки. Аніони по порах, які заповнені електролітом, досягають дна. Саме на дні пір протікають анодні процеси. При певній щільності струму нагрівання дна пори призводить до закіпання електроліту у порі та утворенню у придонній частині пори парової бульбашці. Іони, що опинилися в такій бульбашці, під дією електричного поля прискорюються. Зіткнення «прискорених» іонів з молекулами газу в бульбашці призводить до збільшення кінетичної енергії молекул, тобто до розігріву бульбашки. При досягненні певної енергії, зіткнення призводять до ударної іонізації і утворенню електронів, які прискорюються полем і, досягаючи дна пори, бомбардують його, викликаючи ще більший нагрів. Цей процес викликає електричний пробій оксиду на дні пори і формування мікророзрядів. При цьому в процесі розвитку мікророзряду обсяг плазмового утворення змінюється, і, як наслідок, відбувається переміщення межі рідини.

Схема такого процесу вперше була описана в роботі [12] і для наглядного уявлення об'єднена у вигляді узагальненого рисунку цього процесу (рис. 1.1).

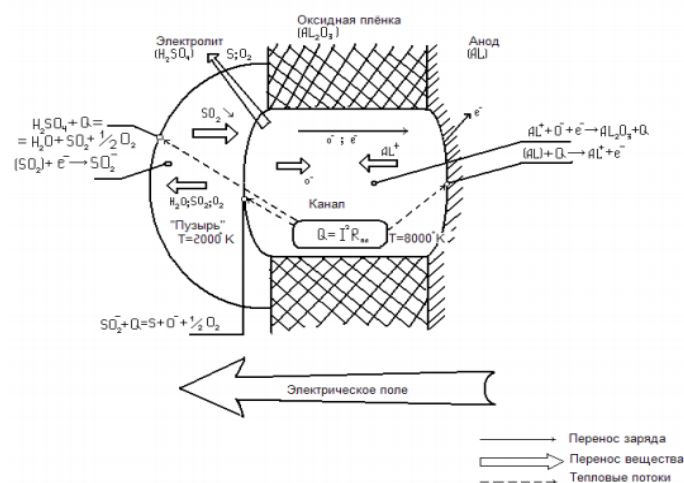


Рисунок 1.1 – Схема хімічних реакцій і тепломассапереносу при утворенні плазмової «бульбашки» в мікроканалі режиму мікродугового оксидування алюмінію [12]

На рис. 1.2 показані стадії процесу оксидування, що відповідають певним значенням часу в одному періоді змінного струму в системі деталь-ванна (оброблювана деталь - диск з алюмінієвого сплаву Д16 діаметром 150 мм, товщиною 10 мм). Значення напруги в системі деталь-ванна становило 450-500В, густина струму $j = 12 \text{ А / дм}^2$ [13].

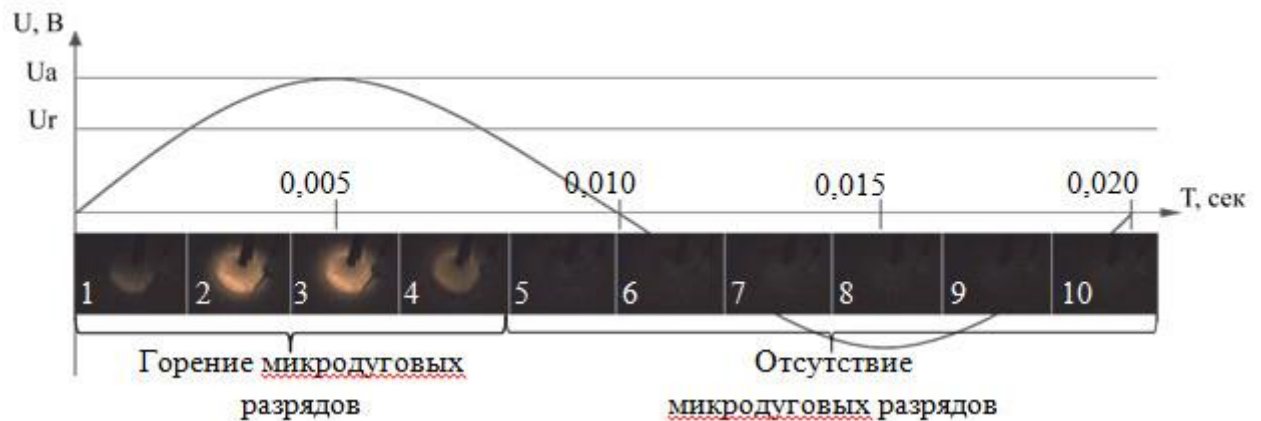


Рисунок 1.2 – Стадії формування мікродугових розрядів за один період змінного струму, де U_a - амплітудне значення напруги, U_r - діюче значення напруги [13]

На знімках, наведених на рис. 1.2 для різних стадій МДО на змінному струмі, видно, що характер горіння мікродугових розрядів на поверхні деталі нерівномірний і змінюється відповідно до зміни напруги. Таким чином, ефективний час існування мікродугових розрядів на поверхні деталі досить невелик і складає 20-30% від повного часу процесу мікродугового оксидування.

У момент проходження в колі електричного струму зворотної полярності, горіння мікродугових розрядів на поверхні відсутнє. Це пов'язано з вентильним ефектом системи «основний метал-покриття» і значним падінням напруги. Незважаючи на те, що горіння мікродугових розрядів в цьому проміжку часу відсутній, на поверхні оброблюваної деталі відбуваються хімічні реакції переходу елементів електроліту в оксидне покриття.

При цьому електрони можуть протікати через оксидний шар тільки тоді, коли метал катодний (тобто в напрямку від металу до електроліту). В анодній половині циклу передбачається, що електрони не можуть протікати через оксид, тому поле, через яке накопичується при підвищенні прикладеної напруги, може досягати рівня пробоя (діелектричної міцності) для оксиду, при якому відбувається пік розряду. З цього розряди при МДО зазвичай відбуваються тільки під час анодної частини циклу. Також звичайне анодування (окислення) відбувається тільки тоді, коли з металу зроблений анод. При цьому важливим є те, що при анодній поляризації потік електронів через оксид обмежений щодо повільною швидкістю приходу іонів OH^- , які рухаються через електроліт під впливом прикладеного потенціалу (рис. 1.3), а розряди виникають через асиметрію (наявності двох різних полярностей, що визначає велику чутливість розряду до складу електроліту). Це проілюстровано на рисунку 1.3, який дає схематичне зображення основних етапів під час анодування (рис. 1.3 а) і МДО процесу з двома типами полярності (рис. 1.3 б, в).

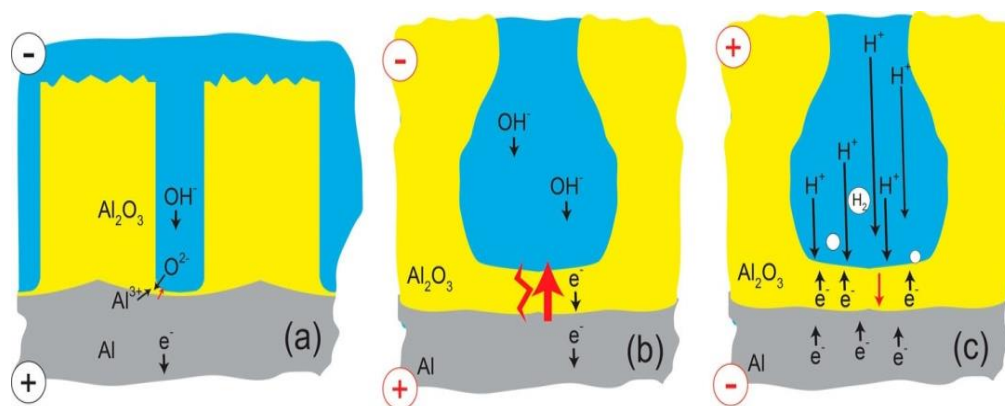


Рисунок 1.3 - Схематичне зображення процесу перенесення, що відбувається під час (а) анодування, (б) МДО з анодною полярністю і (в) МДО з катодною полярністю [14]

Слід відмітити, що існують деякі протиріччя про механізм і локальні місця мікроплазмових пробоя в системі “метал – оксидна плівка – парогазова

фаза – електроліт ” [15]. Це пов’язано з тим, що пробої виникають із-за інжекції електронів, джерелом яких є аніони електроліту, в тому числі OH^- і парогазовий шар, сформований на покритті.

Пробій діелектричної плівки зазвичай відбувається під час МДО через залишковий оксидний шар на підкладці, товщина якої становить близько 1 мкм. Така окисна плівка на аноді є неоднорідною, а тому анодний процес здійснюється не на всій поверхні, а тільки в слабких місцях оксидного шару. У них відбувається пробій, виникають локальні мікродуги, на яких розсіюється вся електрична потужність, що підводиться. Окисел металу, що утвориться в місці дуги, збільшує товщину діелектричного шару і зміщує розряд до сусідніх ділянок з більш тонким діелектричним шаром. Якщо залишити напругу постійною, то за якийсь час уся поверхня анода покриється більш товстим шаром окису і процес дугових розрядів припиниться. При підвищенні напруги процес виникає знову. По мірі росту товщини шару мікродугові розряди укрупнюються, а їхня кількість зменшується. Одночасно спостерігається збільшення шорсткості поверхні шару. Окислювання металу починається з поверхневого шару і просувається в середину, тобто величина керамічного шару нарощується за рахунок включення в окисний процес нижчерозташованих шарів металу.

Ріст покриття відбувається, в основному, в каналах мікророзрядів і на прилягаючих ділянках покриття, так як в цих каналах протікають плазмохімічні реакції, виділяється значна кількість енергії і підвищується тиск, а це призводить до виносу речовини, яка має високу температуру на поверхню покриття, тому швидкість росту покриття на поверхні якого-небудь електропровідного матеріалу є функцією енергії, виділеної в каналі мікророзряду.

Енергія, яка виділяється в каналах мікроплазмового розряду, щільність розрядів, а отже і швидкість росту покриття тим більша, чим більша різниця між стабілізованим анодним напруженням і напругою пробою слабких місць

діелектричного покриття, тобто чим менша діелектрична міцність слабких місць у цього покриття.

Таким чином, структура і властивості одержуваного оксидного покриття безпосередньо залежать від характеру впливу на нього мікророзрядів [16]:

- плазмохімічного - підвищення температури, що призводить до збільшення швидкості реакцій, утворення радикалів, нестабільних іонів, збуджених молекул і атомів;

- термічного - процес, що приводить до термолізу хімічних сполук, оплавлення і переплав матеріалу покриття з перерозподілом і зміною його хімічного складу, поліморфні перетворення, структуроутворення і т.д. ;

- гідродинамічного - гідро- і пневмоудари за рахунок різкого підвищення температури і обсягів парогазових бульбашок в порах і порових каналах покриття, при запалюванні і гасінні в них мікророзрядів. За рахунок одночасного впливу даних факторів, розрізняються і ступінь їх одночасного впливу.

Як було встановлено [17]: велика частина нового оксиду, що утворюється при кожному розряді, формується в плазмі у міру її охолодження і руйнування. Оксид конденсується у вигляді рідини, яка потім уприскується в навколишні порожнини при високих локальних тисках, при цьому частина досягає вільної поверхні, де вона має тенденцію вивертатися в «вулканічні кратери», перш ніж нарешті відбувається затвердіння. Ці особливості, приклади яких показані на рис. 1.4 [18], характерні для МДО покриттів, хоча їх розмір і розподіл можуть істотно відрізнятися (як правило, стають більше в міру збільшення товщини покриття). Це пов'язано з тим, що дуговий режим, при якому є великі «вулканоподібні» скрізні пори в покритті, які доходять до металевої поверхні, пов'язаний з високою енергією, яка виділяється в каналі розрядів і яка призводить до викидання плазми в електроліт.

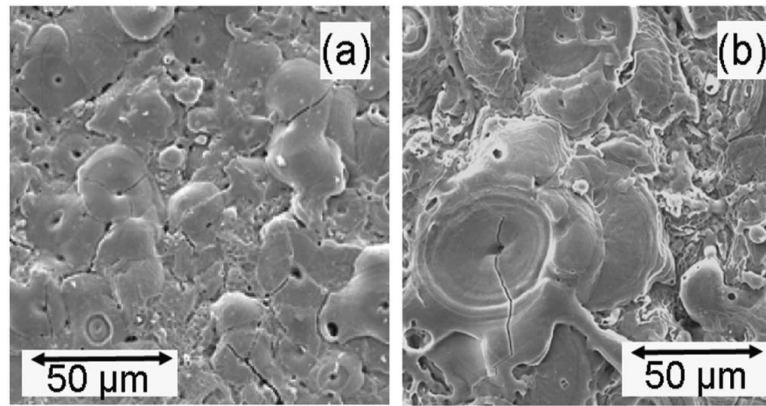


Рисунок 1.4 – СЕМ-мікрофотографії [18] типових МДО поверхонь покриттів на Al для товщин покриттів (а) 5 мкм и (б) 60 мкм

Електроліти для мікроплазмового оксидування умовно діляться на три групи [16]. Перша група включає в себе електроліти, які не сприяють утворенню на поверхні нерозчинних оксидів, тобто без вмісту розчинів кислот. Оксидне покриття, в даному випадку, поглиблюється в метал за рахунок його окислення, наприклад, по реакції: $2Al + 6OH^- - 6e \rightarrow 2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$. До першої групи можна віднести кислі електроліти (на основі сірчаної або фосфорної кислот або їх сумішей), лужні електроліти (на основі їдкого калію або натру) і їх сумішей, а також нейтральні електроліти, наприклад на основі солей (NaCl).

Друга група електролітів відповідає алюмінатно- і силікатно-лужним розчинам, що містить аніони елементів, які сприяють утворенню нерозчинних оксидів та включаються до складу покриття, і дають приріст розмірів основи після утворення оксидного шару. До даної групи електролітів відноситься гідроліз з термолизом його продуктів в зоні горіння мікророзрядів: $2AlO_2^- + 2H^+ + 2H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$; $SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 + H_2O$.

До другої групи електролітів відносяться: однокомпонентні, наприклад силікатні (на базі розчинів силікатів лужних металів або рідкого скла Na_2SiO_3); дво- і трикомпонентні, наприклад силікатно-лужні ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O + KOH$) або містять розчинний алюмінат і гексаметафосфат натрію і луг ($NaAlO_2 + (NaPO_3)_6 + KOH$); багатоконпонентні.

До третьої групи електролітів можна віднести різні суспензії нерозчинних сполук (оксидів титану TiO_2 , алюмінію, різні нітрати і т.д) для додання необхідних хімічних і механічних властивостей покриття, а також пігменти для створення необхідного зовнішнього вигляду покриття (оксиди хрому Cr_2O_3 , заліза Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и т.д.).

Найбільше використання в останні роки отримали комплексні електроліти, які містять такі речовини, як KOH та Na_2SiO_3 .

Що стосується впливу електроліту на легкість формування розряду, існує нестача систематичної інформації з цього питання. Серед нечислених досліджень в цій області можна відзначити роботу [19], в якій досліджувалася напруга пробою, як функція концентрації електроліту (використовувалися три різних типи розчину) при обробці магнієвого сплаву. З рисунку 1.5 видно, що ця напруга значно падає у міру підвищення концентрації електроліту.

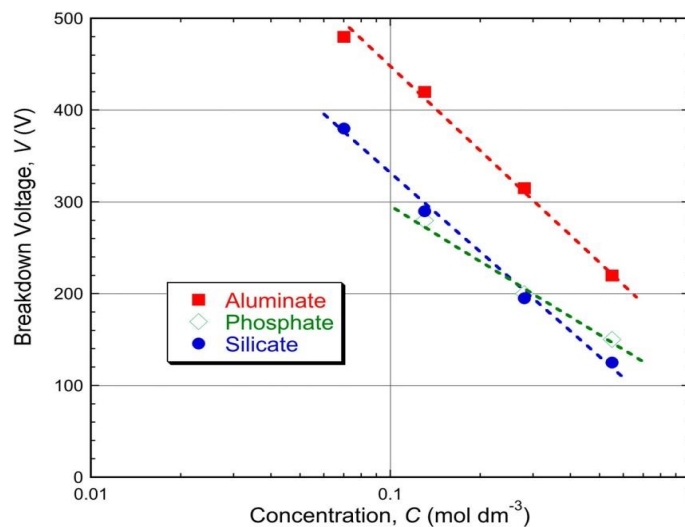


Рисунок 1.5 – Графік напруги пробою під час анодування в залежності від типу і концентрації електроліту [19]

Слід зазначити, що на кінетику росту МДО покриттів впливає температура електроліту. Так в роботі [20] було встановлено, що при окисдуванні алюмінієвого сплаву в лужно-силікатному електроліті ($KOH + Na_2SiO_3$) збільшення температури електроліту від $15^{\circ}C$ до $30^{\circ}C$ приводить до незначного зростання товщини покриття, однак при подальшому підвищенні

температури відбувається різке зменшення товщини. Це характерно для всіх значень концентрації КОН в електроліті. При збільшенні температури електроліту більше 30°C підвищується швидкість розчинення МДО-шару в електроліті й товщина МДО-шару зменшується.

Через багатофакторність процесу, мікроструктура МДО покриттів має досить складну топологію так як різні за обсягом області піддаються дуже швидкому затвердінню (при взаємодії з електролітом після найостанніших розрядів). В цілому, однак, спостерігається кілька особливостей, які характерні для швидкого затвердіння. До них відносяться дуже дрібнозерниста структура (в ряді випадків, близька до аморфної або фактично аморфної) і наявність метастабільних фаз. Так МДО покриття на Ті, зазвичай, містить як анатаз, так і рутил [21]. Обробка найбільш поширеного сплаву Ті (Ті – 6Al – 4V) може генерувати [22] значні кількості змішаного оксиду $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (титанату алюмінію).

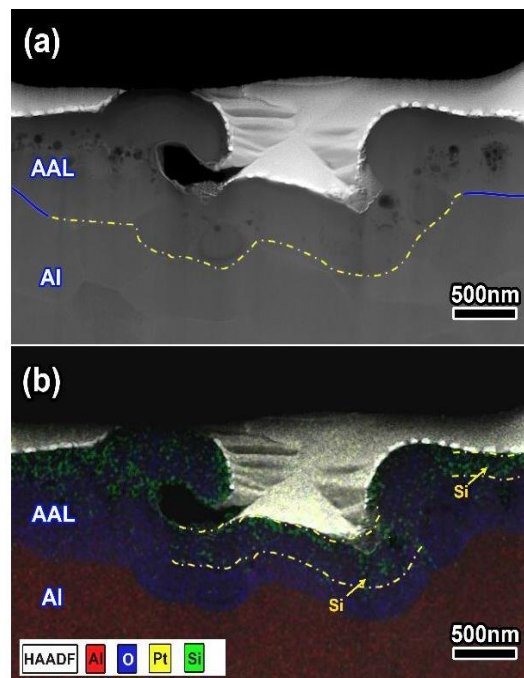
Необхідно відзначити що, як правило, важко піддати термообробці МДО покриття, щоб модифікувати його фазово-структурний склад (який сформувався в процесі оксидування), оскільки діапазон температур, необхідних для здійснення значної зміни для таких оксидів, зазвичай буде вище або, принаймні, близький до температури плавлення металеві підкладки. Також до особливостей МДО покриттів відносять їх велику пористість. Типовий рівень пористості, як правило, ~10–20% для всіх типів покриттів після мікродугового оксидування. Утворені при МДО-процесі пори мають складну топологію і охоплюють широкий діапазон масштабів [23]. Майже вся пористість зазвичай пов'язана з приповерхневими об'ємами. Причини великого вмісту пір і їх складної топології пов'язані з тим, як формуються розряди. Проте, постійно ведеться робота щодо зниження пористості або, принаймні, отримання більш однорідної її структури [24-26].

На підставі отриманих даних [27, 28] запропонована найбільш обґрунтована на сьогоднішній день модель початкової стадії мікродугового

оксидування з утворенням пори (рис. 1.7). Відповідно до моделі, руйнування оксидного покриття відбувається в два етапи.

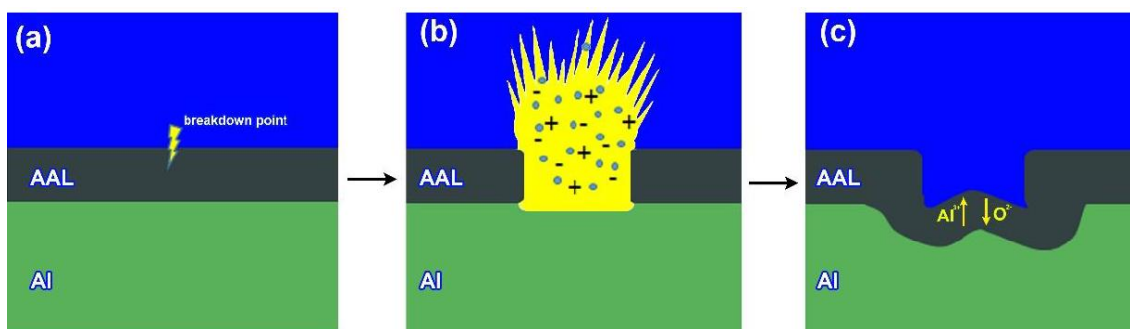
Перший - пробой відбувається випадковим чином в деякій точці поверхні покриття (рис. 1.6 а). При цьому лавина електронів викликає полум'яне випаровування оксиду, що призводить до втрати суцільності покриття та високого теплового навантаження навколо точки пробоя [28] (рис. 1.6 б).

Другий - оголений метал на поверхні ями швидко реагує з електролітом і утворюється плівка анодного оксиду через дуже високі щільності струму в оголеному місці [29] (рис. 1.7).



а – мікрофотографія поперечного перерізу пори, б – розподіл в області утворення пори елементів (дані енергодисперсійного аналізу) на 12 секунді мікродугового оксидування

Рисунок 1.6 – Модель початкової стадії мікродугового оксидування з утворенням пори [28]



(а) відбувається пробій, (б) електронна лавина викликає випаровування плазми і локальну втрату оксидного покриття, (в) анодна плівка швидко утворюється в оголеному місці на базовому металі

Рисунок 1.7 – Схематичне зображення механізму пробією [29]

Це призведе до того, що при подачі напруги на електроди в перші секунди швидко зростає анодне напруження і приложене змінне напруження асиметрично перерозподіляється між анодним і катодним напруженнями, які встановлюються в межах $U_a = 460 - 560\text{В}$; $U_k = 60 - 120\text{В}$, в залежності від умов оксидування (склад електроліту, щільність струму і т.д.). В випадку коли $I_a/I_k = 1$ – зразок повністю охоплений мікродуговими розрядами, які горять по всій поверхні [30].

Таким чином, на початку оксидування йде інтенсивний ріст первинної діелектричної плівки. Приблизно через 8 – 10 хвилин поверхня зразка вкрита оксидною плівкою товщиною 10 – 15 мкм і по зовнішньому вигляду нагадує плівку одержану при анодуванні. Однак, в окремих, в основному периферійних місцях, вже відмічаються маленькі точки – зародки утворення нового шару з більш щільною структурою. До 30 хвилин кількість островків – зародків збільшується, вони ростуть, таким чином утворюються умови для початку формування головного робочого шару. Приблизно до 60 хвилин оксидування зародки поступово розмножуються, розростаються і вже майже покривають всю поверхню зразка, товщина покриття на цей час складає в середньому 60 – 80 мкм, але вона ще дуже нерівномірна. Приблизно за 120 хвилин оксидування покриття потовщується і становиться більш рівномірним.

Внутрішній, щільний шар покриття починає переважати над верхнім, рихлим шаром, а до кінця процесу починає перевищувати його в 2,5 – 3 рази. Рушійною силою процесу виникнення зародків і їх подальшого зростання являються до певного моменту фізико-хімічні явища, які відбуваються по периферії островків. Виходячи з особливостей формування робочого шару МДО-покриття, витікає необхідність строгого контролю протікання процесу. Мінімальний час формування повноцінного робочого шару складає 2,2 – 2,5 години. Цей час можливо скоротити, використовуючи більшу щільність струму, однак, при великій щільності струму досить помітно росте нерівномірність робочого шару [30].

Отримані таким чином покриття обладують унікальним комплексом фізико-механічних властивостей на матеріалах вентильної групи - алюміній, титан, магній і їхні сплави. Використання мікродугових розрядів дає практичну можливість формувати на поверхні виробів структури на основі високотемпературних кристалічних окислів, які надають виробам якісно нові властивості.

Крім того МДО-покриття мають чудове зчеплення з металом-основою, яке забезпечується наявністю перехідного шару на межі метал покриття. Перехідний шар формується як всередину металу, так і назовні, а також має профіль з безліччю вигинів. В результаті, зчеплення покриття з металом виявляється більше міцності самого металу і при навантаженні не відбувається відриву покриття по межі поділу метал-покриття.

Однак, як свідчать наведені вище моделі формування МДО-покриттів, фазово-структурний стан та властивості таких покриттів залежать не тільки від складу електроліту та умов електролізу, але в визначальній мірі залежать від фазового і хімічного складу базового матеріалу. Зокрема, склад оксидіруемого базового матеріалу надає визначальний вплив на багато параметрів: час запалювання розряду, склад і властивості отриманих МДО-шарів, але перш за все, на саму можливість ініціювання та підтримання продуктивного процесу МДО.

У зв'язку з цим в наступних підрозділах будуть наведені узагальнені результати по фазово-структурним особливостям формування МДО-покриттів на основі 3-х найбільш цікавих для МДО-обробці вентильних металів з великою теплою утворення оксидів: алюмінію, магнію та титану.

1.2. Особливості формування фазово-структурного стану та властивості мікродугових оксидних покриттів на алюмінії і його сплавах

Алюміній і сплави на його основі показали найбільш високі властивості модифікованої в результаті МДО-процесу поверхні [31]. Однак, як показали експериментальні результати для різних типів алюмінієвих сплавів ефект від МДО-процесу значно відрізнявся [32]. Причиною такої відмінності є основні елементи легування.

Крім складу сплаву, другим базовим фактором, що визначає фазово-структурний стан і властивості покриттів є тип і склад електролітів. Крім того від узгодження пари "алюмінієвий сплав - електроліт" залежить і можливість реалізації мікроплазмового процесу і його ефективність.

На підставі проведених досліджень за погодженням пари "алюмінієвий сплав - електроліт" одним з найпростіших і визнаних електролітів став розбавлений (2-8 г / л) розчин КОН, який дає можливість отримувати якісні покриття на алюмінії [33]. Також мікродугове оксидування виявилось можливим проводити на алюмінієвих сплавах і в розчинах деяких кислот. Однак, наприклад, сірчана кислота придатна лише в концентрованому вигляді, так як здатна, на відміну від розведеної, пасивувати алюміній.

На підставі проведених досліджень по анодно-іскровому оксидуванню, велика кількість випробуваних електролітів була умовно розділена на 6 груп [34].

До першої віднесені розчини солей, в яких відбувається досить швидке розчинення алюмінію (КОН, NaCl, NaClO₃, NaOH, HCl, NaNO₃ и NaI).

У другу групу об'єднані електроліти, що сприяють досягненню без особливих зусиль пасивного стану металу. До неї відносять H_3BO_3 , лимонну і винну кислоти і їх солі, а також солі вугільної та фосфорної кислот.

Менш ефективними пасивуючими властивостями і, отже, гіршої здатністю створювати умови для іскрового розряду мають бурштинова, молочна, адипінова і оцтова кислоти (третя група).

Слабким розчиненням металу при стаціонарному потенціалі характеризуються речовини четвертої групи - H_2SO_4 , Na_2SO_4 .

У щавлевої кислоті та її натрієвої солі, ацетат натрію, фосфорної кислоти (п'ята група) діапазон напруг, при яких реалізується іскровий розряд, вузький.

У шосту групу включені розчини KF , NaF , двузамещеного фосфату натрію.

З перерахованих речовин з невисокою здатністю до розчинення матеріалу основи найбільш корисними для утворення покриттів властивостями володіють NaF , NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , Na_3PO_4 , цитрат натрія. Однак оксидні плівки, сформовані в електролітах на основі фтористих солей, мають дуже високу напругу пробою, що істотно позначається на економічності методу. У той же час в розчинах Na_2SO_3 і Na_2CO_3 , де легко досягається напруга іскріння, суцільні бездефектні покриття отримати не вдається.

Електроліти, що належать до різних груп, можна комбінувати, змінюючи відповідним чином компоненти розчину так, щоб домогтися необхідної якості МДО-покриттів.

Слід зазначити, що для електролізу алюмінієвих сплавів найбільш поширеним електролітом є розчин натрієвого (ГОСТ 13079-77) або калієвого (МРТУ 137-8-63) рідкого скла, в США - препарат Kasil, що представляє собою колоїдну суспензію силікату натрію. Залежно від бажаних властивостей покриттів додатково можуть вводитися добавки: гідроксид лужного металу, каталізатор, карбонати, хромати, вольфрамати, молібдати, борати лужних металів (патент США № 3832293), пероксид натрію або калію (патент США

№ 3812021), пігменти (патент США № 3812022), аміни, аміак, фторид натрію (патент США № 4082626), дисперсні частинки (патент Австрії № 309942), перманганат натрію або калію.

Склади електролітів, що показали найбільшу ефективність, звичайно містять розчини ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$) [33]: силікату натрія (0,5–50), гідроксиду калія або натрія (1–50), алюмінату натрія (2–20), карбонату калія або натрія (до 500), фториду натрія (0,5–20) и гексамета-фосфату (до 150).

Для отримання покриттів товщиною до 150 мкм, а в деяких випадках - до 800 мкм застосовують також розчини технічного рідкого скла з модулем 2,5-3 (густина 1380–1500 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$). Концентрація розчинів може коливатися в межах 1–500 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$. Додатково вводять вводять гідроксид натрію (1,5–5 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$), карбонат натрію або калія (до 20 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$), а також деякі органічні домішки, наприклад гліцерин (до 10 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$). Час формування покриттів складає від 1 хв до 8 годин залежно від необхідної товщини і механічних властивостей.

Вважається, що основним недоліком електролітів, призначених для отримання товстошарових покриттів, є високий вміст в них лужних катіонів, наявність яких в складі діелектричних опадів неприпустимо. Тому, найбільш перспективними з точки зору екології є силікатні електроліти без додання сильних лугів, фторидів і солей важких металів.

Для росту бар'єрного шару на алюмінії необхідно, щоб іон Al^{3+} міг рухатися у напрямку до зовнішньої поверхні, тобто до електроліту, через вже утворений шар оксиду, де він зустрічає іони $(\text{OH})^-$ і O_2 , що призводить до утворення Al_2O_3 по реакцій [33]:

1) на аноді:



2) в електроліті і анодній оксидній плівці:



3) на катоді:



Сумарна реакція:



Особливість реакцій другої групи полягає в тому, що вони відбуваються всередині бар'єрного шару на дні пір і в порах наружного шару.

Для найбільш поширених силікатних електролітів, які містять Na_2SiO_3 , при МДО-процесі розглядаються наступні хімічні реакції при мікродуговим оксидуванні [35]:

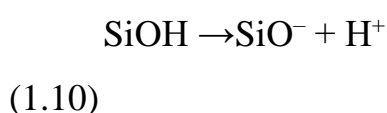
На поверхні металу можливо розчинення алюмінію з утворенням тетрагідроксоалюміната:



У електроліті відбувається дисоціація силікату натрію:



При взаємодії силікат-іона з водою утворюється полікремнекіслота HSiO_3 . Поверхнєве з'єднання, яке виникло - полікремнекіслота - містить реакційноздатні гідрофільні силанольні групи SiOH , здатні до часткової дисоціації у воді по кислотному типу:



Утворені іони H^+ переходять в рідку фазу, але внаслідок кулонівської взаємодії з іонами- SiO^- утворюють зовнішню обкладку в розчині біля поверхні твердої фази. Іони OH^- сприяють дисоціації силанольних (SiOH) груп.

Зв'язок складу алюмінію і сплавів на його основі зі складом електроліту і умовами електролізу приведена в узагальненій таблиці 1.1.

Виходячи з того, що в залежності від складу електроліту при оксидуванні нелегованого алюмінію було отримано кілька типів різних фазових станів, однак переважно формуються α та γ поліморфні модифікації Al_2O_3 .

Таблиця 1.1 – Приклади плазмового електролітичного окислення алюмінієвих сплавів

Умови електролізу					Електроліт	Тощина покриття, мкм	Фази	Посилання
Основа	Густина струму, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Напруга, В	Час обробки, хв.	Температура, К				
Al	125	160 – 600	0,5 - 65	303	Na_2SiO_3	19 - 80	Al_2O_3	36
Al	10 - 120	100 – 350		312 – 333	0,3М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10- 60	Al_2O_3 , $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$	37
Al	100 (50 Гц)	400 – 600	90 - 150	343 – 353	2 to 10 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ Na_2SiO_3 1 - 2 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ КОН	150 - 250	α , γ - Al_2O_3 ,	38
Al	500	500	30 - 60	303	0,025 -0,05М NaOH 0,033М Na_2SiO_3 0,008М $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	40	α , γ - Al_2O_3 , AlPO_4	39
Al	100 (50 to 10000 Гц)		30	293 –303	1 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ КОН	3 - 13	α , γ - Al_2O_3	40
Al	740 (100 Гц)		0 -100	303	КОН	0 - 260		41
Al	100 (100 Гц)		0 - 35	303	0,025 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ NaOH 0,066 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ Na_2SiO_3 0,008 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	10 - 90	α , γ , θ - Al_2O_3	42
2024 Al		300 – 520	20 -40	298–318	20 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ NaH_2PO_4 15 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$		2 - 30 %Fe, 2 - 11 %P, 2 -41 %Al	43
2021 Al		260			Na_2SiO_3			44
20 vol.- %	100 - 120			318	AlNaO_2	60	α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , муліт	45
Al/Fe				313	0,025 моль· дм^{-3} NaOH 0,066 моль· дм^{-3} Na_2SiO_3 0,008 моль· дм^{-3} $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	32	Al_2O_3 , Fe_4Al_3 , Fe_2Al_5	46
Al/Fe	50 - 300			313	5 % NaOH		α , γ , θ - Al_2O_3	47
Al/Fe	80	300–450		323	NaWO_3 Na_3PO_4 . 12 H_2O 20 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ Fe	5- 50	Fe, Al_2O_3	48
Al/Si	50	50 – 500	0 - 45		4 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ Na_2SiO_3	10 - 50	γ - Al_2O_3 , Al_2O_3 , муліт	49

Для сплавів характерно додаткове утворення фаз на основі основних елементів легування. Так, наприклад, наявність Fe призводить до утворення

інтерметалідних фаз Fe_4Al_3 та Fe_2Al_5 , наявність кремнію в сплаві, стимулює формування муліту (табл. 1.1).

Таким чином, аналіз результатів отриманих у даний час по мікродуговому оксидуванню алюмінієвих сплавів показав, що основним недоліком цих результатів є імперічність отриманих фазово-структурних станів та відсутність закономірних досліджень у цьому напрямку. У цьому зв'язку отримані результати не носять загального характеру і не можуть бути точно відтворені в інших лабораторіях та на виробництві.

На даний час МДО-обробка алюмінієвих сплавів, яка проводиться у подібних умовах у різних лабораторіях, формує покриття, для яких результуючий фазово-структурний стан та властивості значно відрізняються [36 - 49].

1.3 Особливості формування фазово-структурного стану і властивості мікродугових оксидних покриттів на магнії і його сплавах

В останні роки магнієві сплави викликають підвищений інтерес, який обумовлений їх особливими властивостями [50]:

- низька густина ($1,35-1,85 \text{ г/см}^3$), що в 1,5-2 рази менше, ніж у алюмінієвих сплавів в 4-5 разів менше, ніж у сталей, і не перевищує густини найбільш часто використовуваних сьогодні високоміцних конструкційних пластмас;

- хороші механічні, конструкційні та службові властивості в інтервалі температур від -273 до $+350^\circ\text{C}$, перш за все високі показники питомої міцності і жорсткості;

- висока здатність поглинати енергію удару і зменшувати вібрацію, високі демпфуючі властивості;

- гарне електромагнітне і протишумове екранування, високі теплопровідність і теплоємність;

- стабільність розмірів при тривалих експлуатації та зберіганні;

- хороші технологічні властивості при обробці різанням, литті (перш за все, при литті під високим тиском на машинах з холодною і гарячою камерами пресування) і гарячої обробці тиском;

- відсутність ефекту «старіння» (охрупчivanja) на відміну від конструкційних пластмас, які магнієві сплави можуть адекватно замінити, забезпечивши при цьому ряд експлуатаційних і технологічних переваг.

Однак відносно низька зносостійкість і, перш за все, дуже низька корозійна стійкість стримують широке застосування магнієвих сплавів в аерокосмічній галузі, приладобудуванні, автомобільної, медичної та інших галузях промисловості.

Для вирішення цієї проблеми випробується окислення в мікродуговим режимі (поверхнева обробка в електролітичній плазмі). Більшою мірою такі роботи пов'язані з підвищенням ефективності використання таких сплавів в медицині через хорошу біосумісність магнію (Mg) і його сплавів [51-53].

В останні роки найбільш широко використовуваними електролітами при мікродуговимому окисленні магнієвих сплавів є фосфатні [54- 57] та силікатні [58-59] розчини, а також ряд комплексних електролітів.

Методом мікродугового оксидування для різних типів електролітів (до складу яких включені KOH, Na₂SiO₃, H₂O₂, NaOH, NaAlO₂, Na₅P₃O₁₀, NaF) і умов електролізу отримані багатофункціональні керамічні покриття на магнієвому сплаві. Фазовий склад покриття включає оксид магнію MgO, шпінель MgAl₂O₄, сполуку Mg₂SiO₄ и Mg₃(PO₄)₂.

Фазовий склад покриттів визначається складом електроліту. Отримані МДО-покриття забезпечують високу твердість, яка становить 1500 до 7300 МПа, а також високу корозійну стійкість [60 – 72]. Порівняльні характеристики одержуваних мікродуговим оксидуванням покриттів приведена в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – приклади плазмового електролітичного окислення магнієвих сплавів

Умови електролізу					Електроліт	Товщина, мкм	Фази	посилання
Основа	Густина струму, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Напруга, В	Час обробки, хв.	Температура, $^{\circ}\text{C}$				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mg	$6 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$		30	25 - 30	$1 \text{ г дм}^{-3} \text{ KOH}$ $10 \text{ г дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ $8 \text{ г дм}^{-3} \text{ KF}$	32 – 37	MgO , KMgF_3 , Mg_2SiO_4 , MgAl_2O_4 , MgF_2	60
Mg MA2-1	$5 - 12 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$			20 - 25	$2 \text{ г дм}^{-3} \text{ NaOH}$ $4 \text{ г дм}^{-3} \text{ Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	50 – 88		61
Mg AM60	$2,5 - 30 \text{ mA cm}^{-2}$		2 - 10		$1,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ KOH}$ $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ KF}$ $0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ $12\text{H}_2\text{O}$ $0-5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ NaAlO}_2$	2 – 10		62
Mg AM60B	$6 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	200 - 520	5 - 30	25 - 30	$10 \text{ г дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ $1 \text{ г дм}^{-3} \text{ KOH}$ $10 \text{ г дм}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$	13 – 37	MgO , Mg_2SiO_4 , MgAl_2O_4	63
Mg AM60B	$6 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 50 Гц	400 - 550	30 - 26	25 - 30	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ Na_2HPO_4 KOH	37	TiO_2 , MgO , MgAl_2O_3 , Mg	64
Mg AM60B	$3 - 6 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	500	30 - 50	25 - 30	$10 \text{ г дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ $1 \text{ г дм}^{-3} \text{ KOH}$		MgO , Mg_2SiO_4 , MgAl_2O_4	65
Mg AM60B	$6 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$		30	25 - 30	$10 \text{ г дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ $1,0 \text{ г дм}^{-3} \text{ KOH}$	25 – 37	Mg/Ti DLC	66
Mg AZ91Nd	$30 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (150 Гц)		20	25	$20 \text{ г дм}^{-3} \text{ NaAlO}_2$ $8 \text{ г дм}^{-3} \text{ NaOH}$		$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Al_2Nd , Nd_2O_3	67
Mg AZ91D		400	10	40	$10-15 \text{ г дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ $2-4 \text{ г дм}^{-3} \text{ KOH}$ $3-5 \text{ г дм}^{-3} \text{ KF}$ $2\text{H}_2\text{O}$ $2 \text{ г дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $0-10 \text{ г дм}^{-3}$	20 – 50	MgO , Mg_2SiO_4 и MgAl_2O_4	68
Mg AZ91D		100 - 350	1 - 60		$15-20 \text{ г дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ $3-8 \text{ г дм}^{-3} \text{ KOH}$	25		69
Mg AZ91D	$0,5 - 2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	550	40		$4-10 \text{ г дм}^{-3} \text{ NaAlO}_2$ $2-15 \text{ г дм}^{-3} \text{ KF}$		MgAl_2O_4 , Al_2Mg	70

Закінчення таблиці 1.2								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mg AZ91D		350 - 400	60 - 120		Na ₂ SiO ₃ . 9H ₂ O KOH NaH ₂ PO ₄ . 3H ₂ O Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O KF. 2H ₂ O		MgO, KMgF ₃ , Mg ₂ SiO ₄ , MgAl ₂ O ₄ , MgF ₂	71
Mg AZ91D	3 А·дм ⁻² (800 Гц)	470	20	40	5 г дм ⁻³ Na ₂ SiO ₃ 2 г дм ⁻³ NaOH	15 – 30	Mg, MgO, Mg ₁₇ Al ₁₂	72

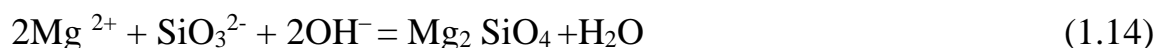
У роботі [73], вивчаючи вплив різних іонів на процес мікродугового окислення і корозійну стійкість покриття в різних електролітах виявили, що SiO₃²⁻ більшою мірою, ніж PO₄³⁻, сприяє зростанню МДО покриттів. У їх дослідженні поверхня покриття, яка була отримана у силікатному електроліті, мала більші мікропори, ніж покриття з фосфатного електроліту.

Мікродугове окислення сплаву AZ31В в змішаному електроліті з різними співвідношеннями концентрацій фосфату і силікату [74], показано, що покриття з кращого корозійною стійкістю отримані в електроліті, яке мало співвідношення фосфатів близько 20% (P/Si = 20:80).

МДО-обробка сплаву AZ31В [75] в різних силікатних електролітах з концентрацією Na₂SiO₃, показала, що міцність зчеплення покриття поступово знижується зі збільшенням концентрації Na₂SiO₃ в електроліті.

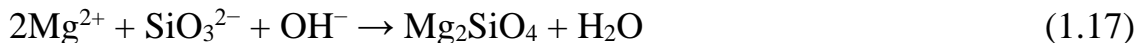
Оптимальна концентрація Na₂SiO₃ в фосфорно-кремнієвому змішаному електроліті вимагає збалансованого співвідношення фосфату і силікату і може бути різною для магнієвих сплавів з різними компонентами [76].

Результати [77] показують, що іони SiO₃²⁻ и PO₄³⁻ в електроліті беруть участь у формуванні покриття та утворюють фази Mg₂SiO₄ і Mg₃(PO₄)₂. Формування фаз в покритті засновано на наступних реакціях:



В умовах високої напруги матриця магнію і іони кисню в електроліті перетворюються в іони Mg^{2+} і O^{2-} відповідно. Через наявність електричного поля [78 - 79] Mg^{2+} мігрує наружу з магнієвої матриці в канал розряду, а O^{2-} мігрує усередину з електроліту в канал розряду з утворенням MgO , як показано в рівняннях 1.11 і 1.12. $Mg_3(PO_4)_2$ утворюється при високих температурах з Mg^{2+} , мігруючого наружу від підкладки до каналу розряду, і PO_4^{3-} , мігруючого всередину з електроліту в канал розряду, як показано в рівнянні 1.7. Mg_2SiO_4 утворюється в результаті реакції плазмохімічного окислення між магнієвим субстратом і електролітом [76] в каналі розряду, як показано у рівняннях 1.14, 1.15 і 1.16.

Відповідно до передбачуваних хімічних реакцій при електролізі в електролітах, що забезпечують протікання МДО-процесу, в роботі [80] було обґрунтовано утворення найбільш ймовірних фаз: Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$, MgF_2 , $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg(OH)_2$ і MgO . Такі фази повинні бути утворені в результаті наступних хімічних реакцій:



Як показали дослідження останніх років найбільш ефективними електролітами для формування МДО-покриттів на магнієвих сплавах є розчини, які містять складові кремнію і фосфору [77].

Фази Mg_2SiO_4 , MgO і $Mg_3(PO_4)_2$ є основними компонентами покриттів, отриманих зі змішаного електроліту кремнію і фосфору, і ці фази можуть формуватися одночасно. Механізм реакції MgO і $Mg_3(PO_4)_2$ показан в рівняннях 1.12 і 1.13. Mg_2SiO_4 утворюється в результаті реакції плазмохімічного окислення між підложкою та електролітом [81] в каналі розряду, як показано

в рівняннях 1.18, 1.19 і 1.20. Як показано на рисунку 1.8 [77], додавання відповідної кількості Na_2SiO_3 до фосфатного електроліту сприяє зростанню покриття і збільшує його щільність.

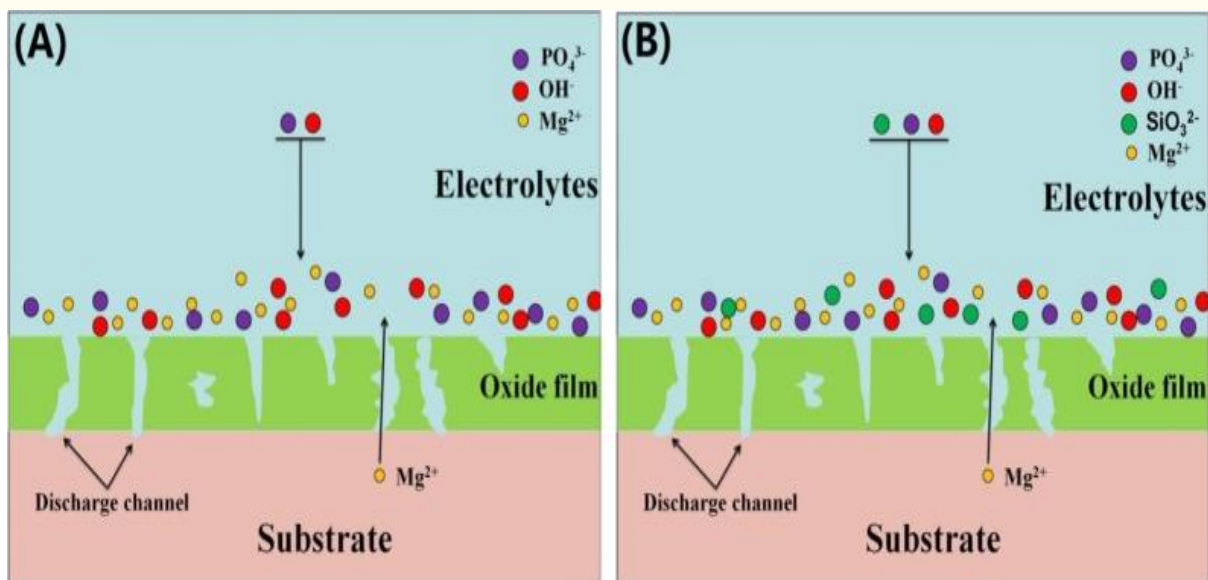


Рисунок 1.8 – Схема росту МДО покриття магнієвого сплаву: А – фосфатний електроліт, В – кремній-фосфорно-змішаний електроліт [77]

Зі збільшенням концентрації Na_2SiO_3 в електроліті зміст елемента Si в покритті поступово збільшувався, в той час як зміст елемента P поступово зменшувався, а атомне відношення Si / P безперервно збільшувалося. Це вказує на те, що існує конкурентне співвідношення між аніонами PO_4^{3-} і SiO_3^{2-} в електроліті під час формування покриття. Як показано на рисунку 1.8, іони PO_4^{3-} і SiO_3^{2-} реагують з Mg^{2+} , отримані іонізацією підкладки в електроліті, які змішані з кремнієм і фосфором. При тих же електричних параметрах ступінь іонізації субстрату Mg^{2+} постійний. Отже, концентрація PO_4^{3-} і SiO_3^{2-} в змішаному електроліті стає основним фактором в компонентах покриття. Також встановлено, що здатність іона SiO_3^{2-} утворювати з'єднання з Mg^{2+} сильніше, ніж у іона PO_4^{3-} .

Зі збільшенням концентрації Na_2SiO_3 в електроліті іон SiO_3^{2-} поступово починає грати роль в процесі формування покриття, що змінює мікропористу

структуру покриття. Як показано на рисунку 1.8, покриття поступово перетворюється з взаємозв'язаної мікропористої структури в єдину структуру, що знижує пористість покриття і покращує його компактність і корозійну стійкість.

Також для магнієвих сплавів високу ефективність показало використання в складі алюмінієвих легуючих елементів. Так в роботі [82] було встановлено, що МДО-обробка зразків з магнієвого сплаву AZ91D (9,1% Al; 0,85% Zn; 0,27% Mn) в лужному електроліті (10÷15 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 2÷4 г/л KOH; 3÷5 г/л $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), з добавками гексаметафосфату натрію $(\text{NaPO}_3)_6$ різної концентрації (0; 3; 5; 7 і 10 г/л) призводить до вмісту в покриттях в основному фаз MgO і Mg_2SiO_4 , а також (меншою мірою) MgAlO_2 та аморфних фаз. З підвищенням концентрації $(\text{NaPO}_3)_6$ от 0 до 10 г/л товщина та шорсткість поверхні МДО-покриттів зросли практично лінійно. В діапазоні концентрацій гексаметафосфата натрію 0 ÷ 3 і 0 ÷ 5 кількість фаз MgO і Mg_2SiO_4 відповідно зростало, а в діапазоні 3 ÷ 10 і 5 ÷ 10 - зменшувалось.

Близькі характеристики були отримані і в роботі [83] в якій досліджувалися структура і корозійно-захисні властивості покриттів на магнієвому сплаві AM60 (5,83% Al; 0,32% Mn), сформованих методом мікродугового оксидування в електроліті (50 г/л NaOH; 10 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 20 г/л H_3BO_3 ; 10 г/л $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ и 2 г/л органічної сполуки) з добавками силікату натрію Na_2SiO_3 різної концентрації (5; 10; 15; 20 г / л). В результаті були отримані МДО-покриття, що складаються в основному з фаз MgO , MgAl_2O_4 и MgSiO_3 . Це дозволило на 3-4 порядки зменшити струм корозії в порівнянні з необробленим металом AM60 (рис. 1.9).

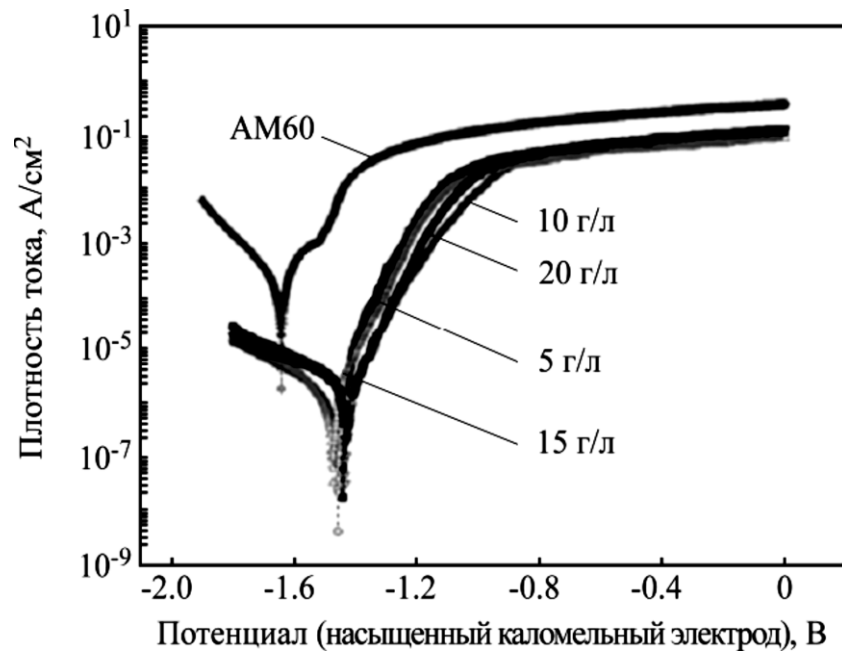


Рисунок 1.9 – Потенціодинамічні поляризаційні криві з 3% NaCl для необробленого зразка магнієвого сплаву AM60 і зразків з МДО-покриттями, отриманими в електроліті з добавками Na_2SiO_3 різної концентрації (5; 10; 15 і 20 г / л) [83]

Наведені вище дані свідчать про можливість систематизації передбачуваних фазово-структурних станів від елементних складів сплаву і електроліту під час електролізу. Для цього потрібні подальші систематичні дослідження впливу різних складів на фазово-структурний стан.

Таким чином, для МДО покриттів на магнії і його сплавах шляхом моделювання процесів, досить повний опис отримали передбачувані на різних стадіях мікродугового оксидування реакції і характер переносу заряджених частинок. Опис принципів формування можливого фазового складу і його впливу на властивості вимагає подальшого вивчення.

1.4 Особливості формування фазово-структурного стану і властивості мікродугових оксидних покриттів на титані та його сплавах

Хоча діапазон металів і сплавів, використовуваних МДО-обробки (як і при анодуванні) в основному базується на алюмінієвих і магнієвих сплавах,

для яких він показав високу ефективність, однак в останні роки технологія мікродугового оксидування стала активно застосовується і для інших матеріалів вентиляційної групи і, зокрема, було проведено багато роботи з титаном і його сплавами. Багато в чому це пов'язано з тим, що існує значний інтерес до (високопористих) поверхонь TiO_2 для певних типів застосування - головним чином біомедичним і фотокаталітичним. Як показав аналіз результатів [84] отримати товсті ($> 10-20$ мкм) МДО-покриття на Ті досить складно, і такі покриття часто містять відносно великі пори.

Інтерес до МДО-покриттів на основі титану пов'язаний з тим, що хоча титан широко використовується в промисловості завдяки високим функціональним властивостям, таким як: висока питома міцність [85], корозійна стійкість [86] і гарна біосумісність [87], використання МДО сприяє адаптації фізико-механічних властивостей поверхні і її морфології для досягнення підвищення функціональних можливостей, які не можуть бути досягнуті базовим металом.

Складність отримання товстих і малопористих МДО-покриттів на титану призвело до великої кількості різних варіацій електролітів використовуваних для електролізу титану і його сплавів. У цьому випадку крім класичних лужних електролітів, які зазвичай містять такі речовини, як КОН і Na_2SiO_3 також для відпрацювання технології для Ті були використані кислотні електроліти [88 - 90]. Слід зазначити, що (як у випадку лужного так і кислотного електролітів) основний механізм транспорту кисню до металу полягає у руху іонів OH^- через електроліт під впливом електричного поля.

В узагальненому вигляді технологічні режими і формуємий при цьому фазовий склад для різних типів використаних електролітів [91 - 107] наведено в таблиці 1.3

Таблиця 1.3 – Приклади плазмового електролітичного окислення титанових сплавів

Умови електролізу					Електроліт	Товщина покриття, мкм	Фази	Посилання
Основа	Густина струму, mA cm^{-2}	Напруга, В	Час обробки, хв.	Температура, К				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ti/6Al/4V	43 – 105	40 - 460	10 - 40	303	KOH K ₂ SO ₄ Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O Na ₂ SiO ₃ KAlO ₂	1 - 70	Al ₂ TiO ₅ , Al ₂ O ₃ , Al ₁₆ P ₁₆ O ₆₄ , SiO ₂ , Ti ₃ Al, Ti ₃ O ₅	91
Ti/6Al/4V	80 – 100			303	8 г·дм ⁻³ AlNaO ₂ NaAlO ₂ 1 г·дм ⁻³ g dm ⁻³ H ₃ O ₄ P	45-75	Al ₂ TiO ₅ , α-Al ₂ O ₃ , TiO ₂	92
Ti/6Al/4V		300 (600 Гц)	5	313	13,2 г·дм ⁻³ Ca(CH ₃ COO) ₂ . H ₂ O 6,3 г·дм ⁻³ Ca(H ₂ PO ₄) ₂ . H ₂ O 15 г·дм ⁻³ C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ . 2H ₂ O 4 to 16 г·дм ⁻³ Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ 15 г·дм ⁻³ NaOH	5	Анатаз, рутил	93
Ti/6Al/4V	80 (60 Гц)		90	303	6 г·дм ⁻³ K ₂ ZrF ₆ , Na ₂ SO ₄ рН 5-6 H ₃ PO ₄	94 мкм зNa ₂ SO ₄ 206 мкм без Na ₂ SO ₄	ZrO ₂ , KZr ₂ (PO ₄) ₃	94
Ti/6Al/4V		200 -350 (100Гц, 3% робочий цикл)	3	323	0,4М Na ₂ CO ₃			95
Ti		450 (20 % шаруватість, 100 Гц)	1- 5		0,2 моль· дм ⁻³ Ca(CH ₃ COO) ₂ . H ₂ O 0,04 моль· дм ⁻³ C ₃ H ₇ Na ₂ O ₆ P. 5H ₂ O		CaTiO ₃	96
Ti	20 - 30	400 (50 Гц)	10	348	8 to 10 г·дм ⁻³ Na ₂ HPO ₄ г·дм ⁻³ a ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ 3 м _л дм ⁻³ C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂ рН 4 - 11 CH ₂ (COOH) ₂		CaPO ₃ (OH)(2H ₂ O), HATiO ₂ , TiO ₂ , Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ , Na ₂ HPO ₄	97
Ti	20 - 100	435 - 460	4 - 60	293	0,026 моль· дм ⁻³ Na ₃ PO ₄ 0,02 моль· дм ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ 0,05 моль· дм ⁻³ Na ₂ SiO ₃ 0,1 моль· дм ⁻³	3,5 - 7,0 мкм	Ti ₃ O ₅ , TiP ₂ O ₇ , Ti ₂ O ₇ , P ₂ O ₆ ,	98
Ti	200		4		0,1 моль· дм ⁻³ Na ₂ B ₄ O ₇ 0,0288 моль дм ⁻³ Mn(CH ₃ COO) ₂		TiO ₂ /Mn ₂ O ₃ , TiO ₂ /Mn ₃ O ₄	99

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ti	50	400	60	288	моль·дм ⁻³ C ₃ H ₇ CaO ₆ P 0,15 моль·дм ⁻³ C ₄ H ₆ O ₄ Ca		Ca ₂ Ti ₂ O ₆	100
Ti		240 - 450			Calcium salt Phosphate salt	10 мкм	CaTiO ₃	101
Ti	60- 180	350- 450 V, (1,25 кГц, 300 мкс, тривалість імпульсу)		323	NaWO ₃ Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	10 мкм	TiO ₂	102
Ti	50 - 200	450 - 500	2 - 10	286 - 291	0,1 моль·дм ⁻³ Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O 0,02 to 0,09 моль·дм ⁻³ C ₆ H ₉ MnO ₆ 2H ₂ O		TiO ₂ /Mn ₂ O ₃ , TiO ₂ /Mn ₃ O ₄	103
Ti	50 (5000 Гц)	-	3 - 60	303	Na ₂ SiO ₃ · 9H ₂ O NaF	5 - 80 мкм	TiO ₂	104
Ti	20	320	-	-	0,03 моль·дм ⁻³ Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O 0,0178 моль· дм ⁻³ КОН 0,06 моль·дм ⁻³ NaAlO ₂	112 - 250 мкм	NA	105
Ti	-	45 - 100	60	-	0,05 моль·дм ⁻³ to 0,5 моль· дм ⁻³ Ba(CHCOO) ₂ 2 моль·дм ⁻³ NaOH	5 - 8 мкм	BaTiO ₃ , BaCO ₃ , Ti	106
Ti	80	180	5- 20	-	25 г·дм ⁻³ Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O 13 г·дм ⁻³ Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O 2 г·дм ⁻³ Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O 2 to 30 г·дм ⁻³ Co(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O		CaTi ₄ (PO ₄), TiO ₂ , TiP ₂ O ₇	107

Слід зазначити, що в електролітах на основі солей вугільної, сірчаної та фосфорної кислот анодно-іскрове окиснення призводить до утворення TiO₂ у вигляді анатаза і рутилу. Співвідношення між цими фазами можна змінювати в досить широких межах шляхом зміни вмісту деяких компонентів електроліту. Так, при зміні концентрації сульфату натрію з 4 до 8 г·л⁻¹ в 1% розчині тринатрійфосфату ставлення рутил / анатаз змінюється від 0,2 до 0,7. Це означає, що зростання концентрації фосфату призводить до збільшення частки анатаза.

Хімічні реакції, які призводять до окислення на аноді, показані в наступних рівняннях: на межі розділу «Ti/оксид Ti» [108] відбувається наступна реакція:



На межі «оксид Ti / електроліт»:



Іони титану і кисню, що утворюються в цих окислювально-відновних реакціях проходять через окисел під дією зовнішнього електричного поля, що призводить до зростання оксиду.

Для більшої ефективності використовуються в даний час сплави титану, що включають великий процентний вміст алюмінію, з цілю отримання твердих і зносостійких оксидних включень на основі оксиду алюмінію.

Це призвело до пріоритетного використання в якості базового матеріалу сплаву титану з алюмінієм Ti6Al4V (хімічний склад: Al - 6 мас. %, V - 4 мас. %, Fe - 0,11 мас. %, Решта - Ti), щоб отримувати корундові включення. Як було встановлено [109] при МДО-обробці такого сплаву (Ti – 6Al – 4V) виявляється утворення значної кількості змішаного оксиду $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (Al_2TiO_5 , титанат алюмінія) [110, 111].

Слід зазначити, що покриття, отримані на титану і його сплавах, мають досить велику пористість з типовими загальними рівнями, як правило, не нижче 10-20%. Ця пористість має складну архітектуру і охоплюють широкий діапазон масштабів [112, 113]. Майже вся пористість зазвичай пов'язана з поверхнею. Причини високого рівня і особливостей архітектури цієї пористості пов'язані з тим, як формуються розряди. Утворення, в цьому випадку, великих пір є шкідливим явищем, в той час, як наявність певного виду пористості може мати практичне значення, наприклад, при використанні в процесах, де потрібна велика питома площа поверхні (для багатьох біомедичних і фотокаталітичних цілей або для створення гарної розвиненої поверхні для гарної адгезії при нанесенні на зовнішній шар фарб [114]).

В цьому напрямку для МДО-покриттів на титані були проведені широкі дослідження для визначення режимів ефективного використання високої

питомої поверхні МДО-покриттів (через їх високі рівні пористості). Це відбувається головним чином тому, що TiO_2 , як відомо, є як високо біосумісним (для вбудовування в кісткові тканини), так і ефективним фотокаталізатором.

У ряді досліджень було показано [115 – 119], що ці ефекти значні, і що шорсткі поверхні після МДО обробки показують високі властивості з точки зору біосумісності.

Також важливим прикладним застосуванням є фотокаталітичне використання МДО-покриттів на основі Ti , тому що відомо, що діоксид титану є дуже ефективним фотокаталізатором - тобто поверхнею, на якій окислення різних органічних забруднювачів і патогенних мікроорганізмів може легко відбуватися під дією відповідного випромінювання [120].

Як видно до цього часу для МДО-покриттів на основі титанових сплавів основна увага при дослідженнях була приділена емпіричним залежностям поведінки властивостей. І тільки в останні роки фазово-структурний стан став предметом детальних досліджень, як робочий напрямок для спрямованого досягнення необхідних властивостей.

1.5 Мета та завдання досліджень

У розділі проведено аналіз літературних даних, присвячених проблемі поверхневого зміцнення методом мікродугового оксидування сплавів на основі Al , Mg і Ti , та виявлена відсутність цілеспрямованих порівняльних досліджень структурних станів покриттів і вплив на них складу і умов оброблення.

Метою представлених досліджень є розвиток та застосування наукових та технологічних принципів формування багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах методом мікродугового оксидування.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- проаналізувати сучасний стан і тенденції розвитку мікродугового оксидування як метода формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах та сплавах;
- дослідити умови електролізу, які забезпечують формування якісних покриттів в режимі мікродугових розрядів на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах;
- дослідити закономірності формування товщини, фазового складу і властивостей покриттів в залежності від умов електролізу (склад електроліту, густина струму, тривалість обробки);
- дослідити вплив легуючих елементів Cu, Zn, V на фазово-структурний стан МДО-покриттів, що формуються на сплавах на основі алюмінію;
- встановити особливості поліморфного перетворення фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- дослідити вплив фазового стану покриттів на зносостійкість, твердість, антифрікційність, корозійностійкість та діелектричні властивості;
- дослідити можливості застосування МДО-покриттів та розробити рекомендації застосування технології мікродугового оксидування для виробництва носіїв гетерогенних каталізаторів.

Висновки до розділу 1

1. Проведений аналіз науково-технічної інформації показав, що мікродугове оксидування є перспективним методом електрохімічної обробки поверхні металів та сплавів вентильної групи. Досліджен досвід використання такої технології для отримання керамікоподібних покриттів на алюмінії, магнії, титану та їх сплавів, які мають високу твердість, зносостійкість, корозійностійкість, електроізоляційність, теплостійкість та інші прикладні властивості.

2. Аналіз публікацій стосовно МДО покриттів на алюмінії, магнії, титану та їх сплавів показує, що основна увага при дослідженнях була приділена емпіричному підбору режимів мікродугового оксидування.

Отримані результати не носять загального характеру і не можуть використовуватись для рекомендуванню умов електролізу, які забезпечуть необхідний фазовоструктурний стан та досягнення необхідних функціональних властивостей.

3. В даний час немає достатніх даних для уявлення про характер впливу складу алюмінієвого сплаву і умов електролізу на механізм і кінетику перетворення (γ - Al_2O_3 α - Al_2O_3), яке є основним процесом фазоутворення.

4. Стосовно мікродугових оксидних покриттів на титанових і магнієвих сплавах питання дослідження структуроутворення стає ще більшою мірою.

5. Проведені дослідження в опублікованій науково-технічній інформації показують, що для різних типів сплавів ефект від МДО процесу значно відрізняється. Причиною такої відмінності є вплив основних елементів легування, і вклад кожного з цих елементів складно виділити. Тому дослідження впливу елементів легування на фазовоструктурний стан є одним з важливих завдань.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Технологія мікродугового оксидування (МДО)

В даний час промисловістю України не випускаються установки для формування покриттів методом МДО. З метою реалізації тенденції зменшення енергоємності і вдосконалення технології МДО, найперспективнішими є технології з використанням змінного струму промислової частоти в режимі анодно-катодного МДО. Для цього на кафедрі «Матеріалознавство» НТУ «ХП» було виготовлено установку для мікродугового оксидування. Установка призначена для відпрацювання технології по оптимізації технологічних режимів електролізу для досягнення необхідних фазово-структурних станів і властивостей МДО-технології на різних типах металів та сплавів. Технологічна ємність установки становила 100 літрів, потужністю 40 кВт, що дозволяє проводити обробку виробів з площею поверхні до 10 дм². Основними складовими були: витяжна шафа з технологічним устаткуванням, система вентиляції і блок живлення.

Технологічний бак виконаний з нержавіючої сталі. Всередину бака подається стисле повітря для перемішування електроліту в процесі оксидування. Схема установки приведена на рис. 2.1.

Блок живлення служить для розміщення і комунікації елементів електричної схеми (рис. 2.2).

Для забезпечення режиму анодно-катодного мікродугового оксидування використовувались наступні електроліти:

- для алюмінієвих сплавів в якості базових складових електролітів використовувалися технічно чистий їдкій калій КОН (ГОСТ 9285-78) та рідке скло Na_2SiO_3 (ГОСТ 13078-81) з силікатним модулем 3 та щільністю 1,47 г / см³;

- для отримання покриттів на магнієвому сплаві використовувалися технічно чистий їдкій калій КОН, рідке скло Na_2SiO_3 та алюмінат натрію

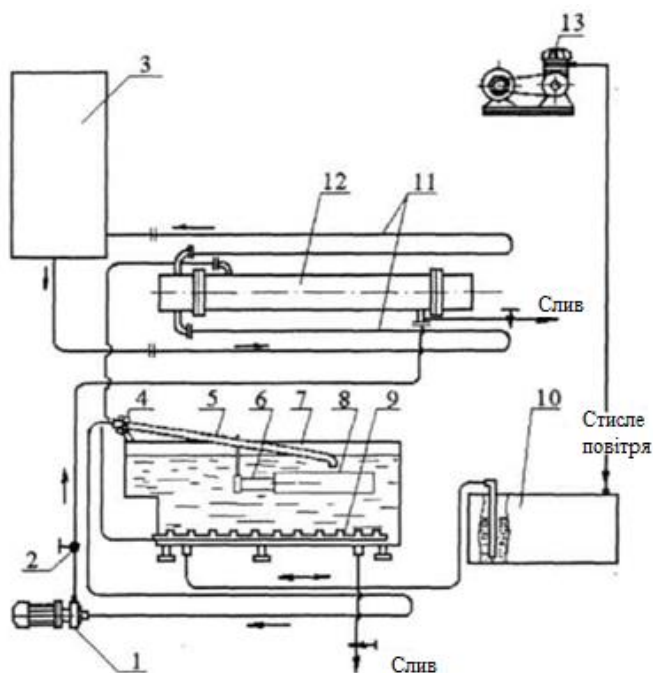
NaAlO_2 ;

– для отримання покриттів на титановому сплаві використовувалися багатокомпонентні електроліти, що містять, лугу (KOH або NaOH), силікат натрію Na_2SiO_3 , алюмінат натрію NaAlO_2 , гексаметафосфат натрію $(\text{NaPO}_3)_6$, перекис водню H_2O_2 та фторид натрію NaF.

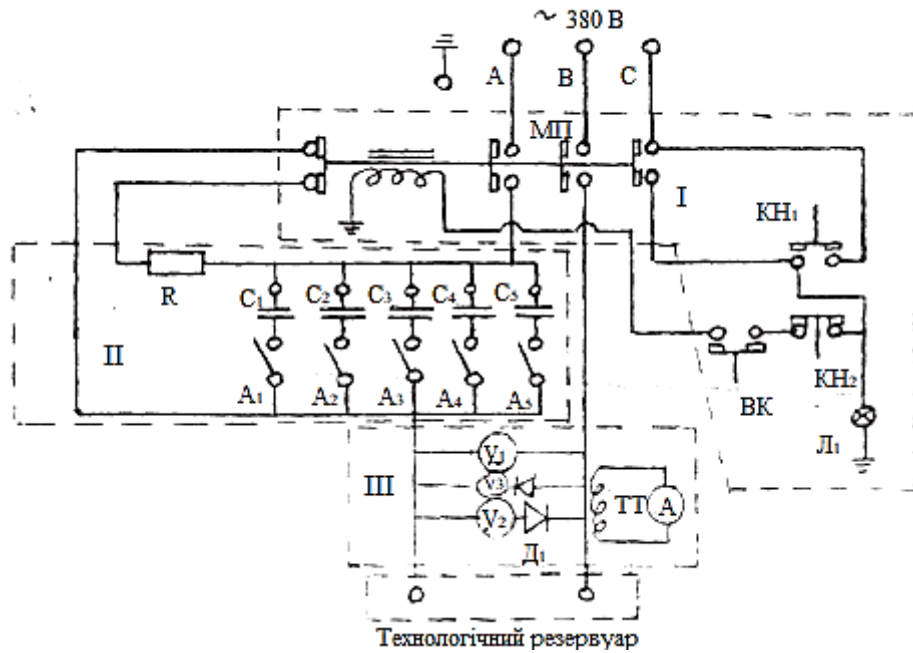
Всі типи електролітів становили розчини в дистильованій воді з різним вмістом компонентів.

Виявлено, що найбільш ефективними є багатокомпонентні електроліти. Використання таких електролітів дозволяє стійко протікати процесу оксидування в режимі мікродугових розрядів (рис. 2.3).

МДО-обробка проводилась при густині струму 5 – 50 А/дм², тривалість – до 3 годин.



- 1 – насос перекачування електроліту; 2 – шарів кран;
 3 – холодильна машина; 4 – трійник поворотний; 5 – забірний трубопровід;
 6 – кронштейн кріплення деталі;
 7 – ванна електролітична; 8 – оброблювана деталь;
 9 – труба для передачі повітря в ванну;
 10 – повітряний фільтр
 11 – ізолюючі трубопроводи; 12 – теплообмінник; 13 – компресор
 Рисунок 2.1 – Схема установки для мікродугового оксидування



I – Блок управління; II – силовий блок; III – блок вимірювання;
 МП – магнітний пускатель; ВК – вимикач кінцевий; КН₁ – кнопка "пуск";
 КН₂ – кнопка "стоп"; Л₁ – лампа сигнальна; R – резистор розрядний 50–100
 Ом, 600–1000 Вт; ТТ – трансформатор току – 150/5, – 600 В; А_{1,2,3} – автомат
 захисту 380 В, І_н = 15 – 20 А; А_{4,5} – автомат захисту 380 В,
 І_н = 50 А; Ємність: С₁ = 100 мкф, С₂ = 200 мкф, С₃ = 300 мкф, С₄ = 600 мкф,
 С₅ = 800 мкф (С_Σ = 2000 мкф); Напруга: V₁ – 600 В, V₂ – 600 В

Рисунок 2.2 – Електрична схема МДО установки



Рисунок 2.3 – Процес мікродугового оксидування

2.2 Матеріали, які піддавались мікродуговому оксидуванню

Алюмінієві сплави:

- чистий алюміній і низколегований – А99, А91, АВ;
- деформовані – АМг3, АМг6, Д16, АК4, АК6, В95;
- ливарні - АЛ2, АЛ25, АЛ9.

Магнієвий сплав МА5.

Титанові сплави – ВТ3–1, ПТ–3В.

2.3 Методи дослідження

2.3.1 Визначення товщини покриття

Визначення товщини покриттів, отриманих методом МДО, проводили на вихровому товщиномірі ВТ-10НЦ. Пристрій призначен для виміру товщини неструмопровідних покриттів, нанесених на неферомагнітну металеву підставу. Діапазон вимірювань товщиноміра від 0 до 2 мм розбитий на два піддіапазона: від 0 до 200 мкм і від 0 до 2 мм.

Принцип дії товщиноміру заснований на реєстрації зміни опору, внесеного у параметричний вихрострумний перетворювач, при зміні відстані (зазору) між катушкою перетворювача й матеріалом об'єкту контролю.

Використовувався також металографічний метод вимірювання товщини покриття на поперечних шліфах.

2.3.2 Метод растрової електронної мікроскопії

Дослідження мікрорельєфу і локальних змін топографії зразків, отриманих методом МДО, проводилися з використанням растрового електронного мікроскопа (РЕМ) [121]. Для цих досліджень в якості базового обладнання використовувався растровий електронний мікроскоп РЕМ МА 101. РЕМ формував зображення поверхні зразка у вторинних електронах при скануванні його електронним зондом, що дозволило отримати високу роздільну здатність при дослідженні мікроструктурних характеристик зразків. Перед дослідженням в РЕМ зразки попередньо очищалися за допомогою

розчинників в ультразвукової камері. Зображення, отримані на РЕМ, завдяки високій роздільній здатності (200-500 Å) і великій глибині фокуса, надають об'ємність зображення і дозволяють правильно уявити собі просторову конфігурацію поверхні досліджуваного зразка.

2.3.3 Рентгенодифракційний якісний та кількісний фазовий аналіз

Встановлення наявності фаз, їх ідентифікація та визначення відносного вмісту фаз проводилась на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 з фокусуванням по Бреггу-Брентано (рис 2.4) в випромінюванні $K\alpha$ -Cu [122].

Для проведення якісного фазового аналізу використована картотека ASTM (American Society for Testing Materials), що містить в даний час більше 15 000 карток [123].

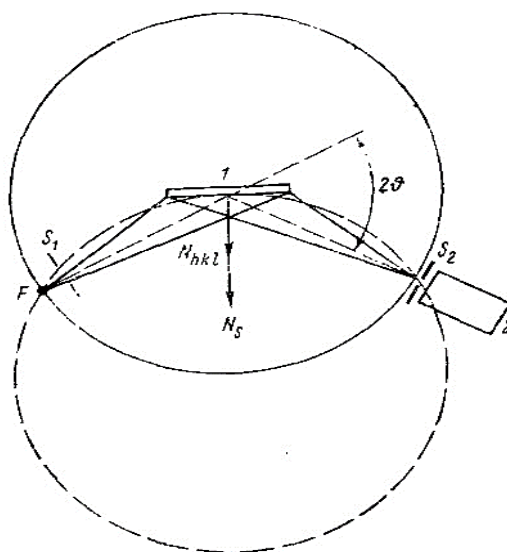


Рисунок 2.4 –Схема фокусування по Бреггу-Брентано

Для встановлення природи фаз, що присутні у зразку, треба отримати експериментально значення міжплощинної відстані - d_{hkl} зіставити з очікуваними табличними значеннями для кожної очікуваної фази.

Метод кількісного фазового аналізу заснований на тому, що кожна фаза дає певний набір дифракційних ліній. Інтенсивність ліній даної фази пропорційна вмісту фази в речовині.

Таким чином, кількісний фазовий аналіз пов'язаний з виміром інтенсивності інтерференцій. За допомогою дифрактометра вимірюється інтенсивність аналітичних ліній I_1, I_2, \dots, I_n (по одній для кожної фази) і складають систему рівнянь (n-рівнянь):

$$I_1 / I_2 = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{C_1}{C_2} \quad (2.1)$$

$$I_2 / I_3 = \frac{K_2}{K_3} \cdot \frac{C_2}{C_3} \quad (2.2)$$

$$I_{n-1} / I_n = \frac{K_{n-1}}{K_n} \cdot \frac{C_{n-1}}{C_n} \quad (2.3)$$

$$\sum_1^n C_i = 1 \quad (2.4)$$

C_i – масова доля фаз.

Відсоткову частку фаз у сплавах, що досліджуються знаходили за допомогою програми, написаної в Excel. Коефіцієнт K_i визначають зйомкою сумішей з відомим вмістом фаз. Всі розрахунки проводили при зіставленні з еталонами. Найбільш вірогідними фазами в покриттях на алюмінієвих сплавах є $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, за еталон були взяті зразки зі 100% вмістом цих фаз. Вирішуючи спільно n рівнянь, знаходять зміст усіх фаз. Точність фазового аналізу при застосуванні іонізаційної реєстрації становить 1-3 %.

2.3.4 Методика прецизійного визначення періодів решітки фаз

Однією з найважливіших характеристик речовини є його період кристалічної решітки. Періоди решітки речовини дозволяють визначити склад і тип твердого розчину, наявність залишкових напруг, визначати коефіцієнти термічного розширення і вирішувати багато інших завдань.

Для досягнення максимальної точності у визначенні періодів решітки необхідно: використовувати дифракційні лінії, що лежать в прецизійній області кутів Вульфа-Брегга; застосовувати точну експериментальну техніку для зменшення похибок вимірювань.

Після диференціювання формули Вульфа-Брегга отримаємо:

$$|\Delta d/d| = \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta, \quad (2.5)$$

тобто відносна похибка у визначенні межпоскоствним відстані $|\Delta d/d|$ зменшується зі збільшенням кута дифракції θ . Область кутів $\theta > 70^\circ$ називають прецизійною. Збільшення точності досягається зменшенням випадкових похибок вимірювань кута θ .

2.3.5 Методика визначення макронапружено-деформованого стану

При однорідній пружній деформації сферичний елемент обсягу ізотропного тіла деформується в еліпсоїд (рис. 2.5).

Звертаючись до сферичної системі координат, можна отримати вираз для деформації в будь-якому довільно обраному напрямку:

$$\varepsilon_{\psi, \varphi} = \varepsilon_1 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi + \varepsilon_2 \sin^2 \psi \sin^2 \varphi + \varepsilon_3 \cos^2 \psi \quad (2.6)$$

де ψ – кут, становлячий цим напрямком з нормаллю до поверхні, а φ – азимутальний кут, відлічуваний в площині досліджуваної ділянки виробу від деякого довільного напрямку.

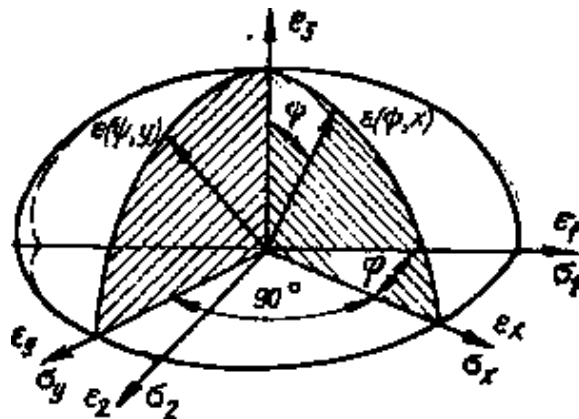


Рисунок 2.5– Еліпсоїд деформації

У переважній більшості випадків визначення напружень рентгенівським методом може бути прийнята гіпотеза про наявність в досліджуваній області об'єкта плоского напруженого стану з головними напруженнями σ_1 і σ_2 , які лежать в площині поверхні виробу. При відсутності значних градієнтів макронапружень в поверхневому шарі, товщина якого дорівнює ефективній глибини проникнення рентгенівських променів зазвичай кілька десятків

мікрометрів, напружений стан можна вважати однорідним. Третє головне напруга σ_3 перпендикулярно поверхні і дорівнює нулю, якщо поверхня вільна від дії зовнішніх зусиль.

Тоді можна записати:

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \frac{1}{E} [\sigma_1 - \mu\sigma_2], \\ \varepsilon_2 = \frac{1}{E} [\sigma_2 - \mu\sigma_1], \\ \varepsilon_3 = -\frac{\mu}{E} [\sigma_1 + \sigma_2]. \end{cases} \quad (2.7)$$

Де $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ – головні деформації;

E – модуль Юнга; μ - коефіцієнт Пуассона

Підставляючи в (2.6) значення з (2.7), отримаємо:

$$\varepsilon_{\psi,\phi} = \frac{1+\mu}{E} \sigma_x \sin^2 \psi - \frac{\mu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2), \quad (2.8)$$

де σ_x – нормальна напруга в площині зразка.

Ця формула, що характеризує деформацію деякого елементарного об'єму в напрямку, який визначається сферичними координатами ψ и ϕ , є основним рівнянням для вимірювання напруженого стану за допомогою рентгенівських променів [124].

Субструктурні властивості покриттів (розмір кристалітів і рівень мікродеформації) визначалися методом апроксимації [122].

2.3.6 Методика визначення пористості МДО-покриття

Загальна пористість анодних оксидних плівок визначається обсягами пустот, займаних мікропорами, мікро- і макротріщинами і макропустотами. Оцінка пористості проводилася за методикою контролю маслоємності покриттів відповідно до ГОСТ 9.302-88 [125]. Метод заснований на визначенні кількості масла, адсорбованого покриттям. При випробуваннях застосовували масло з кінематичною в'язкістю $(2,5-3,5) \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ при температурі $t = 25^\circ \text{ С}$. Зразок з покриттям зважують, потім занурюють на 20 хв в нагріте до

температури 130 ° С авіаційне масло і витримують в ньому до температури $t = 20 \pm 5$ ° С. Потім зразок витягується, після стікання масла поверхню зразка насухо витирають фільтрувальним папером і повторно зважують. За величиною поглиненого масла оцінювалася пористість покриття, тобто за масою масла, що міститься в порах, визначають їх обсяг:

$$\beta = \frac{m \times 10^6}{\rho \times h \times s}, \quad (2.9)$$

де β - відношення обсягу пористої частини плівки до загального обсягу плівки, %; m - маса масла, адсорбованого порами плівки, г; h - товщина плівки, мкм; ρ - щільність масла, г / см³; s - площа поверхні зразка, яка покрита плівкою, см².

2. 3.7 Вимірювання мікротвердості

Вимірювання мікротвердості покриттів проводили при кімнатній температурі на приладі ПМТ-3 за стандартною методикою [126] з використанням алмазного індентора у формі чотиригранної піраміди з кутами при вершині між протилежними гранями 136°. Перед початком проведення вимірювань для юстування мікротвердомеру використовувались свіжі сколи монокристалів NaCl.

Залежно від товщини покриттів використовували навантаження від 0,098 Н (10 г) до 1,96 Н (200 г).

Визначення величини мікротвердості полягає у вимірюванні діагоналей відбитка, отриманого в результаті заглиблення в поверхню з певним навантаженням алмазного індентора і перерахунку отриманого результату в значення мікротвердості за спеціальними таблицями або за формулою:

$$HV = 1854 \cdot P / d^2 \quad (\text{кгс/мм}^2) \quad (2.10)$$

де P - навантаження, г;

d - середня довжина діагоналі, мкм.

2.3.8 Трибологічні випробування

Випробування проводились на машині СМЦ – 2, яка використовується для вивчення процесів тертя та зносу, антифрикційних властивостей матеріалів [127]. Принцип роботи машини полягає у тому, що зразки отримують відносне переміщення при заданому навантаженні. При цьому вимірюється момент тертя. Машина не забезпечує безпосереднє вимірювання зносу в процесі дослідження.

Машина СМЦ - 2 дозволяє проводити дослідження наступних пар тертя:

- диск по диску;
- вал - втулка;
- диск - колодка.

У роботі дослідження проводилися за схемою диск - колодка. Антифрикційні характеристики покриттів оцінювали по зміні коефіцієнту тертя при ступінчатому навантаженні.

Зносостійкість покриттів визначалась методом штучних баз [128]

2.3.9 Випробування на корозійну стійкість

У цьому дослідженні для визначення захисних властивостей покриттів на алюмінієвому сплаві застосовувався метод краплі відповідно до ГОСТ 9.302-88 [125]. На поверхню покриття наноситься 2-3 краплі водного розчину, приготованого на дистильованій воді: соляна кислота (HCl), щільність $\rho = 1,19 \text{ г / см}^3$, концентрація 250 г / дм^3 і калій діохромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), концентрація 30 г / дм^3 . Сутність крапельної проби полягає в тому, що розчин взаємодіє з покриттям, проникаючи одночасно через його пори. При безпосередньому контакті реактиву з алюмінієм останній витісняє водень з соляної кислоти, який відновлює Cr^{+6} до Cr^{+3} , в результаті чого забарвлення реактиву змінюється з помаранчевої на зелену. Час, що минув від нанесення краплі реактиву до її позеленіння, характеризує захисні властивості покриття. Згідно з вимогами ГОСТ,

якщо покриття витримує 30 хвилин впливу розчину без зміни кольору, то захисні властивості його вважаються задовільними.

Захисні властивості покриттів на магнієвих сплавах оцінювалися крапельним методом. Реактивом служив розчин NaCl, який містить фенофталеїн. Суть методу полягає в тому, що іони магнію, що перейшли в розчин після нанесення краплі на випробовувану поверхню, випробовує лужну реакцію. При цьому відбувається фарбування розчину в рожевий колір. Час з моменту нанесення краплі на випробовувану поверхню до появи рожевого забарвлення характеризує захисні властивості покриття. Існують нормативи для оцінки якості захисної плівки, згідно яким для магнієвих сплавів покриття вважається захисним, якщо час до появи рожевого забарвлення краплі перевищує 60 секунд.

2.3.10 Методика визначення електричної міцності

Пробивну напругу оксиду оцінюють за мінімальною електричною напругою, достатньою для електричного пробою шару діелектрика. У даній роботі дослідження проводилися на пробивній установці АМІ - 60 при змінному струмі (частота 50 Гц).

Пробивну напругу вимірюють не раніше ніж через годину після одержання покриття. Зразки перед вимірами мають бути знежирені. Проводять місцеве видалення покриття і один з електродів поміщують на метал, а інший на оксид. Потім фіксують значення напруги при якій з'явилась іскра. Значення навантаження на вимірювальні електроди не повинно перевищувати 0,7Н. Рекомендована швидкість зростання напруги при вимірюваннях не повинна перевищувати 25В/с. Виміри проводять при $t^{\circ}=18-30^{\circ}\text{C}$ і відносній вологості 45-75 %.

2.3.11 Випробування на каталітичні властивості проводилось на кафедрі «Інтегрованих технологій, процесів і апаратів» НТУ «ХПІ», м. Харків.

Для проведення експериментальних досліджень елементи носіїв каталізаторів, що містять каталітично активний елемент, поміщають в спеціальні контейнери, до яких подається підігріта суміш досліджуваних газів. Перетворений на каталізаторах газ надходить в випускний теплоізоляційний колектор і далі на газоаналізатор для проведення аналізів. У контейнерах розміщуються керамічні носії з активним елементом, оформлені у вигляді високопористих матеріалів, виконаних з гофрованої фольги різного профілю з МДО покриттям на алюмінієвих та титанових сплавах.

2.3.12. Визначення хімічного складу

Концентрацію елементів визначали по вторинним (флуоресцентним) спектрам випромінювання (рентгенофлуорисцентний аналіз - РФА) на спектрометрі СПРУТ (Україна, Держстандарт України № В703-96). В якості первинного збуджуючого випромінювання використовувалося випромінювання рентгенівської трубки прострільного типу з Ag-анодом при прискорючій напрузі 42 кВ.

Висновки до розділу 2:

1. Робота присвячена розвитку та застосуванню наукових та технологічних принципів формування багатофункціональних покриттів на вентільних металах методом мікродугового оксидування.

2. Методологія досліджень включає як експериментальні, так і теоретичні дослідження. Методика експериментальних досліджень базується на використанні сучасних методів і обладнання для проведення аналізу фазово-структурного стану, дослідження фізико-механічних властивостей МДО-покриттів. Теоретичні дослідження проводяться стосовно вивчення механізму основного перетворення в алюмінієвих сплавах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при різних умовах легування та отримання.

3. Наведено відомості про технологію мікродугового оксидування, а саме, схема установки, яка дозволяє проводити формування покриттів в

анодно-катодному режимі і має блок живлення конденсаторного типу потужністю до 40 кВт (густина струму 5 – 50 А/дм², тривалість процесу – до 3 годин).

4. Наведені складові електролітів (розчини в дистильованій воді):

- для алюмінієвих сплавів – їдкий калій КОН та рідке скло Na₂SiO₃;
- для магнієвих сплавів – їдкий калій КОН, рідке скло Na₂SiO₃ та алюмінат натрію NaAlO₂;

- для титанових сплавів – їдкий калій КОН, рідке скло Na₂SiO₃, алюмінат натрію NaAlO₂, гексаметафосфат натрію (NaPO₃)₆, перекис водню H₂O₂ та фторид натрію NaF;

5. Вибір досліджених сплавів було здійснено з позиції різноманітних хімічних складів, що за вмістом основних елементів охоплюють широкий клас матеріалів:

- алюмінієві сплави: чистий алюміній і низьколеговані – А99, АД1, АВ; сплави деформівні – АМг3, АМг6, Д16, АК4, АК6, В95; ливарні – АЛ2, АЛ25, АЛ9;

- магнієвий сплав – МА5;

- титанові сплави – ВТ3-1, ПТ-3В.

6. Наведені методи експериментальних досліджень, що були використані для досягнення мети у роботі – це стандартні методи оптичної та скануючої електронної мікроскопії, рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного аналізу, визначення мікротвердості і пористості, корозійної стійкості, товщини, електричної міцності, трибологічних, електрохімічних та каталітичних властивостей.

7. Складність трактувань отриманих закономірностей впливу кожного з елементів легування для багатокomпонентних алюмінієвих сплавів було вирішено завдяки виготовленню серії модельних сплавів зі зміним вмістом в кожному з них тільки одного елемента легування. Для цього в порівняльних режимах мікродугового оброблення зазнавав технічно чистий алюміній і алюміній легований (від 1 до 10 мас. %): міддю, цинком і ванадієм.

РОЗДІЛ 3

ФОРМУВАННЯ МІКРОДУГОВИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА АЛЮМІНІЇ ТА АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВАХ

Алюмінієві сплави широко застосовуються в різних галузях промисловості. Їх широко використовують для виготовлення різних деталей і елементів конструкцій коли ведучу роль має мала вага, висока пластичність, корозійна тривкість, гарна зварюваність. До особливостей алюмінієвих сплавів, які деформуються, відноситься високий рівень їх легування атомами Cu, Mg, Mn, Zn.

Особливістю цих легуючих елементів є їх якісна відмінність при утворенні оксидних фаз: так, наприклад, Mg – має відносно високий виграш енергії при утворенні оксидних фаз на його основі, у той час як Cu має низьку оксидоутворювальну здатність. Ця відмінність особливо важлива при використанні методу мікродугового оксидування для зміцнення й підвищення корозійної стійкості таких алюмінієвих сплавів.

До цього тривалості підвищення властивостей таких сплавів відбувалося в більшості випадків завдяки варіюванню складу електроліту і змінюючи електричні режими оброблення. Однак через відсутність цілеспрямованих порівняльних досліджень за кінетикою росту покриттів на поверхні різних алюмінієвих сплавів та закономірностей утворення при цьому фазово-структурних станів та їх вплив на функціональні характеристики, виникає проблема тривалого емпіричного підбору оптимальних режимів мікродугового оксидування [129 - 130].

У цьому зв'язку науковою основою для оптимізації режимів модифікації поверхні, завдяки використанню мікродугового оксидування є метод структурної інженерії поверхні.

Метою даного розділу було встановлення закономірностей впливу технологічних умов електролізу на кінетику роста покриттів і можливості фазово-структурної інженерії для різних алюмінієвих сплавів.

Дослідження кінетики формування і структуроутворення МДО-покривтів дозволить визначити умови електролізу, що забезпечить створення покривтів з заданими властивостями.

3.1 Кінетика росту і фазово-структурний стан оксидних покривтів на алюмінії А99 та низьколегованих сплавах АД1 і АВ

Відпрацювання технології МДО при варіюванні і умов електролізу проводилось на чистому алюмінії А99 і на сплавах АД1 і АВ, в яких вміст легуючих елементів не перевищує 1% (табл. 3.1) .

Таблиця 3.1 – Хімічний склад в % досліджених сплавів (ГОСТ 4784-97)

Матеріал	Al	Cu	Mg	Fe	Si	Mn	Ti	Zn	Ga
A99	min 99,99	до 0,002	до 0,001	до 0,003	до 0,003	до 0,002	до 0,002	до 0,003	до 0,003
АД1	99,3	0,05	0,05	0,3	0,3	0,25	0,15	0,1	-
АВ	95,95- 98,8	0,1- 0,5	0,45- 0,9	0,5	0,5-1,2	0,15- 0,35	0,15	0,2	-

3.1.1 Алюміній А99

Алюміній А99 розглядається, як модельний матеріал, на якому вивчалися закономірності кінетики росту покривтя і формування фазово-структурного стану.

Практична реалізація мікроплазмового процесу завжди вимагає ретельного узгодження пари «метал – електроліт». Одним з самих широко розповсюджених електролітів, які використовуються для оброблення сплавів на основі Al став водний (1–7 г/л) розчин КОН.

Як показали дослідження, використання КОН в складі електроліту дозволяє здійснюватися процесу оксидування в мікродуговому режимі (рис. 3.1).



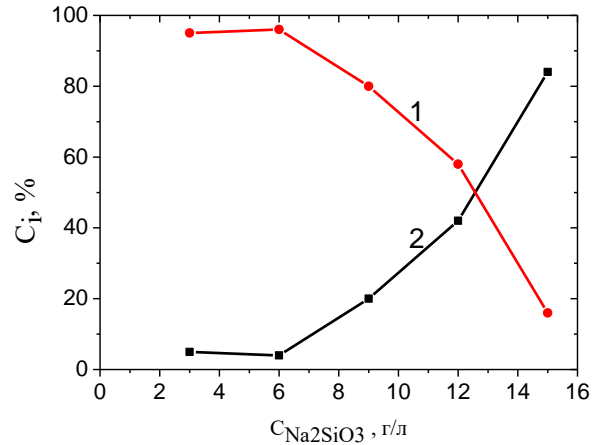
Рисунок 3.1 – Вид поверхневих мікророзрядів при окисдуванні алюмінію в мікродуговому режимі

Було встановлено, що використання лужного електроліту приводить до відносно невисокої швидкості росту товщини покриття, формуються покриття товщиною близько 20 – 30 мкм. Це відбувається через посилене розтравлення формованого покриття.

Для збільшення товщини модифікованого шару при мікроплазмовій обробці використовується додавання технічно рідкого скла (Na_2SiO_3) до складу електроліту.

Результати досліджень показали, що хоча додавання Na_2SiO_3 в електроліт і забезпечує значне збільшення товщини формованого покриття, однак супроводжується появою фази муліту $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ з відносно низькою твердістю (рис. 3.2).

Покриття, що утворюється на алюмінії в лужному і силікатному електролітах на початку процесу окисдування, являє собою кристалічний окис алюмінію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (див. рис. 3.2). У процесі нарощення товщини і збільшення потужності мікророзрядів відбувається взаємодія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з компонентами електроліту.

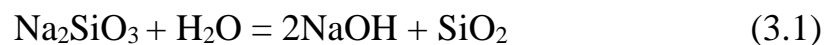


1 – γ - Al_2O_3 ; 2 – $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

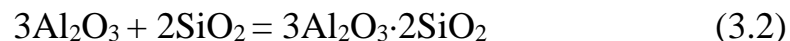
(KOH – 1 г/л, $j = 20$ А/дм², $\tau = 1$ год, товщина близько 40 мкм)

Рисунок 3.2 – Вплив вмісту рідкого скла Na_2SiO_3 на фазовий склад покриття на алюмінії А99

Очевидно, при розведенні рідкого скла водою відбувається гідроліз за реакцією:

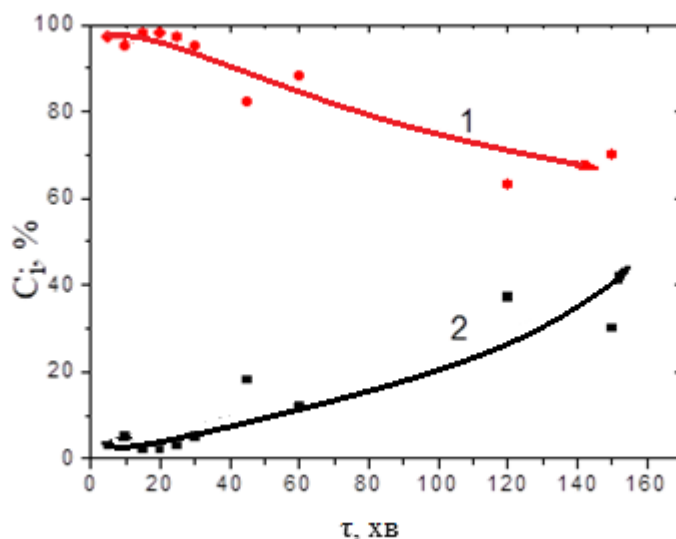


Взаємодія γ - Al_2O_3 з SiO_2 приводить до появи муліту:



Таким чином, у випадку оброблення алюмінію А99, наявність в електроліті рідкого скла (Na_2SiO_3) сприяє утворенню муліту, що є негативним чинником з погляду високих механічних властивостей покриття, так як твердість муліту складає $HV = 10000$ МПа.

Кінетика фазоутворення покриттів на А99 у лужно-силікатному електроліті наведена на рис. 3.3 (електроліт: KOH – 2 г/л, Na_2SiO_3 – 12 г/л, струм $j = 10$ А/дм²).



1 – γ - Al_2O_3 ; 2 – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Рисунок 3.3 – Кінетика утворення фаз покриття на алюмінії А99

Відсутність фази α - Al_2O_3 у покритті можна пояснити малою потужністю мікророзрядів, при якій не забезпечується температура поліморфного перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$.

Для підвищення потужності мікророзрядів при подальших дослідженнях була збільшена густина струму до 40–50 А/дм², а в складі електроліту частка Na_2SiO_3 складової була знижена в 2 рази (до 6 г/л); при цьому вмісті Na_2SiO_3 доля муліту в покритті мінімальна (рис. 3.2).

Таким чином, у якості базового електроліту, що дозволяє одержувати стійкий мікродуговий режим у процесі окислення був обраний комплексний лужно-силікатний електроліт складу $\text{KOH} - 1 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 6 \text{ г/л}$. У цьому електроліті луг забезпечує утворення діелектричної плівки на алюмінієвій основі, пробій якої дозволяє формуватися твердим модифікаціям оксиду алюмінію γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3 , а силікатна складова прискорює росту такого покриття, хоча при цьому стимулюється формування менш твердих і незносостійких фаз оксиду алюмінію.

Відзначимо, що покриття має двошарову будову (рис. 3.4): технологічний шар і робочий. Технологічний шар можна видалити шляхом зачистки на абразивному папері. Товщина технологічного шару – це 30 – 40 %

від загальної товщини покриття.

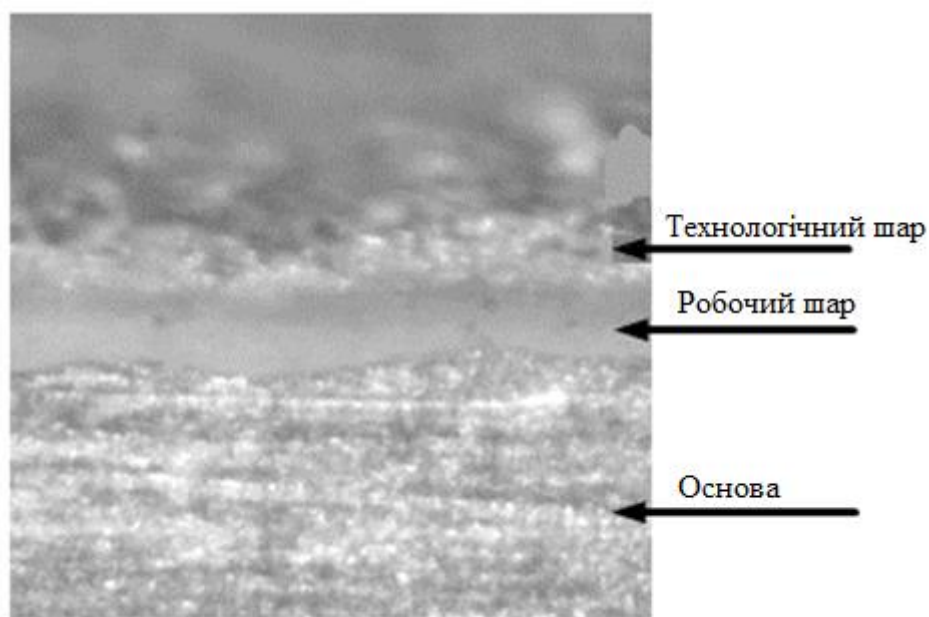


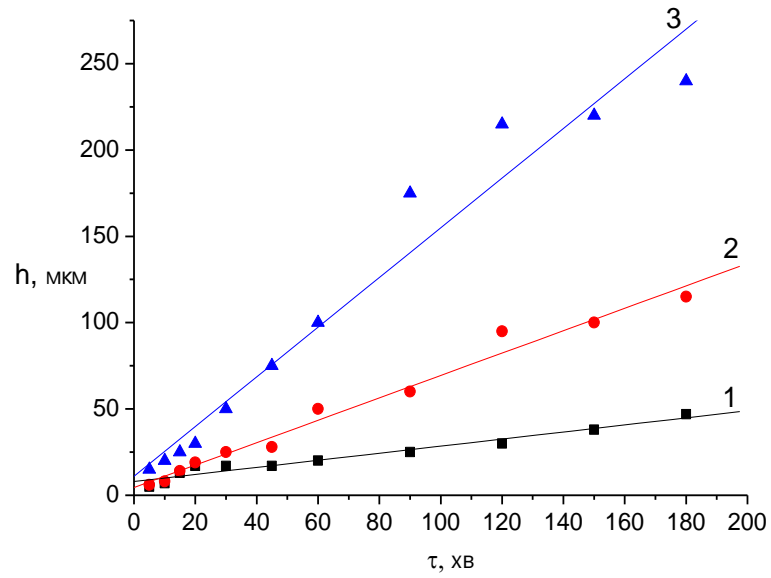
Рисунок 3.4 – МДО-покриття на алюмінії А99

У якості змінного технологічного параметра процесу була обрана густина струму при мікродуговому оксидуванні. Отримані залежності товщини покриттів від тривалості оксидування при різній густині струму представлено на рис. 3.5. Експериментально вимірювалася загальна товщина (без видалення технологічного шару) і робоча – після видалення технологічного шару.

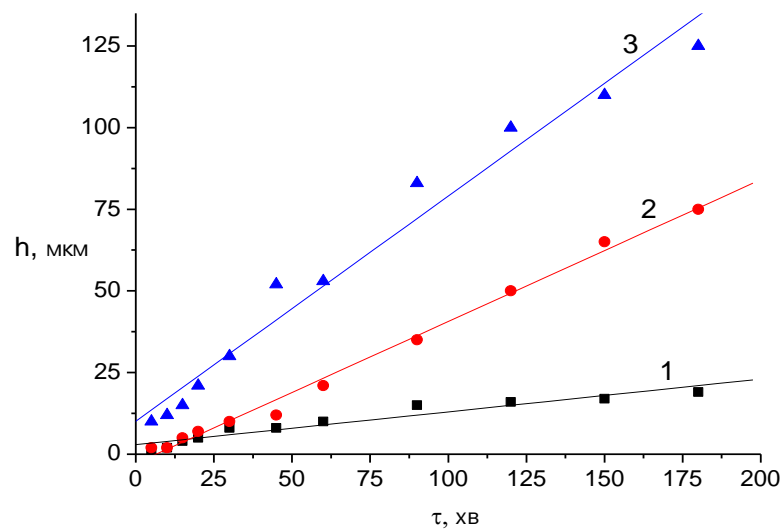
Лінійність залежності (рис. 3.5) свідчить про те, що товщина покриття буде визначатися кількістю минулої електрики (рис 3.6).

Основою фазово-структурної інженерії МДО-покриттів є залежності фазового складу від технологічних параметрів оксидування. У якості такого параметра використовувалася густина струму.

На рис. 3.7 наведений типовий рентгendifракційний спектр МДО-покриття на сплаві А99, отриманого при густині струму 50 А/дм². Видно, що в покритті формується три основні фази γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ і муліт (3Al₂O₃·2SiO₂).



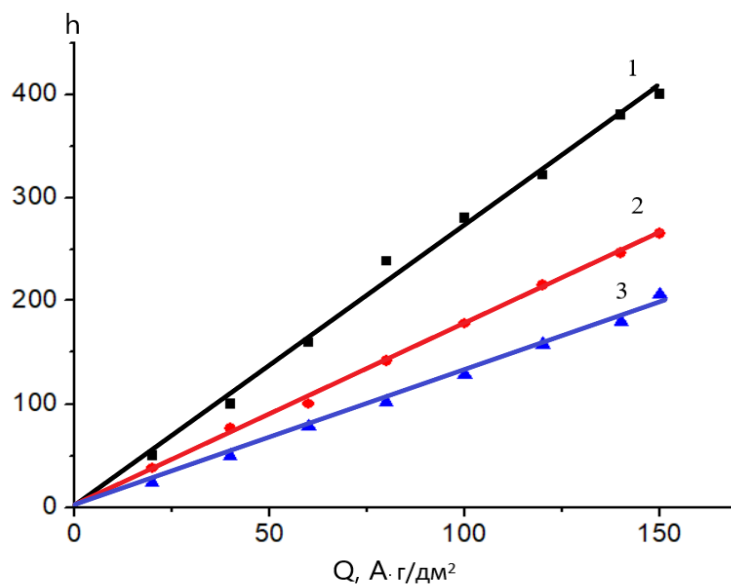
а)



б)

1 – густина струму 5 А/дм²; 2 – густина струму 20 А/дм²;
3 – густина струму 50 А/дм²

Рисунок 3.5 – Залежність загальної товщини покриття (а) і товщини робочого шару (б) від тривалості оброблення алюмінію А99 (електроліт КОН – 1 г/л + Na₂SiO₃ – 6 г/л)



1 – алюміній А99 (електроліт: 2 г/л КОН + 12 г/л Na₂SiO₃);

2 – алюміній А99 (електроліт: 1 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃);

3 – сплав АВ(електроліт: 1 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃)

Рисунок 3.6 – Залежність товщини покриття від кількості минулої електрики

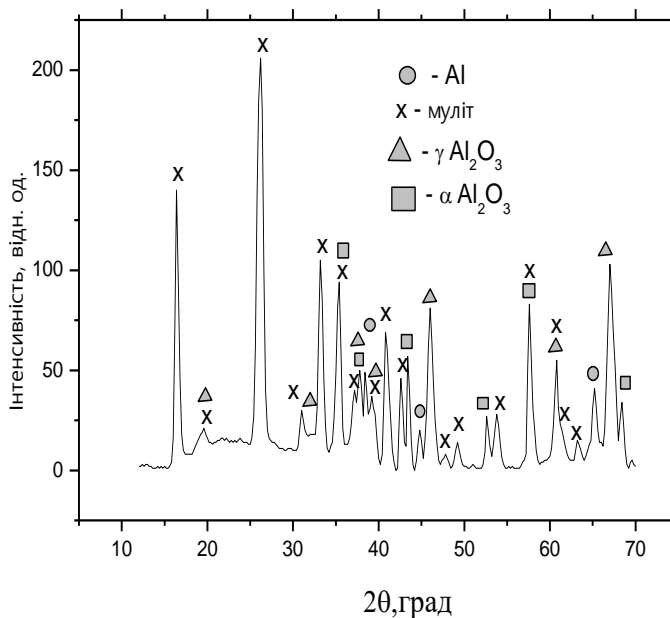


Рисунок 3.7 – Фрагмент дифракційного спектра МДО-покриття на алюмінії

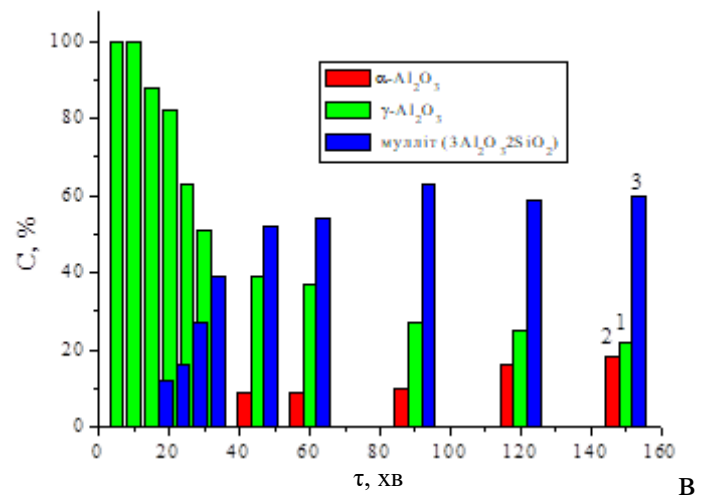
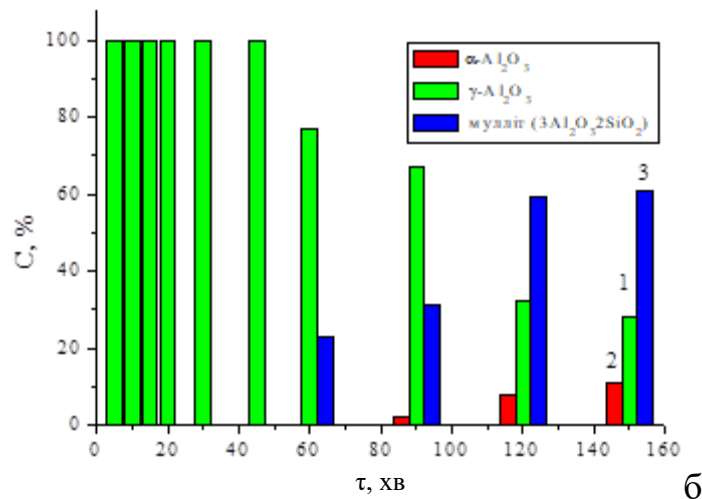
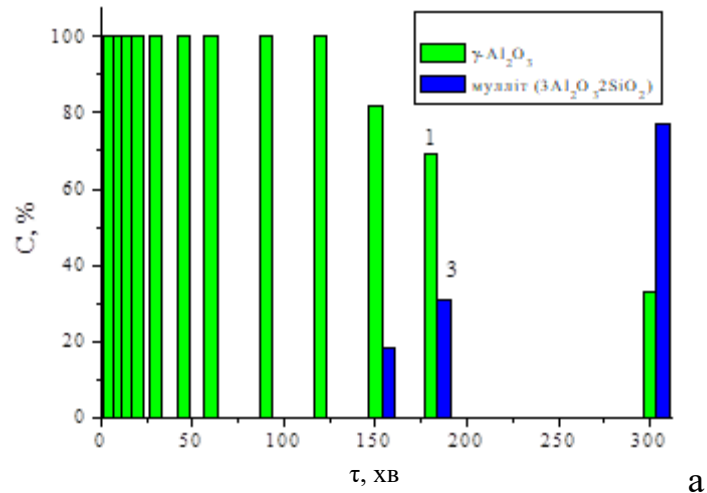
А99 при оксидуванні з щільністю струму 50 А/дм² протягом

90 хв (електроліт: 1 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃). Зйомка в К α – Cu

На рис. 3.8 наведені порівняльні гістограми розподілення фазового складу у формованих оксидних покриттях при різних тривалостях процесу для 3-х різних густин струму. Видно, що в покриттях, отриманих при густині струму 5 А/дм^2 (рис. 3.8, а) при малій тривалості процесу відбувається формування тільки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. При тривалості процесу, яка перевищує 150 хв, покриття стають двофазними в результаті формування в якості другої фази – муліту.

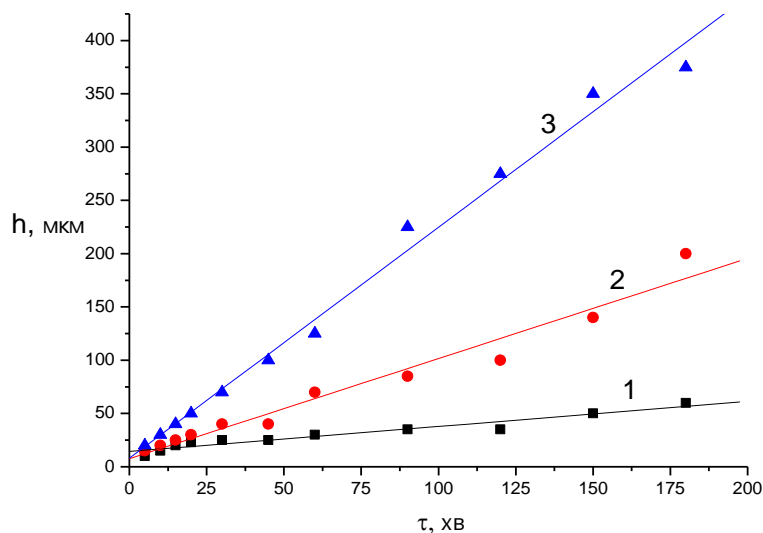
Збільшення густини струму до 20 А/дм^2 (рис. 3.8, б) не приводить до якісної зміни фазового складу при малих тривалостях оксидування – покриття залишається однофазним ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Однак при більш тривалому процесі оксидування відбувається формування спочатку 2-х фазного стану (при тривалості оксидування 60 хв) у результаті появи в якості другої фази – муліту, а при тривалості більш 90 хв відбувається формування 3-х фазного стану – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Причому зі збільшенням тривалості оксидування відбувається збільшення $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ складової (рис. 3.8, б). При густині струму 50 А/дм^2 (рис. 3.8, в) уже починаючи з 20 перших хвилин процесу оксидування з'являється 2-х фазний стан з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліту. Формування 3-х фазного стану ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ фаз) відбувається вже починаючи від тривалості процесу 45 хв з переважним утворенням мулітної фази в покритті.

Для порівняльних досліджень був використаний електроліт з подвоєним вмістом складових (складу $\text{KOH} - 2 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 12 \text{ г/л}$). На рис. 3.9 наведені графіки залежності товщини покриттів від тривалості оксидування в електроліті $\text{KOH} - 2 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 12 \text{ г/л}$ для різної густини струму. Видно, що збільшення вмісту лужно-силікатних компонентів у розчині без зміни їх співвідношення приводить до збільшення швидкості росту товщини покриття (рис. 3.6, пряма 2).

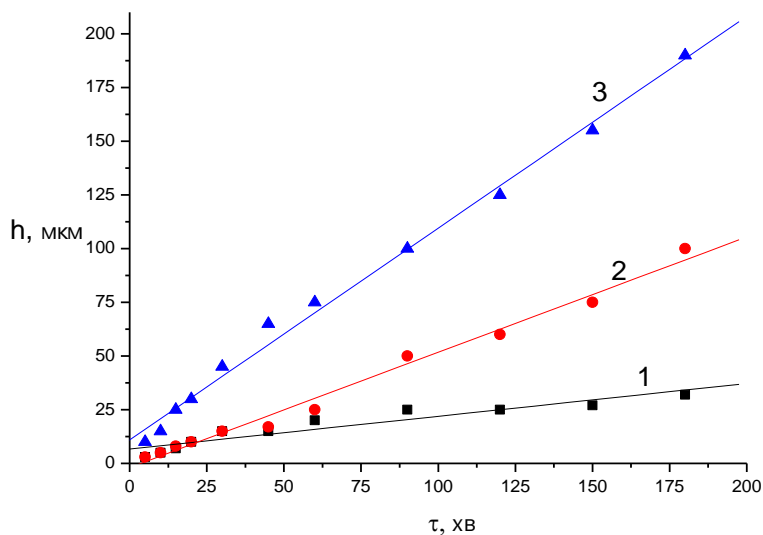


а – 5 А/дм²; б – 20 А/дм²; в – 50 А/дм²; 1 – γ-Al₂O₃; 2 – α-Al₂O₃;
3 – муліт (3Al₂O₃·2SiO₂)

Рисунок 3.8 – Залежність фазового складу від тривалості окисдування (електроліт: КОН – 1 г/л+Na₂SiO₃ – 6 г/л) при різній густині струму



а



б

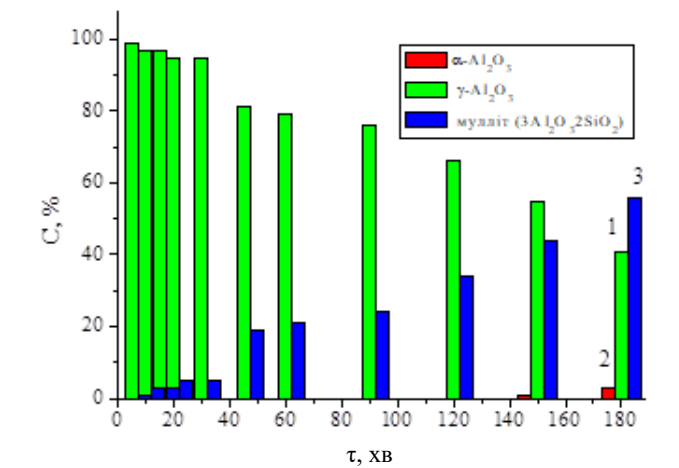
1 – густина струму 5 А/дм²; 2 – 20 А/дм²; 3 – 50 А/дм²

Рисунок 3.9 – Залежність загальної товщини покриття (а)

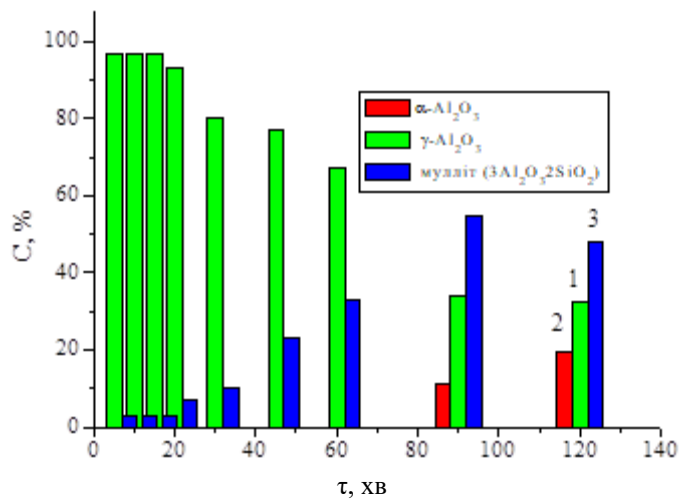
і товщини робочого шару (б) від тривалості оброблення алюмінію А99

(електроліт: КОН – 2 г/л + Na₂SiO₃ – 12 г/л)

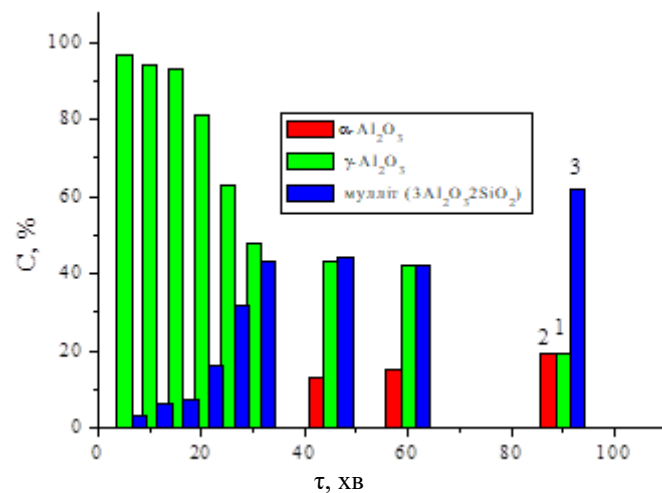
На рис. 3.10 наведені порівняльні гістограми фазового складу МДО-покриттів, отриманих у цьому електроліті при 3-х густинах струму. Видно, що при малій густині струму (5 А/дм²) вже з початку процесу в покритті відбувається формування двофазного стану з γ -Al₂O₃ і муліту (3Al₂O₃·2SiO₂).



а



б



в

а – 10 А/дм²; б – 30 А/дм²; в – 50 А/дм². 1 – γ-Al₂O₃; 2 – α-Al₂O₃;
3 – муліт (3Al₂O₃·2SiO₂)

Рисунок 3.10 – Залежність фазового складу покриття на А99 від тривалості оксидування

(електроліт: КОН – 2 г/л + Na₂SiO₃ – 12 г/л) при різній густині струму

При цьому зі збільшенням тривалості процесу мікродугового оксидування відбувається переважне формування мулітної складової, а при тривалості більш 150 хв з'являються «сліди» (до 3 %) третьої фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Зі збільшенням густини струму до 20 і 50 А/дм² ефект утворення двофазного стану, починаючи від самих малих тривалостей процесу, зберігається (рис. 3.10, б і в). У цих випадках при тривалості 90 хв і більш (для густини струму 20 А/дм²) і 45 хв і більш (для густини струму 50 А/дм²) відбувається формування трифазного стану. При тривалості оксидування близько 100 хв у розчині із двократно збільшеним вмістом лужно-силікатної складової підвищення густини струму приводить до підвищення відносного вмісту мулітної складової.

Таким чином, використання при електролізі режимів з високою щільністю струму, як при відносно невеликому, так і при високому вмісті лужно-силікатної складової в розчині електроліту, приводить на чистому алюмінії до формування покриттів з підвищеним вмістом мулітної складової.

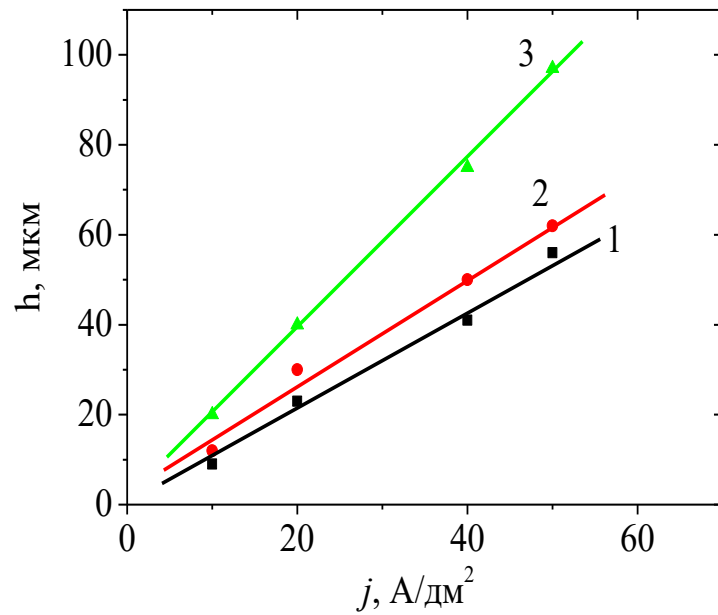
3.1.2 Сплав АД1

Сплав АД1 є гарним об'єктом для наступного типу модельних сплавів алюмінію – сплавів з малим вмістом Cu, Zn, Mn, Ti.

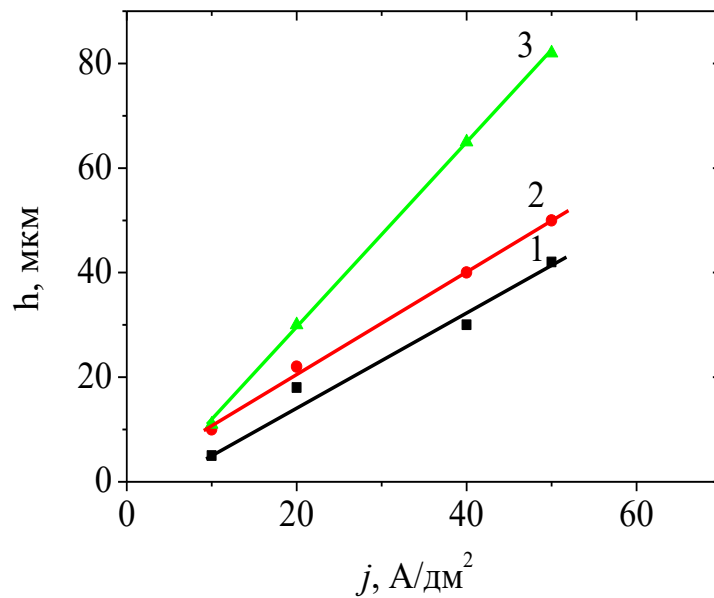
Для проведення порівняльних досліджень для цього типу алюмінієвого сплаву також був проведений аналіз впливу густини струму й складу електроліту на формування оксидних покриттів.

Експериментально було встановлено, що процес МДО на сплаві АД1 стійко протікає при кислотності $\text{pH} = 11\text{--}12$ і електроопорі електроліту $\rho = 130\text{--}300$ Ом·см., що відповідає електролітам зі складом $\text{KOH} - 1$ г/л + $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 3$ г/л; $\text{KOH} - 1$ г/л + $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 6$ г/л; $\text{KOH} - 2$ г/л + $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 12$ г/л.

Вивчення кінетики росту покриття показало, що спостерігається лінійна залежність товщини покриття від густини струму і тривалості оброблення для всіх типів використаних електролітів (рис. 3.11 і 3.12).



а



б

1 – електроліт КОН – 1 г/л + Na₂SiO₃ – 3 г/л; 2 – електроліт
 КОН – 1 г/л + Na₂SiO₃ – 6 г/л; 3 – електроліт КОН – 2 г/л + Na₂SiO₃ – 12 г/л

Рисунок 3.11 – Вплив густини струму на (а) загальну товщину і
 (б) робочу товщину покриттів на алюмінії АД1 (тривалість 30 хв)

Розрахункові значення зміни товщини покриттів на підставі даних рис.
 3.11 наведено в табл. 3.2. Як видно з таблиці збільшення вмісту активних
 компонентів у лужно-силікатному електроліті приводить до істотного
 підвищення швидкості росту покриття.

На рис. 3.12 наведена тимчасова залежність товщини покриття для різних складів електроліту. Результуючі дані по швидкості росту товщини наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.2 – Зміна швидкості формування товщини покриття від густини струму при 30 хв формування покриттів у різних електролітах

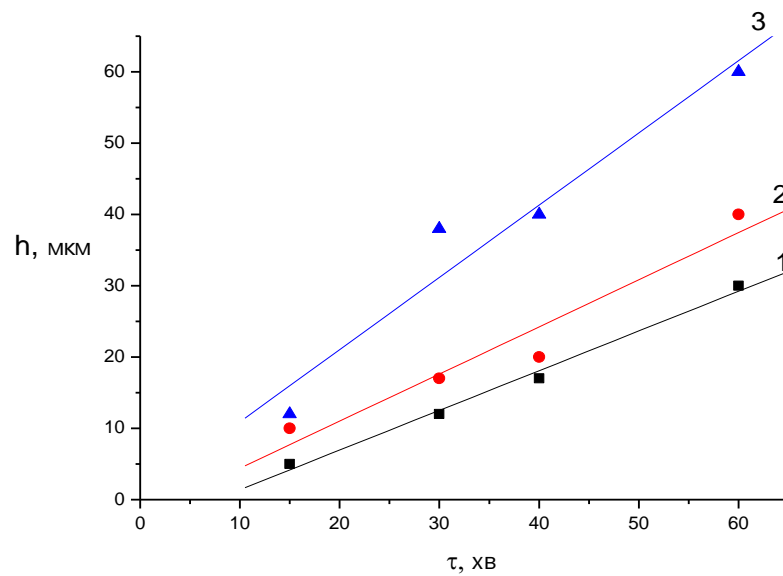
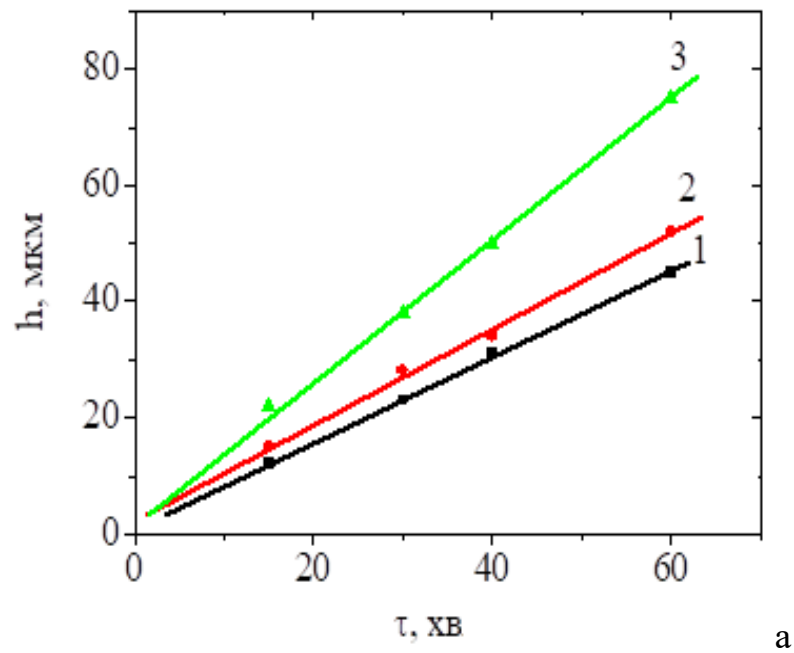
Електроліт V , мкм/А/дм ²	КОН – 1 г/л + Na ₂ SiO ₃ – 3 г/л	КОН – 1 г/л + Na ₂ SiO ₃ – 6 г/л	КОН – 2 г/л + Na ₂ SiO ₃ – 12 г/л
$V_{\text{заг}}$	1,17	1,25	1,92
$V_{\text{баз}}$	0,93	1,00	1,78

Таблиця 3.3 – Швидкість формування товщини покриття при густині струму 20 А/дм² у різних електролітах

Електроліт V , мкм/хв	КОН – 1 г/л + Na ₂ SiO ₃ – 3 г/л	КОН – 1 г/л + Na ₂ SiO ₃ – 6 г/л	КОН – 2 г/л + Na ₂ SiO ₃ – 12 г/л
$V_{\text{заг}}$	0,73	0,82	1,17
$V_{\text{баз}}$	0,62	0,69	1,09

Порівняння даних табл. 3.3 з отриманими раніше результатами на сплаві А99 (рис. 3.6) показують, що присутність у сплаві Cu, Zn, Mn і Ti викликає значне зменшення швидкості росту покриття. У найбільшій мірі це відноситься до базового шару, де швидкість росту зменшується майже в 1,5 рази.

Наявність такої різної кінетики росту повинно бути пов'язано з фазовим складом покриття.



б

1 – електроліт КОН – 1 г/л + Na₂SiO₃ – 3 г/л; 2 – електроліт КОН – 1 г/л+Na₂SiO₃ – 6 г/л; 3 – електроліт КОН–2 г/л + Na₂SiO₃ – 12 г/л
 Рисунок 3.12 – Залежність товщини покриття від тривалості оброблення алюмінію АД1 (густина струму 20 А/дм²)

Рентгенівський фазовий аналіз показав, що покриття на сплаві АД1 має кристалічну будову, основною фазою є γ - Al_2O_3 (рис. 3.14 і 3.15). При збільшенні концентрації Na_2SiO_3 складової в електроліті, у покритті підвищується вміст – кристалічної фази муліту.

3.1.3 Сплав АВ

Сплав АВ відноситься до системи алюмінієвих сплавів Al-Si-Mg (табл. 3.1) і знайшов широке застосування для виготовлення труб різного діаметра, а також для виготовлення лопаток гвинтокрилів, штампованих і кованих деталей складної конфігурації. У цьому зв'язку створення поверхнево зміцнених корозійностійких покриттів на виробках із цього сплаву є важливою проблемою інтенсифікації функціональних властивостей.

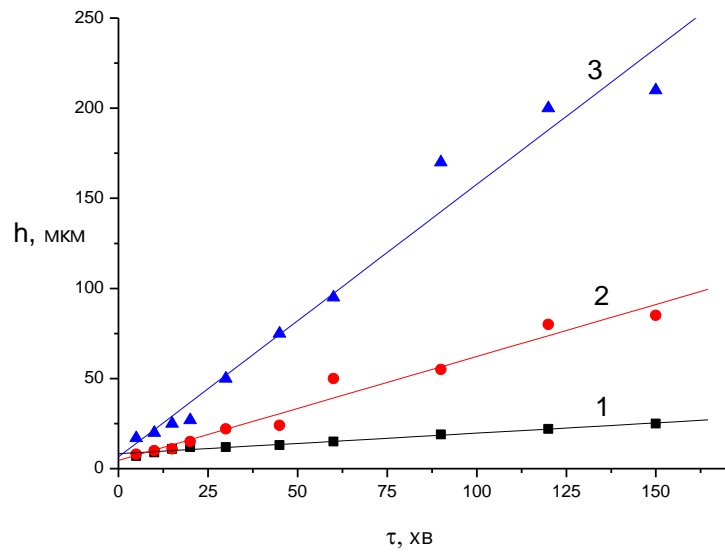
Слід також зазначити, що цей сплав також можна віднести до низьколегованих сплавів алюмінію, однак з іншим складом легуючих елементів порівняно зі сплавом АД1 і більш високим рівнем легування за основними елементами (близько 1 % у сплаві АВ порівняно з менш 0,1 % у сплаві АД1).

Як і для попередніх досліджень, першою характеристикою для дослідження і аналізу при мікродуговому оксидуванні є товщина формованих покриттів та її залежність від основних технологічних параметрів електролізу (тривалість процесу, густина струму і склад електроліту).

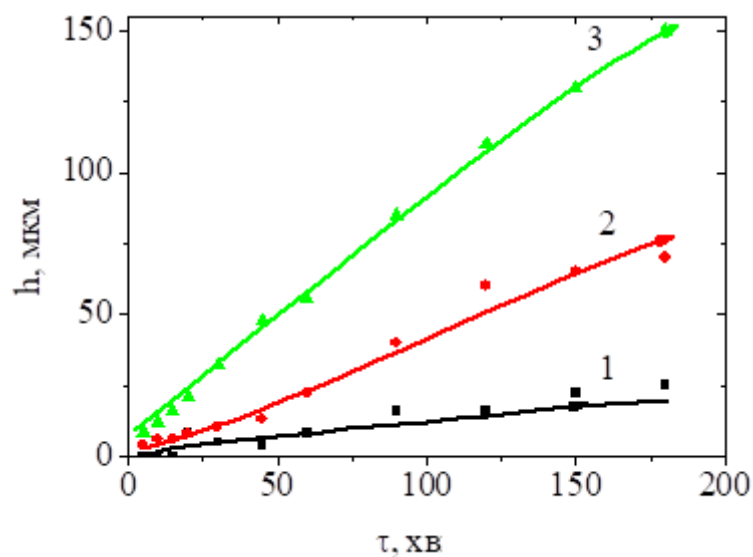
Залежності товщини МДО-покриттів від тривалості процесу мають практично лінійний вид. Кінетичні параметри швидкості росту покриття від густини струму на зразку для наочності зручно представити у вигляді графіків для загальної швидкості росту і швидкості росту робочого шару.

На рис. 3.13 представлені залежності загальної товщини формованого в електроліті складу $\text{KOH} - 1 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 6 \text{ г/л}$ на сплаві АВ покриття (рис. 3.13, а) і товщини робочого шару (рис. 3.13, б) від тривалості оксидування при різній густині струму. Видно, що виявлені тенденції збільшення швидкості росту товщини з підвищенням густини струму проявляються й при

оксидуванні сплаву АВ (рис. 3.14).



а)



б)

1 – густина струму 5 А/дм²; 2 – густина струму 20 А/дм²;
3 – густина струму 50 А/дм²

Рисунок 3.13 – Залежність загальної товщини покриття (а)

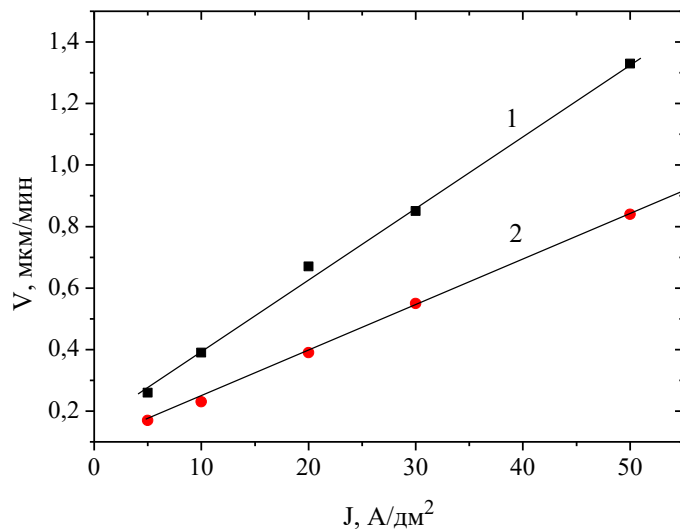
і товщини робочого шару (б) від тривалості оброблення сплаву алюмінію АВ
(електроліт: КОН – 1 г/л + Na₂SiO₃ – 6 г/л)

У табл. 3.4 наведені значення кінетичних параметрів росту для загального шару покриттів на сплавах АД1 і АВ в порівнянні о із результатами оксидування алюмінію А99. Результати показують, що швидкість росту при

легуванні зменшується.

Таблиця 3.4 – Швидкість формування загальної товщини покриття в електроліті КОН – 1 г/л + Na₂SiO₃ – 6 г/л при різній густині струму

Матеріал \ j, А/дм ²	5	20	50
А99	0,33	0,95	1,63
АД1	0,28	0,82	1,40
АВ	0,25	0,62	1,24



1 – загальна товщина покриття, 2 – робоча товщина

Рисунок 3.14– Залежність швидкості росту товщини МДО-покриття від густини струму

Однією з причин виявленого зменшення швидкості росту товщини покриття при легуванні, навіть при відносно малому процентному вмісті легуючих компонентів, може бути відмінність у фазово-структурному стані покриттів, який формується на легуваних сплавах.

Тому для покриттів, отриманих при різній густині струму в електроліті

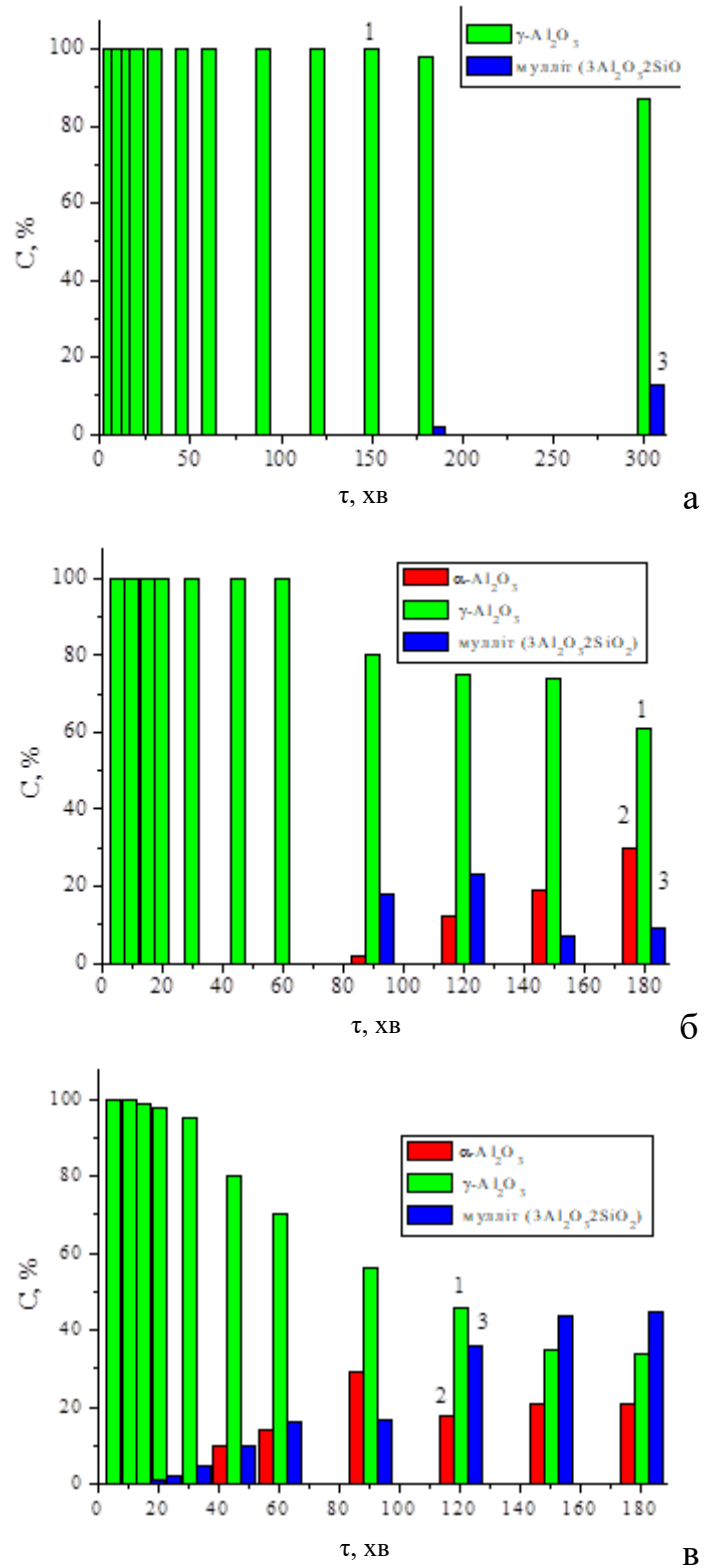
розчину КОН – 1 г/л + Na₂SiO₃ – 6 г/л, був проведений рентгенофазовий аналіз стану покриттів. На рис. 3.15 представлені результати такого дослідження.

Видно, що фазовий склад покриттів сформованих при густині струму 5 А/дм² практично до найбільших товщин складається з однофазної модифікації оксиду алюмінію – γ -Al₂O₃ (рис. 3.15, а). Таким чином, порівняно з аналогічними режимами оброблення чистого алюмінію (рис. 3.8) легування приводить до зменшення вмісту мулітної складової в оксидному покритті сформованому при низькій густині струму.

При більшій густині струму при тривалості більш 90 хв формується трифазний стан покриття (рис. 3.15, б) з γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ і муліту (3Al₂O₃·2SiO₂), однак мулітної складової і в цьому випадку значно менше, ніж при оксидуванні алюмінію А99 (рис. 3.8, б).

Аналогічний трифазний стан (але при порівняно меншій тривалості оксидування 40 хв і менш) проявляється в МДО-покритті на сплаві АВ при його оксидуванні з найбільшою щільністю струму 50 А/дм² (рис. 3.15, в). Однак і в цьому випадку питома частина мулітної складової суттєво нижче, чим у покритті отриманому при оксидуванні в аналогічних умовах алюмінію А99 (рис. 3.8).

Таким чином, у якості загальної закономірності впливу легувальних елементів на фазовий склад оксидних покриттів, можна відзначити відносне зменшення при цьому мулітної складової для всіх густин струму у формування покриттів. У зв'язку із цим, при малій густині струму в легованих сплавах АВ підвищується питомих вміст фази γ -Al₂O₃ (аж до практично 100 %), а в покриттях сформованих при більшій густині струму зменшення питомого вмісту мулітної складової супроводжується збільшенням вмісту найбільш твердої поліморфної модифікації оксиду алюмінію – фази α -Al₂O₃ (корунду).



а – 5 A/dm^2 ; б – 20 A/dm^2 ; в – 50 A/dm^2 . 1 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
3 – муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

Рисунок 3.15 – Залежність фазового складу від тривалості оксидування в електроліті $\text{KOH} - 1 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 6 \text{ г/л}$ при різній густині струму

Отримані результати свідчать про можливість створення умов при окисдуванні алюмінієвих сплавів для формування покриттів заданої товщини і заданим фазовим складом.

З'ясовано, основні параметри умов електролізу які здійснюють суттєвий вплив на кінетику формування покриттів – це склад електроліту, густина струму та тривалість обробки.

3.2 МДО-покриття на деформівних алюмінієвих сплавах

3.2.1 Сплав АМг3 і АМг6

Сплави цього типу відносяться до алюмінієвих сплавів середньої міцності (питома міцність 200–340 МПа). За рахунок щодо великого вмісту легкого магнію сплави цього класу мають відносно малу масу. Причому зі збільшенням вмісту магнію в складі збільшується твердість такого сплаву й зменшується їх пластичність.

Елементний склад сплавів АМг3 і АМг6 наведено у табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Хімічний склад в % сплавів АМг3 і АМг6 (ГОСТ 4784-97)

Сплав	Al	Mg	Fe	Si	Mn	Cr	Ti	Cu	Zn	Be
АМг3	93,8–	3,2–	до	0,5 –	0,3–	до	до	до	до	–
	96,0	3,8	0,5	0,8	0,6	0,05	0,1	0,1	0,2	
АМг6	91,1–	5,8–	до	до	0,5 –		0,02 –	до	до	0,002–
	93,68	6,8	0,4	0,4	0,8	–	0,1	0,1	0,2	0,005

Як видно з табл. 3.5 основна відмінність елементного складу сплавів полягає в різному вмісті магнію: близько 3,5 % у сплаві АМг3 і близько 6,3 % у сплаві АМг6.

Основне застосування сплави цього типу знайшли в цей час для заміни сталевих деталей у залізничних конструкціях, для виготовлення кузовів і обшивки в автомобільній промисловості, а через високу теплопровідність (в

3–4 рази вище сталі) застосовуються для виготовлення таких теплонавантажених деталей, як голівки й блоки циліндрів. Особливістю застосування сплавів АМгб, як таких що мають більшу міцність, є елементи конструкцій літальних апаратів; сплави типу АМгЗ застосовуються для бензо- і мастилопроводів.

Ці області застосування, через вимоги що постійно підвищуються до експлуатаційних характеристик, вимагають підвищення властивостей базових сплавів. Багато в чому таке підвищення може бути досягнуте оксидуванням поверхні мікродуговим методом. Для встановлення наукових основ структурної інженерії була проведена робота по встановленню закономірностей впливу технологічних параметрів на умови росту оксидних покриттів, на їх фазово-структурний стан та на механічні властивості. У виді істотної відмінності за магнієвою складовою результати за кожною із систем були поділені на підчастини.

3.2.1.1 Можливості фазово-структурної інженерії та властивості мікродугових оксидних покриттів на сплаві АМгЗ

МДО-оброблення проводили на зразках які мали форму циліндрів діаметром 30 мм і висотою 10 мм.

Початкова густина струму дорівнювала 20 А/дм². Вибір такого значення густини струму обумовлено результатами попередніх досліджень [131]. Встановлено, що при низькій густині струму не забезпечуються високі експлуатаційні властивості покриттів у зв'язку зі зміною фазового складу і, як наслідок, недостатньо високою твердістю. При високій густині струму ($j > 25$ А/дм²) погіршується якість покриттів, з'являються кратери в структурі покриттів, так як при тривалості оксидування більше 60 хв – з'являються дугові розряди.

Тривалість оброблення варіювалася від 30 до 180 хв.

Процес мікродугового оксидування здійснювався в лужно-силікатному електроліті при початковій рН = 10–13 і $\rho = 100\text{--}350$ Ом·см. Електроліти, які

застосовуються для оптимізації технології нанесення покриттів на сплаві АМгЗ, наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Типи та характеристики електролітів, які використані для мікродугового оксидування

№ п/п	Склад електроліту, г/л		рН	ρ, Ом·см
	КОН	Na ₂ SiO ₃		
1	1	6	11,60	254
2	2	12	11,90	150
3	2	6	12,4	130

На рис. 3.16 наведена характерна структура МДО-покриття на сплаві АМгЗ. Виразна границя між основою та покриттям, відсутність пор і вкраплень та відшарувань свідчать про добру адгезію покриття з основою.

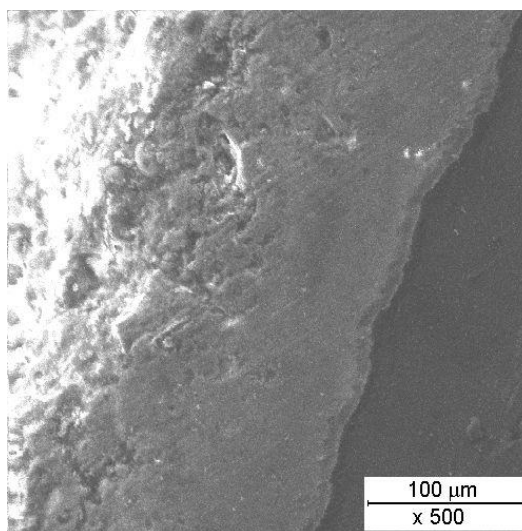


Рисунок 3.16 – Морфологія поперечного перерізу покриття, одержаного мікродуговим оксидуванням сплаву АМгЗ

Також з виду поперечного перерізу спостерігається характерна двошарова будова покриття. Основу зовнішнього (верхнього) шару, за даними рентгеноструктурного аналізу, складає кристалічна фаза, яка ідентифікується

як муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Внутрішні шари покриття дають при рентгенівському аналізі яскраво виражену кристалічну картину, яка відповідає фазам $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

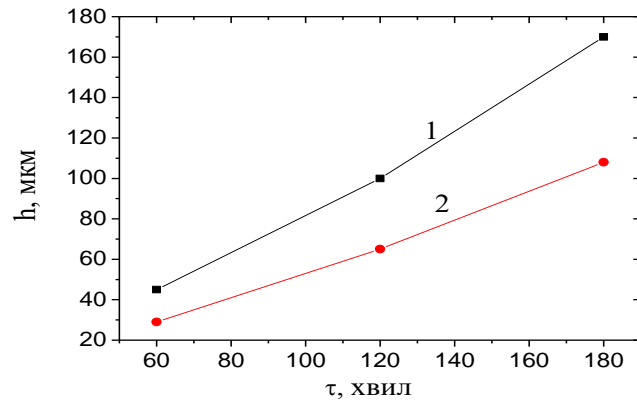
Залежно від типу електроліту при електролізі та тривалості оксидування була визначена кінетика росту мікродугового оксидного покриття. На рис. 3.17 наведені залежності зміни товщини покриттів від тривалості процесу оксидування.

Як видно з отриманих результатів, збільшення відносного вмісту рідкого скла (Na_2SiO_3) у розчині електроліту збільшує швидкість росту оксидного покриття (порівняємо рис. 3.17, а й б). Збільшення вмісту луги в електроліті, навпаки зменшує швидкість росту покриття (порівняємо рис. 3.17, а й в). В абсолютних значеннях швидкість росту зменшується від $V_1 = 1,04$ мкм/хв (швидкість росту робочого шару $V_{1b} = 0,67$ мкм/хв) до $V_3 = 0,74$ мкм/хв (швидкість росту робочого шару $V_{13} = 0,57$ мкм/хв).

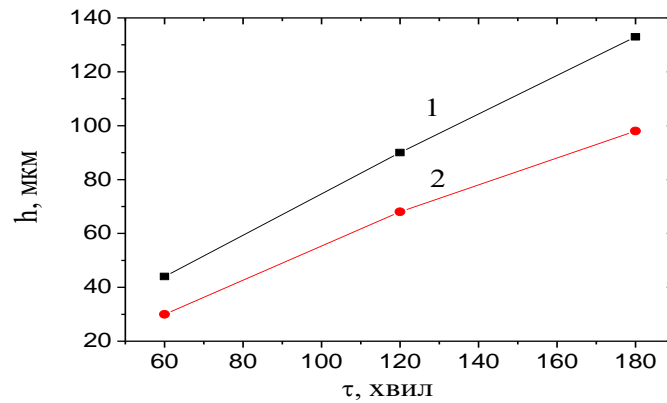
Універсальною характеристикою механічних властивостей МДО-покриттів є їх твердість. На рис. 3.18 наведена гістограма зміни твердості від тривалості процесу оксидування й типу обраного електроліту.

Видно, що збільшення тривалості процесу сприяє підвищенню твердості покриттів. Також впливає на твердість і склад електроліту. Покриття з найбільшою твердістю (до 16 500 МПа) формуються в електроліті складу 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 (рис. 3.18).

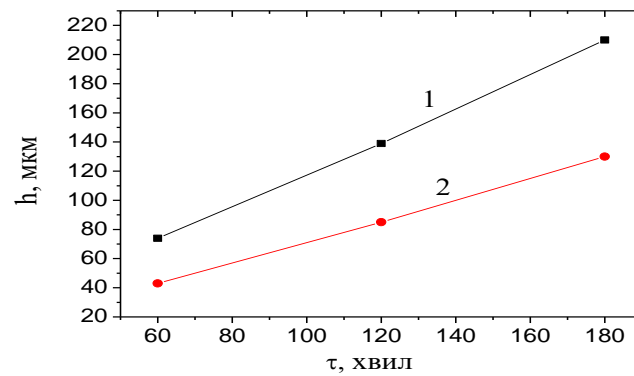
Для вивчення фазового складу МДО-покриттів було використано рентгендифракційний метод у випромінюванні мідного анода. На рис. 3.19 наведено типовий дифракційний спектр МДО покриття робочого шару, отриманого в електроліті 3-го складу (табл. 3.6). Як видно з дифракційного спектра для цього типу покриттів характерне утворення у ньому фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Крім цих фаз у базовому шарі МДО-покриттів було виявлено формування фази муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).



а)



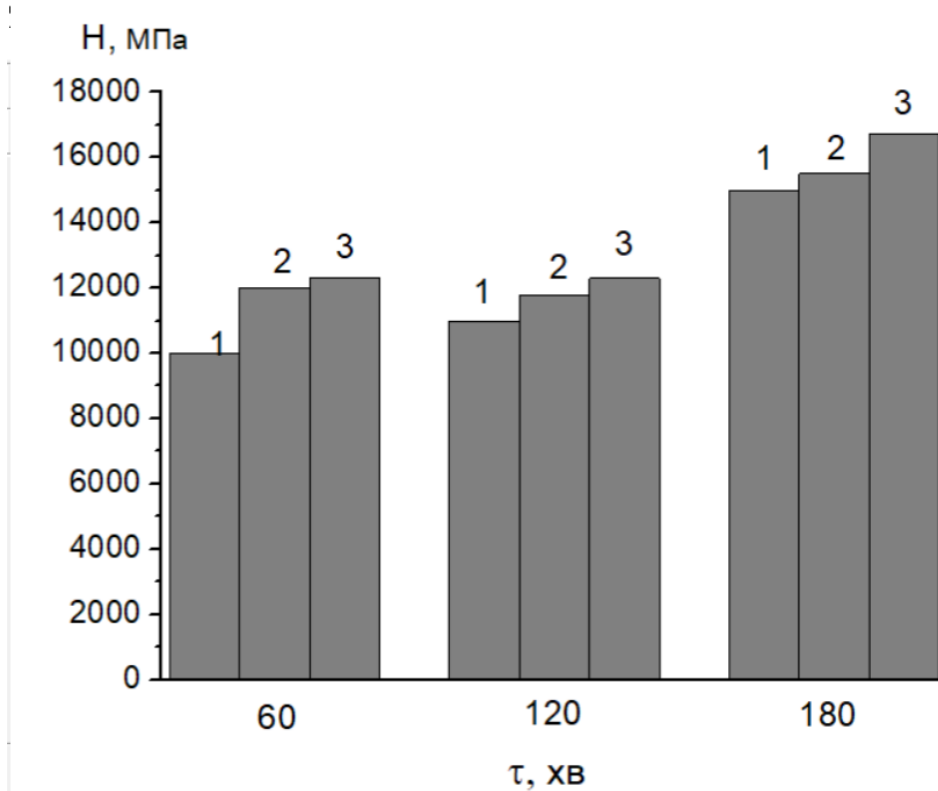
б)



в)

- 1 – загальна товщина покриття; 2 – товщина робочого шару
 а – склад: 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 (електроліт 1-го типу в табл. 1);
 б – склад: 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 (електроліт 2-го типу в табл. 1);
 в – склад: 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 (електроліт 3-го типу в табл. 1)

Рисунок 3.17 – Кінетика формування товщини покриття
на сплаві АМГЗ



1, 2, 3 – тип електроліту (табл. 3.6)

Рисунок 3.18 – Твердість МДО-покриттів на сплаві АМГЗ залежно від типу електроліту й тривалості МДО-процесу

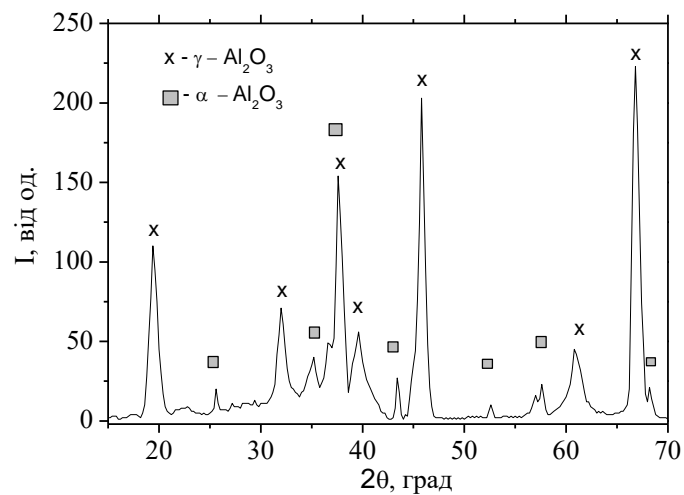


Рисунок 3.19 – Фрагмент дифракційного спектра оксидного покриття, отриманого в електроліті складу 2 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃ при тривалості електролізу 60 хв (K_α - Cu – випромінювання)

Результати дослідження фазового складу МДО-покриттів на сплаві АМгЗ наведені в табл. 3.7. Як видно із представлених результатів, відносно невеликий вміст складових в електроліті 1-го типу (1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3) приводить до переважного формування $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Збільшення вмісту рідкого скла 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 , хоча й збільшує швидкість росту покриття (рис 3.17 а), однак при цьому значно зростає вміст найменш твердої фази – муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Двофазний стан з базових $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз досягається тільки при електролізі в електроліті 3-го типу (2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3). При цьому з результатів представлених на рис. 3.18 і в табл. 3.7, простежується зв'язок між кількістю $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у складі покриттів і твердістю покриття.

Таблиця 3.7 – Технологічні умови і фазовий склад МДО-покриттів на сплаві АМгЗ

Параметри МДО			Фазовий склад, %		
Тип електроліту	Густина струму, А/дм ²	Тривалість, хв	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
№1 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3	20	60	–	97	3
	20	120	–	99	1
	20	180	–	98	2
№2 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3	20	60	–	50	50
	20	120	–	60	40
	20	180	10	55	35
№3 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3	20	60	10	90	–
	20	120	13	87	–
	20	180	18	82	–

Як відомо [133], у початковий момент на алюмінієвих сплавах формується $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаза. Ця фаза є метастабільною при кімнатній температурі і її стабілізація обумовлена високою нерівноважністю процесу утворення оксиду з розплаву.

Таким чином, склад лужно-силікатного електроліту і тривалість електролізу впливають на кінетику росту, фазовий склад і твердість покриттів, отриманих мікродуговим окисдуванням алюмінієвого сплаву АМг3. Збільшення вмісту рідкого скла (Na_2SiO_3) сприяє збільшенню кінетики росту МДО-покриття (рис. 3.17), однак при цьому стимулюється утворення мулітної складової ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), що має відносно низьку щільність і твердість (табл. 3.6, рис. 3.18). Збільшення лужної складової в електроліті приводить до більш низької швидкості росту, а фазовий склад при малій тривалості окисдування містить в основному з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Поява $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази відбувається при більших тривалостях процесу (більш 60 хв), коли діелектрична плівка, що утворюється на металі, вимагає високої потужності пробою. Відповідно в цьому випадку значно збільшується температура в області формування оксидної фази.

Двофазний стан з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз вдалося одержати в покриттях сформованих в електроліті 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 . При цьому збільшення вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази в складі покриттів приводить до росту його твердості. Найбільша твердість 16500 МПа була досягнуто при вмісті 18 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2.1.2 Вплив складу електроліту на структуру й властивості МДО-покриттів, сформованих на сплаві АМг6

Використовувалися наступні електроліти:

- 1) лужний електроліт – розчин їдкого калію (КОН) у дистильованій воді;
- 2) силікатний електроліт (з різним процентним вмістом Na_2SiO_3);
- 3) комбінований лужно-силікатний електроліт (з різним процентним вмістом КОН + Na_2SiO_3).

Вивчалися: кінетика формування покриттів, фазовий склад, товщина покриттів, мікротвердість і електрична міцність.

Лужний електроліт – це розчин їдкого калію (КОН) у дистильованій воді. Додавання КОН забезпечує електропровідність електроліту. Однак більша його концентрація визначає агресивність електроліту, яке проявляється

в травленні поверхні оброблюваного матеріалу й утворюючого покриття. Тому концентрація КОН у складі електроліту перебувала в інтервалі від 1 до 5 г/л. Крім того, у результаті електрохімічної дисоціації КОН, аніони OH^- є одними з основних джерел електронів, які необхідні для локальних мікродугових розрядів при протіканні процесу МДО.

Умови електролізу, фазовий склад і властивості покриттів на сплаві АМгб наведені в табл.3.8.

Таблиця 3.8 – Характеристика МДО-покриттів на сплаві АМгб, сформованих у лужному електроліті

Електроліт	Тривалість оброблення, хв	Товщина, мкм	Фазовий склад	HV, МПа	E, В/мкм
КОН – 1 г/л	60	80	100 %	11800	12,0
КОН – 2 г/л	60	130	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	11500	12,5
КОН – 5 г/л	60	100		12000	12,0

Кінцева анодна напруга мікродугового оксидування (рис. 3.20) залежить від концентрації КОН, внаслідок зменшення омичного опору електроліту. Росту напруги забезпечує протікання процесу в режимі мікродугових розрядів і нарощенню товщини покриття (рис. 3.21). Екстремальний характер залежності товщини покриття від концентрації їдкою калію обумовлено двома факторами: з одного боку, збільшенням провідності електроліту й збільшення товщини покриття, а з іншого – хімічним розчиненням покриття в лужному середовищі, що приводить до зменшення товщини.

При МДО-обробці сплаву АМгб у лужному електроліті виявлено, що при досягненні товщини покриття $\sim 90\div 100$ мкм з'являються розряди, які не можуть класифікуватися як мікродугові. Потужності таких розрядів достатньо для плавлення покриття й утворення кратерів аж до основи.

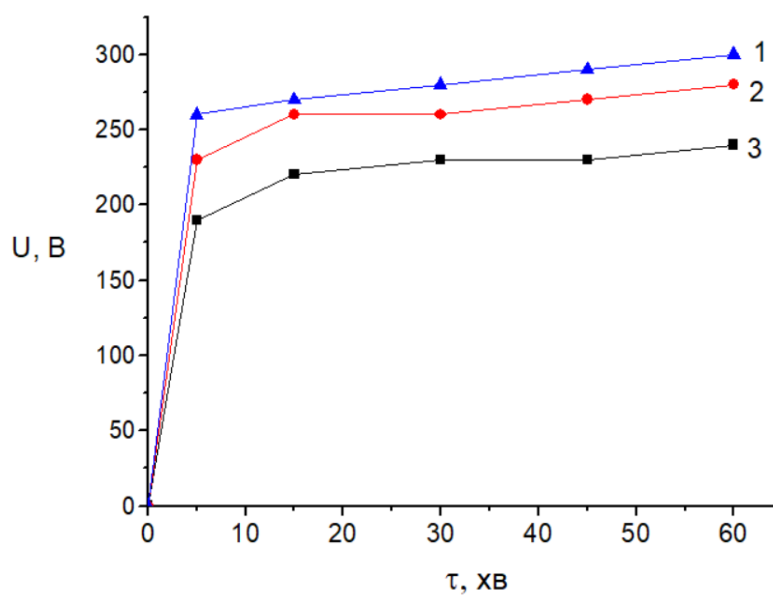


Рисунок 3.20 – Хронограма анодної напруги при формуванні сплаву АМгб у водяному розчині КОН, г/л: 1 г/л (1), 2 г/л (2), 5 г/л (3)

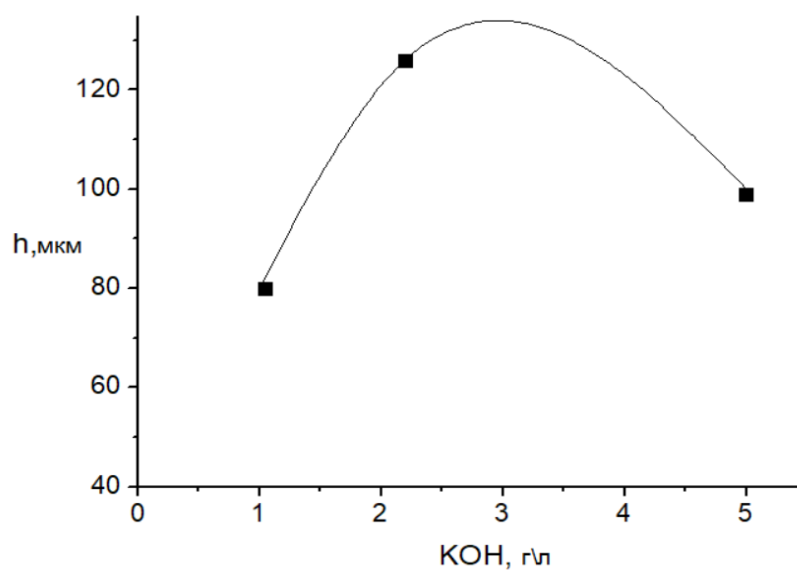


Рисунок 3.21 – Товщина МДО-покриттів, сформованих у лужному електроліті ($j = 20 \text{ А/дм}^2$, $\tau = 60 \text{ хв}$)

Отримані результати свідчать про задовільні властивості покриттів (табл. 3.8), твердість дорівнює 11000–12000 МПа, що не завжди задовольняє вимогам, пропонованим до деталей, що працюють у вузлах тертя.

Як відзначалося вище, властивості МДО-покриттів визначаються їхнім фазовим складом. Проведений рентгенівський фазовий аналіз показав наступне (рис. 3.22):

- покриття має кристалічну будову;
- структура покриття однофазна й відповідає фазі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- явної текстури не виявлено;
- однорідність фазового складу зберігається по всій товщині покриття.

Слід зазначити, що на дифрактограмах (рис. 3.22) присутні дифракційні відбиття, відповідні до алюмінієвої підкладки. Це пов'язано як з відносно малою товщиною покриття (товщина напівпоглинаючого шару фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ дорівнює ~ 50 мкм у мідному випромінюванні), так і з високою пористістю покриттів.

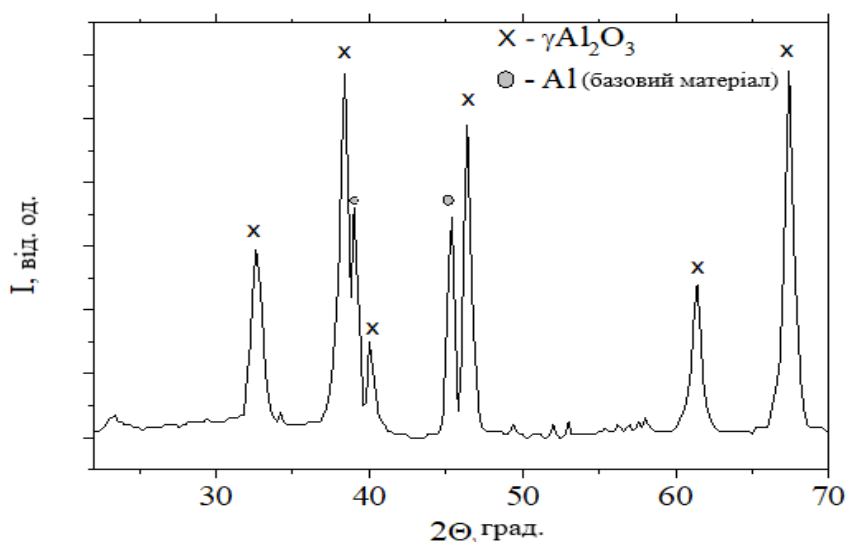


Рисунок 3.22 – Дифрактограма покриття на сплаві АМг6 (випромінювання $K\alpha$ – Cu, електроліт – 5 г/л КОН)

Таким чином, при електролізі сплаву АМг6 у лужному електроліті (1÷5 г/л КОН) масу покриття складає оксид алюмінію у вигляді кристалічної фази

γ - Al_2O_3 , отриманої електрохімічним окисненням алюмінію. Відзначимо, що результати дослідження показали, що при використаних (табл. 3.8) режимах електролізу, не досягаються термодинамічні умови, що забезпечують синтез α - Al_2O_3 (корунду) шляхом перетворення γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 .

Як правило, фазовий склад МДО-покриттів змінюється по товщині шару, що пояснюється неоднорідністю температурного поля по товщині покриття. Однак, відсутність фази α - Al_2O_3 у покритті на сплаві АМгб можливо пов'язано не тільки з температурними умовами формування покриття. Найбільш імовірною причиною такого фазового складу покриття є вплив компонентів основи й електроліту на структуру вихідної фази γ - Al_2O_3 , що приводить до її стабілізації й неможливості протікання поліморфного перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$.

Перспективним, з точки зору технології й екології одержання покриття, є водяний розчин натрієвого або калієвого рідкого скла. Нами використано натрієве рідке скло (ГОСТ 13078-81), концентрація якого варіювалася в інтервалі 10–50 г/л.

Характеристика досліджених зразків та їх властивості після МДО-оброблення в силікатному електроліті наведені в табл. 3.9.

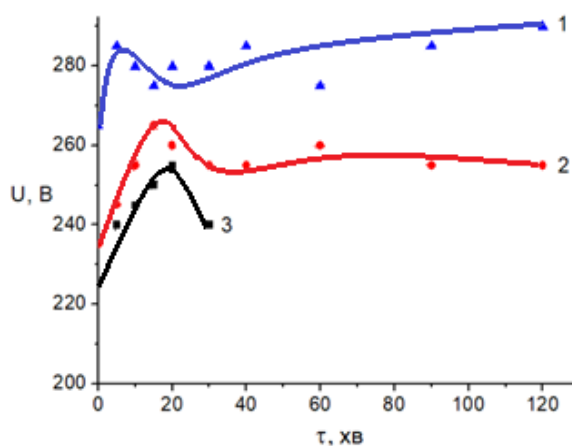
З даних табл. 3.9 видно, що при найменшому вмісті силікату (Na_2SiO_3) в електроліті збільшення тривалості оксидування призводить до появи аморфної фази й муліту. При найбільшій концентрації силікату в розчині (50 г/л Na_2SiO_3) відбувається формування аморфної фази у всьому тимчасовому діапазоні, хоча швидкість росту покриття при цьому вмісті найбільша. Найбільший вміст основних компонентів α - Al_2O_3 і γ - Al_2O_3 формується при середній концентрації силікату в розчині (25 г/л Na_2SiO_3). Таким чином, для одного типу розчину ми бачимо велику відмінність фазового складу від концентрації силікату. При цьому залежність відсотка корисних α - Al_2O_3 і γ - Al_2O_3 фаз від складу має нелінійний характер.

Таблиця 3.9 – Характеристика МДО-покриттів на сплаві АМг6, сформованих у силікатному електроліті

Електроліт	τ , хв	h, мкм	Фази, %				HV, МПа	E, В/мкм
			α	γ	М	А-Ф		
10 г/л Na ₂ SiO ₃	30	30	–	100	–	–	10000	11,5
	60	90	–	80	5	15	7000	6,6
	120	150	–	70	10	20	13000	6,3
25 г/л Na ₂ SiO ₃	30	120	–	15	5	80	3000	7,2
	60	180	–	30	20	50	6600	6,6
	120	220	4	86	10	–	10800	5,5
50 г/л Na ₂ SiO ₃	5	60	–	–	–	100	–	3,7
	15	180	–	–	–	100	–	3,1
	30	250	–	–	–	100	–	3,0

Примітка: τ – тривалість оброблення, h – загальна товщина, α – α -Al₂O₃ (корунд), γ – γ -Al₂O₃, М – 3Al₂O₃ · 2SiO₂ (муліт), А-Ф – рентгеноаморфна фаза, HV – мікротвердість, E – електрична міцність

Хронограми анодного струму наведені на рис. 3.23. Отримані хронограми свідчать, що напруга іскріння й кінцева анодна напруга формування залежать від вмісту рідкого скла. Зі збільшенням вмісту рідкого скла відбувається значне зниження анодної напруги, однак це приводить до зміни кінетики процесу й утворення аморфного стану з низькими функціональними властивостями.



(1 – 10 г/л Na₂SiO₃; 2 – 25 г/л Na₂SiO₃; 3 – 50 г/л Na₂SiO₃)

Рисунок 3.23 – Хронограма анодної напруги при формуванні покриття на сплаві АМг6 у силікатному електроліті

Вплив концентрації рідкого скла на товщину покриття показано на рис. 3.24, кінетика формування товщини покриття для електролітів з різним вмістом рідкого скла показана на рис. 3.25.

Таким чином, аналіз наведених результатів (рис. 3.23–3.25 і табл. 3.9) свідчать, що хоча збільшення концентрації рідкого скла знижує напругу формування покриття (рис. 3.23), при цьому більша кінетика процесу не дозволяє формуватися кристалічній фазі. У цьому випадку утворюється аморфноподібна структура (типовий спектр від якої наведено на рис. 3.26 («гало» указує на наявність рентгеноаморфної фази, а дифракційні піки відповідають підкладці).

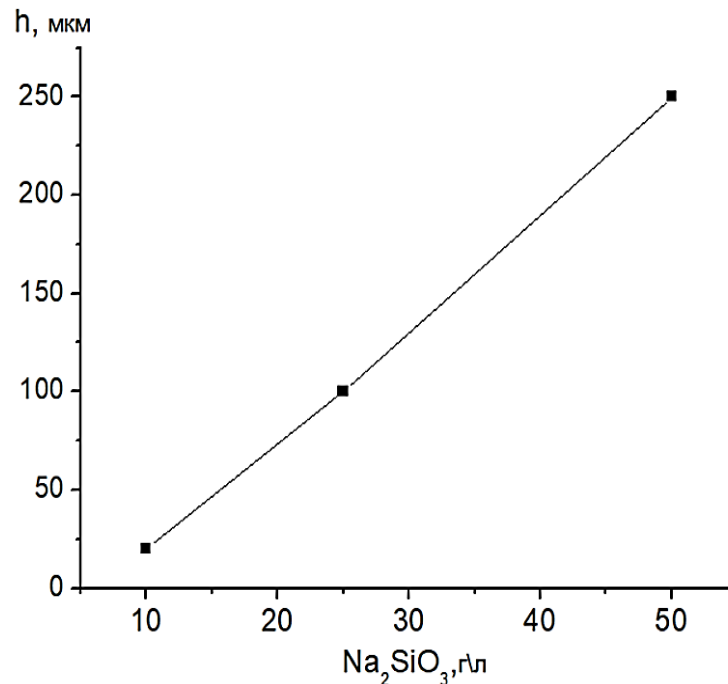
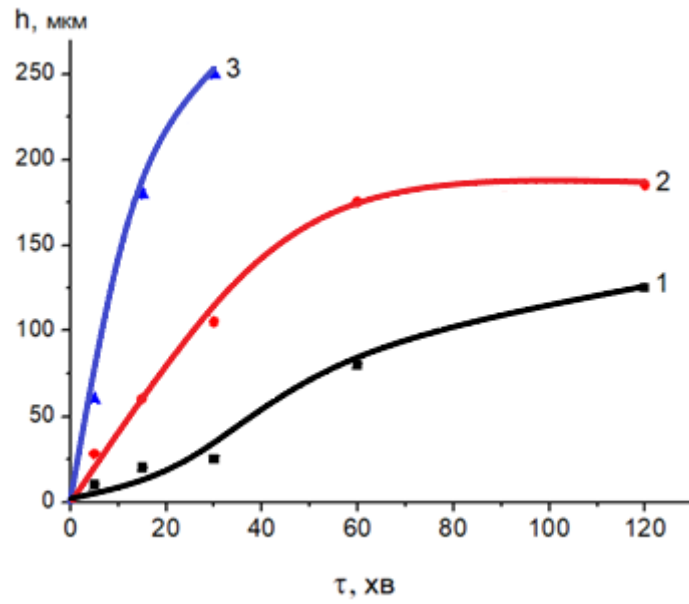


Рисунок 3.24 – Вплив рідкого скла на товщину покриття
(сплав АМг6; тривалість оброблення – 30 хв)



(1 – 10 г/л Na_2SiO_3 ; 2 – 25 г/л Na_2SiO_3 , 3 – 50 г/л Na_2SiO_3 .)

Рисунок 3.25 – Кінетика формування товщини покриття на сплаві АМг6

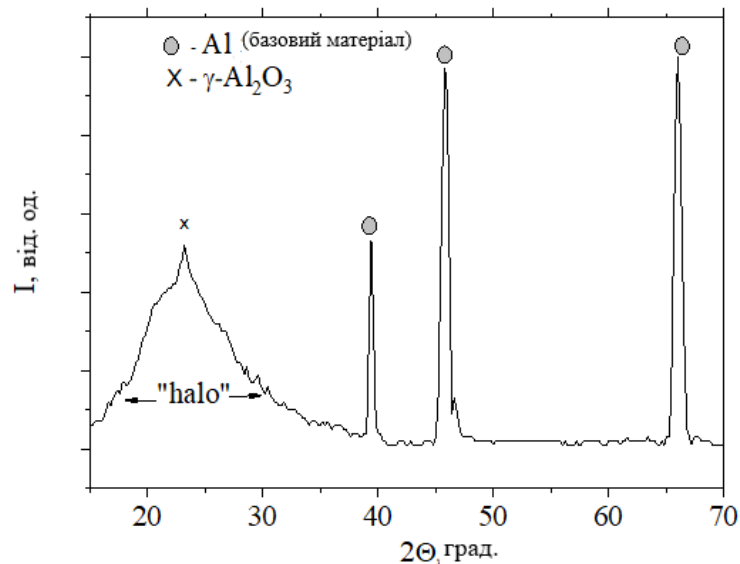


Рисунок 3.26 – Дифрактограма покриття на сплаві АМг6
(випромінювання $\text{K}\alpha$ – Cu , електроліт – 50 г/л Na_2SiO_3)

При більш високих напругах, хоча зменшується швидкість формування покриття, спостерігається утворення кристалічної фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.27).

Отримані результати вказують на те, що залежно від концентрації силікату співвідношення між електрохімічними й електрофоретичними процесами змінюється. У розведених розчинах основну масу покриття складає Al_2O_3 в аморфній або кристалічній формі, а в концентрованих розчинах з більшим вмістом Na_2SiO_3 , збільшується відносний вміст Si в електроліті, що приводить до переважного формування покриття за рахунок SiO_2 (кремнезему) фази. Це проводить до аморфізації структури покриття й зниженню функціональних властивостей. Таким чином, іде перерозподіл двох складових – муліту Al_2O_3 і SiO_2 залежно від вмісту Na_2SiO_3 .

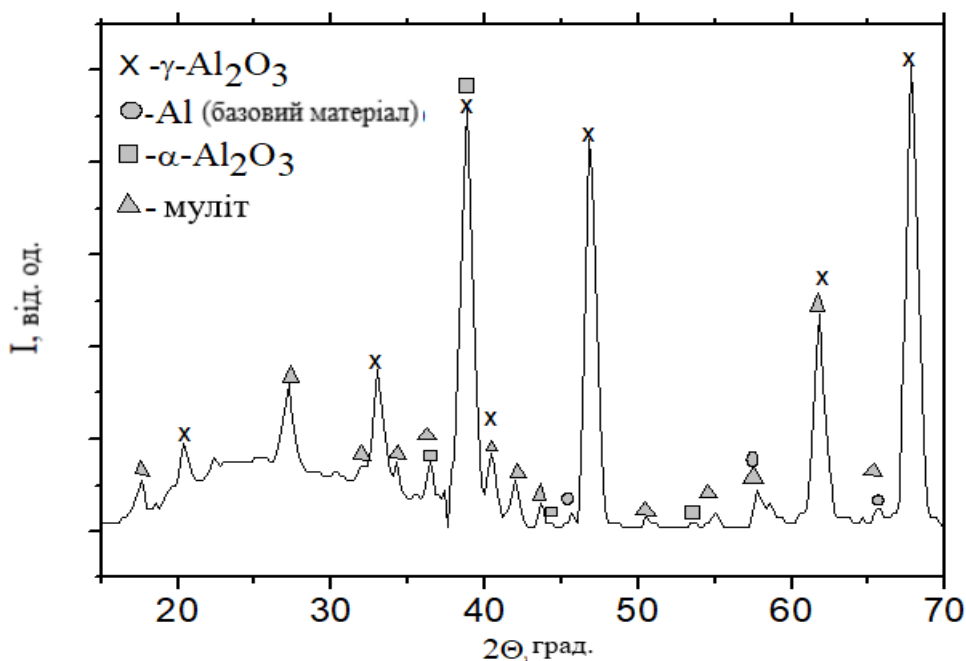
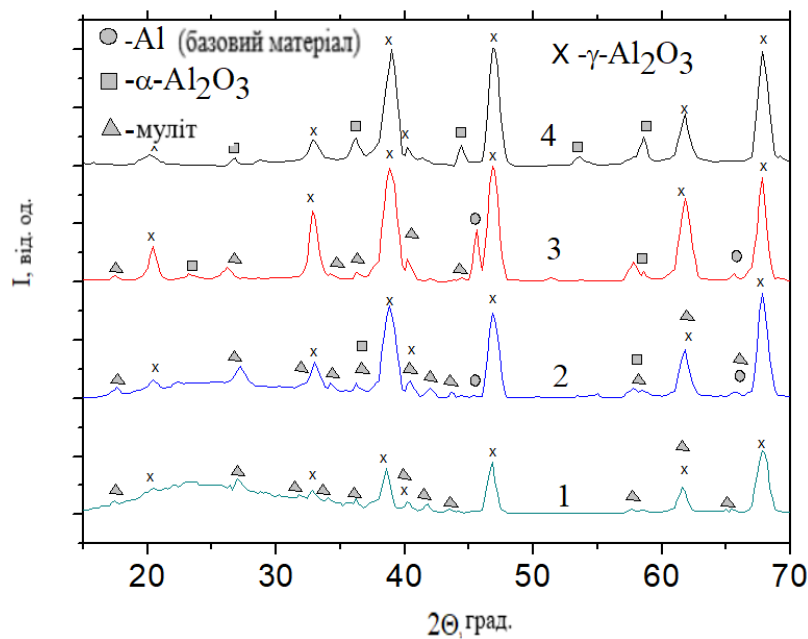


Рисунок 3.27 – Дифрактограма покриття на сплаві АМГ6 (випромінювання $K\alpha - \text{Cu}$, електроліт – 10 г/л Na_2SiO_3 , $h = 60$ мкм)

При цьому, виходячи з отриманих результатів, у розчинах з найменшим вмістом рідкого скла (сильно розведених розчинах) має місце змішаний механізм утворення покриття. У цьому випадку утворення модифікації $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

відбувається електрохімічним шляхом, а утворення SiO_2 – електрофоретичним [134].

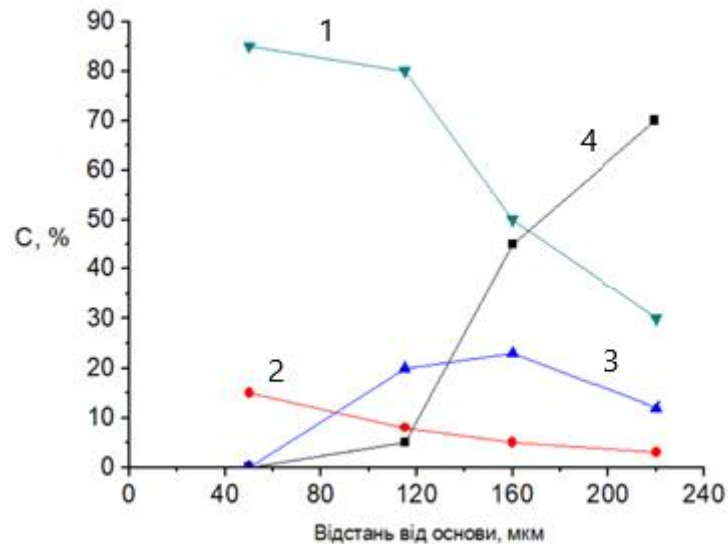
Слід зазначити, що фазовий склад по товщині покриття неоднорідний (див. рис. 3.28 і 3.29, табл. 3.9). Цей факт можна пояснити неоднорідністю температурного поля в покритті й зміною співвідношення механізмів формування покриття в процесі його росту. Як видно з рис. 3.28 найбільший відносний вміст $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ поблизу підкладки. Також поблизу підкладки найбільший відносний вміст $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Аморфна фаза й муліт переважно розташовані поблизу поверхні покриття, а поблизу підкладки їх вміст практично близький до нуля. Таким чином, для досягнення найбільш високих експлуатаційних характеристик слід використовувати покриття поблизу поверхні росту, товщиною 50–100 мкм.



1 – $h = 200$ мкм (поверхня); 2 – $h = 160$ мкм; 3 – $h = 110$ мкм;

4 – $h = 50$ мкм (відділене покриття)

Рисунок 3.28 – Дифрактограми покриття на сплаві АМгб – результати пошарового аналізу (випромінювання $K\alpha - \text{Cu}$, електроліт – 25 г/л Na_2SiO_3 , $h = 200$ мкм)



1 – γ - Al_2O_3 ; 2 – α - Al_2O_3 ; 3 – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 4 – аморфна фаза

Рисунок 3.29 – Фазовий склад по товщині покриття

Як показали вищенаведені результати, окремо ні лужний, ні силікатний електроліт не дозволяють досягти високих функціональних властивостей покриттів. При використанні лужного електроліту порівняно низька швидкість формування покриття супроводжується утворенням γ - Al_2O_3 фази (табл. 3.9). При використанні силікатного електроліту відбувається значне збільшення швидкості росту покриття, однак при цьому кінетично вигідним стає формування аморфноподобного стану, функціональні властивості якого також не високі (табл. 3.9). Тому в даній роботі було проведено дослідження комплексного електроліту, що містить розчини силікату натрію й гідроксиду калію.

Характеристики покриттів на сплаві АМг6, які сформовані в лужно-силікатних електролітах, наведені в табл. 3.10.

Як видно з табл. 3.10, практично у всіх досліджених електролітах формується покриття, що складаються переважно із кристалічної фази γ - Al_2O_3 . Слід зазначити, що в процесі формування покриття процес починається з утворення фази γ - Al_2O_3 , потім – утворення муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) і останній етап – утворення фази α - Al_2O_3 (корунд), як поліморфне перетворення γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 .

Таблиця 3.10 – Фазовий склад, твердість і електрична міцність покриттів на сплаві АМгб

Електроліт	τ , хв	h, мкм	Фази, %			HV, МПа	E, В/мкм
			α	γ	М		
1 г/л КОН + 6 г/л Na ₂ SiO ₃	60	70	–	96	4	14800	12,0
	120	120	–	85	15	14000	11,8
	180	200	–	70	30	14000	12,0
2 г/л КОН + 6 г/л Na ₂ SiO ₃	60	44	–	100	–	11000	11,5
	120	83	–	100	–	11800	12,0
	180	116	–	100	–	12000	12,0
2 г/л КОН + 12 г/л Na ₂ SiO ₃	60	91	–	100	-	11500	11,5
	120	130	-	80	20	14800	11,5
	180	220	25	55	20	15000	12,0

Примітка: τ – тривалість оброблення, h – загальна товщина, α – α -Al₂O₃ (корунд), γ – γ -Al₂O₃, М – 3Al₂O₃ · 2SiO₂ (муліт), HV – мікротвердість, E – електрична міцність

Аналіз отриманих результатів свідчить, що вибір типу електроліту й умов протікання процесу мікродугового оксидування дозволяє в широкому інтервалі змінювати фазово-структурний стан і властивості покриття на алюмінієвому сплаві АМгб. Крім того, як видно з табл. 3.10 склад і властивості МДО-покриттів значною мірою залежать від його товщини.

Критерієм очікуваного в результаті мікродугового оксидування фазово-структурного стану покриттів є повнота протікання процесу γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ перетворення при формуванні покриттів.

Використання лужного електроліту (розчин (КОН) у дистильованій воді) не дозволяє досягти високої твердості покриття через формування γ -Al₂O₃ фази й відсутності термодинамічних умов для переходу γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ (табл. 3.8).

При використанні силікатного електроліту (з різним процентним вмістом Na₂SiO₃) вдається значно підвищити швидкість росту покриття, але при цьому наявність великої питомої концентрації Si стимулює утворення муліту й аморфноподібної фази. У цьому випадку поверхневий шар містить

найбільший питомий об'єм муліту й аморфноподібної фази, що робить його пористим і з невисокою твердістю. В той самий час в області близької до базового матеріалу відбувається формування $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз. Утворення фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) шляхом поліморфного перетворення $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вимагає особливих термодинамічних умов, які виконуються тільки поблизу базового матеріалу. При цьому кінетика процесу дозволяє здійснюватися переходу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ тільки при середній концентрації (25 г/л) Na_2SiO_3 складової (табл. 3.9).

Використання комбінованого лужно-силікатного електроліту (з різним процентним вмістом $\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) дозволило досягти термодинамічних умов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ перетворення тільки при відносно великому (12 г/л) вмісті Na_2SiO_3 складової (табл. 3.10).

При меншому вмісті (6 г/л) присутність Na_2SiO_3 у розчині стимулює утворення муліту. Це проявляється найбільшою мірою при найменшому (1 г/л) вмісті в розчині KOH складової. При більшому вмісті (2 г/л) KOH складової, стають домінуючими процеси, характерні для лужного електроліту (табл. 3.8), що приводить до незавершеності реакції перетворення й утворення тільки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Тільки збільшення до 12 г/л питомого вмісту Na_2SiO_3 складової дозволяє створити термодинамічні умови для протікання перетворення $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і формування твердого шару (15000 МПа) з високою електричною міцністю.

Аналіз отриманих результатів дозволив установити, що тільки використання комплексного електроліту дозволяє створювати термодинамічні умови для протікання реакції перетворення $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і утворення високотвердої $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Тому подальші дослідження припускають встановлення закономірностей структурно-фазових перетворень МДО-покривів, отриманих у комплексних електролітах з підвищеним вмістом Na_2SiO_3 складової.

3.2.2 МДО-покриття на сплаві АК6 (система Al-Cu-Si-Mg-Mn)

До алюмінієвих сплавів, деталі з яких доцільно обробляти мікродуговим оксидуванням, відноситься сплави системи Al-Cu-Si-Mg-Mn, які схильні до корозії під напругою й чутливі до міжкристалітної корозії [135].

Алюмінієві сплави цієї системи застосовують для виготовлення високоякісних деталей та конструкцій, що працюють у складних умовах навантаження. Так сплави системи типу АК6, завдяки високій пластичності в гарячому стані, застосовуються для виготовлення достатньо складних штампувань: крильчатки компресора, крильчатки вентилятора для компресорів реактивних двигунів, корпусних деталей агрегатів [136]. Також такі сплави використовуються для відповідальних силових деталей авіаційної техніки тривалого ресурсу, зокрема в крилах пасажирських літаків.

Однак сплави типу АК6 схильні до корозії під напругою й чутливі до міжкристалітної корозії. Тому деталі із цього сплаву рекомендовано оксидувати для формування антикорозійного зміцнювального шару.

Хімічний склад сплаву наведено в табл. 3.1.

При МДО оброблені густина струму дорівнювала 10, 15, 20, 25, 40 і 60 А/дм². Тривалість оксидування варіювалася від 30 до 300 хв. Процес мікродугового оксидування здійснювався в лужно-силікатних електролітах (рис. 3.12)

Таблиця 3.11 – Хімічний склад (в мас. %) сплаву АК6 (ГОСТ 4784-97)

Al	Cu	Mg	Fe	Si	Mn	Ni	Ti	Zn
93,3– 96,7	1,8– 2,6	0,4– 0,8	до 0,7	0,7– 1,2	0,4– 0,8	до 0,1	до 0,1	до 0,3

Таблиця 3.12 – Характеристика електролітів, які використані для мікродугового оксидування алюмінієвого сплаву АК6

№ п/п	Склад електроліту, г/л		рН	ρ, Ом•см
	КОН	Na ₂ SiO ₃		
1	1	6	11,60	254
2	2	6	12,14	130
3	2	12	11,9	150

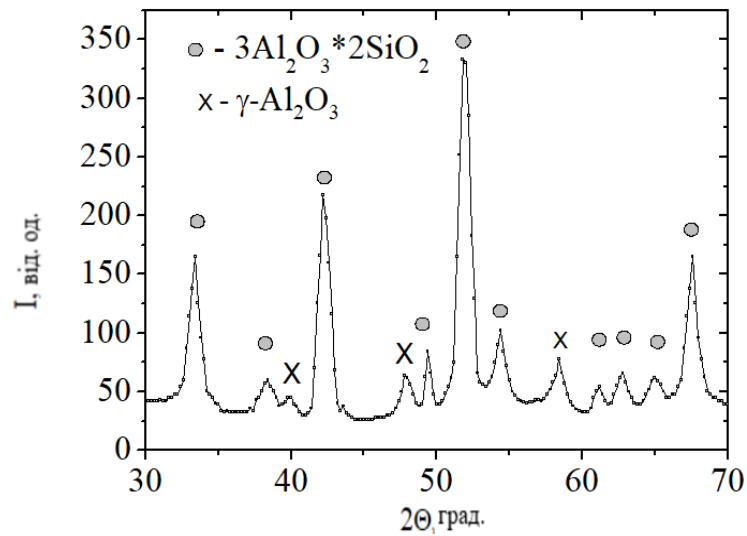
На основі даних РЕМ-досліджень визначено, що однією з мікроструктурних особливостей оксидних покриттів, формованих у режимі анодно-катодного мікродугового оксидування, є їх двошарова будова. Верхній шар покриття (пористий, з великою шорсткістю, незносостійкий) легко віддаляється шляхом зачищення на абразивному папері. Основу цього шару за даними рентгеноструктурного аналізу, складає кристалічна фаза муліт – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (рис. 3.30,а). Внутрішній шар покриття, є робочим шаром, що визначає властивості покриття. За рентгеноструктурними даними цей шар також кристалічний, однак його фазовий склад зовсім інший: це найбільш тверді оксидні фази алюмінію $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.30, б).

Двошарова будова оксидного покриття добре проявляється металографічно на поперечних шліфах. Товщина технологічного шару дорівнює 30 – 40 % від загальної товщини шару. Вид границі розділу «сплав–оксид» (відсутність пор, включень, відшарувань) свідчить про гарну адгезію покриття з основою (рис. 3.31).

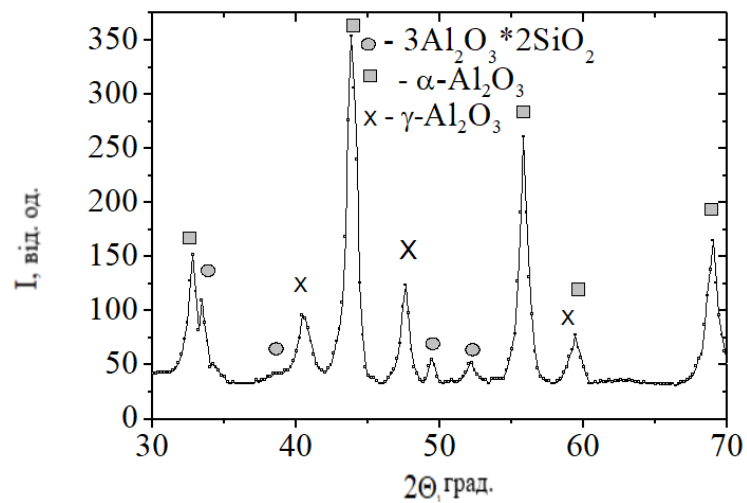
Одним з основних технологічних параметрів при мікродуговому оксидуванні є густина струму. В роботі був досліджений вплив густини струму на кінетику росту й фазовий склад формованого оксидного покриття.

Відзначимо, що як показали попередні дослідження, при малих густинах струму (менше 5 А/дм^2) процес протікає у режимі іскріння й робочий шар не формується. При великій густини струму (більше 50 А/дм^2) процес швидко (менш ніж за 10 хв) переходить у режим дугових розрядів і такі покриття

втрачають свою суцільність у результаті формування макропробоїв. Збільшення густини струму приводить до більшої товщини покриттів при однаковій тривалості окисдування.



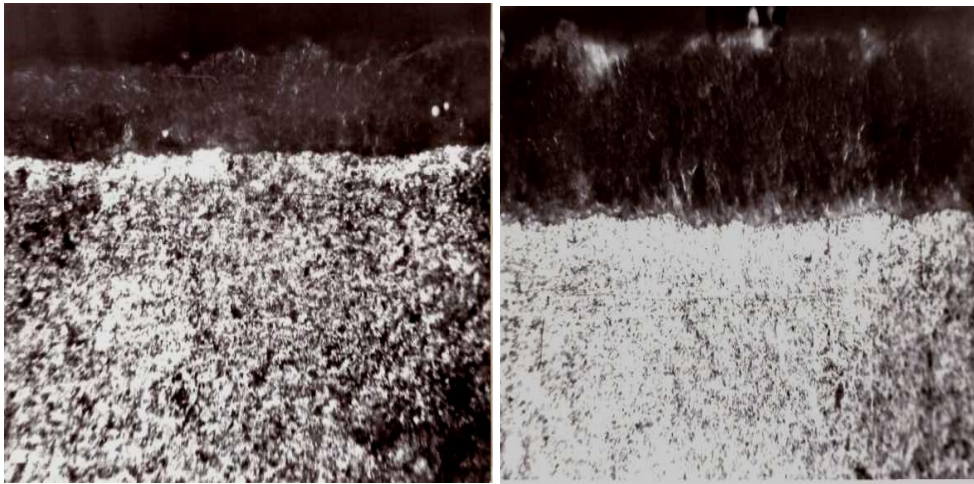
а



б

а – верхній технологічний шар; б – робочий шар покриття

Рисунок 3.30 – Фрагмент дифракційних спектрів МДО-покриття, отриманого в електроліті 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 (180 хв) (K_α - Cu – випромінювання)



а

б

а – електроліт 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ($\tau = 180$ хв, $j = 25$ А/дм²),

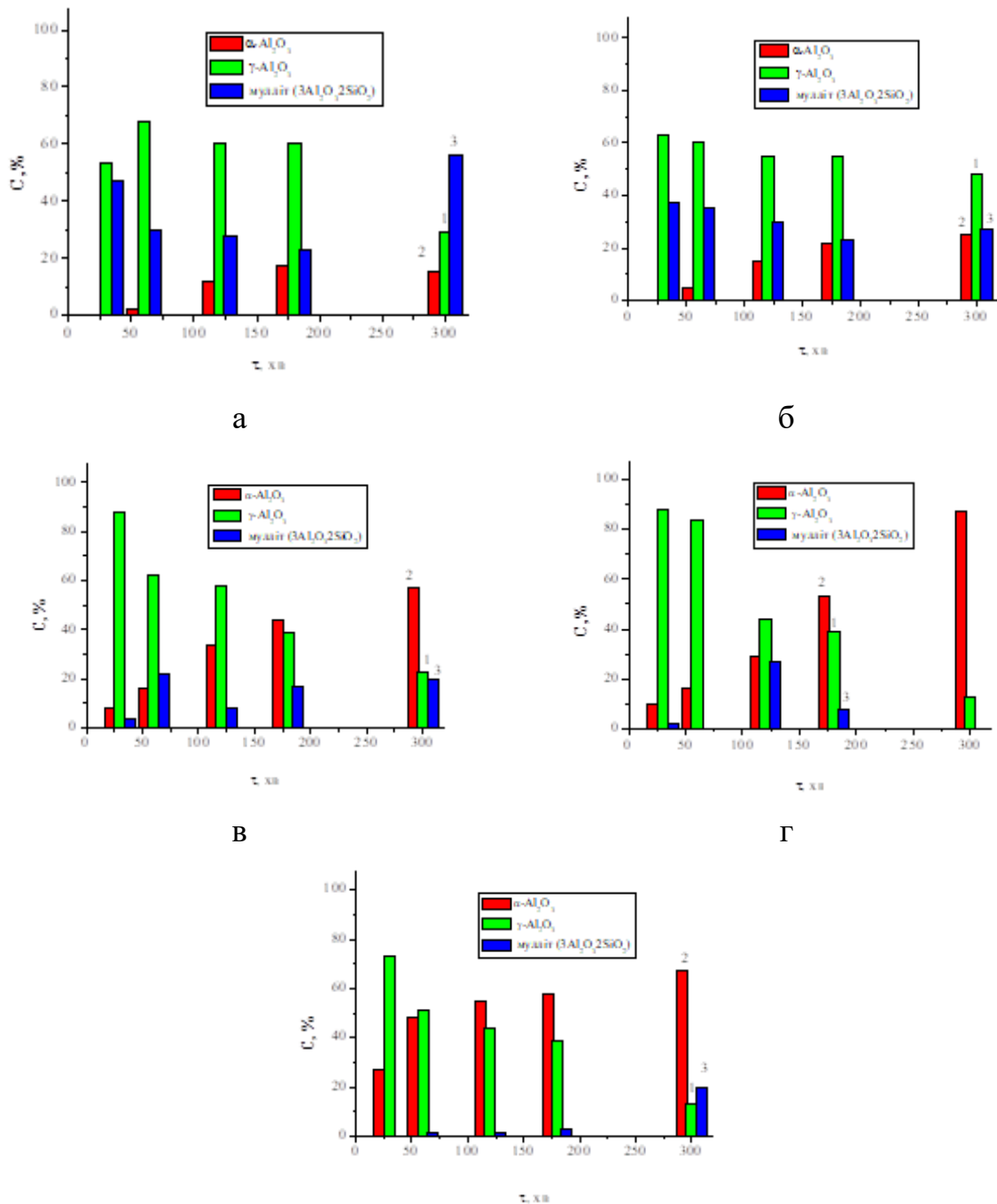
б – 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 ($\tau = 180$ хв, $j = 25$ А/дм²)

Рисунок 3.31– Поперечний зріз зразка з оксидним покриттям

На рис. 3.32 представлені залежності фазового складу від тривалості оксидування для різних густин струму при МДО-процесі.

Наведені результати показують, що збільшення густини струму при малих тривалостях МДО-процесу (до 60 хв) приводить до збільшення відносного вмісту в покритті $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз і зменшення мулітної складової. Однак при тривалому процесі оксидування (більш 180 хв) більша густина струму (40 А/дм²) приводить до появи в складі покриття мулітної складової, очевидно, через процеси перегрівання при переході в дуговий режим.

Отримані результати свідчать, що найбільш ефективні режими оксидування сплаву АК6 при використанні густини струму 25 А/дм², при якій формується двофазний стан з найбільш твердих оксидних фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Крім того збільшення густини струму вище 25 А/дм² не доцільно, оскільки відносне збільшення при цьому товщини базового шару невелике, а зростаючі енерговитрати знижують ефективність процесу.



Д

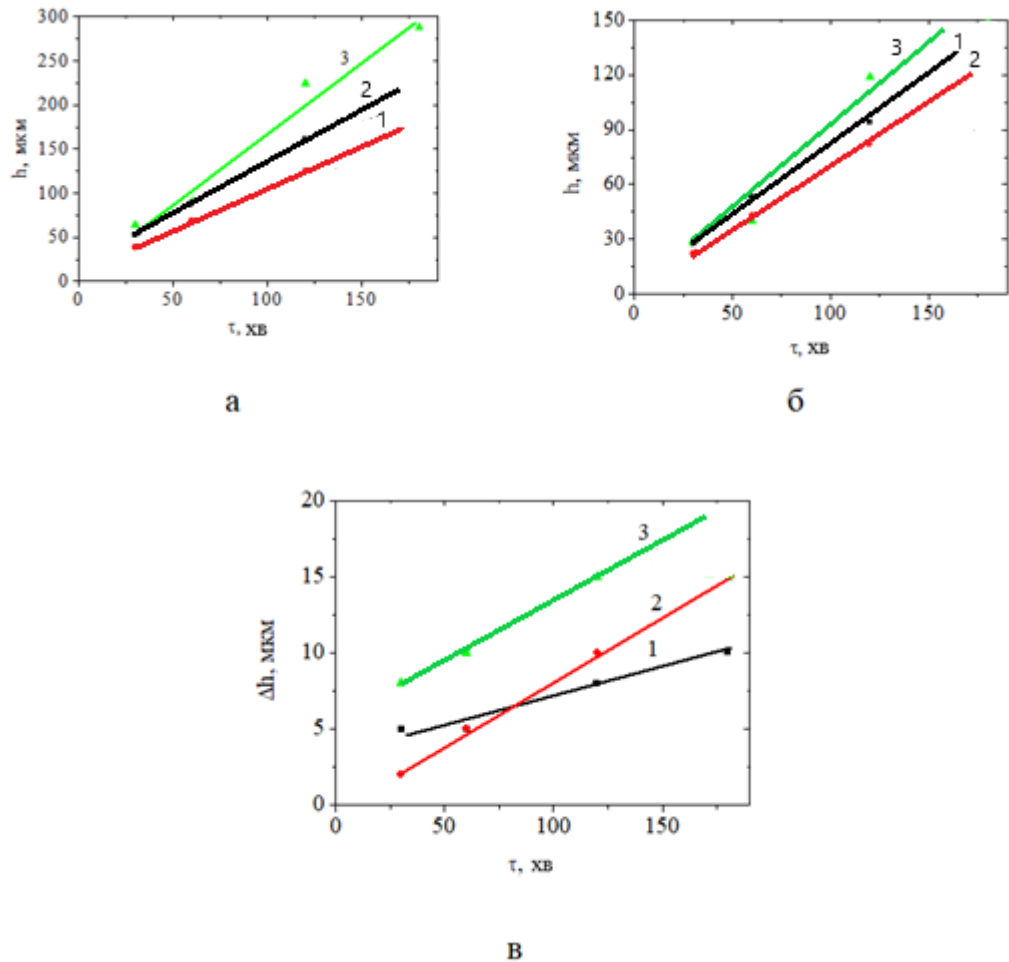
а – 10 А/дм²; б – 15 А/дм²; в – 20 А/дм²; г – 25 А/дм²; д – 40 А/дм².

1 – γ-Al₂O₃; 2 – α-Al₂O₃; 3 – муліт (3Al₂O₃·2SiO₂)

Рисунок 3.32– Залежність фазового складу від тривалості окисдування при різній густині струму

Подальші дослідження були проведені при електролізі зі струмовим режимом, що забезпечують густину струму 25 А/дм².

Кінетика росту покриття й зміна розміру зразка для покриттів, отриманих при $j = 25 \text{ А/дм}^2$ при різному складі електроліту, наведена на рис.3.33. Видно, що зі збільшенням відносного вмісту силікатної (Na_2SiO_3) складової збільшується швидкість росту покриття, однак зменшується відносне співвідношення робочого шару до загальної товщини покриття.



1 – електроліт $\text{KOH} - 1 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 6 \text{ г/л}$; 2 – електроліт $\text{KOH} - 2 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 6 \text{ г/л}$; 3 – електроліт $\text{KOH} - 2 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 12 \text{ г/л}$

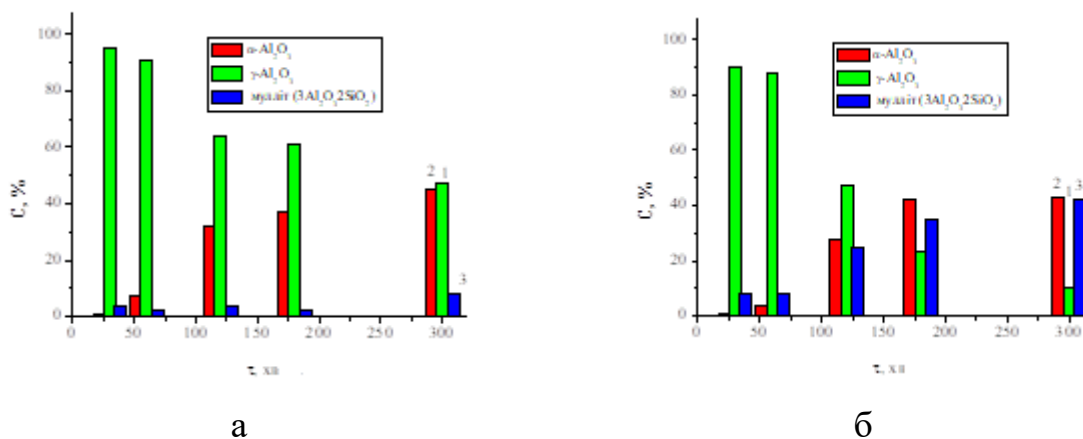
Рисунок 3.33 – Залежність (а) загального шару, (б) робочого шару (в) приросту товщини зрака від тривалості оброблення сплаву АК6 (густина струму 25 А/дм^2)

На рис. 3.33, в показана залежність приросту товщини зразка (визначалася шляхом мікрометричних змін вимірів зразка до й після

оксидування) при постійній густині струму для різних електролітів. Видно, що за абсолютними значенням приріст не перевищує 15 мкм.

Оскільки оксидування сплаву АК6 проводилося з метою створення зносостійкого покриття, то подальші результати вивчення фазово-структурних змін, структури покриття й вимір твердості відносяться до робочого шару.

Результати рентгендіфрактометричних досліджень фазового складу покриттів, отриманих в електролітах 2-х складів (табл. 3.12) наведені на рис. 3.34 (для електроліту складу $\text{KOH} - 1 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 6 \text{ г/л}$, фазовий склад наведено на рис. 3.32, г).



а – $\text{KOH} - 2 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 6 \text{ г/л}$; б – $\text{KOH} - 2 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 12 \text{ г/л}$.

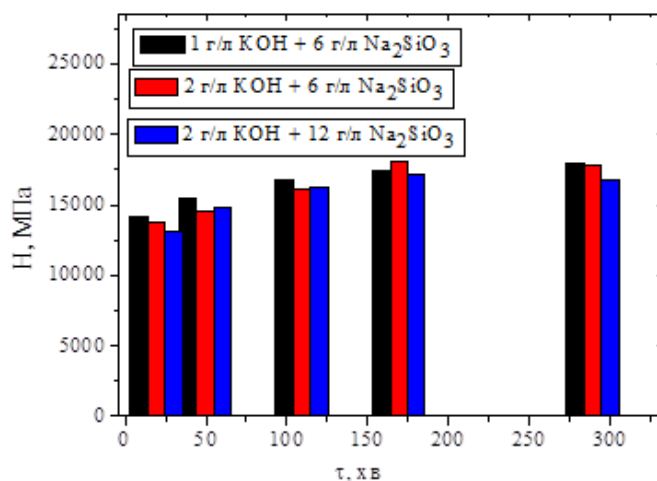
1 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

Рисунок 3.34 – Залежність фазового складу від тривалості оксидування при електролізі в електролітах різного складу

Як видно з даних на рис. 3.32, г і 3.34 фазовий склад МДО-покриттів, сформованих у лужно-силікатних електролітах, включає три основні фази: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Співвідношення фаз визначається режимом оксидування й тривалістю процесу. При тривалості процесу (до 120 хв) основною фазою в базовому шарі покриття є $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Зі збільшенням тривалості процесу відбувається зміна фазового складу покриттів у результаті збільшення відносного вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і появи мулітної фази. При цьому

співвідношення фаз при тривалому оксидуванні залежить від складу електроліту. При малому вмісті лужної складової (електроліт 1 у табл. 3.12) основною фазою покриття при тривалому оксидуванні стає α - Al_2O_3 фаза (рис. 3.32, г). При великому вмісті силікатної складової (Na_2SiO_3) в електроліті (рис. 3.34) переважно формується муліт.

Результати вимірювання мікротвердості покриттів, сформованих при густині струму $j = 25 \text{ А/дм}^2$ у різних електролітах наведені на рис. 3.35. Як видно зі збільшенням тривалості оксидування (і відповідно товщини МДО-покриттів) твердість збільшується. При зіставленні твердості покриттів (рис. 3.35) з їх фазовим складом (рис. 3.32 і 3.34) виявляється кореляція підвищення твердості зі збільшенням відносного вмісту в покритті α - Al_2O_3 фази.



1 – електроліт 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; 2 – електроліт 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; 3 – електроліт 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3

Рисунок 3.35 – Залежності твердості МДО-покриттів від тривалості процесу

Найбільша твердість досягається в електроліті складу 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 , у якому висока потужність розряду дозволяє формуватися α - Al_2O_3 фазі зі вмістом перевищуючому 40 %. При найбільшій тривалості процесу найбільша твердість досягається в електроліті 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 . В електролітах з більшим вмістом Na_2SiO_3 , а також при використанні технології з високою густиною струму, збільшення відносного вмісту α - Al_2O_3 фази, очевидно, відбувається в результаті зміни процесу оксидування й

переходу від мікродугових до дугових розрядів, у результаті чого не забезпечується найбільша твердість. Також при цьому зростає і відносний вміст муліту (рис. 3.32), а покриття формується більш пористе [137], що також приводить до зниження твердості покриття.

3.2.3 МДО-покриття на сплаві В95 (система Al-Zn-Mg-Cu)

В Україні найбільш використаним сплавом системи Al-Zn-Mg-Cu є високоміцний сплав В95. Це самий міцний із сплавів алюмінію, який застосовується у наш час у промисловості. Його тимчасовий опір розриву на 20 % вище, а границя текучості на 40 % більше, чим у дюралюмінію Д16. Завдяки таким унікальним експлуатаційним характеристикам, які не уступають властивостям сталі, він у наш час є одним з основних конструкційних матеріалів, використовуваному в авіаційній і атомній техніці [136].

Зокрема [138], сплав В95 застосовується для високонавантажених конструкцій, що працюють в основному в умовах напружень стиску (деталі обшивки, стрингери, шпангоути, лонжерони літаків та інші деталі).

Однак, для сплаву В95 характерні такі недоліки, як підвищена корозійна чутливість і растріскуваність під дією гострих надрізів, подряпин і перекосів [138]. Тому його не застосовують без анодування або плакування поверхні заготовок.

У цьому зв'язку проблема відпрацювання технології й встановлення закономірностей створення твердих і зносостійких оксидних шарів на поверхні цього типу алюмінієвого сплаву при використанні плазмової зміцнювальної технології мікродугового оксидування актуальна й вимагає вирішення.

Хімічний склад сплаву наведено у табл. 3.13.

Таблиця 3.13 – Хімічний склад сплаву В95 [ГОСТ 4784-97]

Основні компоненти, %					Домішки, %		
Al	Mg	Mn	Cu	Zn	Cr	Ni	Fe
91,6-87,6	1.8–2.8	0.2–0.6	1.4–2.0	5.0–7.0	0.10–0.25	0.1	0.5

Потрібно відзначити, що в складі сплаву В95 у значній кількості (5–7 %) присутній цинк, що погіршує здатність сплаву до оксидування. Тому необхідно було провести первинні дослідження для вибору умов мікродугового оксидування: склад електроліту, густину струму й температуру оксидування. Як компоненти електроліту використовували найбільш ефективні: луга (KOH) і силікатна складова (Na₂SiO₃).

На підставі аналізу результатів за 28 типами режимів, придатними для одержання покриттів для подальших досліджень були обрано 3 режими:

1) електроліт складу 1 : 6 (1 г/л KOH і 6 г/л Na₂SiO₃), густина струму $j = 20 \text{ А/дм}^2$, $\tau = 3$ години, температура електроліту $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$;

2) електроліт складу 2 : 12 (2 г/л KOH і 12 г/л Na₂SiO₃), $j = 20 \text{ А/дм}^2$, $\tau = 3$ години, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$;

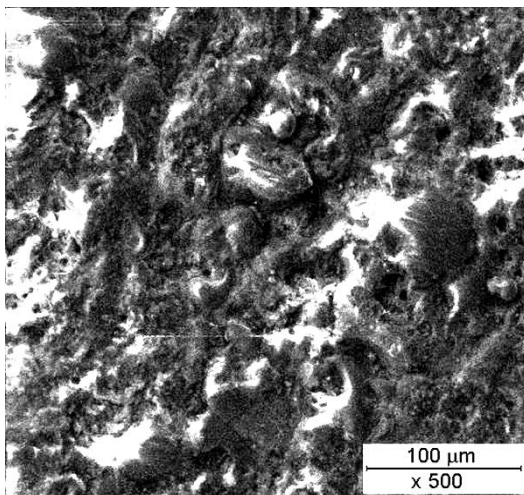
3) електроліт складу 0,7 : 8 (0,7 г/л KOH і 8 г/л Na₂SiO₃), $j = 60 \text{ А/дм}^2$, $\tau = 3$ години, $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$;

Відзначимо, що в електроліті 3-го складу однорідне суцільне покриття досягалася тільки при відносно високій температурі $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, що робить такий режим менш технологічним.

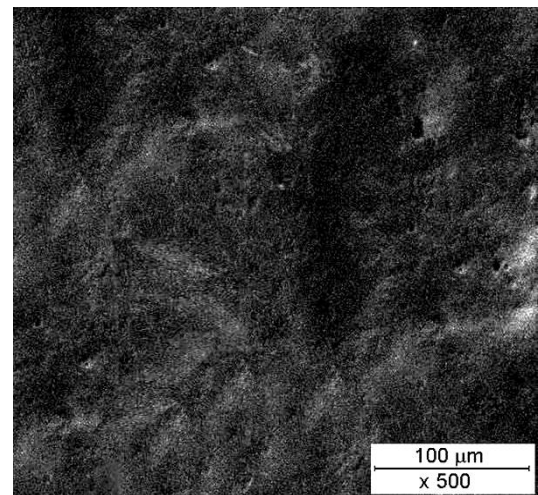
Також для порівняння використовувалися МДО-покриття сформовані в електролітах 1 : 12 (1 г/л KOH і 12 г/л Na₂SiO₃) і 2 : 6 (2 г/л KOH і 6 г/л Na₂SiO₃) у яких процес мікродугового оксидування проходив нестабільно (мікродуговий переходив у дуговий).

На рис. 3.36 представлені растрові електронно-мікроскопічні знімки поверхні МДО-покриттів, сформованих у різних електролітах. Найбільш наочна якість МДО-покриттів проявляється після зняття технологічного шару.

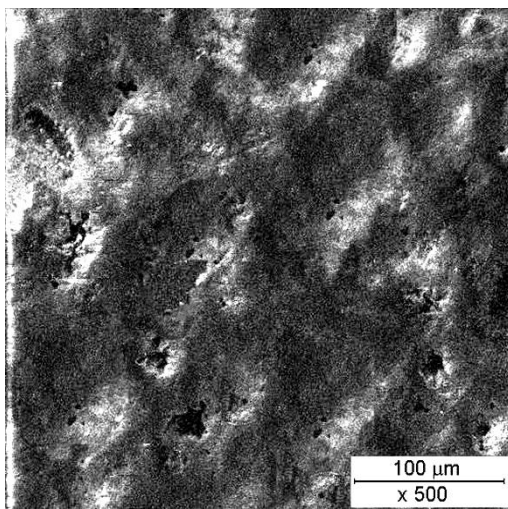
Видно істотну різницю в дефектності основного робочого шару покриттів у різних електролітах. В електроліті (2 г/л КОН і 12 г/л Na_2SiO_3) при тривалості $\tau = 3$ години формувалося найбільш однорідне покриття. В електроліті (2 г/л КОН і 6 г/л Na_2SiO_3) при $\tau = 3$ години покриття неоднорідне. В електроліті 1 г/л КОН і 12 г/л Na_2SiO_3 при тій же тривалості оксидування ми спостерігаємо те, що майже вся поверхня зразка покрита більшими наскрізними порами (рис. 3.36, г).



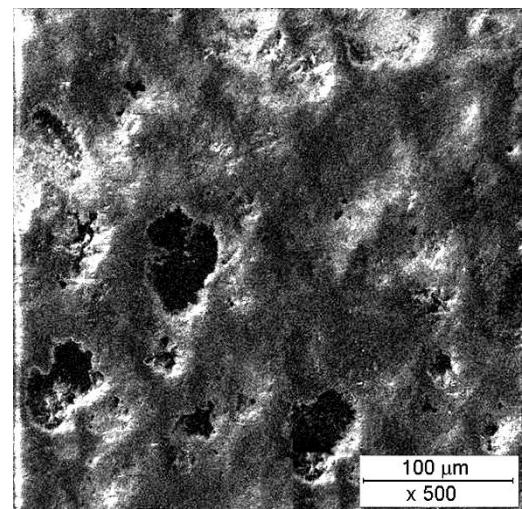
а



б



в



г

а – в електроліті 1 г/л КОН і 6 г/л Na_2SiO_3 – технологічний шар;

б – в електроліті 1 г/л КОН і 6 г/л Na_2SiO_3 – робочий шар;

в – в електроліті 2 г/л КОН і 6 г/л Na_2SiO_3 – робочий шар;

г – в електроліті 1 г/л КОН і 12 г/л Na_2SiO_3 – робочий шар

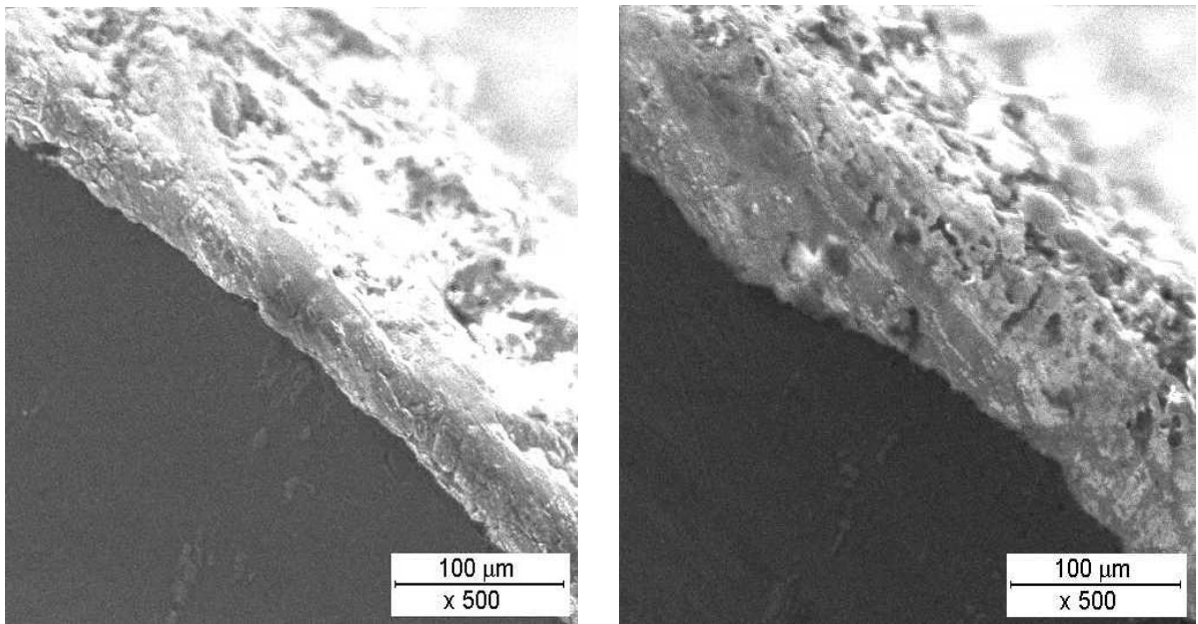
Рисунок 3.36 – Морфологія поверхні МДО-покриттів

Різниця обумовлена різним характером протікання мікродугового оксидування. При візуальному спостереженні за процесом оксидування в різних електролітах було виявлено, що для всіх електролітів є стадія іскріння, мікродугового й дугових розрядів, але тривалість цих стадій для різних електролітів різна.

У тих електролітах, де покриття однорідні, тривалість стадії мікродугового розрядів довгочасна. Усі розряди мають однакове світіння. Зі збільшенням товщини покриття інтенсивність світіння зменшується, також зменшується кількість мікророзрядів. Покриття в цьому випадку виходить однорідне з малою пористістю.

У випадку формування дефектного покриття при досягненні певної товщини (близько 50 мкм, яка менше необхідної для практичного використання) виникають розряди, які можуть класифікуватися як дугові розряди [139, 140]. Потужність таких дуг є достатньою для прогрівання підкладки, розплавлення покриття й для утворення кратерів, що видно на рис. 3.36 (в і г).

Крім вивчення морфології поверхні МДО-покриття її будова вивчалася також на поперечних шліфах (рис. 3.37). Відомо [139, 140], що однією з мікроструктурних особливостей оксидних покриттів, сформованих в анодно-катодному режимі мікродугового оксидування, є їх двошарова будова, що проявляється й при оксидуванні сплаву В95. Верхній шар покриття (пухкий з високорозвиненою поверхнею, що робить його не зносостійким) легко віддаляється шляхом зачистки на абразивному папері. Поверхня технологічного шару покриттів (рис. 3.38) має достатньо високу шорсткість, що досягає 30 мкм. Після видалення технологічного шару морфологія поверхневого шару стає більш однорідною, а шорсткість не перевищує 5 мкм. Вид границі розділу метал – оксид (відсутність пор, включень, відшарувань), указує на гарну адгезію з матеріалом-основою.



а

б

Рисунок 3.37 – Переріз МДО-покривтів, сформованих при оксидуванні сплаву В95 в електроліті 1 г/л КОН і 6 г/л Na_2SiO_3 тривалістю 60 хв (а) і тривалістю 180 хв (б)

Таким чином, одержання однорідних за морфологією покривтів з малою шорсткістю можливо при ретельному підборі електроліту, в якому не відбувається перехід з мікродугового режиму в дуговий режим.

Важливим технологічним параметром МДО-покривтя є його товщина. Крім того, через особливості МДО-процесу, в результаті якого зріст покривтя відбувається в обидва боки від початкової поверхні, важливим параметром є зміна розміру зразка від рівня початкової поверхні. Важливість цих параметрів для сплаву В95 визначається його використанням як елементів пар тертя й інших прецизійних деталей.

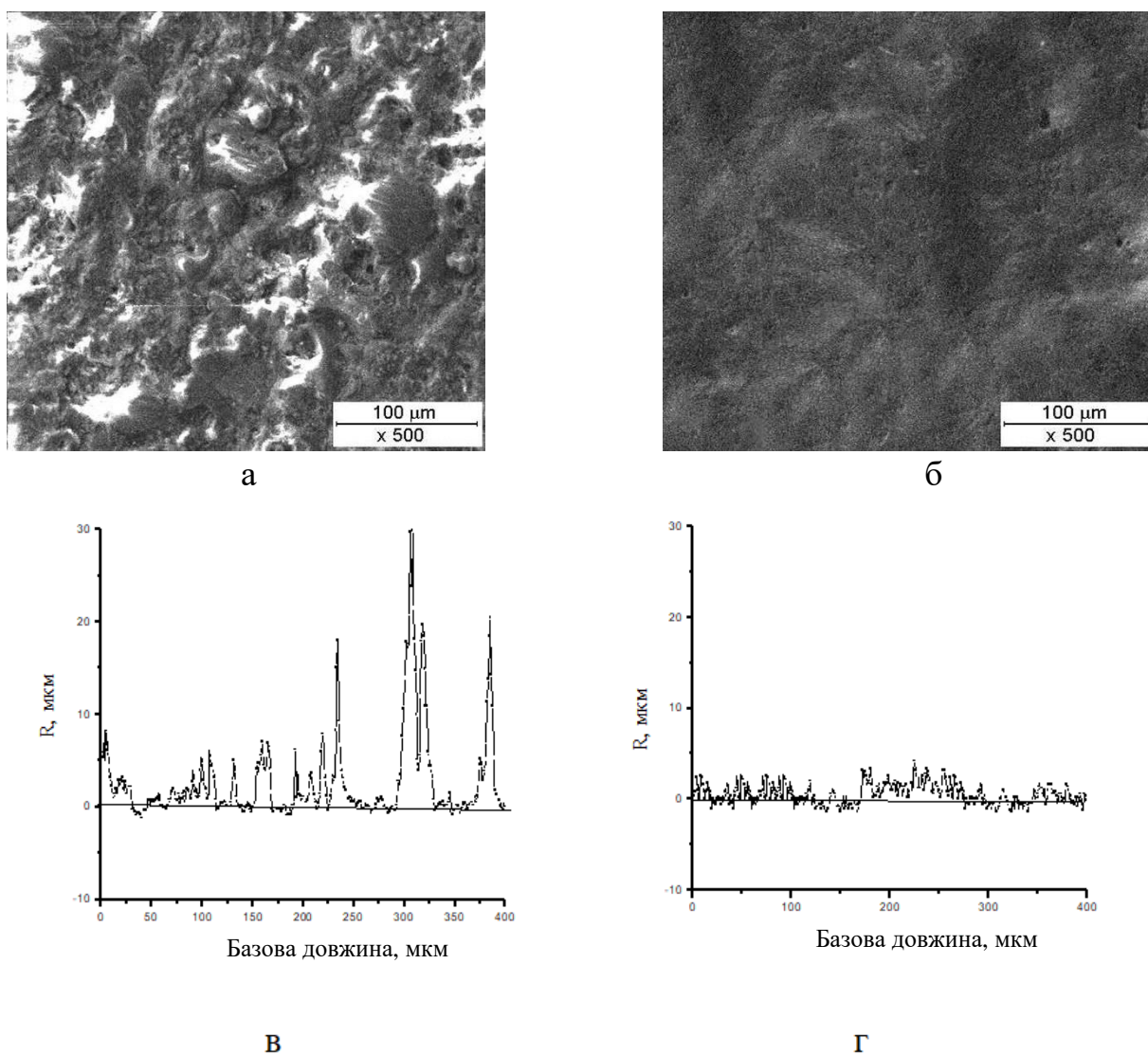
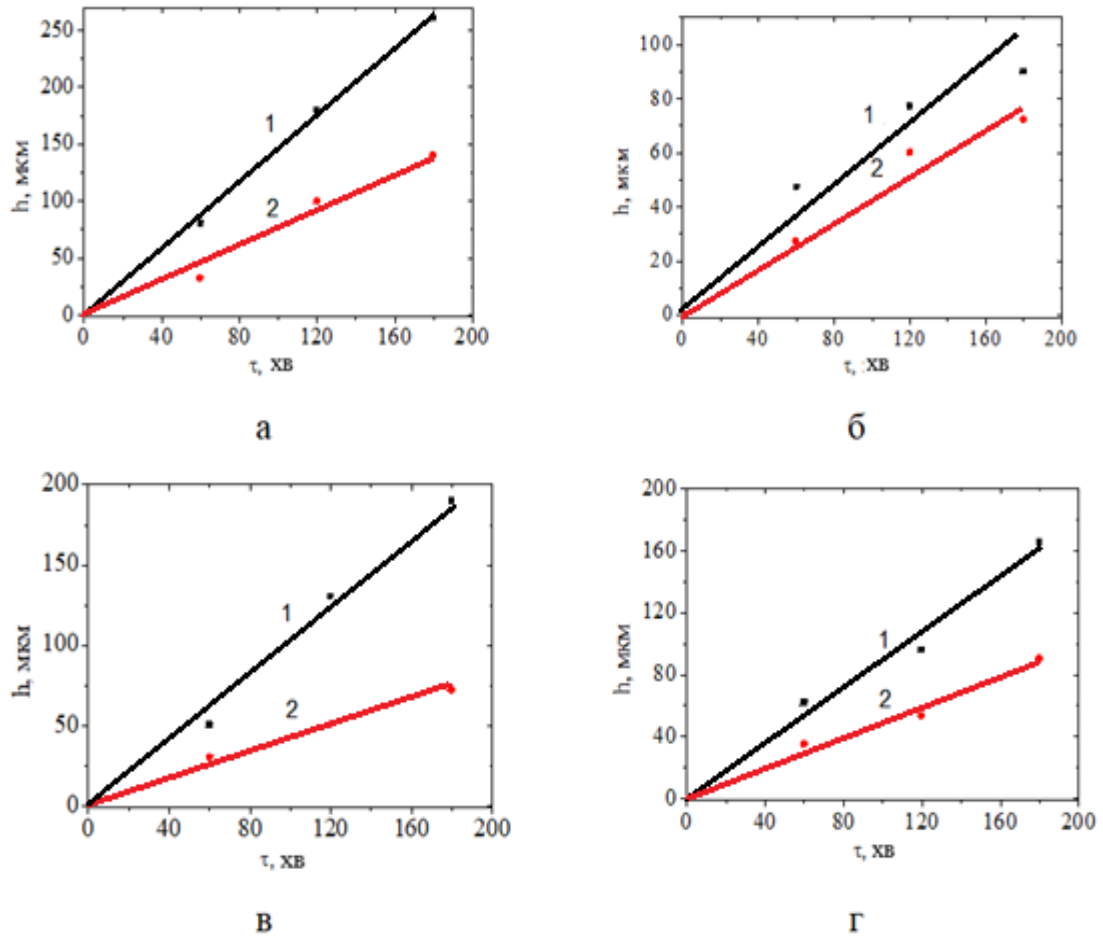


Рисунок 3.38 – Растрові електронно-мікроскопічні знімки морфології поверхні покриттів (електроліт 1 г/л КОН і 6 г/л Na_2SiO_3 , $\tau = 180$ хв) і профілограми її шорсткості до видалення технологічного шару (а, в) і робочого шару після видалення технологічного (б, г)

Залежності товщини МДО-покриттів від тривалості для електролітів різних типів представлені на рис. 3.39.

Видно, що залежності мають вигляд близький до лінійного. Найбільша швидкість росту МДО-покриття на сплаві В95 досягається в електролітах у яких співвідношення між силікатною й лужною складовими 6 : 1.



1 – загальна товщина покриття; 2 – товщина робочого шару
 а – 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; б – 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ;
 в – 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 ; г – 0,7 г/л КОН + 8 г/л Na_2SiO_3

Рисунок 3.39 – Залежність товщини МДО-покриттів від тривалості оксидування

Вимірювання розмірів зразків до й після оксидування, а також після видалення технологічного шару, показали, що приріст розміру зразка не перевищує 10 мкм (для всіх досліджених типів електролітів) при тривалості оксидування 3 години (загальна товщина ~ 200 мкм). Зміна товщини пов'язана зі збільшенням питомого об'єму матеріалу при переході від металевої основи до оксидного покриття. Однак мала величина такої зміни (менше 10 мкм) дозволяє не змінювати технічної документації деталей на допуск пов'язаний із МДО-покриттям.

Таким чином, аналіз топографії поверхні покриттів з використанням растрової електронної мікроскопії показав (рис. 3.36 – 3.38), що сформований технологічний шар має розгалужену поверхню з високим вмістом несуцільностей. Як відомо [141, 142] цей шар при формуванні покриття в лужно-силікатних електролітах на алюмінії переважно складається з мулітної фази з великою (до 70 %) пористістю. Тому його низька зносостійкість визначається не тільки відносно не високою твердістю муліта, але й великою пористістю, яка робить таке покриття не суцільним.

Ми вважаємо, що це може бути наслідком інтенсивного газовиділення водню через розпад води і поглинання цих газів розплавом, який виноситься на поверхню й розчиняється, утворюючи поверхневі пори.

Фазовий склад МДО-покриттів вивчався рентгендифрактометричним методом. Типова дифрактограма МДО-покриття на сплаві В95 наведена на рис. 3.40. Аналіз отриманих дифракційних спектрів показує, що покриття мають кристалічну структуру, у фазовому складі присутні оксиди алюмінію трьох типів: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

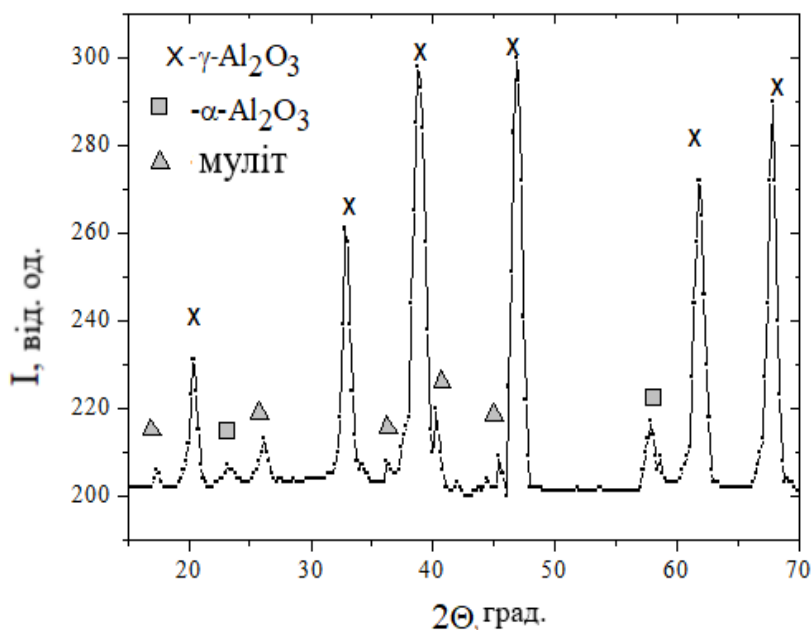
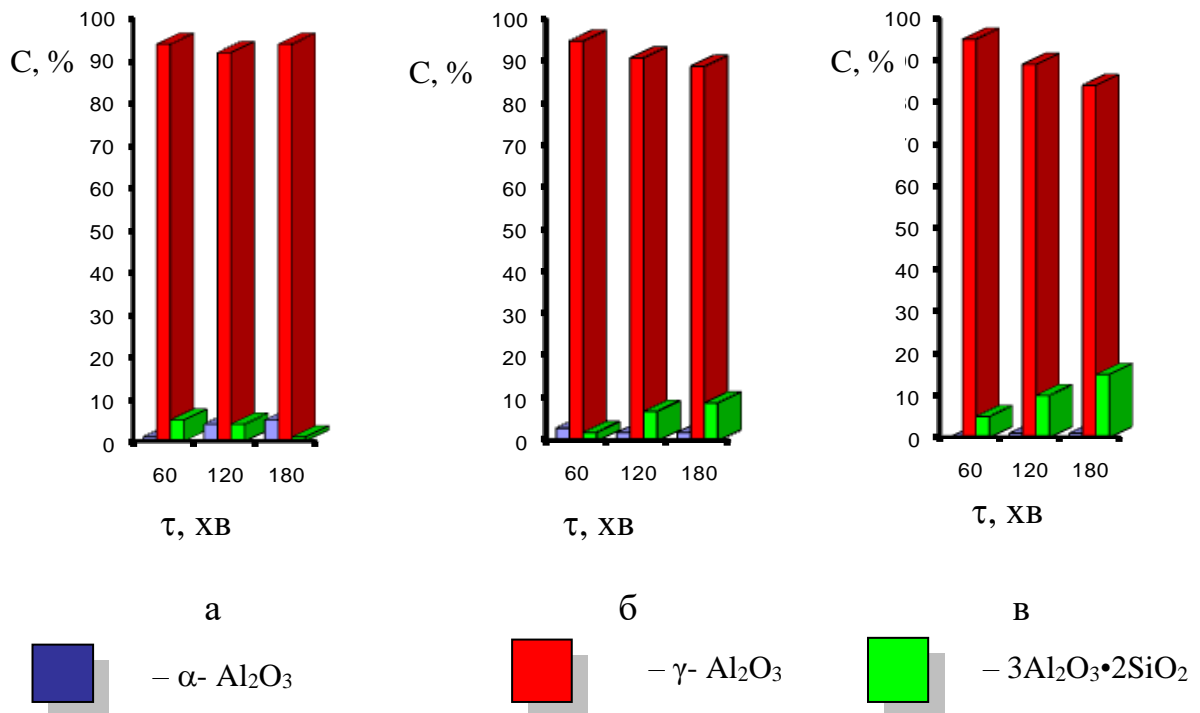


Рисунок 3.40 – Фрагмент рентгендифракційного спектра МДО-покриття на сплаві В95, отриманого в електроліті 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ($\tau = 120$ хв, K_α - Cu)

З даних, представлених на рис. 3.41, видно, що основною фазою в МДО-покриттях для всіх типів електролітів є γ - Al_2O_3 . Найбільший вміст α - Al_2O_3 у покритті сформованому тривалістю 180 хв в електроліті 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 (рис. 3.41, а). Збільшення відносного вмісту рідкого скла (Na_2SiO_3) в електроліті стимулює формування фази муліту.

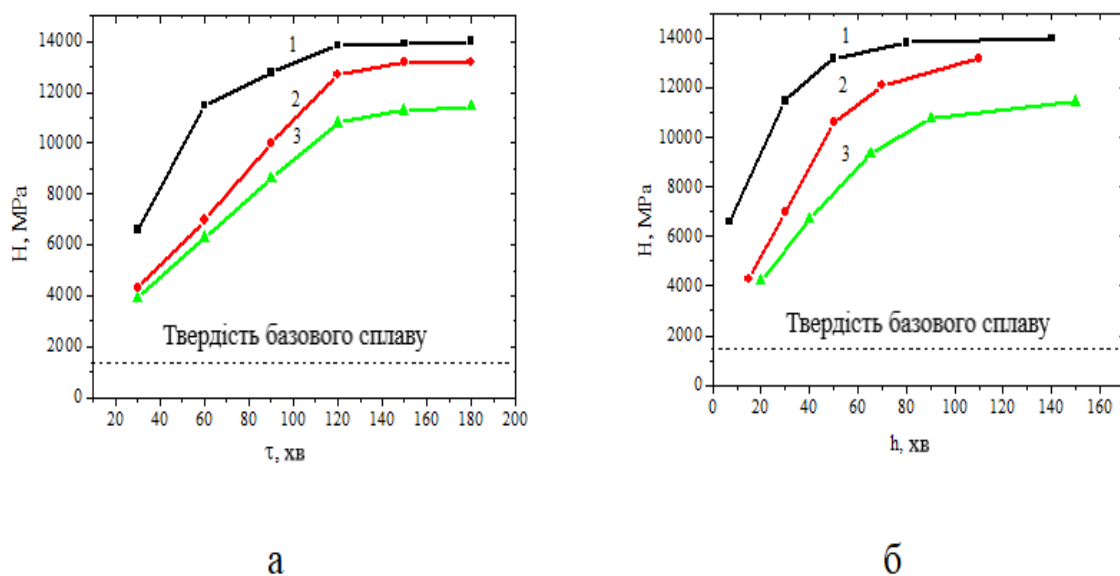


а – електроліт 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; б – електроліт 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 ; в – електроліт 0,7 г/л КОН + 8 г/л Na_2SiO_3

Рисунок 3.41 – Вплив типу електроліту і тривалості оксидування на фазовий склад МДО-покриттів на сплаві В95

Як відомо [143], твердість і зносостійкість МДО-покриття залежить від його фазового складу. З виявлених у покритті фаз найбільшу твердість (до 25 000 МПа) має α - Al_2O_3 фаза, а найменша твердість (до 10 000 МПа) властива фазі муліту. Враховуючи той факт, що основною фазою МДО-покриттів на сплаві В95 є γ - Al_2O_3 , можна чекати, що твердість покриттів повина бути близької до характерної для цієї фази твердості 14 000 МПа.

З рис. 3.42 видно, що вид залежностей твердості від тривалості осадження й товщини МДО-покриття має схожий вигляд. Це свідчить про визначальний вплив процесів одночасно обумовлених зміною тривалості процесу й товщини. До таких процесів при мікродуговому оксидуванні відноситься збільшення потужності розрядів і, як результат, з підвищенням температури в області пробою діелектричної плівки й утворення оксидної фази. Більш високу твердість покриттів, сформованих в електроліті 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 можна пояснити більшим вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази (рис. 3.42).



1 – електроліт 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; 2 – електроліт 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 ; 3 – електроліт 0,7 г/л КОН + 8 г/л Na_2SiO_3

Рисунок 3.42 – Залежності твердості МДО-покриттів від тривалості процесу (а) і товщини покриття (б)

Таким чином, як показали рентгендифракційні дослідження в робочому МДО-покритті на сплаві В95 основною фазою є $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, що й визначає твердість, яка досягається, 14 000 МПа. У цьому випадку шляхом вибіру складу електроліту вдається одержувати суцільне покриття з низькою (менш 5 мкм) шорсткістю поверхні (рис. 3.38). В той самий час зміна тільки у відносному вмісті складових в електроліті (при однаковому складі

компонентів) приводить до пробою й появи несучільностей у робочому шарі (рис. 3.39). У результаті цього погіршується його роботоздатність. Причиною цього є перехід з мікродугового в дуговий режим плазмового процесу при формуванні оксидного шару. У загальному випадку умови, при яких можуть виникати дугові розряди пов'язані з декількома факторами: температурою, прикладеною різницею потенціалів, теплопровідністю, структурою матеріалу, електроопором електролітів. В основі нестабільності мікродугових розрядів лежить те, що тепловий імпульс від розряду не встигає швидко розсіятися, що і є причиною малої швидкості переміщення мікродугових розрядів на поверхні оксидної плівки й переходу їх у дуговий. Для найбільше технологічних умов електролізу (при невисокій температурі, близько 20 °С) стабільний мікродуговий режим тривалістю 180 хв забезпечувався електролітами двох складів 1 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃ і 2 г/л КОН + 12 г/л Na₂SiO₃. Це дозволило сформувати оксидне покриття на сплаві В95 товщиною більш 140 мкм із високою твердістю.

У цьому зв'язку необхідно відзначити, що незважаючи на практично однаковий фазовий склад (вміст γ -Al₂O₃ дорівнює 94–97 %), твердість покриттів залежно від тривалості МДО-процесу й товщини суттєво змінюється (рис. 3.42). Причина цього в тому, що структура γ -Al₂O₃ відноситься до структури шпінелі дефектного типу з недоліком іонів металу. При температурному впливі може відбуватися перерозподіл іонів Al³⁺ за октаедричними і тетраедричними положеннями, що впливає на період решітки і властивості покриття [144]. У цьому зв'язку зі зміною товщини покриття (зі збільшенням тривалості оксидування) змінюється потужність мікродуг і відповідно різні умови формування γ -фази, що відбивається на її будові. Різний ступінь легування γ -твердого розчину й різна температура утворення визначають різницю у твердості фази γ -Al₂O₃, отриманої в лужно-силікатних електролітах з різним співвідношенням компонентів (КОН і Na₂SiO₃).

Однак, як було встановлено в роботі, оптимальні параметри процесу формування МДО-покриттів дозволяють практично в 10 раз підвищити

твердість поверхні сплаву В95. Таке підвищення твердості й пов'язаної з нею зносостійкості гарні перспективи використання такої технології для підвищення працездатності в парах тертя. Однак через те, що одним з найбільш перспективних використань виробів зі сплаву В95 є деталі насосів, що працюють в агресивних середовищах, тому необхідні подальші дослідження для оцінки захисних властивостей таких покриттів до дії агресивних середовищ, що і є напрямком для подальшого продовження даної роботи.

3.2.4 МДО-покриття на сплаві АК4 (система Al–Cu–Mg)

Алюмінієвий сплав АК4 відносять до жароміцних алюмінієвих сплавів системи Al–Cu–Mg, що містить добавки заліза й нікелю. Завдяки його ковкості, пластичності й підвищеній жаростійкості, він широко використовується для виготовлення деталей, здатних працювати при підвищених температурах. Сплав АК4 був розроблений для деталей двигунів, які працюють в умовах зовнішніх термічних і кавітаційних впливів, а тому потребує високої твердості і зносостійкості поверхневих шарів. Зокрема, на підприємствах України сплав АК4 використовується для виготовлення поршнів двигунів внутрішнього згорання, а також для деталей реактивних двигунів (крильчатки, колеса, компресори, заборники, диски, лопатки). У зв'язку з необхідністю функціонувати в термо-агресивних робочих умовах, особливо важливо стає додати високу міцність і корозійну стійкість поверхні шляхом формування оксидного покриття з відповідними властивостями (практично без зміни габаритних параметрів деталей, особливо для деталей поршневої групи). Одним з найбільш ефективним вирішенням такої проблеми по створенню міцного, корозійнотривкого поверхневого шару є використання методу мікродугового оксидування.

Однак для оптимізації технології одержання МДО-покриттів на таких сплавах потрібне проведення спеціалізованих досліджень. Метою дослідження було вивчення впливу типу і складу електроліту на кінетику

росту МДО-покриттів на сплаві АК4, формування фазово-структурного стану покриттів і вплив їх фазового складу на твердість.

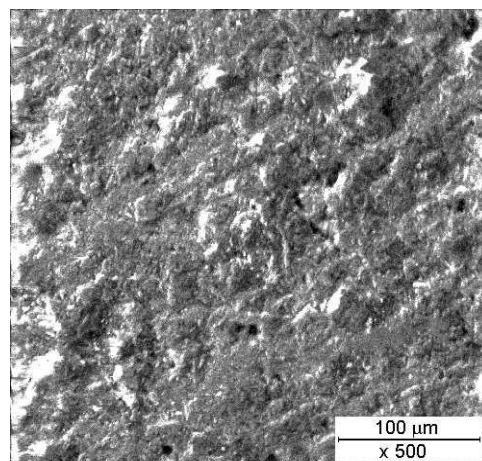
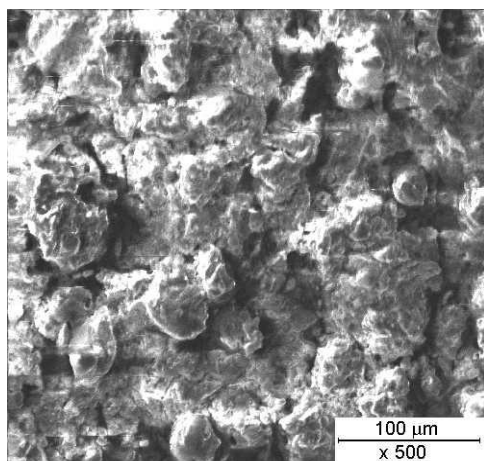
МДО-оброблення зазнали зразки зі сплаву алюмінію АК4 (склад основних елементів: Al (91,2–94,6 %), Cu (1,9–2,5 %), Mg (1,4–1,8 %), Fe (0,8–1,3 %), Ni (0,8–1,3 %), Si (0,5–1,2 %)). Зразки мали форму циліндрів діаметром 30 мм і висотою 10 мм.

В якості електроліта використовувалася суміш розчину їдкого калію та рідкого скла (Na_2SiO_3) у дистильованій воді. Попередні дослідження показали, що найбільш технологічними складами при обробці алюмінієвих сплавів є:

- 1) 1 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3 ;
- 2) 2 г/л KOH + 12 г/л Na_2SiO_3 .

Структура МДО-покриттів вивчалася на поперечних шліфах і поверхні зразків. Покриття мають характерну для мікродугових оксидних покриттів на алюмінієвих сплавах двошарову будову. Верхній технологічний шар на сплавах АК4 дорівнював близько 30 % від загальної товщини покриття. Вивчення границі розділу метал–покриття показало, що при використанні запропонованих 2-х типів лужно-силікатних електролітів, на границі відсутні відшарування, сторонні включення, несучільності. Це свідчить про гарну адгезію з матеріалом базового сплаву.

Більша шорсткість технологічного шару й мала для робочого шару покриття добре видна за даними досліджень растрової електронної мікроскопії (рис. 3.43).



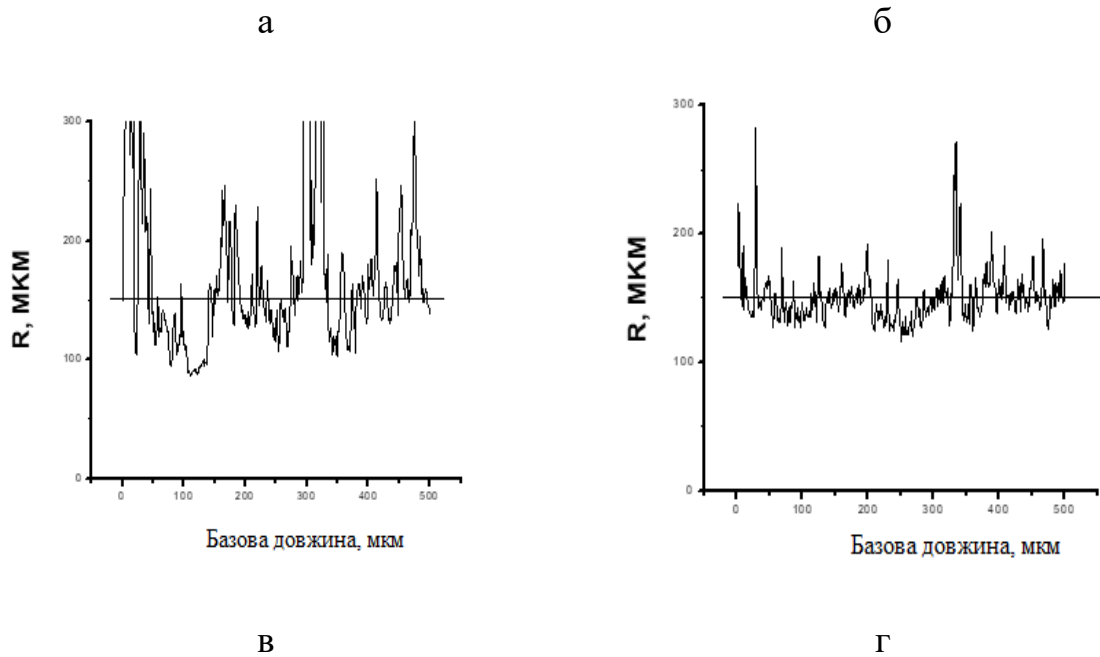


Рисунок 3.43 – РЕМ-знімки поверхні (а й б) та її шорсткість (висота нерівностей) (в, г) для технологічного шару (а, в) і робочого шару (б, г) МДО-покриття на сплаві АК4

Встановлено, що на шорсткість робочого шару практично не впливає як склад електроліту (порівняно двох типів, які досліджувалися), так і товщина самого покриття. Однак збільшення густини струму j від 20 до 30 А/дм² з метою прискорення процесу нанесення покриття приводить до істотного росту шорсткості, що видно з рис. 3.44.

У роботі досліджена кінетика росту покриття в різних електролітах. На рис. 3.45 наведені результати зміни товщини покриття від тривалості оброблення при електролізі в електроліті складу 2 г/л КОН + 12 г/л Na₂SiO₃. Швидкість росту загальної товщини покриття дорівнює 1,55 мкм/хв, а товщини базового шару 0,85 мкм/хв.

Аналіз отриманих результатів за зміною товщини покриття показав, що швидкість зміни загальної товщини покриття дорівнює близько 1 мкм/хв, а товщини робочого шару – 0,80 мкм/хв.

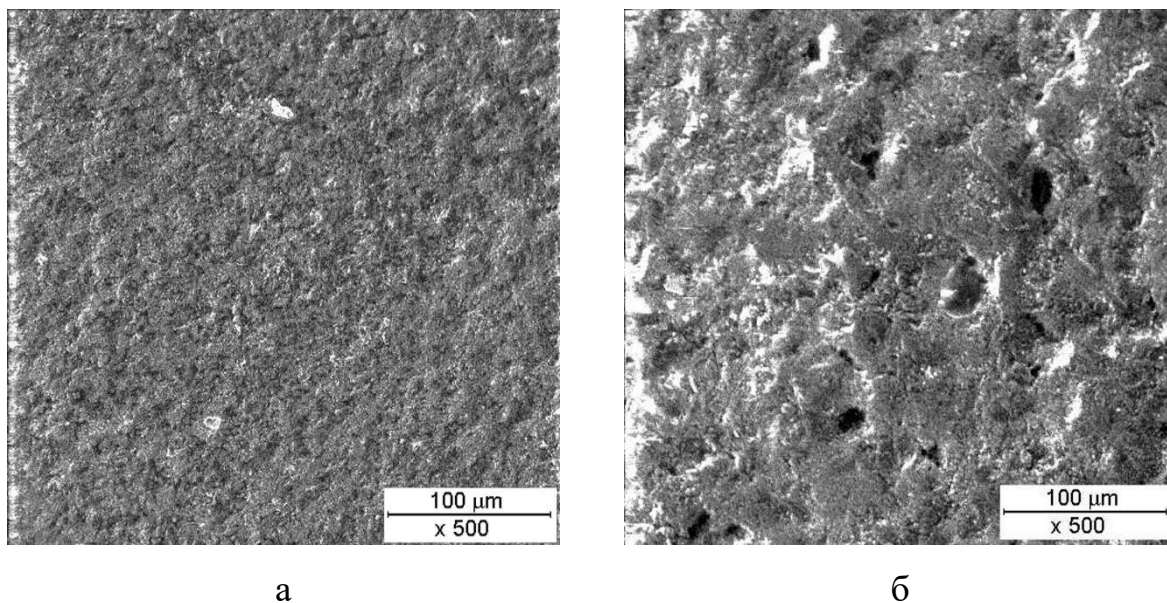
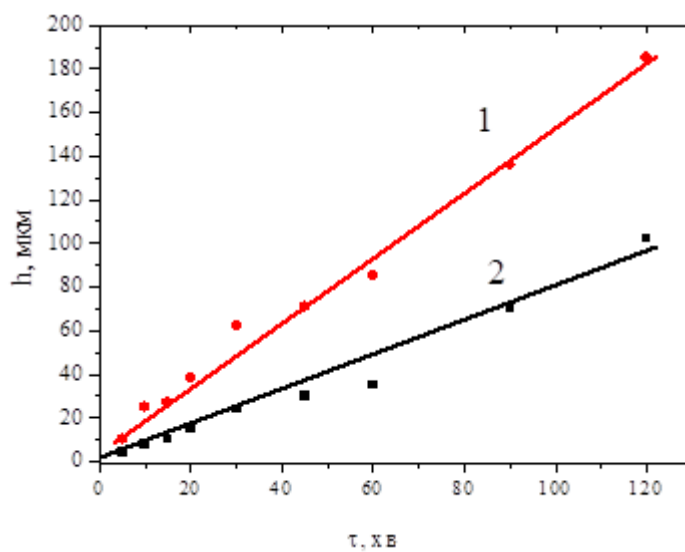
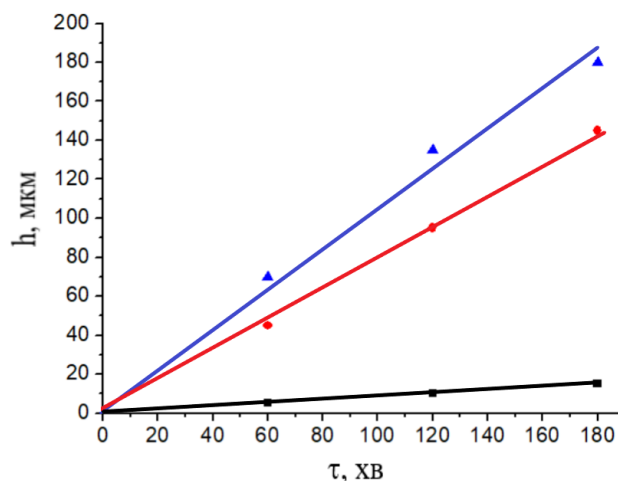


Рисунок 3.44 – Види робочого шару покриття на сплаві АК4, отриманий при густині струму 20 А/дм^2 (а) і 30 А/дм^2 (б)



1 – загальна товщина, 2 – товщина робочого шару.

Рисунок 3.45 – Кінетика формування товщини покриття на сплаві АК4 (електроліт $2 \text{ г/л KOH} + 12 \text{ г/л Na}_2\text{SiO}_3$)



1 – загальна товщина; 2 – товщина робочого шару;

3 – прирост товщини зразка

Рисунок 3.46 – Кінетика формування товщини покриття на сплаві АК4
(електроліт 1 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃)

Також на рис. 3.46 (залежність 3) показані результати визначення приросту товщини зразків від тривалості оксидування. Ця інформація про зміну розмірів внаслідок МДО має важливе значення, тому що показує як покриття зростає у глибину і зовні. Видно, що після видалення технологічного шару зміна розміру зразка дорівнює 5÷10 мкм, тобто, шар покриття практично не збільшує розміри деталі після оксидування, що дуже важливо при використанні таких деталей у парах тертя.

Необхідно відзначити, що зміна розмірів зразків обумовлено, різним питомим об'ємом оксиду, що утворюється, і алюмінія (як основного елемента сплаву).

Фазовий склад покриттів вивчався рентгеноструктурним методом. Встановлено, що покриття складаються із кристалічних фаз. Основними фазами МДО-покриттів є γ -Al₂O₃ і α -Al₂O₃, а також у значно меншій кількості присутня фаза муліту 3Al₂O₃·2SiO₂. Результати кількісного фазового аналізу наведені в табл. 3.15.

Таблиця 3.15 – Режими електролізу, фазовий склад МДО-покриттів та їх твердість

№ серії	Параметри МДО		Фазовий склад, %			HV, МПа
	електроліт	τ , хв	α -Al ₂ O ₃	γ - Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	
1	2 г/л КОН	60	1	95	4	14300
2	+ 12 г/л Na ₂ SiO ₃	120	12	74	14	15200
3	Na ₂ SiO ₃	180	53	33	14	17100
4	1 г/л КОН	60	3	88	8	14500
5	+ 6 г/л Na ₂ SiO ₃	120	10	78	12	16500
6	Na ₂ SiO ₃	180	66	32	12	17900

Узагальнення отриманих результатів за фазовим складом для різної тривалості процесу в електролітах 2 г/л КОН + 12 г/л Na₂SiO₃ і 1 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃ наведено на рис. 3.47.

Видно, що для обох типів електролітів спостерігається схожа тенденція збільшення відносного вмісту α -Al₂O₃ зі збільшенням тривалості процесу.

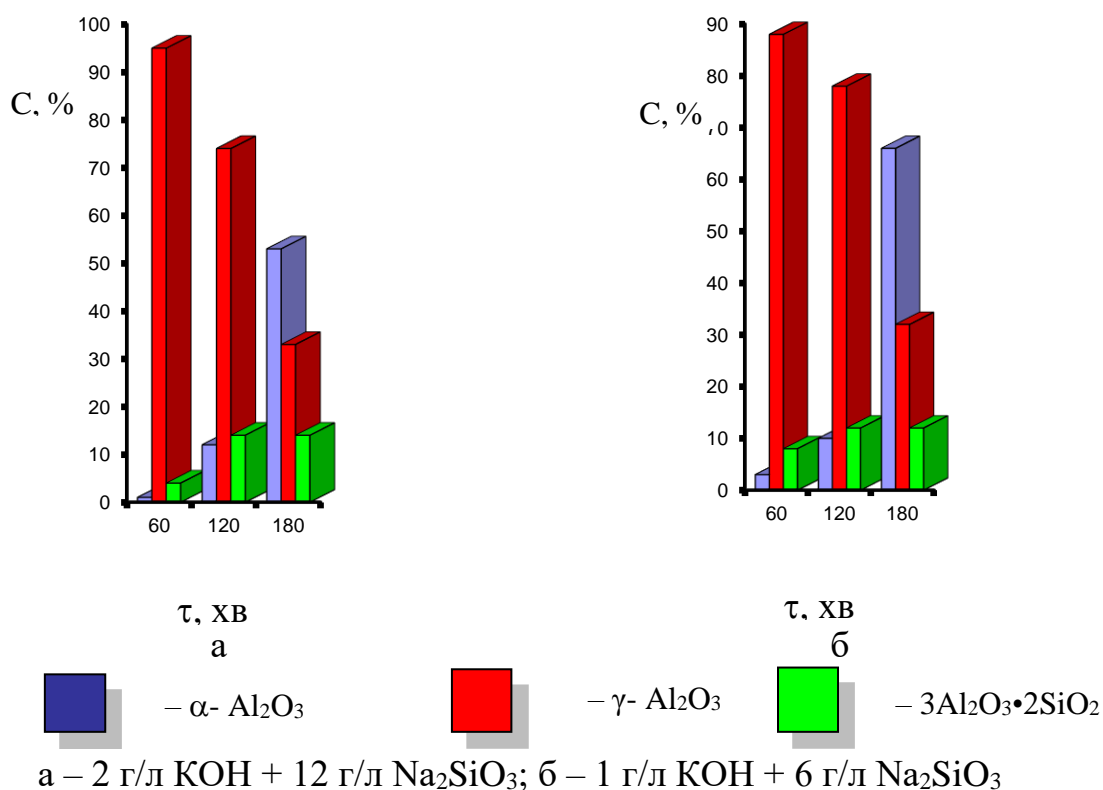


Рисунок 3.47 – Фазовий склад покриттів, формованих на сплаві АК4

Аналіз отриманих результатів рентгеноструктурного аналізу показує, що формування покриття відбувається в дві стадії: на першій стадії (товщина покриття до ~ 50 мкм) формується однорідне за фазовим складом покриття, що складається практично тільки з фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.47, табл. 3.15). На другій стадії на ряду з фазою $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з'являється фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, кількість якої в покритті збільшується з тривалістю оброблення (з товщиною покриття). Отримані результати можна пояснити ростом потужності мікророзрядів, що призводить до підвищення температури в об'ємі розряду і реалізуються температурні умови поліморфного перетворення $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зі збільшенням товщини покриття.

Також, аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що склад МДО-покриттів, отриманий при однакових режимах оксидування, але в різних електролітах, має близький фазовий склад при однаковій товщині покриття. Також спостерігається тенденція збільшення відносного вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази зі збільшенням товщини покриття (табл. 3.16), що може бути наслідком підвищення при цьому пробійної напруги діелектричного оксидного шару. При цьому відбувається підвищення температури в каналах пробою, що створює термодинамічні умови для переходу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблиця 3.16 – Товщина й фазовий склад покриття, який формується на сплаві АК4

Тривалість оброблення τ , хв	5	10	15	20	30	45	60	90	120	180
Товщина h^* , мкм	10	25	30	40	$\frac{64}{30}$	$\frac{75}{35}$	$\frac{90}{40}$	$\frac{140}{70}$	$\frac{190}{105}$	$\frac{250}{150}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, %	100	100	100	100	98	95	90	80	55	25
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, %	0	0	0	0	2	5	10	20	45	75

* – знаменник – товщина робочого шару покриття

На рис. 3.48 наведено вплив вмісту фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у покритті на його твердість. Видно, що така залежність має практично лінійний вигляд. При товщині ~ 150 мкм досягається твердість > 17000 МПа (табл. 3.15). Така висока твердість повинна забезпечувати більшу міцність і зносостійкість деталей зі сплаву АК4, що є необхідною умовою їх застосування як елементів двигунів.

Таким чином, враховуючи аналіз твердості покриття залежно від товщини, можна рекомендувати на практиці використання електроліту зі вмістом компонентів у діапазоні (КОН в інтервалі 1–2 г/л і Na_2SiO_3 в інтервалі 6–12 г/л), при цьому, контролюючи товщину МДО-покриття, можна досягати необхідного рівня твердості. Цей результат дуже цікавий, оскільки значно спрощує технологію МДО для деталей зі сплаву АК4, а саме не потрібно з великою точністю дотримуватись складу електроліту.

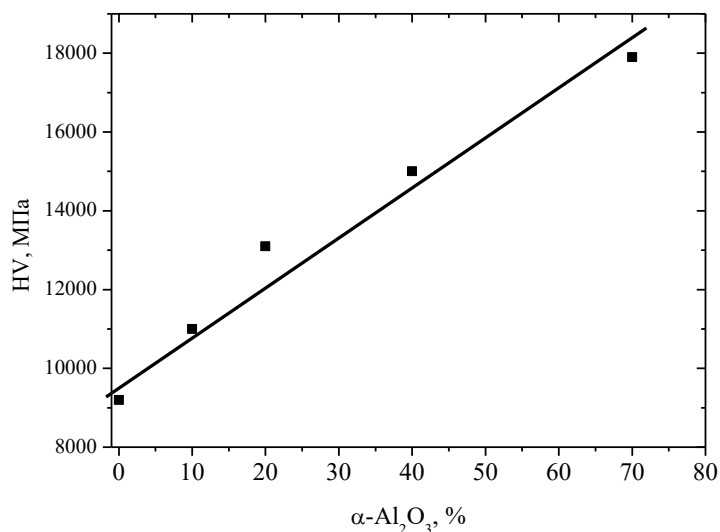


Рисунок 3.48 – Вплив вмісту фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на твердість покриття

3.2.5 МДО-покриття на сплаві Д16 (система Al–Cu–Mg–Mn)

Сплав Д16 є найбільш затребуваним і використаним у наш час у промисловості сплавом. Для цього класу матеріалів характерне застосування їх в авіаційній і космічній промисловості, завдяки їх міцності й відносної

легкості. До основних недолікам виробів зі сплаву Д16 відносяться: утворення міжкристалітної корозії та необхідність плакувати або анодувати вироби.

Це визначає актуальність і затребуваність розробки наукових основ структурної інженерії цього типу сплавів для досягнення необхідних функціональних властивостей. Слід зазначити, що сплав Д16 відноситься до особливого класу сплавів для яких основним елементом легування є мідь. Таким чином від сплавів, які розглянуті раніше, у яких основний елемент легування мав достатньо більшу вільну енергію утворення оксидів. У сплаві Д16 (і його аналогів) основний елемент легування – мідь, маючи низьку енергію окиснення, може приводити до особливостей кінетики росту покриттів та їх фазово-структурного формування [145, 146]. Для цього типу сплаву (Д16) відоме використання електролітів водяних розчинів на основі гідроокису натрію (NaOH). Як показали дослідження МДО-покриттів з лужної складової електроліту NaOH, навіть у комплексному електроліті (NaOH + Na₂SiO₃) кінетика їх росту відносно не висока (швидкість росту при товщині більш 100 мкм не перевищує 0,5 мкм/хв) [147].

Метою дослідження, результати якого представлені в даному підрозділі, було вивчення впливу складу електроліту на кінетику росту МДО-покриттів на сплаві Д16, формування їх фазово-структурного стану і вплив фазового складу на твердість.

МДО-оброблення зазнали зразки зі сплаву алюмінію Д16 (склад основних елементів Al (90,9–94,7 %), Cu (3,8–4,9 %), Mg (1,2–1,8 %), Mn – у діапазоні 0,3–0,9 %, Fe) – не більш 0,5 %; Si – не більш 0,5 %; Zn – до 0,25 %; Ti – не більш 0,15 %). Зразки мали форму циліндрів діаметром 30 мм і висотою 10 мм.

Як електроліти використовувалися:

1) Лужний (розчин гідроокису калію (KOH) у дистильованій воді) або силікатний (з різним процентним вмістом Na₂SiO₃);

2) Комплексні електроліти (KOH – 1 г/л + Na₂SiO₃ – 3 г/л і KOH – 1 г/л + Na₂SiO₃ – 6 г/л).

Типова мікроструктура поперечного перерізу сплаву після МДО-оброблення наведена на рис.3.49.

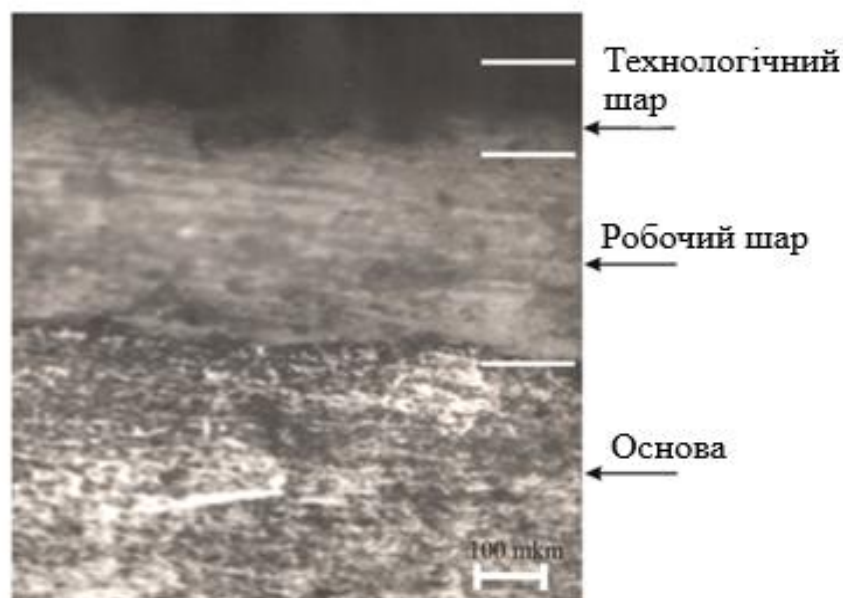
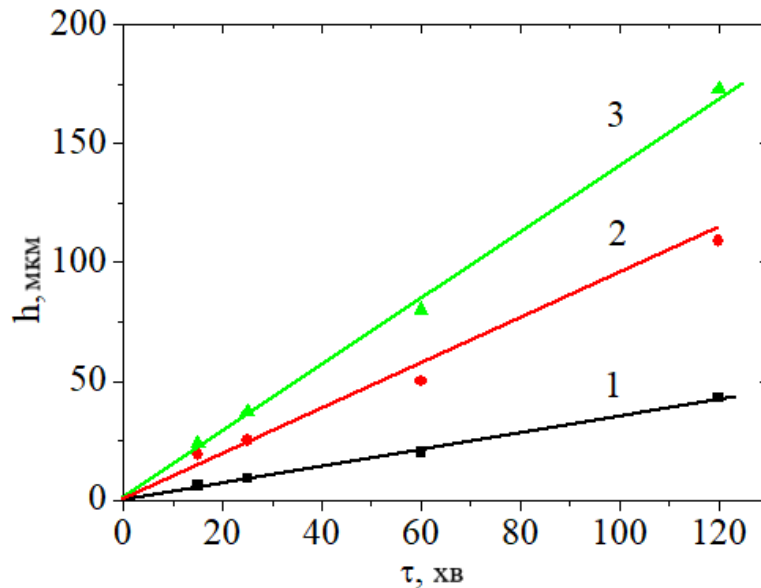


Рисунок 3.49 – Мікроструктура поперечного перерізу приповерхнього шару сплаву після МДО-оброблення

Видно стандартне для МДО-процесу алюмінієвих сплавів формування робочого шару і технологічного поверхневого шару [141, 142]. Технологічний поверхневий шар (як правило з товщиною близько 30 % (для лужних) і до 40 % (для силікатних) від загальної товщини віддалявся стандартним методом шліфування [142]. Тому представлені в цьому підрозділі дисертації результати відносяться до робочого шару покриття.

На рис. 3.50 представлені залежності товщини покриттів на сплаві Д16 для різного вмісту КОН у лужному електроліті. Видно, що з підвищенням вмісту КОН відбувається збільшення швидкості росту покриття. Виходячи з отриманих залежностей кінетичний фактор (швидкість росту покриття V) змінюється від $V_{1 \text{ г/л КОН}} = 0,33 \text{ мкм/хв}$ і $V_{2 \text{ г/л КОН}} = 0,83 \text{ мкм/хв}$ до $V_{5 \text{ г/л КОН}} = 1,33 \text{ мкм/хв}$. Таким чином при збільшенні вмісту КОН в електроліті від 1 г/л

КОН до 5 г/л КОН швидкість росту покриття підвищується більш ніж в 4 рази.



1 – 1 г/л КОН; 2 – 2 г/л КОН; 3 – 5 г/л КОН

Рисунок 3.50 – Кінетика формування товщини покриття на сплаві Д16 у лужних електролітах

Однак використання вмісту 5 г/л КОН, очевидно, є найбільшим для протікання процесу з утворенням мікродугових розрядів. Як було встановлено експериментально, при більшому вмісті КОН в електроліті, процес оксидування в режимі мікродугових розрядів не здійснюється. Причиною цього може бути формування щодо товстого діелектричного шару на поверхні росту, для якого напруга пробую суттєво перевищує характеристики при мікродуговому розряді.

Закономірності формування фазового складу й структури, які утворюються в МДО-покриттях, є основою для наукового обґрунтування й використання методу фазово-структурної інженерії.

На рис. 3.51 наведено типовий рентгendifракційний спектр МДО-покриття на сплаві Д16 у лужному електроліті.

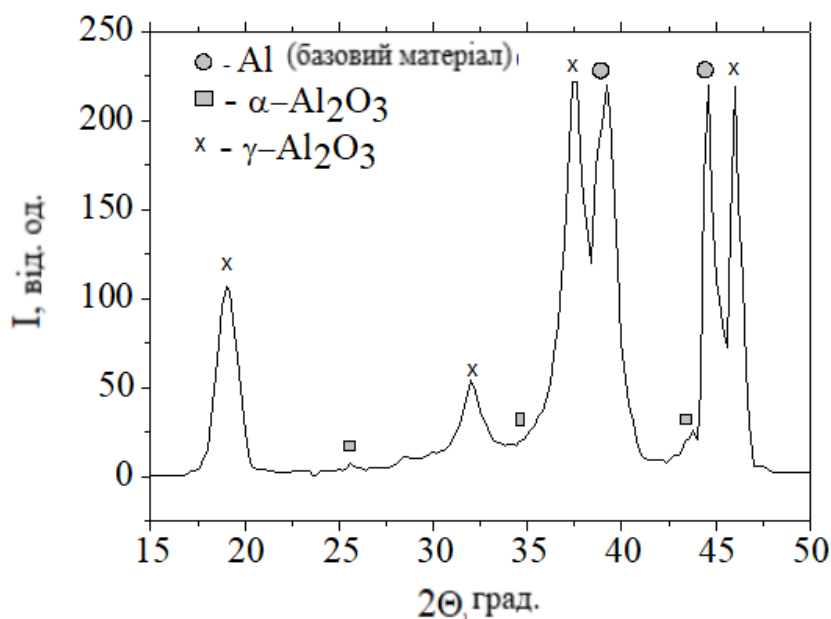
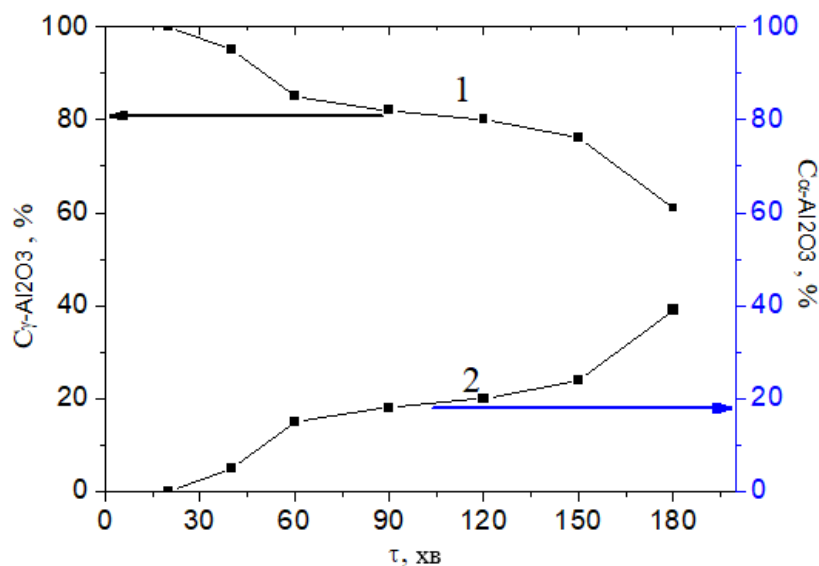


Рисунок 3.51 – Фрагмент дифракційного спектра покриття на сплаві Д16 (випромінювання $K\alpha$ – Cu, електроліт – 2 г/л КОН)

Необхідно відзначити, що для проведення кількісного фазового аналізу використовувався метод еталонних сумішей [148]. Для цього були побудовані градувальні графіки залежності інтенсивностей ліній порівняння від складу суміші. Як базові складові складу покриттів використовувалися α -Al₂O₃ (ASTM Card File 10-173), γ -Al₂O₃ (ASTM Card File 10-425) і муліт (3 Al₂O₃·2SiO₂, ASTM Card File 15-776). У випадку появи на дифракційних спектрах піків від алюмінієвої підкладки при розрахунках складу покриття вони не враховувалися. Зі спектра на рис. 3.51 видно, що основною складовою покриття є γ -Al₂O₃. Крім γ -Al₂O₃ на дифракційних спектрах виявляються дифракційні піки від α -Al₂O₃ фази (корунду).

Збільшення тривалості мікродугового оксидування приводить до подальшої зміни співвідношення α -Al₂O₃/ γ -Al₂O₃. На рис. 3.52 наведені залежності співвідношення фаз при збільшенні тривалості мікродугового оксидування.



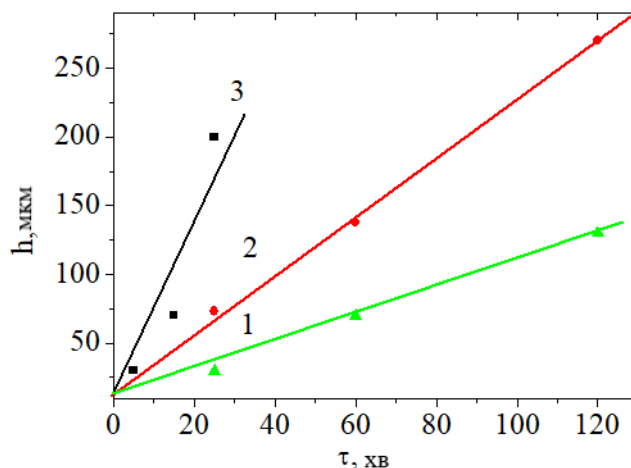
1 – γ - Al_2O_3 ; 2 – α - Al_2O_3

Рисунок 3.52 – Фазовий склад покриттів, отриманих у лужному електроліті (з 5г/л КОН)

З рис. 3.52 видно, що збільшення тривалості МДО-процесу (більш ніж 60 хв) приводить до істотного підвищення відносного вмісту в МДО-покритті найбільш твердої фази α - Al_2O_3 . При цьому, як видно з рис. 3.50, товщина таких покриттів досягає 170 мкм.

Іншим, перспективним, з погляду технології й екології одержання покриття, є водяний розчин натрієвого або калієвого рідкого скла [149]. Для вивчення можливостей фазово-структурної інженерії МДО-покриттів на сплаві Д16 було використано натрієве рідке скло Na_2SiO_3 (ГОСТ 13078-81), склад якого варіювалася в інтервалі 10–50 г/л.

Кінетика росту покриття наведена на рис. 3.53. Видно, що для складу силікатного електроліту з 10 г/л Na_2SiO_3 швидкість росту $V_{10 \text{ г/л } \text{Na}_2\text{SiO}_3} = 1,08$ мкм/хв. Збільшення вмісту рідкого скла в електроліті до 25 г/л Na_2SiO_3 приводить до значного підвищення швидкості росту покриття до $V_{25 \text{ г/л } \text{Na}_2\text{SiO}_3} = 2,25$ мкм/хв. Найбільша швидкість росту покриття ($V_{50 \text{ г/л } \text{Na}_2\text{SiO}_3} = 8,0$ мкм/хв) була досягнута при вмісті в складі електроліту 50,0 г/л Na_2SiO_3 .



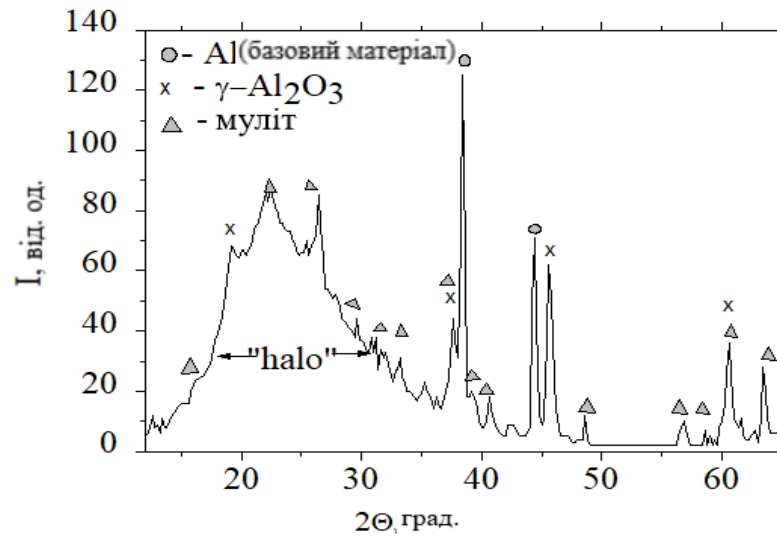
1 – 10 г/л Na_2SiO_3 ; 2 – 25 г/л Na_2SiO_3 ; 3 – 50 г/л Na_2SiO_3

Рисунок 3.53 – Кінетика формування товщини покриття на сплаві Д16 у силікатному електроліті

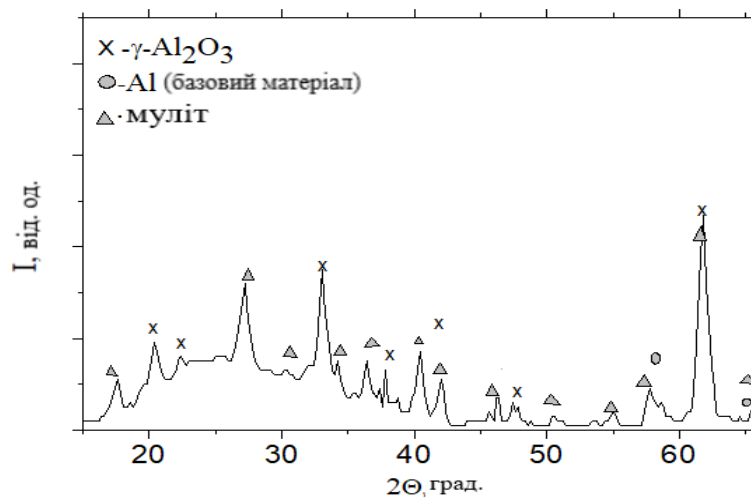
Як видно з рис. 3.54, для типового виду рентгендифракційного спектра характерне формування в основному муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і аморфноподібної фази. Збільшення відносного вмісту силікатної фази в електроліті приводить до збільшення вмісту рентгеноаморфної фази (рис. 3.54, б, табл. 3.17). Таким чином, у силікатному електроліті відбувається істотне зменшення розмірів ділянок утворення й переходу від кристалічної будови покриття до нанодисперсного (рентгеноаморфного).

Таким чином, аналіз отриманих результатів свідчить, що вибір типу електроліту й умов протікання процесу мікродугового оксидування дозволяє значно змінювати фазово-структурний стан покриття. Використання лужного електроліту (КОН) дозволяє значно збільшити потужність мікродугових розрядів, що сприяє формуванню найбільш твердої фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунду). Це є наслідком повноти протікання процесу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ поліморфного перетворення при формуванні покриттів. При цьому склад покриття найбільшою мірою змінюється зі збільшенням тривалості процесу, досягає при тривалості 180 хв складу 60 об. % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 40 об. % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кінетика формування таких покриттів збільшується з підвищенням вмісту КОН в

електроліті. Однак існує обмеження за відсотковим вмістом КОН, яке пов'язано з умовами формування мікродугових розрядів. Як нами було встановлено – збільшення вмісту КОН більш 5 г/л не забезпечує реалізацію процесу в режимі мікродугових розрядів.



а)



б)

(а) електроліт – 25 г/л Na_2SiO_3 , (б) електроліт – 50 г/л Na_2SiO_3)

Рисунок 3.54 – Фрагмент дифракційного спектра покриття на сплаві Д16 (випромінювання $K\alpha$ – Cu)

Узагальнені залежності зміни фазового складу від вмісту рідкого скла наведені в табл. 3.17. Тільки при порівняно малому вмісті рідкого скла (10 г/л Na_2SiO_3) досягається двофазний стан з γ - Al_2O_3 і $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муліт) фаз.

Таблиця 3.17 – Характеристика МДО-покриттів на сплаві Д16, сформованому в силікатному електроліті

Вміст	τ , хв	h, мкм	Вміст фаз, %		
			γ -Al ₂ O ₃	Муліт	Аморфно-подібна фаза
10 г/л Na ₂ SiO ₃	30	30	45	55	–
	60	70	45	55	–
	120	130	25	45	30
25 г/л Na ₂ SiO ₃	30	75	8	14	78
	60	140	10	7	83
	120	270	10	5	85
50 г/л Na ₂ SiO ₃	5	35	–	17	83
	15	70	–	10	90
	30	200	–	5	95

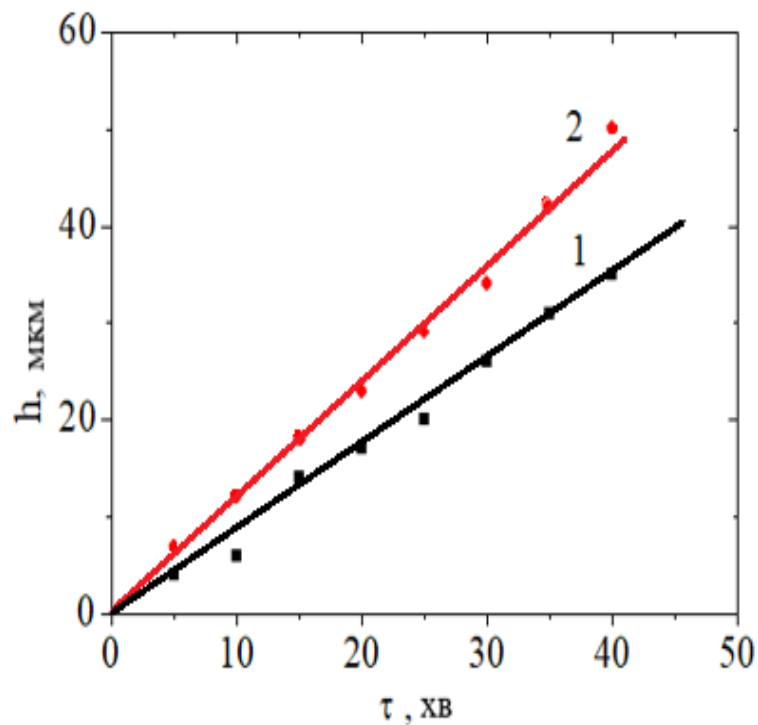
Також слід зазначити, що отримані ранні результати для сплаву АМг6 (де основний елемент легування був Mg (до 5,8 %)) показали, що при аналогічних режимах процес γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ перетворення взагалі не здійснювався [150]. Таким чином, легування алюмінію міддю є важливим чинником для γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ перетворення. Хоча порівняно зі сплавом АМг6 швидкість формування покриття на сплаві Д16 зменшується. Однією із причин, що визначає відзначені особливості, очевидно, є низька окиснювальна здатність міді. Однак для встановлення механізмів такого впливу необхідні додаткові дослідження протікання МДО-процесу в сплавах з різним елементним складом.

При використанні рідкого скла (Na₂SiO₃) збільшується кінетика росту МДО-покриття. Однак збільшення швидкості росту покриття супроводжується в силікатному електроліті зменшенням напруги формування, що приводить до утворення фаз (муліту (3Al₂O₃·2SiO₂) і аморфноподібної

фази).

Результати дослідження покриттів у лужно-силікатному електроліті наведені на рис. 3.55–3.59. Результати відносяться до робочого шару.

Залежність товщини покриття від тривалості оксидування для двох складів комплексних електролітів наведена на рис. 3.55. Оброблення проводилося в електролітах складу $\text{KOH} - 1 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 3 \text{ г/л}$ (графік 1) і $\text{KOH} - 1 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 6 \text{ г/л}$ (графік 2) при густині струму $j = 20 \text{ А/дм}^2$. Як видно з отриманих даних кінетика формування товщини покриття залежить від складу. При цьому швидкість росту змінюється від $V_{1 \text{ г/л KOH} + 3 \text{ г/л Na}_2\text{SiO}_3} = 0,875 \text{ мкм/хв}$ до $V_{1 \text{ г/л KOH} + 6 \text{ г/л Na}_2\text{SiO}_3} = 1,25 \text{ мкм/хв}$.



1 – в електроліті складу $\text{KOH} - 1 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 3 \text{ г/л}$;

2 – в електроліті складу $\text{KOH} - 1 \text{ г/л} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 - 6 \text{ г/л}$

Рисунок 3.55 – Кінетика формування МДО-покриття на сплаві Д16

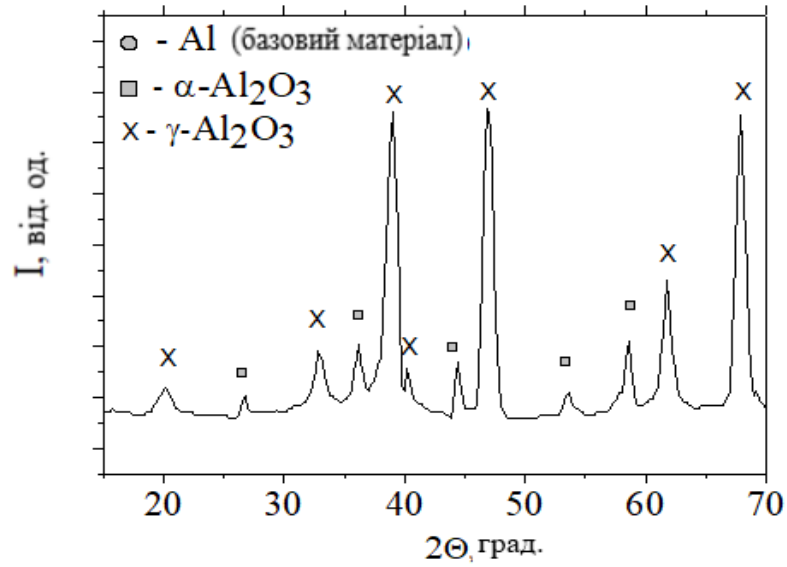
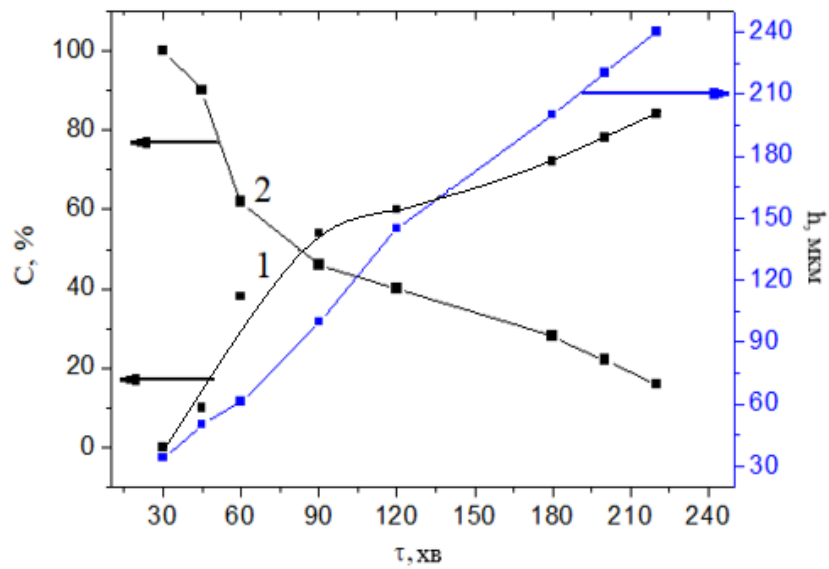


Рисунок 3.56 – Фрагмент дифракційного спектра покриття на сплаві Д16 (випромінювання $K\alpha - Cu$, електроліт 1 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3 , $\tau = 45$ хв)



1 – $\alpha-Al_2O_3$; 2 – $\gamma-Al_2O_3$

Рисунок 3.57 – Фазовий склад і товщина покриттів, отриманих у комплексному електроліті 1 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3

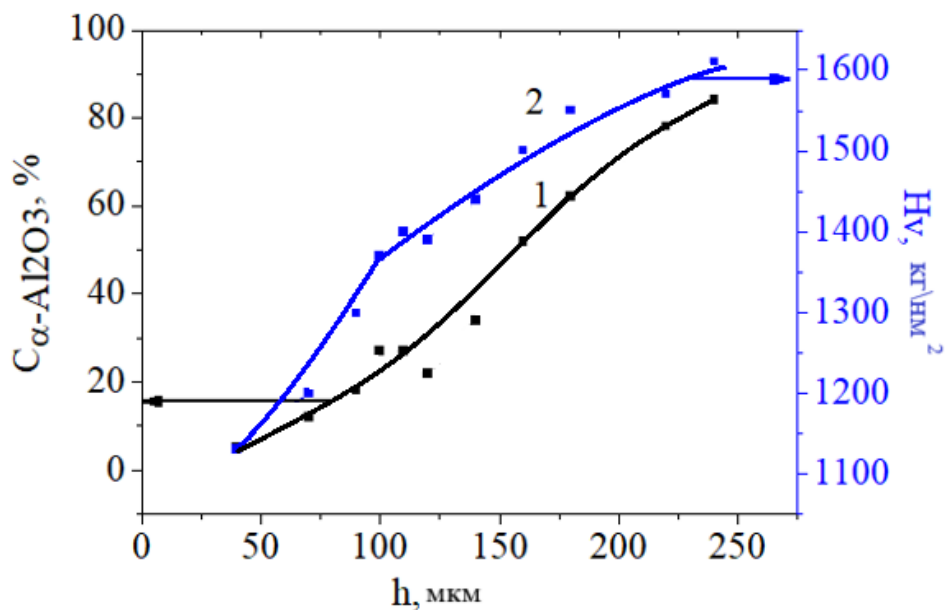


Рисунок 3.58 – Об’ємний вміст фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунду) (1) і мікротвердість (2) робочого шару покриття залежно від товщини покриття (сплав Д16, електроліт 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 , густина струму 20 А/дм²)

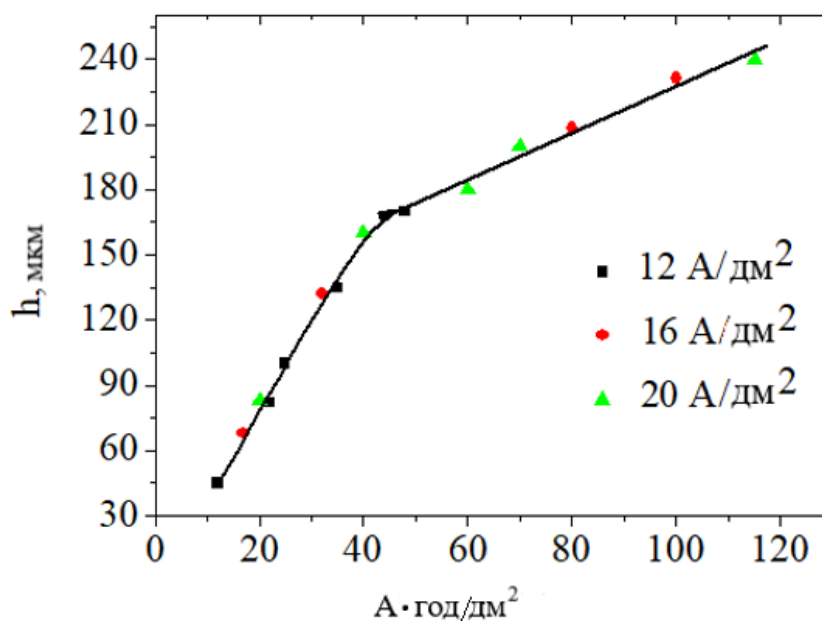


Рисунок 3.59 – Вплив кількості минулої електрики на товщину покриття (сплав Д16, електроліт 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3)

Лінійність отриманої залежності (3.55) вказує на те, що товщина покриття пропорційна тривалості обробки (рис. 3.55), а відповідно й кількості минулої електрики. При цьому, як було встановлено нами експериментально, при більшому наповненні комплексного електроліту лужної або силікатної складової процес МДО-оброблення переходить у дуговий, що проявляється у вигляді утворення тріщин і приводить до руйнування покриття [151].

Таким чином, можна зробити висновок, що склади електроліту, що забезпечують швидкість росту 1,2–1,3 мкм/хв, приводять до формування кристалічних $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз із найвищими властивостями.

Рентгендіфракційний фазово-структурний аналіз показав, що покриття мають кристалічну будову (рис. 3.56). Основними фазами покриття є фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наявність спектра піків зі стандартною інтенсивністю від площин кристалічних фаз свідчить про відсутність їх переважного орієнтування (текстури). Переважною фазою на початку МДО-процесу (при малій товщині покриття) є $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Зі збільшенням тривалості МДО-процесу й збільшенням товщини покриття відбувається більш повне поліморфне перетворення $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.58).

Таким чином, як впливає з представлених на рис. 3.58 результатів, для збільшення вмісту в МДО-покритті до 50 % фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ треба формувати покриття з товщиною більш 100 мкм. При товщині близько 240 мкм відносний вміст $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази досягає 84 об. %.

Зміна вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази приводить до зміни твердості покриттів (рис. 3.58). При цьому спостерігається пропорційне збільшення твердості покриття з підвищенням вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази.

Оксидування сплаву Д16 при різних густинах струму (12–23 А/дм²) показало, що товщина покриття визначається кількістю минулої електрики (рис.3.59). Як видно залежність товщини покриття від кількості електрики має дві характерні ділянки. Перша ділянка в інтервалі 10–50 А·год/дм², а другий – в інтервалі 50–120 А·год/дм².

Таким чином, використання комплексного лужно-силікатного

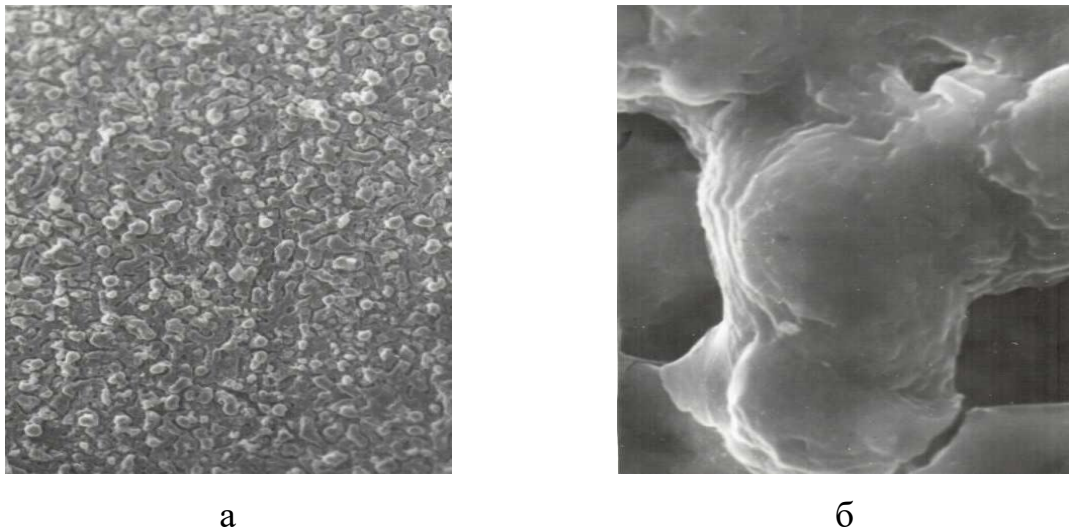
електроліту (1 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃) дозволяє сформувати двофазне покриття (γ -Al₂O₃ і α -Al₂O₃) при відносно високій швидкості його росту 1,25 мкм/хв. При цьому підвищення тривалості процесу також дозволяє збільшити відносний вміст α -Al₂O₃ фази в покритті. Твердість таких покриттів підвищується зі збільшенням вмісту α -Al₂O₃ фази й досягає 16200 МПа при вмісті близько 80 об. % α -Al₂O₃ фази (рис. 3.58).

Залежність товщини покриття від кількості минулої електрики, має дві характерні ділянки, що свідчить про два механізми формування покриття. Перший із цих механізмів проявляється на ділянці 10–50 А·год/дм². Як видно з отриманих даних на цій ділянці залежність визначається основним механізмом при МДО-обробці – формування покриття за механізмом електрохімічного окиснення. На другій характерній ділянці 50–120 А·год/дм² здійснюється перехід до іншого механізму формування покриття – утворення покриття за участю компонентів електроліту. Відомо, що утворення оксиду в результаті осадження з електроліту приводить до утворення пухких покриттів [152].

У процесі росту покриття істотну роль відіграють процеси теплопередачі й масоперенесення через оксидний шар. У зв'язку з обмеженням тепловідведення збільшується процеси оплавлення (рис. 3.60). Таке оплавлення в області пор приводить до зменшення наскрізної пористості оксидного покриття.

Енергія, яка виділяється в каналах мікророзрядів повинна забезпечувати утворення високотемпературної модифікації оксиду алюмінію.

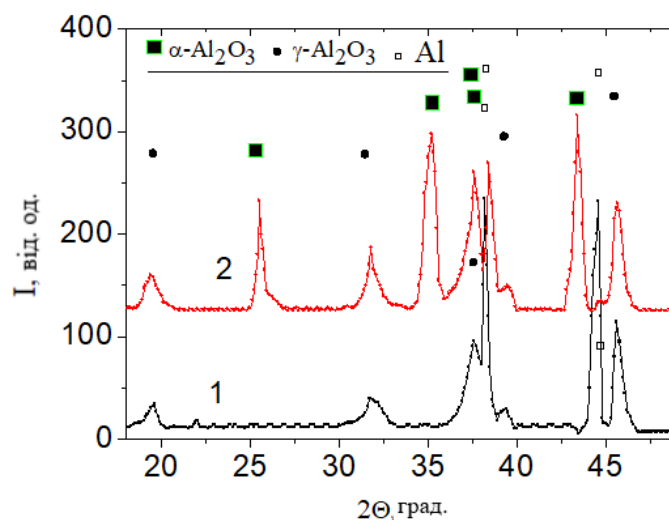
У процесі нарощення покриття візуально чітко фіксується різна густина, рухливість і яскравість розрядів при різних видах оброблення.



а – х 300, б – х 7000

Рисунок 3.60 – Морфологія поверхні МДО-покриття при різному збільшенні

При малій товщині оксидного шару більша швидкість тепловідведення як у метал, так і в електроліт сприяє утворення оксиду алюмінію у формі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази (спектр 1 на рис. 3.61). Згодом розряди починають загасати не на поверхні металу, а на поверхні окисного шару, що сформувався. При цьому відбувається концентрація енергії в цьому окиснювальному шарі, що викликає утворення високотемпературної модифікації $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (спектр 2 на рис. 3.61).



1 – товщина покриття 20 мкм; 2 – товщина покриття 50 мкм

Рисунок – 3.61 – Фрагмент дифрактограм МДО-покриття на сплаві Д16
($K\alpha$ - Cu випромінювання)

Таким чином, з отриманих результатів видно, що утворення різних

модифікацій оксиду алюмінію обумовлено нерівномірним нагріванням різних його ділянок. При нагріванні локальних об'ємів покриття мікродуговими розрядами (температура в яких більш 2500 °C) γ - Al_2O_3 фаза переходить в α - Al_2O_3 фазу, тобто відбувається поліморфне перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$. Однак, очевидно, не можна не враховувати вплив енергії утворення центрів кристалізування для γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3 . Оскільки енергії утворення цих фаз різні, то фазоутворення відбувається комплексне, як на основі γ - Al_2O_3 , так і α - Al_2O_3 фаз.

3.2.6 Особливості формування мікродугових оксидних покриттів на алюмінієвих ливарних сплавах

Ливарні сплави завдяки високій питомій міцності та малій питомій вазі, успішно застосовуються в авіакосмічній техніці, для одержання тонкостінних виробів і виробів для побутових застосувань. Однак найбільш широке застосування алюмініокремністі сплави (силуміни) одержали в енергомашинобудуванні. Деталі із силумінів, що працюють в умовах тертя і кавітації, вимагають поверхневого зміцнення. Виходячи з цього необхідний пошук нових технологій зміцнення поверхні, які дозволять надати виробам з цих сплавів зносостійкість, даючи можливість використання їх у парах тертя, і які відіграли б роль дифузійного бар'єру, який гальмує доступ агресивних середовищ, забезпечуючи захист від корозії [152].

На основі результатів [154, 155] можна зробити висновок, що здатність до оксидування ливарних алюмінієвих сплавів (силумінів) набагато гірше, чим інших сплавів на алюмінієвій основі. Низька здатність до оксидування сплавів системи Al–Si видно пов'язана з великою кількістю кремнію, а також з характером його розподілення, що приводить до структурної неоднорідності силумінів [156]. Так, кремній має низьку електро- і теплопровідність, що не забезпечує швидкого розсіювання теплового імпульсу розряду, а також приводить до низької рухливості розрядів на поверхні, яка оброблюється. Після режиму іскріння настає режим мікродугових розрядів, однак кількість

мікродуг значно менше, чим у випадку оксидування деформуємих алюмінієвих сплавів. Тому розробка МДО технології для таких сплавів є актуальною задачею.

У зв'язку із цим метою даної роботи, наведеному в даному розділі, було вивчення впливу умов електролізу при мікродуговому оксидуванні в лужно-силікатному електроліті на закономірності кінетики росту товщини, структурно-фазового стану і твердості МДО-покриттів на ливарних сплавах різного складу.

Дослідження проводились на алюмінієвих ливарних сплавах АЛ2, АЛ9, АЛ25. Хімічний склад сплавів наведений у табл. 3.18.

Таблиця 3.18 – Хімічний склад ливарних сплавів АЛ2, АЛ9, АЛ25 [ГОСТ 1583-93]

Тип сплаву	Легувальні компоненти, %								
	Al	Si	Fe	Mg	Cu	Ni	Zn	Mn	Sn
АЛ2	Основний	10–13	1,0	–	0,8	–	0,3	0,5	–
АЛ9	Основний	6–8	1,0	0,2– 0,4	0,2	–	0,3	0,5	0,01
АЛ25	Основний	11–13	0,8	0,8– 1,3	1,5– 3,0	0,8– 1,3	0,5	0,6	–

На основі попередніх досліджень встановлено, що процес мікродугового оксидування на ливарних сплавах має стійкий характер в лужно-силікатному електроліті (KOH + Na₂SiO₃ (рідке скло)) при початковій кислотності рН у інтервалі 10–13 і електроопорі $\rho = 100\text{--}350 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Для формування МДО покриттів використовувалися лужно-силікатні електроліти трьох типів, склад яких вибирався відповідно до результатів попередніх досліджень [157, 158].

Для приготування електролітів використовували їдке калі КОН, натрієве рідке скло Na₂SiO₃ і дистильовану воду. Склад електролітів наведені в табл. 3.19.

Таблиця 3.19– Склад електролітів і параметри МДО-процесу

№ п/п	Склад електроліту, г/л		Густина струму, А/дм ²	Тривалість процесу, хв	рН	ρ, Ом·см
	КОН	Na ₂ SiO ₃				
1	1	6	13–20	30–180	11,60	254
2	2	6	13–20	30–180	12,14	130
3	2	12	13–20	30–180	11,90	150

Виходячи з перспектив подальшого застосування ливарних матеріалів для виготовлення деталей двигунів, де необхідна висока адгезійна міцність і малі допуски зміни розмірів, максимальна товщина покриттів не перевищувала 150 мкм.

Для дослідження рельєфу використовувалася растрова електронна мікроскопія на установці РЕМ МА 101. Загальний вид растрових електронно-мікроскопічних знімків поверхні та поперечного перерізу МДО-покриття на ливарних сплавах, які досліджувалися, наведено на рис. 3.62.

Як видно із приведених на рис. 3.62 РЕМ-знімків, на поверхні після МДО-оброблення формуються оплавлені ділянки з характерною неоднорідністю 10–15 мкм за глибиною і 10–150 мкм у площині поверхні покриття. Це є технологічний шар, який видаляється з деталі після МДО-оброблення. Частка технологічного шару дорівнює 30–40 % від загальної товщини покриття.

Як видно з РЕМ-знімка поперечного перерізу (рис. 3.62, б) робочий шар покриття є щільним з одиничними малими порами, розміром до 5 мкм. Як показали наші дослідження така структура покриттів є характерною для покриттів на ливарних сплавах. Однак товщина покриттів при однакових режимах оброблення відрізнялася для різних сплавів і електролітів, які використовуються. Це добре видно на представлених для порівняння поперечних перерізах покриттів отриманих в електролітах 1 г/л КОН + 6 г/л

Na_2SiO_3 (рис. 3.62, в, електроліт №1 в табл. 3.19) і 2 г/л KOH + 12 г/л Na_2SiO_3 (рис. 3.62, з, електроліт №3 в табл. 3.19).

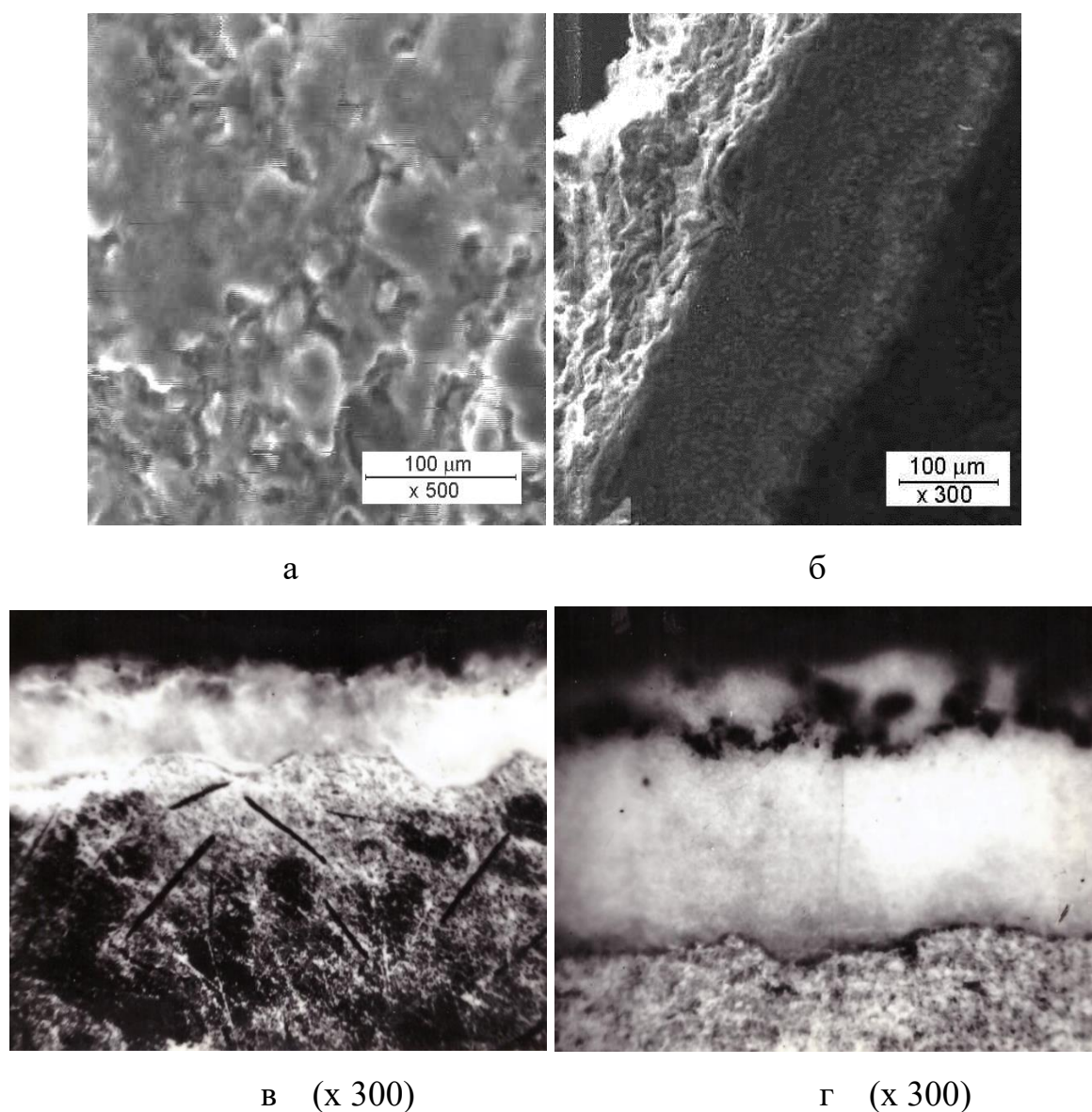
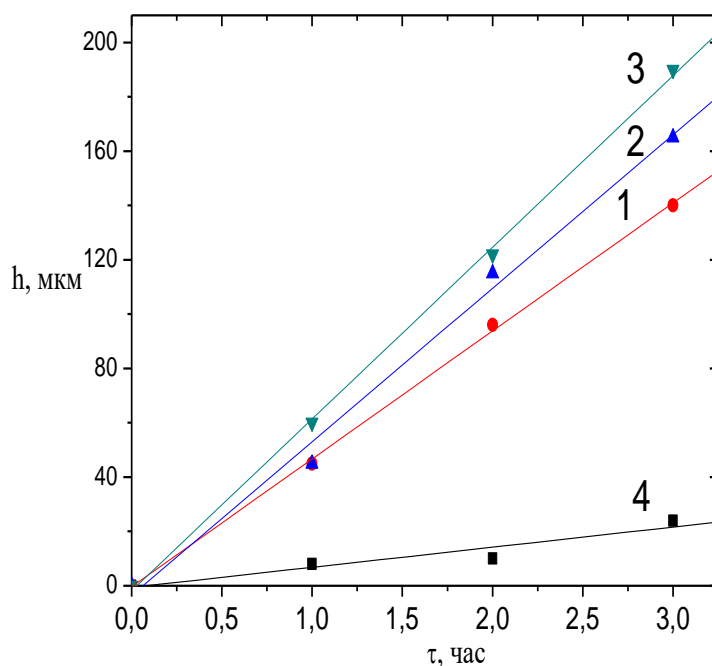


Рисунок 3.62 – РЕМ-знімки загального виду поверхні (а) і поперечного перерізу (б) ливарного сплаву АЛ9 після мікродугового оксидування в електроліті №2, (в) в електроліті №1 і (г) в електроліті №3 (тривалість оксидування 120 хв)

Видно, що концентрація активних елементів у розчині електроліту першого складу (1 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3) при однаковій тривалості електролізу приводить до меншої товщини МДО-покриття порівняно з електролітами 2-го й 3-го типу, де вміст елементів значно вище. При цьому

найбільша товщина досягається в електроліті №3 (2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3) у якому найбільший вміст рідкого скла. У зв'язку з виявленою відмінністю товщини формованих шарів від складу електроліту, важливим є дослідження кінетичних характеристик росту робочого шару покриття для 3-х типів електролітів на різних типах ливарних сплавів.

На рис. 3.63 наведені графіки залежностей, які показують кінетику зміни товщини оксиду в процесі оксидування в різних електролітах при електролізі сплаву АЛ9. Спостерігається вплив складу електроліту на швидкість формування оксидних покриттів. Так, при оксидуванні в електроліті №1 швидкість росту покриття мінімальна, а в електроліті №3 – максимальна.



1 – 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; 2 – 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; 3 – 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 ; 4 – зміна розміру деталі після видалення технологічного шару

Рисунок 3.63 – Залежність формування загальної товщини покриття на сплаві АЛ9 ($j = 20 \text{ А/дм}^2$) від тривалості формування в різних електролітах

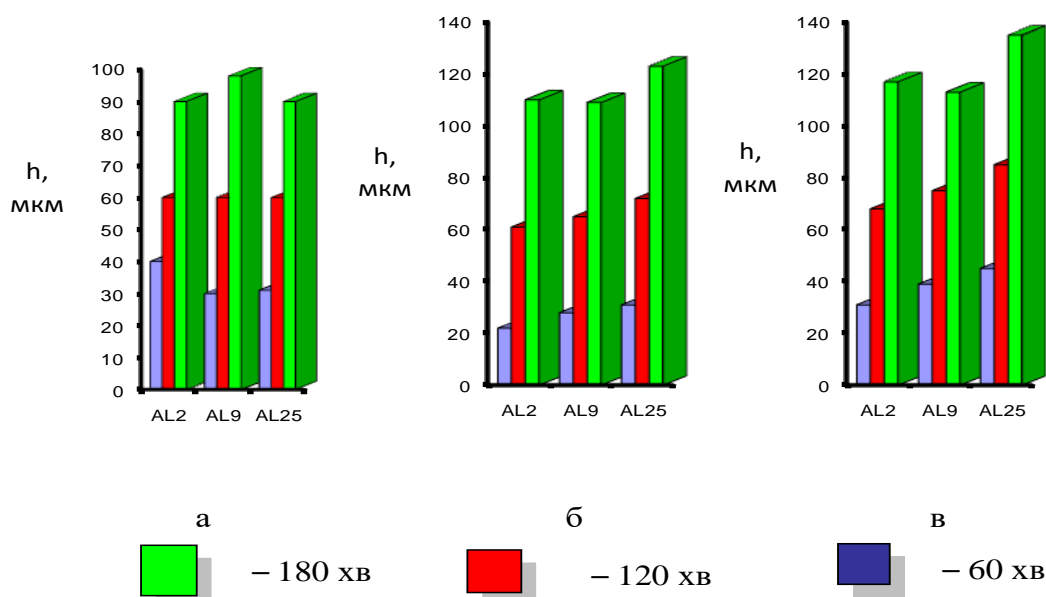
Дослідження зміни розміру зразків після оксидування показало, що прирощення розміру деталі пов'язане, в основному, з технологічним шаром. Після видалення неробочого технологічного шару зміна розміру деталі

залежить від тривалості оксидування й дорівнює 5–25 мкм (рис. 3.63, залежність 4). Тому формування робочого шару МДО-покриття не вимагає здебільш спеціальної додаткової операції доведення розмірів деталей до відповідності класу точності, тому що зміна на 5–25 мкм відповідає допуску в розмір. Основна частина робочого шару формується в об'ємі вихідного матеріалу. Подальші детальні дослідження були пов'язані саме з робочим шаром, який забезпечує необхідне зміцнення поверхні.

Дослідження показали, що залежності товщини робочого шару покриттів від тривалості МДО-процесу близькі до лінійних при тривалості процесу до 180 хв. Швидкість формування робочого шару оксидних покриттів на ливарних сплавах 0,5–0,7 мкм/хв, що більш ніж в 2 рази нижче, чим на деформованих сплавах (Д16, АМГ6 та ін. [159]).

На рис. 3.64 наведені порівняльні гістограми товщини базового шару покриттів на ливарних сплавах АЛ2, АЛ9 і АЛ25 в електролітах 3-х типів (1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 , 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 і 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3) при тривалості процесу 60, 120 і 180 хв.

Видно, що для сплаву АЛ2 найбільша товщина (а відповідно і швидкість росту $V = 0,65$ мкм/хв) спостерігається в електроліті першого типу (табл. 3.19), що видно з рис. 3.64, а. Для сплавів типу АЛ9 і АЛ25 найбільша швидкість росту (близько 0,7 мкм/хв) властива МДО-покриттям при їх формуванні в електроліті з найбільшим вмістом рідкого скла (2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3). Причиною цього є різний вихідний елементний склад цих сплавів: у АЛ2 – найбільший вміст Si, а в сплаві АЛ25 крім великого вмісту кремнію присутній до 3 % Cu (табл. 3.18), що значно впливає на кінетику процесу.



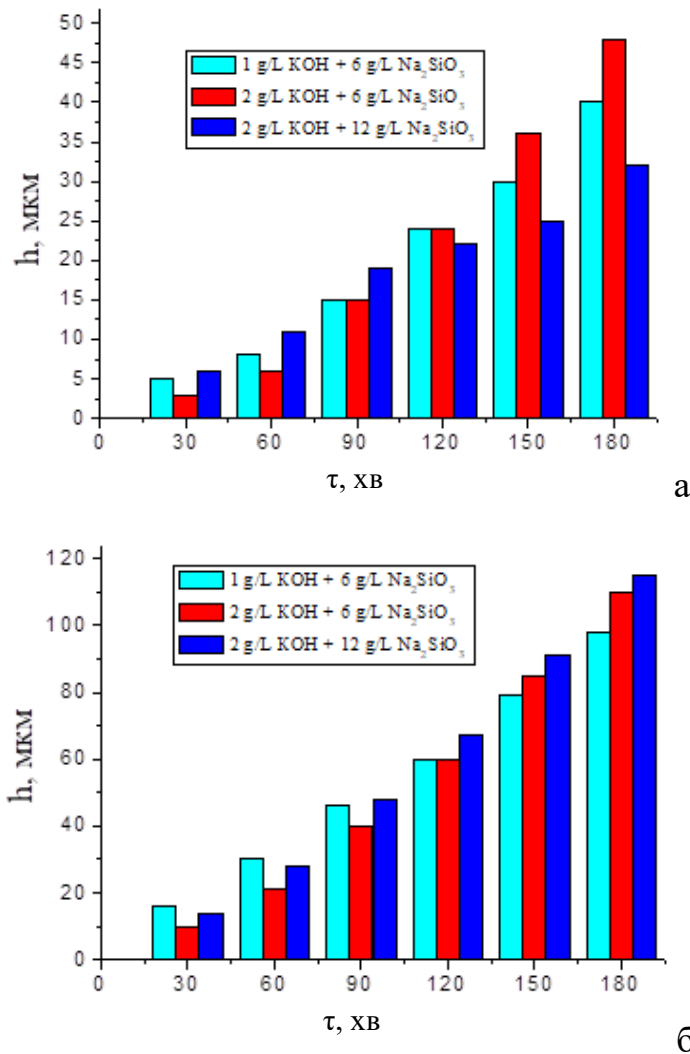
а – електроліт 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; б – електроліт 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; в – електроліт 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3

Рисунок 3.64 – Порівняльні гістограми товщини робочого шару МДО-покриттів на ливарних сплавах АЛ2, АЛ9 і АЛ25 залежно від складу електроліту і тривалості МДО-процесу

Важливим технологічним параметром, що визначає швидкість росту товщини покриття, є густина струму [160]. Аналіз впливу цього параметра був детально проведений на приладі формування МДО-покриття на сплаві АЛ9. На рис. 3.65 наведені порівняльні результати по впливу цього параметра на товщину оксидного покриття в електролітах різного складу. Для цього було використано дві величини густини струму 13 і 20 А/дм².

Видно, що при зменшенні j від 20 до 13 А/дм² швидкість росту знижується більш ніж в 2 рази (рис. 3.65, а і б). У найменшому ступені вплив густини струму позначився при формуванні тривалістю 180 хв покриття в електроліті 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 . Найбільш істотне зменшення швидкості росту покриття в початковий час їх формування. Це, певно, пов'язано з посиленням нестійкості мікродугового розряду зі зменшенням густини струму в сплавах з більшим вмістом Si.

При більших товщинах покриттів меншою мірою позначається вплив густини струму на швидкість росту покриття. На цій стадії росту МДО-покриттів визначається високою температурою в області плазмохімічних реакцій [160]. Це припускає формування різного фазового складу на різних стадіях (зі збільшенням товщини) росту покриттів.



1 – електроліт 1 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3 , 2 – електроліт 2 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3 , 3 – електроліт 2 г/л KOH + 12 г/л Na_2SiO_3

Рисунок 3.65 – Товщина оксидного покриття на сплаві АЛ9 при струмі формування $j = 13 \text{ A/dm}^2$ (а) і $j = 20 \text{ A/dm}^2$ (б)

Аналіз фазового складу МДО-покриттів, проведений методом рентгенівської дифрактометрії, показав, що оксидні покриття мають

кристалічну будова і основними фазами є $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і фаза муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Співвідношення між фазами залежить від складу електроліту і тривалості формування оксидного покриття.

Загальним для початкових стадій формування покриттів є переважний вміст у його складі 2-х фаз: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Типовий рентгendifракційний спектр для цієї стадії наведено на рис. 3.66, фазовий склад – в табл. 3.20.

Як видно з табл. 3.20, при тривалості оксидування 60 хв фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у МДО-покриттях на ливарних сплавах практично відсутня. Зі збільшенням тривалості процесу спостерігається збільшення кількості $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Цим і слід пояснити рост твердості при збільшенні тривалості процесу. Максимальний вміст $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не перевищує 20 % і досягається при тривалому процесі (більш 120 хв) оксидування. Також у якості загальної закономірності можна відзначити тенденцію до зниження мікротвердості покриття зі збільшенням вмісту в ньому муліту.

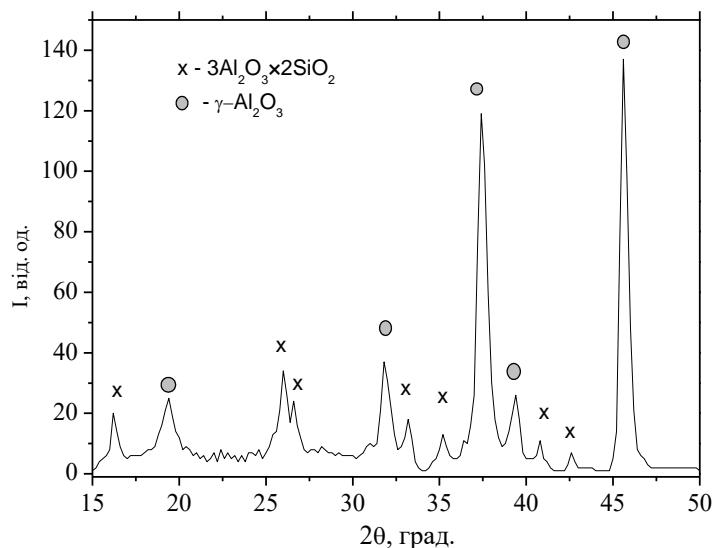


Рисунок 3.66– Фрагмент типового рентгendifракційного спектра МДО-покриття на ливарному сплаві АЛ12, отриманого в електроліті 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 при тривалості оксидування 60 хв

Таблиця 3.20 – Характеристика МДО-покріттів на ливарних алюмінієвих сплавах

Сплав	Параметри МДО-процесу			Фазовий склад, %			Мікро- твердість HV, МПа
	Електроліт (за таблицею 3.19)	Густина j, А/дм ²	тривалість τ, хв	α-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	
АЛ9	№1	20	60	0	66	34	12500
			120	13	46	41	14200
			180	14	34	52	14700
	№2	20	60	2	96	2	9800
			120	8	39	53	11000
			180	12	25	63	12500
	№3	20	60	5	92	3	10300
			120	13	47	40	12500
			180	15	40	45	13000
АЛ25	№1	20	60	3	25	72	7950
			120	7	37	56	9400
			180	17	27	56	10100
	№2	20	60	0	60	40	9300
			120	0	41	59	10800
			150	3	39	58	10200
	№3	20	180	5	57	38	10000
			120	0	40	60	9600
			180	0	19	81	11000
АЛ2	№1	20	60	0	27	73	9900
			120	3	25	72	12000
			180	18	47	35	17000
	№1	30	60	3	25	72	7950
			120	7	37	56	9400
			180	17	27	56	9100
			240	18	16	76	11900
	№2	20	120	0	41	59	6300
			180	2	13	85	6650
	№3	20	120	0	19	81	11000

Найбільша твердість 17 000 МПа досягається в покриттях, отриманих в електроліті №1 (1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3). Збільшення густини струму від 20 до 30 А/дм² при окисдуванні сплаву АЛ2 в електроліті 1-го типу (1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3), де була отримана найвища твердість, не приводить до її підвищення через збільшення вмісту при цьому муліту в покритті. Така особливість пов'язана з наявністю великого вмісту кремнію, який при високих температурах стимулює утворення силіцидної фази – муліту.

Слід також зазначити, що в ряді випадків (табл. 3.20) при близькому фазовому складі спостерігається істотна відмінність за твердістю. Такий ефект спостерігався й раніше, де у якості однієї із причин розглядалася зміна в структурному стані метастабільної $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [161]. При цьому важливою структурною характеристикою є період період решітки базової $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. На рис. 3.67 наведена залежність періоду період решітки від тривалості процесу мікродугового окисдування для 3-х типів ливарних сплавів.

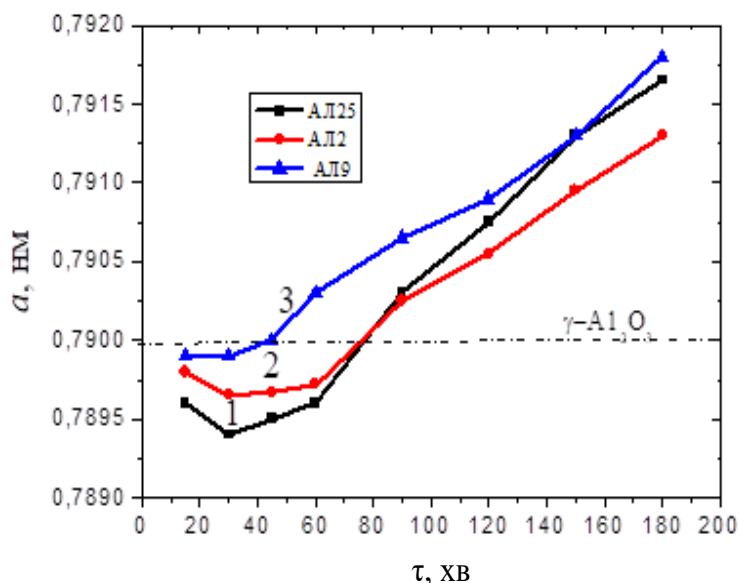


Рисунок 3.67 – Залежності періоду період решітки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази МДО-покриття сплавів АЛ2, АЛ9 и АЛ25, отриманих при різній тривалості мікродугового окисдування в електроліті КОН – 1 г/л + Na_2SiO_3 – 6 г/л

З рис. 3.67 видно, що в початковий момент часу період період решітки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази менший, чим табличне значення 0,790 нм. Це пояснюється тим, що оскільки ливарні алюмінієві сплави містять відносно велику кількість

атомів кремнію, то при плазмово-хімічних реакціях утворення МДО-покриття слід очікувати заміщення в кристалічній ґратці іонів Al на іони Si, що мають значно менший атомний радіус.

Отримані закономірності (рис. 3.67) свідчать про те, що в процесі оксидування відбувається легування γ -Al₂O₃ фази компонентами матеріалу основи з утворенням твердого розчину заміщення на основі γ -Al₂O₃ фази. У цьому випадку зміна періоду решітки буде визначатися з однієї сторони відмінністю іонних радіусів, а з іншої сторони – відмінністю валентності.

Другий фактор (відмінність валентності) проявляється через те, що у період решітки, сформованої γ -Al₂O₃ фази, відсутній ізовалентний ізоморфізм (тобто, коли атоми, що заміщають один одного, мають однакову валентність). У даному ж випадку реалізується гетеровалентний ізоморфізм, коли атоми, що заміщають вихідний, мають іншу валентність. При цьому необхідно, щоб ґратка в цілому була нейтральною, тобто, щоб відбувалася компенсація валентності (заряду). Роль компенсаторів заряду виконують вакансії. Утворення таких додаткових вакансій повинно приводити до збільшення періоду решітки, що й спостерігається при збільшенні товщини покриття і, відповідно, потужності енергії, яка виділяється в плазмохімічній реакції утворення МДО-покриття.

Таким чином, проведені дослідження показали можливість формування високотвердого ($HV \approx 17000$ МПа) покриття на ливарних алюмінієвих сплавах. Отримана на ливарних алюмінієвих сплавах висока твердість МДО-покриттів є необхідною умовою для забезпечення їх високої зносостійкості при більшості видів зношування.

Висновки до розділу 3:

1. Дослідження покриттів на А99, АД1, АВ, сформованих в лужно-силікатному електроліті дозволило:
 - б. встановити умови електролізу, що забезпечують формування

оксидних покриттів на алюмінії і низьколегованому алюмінії в режимі мікродугових розрядів;

7. виявити шарувату будову покриттів, сформованих в лужно-силікатному електроліті. Чітко виявляється двошарове будову: технологічний – зовнішній і робочий – внутрішній шар;

8. вивчити кінетику формування товщини і фазово-структурного стану покриттів при різних умовах електролізу. Товщина покриття визначається кількістю минулої електрики;

9. виявити багатостадійність фазоутворення в процесі формування покриття. На початковій стадії окислення фазоутворення починається з появою фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, наступні стадії залежать від складу електроліту і характеризуються такими складами: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;

10. виявити вплив легування алюмінію як на кінетику утворення покриття, так і на фазовий склад.

2. Дослідження покриттів на сплаві АМГЗ дозволило:

11. встановити закономірності впливу складу лужно-силікатного електроліту і умов електролізу на кінетику формування оксидного покриття, його структуру та твердість;

12. встановити, що при використанні для електролізу лужно-силікатного електроліту додавання рідкого скла (Na_2SiO_3) призведе до збільшення швидкості росту, але стимулює формування муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), як фазову складову. Збільшення лужної (KOH) складової призведе до зменшення швидкості росту (до 0,6–0,7 мкм/хв) та стимулює формування $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази;

13. показати, що формування $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунду) фази стимулюється при великій тривалості процесу, коли збільшується товщина діелектричного шару й потужність пробою. Властивості покриттів, зокрема його твердість, залежить від фазового складу. Збільшення кількості $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводить до підвищення твердості покриттів;

14. оптимізувати технологічні умови мікродугового оксидування алюмінієвого сплаву АМг3, що дозволило досягти в роботі високу твердість покриття 16 500 МПа.

3. Дослідження покриттів на сплавах АМг6:

15. встановило, що фазовий склад покриття визначається механізмом формування покриття. При відсутності силікату в складі електроліту реалізується електрохімічний механізм формування покриття. Фазовий склад покриття – це фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ із твердістю ~ 12000 МПа;

16. істотний вплив на механізм і процеси формування покриття вносить додавання рідкого скла в складі електроліту. При низькому вмісті рідкого скла (10 г/л Na_2SiO_3) реалізується електрохімічний механізм формування покриття, а при високих (50 г/л Na_2SiO_3) – електрофоретичний, який приводить до утворення рентгеноаморфної фази зі зниженою твердістю;

17. МДО-покриття на сплаві АМг6 з найбільшою твердістю 15000 МПа і високою електричною міцністю 12 В/мкм були отримані в комбінованих електролітах, що містять рідке скло (1÷12 г/л Na_2SiO_3) і гідроксид калію (1÷6 г/л КОН). Це стало можливим завдяки утворення в такому електроліті $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз і відсутності аморфного стану;

4. Дослідження на сплаві АК6:

18. встановлено, що покриття, сформовані у результаті мікродугового оксидування, мають двошарову структуру з поверхневого технологічного шару й внутрішнього робочого шару. Товщина технологічного шару дорівнює 30–40 % від загальної товщини покриття; основною фазою технологічного шару є фаза з відносно низькою твердістю – муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Основними фазами базового шару є оксидні фази високої твердості $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд);

19. визначено, що густина струму впливає, як на швидкість росту покриття, так і на фазовий склад у ньому. При низькій густини струму й малих тривалостях процесу (до 30 хв) мікродугове оксидування сплаву АК6 не забезпечує утворення $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази, а основною фазою є $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Це не

дозволяє досягти високої твердості покриття, яка дорівнює менш 15000 МПа. Збільшення густини струму від 10 до 25 А/дм² приводить до підвищення швидкості росту покриття майже в 2 рази, при цьому фазовий склад покриттів змінюється від двофазного на основі γ -Al₂O₃ і муліту на двофазний на основі α -Al₂O₃ і γ -Al₂O₃ фаз;

20. склад лужно-силікатного електроліту впливає на швидкість росту й фазовий склад: при збільшенні вмісту силікатної (Na₂SiO₃) складової у лужно-силікатному електроліті підвищується швидкість росту покриття, однак фазовий склад збагачується мулітною фазою з невисокою твердістю;

21. найбільш висока твердість 18 200 МПа досягається в електроліті КОН – 1 г/л + Na₂SiO₃ – 6 г/л при тривалості процесу електролізу 300 хв, коли формується покриття з товщиною робочого шару близько 150 мкм, у якому вміст α -Al₂O₃ фази досягає 87 %.

5. Дослідження на сплаві В95:

22. встановлено можливість формування суцільного МДО-покриття товщиною робочого шару більш 100 мкм і його шорсткістю менш 5 мкм. Такий тип покриттів формується в лужно-силікатних електролітах при співвідношенні КОН /Na₂SiO₃ близькому до 1 : 6, коли при оксидуванні спостерігається стійка стадія мікродугових розрядів;

23. збільшення відносного вмісту силікатної (Na₂SiO₃) складової в електроліті приводить до втрати стійкості мікродугових розрядів і перехід до стадії дугових розрядів. Це приводить до появи наскрізних несучільностей, розміром 30–40 мкм, на зростаючому покритті;

24. дослідження фазово-структурного стану робочого шару покриття показало, що він має кристалічну структуру, в якій основною фазою є оксид алюмінію γ -Al₂O₃ (90–97 %). Твердість таких покриттів при тривалості оксидування 180 хв досягає 14 000 МПа.

6. Дослідження на сплаві АК4:

25. вивчена можливість одержання зносостійких покриттів на сплаві АК4 методом мікродугового оксидування. Встановлено, що в електролітах зі

складом КОН (1–2 г/л) і Na_2SiO_3 (6–12 г/л) при густині струму 20 А/дм² можливо сформувати на поверхні, оксидний шар з товщиною близько 150 мкм і із твердістю 17 000–18 000 МПа;

26. вивчен фазовий склад МДО-покриттів і показана стадійність структуроутворення покриттів на сплаві АК4. Відбувається перехід від однофазної будови покриття (фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) до двофазної ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Зі збільшенням товщини спостерігається тенденція збільшення відносного вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази і твердості.

7. Дослідження на сплаві Д16:

27. встановлено, що збільшенням в електроліті вмісту складових КОН, Na_2SiO_3 або КОН + Na_2SiO_3 підвищується швидкість росту МДО-покриттів. При збільшенні вмісту КОН від 1 г/л до 5 г/л швидкість росту покриття збільшується від 0,3 до 1,3 мкм/хв. Зі збільшенням вмісту рідкого скла від 10 г/л Na_2SiO_3 до 50 г/л Na_2SiO_3 швидкість росту збільшується від 1 до 8 мкм/хв. При формуванні покриття в комплексному електроліті навіть при відносно малому вмісті складових КОН – 1 г/л + Na_2SiO_3 – 6 г/л досягається швидкість росту 1.25 мкм/хв;

28. визначено, що фазовий склад МДО-покриттів формованих на сплаві Д16 у лужному (КОН) електроліті складається з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз. Збільшення концентрації КОН приводить до перетворення $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Додавання рідкого скла (Na_2SiO_3) у складі електроліту істотно збільшує швидкість росту покриття, однак при цьому зменшується розмір областей упорядкування від кристалічної до рентгеноаморфної. Використання комплексного електроліту приводить до двофазного стану покриття з більшим (порівняно з лужним електролітом) вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази;

29. встановлено, що твердість корелює зі вмістом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази в МДО-покритті і досягає величини > 16000 МПа при вмісті $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази ~ 80 %;

30. виявлено два типи залежностей товщини покриття від кількості минулої електрики. Для кількості електрики 10–50 А·год/дм² залежність

товщини визначається механізмом електрохімічного окиснення при утворенні покриття. Для кількості електрики 50–120 А·год/дм² реалізується інший механізм формування покриття – утворення покриття за участю компонентів електроліту;

31. виявлено, що при малій товщині оксидного шару більша швидкість тепловідведення як у метал, так і в електроліт сприяє утворення оксиду алюмінію у формі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Концентрація енергії в товстому окиснювальному шарі викликає утворення високотемпературної модифікації $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

8. Дослідження на сплавах АЛ2, АЛ9, АЛ25:

32. визначена можливість формування високощільних МДО-покриттів в лужно-силікатному електроліті на ливарних сплавах зі вмістом кремнію 9–13 %;

33. показано, що фазовий склад МДО-покриттів на ливарних сплавах включає: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і фаза муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Встановлені стадії формування фазового складу: початкова стадія росту покриття характеризується переважним формуванням $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ фаз. При збільшенні тривалості оксидування відбувається формування фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, вміст якої не перевищує 20 % при тривалості оксидування 120 хв;

34. виявлена зміна періоду решітки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази зі збільшенням тривалості оксидування. Запропоновано пояснення, відповідно до якого зменшення періоду решітки пов'язане із заміщенням іонів Al на Si, а збільшення періоду визначається різною валентністю іонів, що заміщають, і утворенням у зв'язку із цим додаткових вакансій. Структурні особливості фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ впливають на фазоутворення покриттів;

35. поверхневе зміцнення кременистих алюмінієвих ливарних сплавів методом МДО дозволяє формувати оксидні покриття товщиною до 200 мкм і твердістю HV ~ 15000 МПа. Отримані результати вказують на можливість розширення кола алюмінієвих сплавів, які зміцнюються методом МДО в лужно-силікатних електролітах.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ НА СТРУКТУРНИЙ СТАН МДО-ПОКРИТТІВ

Незважаючи на те, що теоретичні уявлення про природу явищ, на яких базується МДО технологія, ще далекі від досконалості, емпіричним шляхом розроблені досить ефективні способи отримання різноманітних покриттів.

Так як МДО – порівняно новий метод плазмового оброблення поверхні, тому розуміння процесів, що лежать в його основі знаходиться ще в стадії становлення. Це визначає велику необхідність отримання та оброблення систематизованих емпіричних даних щодо впливу параметрів МДО процесу на структурний стан і властивості оброблюваних матеріалів (структурна інженерія).

Склад електролітів, поряд з матеріалом підкладки, режимом і тривалістю оброблення, є визначальним фактором процесу мікродугового оксидування, що впливає на склад, структуру і властивості одержуваних покриттів. Як показали наші дослідження склад електроліту істотно впливає на початкові стадії процесу, в ході яких на металевій поверхні утворюються міцні пасивуючі шари. Ці шари визначають можливість появи іскрових пробоїв достатньої інтенсивності і, таким чином, реалізацію процесу МДО.

При МДО-обробленні поверхневий шар оброблюваного алюмінієвого сплаву перетворюється в покриття, що складається з оксидів алюмінію, завдяки чому покриття має дуже високу міцність зчеплення з основою, що знаходиться на рівні міцності сплаву.

Фазовий склад покриттів, які формуються на різних сплавах, відрізняється як якісно, так і кількісно. Наприклад, зміцнені шари, отримані на сплавах АМг переважно складаються з γ - Al_2O_3 , а на сплавах А99 і Д16 – з α - Al_2O_3 . Зміцнений шар, сформований на ливарному сплаві, складається з фаз γ - Al_2O_3 и муліту ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). При цьому, як було встановлено в розділі 3,

зміна тривалості оксидування викликає зміну співвідношення фаз в МДО-покритті і взагалі може якісно змінитися фазовий склад.

Використання лужно-силікатних електролітів дозволяє отримувати стійкий довготривалий (до 5 годин) режим мікродугового оксидування, а введення рідкого скла до складу електроліту збільшує ступінь оплавлення покриття і дозволяє отримувати покриття високої якості товщиною 300–400 мкм. При цьому фазовий склад покриття визначається як складом електроліту, так і складом оброблюваного сплаву.

Механізм формування фазового складу слід пов'язувати зі стабілізацією і дестабілізацією γ - Al_2O_3 фази.

Тому важливим параметром, який визначає структурний стан покриття є значення періоду період решітки базових фаз оксиду алюмінію γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3 в процесі формування покриттів.

Як зазначалося вище, основними фазами МДО покриттів на алюмінієвих сплавах є оксиди алюмінію γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3 . Аналіз властивостей покриттів вказує на той факт, що покриття на різних алюмінієвих сплавах при однаковому фазовому складі мають різні властивості, наприклад, твердість. Однією з причин такої відмінності можуть бути особливості кристалічної будови фаз, які складають покриття. У зв'язку з цим проведено прецизійне вимірювання параметрів період решітки фази α - Al_2O_3 і γ - Al_2O_3 . Для визначення параметра період решітки α - Al_2O_3 знімання проводилася в λ -Cr випромінюванні з фільтром. Використовувалися відображення (220) – $\theta = 74,5^\circ$ і (119) – $\theta \approx 68,0^\circ$, а також відображення (1.2.10) в випромінюванні λ -Fe з Mn-фільтром – $\theta \approx 76,2^\circ$. Період період решітки γ - Al_2O_3 визначали в випромінюванні λ -Fe за лінією (800) – $\theta = 78,5^\circ$. Для врахування впливу макронапружень на період період решітки проводилися похилі знімання.

Параметр періоду решітки фази α - Al_2O_3 визначався для покриттів на сплавах А99, А0, АЛ2, АК6, Д16. Як показали результати вимірювань на всіх досліджуваних сплавах не виявлено відмінність в кутах відображень для використовуваних дифракційних ліній. Відмінність в положенні

дифракційних ліній на різних сплавах не перевищує похибки вимірювань і дорівнює $\pm 0,02\%$ (табл. 4.1), що вказує на незмінність параметра період решітки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Розрахунок періоду решітки дав $a = 5,1270 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ А, $\alpha = 55,28^\circ$, що цілком задовільно узгоджується з літературними даними [162, 163].

Таблиця 4.1 – Значення міжплощинної відстані $d_{1,2,10}$ фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Матеріал	Режими МДО		θ , град		d , Å	
	Електроліт	Час обробки, т, хв	$\psi = 0$	$\psi = 40$	$\psi = 0$	$\psi = 40$
Д16	1:6	45	76,00	76,00	0,9976	0,9976
	1:6	150	75,97	75,97	0,9977	0,9976
	2:12	120	75,97	75,97	0,9978	0,9978
	2:0	120	76,07	76,04	0,9980	0,9981
	1:6	120	76,00	76,00	0,9983	0,9983
А0	1:6	15	76,00	76,00	0,9976	0,9976
		30	76,00	76,00	0,9976	0,9976
		95	76,00	76,00	0,9976	0,9976
А99	1:6	15	76,00	76,00	0,9976	0,9976
		30	76,02	76,02	0,9975	0,9975
		120	76,00	76,02	0,9983	0,9982
		120	76,00	76,02	0,9983	0,9982
		120	76,00	76,01	0,9983	0,9982
		120	76,00	76,02	0,9983	0,9982
АЛ2	1:6	60	76,05	76,05	0,9974	0,9974
		180	76,00	76,00	0,9976	0,9978
		180	76,00	76,00	0,9976	0,9976
		30	76,01	76,01	0,9976	0,9976
АМг6	2:0	60	76,00	76,00	0,9983	0,9983
	1:6	120	76,04	76,04	0,9980	0,9981

Структура оксиду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ побудована на основі щільній упаковки. Виходячи з варіантів щільних упаковок аніонів та різних можливостей

заселення катіонами пустот того чи іншого типу, можна описувати відмінність структури. Такий опис еквівалентно поданням цих структур як поєднання порожніх або заповнених октаедрів і тетраедрів. Якщо зайнято $2/3$ октаедричних пустот, то вийде тип $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ці результати вказують, що фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ має строго стехіометричний склад. Мабуть, через сильне електростатичне притягання між катіонами алюмінію і аніонами кисню, а також щільної упаковки, процеси утворення твердих розчинів утруднені.

У разі фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, як показали дослідження (табл. 4.2), спостерігається принципово інша ситуація - період період решітки змінюється в широкому інтервалі.

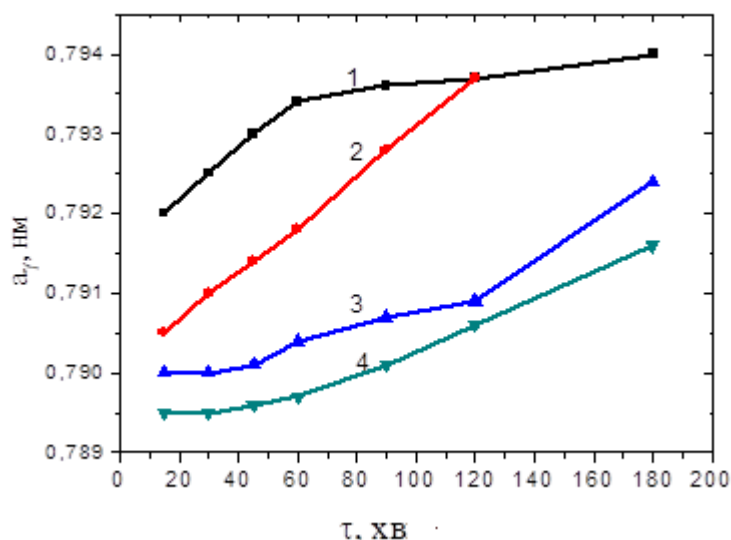
Як видно з отриманих результатів, період решітки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази залежить не тільки від типу сплаву на якому відбувається її формування, а й змінюється з тривалістю процесу оксидування. Прецизійні дослідження, об'єднанні в вигляді графіків залежностей періодів решітки від тривалості оксидування на алюмінієвих сплавах різних типів (рис. 4.1), показали, що період період решітки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази змінюється в широкому інтервалі, однак виявляються закономірності його зміни.

Так з графіків наведених на рис. 4.1, видно, що зі збільшенням тривалості оброблення спостерігається, як правило, збільшення періоду решітки в процесі формування покриття. Тільки в разі алюмінію А99 і сплаву АЛ9 в початковий період оксидування спостерігається невелике зменшення періоду решітки. При збільшенні тривалості оброблення - період зростає.

Отримані результати вказують на те, що в процесі оксидування відбувається легування фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ компонентами основи і компонентами електроліту з утворенням твердих розчинів заміщення. У цьому випадку зміна періоду решітки буде визначатися, з одного боку, відмінністю іонних радіусів атомів, а з іншого – відмінностями валентності. Зіставляючи іонний радіус Al з іонним радіусом катіонів легуючих елементів можна зробити висновок, що всі катіони основи і електроліту, за винятком Si, повинні приводити до збільшення періоду решітки фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблиця 4.2– Період решітки γ - Al_2O_3 на різних алюмінієвих сплавах

Матеріал	Електроліт	Час обробки, т, хв	θ , град, $\psi=45$	d, А	a, А
Д16	1:6	45	78,43	0,9887	7,9096
		60	78,45	0,9887	7,9096
		80	78,10	0,9889	7,9192
		150	77,55	0,9920	7,9360
	2:12	30	78,85	0,9873	7,8984
		60	78,40	0,9888	7,9104
		120	77,70	0,9944	7,9312
АМг6	1:6	15	78,80	0,9875	7,9000
		30	79,05	0,9866	7,8922
		45	78,90	0,9871	7,8968
		60	78,65	0,9880	7,9040
		90	78,70	0,9878	7,9024
		105	78,65	0,9880	7,9040
АМг3	2:6	180	77,95	0,9905	7,9240
	1:6	120	78,30	0,9892	7,9136
	2:12	120	78,20	0,9896	7,9168
А99	1:6	15	78,95	0,9869	7,89520
		60	78,65	0,9880	7,9040
		120	78,65	0,9880	7,9040
АЛ2	2:12	30	79,00	0,9868	7,8944
	1:6	120	78,45	0,9887	7,9096



1 – АМГ6; 2 – Д16; 3 – А99; 4 – АЛ9

Рисунок 4.1 – Залежність періоду решітки фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ від тривалості МДО процесу (електроліт KOH –1 г/л+ Na_2SiO_3 –6 г/л)

Отримані результати вказують на те, що в процесі оксидування відбувається легування фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ компонентами основи і компонентами електроліту з утворенням твердих розчинів заміщення. У цьому випадку зміна періоду решітки буде визначатися, з одного боку, відмінністю іонних радіусів атомів, а з іншого – відмінностями валентності. Зіставляючи іонний радіус Al з іонним радіусом катіонів легуючих елементів можна зробити висновок, що всі катіони основи і електроліту, за винятком Si, повинні приводити до збільшення періоду решітки фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Також в якості причини зміни періодів решітки на різних стадіях процесу оксидування може бути перехід в інший структурний стан, більш рівноважний в стадії переходів в стійку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази.

Макронапружений стан формованого МДО-покриття і мікродеформація кристалічної складової є важливим фактором фазово-структурної стійкості формуюємих МДО-покриттів. Зокрема макронапружений стан може визначати зміщення дифракційних піків, яке сприймається, як зміна періоду решітки.

Однак, як відомо з літературних даних оцінки макронапруженого стану МДО-покриттів в більшості випадків показують невисокі їх значення (≤ 400 МПа) [164], проте є дані, де були встановлені декілька більші значення [165–169].

Основними факторами визначальними формування напружено-деформованого стану модифікованої поверхні є: температурний і фазово-структурний.

В основі температурного чинника лежить різниця в коефіцієнтах термічного розширення основи і формованого матеріалу покриття. Для МДО-процесу температура при електролізі не перевищує $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, тому навіть при великій невідповідності коефіцієнтів термічного розширення, це призводить до змін в 5-му знаку значень міжплощинних відстаней. У зв'язку з цим найбільший ефект для формування напружено-деформованого стану можна очікувати від фазово-структурних перетворень, які проходять при МДО-процесі зі зміною питомого об'єму. До таких перетворень на початковому етапі формування оксидного шару відноситься перехід від металевого алюмінію до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На увазі значно більшого питомого об'єму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази таке перетворення повинно супроводжуватися формуванням напруження стискання.

Другий етап пов'язаний з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ поліморфним перетворенням. В цьому випадку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаза має відносно менший питомий об'єм у порівнянні з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазою і в цьому випадку повинні утворюватися напруження розтягування, які компенсують напруження стискання з істотним зниженням їх рівня.

Для дослідження фазово-структурного фактору при формуванні покриттів на алюмінієвих сплавах з основою фазового складу з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз зручно використовувати параметр відносин їх змісту в сплаві $C_{\alpha/\gamma} = C_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}/C_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$. Макронапружений стан визначався методом рентгенівської тензометрії (розділ 2). На рис. 4.2 приведена узагальнена

залежність зміни напруженого стану покриттів на основі результатів для алюмінієвих сплавів А99, АД1, В95, АЛ9 і Д16.

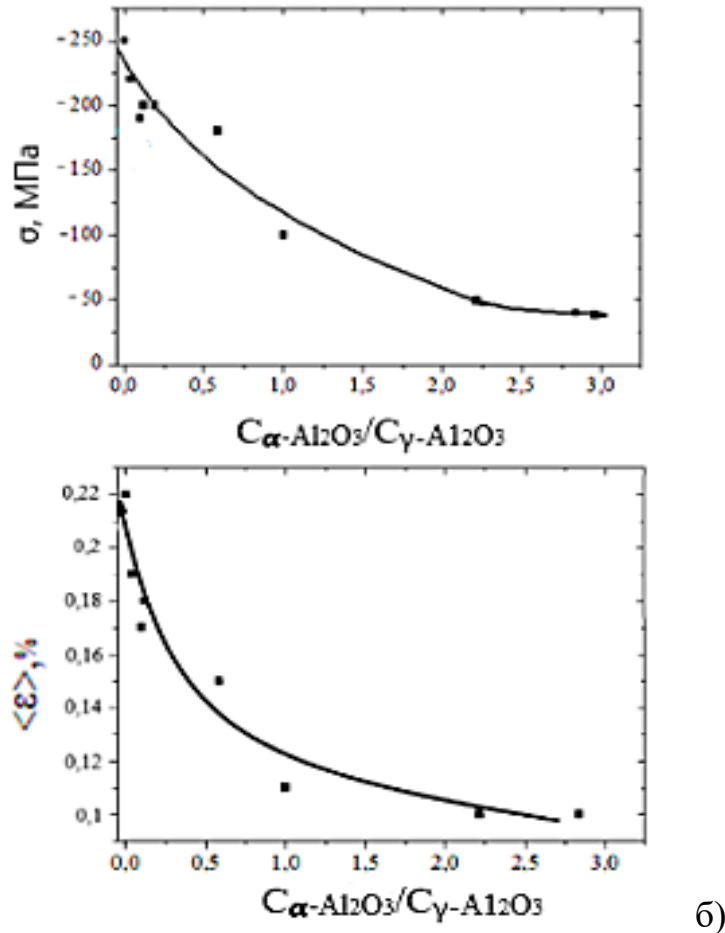


Рисунок 4.2– Залежність макронапружень (а) і мікродеформації (б) в покритті від співвідношення фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Аналіз отриманих результатів (рис. 4.2 а) показує, що збільшення вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази призводить до зменшення макронапружень стискання в кристалічній фазі покриттів.

За абсолютною величиною визначені значення макронапружень не перевищують 250 МПа. Така величина напружень визначає зміну міжплощинної відстані в 5-м знаку, що не може істотно впливати на наведені в табл. 4.2 і на рис. 4.1 виявлені закономірності.

На субструктурному рівні важливою характеристикою є мікрODEформований стан, визначасмий напруженнями 2-го роду. Для їх визначення використовувався метод апроксимації.

Отримані результати в залежності від параметра $C_{\alpha/\gamma}$ приведені на рис. 4.2, б. Видно, що зі зменшенням відношення $C_{\alpha/\gamma}$ (при збільшенні вмісту γ - Al_2O_3 фази) в кристалітах покриття збільшується мікрODEформований стан. Такий ефект може бути пов'язаний з менш сильними міжатомними зв'язками в γ - Al_2O_3 фази в порівнянні з α - Al_2O_3 фазою, а також наявністю в γ - Al_2O_3 вакансій, що полегшують мікрODEформацію кристалічної решітки.

Так як мікрODEформація впливає на розмиття дифракційних рефлексів, без зміни положення дифракційного максимуму, то це також не може бути основою виявленого ефекту зміни періоду від типу базового матеріалу і режимів електролізу.

Змінити фазовий склад і управляти поліморфними перетвореннями на основі оксиду алюмінію можна не тільки за рахунок змін умов електролізу, а й шляхом зміни складу матеріалу, що використовується для отримання покриттів. Наявність прямого контакту металу і області пробою дозволяє очікувати великий вплив хімічного складу алюмінієвого сплаву на властивості покриттів. Однак ці процеси до теперішнього часу залишилися мало вивчені.

Попередні дослідження показали, що фазовий склад покриттів на різних марках алюмінієвих сплавах різний, що зумовлено, мабуть, неповнотою завершення перетворення низькотемпературної модифікації оксиду алюмінію γ - Al_2O_3 в стабільну модифікацію α - Al_2O_3 . Цей процес переходу є базовим фактором досягнення високих функціональних властивостей оксидних покриттів на алюмінієвих сплавах.

Однак складність трактувань отриманих закономірностей для різних типів алюмінієвих сплавів (розділ 3) полягає в тому, що як правило, в цих сплавах використовується декілька елементів легування і вплив кожного з цих елементів складно виділити. У зв'язку з цим були виготовлені серії модельних сплавів зі зміним вмістом в кожному з них тільки одного елемента легування.

Для цього в порівняльних режимах мікродугового оброблення зазнавав технічно чистий алюміній і алюміній легований (від 1 до 10 мас. %): міддю, цинком і ванадієм.

Відзначимо, що мідь і цинк є основними компонентами деформуємих алюмінієвих сплавів. В якості базових сплавів, для порівняння, легованих міддю, можна використовувати сплав Д16, а в якості сплаву, для порівняння, легованого цинком - сплав В95.

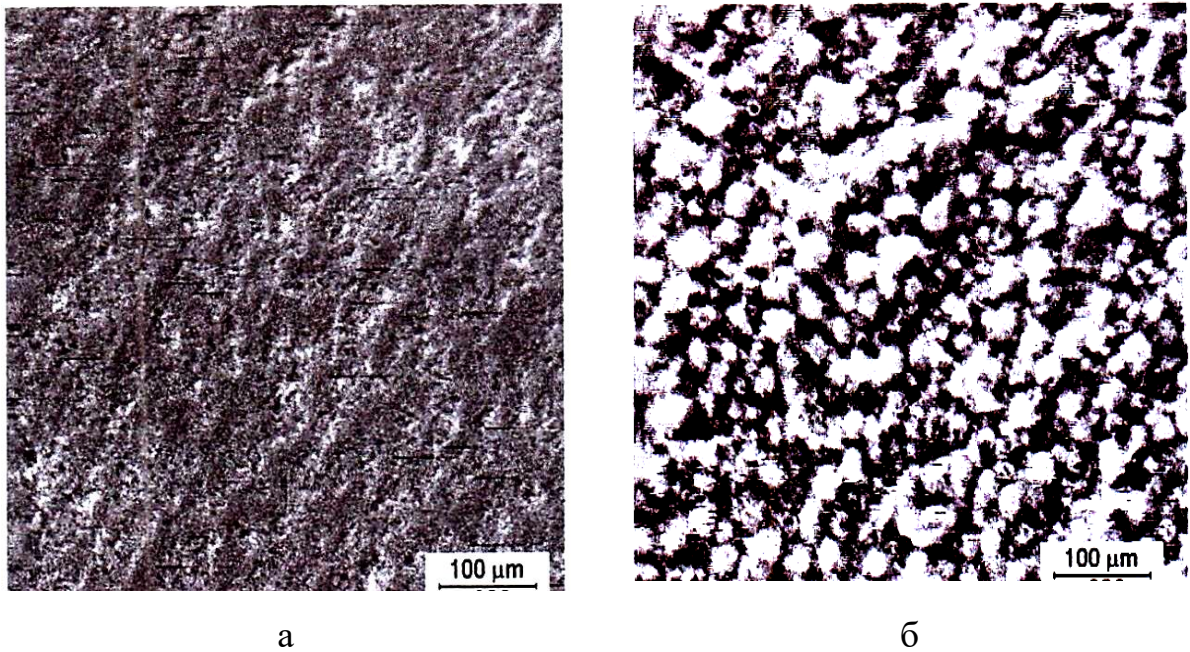
В якості базового, для порівняння, використовувався електроліт складу – 1 г / л КОН + 6 г / л Na_2SiO_3 , який є найбільш універсальним для організації анодно-катодного процесу в режимі мікродугових розрядів і для якого були проведені порівняльні дослідження, як на сплаві Д16, так і на сплаві В95.

В якості інтенсифікуючих процес оксидування (з великим вмістом реагентів), використовувалися електроліти складів – 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 і – 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 .

Оксидування проводилося в анодно-катодному режимі при густині струму 20–25 А/дм², тривалість оброблення склала 1 годину. Всі зразки оброблялися при ідентичних умовах електролізу.

Контроль товщини покриття показав, що за одну годину оброблення формується покриття товщиною 100–110 мкм. Частка технологічного шару становить 30–40 % від загальної товщини покриття. Результати, наведені нижче, будуть відноситися до робочого шару, товщина якого ~ 70 мкм.

Морфологія поверхні покриттів на алюмінієвих сплавах змінювалася в процесі формування покриття. На початку процесу формується покриття з відносно низькою шорсткістю (рис 4.3, а). Із збільшенням тривалості процесу морфологія поверхні змінюється – збільшується шорсткість і розміри мікронерівностей, а також чітко видні місця оплавлення (рис 4.3, б). Зміна морфології поверхні в процесі оксидування обумовлено зміною щільності і потужності мікророзрядів. Початкові стадії процесу характеризуються високою щільністю розрядів малої потужності, із збільшенням товщини покриття щільність розрядів зменшується, потужність їх збільшується.

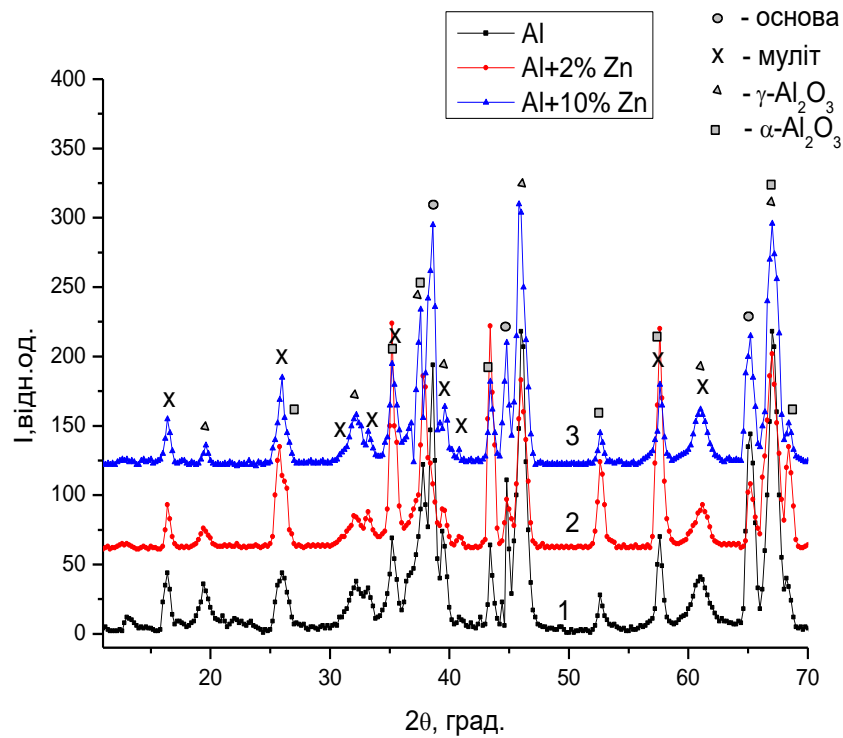


а – $\tau = 10$ хв; б – $\tau = 1$ год

Рисунок 4.3 – Морфологія поверхні оксидного покриття на алюмінієвому сплаві Al + 9 % Cu

Однак, вже на рівні фазово структурних станів спостерігається їх зміна під впливом легуючих домішок. На рис. 4.4 наведені рентгенодифракційні спектри в порівнянні від оксидування алюмінію, до сплаву алюмінію з 2 ваг. % Zn (рис. 4.4., спектр 2) і найбільшого легування до складу алюмінію з 10 ваг. % Zn (рис. 4.4., спектр 3).

Аналіз отриманих спектрів показав, що зі збільшенням вмісту Zn фазовий склад змінюється: зменшується вміст α -Al₂O₃ складової і збільшується γ -Al₂O₃ складова і муліт. Детально такі порівняльні зміни наведені на рис. 4.5.



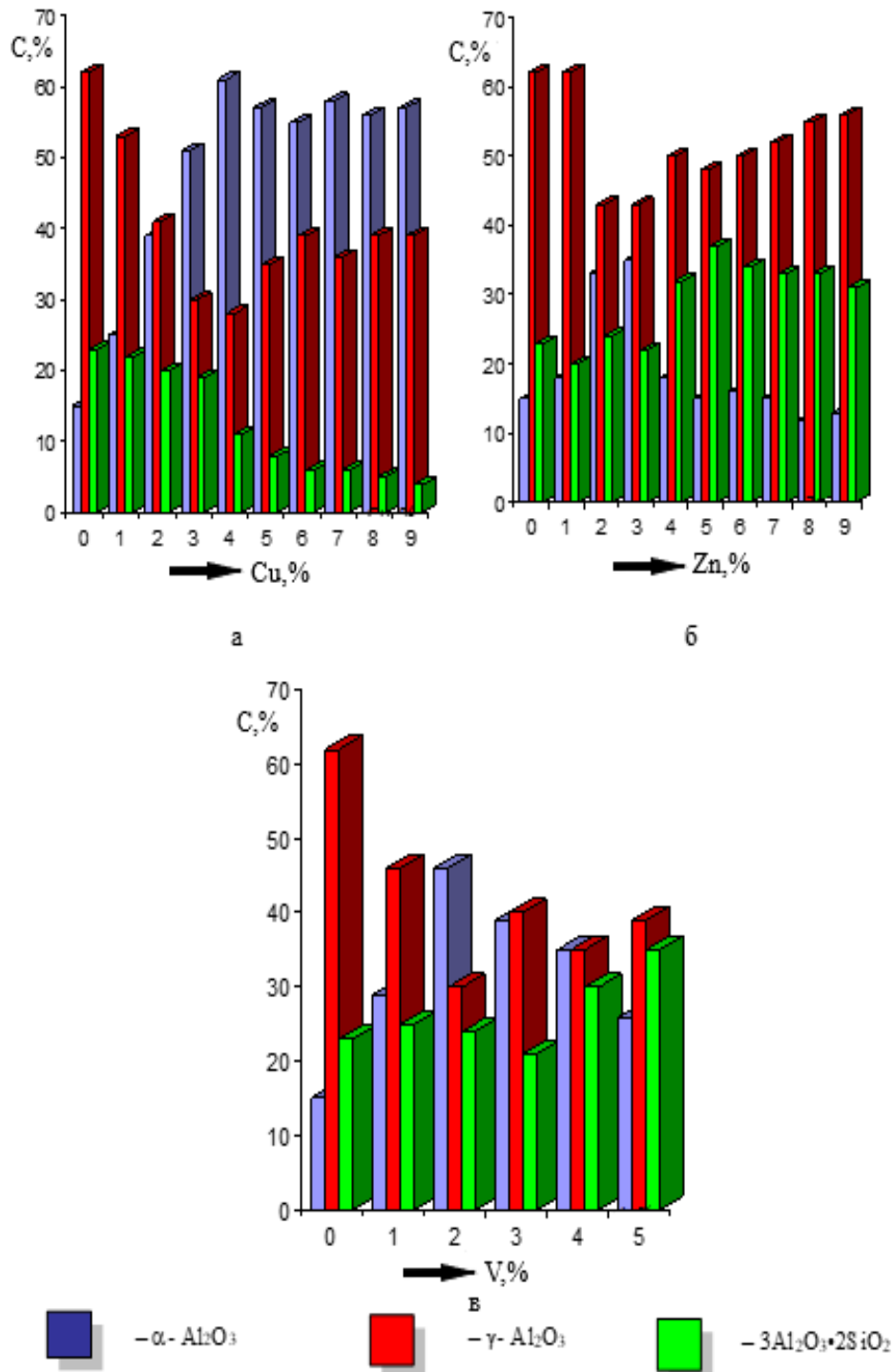
1 – алюміній; 2 – Al + 2 ваг. % Zn; 3 – Al + 10 вес. % Zn

Рисунок 4.4 – Фрагменти дифракційних спектрів поверхні матеріалів після МДО оброблення (K α - Cu)

Аналіз наведених на рисунку 4.5 гістограм показує, що легування міддю стимулює збільшення вмісту α -Al₂O₃ фази в покритті при МДО-обробленні. Найбільший вміст α -Al₂O₃ фази відповідає змісту близько 4% міді в сплаві (рис. 4.5 а).

При легуванні Zn у всьому діапазоні концентрацій основною фазою формуємого МДО-покриття є γ -Al₂O₃ фаза, максимальний вміст фази α -Al₂O₃ – при вмісті Zn ~ 2 – 3 %.

Легування алюмінію ванадієм при електролізі в лужно-силікатному електроліті призводить до формування МДО-покриття на основі муліту (3Al₂O₃·2SiO₂). При цьому зі збільшенням вмісту ванадію зміст муліту в покритті підвищується; при вмісті V ~ 2% фіксується максимальна кількість α -Al₂O₃.



а – сплав Al + Cu; б – сплав Al + Zn;

в – сплав Al + V

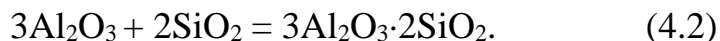
Рисунок 4.5 – Фазовий склад МДО покриттів

Додавання Na₂SiO₃ до електроліту забезпечує значне збільшення товщини формуємого покриття, проте супроводжується підвищенням вмісту фази з низькою твердістю (муліт) – 3Al₂O₃·2SiO₂.

Утворення муліту визначається тим, що при розведенні рідкого скла водою відбувається гідроліз за реакцією:



Взаємодія $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з SiO_2 призводить до появи муліту:



Таким чином, технологічними елементами, легування якими алюмінію призводить до формування покриттів з найбільш твердих модифікацій оксиду алюмінію $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ є Cu і Zn. Легування ванадієм не бажано для сплавів, які піддаються МДО-обробленню.

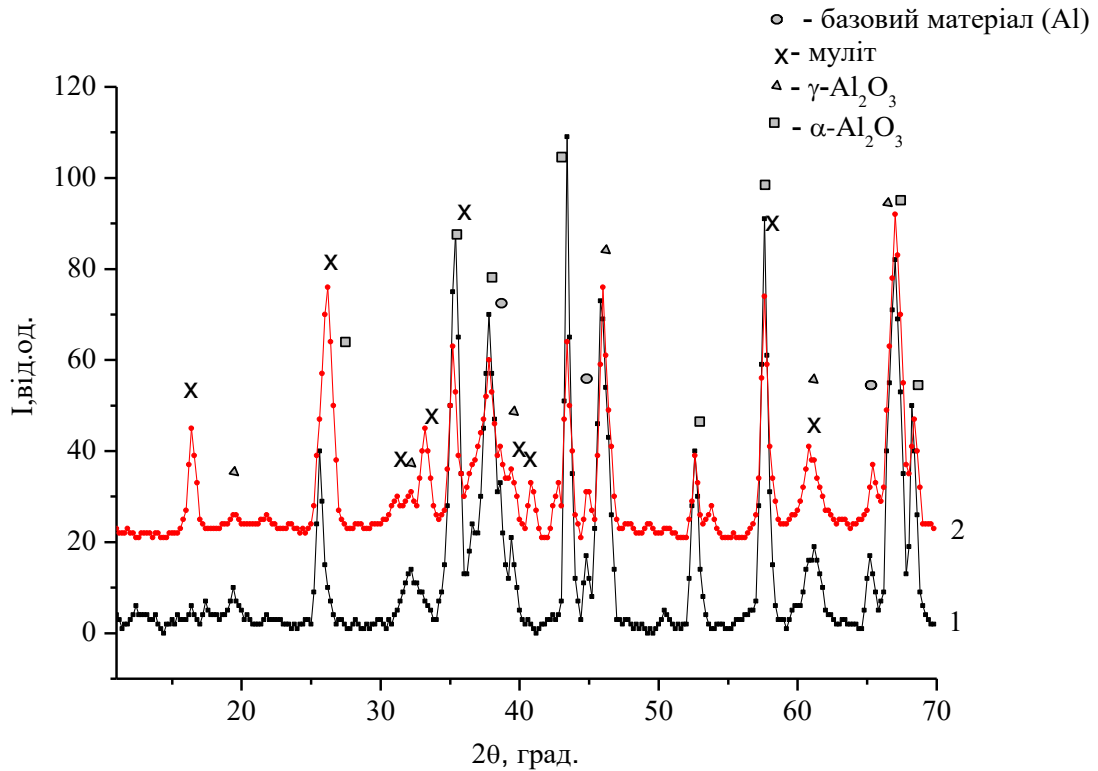
Також слід зазначити важливий результат, що навіть малий відсоток легування алюмінію різними елементами принципово змінює фазовий склад формуємого МДО-покриття.

Другим важливим фактором, який може впливати на фазовий склад, є тип і вміст компонентів в електроліті при електролізі. З метою виявлення впливу цього фактору були проведені детальні дослідження впливу лужно-силікатних електролітів різних складів на алюміній легований найбільш технологічними елементами, за даними попередніх досліджень (рис. 4.5) – Cu і Zn.

Зіставлення проводилося при використанні електролітів складів: 1 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3 , 2 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3 і 2 г/л KOH + 12 г/л Na_2SiO_3 .

Проведений порівняльний рентгенофазовий аналіз показав вплив складу електроліту на фазовий склад формованих покриттів. Типові порівняльні дифрактограми покриттів на сплаві Al+9 %Cu, після МДО оброблення в електролітах 1 г/л KOH і 6 г/л Na_2SiO_3 і 2 г/л KOH і 12 г/л Na_2SiO_3 , приведені на рисунку 4.6.

Видно, що при збільшенні відносного вмісту рідкого скла (Na_2SiO_3) в складі електроліту (рис. 4.6, спектр 2) підвищується відносна інтенсивність дифракційних піків від кристалітів фази муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). У той же час відносна інтенсивність дифракційних піків від кристалітів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази різко знижується.

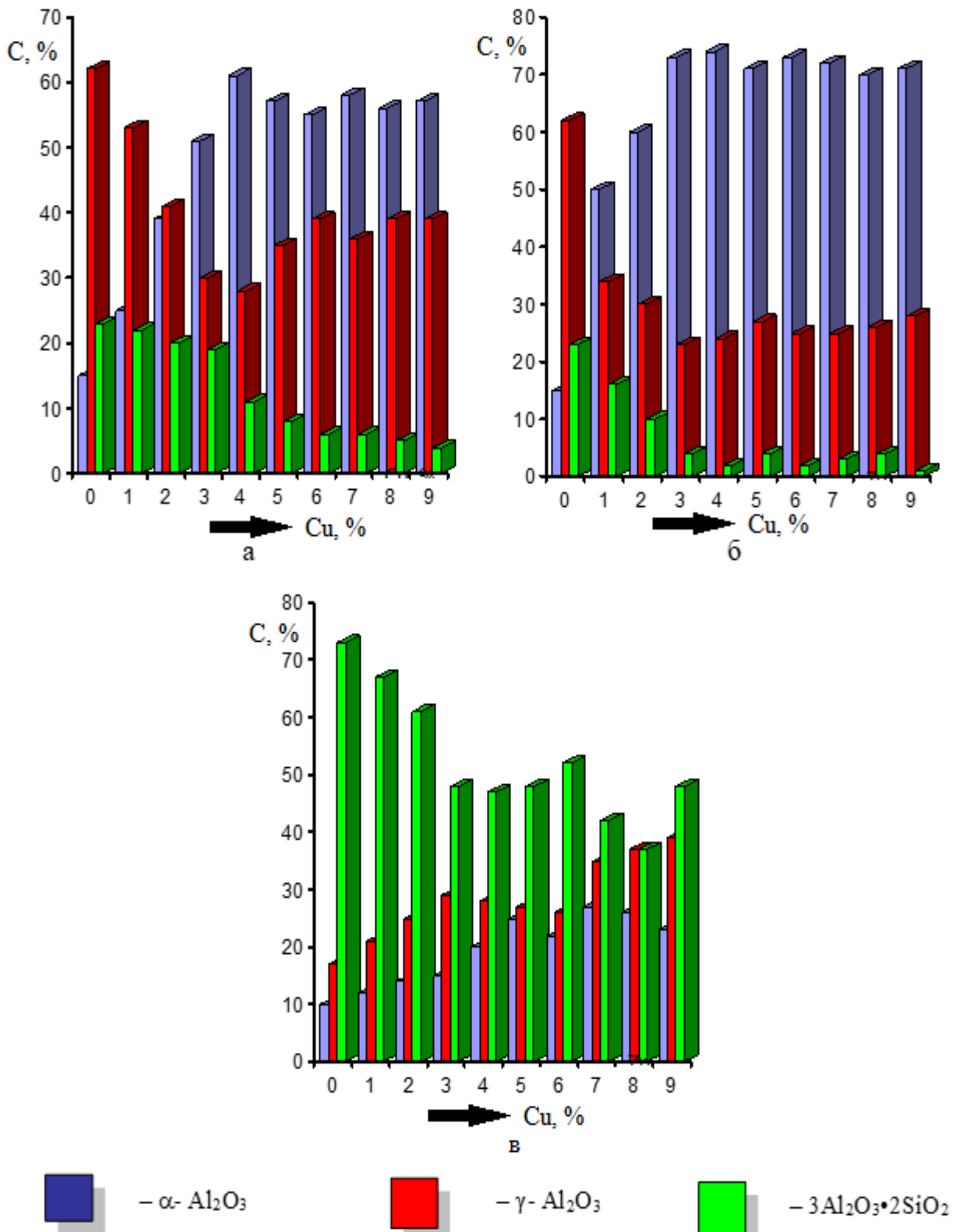


1 – 1 г/л КОН і 6 г/л Na_2SiO_3 ; 2 – 2 г/л КОН і 12 г/л Na_2SiO_3

Рисунок 4.6 – Фрагмент рентгендифракційних спектрів зразків $\text{Al}+9\% \text{Cu}$, після МДО оброблення ($\text{K}\alpha - \text{Cu}$)

Узагальнені результати фазового аналізу представлені на рис. 4.7 і 4.8 у вигляді порівняльних гістограм. На рис. 4.7 для порівняння представлені гістограми складів МДО-покриттів на алюмінії легваному міддю при електролізі в різних електролітах.

Видно, що відносне збільшення в електроліті КОН складової (рис. 4.7 а і б) стимулює формування $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Так як збільшення лужної складової призводить до ущільнення діелектричного шару пробою, а відповідно і збільшення температури процесу оксидування, то в основі такого ефекту, мабуть, лежить збільшення відносної повноти перетворення $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зі збільшенням температури в області оксидування.



а - 1 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃; б - 2 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃;

в - 2 г/л КОН + 12 г/л Na₂SiO₃

Рисунок 4.7 – Гистограми фазових складів МДО-покриттів, сформованих на алюмінієвих сплавах легованих міддю при електролізі

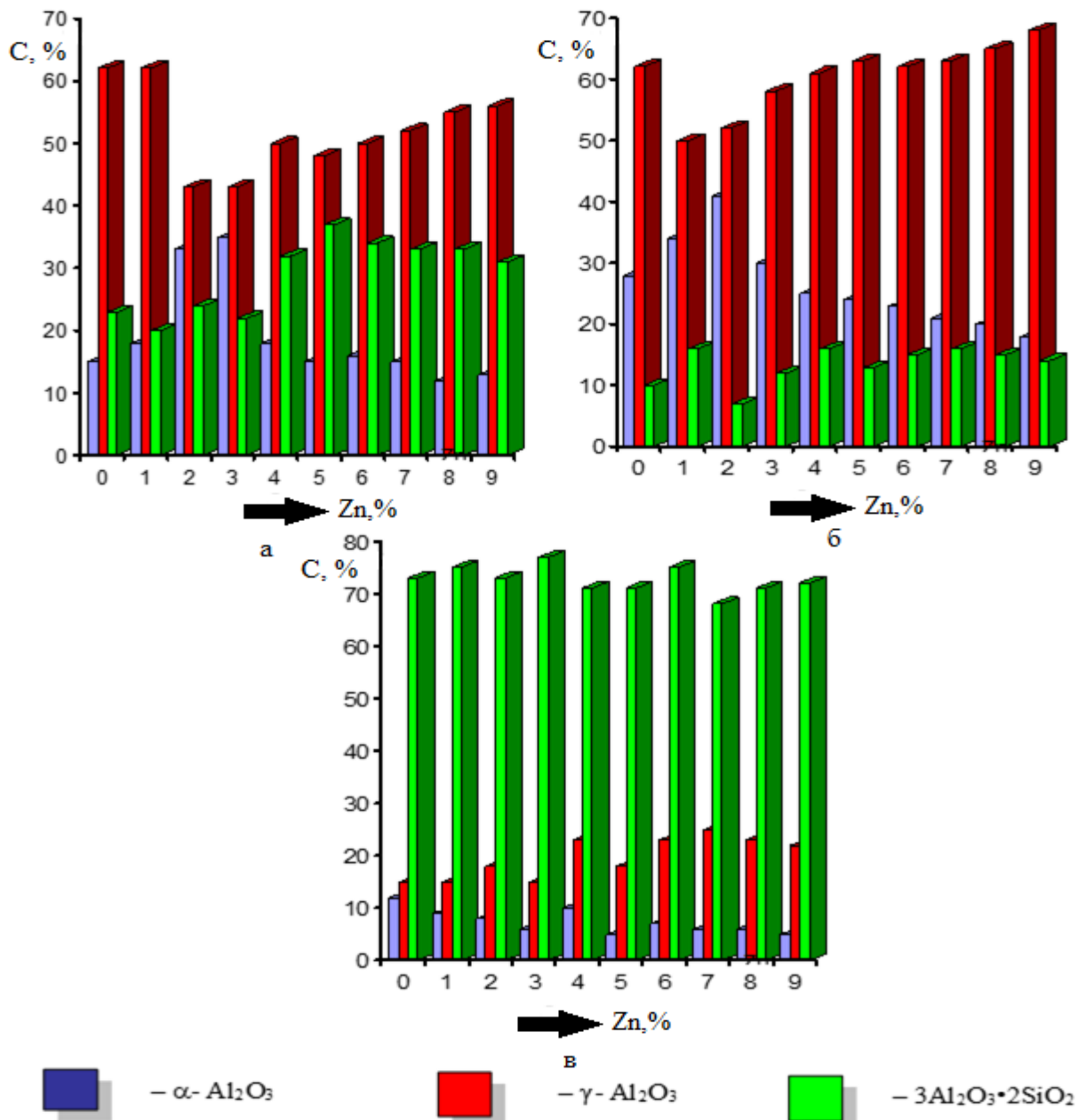
У електроліті з найбільшим вмістом Na_2SiO_3 присутність кремнію стимулює формування муліту. Однак при збільшенні вмісту міді в алюмінієвому сплаві (рис. 4.7, в) в МДО-покритті стимулюється формування $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз.

На сплавах алюмінію з цинком, фазовий склад покриття помітно відрізняється від формованого в сплавах з міддю. Як видно з рис. 4.8 збільшення вмісту в електроліті КОН складової (рис. 4.8, б) призводить до формування МДО-покриття на основі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази.

У цьому випадку збільшення вмісту Na_2SiO_3 складової в електроліті 3-го складу (рис. 4.8, в) призводить практично до однофазного стану на основі муліту. Важливим для подальшого промислового використання отриманих закономірностей є порівняння результатів для модельних сплавів і промислово використаних алюмінієвих сплавів. У зв'язку з цим найбільш близьким аналогом системи Al (Cu) є сплав Д16. Основне легування міддю дорівнює близько 4 %, крім того в сплаві Д16 є Mg.

На рис. 4.9 представлені порівняльні результати фазового складу МДО-покриттів на основі алюмінію легованого міддю (з вмістом 4 %) і сплаву Д16 (з вмістом міді близько 4 %). Видно, що для всіх умов електролізу відмінністю фазового складу покриттів на сплаві Д16 є відносно більший вміст $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Причому зі збільшенням вмісту КОН така тенденція проявляється найбільшим чином.

Аналогічне порівняння було проведено для сплаву алюмінію з цинком (близько 7 %) і сплавом В95 (з аналогічним вмістом Zn, однак, який містить крім цього близько 1,6 % Mg). Порівняльні гістограми фазового стану цих покриттів для різних складів електролітів при електролізі наведені на рис. 4.10. Аналіз представлених на рис. 4.10 порівняльних гістограм показує, що відмінність сплавів є більший вміст в них фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



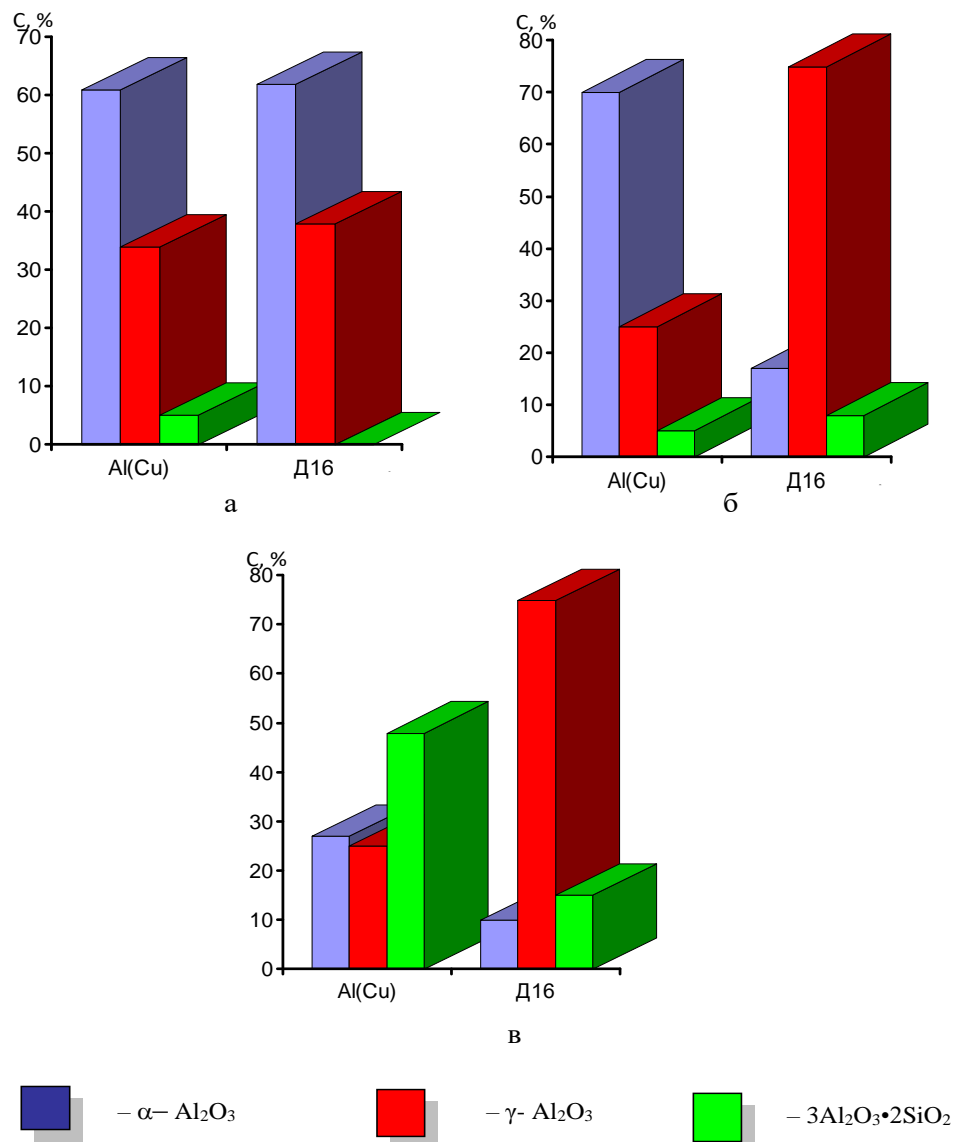
а – 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ;

б – 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; в – 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3

Рисунок 4.8 – Гістограми фазових складів МДО-покриттів,

Таким чином, спостерігається загальна тенденція: в промислових багатокомпонентних сплавах, що містять Mg, стимулюється переважне утворення γ - Al_2O_3 фази. Як відомо, γ - Al_2O_3 фаза має дефектну ґратку і є фазою змінного складу. Тому, для розуміння процесів, що відбуваються при оксидуванні з цією фазою необхідне проведення прецизійного дослідження

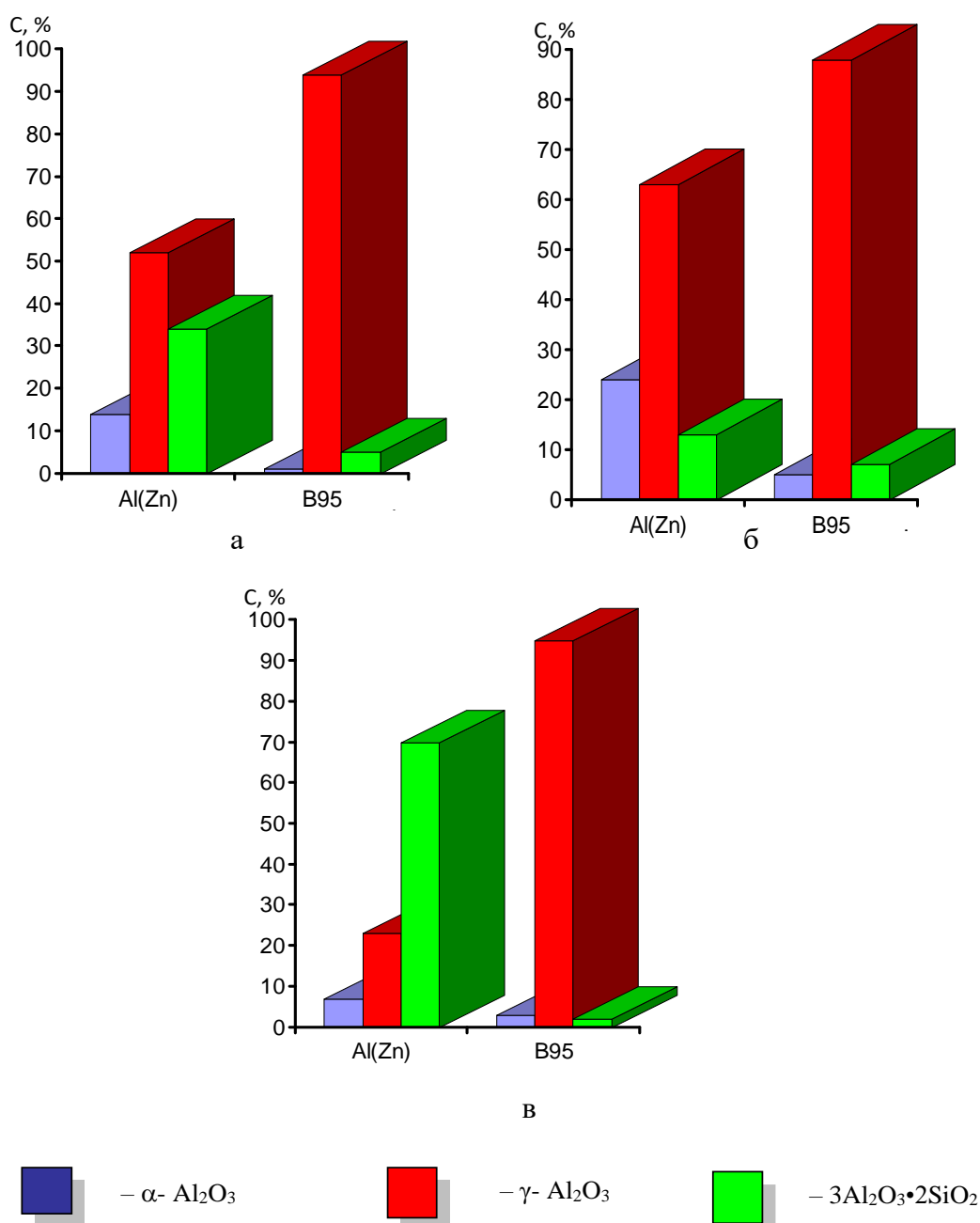
періодів період решітки за аналогією, як це було зроблено з промисловими сплавами раніше



а – 1 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃,

б – 2 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃, в – 2 г/л КОН + 12 г/л Na₂SiO₃

Рисунок 4.9 – Гістограми фазових складів МДО-покриттів, сформованих на алюмінієвих сплавах легованих міддю і промислового сплаву Д16



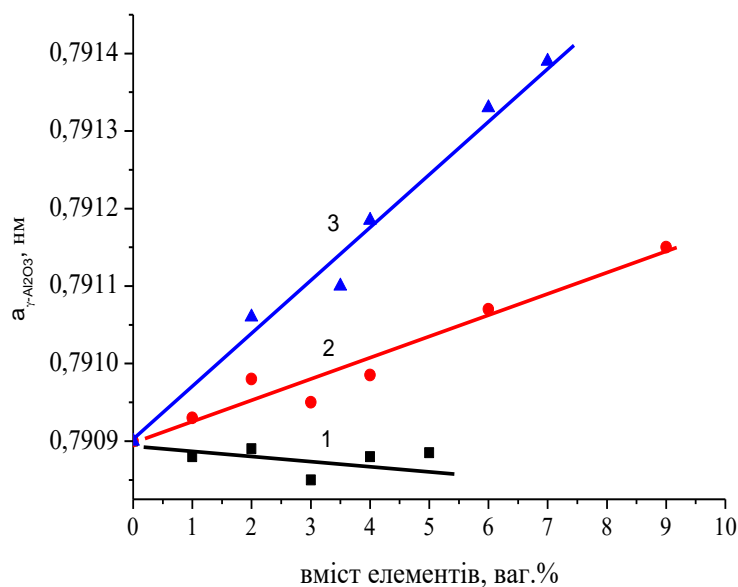
а – 1 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃; б – 2 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃;

в – 2 г/л КОН + 12 г/л Na₂SiO₃

Рисунок 4.10 – Гістограми фазових складів МДО-покриттів, сформованих на алюмінієвих сплавах легуваних цинком і промислового сплаву В95

Як показали прецизійні дослідження, період період решітки фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ змінюється в залежності від ступеня легування чистого алюмінію (рис. 4.11).

Для покриття на чистому алюмінії період решітки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ дорівнює 0,790 нм, що відповідає табличному значенню. Зі збільшенням ступеня легування спостерігається збільшення періоду решітки, як у випадку легування міддю, так і при легуванні цинком (рис. 4.11, графіки 2 і 3). У модельних сплавах, легуваних ванадієм, спостерігається невелике зменшення періоду решітки при підвищенні вмісту легуючого елементу (рис. 4.11, графік 1). Причиною таких змін є різниця в іонних радіусах заміщаючих атомів. Зміна періоду решітки в цьому випадку буде визначатися, з одного боку, відмінністю іонного радіусу Al^{3+} ($r=0,067$ нм) і іонних радіусів Cu^{2+} ($r = 0,087$ нм) і Zn^{2+} ($r = 0,086$ нм), а з іншого – відмінністю валентності і концентрації розчиненого елементу. Зіставляючи іонний радіус Al з іонним радіусом катіона добавки, можна зробити висновок, що катіони Cu і Zn повинні призводити до збільшення періоду решітки фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Добавка катіонів V практично не змінює період решітки. Отримані результати корелюють з аналогічними дослідженнями проведеними для промислових сплавів.



1 – Al + V, 2 – Al + Cu, 3 – Al + Zn

Рисунок 4.11 – Вплив легування алюмінію на період решітки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при МДО обробленні (електроліт: 1 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3)

Така відмінність періодів решітки підтверджує те, що при оксидуванні відбувається легування $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази відповідними іонами основи алюмінієвого сплаву, що має позначитися на $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення і в кінцевому рахунку на фазовий склад покриття.

Зміна фазового складу повинна проявлятися і на властивостях МДО-покриттів і, зокрема, на фізико-механічні властивості.

Найбільш універсальною характеристикою фізико-механічних властивостей є твердість. Тому, в роботі виявлення загальних закономірностей структурної інженерії було засновано на зіставленні закономірностей фазового аналізу з твердістю покриття. Відповідні залежності твердості покриття від складу сплавів наведено на рис. 4.12.

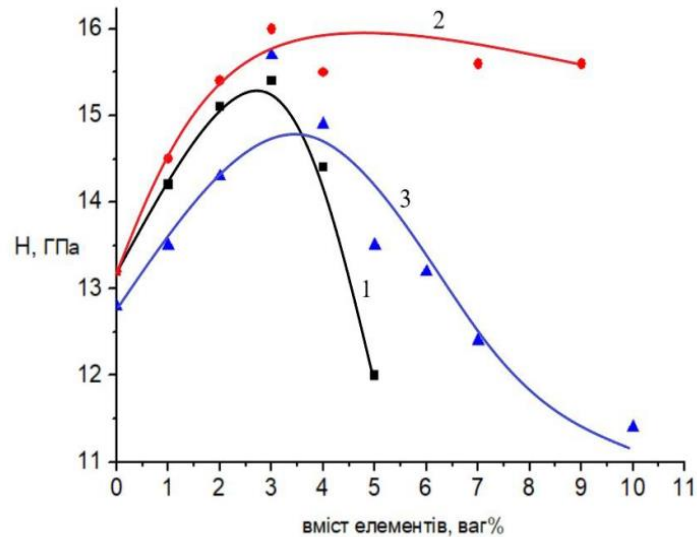
Як видно з даних на рис. 4.12 максимальна твердість на сплаві Al + Cu забезпечується при вмісті Cu в інтервалі 3–5 ваг. %, що відповідає найбільшому вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4.6) і корелює з вмістом його в найбільш промислово використовуваному сплаві Д16. У разі сплавів Al + Zn і Al + V максимальна твердість - при утриманні легуючих елементів в інтервалі 2–3 ваг. %, однак за абсолютними значеннями вона значно нижче.

Застосування електроліту зі збільшеним вмістом рідкого скла (12 г/л Na_2SiO_3 , рис. 4.12, б) істотно зменшує твердість покриття за рахунок присутності в покритті муліту (вміст якого перевищує 50 %).

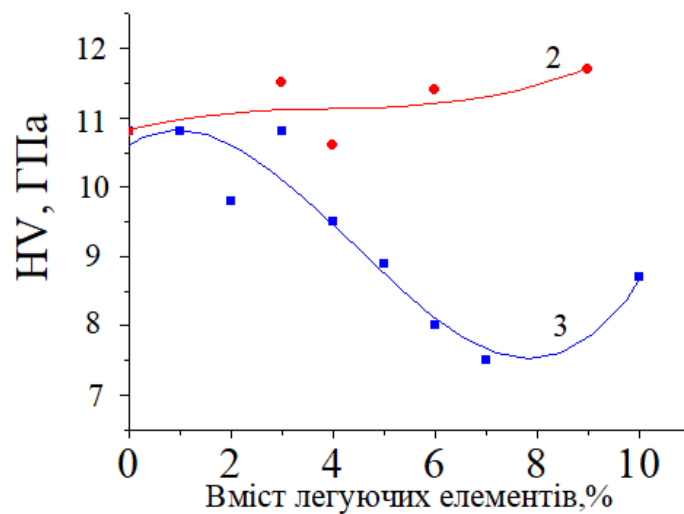
Таким чином, аналіз отриманих результатів показує, що механізм формування фазового складу слід пов'язувати зі стабілізацією і дестабілізацією фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Результати дисертаційної роботи свідчать про те, що катіони Cu^{2+} сприяють дестабілізації фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а катіони Zn^{2+} і V^{5+} – стабілізації $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази (при вмісті Zn і V більше 3%).

При цьому в механізмі впливу добавок на утворення $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ істотно впливає адсорбція домішок на поверхні частинок оксиду алюмінію. Також визначальним фактором є регулювання швидкостей зародкоутворення і зростання зерен нових фаз. Забезпечення високої твердості і зносостійкості

МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах пов'язане з необхідністю забезпечення високого вмісту фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд).



а)



б)

1 – Al + V, 2 – Al + Cu, 3 – Al + Zn

Рисунок 4.12 – Концентраційна залежність твердості покриття, сформованого в електролітах: а – 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ,
б – 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3

Отримані результати свідчать, що легування міддю сприяє утворенню в покритті фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. У разі легування алюмінію цинком і ванадієм

спостерігається екстремальна залежність вмісту фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ від концентрації цинку і ванадію. Максимальний вміст фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ відповідає 2 мас.% Zn і 2 мас.% V. Ці результати можна пояснити якщо виходити з того, що на початковій стадії окисдування утворюється в основному фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з'являється в наступні періоди (як наслідок збільшення потужності мікророзрядів). Це визначає дві стадії процесу. На першій стадії процес утворення оксиду алюмінію відбувається як топохімічна реакція, а на другій стадії – як твердофазне поліморфне перетворення $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Природно, якщо в складі електроліту є силікати, то утворений з них оксид кремнію при нагріванні з Al_2O_3 може утворювати алюмосилікати (в нашому випадку муліт – $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). У фазі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на дестабілізацію або стабілізацію період решітки можуть також впливати окисні здатності легуючих елементів. У зв'язку з цим відомо, що величина зміни вільної енергії, пов'язаної з перетворенням металу в його оксид є негативною при температурі навколишнього середовища для всіх металів (крім золота), тому окиснення енергетично вигідно (по меншій мірі, при температурах, при яких метал є твердим або рідким) в переважній більшості випадків. Проте, в плазмі, створеної під час МДО, при її охолодженні, можуть виникати конкуруючі реакції окиснення, для яких рушійна сила вище. Зокрема, плазма при окисненні в водних розчинах містить водень, тому очікується, що окиснення іонів металів (присутніх в результаті випаровування з підкладки) буде відбуватися тільки в значній мірі, якщо енергетично більш вигідно, ніж окиснення водню з утворенням води.

Для порівняльної оцінки таких даних в роботі [170] узагальнені дані зміни ентальпії (тобто зміна вільної енергії при 0 °К), які пов'язані з окисненням (на моль кисню). Вважається, що для оцінки такі припущення можливі, так як швидкість зменшення величини цієї зміни енергії з ростом температури в більшості випадків аналогічна (що відображає те ж саме зміна ентропії в кожному випадку, в основному через зменшення кількості молей газу в міру витрати кисню) [170].

На рис. 4.13 у гістограмному вигляді показані значення вільної енергії для утворення різних оксидів з металу і води з водню при 0 °К.

З представлених даних видно, що для металів з низькими змінами енергії (Cu, Ni, Fe, Sn, Mo і W) рушійна сила окиснення аналогічна або нижча, ніж рушійна сила перетворення водню в воду. Отже, ці метали мають дуже слабкий зв'язок з киснем і навряд чи окислюються, оскільки концентрація водню при охолодженні плазми МДО, ймовірно, буде відносно високою. На цьому етапі варто відзначити, що, таким чином, існують деякі дуже поширені типи металів (мідні сплави, сталі і суперсплави на основі Ni), які, як очікується, будуть непридатні для оброблення в плазмі при мікродуговим окисдуванні. Потім існує друга група металів (включаючи Cr, Nb, Ta і V), для яких енергія окиснення вище, ніж для водню, хоча і не так сильно. На прикладі використання ванадію, було встановлено, що такі добавки мають малу ефективність і не призводять до високотвердих покриттів на алюмінії.

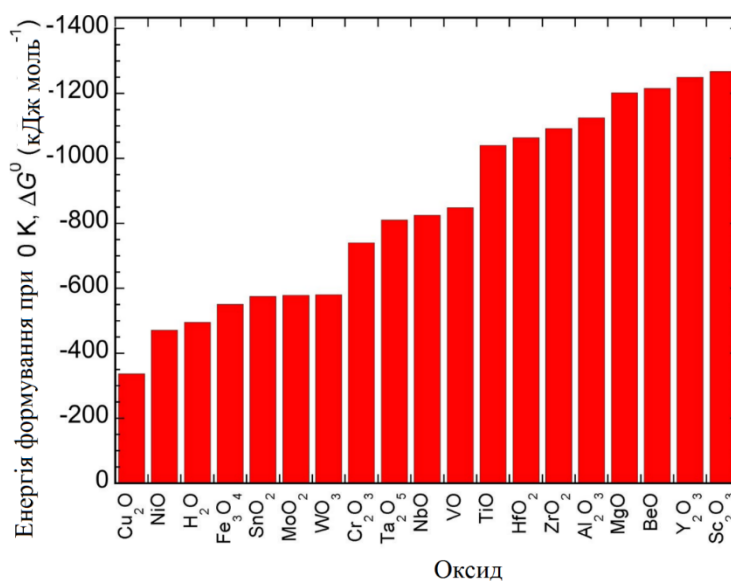


Рисунок 4.13 – Значення вільної енергії для утворення різних оксидів [170]

Третя група (включаючи Ti, Al, Mg, Be, Hf, Zr, Y і Sc) з дуже високими значеннями виграшу вільної енергії при утворенні оксиду, так що явно буде дуже сильна термодинамічна рушійна сила для окиснення [170]. Важливо

відзначити, що ця остання група містить три метали (Al, Mg і Ti), які найчастіше піддаються МДО-обробленню.

Як показали представлені в попередніх розділах дослідження, для подальшого розвитку МДО технології необхідні більш поглиблені знання процесів, що відбуваються при формуванні оксидного покриття. Це дозволить цілеспрямовано змінювати умови оксидування для отримання необхідних характеристик покриття [171 - 174].

Як витікає з результатів фазово-структурної інженерії, проведеної в дисертаційній роботі, в основі отримання високих функціональних властивостей МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах, лежить розуміння процесу поліморфного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ перетворення при формуванні МДО-покриттів.

У зв'язку з цим відомо, що поліморфна модифікація оксиду алюмінію $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ має ромбоедричну кристалічну решітку ($a = 0,512$ нм, $\alpha = 55,25^\circ$, для гексагонального упакування $a = 0,475$ нм, $c = 1,299$ нм). Кристалічна решітку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ володіє значною стійкістю і міцністю тому рекристалізація корунду вимагає досить високих температур (близько $1800\text{--}1900^\circ\text{C}$). При рекристалізації в твердій фазі для розвитку обмінних процесів або самодифузії необхідно подолати значний енергетичний бар'єр [171]. Структура ж оксиду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ побудована на основі дуже ретельних аніонів та різних можливостей заповнення катіонами октаедричних і тетраедричних міжвузліїв. В $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ґратці зайнято $2/3$ октаедричних міжвузліїв в результаті чого, через сильне електростатичне притягання між катіонами алюмінію і аніонами кисню, а також щільної упаковки, процеси утворення твердих розчинів утруднені. Структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ традиційно розглядається як тип шпінелі з дефектами, в якій атоми кисню розташовані в кубічній щільній упаковці, а атоми Al займають октаедричні і тетраедричні позиції. Однак на відміну від повністю зайнятих позицій в кисневій підрешітці, алюмінієва підрешітка містить структурні вакансії, які врівноважують відношення $[\text{Al}] / [\text{O}]$. Вакансії розподіляються як за тетраедричними, так і за октаедричними позиціями.

Однак, до теперішнього часу точний розподіл атомів Al є спірним [172], і мабуть, залежить від умов отримання γ -Al₂O₃ [173].

При утворенні проміжних фаз оксиду алюмінію ці вакансії показують різні ступені впорядкованості, яка зазвичай збільшується від γ -Al₂O₃ к θ -Al₂O₃ [174]. Різний розподіл вакансій за катіонними вузлами – одна з причин, чому різні структурні опис γ -Al₂O₃ можна знайти в літературі для зразків отриманих за різними технологіями, з різним розміром кристалітів і т. д. [175, 176]. Фаза γ -Al₂O₃ має набагато нижчу поверхневу енергію і велику ентропію і тому може бути більш стійкою при низькій температурі [177]. Як показав розрахунок [178], величина вільної поверхневої енергії γ -Al₂O₃ фази складає 1,7 Дж/м², а для α -Al₂O₃ фази величина поверхневої енергії складає 2,6 Дж/м².

При температурі, що перевищує 1200 °С, γ -Al₂O₃ переходить в α -Al₂O₃ [179]. Тому, прийнято вважати, що теплостійкість МДО-покриттів складає близько 1200 °С. Однак, той факт, що властивості МДО-покриттів визначаються не тільки кількісним співвідношенням фаз α -Al₂O₃ і γ -Al₂O₃, дозволяє припустити, що в процесі нагрівання при температурах нижче 1200 °С можливі зміни в структурі цих фаз. Слід зазначити, що температура перетворення може змінюватися за величиною при легуванні алюмінію [180].

Дискусійними в даний час залишаються питання пов'язані з закономірностями формування γ -Al₂O₃ фази і ступенем її стійкості при утворенні МДО-покриттів на сплавах різного складу, немає загальновизнаного механізму γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ поліморфного перетворення і впливу на нього умов плазмового оброблення і термічного відпалу. Все це є основою структурно-фазової інженерії МДО-покриттів і визначає їх функціональні властивості.

Тому, метою подальших досліджень було встановлення впливу мікродугового оксидування в різних за складом комплексних електролітів і відпалу МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах на γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃

поліморфне перетворення. Для цього на основі результатів попередніх досліджень в якості модельних сплавів для мікродугового оксидування були використані алюмінієві сплави Д16 і АМг3, оскільки при близьких параметрах МДО-оброблення на цих сплавах формується покриття приблизно однакової товщини, що складаються тільки з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз, проте з істотною відмінністю за їх співвідношенням. Крім того важливою відмінністю цих сплавів був основний елемент легування: в Д16 – таким елементом є Сu, який має дуже слабкий зв'язок з киснем, а в АМг3 – таким елементом є Mg – який має відносно велику енергію зв'язку з киснем в окислах і належить до елементів вентильної групи [174].

Електроліти, які застосовуються для оксидування наведені в табл. 4.3

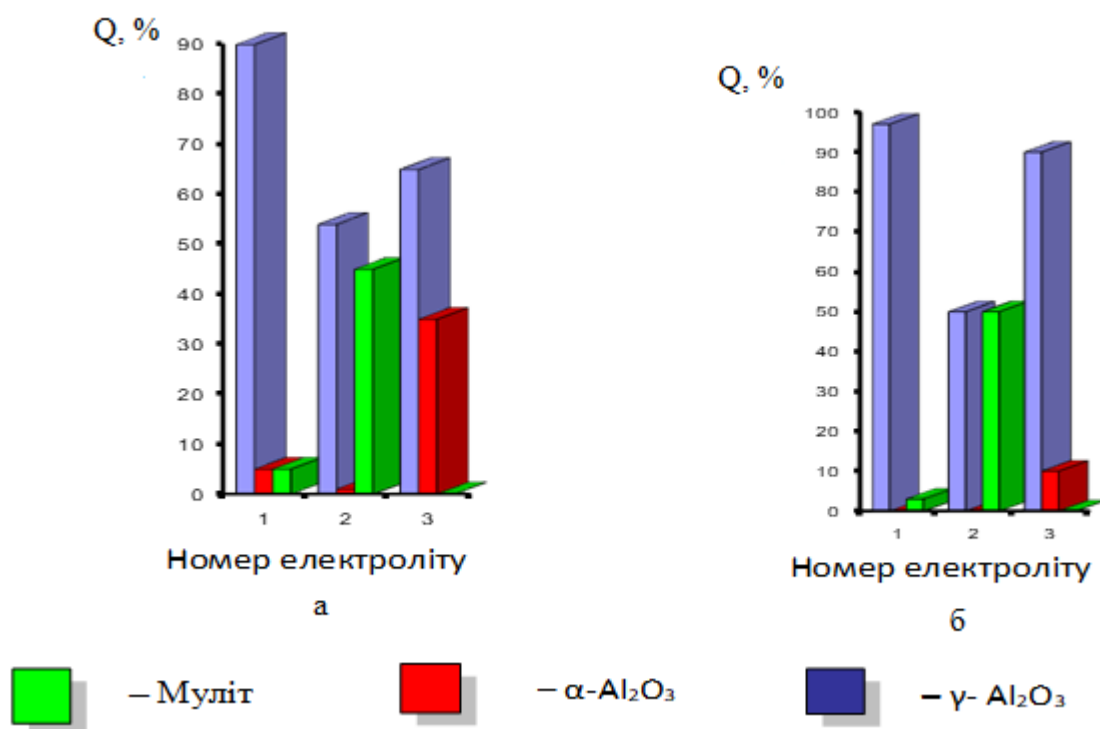
Таблиця 4.3 – Типи і характеристики електролітів, використаних для мікродугового оксидування

№ п/п	Склад електроліту, г/л		рН	ρ , Ом/см
	КОН	Na_2SiO_3		
1	1	6	11,60	254
2	2	12	11,90	150
3	2	6	12,4	130

Для з'ясування природи процесів, що призвели до зміни періоду період решітки фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, дослідження проводились на відокремлених МДО-покриттів, сформованих на сплавах Д16 і АМг3. Відділення МДО-покриття здійснено шляхом розчинення алюмінієвої основи при витримці у 18-ти % розчині соляної кислоти протягом 20–30 хв (до повного розчинення алюмінієвої основи). Відсутність алюмінієвої основи контролювалося за дифракційними спектрами. Відпал відокремлених покриттів проводився протягом 60 хв при температурах 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1120, 1280 °С.

Після відпалу методом рентгенівської дифрактометрії вивчається фазовий склад покриттів і період період решітки γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3 фаз. Для складних дифракційних профілів проводилася їх декомпозиція з виділенням складових піків. Декомпозиція здійснювалася з використанням програмного пакета “new_profile 3.4” [175]. Для розшифровки дифрактограм використовувалися таблиці Міжнародного центру дифракційних даних (Powder Diffraction File [176]).

На рис. 4.14 наведено порівняльні гістограми складів МДО-покриттів на сплавах Д16 і АМГ3, отриманих в різних електролітах.

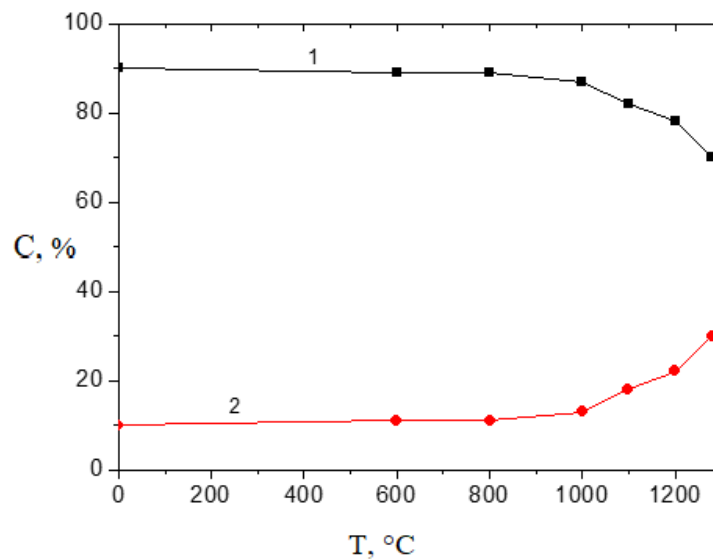
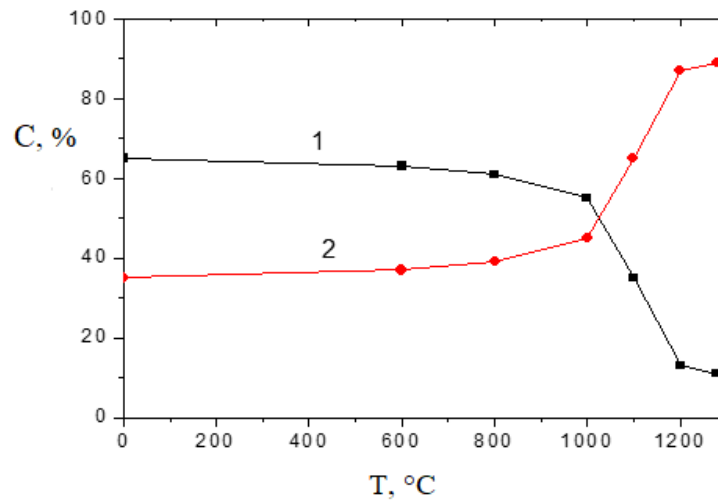


1, 2, 3 – типи електролітів (табл. 4.3)

Рисунок 4.14– Фазовий склад МДО-покриттів на сплаві Д16 (а) і АМГ3 (б) в електролітах різного типу ($\tau = 1$ год)

Виходячи з результатів, представлених на рис. 4.14 для досліджень були обрані покриття, на сплавах Д16 і АМГ3, сформованих в електроліті №3 (розчин 2 г / л КОН + 6 г / л Na_2SiO_3). Товщина таких покриттів становила близько 80 мкм, а фазовий склад включав тільки γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3 фази.

На рис. 4.15 приведені результуючі залежності відносного вмісту α - Al_2O_3 і γ - Al_2O_3 фаз в покриттях від температури відпалу.



б)

1 – γ - Al_2O_3 ; 2 – α - Al_2O_3

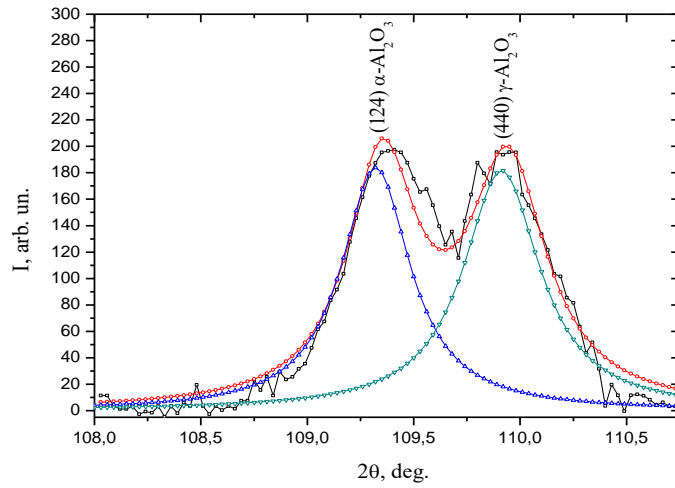
Рисунок 4.15 – Фазовий склад МДО-покриттів на сплаві Д16 (а) і АМг3 (б) після відпалу

Видно, що до температури близько 800 °С фазовий склад залишається практично незмінним. Значні зміни в складі відбуваються при температурі вище 900 °С. При цьому в найбільшій мірі це відноситься до сплаву Д16 (рис. 4.16, а). Таким чином, зміна складу покриттів при високих температурах

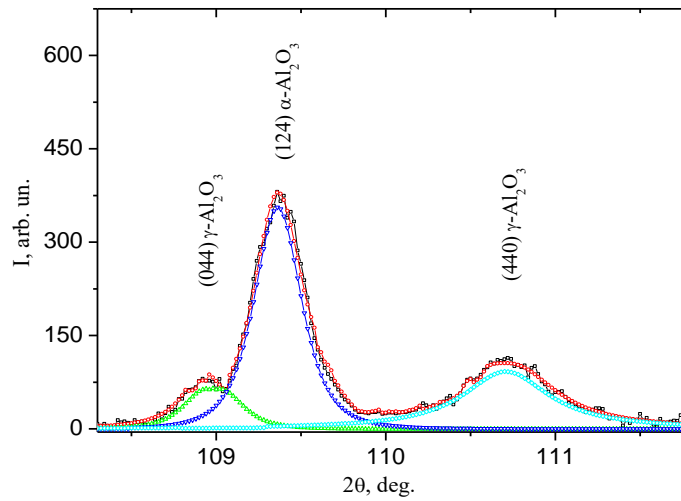
свідчить про стимулювання при цих температурах фазового переходу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Важливим структурним показником такого переходу є період період решітки. Для визначення параметрів період решітки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ знімання проводилася в $\lambda\text{-Cr}$ випромінюванні в кутовому діапазоні $2\theta = 108\text{--}111^\circ$ з кроком сканування $0,01^\circ$. Це дозволило визначити форму і положення найбільш інтенсивних в цьому діапазоні кутів відбиття від площини (440) фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і (124) фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Встановлено, що до температури близько 900°C періоди період решітки залишаються практично незмінним. На рис. 4.17 і 4.18 наведено характерний вид ділянок спектрів в обраному кутовому діапазоні.

З представлених на рисунках 4.17 і 4.18 ділянок дифракційних спектрів після їх декомпозиції на складові профілі, видно, що при температурах до 800°C виявляються два дифракційних піка від площини (440) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази і (124) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Відзначимо, що дифракційна лінія (440) симетрична. Збільшення температури відпалу до 1280°C призводить до зміщення дифракційного піку від площини (440) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в область більших кутів дифракції (що співвідноситься зі зменшенням періоду) і появою додаткового піку в меншому кутовому діапазоні. Відзначимо, що при цьому положення піку (124) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази практично не змінюється. Проведені прецизійні вимірювання періоду період решітки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покриттях у всьому температурному інтервалі відпалу ($600\text{--}1280^\circ\text{C}$) не виявило його зміни, що свідчить про стабільність період решітки корунду. Таким чином, на відміну від $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ період ромбодрічної період решітки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ є практично постійним (дорівнює $a = 0,5127 \pm 0,0002$ нм, $\alpha = 55,28^\circ$). В $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ дифракційний пік (440) розділяється на дві складові з співвідношенням інтенсивності близькому 1:2. Поява додаткового дифракційного піку при одночасному зміщенні базового піку в область великих кутів має ознаки появи тетрагональності в кубічній ґратці $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Виходячи з цього підходу на рис.4.19 наведено зміна міжплощинних відстань $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для площини типу {440} і її поділ на 2 складові (440) і (044) при високих температурах.



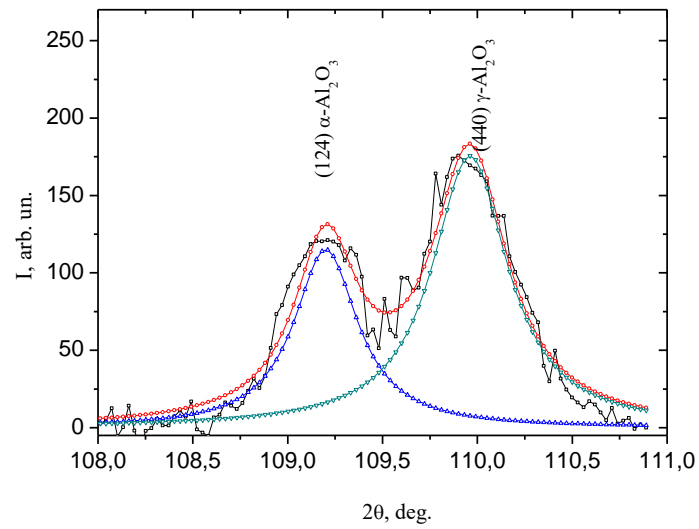
а)



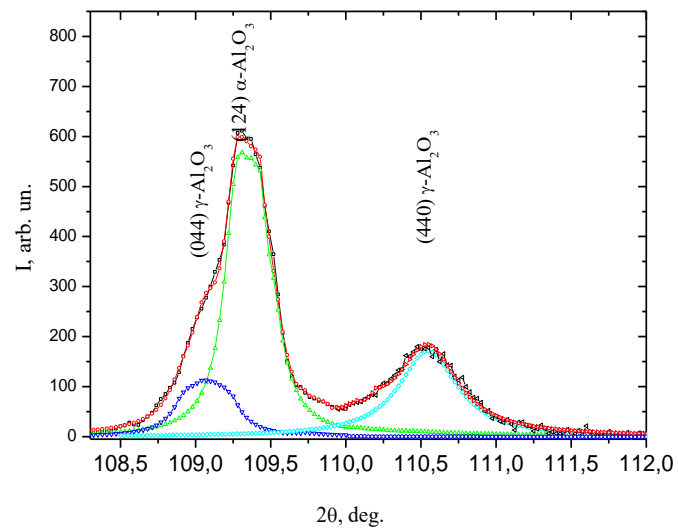
б)

а – відпал 800 °С; б – відпал 1280 °С

Рисунок 4.16– Фрагменти дифракційних спектрів (з декомпозицією на складові) МДО-покриттів, отриманих на сплаві Д16 після відпалу протягом 60 хв ($K\alpha$ - Cr)



а

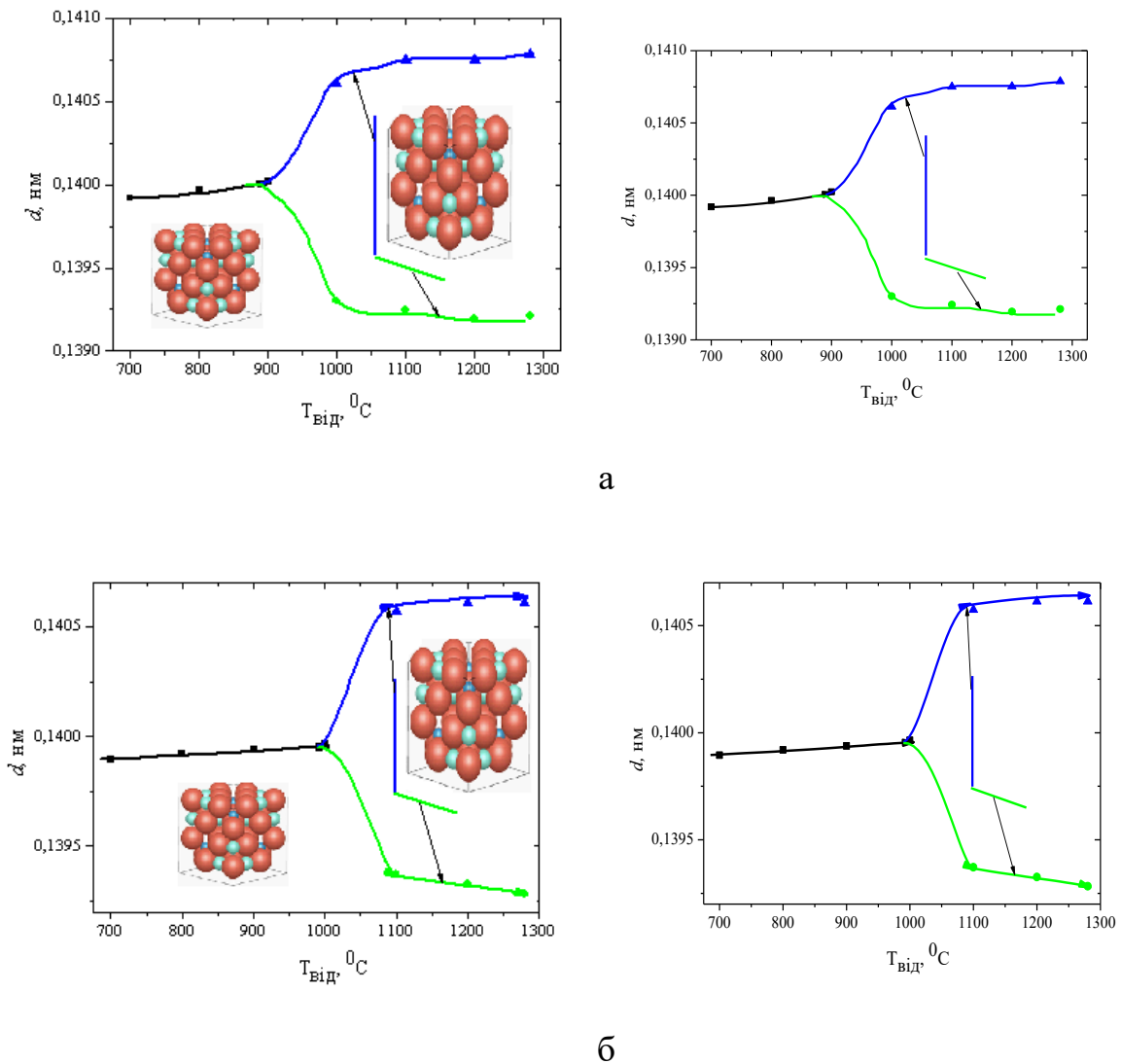


б

а – відпал 800 °С; б – відпал 1280 °С

Рисунок 4.18 – Фрагменти дифракційних спектрів (з декомпозицією на складові) МДО-покриттів, отриманих на сплаві АМГЗ після відпалу протягом 60 хв ($K\alpha$ - Cr)

Отримані значення зміни міжплощинних відстань свідчить про появу анізомерності періодів, що вказує на те, що ґратка переходить з кубічної в тетрагональну зі ступенем тетрагональності $c/a \approx 1,02$. Температура такого переходу для покриття на сплаві Д16 і АМг3 дещо відрізняється. Як видно з отриманих результатів поява такого дублета піків явно виявляється на МДО-покриттях сплаву Д16 при 1000 °С (рис. 4.19 а), у той час, як на МДО-покриттях сплаву АМг3 помітна поява дублета тетрагональності проявляється тільки при температурах вище 1000 °С (рис. 4.19 б).



а – сплав Д16; б – сплав АМг3

Рисунок 4.19 – Зміна міжплощинної відстані для площини $\{440\}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази покриття при відпалі

Отримані результати свідчать, що при високих температурах в ґратці $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ відбувається впорядкування з утворенням тетрагональності. Відомо, що фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ є метастабільною і в основному виявляється з елементарною решіткою кубічного типу [178]. Однак, в ряді робіт була відзначена можливість появи тетрагональності в такий решітці [179, 180]. При цьому стабілізація кубічної решітки відбувається при виділенні з нанокристалічної і аморфної структури [181]. Це визначається порівняно низькою поверхневою вільною енергією [169]. Тому, зі збільшенням температури і зростанням зерен структури, стійкість $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ знижується.

Кубічна кристалічна решітка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ відноситься до структури шпінелі. У структурі шпінелі ($\text{Me}^{2+} \text{Me}_2^{3+} \text{O}_4$) елементарна комірка включає 32 аніона O, які утворюють щільну кубічну упаковку з 64 тетраедричних (катіони займають 8) і 32 октаедричних (катіони займають 16) порожнечами. У таких порожнинах повинно знаходитися 24 іона металу. Елементарна комірка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ містить 32 іона кисню (тобто аніонна частина відповідає заповненню для класичної шпінелі), однак на катіонну частина припадає $21 \frac{1}{3}$ іона металу (тобто міститься 8 молекул Al_2O_3). Це пов'язано з тим, що у $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ іон Al^{3+} грає роль і Me^{2+} , і Me^{3+} катіону. Іони Al^{3+} розподілені статистично за 8 тетраедричними і 16 октаедричними положеннями. Тому структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ називають структурою шпінелі дефектного типу і при температурному впливі може відбуватися перерозподіл іонів Al^{3+} за октаедричними і тетраедричними положенням, що впливає на період решітки. Більш повно ця модель описується в роботі [181]. При цьому використовується традиційна модель структури, як дефектна кубічна шпінель формули AB_2O_4 , де $\text{A} = \text{B} = \text{Al}$ і в якій атоми A займають $1/8$ тетраедричних позицій (міжвузліїв), атоми B займають $1/2$ октаедричних позицій (міжвузліїв). Така структура зображена на рис. 4.20.

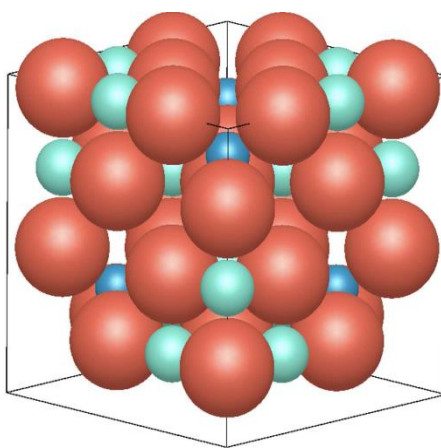


Рисунок 4.20 – Структура шпінелі AB_2O_4 . Великі червоні сфери – атоми O в вузлах ГЦК період решітки, маленькі сині сфери – атоми A в тетраедричних міжвузлях, а зелені маленькі сфери являють собою атоми B в октаедричних міжвузлях

Однак, як показали роботи останніх років [181] використовувана модель структури $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в якій 25 % катіони Al^{3+} знаходиться в тетраедричних міжвузлях і тетраедричні міжвузля є основними вакантними місцями для іонів алюмінію повинні бути модифіковані. Це пов'язано з тим, що як показали ЯМР-дослідження, значна частина вакансій може бути в октаедричних міжвузлях, як в ізоструктурні $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. У цьому випадку дві вакансії Al в октаедричних міжвузлях максимізують їх відстані [182 - 186]. При цьому, як відомо [187], при наявності більше 20 % вакансій в кубічній (з основою типу ГЦК) підрешітці зі збільшенням температури відбувається їх впорядкування. На ступінь такого впорядкування впливає сила зв'язку між іонами металу і неметалу (в даному випадку – кисню). В цьому випадку спотворення кристалічній решітці шпінелі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, головним чином, можуть бути пов'язані зі зсувами іонів кисню, що приводять до "поворотів" октаедрів AlO_6 . А в разі атомного впорядкування і появи тетрагональної решітки має спостерігатися чергування шарів, що складаються з октаедрів алюмінію, з шарами, що складаються одночасно з октаедрів і тетраедрів алюмінію. Якщо порівняти ці

2 кристалічні решітки, то $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ має структуру з розташуванням площини кисню АВАВ уздовж осі z. З іншого боку, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ має кубічну структуру (групи Fd-3m) на основі ГЦК решітки з розташуванням площини кисню АВСАВС уздовж осі z. На відміну від $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, у нього є вільні місця на позиціях Al. І на відміну від $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, який займає 2/3 октаедричних положень впровадження, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ займає не тільки октаедричні положення, але також і тетраедричні положення. Схематично вид щільноупакованих площин для цих типів решіток наведено на рис. 4.21 [188].

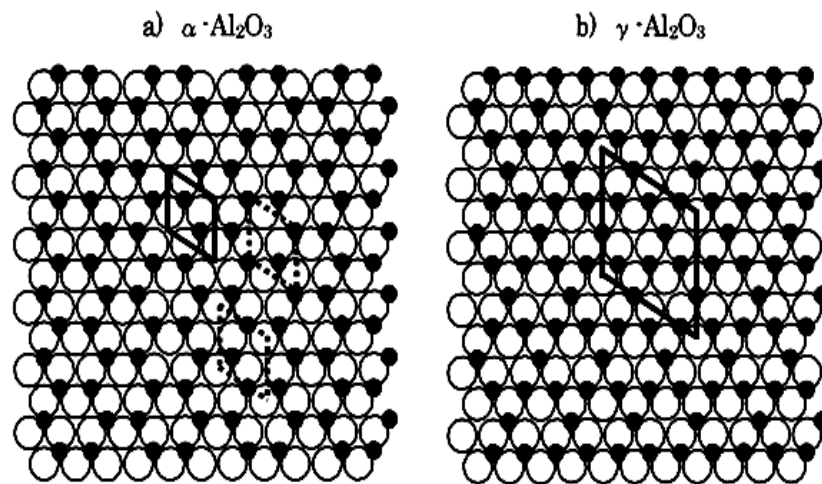


Рисунок 4.21– Модельні структури $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, площина (0001) і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, площина (111). Ромбами в структурах показана елементарна комірка [188]

Таким чином, перехід з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ структурного стану в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ може відбуватися зсувним шляхом для чого необхідно перетворення ромбоєдричної елементарної комірки. Одним з етапів такого переходу є зміна ромбічної комірки вписаною в кубічну ґратку $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до необхідних параметрів в гексагональній установці $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. Така зміна має здійснюватися через етап тетрагональності, як показано на рисунку 4.22 [181].

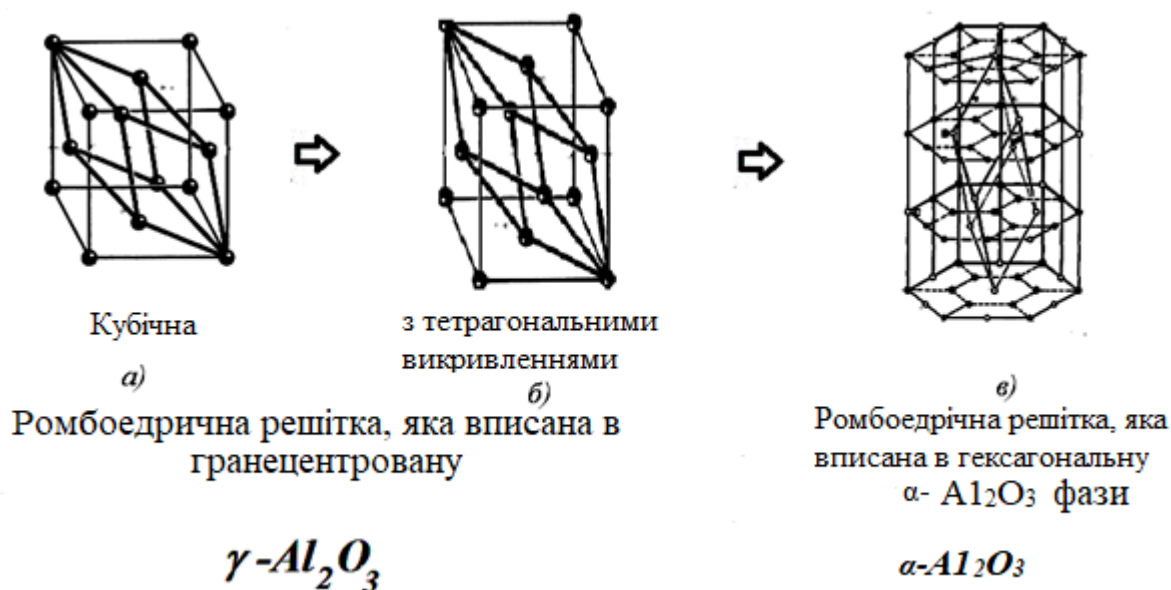


Рисунок 4.22 – Схема перетворення ромбоедричної комірки з кубічної (ГЦК) упаковки γ - Al_2O_3 (а), через тетрагонально викривлену ґратку γ - Al_2O_3 (б) до гексагональної упаковки α - Al_2O_3 фази (в)

Слід враховувати, що при МДО-обробленні сплавів, що містять кілька елементів відсутній ізовалентний ізоморфізм (тобто коли заміщають один одного іони мають однакову валентність) і реалізується гетеровалентний ізоморфізм, коли іони, які заміщають вихідний, мають іншу валентність. Крім того заміщаючі Al^{3+} іони легуючих металів відрізняються і за іонним радіусом. Для досліджених сплавів катіон Al^{3+} має іонний радіус 0,067 нм, Cu^{2+} - 0,087 нм, Cu^{3+} - 0,068 нм, Mg^{2+} - 0,086 нм, а аніон O^{2-} - 0,126 нм. При цьому необхідно, щоб ґратка в цілому була нейтральною, тобто, щоб відбувалася компенсація валентності (заряду). Роль компенсаторів заряду можуть виконувати вакансії. Компенсація може відбуватися не тільки за позиціями іонів, що займають одну підґратку, але і за позиціями різних систем. Поява вакансій, що компенсують заряд при утворенні твердих розчинів в кристалах, супроводжується збільшення періоду період решітки. Мабуть, утворенням дефектних структур можна пояснити збільшення періоду період решітки

фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процесі формування покриттів на досліджуваних сплавах. Крім того, до зміни періоду призводить і різниця іонних радіусів. Оскільки зі збільшенням тривалості оксидування відбувається збільшення товщини діелектричного шару, то під час МДО-процесу потужність розрядів зростає (температура в каналах розряду збільшується) і збільшується ступінь легування формованого МДО-покриття домішковими іонами. Збільшення періоду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ може бути пов'язано, як з підвищенням вмісту катіонів, які мають більший атомний радіус, так і з появою компенсуючих вакансій. Збільшення періоду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при відпалі покриття з температурою 600–900 °С може бути пов'язаний тільки з появою компенсуючих вакансій або перебудовою в ґратці для переходу до більш термодинамічно рівноважного стану $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. З огляду на короткочасність впливу мікродугових розрядів (мікросекунди) при високій температурі (близько 3000 °С), що в кілька разів перевищує температуру $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення, то можна припустити, що процеси впорядкування у процесі МДО-оброблення відбуваються значно інтенсивніше, що ускладнює фіксацію цієї стадії перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ (утворення тетрагональності) при МДО-процесі. У разі тривалого відпалу при відносно невисоких температурах, як було зроблено в даній роботі, проявилася стадія тетрагональних викривлень при переході нерівноважної $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази в рівноважну щільноупаковану $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазу (рис. 4.18 і 4.19). Різна кінетика таких перетворень в сплаві Д16 (де основний елемент легування Cu) в порівнянні зі сплавом АМг3 (де основний легуючий елемент Mg) може бути пояснена в моделі дефектної структури $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристалічної період решітки, в якій викривлення кристалічної решітки є сили поліморфного перетворення в термодинамічно стабільну $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазу. У відсутності домішкових іонів такий перехід стає можливим, коли $\text{Al}^{3+} / \text{O}^{2-}$ зв'язок слабше при досягненні високої температури (понад 1200 °С), що забезпечує необхідну дифузійну рухливість для $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення. Таке перетворення спочатку є термодинамічно вигідним через наявність вакансійних дефектів в катіонній підґратці Al фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. У разі легування магнієм (сплав АМг3), коли

відносна велика сила зв'язку з киснем [174] його заміщення в катіонній підрешітці Al^{3+} не приводить до істотної зміни кінетики $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення, на відміну від сплаву АМгЗ в сплаві Д16, де основним легуючим елементом є Cu. Мідь має дуже низьку енергію утворення оксиду (близько 300 кДж / моль [174]), що визначає відносно слабкий зв'язок між киснем і міддю в ґратці. Тому, при легуванні Cu, заміна катіону Al^{3+} на Cu^{3+} (або Cu^{2+}) призводить до ослаблення зв'язку з киснем в решітці, що дозволяє підвищити кінетику дифузійно-зсувного перетворення в $\alpha-Al_2O_3$ фазу.

Таким чином, наведене дослідження дозволяє стверджувати, що $\gamma-Al_2O_3$ фаза в залежності від умов легування і умов отримання характеризується різним ступенем упорядкування, а значить і властивостями, а також різної схильністю до $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ перетворення. Грунтуючись на такому підході можна рекомендувати для підвищення кінетики $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення при мікродуговому оксидуванні алюмінієвих сплавів в якості елементів легування використовувати метали з низькою вільної енергією утворення оксидів, до числа яких відносяться Cu, Ni, Fe і W.

Висновки до розділу 4:

1. покриття на чистому алюмінію і алюмінію легуваному міддю, ванадієм і цинком, які сформовані в лужно – силікатному електроліті при густині струму ~ 20 А / dm^2 , за даними рентгеноструктурного аналізу робочого шару, свідчать про кристалічну будову покриттів. Фазовий склад покриттів включає оксиди алюмінію $\alpha-Al_2O_3$ (корунд) і $\gamma-Al_2O_3$, а також муліт ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), які забезпечують твердість ($HV > 10000$ кг/мм²) поверхневого шару;

2. виявлено немонотонність залежностей фазового складу і твердості покриттів від ступеня легування алюмінію (системи Al + Cu, Al + Zn і Al + V). Показано, що висока твердість покриттів на алюмінієвих сплавах забезпечується при вмісті міді в інтервалі 4 - 5 мас.%, а цинку і ванадію - в

інтервалі 2–3 мас. %. Цім концентраціям відповідає максимальний вміст фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;

3. встановлено, що механізм формування фазового складу покриття слід пов'язати зі стабілізацією і дестабілізацією фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Тому, для досягнення високої твердості слід вибирати ті легуючі елементи, які впливають на дестабілізацію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, що забезпечує утворення фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). У зв'язку з цим виявлено, що катіони Cu^{2+} сприяють дестабілізації фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а катіони Zn^{2+} і V^{5+} – призводять до стабілізації фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при утриманні їх $> 3\%$ кожного;

4. запропоновано модель поліморфного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ перетворення яка, заснована на впорядкуванні металевої катіонної підсистеми в октаедричних і тетраедричних міжвузлях і посилення цього процесу при ослабленні зв'язку «метал – кисень».

РОЗДІЛ 5

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ МДО-ПОКРИТТІВ НА МАГНІЄВИХ СПЛАВАХ

Магнієві сплави знаходять все більше поширення в народному господарстві в якості конструкційного матеріалу. Застосування їх обумовлено високою міцністю ($\sigma_b = 25\text{--}30 \text{ кг/мм}^2$), гарною оброблюваністю різанням і, особливо, малою питомою вагою ($\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$). Магнієві сплави мають також важливу здатність гасити енергію удару та вібраційних коливань.

Головною проблемою, що суттєво обмежує поширене використання сплавів на основі магнію, є їх висока хімічна активність [189–193] і, як наслідок, низький опір корозійному руйнуванню.

Проблема вирішується формуванням на поверхні сплавів захисних покриттів методом мікродугового оксидування [194].

Проведені дослідження [195] дозволили встановити, що мікродугові оксидні покриття, які формуються на магнієвих сплавах, складаються в основному з оксиду і гідроксиду магнію й мають різну товщину та значну пористість. Утворюванню щільних покриттів можуть сприяти добавки до електролітів, які використовуються при мікродуговому процесі. Тому, численні електроліти, які застосовуються, відрізняються складом, завдяки чому вдається підвищити твердість покриттів, зменшити їх пористість і поліпшити інші властивості [196–198].

У цьому зв'язку необхідно відзначити, що на сьогоднішній день не існує єдиних підходів і принципів до підбору складу електроліту та режиму оксидування. У кожному конкретному випадку вони підбираються емпірично. Тому дуже важливим завданням досліджень є вивчення для різних типів електролітів кінетики та механізму формування МДО-покриттів на Mg і його сплавах, а також впливу умов оброблення на структуру і властивості МДО-покриттів. Це дозволить підвищити ефективність МДО-оброблення і розширити номенклатуру сплавів, які оброблюються [199, 200].

Дослідження проводилося на зразках зі сплаву МА5. Сплав МА5 – є магнієвим деформуємим сплавом.

Сплав МА5 застосовується для виготовлення деталей, що несуть підвищені навантаження, профілів труб, а також навантажених деталей із граничною робочою температурою до + 150 °С. Через високу схильність до окиснювання деталі з магнієвих сплавів потребують захисту від корозії шляхом нанесення покриттів.

Хімічний склад сплаву надано в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Хімічний склад сплаву МА5

Сплав	Основні компоненти, %				Сума домішок
	Mg	Al	Mn	Zn	
МА5	Основа	7,8–9,2	0,15–0,50	0,20–0,80	0,75

У якості електролітів в роботі були використані водяні розчини КОН і рідкого скла Na_2SiO_3 з модулем 3, які не містять шкідливих речовин. Цей вибір був заснований на багатофакторних дослідженнях магнієвих сплавів різного складу після МДО-обробки [201, 202]. У результаті досліджень у роботах [201, 202] пропонувалося проводити мікродугове оксидування в комплексних силікатно-лужних електролітах в анодно-катодному режимі. При цьому варіювався вміст в електроліті рідкого скла (силікату натрію) і гідроксиду калію (КОН). Однак виявлено, що в процесі такої обробки можлива поява різкого спадання анодної напруги, що супроводжується вгасанням мікродугового розряду і розтравлюванням сформованого оксидного шару. Це призводить до того, що такі режими стають непридатними для практичної реалізації.

В цій роботі було проведено попереднє дослідження впливу складу електролітів на тимчасову стійкість мікродугового режиму при оксидуванні, як для різних складів силікатно-лужних електролітів, так і шляхом введення додаткових реагентів. У якості таких додаткових реагентів використовували

алюмінат натрію (NaAlO_2), перекис водню H_2O_2 , гексаметофосфат натрію (NaPO_3)₆.

Оброблення у водяному розчині силікату (Na_2SiO_3 – рідке скло) переводить процес МДО відразу в режим дугових розрядів великої потужності, що призводить до оплавлення поверхні та утворення великих кратерів.

Встановлено, що в лужному електроліті (водяний розчин КОН або NaOH) організувати на поверхні магнієвого сплаву мікродуговий процес не вдається. Це пов'язано з тим, що на оброблюваній поверхні не утворюється діелектричний бар'єрний шар через відсутність взаємодії магнію з лугом [201].

Встановлено, що стійко процес МДО в режимі мікродугових розрядів реалізується в багатокомпонентних електролітах, що містять, лугу (KOH або NaOH), силікат натрію Na_2SiO_3 , алюмінат натрію NaAlO_2 , гексаметафосфат натрію (NaPO_3)₆.

При виборі складу електролітів були проведені попередні дослідження початкового процесу «запалювання» іскрових розрядів, який у великому ступені залежить від складу електроліту. Так при концентрації 1 г/л КОН без рідкого скла в електроліті при густині струму 20 А/дм² на поверхні металу виникають дрібні та слабкі розряди, а покриття не формується. При додаванні до попереднього складу електроліту ще 1 г/л рідкого скла на поверхні металу запалюються спочатку розряди блакитного кольору, що свідчить про інтенсивне випромінювання іонів магнію і радикалів OH. Після певного часу в розрядах з'являються іскри зеленого кольору (випромінювання атомів та іонів магнію). Покриття в цьому випадку формується нерівномірним, шорсткуватим у результаті іскрових пробоїв і розчинення металу підкладки й, в остаточному підсумку, часто відлущується. При концентрації рідкого скла 2 г/л і КОН 2–3 г/л, тобто при використанні лужно-силікатного електроліту різного складу, світіння розрядів яскраве і мікродуговий процес триває до 5 год. Таким чином, спостерігаючи за кольором розрядів, їх розмірів і світінням були підібрані складу електролітів. У таблиці 5.2. наведені складу

електролітів, у яких формуються покриття товщиною до 300 мкм у режимі мікродугових розрядів при густині струму 20–40 А/дм².

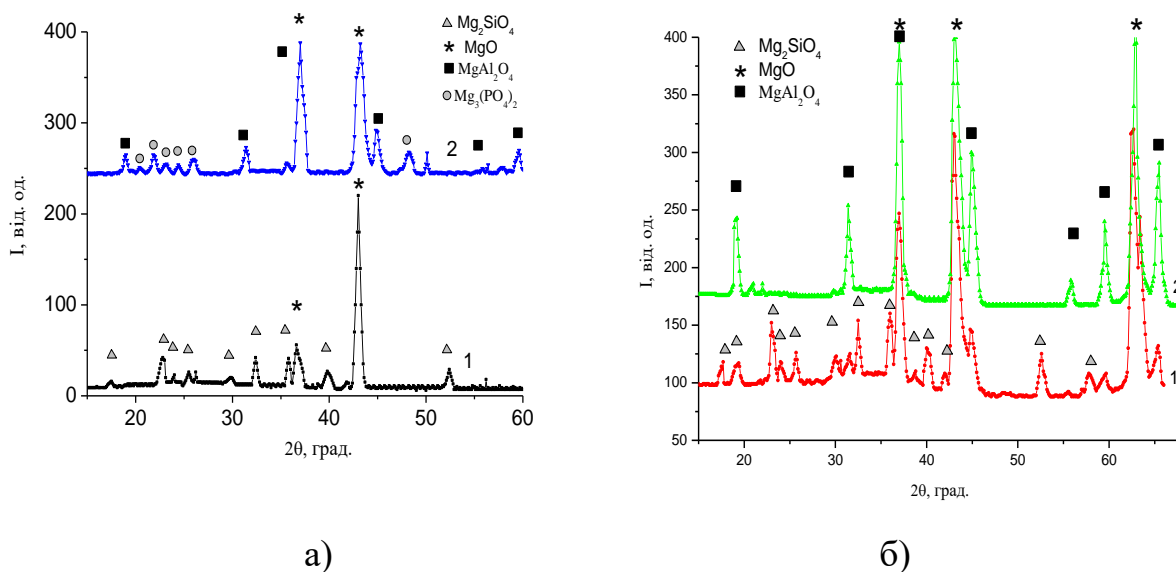
Таблиця 5.2 – Склади електролітів, які використовуються

№ електроліту	Склад, г/л						
	КОН	Na ₂ SiO ₃	H ₂ O ₂	NaOH	NaAlO ₂	(NaPO ₃) ₆	NaF
1	2	12	–	–	–	–	–
2	3	2	2	–	–	–	–
3	–	–	–	2,5	3	1	–
4	–	–	–	2,5	3	3	–
5	–	–	–	2,5	3	3	1,5
6	–	50	–	–	–	–	1,5
7	–	110	–	–	–	–	1,5
8	6	5	–	–	3	–	–
9	–	–	–	2,5	3	–	–

Мікродугове окисдування проводилося в анодно-катодному режимі на установці із джерелом живлення конденсаторного типу [202]. Тривалість оброблення варіювалася від 10 до 75 хвилин при густині струму 20–40 А/дм².

Основними технологічними параметрами, що дозволяють керувати процесом окисдування і властивостями покриттів, згідно [203-207] є: формуюча напруга (максимальна 600 В); поляризуючий струм (максимальний 40 А/дм²); температура електроліту (максимальна до 50 °С; робоча температура 18–25 °С), концентрація розчину електроліту; тривалість процесу.

Мікродугове окисдування дозволило перетворити поверхневий шар виробів у керамічні покриття, що складаються із кристалічних оксидів і шпінелей. Рентгенівський фазовий аналіз показав (рис. 5.1), що основними фазами покриття є MgO, MgAl₂O₄, Mg₂SiO₄, Mg₃(PO₄)₂, кількісне співвідношення між якими визначається складом електроліту і параметрами електролізу (тривалістю обробки та густиною струму).



а – 1 – електроліт № 1 (2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3),

2 – електроліт № 5 (2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO_2 + 3 г/л $(\text{NaPO}_3)_6$),

б – 1 – електроліт № 8 (6 г/л КОН + 5 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л NaAlO_2),

2 – електроліт № 9 (2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO_2)

Рисунок 5.1 – Фрагменти дифрактограм (K_α -Cu) МДО-покриттів

Визначено, що в електролітах, що містять Na_2SiO_3 , у складі покриттів виявляються фази MgO і Mg_2SiO_4 (табл. 5.3). Це електроліти номер 1, 2, 6, 7 (склад електроліту зазначений у таблиці 5.2).

В електролітах з алюмінатом натрію NaAlO_2 формуються покриття в склад яких входять фази MgO і MgAl_2O_4 . Основною фазою є фаза MgO . У покриттях, отриманих в електролітах №1 і №2, вміст Mg_2SiO_4 фази змінюється від 15 до 27 %. У покриттях, отриманих в електроліті 3- го типу, у якості другої складової з'являється MgAl_2O_4 вмістом 14 об. %. Додавання як складової електроліту $(\text{NaPO}_3)_6$ (із вмістом 3 г/л) приводить до трифазного стану покриттів 4- го типу (табл. 5.3).

Додавання 4- го компонента (NaF) в електроліт 5- го типу приводить до збільшення відносного вмісту MgAl_2O_4 до 24 об. %, а $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ до 10 об. %.

Використання великого вмісту рідкого скла в електролітах №6 і №7 типів супроводжується появою галоподібної складової на дифракційних спектрах. Це пов'язано з утворюванням дрібнодисперсної фази під дією кремнію [201]. Для цих типів електролітів у якості супутніх фаз виявляються α -SiO₂ і Mg₂SiO₄.

Таблиця 5.3 – Фазовий склад МДО-покриттів на магнієвих сплавах, отриманих у різних електролітах

№	Електроліт	Фазовий склад покриття
1.	лужно-силікатний 2 г/л КОН + 12 г/л Na ₂ SiO ₃	MgO + Mg ₂ SiO ₄
2	лужно-силікатний + H ₂ O ₂ 3 г/л КОН + 2 г/л Na ₂ SiO ₃ + 2г/л H ₂ O ₂	MgO + Mg ₂ SiO ₄
3	лужно-алюмінатно-фосфатний 2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂ + 1 г/л (NaPO ₃) ₆	MgO + MgAl ₂ O ₄
4	лужно-алюмінатно-фосфатний 2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂ + 3 г/л (NaPO ₃) ₆	MgO + MgAl ₂ O ₄ + Mg ₃ (PO ₄) ₂
5	лужно-алюмінатно-фосфатний + NaF 2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂ + 3 г/л (NaPO ₃) ₆ + 1,5 г/л NaF	MgO + MgAl ₂ O ₄ + Mg ₃ (PO ₄) ₂
6	силікатний + NaF 50 г/л Na ₂ SiO ₃ + 1,5 г/л NaF	Гало+ MgO + Mg ₂ SiO ₄
7	силікатний + NaF 110 г/л Na ₂ SiO ₃ + 1,5 г/л NaF	Гало+ α -SiO ₂ + MgO + Mg ₂ SiO ₄
8	лужно-силікатний –алюмінатний 6 г/л КОН + 5 г/л Na ₂ SiO ₃ + 3 г/л NaAlO ₂	MgO + MgAl ₂ O ₄ + Mg ₂ SiO ₄
9	лужно-алюмінатний 2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂	MgO + MgAl ₂ O ₄

Другою важливою характеристикою МДО-покриттів є їх мікроструктура. На рисунку 5.2 наведена мікроструктура магнієвих сплавів з покриттям МДО (поперечний шліф). Товщина покриття визначається складом електроліту і режимом оксидування. Для різних режимів МДО характерний різний вид границі розділу. При формуванні покриття в режимі мікродугових розрядів границя розділу практично прямолінійна (рис. 5.2, а). Якщо ж при

формуванні покриття присутні дугові розряди, то в цьому випадку границя розділу здобуває хвилястий характер. Слід зазначити, що присутність дугових розрядів супроводжується формуванням наскрізних пор, що звичайно ж погіршує корозійну стійкість покриттів, тому не слід допускати появи дугових розрядів.

Для наочності переходу «робочий матеріал – МДО-покриття» на рисунку 5.2 наведені відбитки мікротвердості, як у шарі базового сплаву (нижні), так і в МДО-покритті (верхні).

Поверхня покриттів (рис. 5.2, б) неоднорідна з наявністю несучільностей. Такий вид поверхні характерний для МДО-покриттів на магнієвому сплаві, сформованих при всіх типах використаних електролітів. При товщині покриттів (більш 50 мкм) на їх поверхні виявляються мікротріщини.

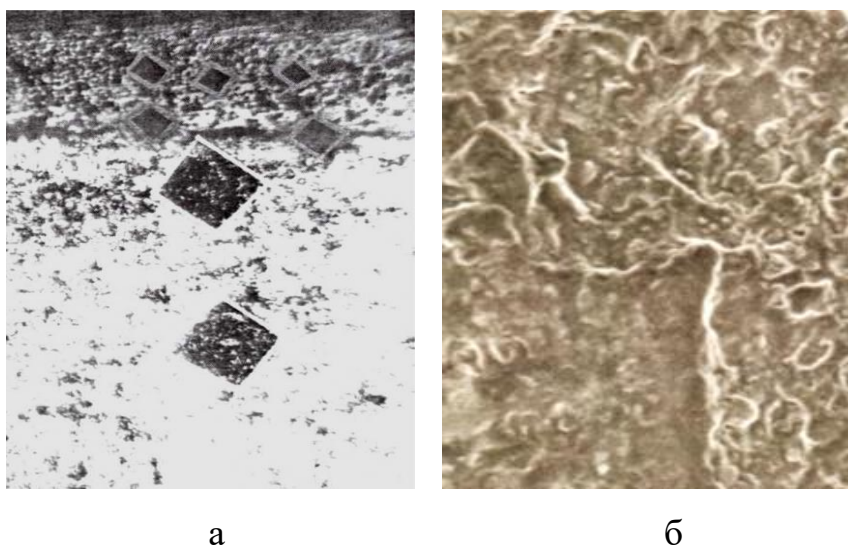


Рисунок 5.2 – Поперечний шліф (а) і поверхня (б) магнієвого сплаву з МДО-покриттям отриманим в електроліті

№5 – 2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO₂ + 3 г/л (NaPO₃)₆ + 1,5 г/л NaF (x 300)

Поява таких мікротріщин може бути викликана наявністю напружень розтягування і обумовлене тим, що питомий об'єм покриття менший, ніж основи.

Для порівняння був проведений розрахунок співвідношення питомих об'ємів фаз за формулою:

$$\Delta = V_{\text{окс}} / V_{\text{осн}} = (M_{\text{o}}d_m / M_m d_{\text{o}}), \quad (5.1)$$

де $V_{\text{окс}}$ – питомий об'єм оксиду, $V_{\text{осн}}$ – питомий об'єм метала, M_{o} – молекулярна вага оксиду, M_m – атомна вага металу, d_m і d_{o} – питома вага металу і оксиду.

Розрахування показало, що для MgO і Mg значення Δ дорівнює 0,8 яке показує, що формування МДО- покриттів на магнієвих сплавах з основною фазою MgO, об'єм якої менше порівняно з Mg, супроводжується появою напружень розтягування, які стимулюють утворення тріщин у покритті.

Природний спосіб зменшення напружень розтягування – збільшення питомого об'єму покриття. Цього можна досягти шляхом формування в структурі покриття оксидів шпінельного типу. Так, питомий об'єм шпінелі MgAl_2O_4 вище, ніж питомий об'єм Mg в 2,84 раза, а питомий об'єм фази Mg_2SiO_4 також вище питомого об'єму магнію в 1,49 раза. Таким чином, формування багатофазного покриття буде сприяти зниженню напружень розтягування у покритті та перехід до напружень стискання.

Третьою важливою характеристикою МДО-покриттів є кінетика їх зростання та вплив на неї умов електролізу. На рисунку 5.3 представлені результати дослідження вплив часу МДО- процесу в різних електролітах на товщину сформованих покриттів.

Дані, які наведені на рисунку 5.3 у зіставленні зі складом електролітів (табл. 5.2), показують, що збільшення в складі електроліту перекису водню (H_2O_2) і силікату натрію (Na_2SiO_3) сприяє збільшенню швидкості нарощування покриття.

Найбільш високу швидкість нарощування забезпечує електроліт номер 5, до складу якого крім луку і алюмінату натрію (NaAlO_2) входить гексаметофрсфат натрію ($(\text{NaPO}_3)_6$). Також високу швидкість зростання забезпечує електроліт номер 2 (3 г/л KOH, 2г/л Na_2SiO_3 , та 2 г/л H_2O_2).

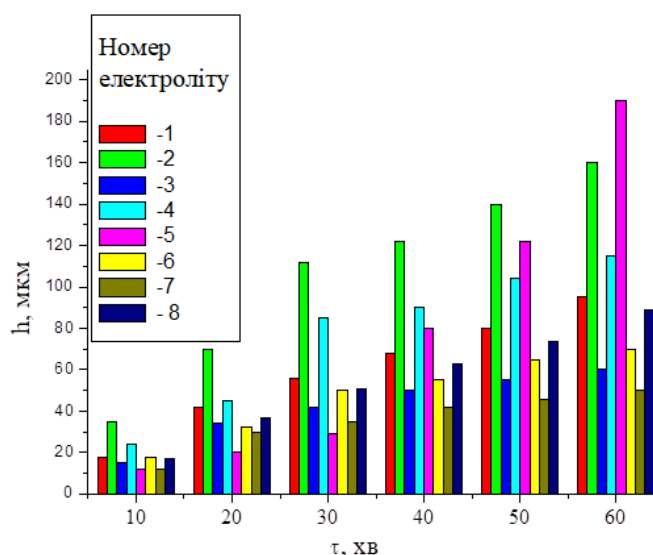


Рисунок 5.3 – Залежність товщини покриття від тривалості оксидування

Таким чином, аналізуючи отримані результати можна зробити висновок, що відповідним підбором складу електроліту можна збільшити швидкість нарощування МДО-покриттів на магнієвих сплавах від 25 мкм/год до 190 мкм/год, що робить ефективним формування покриттів товщиною 200–300 мкм.

У якості найбільш універсального методу тестування механічних властивостей поверхні є вимірювання її твердості. Твердість МДО- покриттів (отриманих у різних електролітах) на магнієвих сплавах представлена в таблиці 5.4.

Як видно із представлених результатів, для покриттів отриманих в електроліті 1-го типу ($\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$), характерна досить висока швидкість нарощування, однак твердість таких покриттів не перевищує 1600 МПа. Додавання H_2O_2 (електроліт №2) стимулює збільшення вмісту Mg_2SiO_4 з 15 до 27 об. %. Це приводить до збільшення твердості до 2800 МПа. Приблизно на тому ж рівні й твердість покриття, отриманого в електроліті 3-го типу, хоча фазовий склад у цьому випадку вже інший ($\text{MgO} + \text{MgAl}_2\text{O}_4$). Для покриттів, отриманих в електроліті 4-го типу, значне збільшення швидкості нарощування (табл. 5.4, рис. 5.3) не привело до високої твердості (найбільша твердість

складає 1800 МПа).

Найбільша твердість була досягнута в покриттях, отриманих в електролітах 5-го типу. У цих покриттях підвищений вміст $MgAl_2O_4$ фази та кристалітів $Mg_3(PO_4)_2$ (рис. 5.1, спектр 2). Слід зазначити, що отримана величина твердості покриттів (7300МПа) майже в 13 разів перевищує твердість основного матеріалу сплаву (600 МПа).

Використання силіцидних складових в електролітах 6-го та 7-го типів, хоча й приводить до багатофазного кристалічного складу (табл. 5.3), однак твердість таких покриттів не перевищує 3300 МПа.

Таблиця 5.4 – Вплив параметрів оксидування на товщину і твердість МДО-покриттів

№	електроліт	Тривалість процесу, τ , хв	h, мкм	Твердість HV, МПа
1	2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3	30	56	1180
		60	95	1600
2	3 г/л КОН + 2 г/л Na_2SiO_3 + 2г/л H_2O_2	30	112	2600
		60	160	2800
3	2,5 г/л NaOH + 3 г/л $NaAlO_2$ + 1 г/л $(NaPO_3)_6$	30	42	2700
		60	60	2850
4	2,5 г/л NaOH + 3 г/л $NaAlO_2$ + 3 г/л $(NaPO_3)_6$	20	45	1680
		30	85	1700
		60	115	1810
5	2,5 г/л NaOH + 3 г/л $NaAlO_2$ + 3 г/л $(NaPO_3)_6$ + 1,5 г/л NaF	30	25	3360
		60	190	7350
6	50 г/л Na_2SiO_3 + 1,5 г/л NaF	30	50	2300
7	110 г/л Na_2SiO_3 + 1,5 г/л NaF	60	50	3300
8	6 г/л КОН + 5 г/л Na_2SiO_3	60	65	4000
9	2,5 г/л NaOH + 3 г/л $NaAlO_2$	60	55	5500

Таким чином, МДО-обробка магнієвого сплаву забезпечує формування покриттів, твердість яких в 3–13 разів вище твердості основи ($HV = 600$ МПа).

Мікроплазмова обробка забезпечує й високу адгезію покриття з основою. Про це свідчать дослідження на адгезію, які проводилися шляхом відривання стрічки від покриття після перехресного насікання, що прорізає його із кроком 1 мм [125]. Результати показали, що в жодному випадку, як у вихідному стані, так і після занурювання у воду на 240 год, жодна область (1×1 мм) не була очищена.

Для визначення корозійної стійкості покриттів у роботі використовувався крапельний метод, у якому реактивом служив розчин NaCl, що містить фенолфталеїн.

Як показали дослідження, найбільшу стійкість (~ 200 с) показали покриття, отримані в електроліті 5-го типу (табл. 5.2). Також велику стійкість (більше 100 с) показали покриття, отримані в електролітах 6-го і 7-го типів. В електролітах 1, 2 і 3 стійкість нижча, що можна пов'язати з дефектністю покриттів (наявністю наскрізних пор і тріщин, що є наслідком меншого питомого об'єму покриття порівняно з основою). Такі покриття перебувають під дією напружень розтягування, що збільшує його дефектність і знижує корозійну стійкість.

Аналіз отриманих результатів показало, що захисні властивості покриття залежать від його фазового складу. Так, наявність у покритті шпінелі $MgAl_2O_4$ поряд з MgO збільшує захисні властивості покриття (рис. 5.4). Цей результат можна пояснити тим, що наявність шпінелі в покритті збільшує питомий об'єм покриття відносно основи (співвідношення питомого об'єму MgO і об'єму шпінелі $MgAl_2O_4$ до об'єму Mg дорівнює 0,79 і 2,83 відповідно). Збільшення питомого об'єму покриття відносно основи обумовлює виникнення напружень стискання у покритті і, як наслідок, сприяє формуванню більш суцільних оксидних плівок.

Таким чином, для підвищення антикорозійних властивостей МДО-покриттів на магнієвих сплавах необхідно збільшувати вміст шпінелі в

покритті, що досягається введенням в електроліт неорганічних добавок, що містять алюміній.

Цей важливий результат структурної інженерії дозволяє значно спростити технологію оптимізації режимів електролізу для промислового використання.

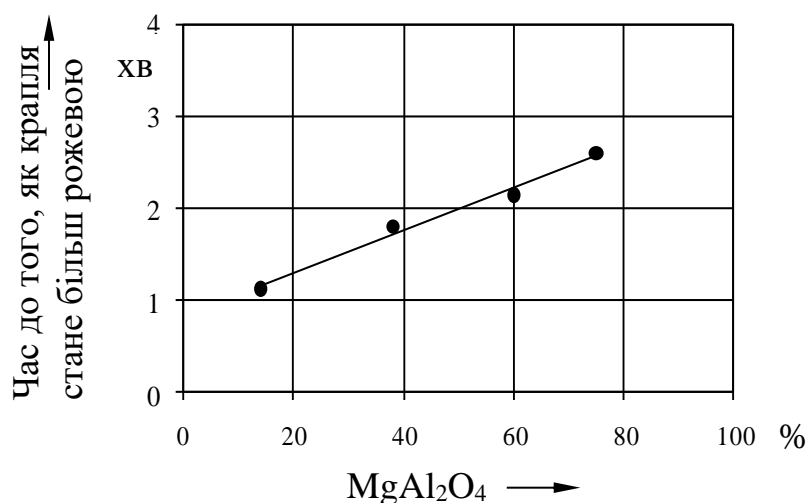


Рисунок 5.4 – Вплив алюмінату магнію на захисні властивості МДО-покриття (електроліт: 2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO₂ + 1 г/л (NaPO₃)₆)

Слід також зазначити, що морфологія поверхні покриттів, що містять великий відсоток MgAl₂O₄, характеризується високою розвиненістю поверхні ($R_z = 5-15$ при товщині покриття $h \approx 50$ мкм, рис. 5.5). Така розвиненість поверхні дозволяє застосовувати МДО-покриття, як підшар для додаткового поліпшення корозійної стійкості шляхом нанесення інших захисних покриттів.

Таким чином, розвиненість поверхні й відносно висока твердість дозволяють застосовувати МДО-покриття, як у якості зовнішнього (функціонального) шару, так і в якості підшару для додаткового поліпшення корозійної стійкості шляхом нанесення інших захисних покриттів (лаків, фарб, полімерів та ін.), забезпечуючи при цьому гарне їх зчеплення.

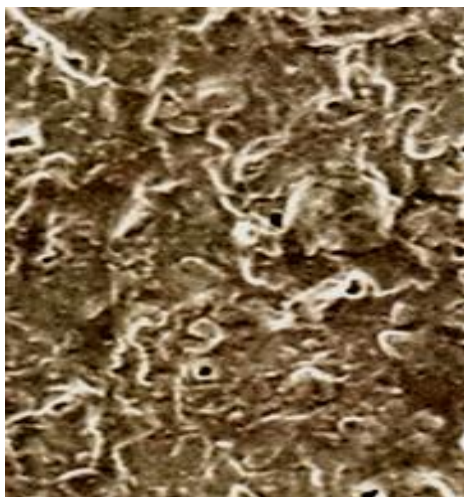


Рисунок. 5.5– Морфологія поверхні МДО-покриття на магнієвому сплаві
($h \approx 50$ мкм) ($\times 300$)

Висновки к розділу 5:

1. підібрані склади електролітів і встановлені режими електролізу, які забезпечують швидкість нарощування на магнієвих сплавах МДО-покриттів 50–200 мкм/год. Найбільш ефективними є багатоконпонентні електроліти, що містять розчини лугу NaOH, алюмінату натрію NaAlO_2 , гексаметафосфата натрію $(\text{NaPO}_3)_6$. Використання таких електролітів дозволяє стійко реалізовувати процес мікродугового оксидування в режимі мікродугових розрядів;
2. встановлено, що в результаті МДО-обробки формуються керамічні покриття, що містять такі фази, як оксид магнію MgO , шпінель MgAl_2O_4 , сполуки Mg_2SiO_4 і $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Фазовий склад покриттів визначається складом електроліту;
3. використані в роботі умови електролізу забезпечують високу твердість покриттів, яка дорівнює 1500–7300 МПа, що в 3–13 разів перевищує твердість основи (600 МПа), а також високу корозійну стійкість, яка перевищує нормативну. Найбільша твердість 7300 МПа і стійкість до корозії властива покриттям, отриманим в комплексному електроліті (2,5 г/л NaOH, 3 г/л NaAlO_2 , 3 г/л $(\text{NaPO}_3)_6$, 1,5 г/л NaF) фазовий склад яких включає кристаліти

3-х фаз: MgO , $MgAl_2O_4$ і $Mg_3(PO_4)_2$;

4. наявність у покритті поряд з MgO додаткових фаз збільшує захисні властивості покриття, що викликано збільшенням питомого об'єму покриття, виникненням при цьому напружень стискання і, як наслідок, формуванням більш щільних покриттів;

5. фази $MgAl_2O_4$ і $Mg_3(PO_4)_2$ є дисперсними вкрапленнями в магнієвій оксидній матриці, що викликає зміцнювання покриття і збільшує його щільність;

6. отримані результати дозволяють рекомендувати МДО-покриття, отримані на магнієвих сплавах, як у якості зовнішнього (функціонального) шару з високою адгезією з основою, так і в якості підшару для наступного нанесення захисних покриттів (лаків, полімерів, зокрема політетрафторетилену).

РОЗДІЛ 6 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ МІКРОДУГОВИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНОВИХ СПЛАВАХ

Відомо, що титан і його сплави мають погані антифрикційні властивості, що ускладнює використання їх у парах тертя, крім того титанові сплави мають високу схильність до водневої крихкості та до сольової корозії. Крім того, висока хімічна активність технічно чистого титану і низькі антифрикційні властивості сплавів, а так само схильність до поглинання азоту, водню і вуглекислого газу, змінюють його фізико-механічні характеристики в процесі експлуатації [208 - 210].

Ці властивості можна істотно поліпшити, перетворивши поверхневий шар титанових сплавів у кристалічні оксиди титану за допомогою мікродугової обробки [211]. Результатом дії мікроплазмових розрядів є формування шару покриття, що складається з окиснених форм елементів металу основи і складових електроліту.

Однако, для титанових сплавів на теперішній час технологія МДО ще тільки на початковій стадії розроблення. Є результати дослідів, але вони не дають повної картини та стабільних результатів .

Зокрема, у роботі [212] необхідність підвищення функціональних властивостей поверхні титанових сплавів була пов'язана з їх відносно високим і нестабільним коефіцієнтом тертя, у роботі [209] показана необхідність підвищення відносно невисокої абразивної та адгезійної зносостійкості. У якості критичних властивостей, які вимагають підвищення для ефективного користання матеріалу, були також відзначені: відносно низька твердість [213], сильна схильність до стирання [210] і низька несуча здатність [214, 215]. Усі ці характеристики значно обмежують використання матеріалів на основі титану в техніці, що пов'язано зі зношуванням.

Особливо важливо ця проблема стала у зв'язку з більшим використанням сплавів на основі титану в медицині – у вигляді різних типів імплантантів [216, 217]. Шари оксиду титану, які утворюються на титанових

поверхнях, мають не високі механічні властивості, тому необхідна додаткова обробка для формування високотемпературної щільної фази TiO_2 – рутилу [218, 219]. При цьому відносно тонка природня окисна плівка на титані легко руйнується при терті. Коефіцієнт сухого тертя для пари титан-титан дорівнює 0,6 і близький при випробуванні в оливi та водi [220].

Крім того для забезпечення гарного зчеплення TiO_2 , наприклад з кістковою тканиною, потрібна більша площа поверхні та пористість покриттів (на рівні десятків мікрон, що сумісне з розміром кісткової клітки). Як було показано в роботі [221], це може забезпечити оксидування титану в мікродуговому режимі.

Як показали дослідження, наведені в роботі [213], покриття, отримані в результаті мікродугового оксидування титанових сплавів дозволяють значно підвищити модуль пружності та зносостійкість базового матеріалу. Крім того такі покриття мають високі електроізоляційні характеристики [222, 223], більші значення твердості та електрохімічного потенціалу. При цьому така важлива характеристика, як зносостійкість, може бути підвищена в десятки разів [209].

Слід зазначити, що, як правило, важко провести термообробку покриття після мікродугового оксидування. Це пов'язано з тим, що діапазон температур, необхідних для здійснення значних структурних і фазових змін у таких оксидах, звичайно вище температури плавлення базового матеріалу. Тому для одержання необхідного складу покриття необхідні зміни технологічних умов у процесі мікродугового оксидування. У цьому зв'язку дуже важливе значення знаходить розвиток методу структурної інженерії для МДО-процесу. Це є актуальним завданням у зв'язку з великою номенклатурою виробів зі сплавів, для яких ефективно промислове використання МДО-обробки. І у зв'язку із цим, узагальнення структурних даних для різних типів матеріалів є основою для відпрацювання МДО- технології з метою її оптимізації.

Проте, в наш час електроліти, які використовуються для цього, мають ряд недоліків. Так, наприклад, використання електроліту Са-Р не забезпечує

необхідної швидкості нарощування [224], а електроліт H_3PO_4 приводить до нестабільного процесу мікродугового оксидування і переходу його в дуговий.

Для розширення можливостей функціонального використання поверхневих оксидних шарів на титанових сплавах необхідно подальше вивчення їх властивостей і кінетики зростання, а також можливих змін складу поверхневих оксидних шарів залежно від легувальних компонентів в сплаві, який обробляється.

Тому метою дослідження, результати яких представлені в даному розділі, було виявлення впливу складу електроліту, густини струму і часу протікання процесу мікродугового оксидування на фазово-структурний стан і властивості покриттів, сформованих при анодно-катодному процесі на титанових сплавах.

6.1 Структурно-обґрунтований вибір умов оксидування для одержання твердих оксидних покриттів на титанових сплавах

Дослідження проводилися на титанових сплавах ВТЗ-1 і ПТ-3В.

Титановий сплав ВТЗ-1 використовується для деталей, які виготовляють куванням і штампуванням, що працюють при температурі до 400 °С.

Сплав ПТ-3В відноситься до класу титанових деформуємих сплавів і використовується в промисловості для виробів з високою міцністю при достатній пластичності та в'язкості, високому опору малим пластичним деформаціям, крихкому і втомному руйнуванню, які застосовують у машинобудуванні, приладобудуванні та інструментальній промисловості; клас за структурою – псевдо α .

Також для обох типів сплавів характерно їх використання як елементів тертя в агресивних середовищах (наприклад для елементів у суднобудуванні та засобів транспортування вуглеводів), що вимагає спеціального зміцнювання поверхні мікродуговим оксидуванням.

У таблиці 6.1 наведений хімічний склад досліджуваних сплавів.

Організація режиму МДО вимагала попереднього підбору електроліту

та параметрів МДО. З метою отримання міцного зносостійкого покриття проведена серія експериментів за різними умовами електролізу.

Таблиця 6.1 – Хімічний склад сплавів ВТ-3-1 и ПТ-3В (ГОСТ 19807-74)

Сплав	Основні елементи (мас. %)						
	Ti	Al	Cr	Mo	Si	Fe	V
ВТ3-1	Основа	5,5–7,0	0,8–2,5	2,0–3,0	0,15–0,40	0,2–0,7	
ПТ-3В	Основа	3,5–5,0	–	–	–	–	1,2–2,5

У процесі досліджень були виявлені наступні особливості мікродугового оксидування титанових сплавів:

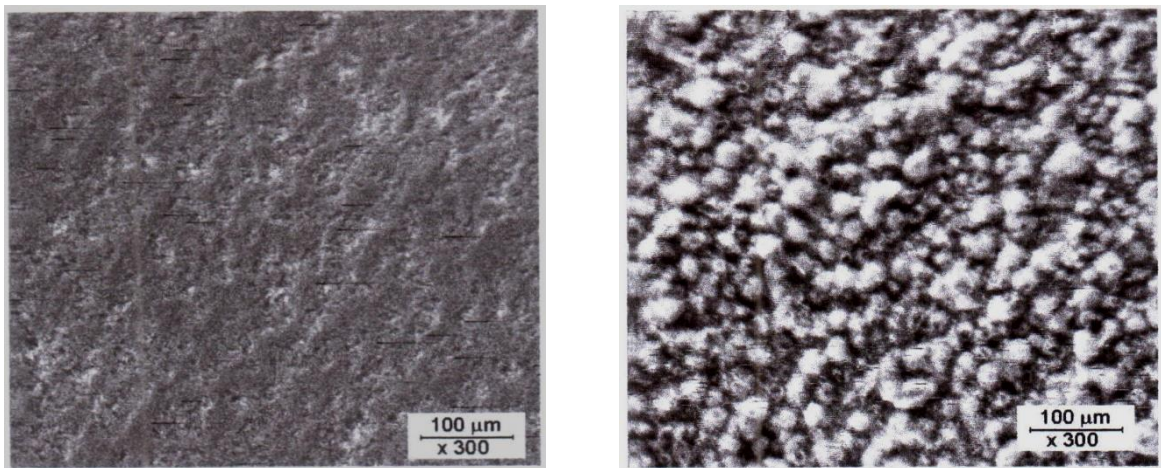
– складність організації оксидування в режимі мікродугових розрядів (процес МДО швидко припиняється або переходить у режим дугових розрядів);

– мікродуговий режим не завжди забезпечує одержання якісного покриття – покриття порошкоподібне, незносостійке;

– для виходу процесу на стадію мікродугових розрядів потрібні були високі густини струмів (40–50 А/дм²).

В якості першого етапу оцінки можливості використання електролітів для одержання МДО-покриттів застосовувався візуальний метод вивчення формування покриттів при різних умовах електролізу. У процесі проведення таких попередніх досліджень були виявлені характерні стадії формування покриттів на поверхні титанових сплавів.

На початку процесу на титановому сплаві формується покриття світло-сірого кольору з низькою шорсткістю (рис. 6.1, а). Зі збільшенням тривалості процесу морфологія поверхні змінюється – збільшується шорсткість і розміри мікронерівностей, явно проявляються місця оплавлення (рис. 6.1, б). Зміна морфології поверхні в процесі оксидування обумовлене зміною густини та потужності мікророзрядів. Початкові стадії процесу характеризуються високою густиною розрядів малої потужності, зі збільшенням товщини покриття – густина розрядів зменшується, потужність їх збільшується.



а

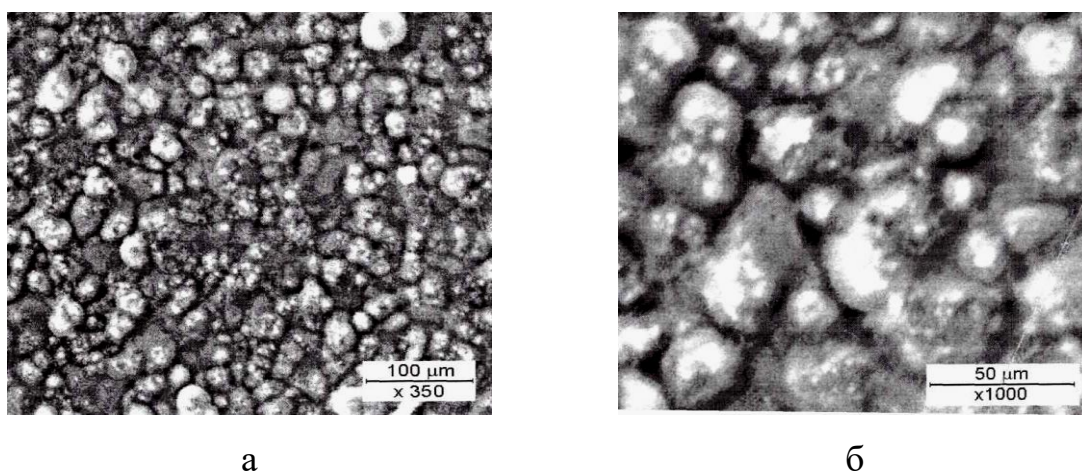
б

а – $h = 30$ мкм, $\tau = 0,5$ год., $j = 50$ А/дм²; б – $h = 150$ мкм, $\tau = 3$ год.,
 $j = 50$ А/дм²; електроліт: 2 г/л КОН + 2 г/л NaAlO₂ + 3 г/л Na₂SiO₃

Рисунок 6.1 – Морфологія поверхні оксидного покриття
на сплаві VT3-1

Поява на поверхні покриттів «пухирчастих» утворень виявилась характерною для різних типів електролітів. На рисунку 6.2 наведений відповідний вид поверхні покриттів після тривалого (3 год, електроліт 1,4 г/л КОН + 14г/л NaAlO₂) оксидування.

Необхідно відзначити, що на титанових сплавах виявилось не ефективним використання силікатно-лужних електролітів, які дають гарні результати для сплавів алюмінію. У випадку використання електролітів, які містять тільки КОН і Na₂SiO₃, при електролізі титанових сплавів відбувається формування пухких, з високою неоднорідністю поверхні та низькою адгезією покриттів (рис. 6.3).



а – загальний вигляд поверхні (збільшення $\times 350$); б – збільшений вигляд структури «пухирчастих» утворень на поверхні (збільшення $\times 1000$)

Рисунок 6.2 – Морфологія поверхні покриттів, сформованих у електроліті 1,4г/л КОН + 14г/л NaAlO_2 протягом 3 год на сплаві ВТ-3-1

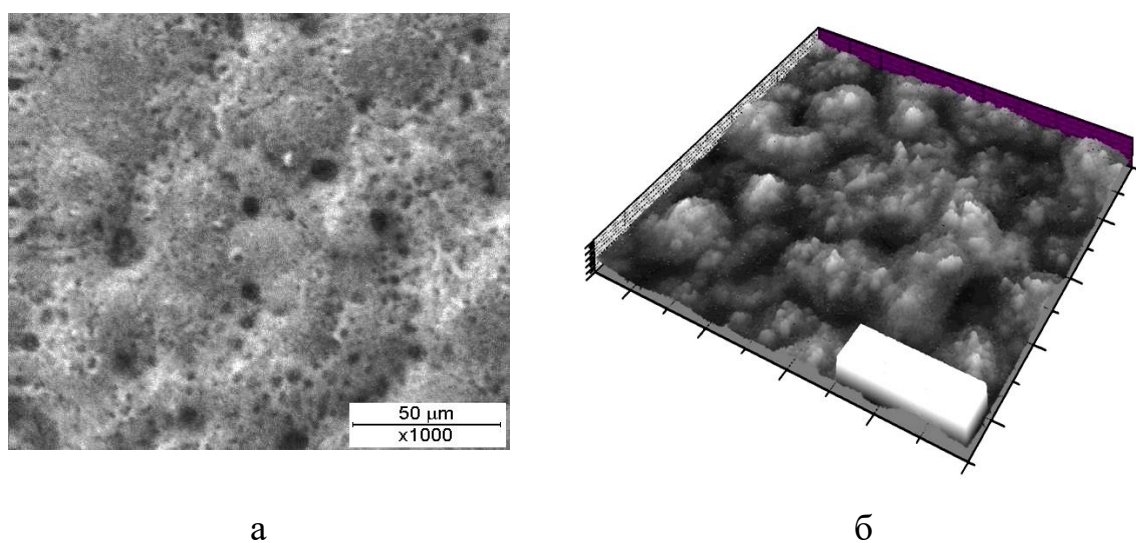


Рисунок 6.3 – Растровий електронно-мікроскопічний знімок (а) і (б) об'ємна конфігурація поверхні МДО-покриття на титановому сплаві ВТ3-1 при електролізі протягом 3 год в електроліті складу 2 г/л КОН + 3 г/л Na_2SiO_3

Додавання в електроліт NaAlO_2 суттєво змінювало, як шорсткість поверхні, так і міцнісні характеристики покриттів на титанових сплавах.

Мікроструктурною особливістю покриттів на титановому сплаві є шарувата будова – чітко виявляється технологічний і робочий шар (рис. 6.4). Технологічний шар пористий, складається з нещільних (як правило аморфно-

подібних) структурних складових, має «пухирчасту» будову, незносостійкий, легко видаляється шляхом зачищення на абразивному папері. Частка технологічного шару дорівнює 30–40 % від загальної товщини покриття.

У ході попередніх досліджень були виділені склади електролітів, що забезпечують тривале протікання процесу в мікродуговому режимі. Також експериментальним шляхом були встановлені умови електролізу (склад електроліту, густина струму, тривалість обробки) при яких стійко реалізується процес анодно-катодного оксидування в режимі мікродугових розрядів (рисунок 6.5).

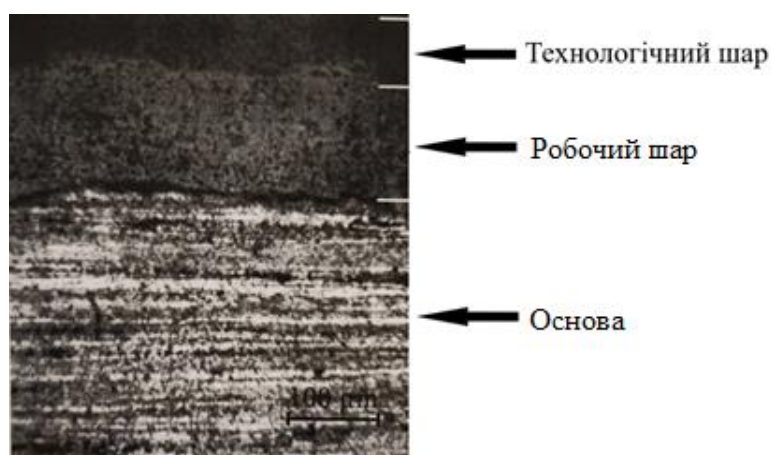


Рисунок 6.4 – Мікроструктура поперечної поверхні сплаву VT3-1 після МДО-обробки



Рисунок 6.5 – Процес анодно-катодного оксидування в режимі мікродугових розрядів

Другий етап відпрацювання технології електролізу для формування на титанових сплавах зносостійких твердих покриттів полягав у зіставленні їх кінетики зростання, твердості та фазово-структурного стану.

Результати таких досліджень, для умов електролізу, що забезпечують стійкий мікродуговий процес, наведено в таблицях 6.2 і 6.3.

Таблиця 6.2– Товщина і твердість МДО-покриттів на сплаві ВТЗ-1

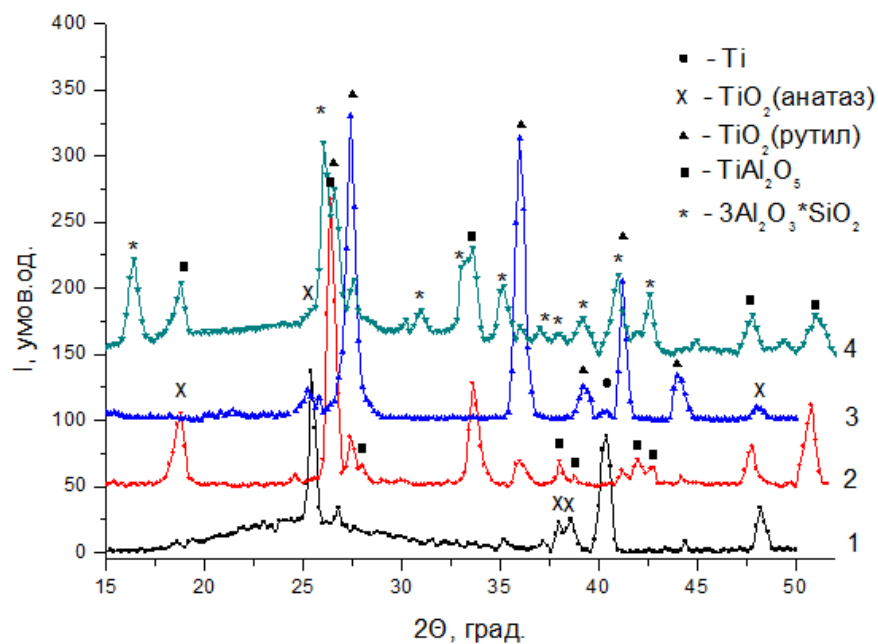
Серія	Електроліт	Режим МДО		h, мкм		Твердість, МПа
		τ, год	j, А/дм ²	заг	осн	
1	1,4г/л КОН + 10÷14г/л + NaAlO ₂	1	40	90	60	6400
		2	20	110	70	6700
2	1,75г/л КОН + 1г/л Na ₂ SiO ₃ + 2г/л NaAlO ₂	1	15	50	20	4200
		3	15	140	70	5400
		1	25	70	35	11700
		3	25	200	130	12500
		1	50	100	60	9800
		3	50	280	205	11000
3	2,5г/л NaOH, 3г/л NaAlO ₂ + 3 г/л (NaPO ₃) ₆	1	25	50	20	4200
4	2,5г/л NaOH + 3г/л NaAlO ₂ + 1г/л (NaPO ₃) ₆	1	25	27	17	2500
		2	25	54	34	3000
5	2,5г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂ + 7г/л (NaPO ₃) ₆	2	25	57	30	3800
6	2,5г/л NaOH + 6 г/л NaAlO ₂ + 7г/л (NaPO ₃) ₆	2	45	73	40	4000
7	2,5г/л NaOH + 3г/л NaAlO ₂	2	25	73	60	6650
8	7г/л (NaPO ₃) ₆	2	25	45	10	1500

На рисунку 6.6 наведені характерні дифракційні спектри для покриттів, отриманих в електролітах різних типів. Аналіз отриманих дифракційних спектрів показав, що покриття, сформовані у фосфатному електроліті, складаються з рентгеноаморфної фази та діоксиду титану в модифікації анатаз (рис. 6.6, спектр 1). Можна чекати, що рентгеноаморфний діоксид титану, що входить у покриття, може відігравати роль сухого змащення, що забезпечує

зниження коефіцієнта тертя. Однак, низька його твердість не забезпечує зносостійкість.

Таблиця 6.3 – Товщина і твердість МДО-покриттів на сплаві ПТ-3В

Серія	Електроліт	Режим МДО		h , мкм		Твердість, МПа
		τ , год	j , А/дм ²	заг.	осн.	
1	1 г/л КОН + 14 г/л NaAlO ₂	2,5	50	210	160	7400
2	1 г/л КОН + 10 г/л NaAlO ₂	2,5	40	180	150	5700
3	3 г/л КОН + 3 г/л NaAlO ₂	0,5	100	160	90	4400
4	1,75 г/л КОН + 1 г/л Na ₂ SiO ₃ + 2 г/л NaAlO ₂	3	25	200	150	7500



1 – фосфатний електроліт (№ 8 у табл. 6.2); 2 – лужно-алюмінатний електроліт (№ 1 у табл. 6.2.); 3 – лужно-алюмінатно-фосфатний електроліт (№ 5 у табл. 6.2.);

4 – лужно-алюмінатно-силікатний електроліт (№ 2 у табл. 6.2.);
(знімання в K_{α} -Cu випромінюванні)

Рисунок 6.6 – Дифрактограми покриттів на титановому сплаві ВТЗ-1, сформованих в електролітах різного складу

Істотне збільшення твердості покриттів забезпечує застосування лужно-алюмінатного електроліту (див. табл. 6.2). Покриття складається з диоксиду титану в модифікації рутил і складного оксиду $TiAl_2O_5$. Основною фазою є титанат алюмінію $TiAl_2O_5$ (рис. 6.6, спектр 2).

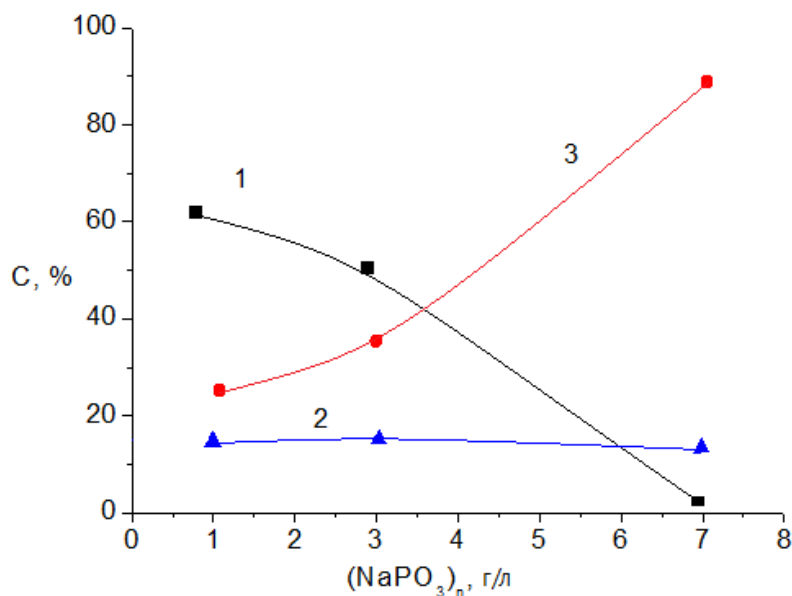
Введення в електроліт гексаметофосфату сприяє утворенню анатазу (рис. 6.6, спектр 3), зменшенню вмісту титанату алюмінію і збільшенню вмісту рутилу.

Максимальне збільшення твердості покриття досягається в лужно-алюмінатно-силікатному електроліті (див. табл. 6.2). Присутність муліту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ і титанату алюмінію в покритті визначає його підвищену твердість.

Аналогічні результати були отримані й для покриттів сформованих на сплаві ПТ-3В.

Аналізування отриманих результатів (табл. 6.2, 6.3 і рис. 6.6) дозволяє встановити, що КОН збільшує здатність до оксидування розчину, забезпечує лужне середовище, пригнічує гідроліз $NaAlO_2$. Встановлено, що в разі відсутності КОН товщина покриття не перевищує 10–20 мкм. $NaAlO_2$ є компонентом, що поставляє матеріал покриття: фазове аналізування виявило фази на основі алюмінію. Рідке скло Na_2SiO_3 забезпечує збільшення ступеня оплавлення покриття: без Na_2SiO_3 покриття порошкоподібні.

Використання $NaOH$ і $(NaPO_3)_6$ в електроліті не дало позитивного результату: твердість покриття не перевищує HV 6000 МПа. Для розуміння причин такого результату було проведено детальне дослідження впливу $(NaPO_3)_6$ на фазово-структурний стан сформованих на титанових сплавах покриттів. На рисунку 6.7 представлена залежність фазового складу від вмісту $(NaPO_3)_6$ в електроліті 2,5г/л $NaOH$ + 3г/л $NaAlO_2$.



1 – титанат алюмінію, 2 – анатаз, 3 – рутил

Рисунок 6.7 – Співвідношення фаз у покриттях отриманих в електроліті 2,5 г/л NaOH + 3г/л NaAlO₂ і різному вмісті (NaPO₃)₆

Видно, що в результаті збільшення вмісту (NaPO₃)₆ у покритті зростає концентрація рутилу і зменшується вміст титанату алюмінію. Таким чином, введення (NaPO₃)₆, яке стимулює формування природних оксидних фаз титану, не є ефективним для створення високотвердих зносостійких покриттів на титані.

Проведені дослідження дозволили виділити універсальні склади електролітів, що забезпечують високу твердість покриттів на обох типах сплавів.

Таким чином, для детальних досліджень, спрямованих на досягання високих експлуатаційних властивостей титанових сплавів із МДО-покриттями, було обрано 2 типа електролітів в яких були отримані найбільші значення твердості:

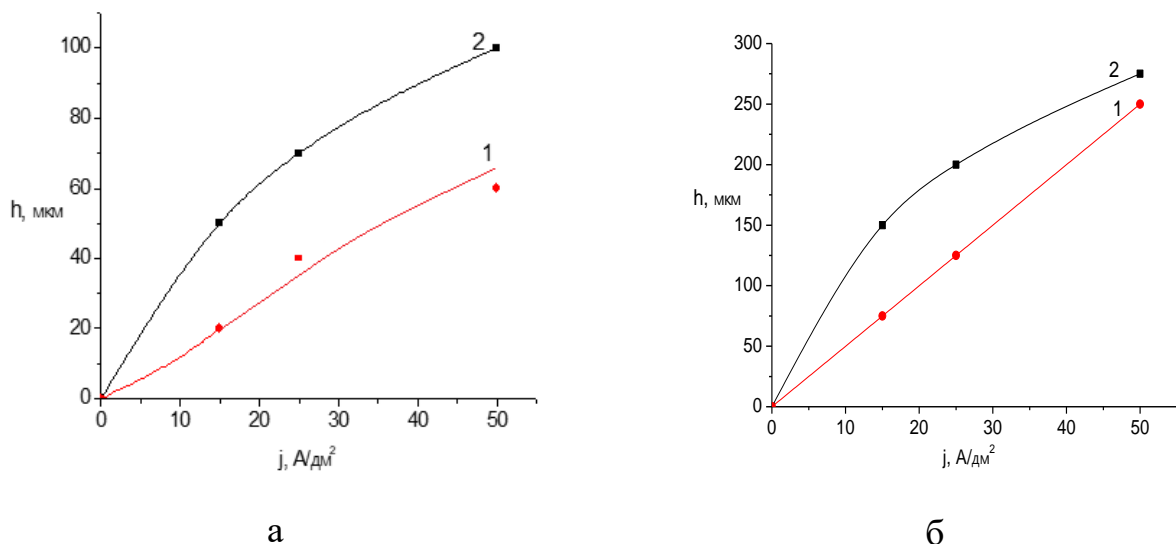
1) 1,4 г/л KOH + 14 г/л NaAlO₂ (розчин у дистильованій воді). Для цієї серії зразків густина струму при електролізі дорівнювала $j = 20\text{--}40$ А/дм²,

тривалість процесу для дослідження кінетики зростання і процесу фазоутворення дорівнювала $\tau = 1, 2$ і 3 год.

2) $1,75$ г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2 (розчин у дистильованій воді). Для цієї серії зразків густина струму при електролізі дорівнювала $j = 15, 25$ і 50 А/дм², тривалість процесу для дослідження кінетики зростання і процесу фазоутворення дорівнювала $\tau = 1, 2$ і 3 год.

6.2 Вплив умов окисдування на кінетику росту покриттів на титановому сплаві ВТЗ-1

Для визначення кінетичних характеристик зростання покриттів були побудовані залежності товщини покриттів від часу МДО-процесу (рис. 6.8).



1 – товщина робочого шару, 2 – загальна товщина МДО-покриття (з урахуванням технологічного шару). Тривалість процесу:

а – $\tau = 1$ год; б – $\tau = 3$ год.

Рисунок 6.8 – Залежності товщини МДО-покриття від густини струму при МДО-процесі (електроліт $1,75$ г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2)

Як видно з рисунків 6.8, спостерігається лінійна залежність робочої товщини покриття від густини струму, тобто товщина визначається кількістю минулої електрики. З підвищенням густини струму відбувається збільшення

швидкості зростання покриття. Зі збільшенням тривалості процесу густина струму стає усе більш вагомим фактором підвищення швидкості зростання. При цьому вплив густини струму в найбільшій мірі позначається на швидкість зростання робочого шару (рис. 6.8). Певно це пов'язане з більш високою температурою в плазмовій мікродузі зі збільшенням товщини покриття при зростанні протягом 3 год, порівняно з аналогічною величиною при меншій тривалості процесу протягом 1 год.

Також із представлених результатів видно, що зі збільшенням тривалості МДО-процесу відносний внесок технологічного шару в загальну товщину покриття зменшується. Причиною цього може бути збільшення потужності розрядів із зростанням покриття [225].

6.3 Фазово-структурна інженерія оксидних покриттів на сплаві ВТЗ-1 при зміні складів комплексних електролітів і часу оксидування

Рентгенівське аналізування показало, що покриття на титанових сплавах мають, в основному, кристалічну будову. Фазовий склад зміцненого шару практично однорідний за товщиною.

При електролізі з використанням електроліту 1,4 г/л КОН + 14 г/л NaAlO₂ у покритті (робочий шар) формується трифазний стан: анатаз, рутил і титанат алюмінію (рис. 6.9).

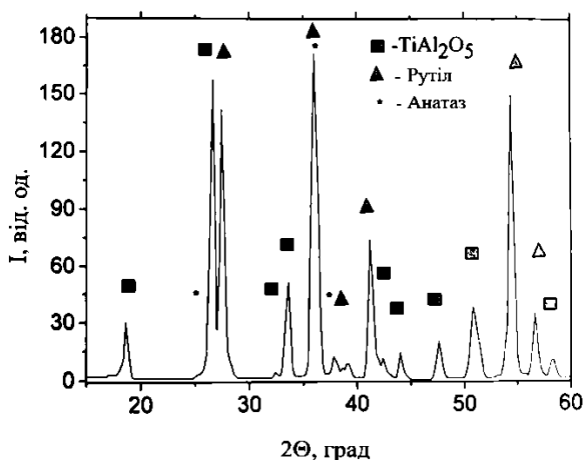
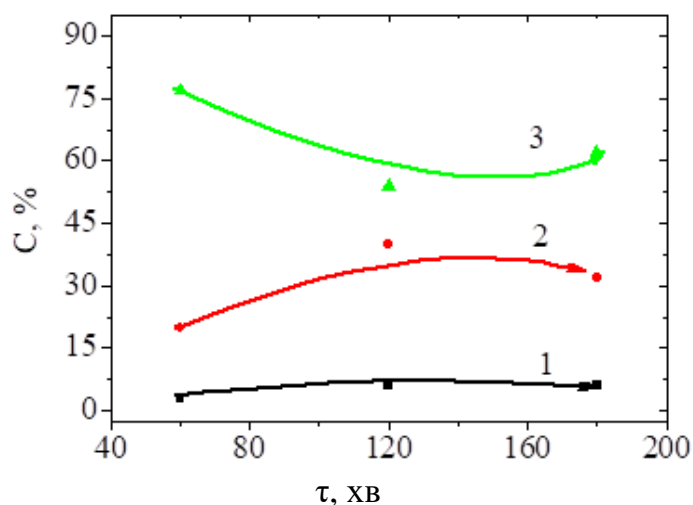


Рисунок 6.9 – Фрагмент дифрактограми покриття на сплаві ВТЗ-1 після МДО оброблення в електроліті 1,4 г/л КОН + 14 г/л NaAlO₂ ($\tau = 3$ год); знімання в (K_{α} -Cu)

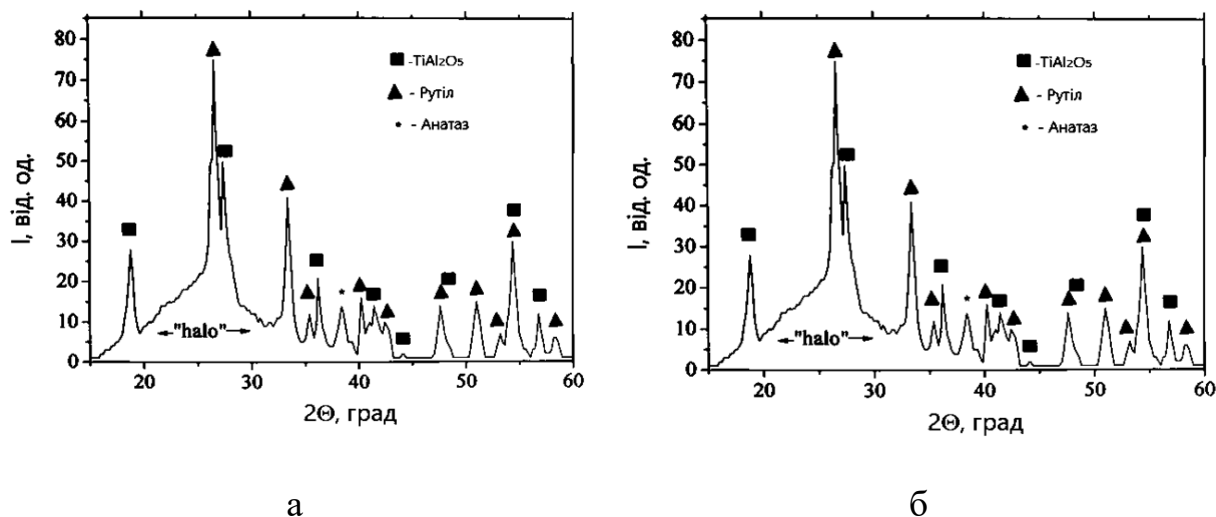
Співвідношення фаз у покритті змінюється із тривалістю МДО- процесу і практично не залежить від густини струму. На рисунку 6.10 представлені залежності фазового складу для різної тривалості оксидування при густині струму $j = 40 \text{ А/дм}^2$. Видно, що зі збільшенням тривалості оксидування змінюється співвідношення кристалічних фаз рутилу і титанату алюмінію (збільшується відносний вміст рутилу та зменшується вміст титанату алюмінію).



1 – анатаз; 2 – рутил; 3 – титанат алюмінію

Рисунок 6.10 – Вплив тривалості оксидування на фазовий склад покриття (електроліт 1,4 г/л КОН + 14 г/л NaAlO_2):

У більшій мірі від режимів МДО-процесу залежить фазовий склад і структурний стан покриттів, сформованих в електроліті з додаванням рідкого скла. Склад такого електроліту при електролізі титанового сплаву містив: 1,75 г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2 . Як показали дослідження, така залежність позначається в тому, що при малій густині струму $j = 15 \text{ А/дм}^2$ у якості однієї зі складової покриття з'являється аморфно-подібна фаза (рис. 6.11, а). При збільшенні густини струму у фазовому складі МДО-покриттів відбуваються зміни: замість аморфно-подібної фази, як складової, з'являється муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Дифракційний спектр такого покриття наведений на рисунку 6.11, б.



а – $j = 15 \text{ A/дм}^2$ ($\tau = 1 \text{ год}$);

б – $j = 25 \text{ A/дм}^2$ ($\tau = 3 \text{ год}$); випромінювання K_{α} -Cu

Рисунок 6.11 – Фрагменти рентгендифракційних спектрів

МДО-покриттів, отриманих у розчині електроліту 1,75 г/л KOH + 1 г/л

Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2

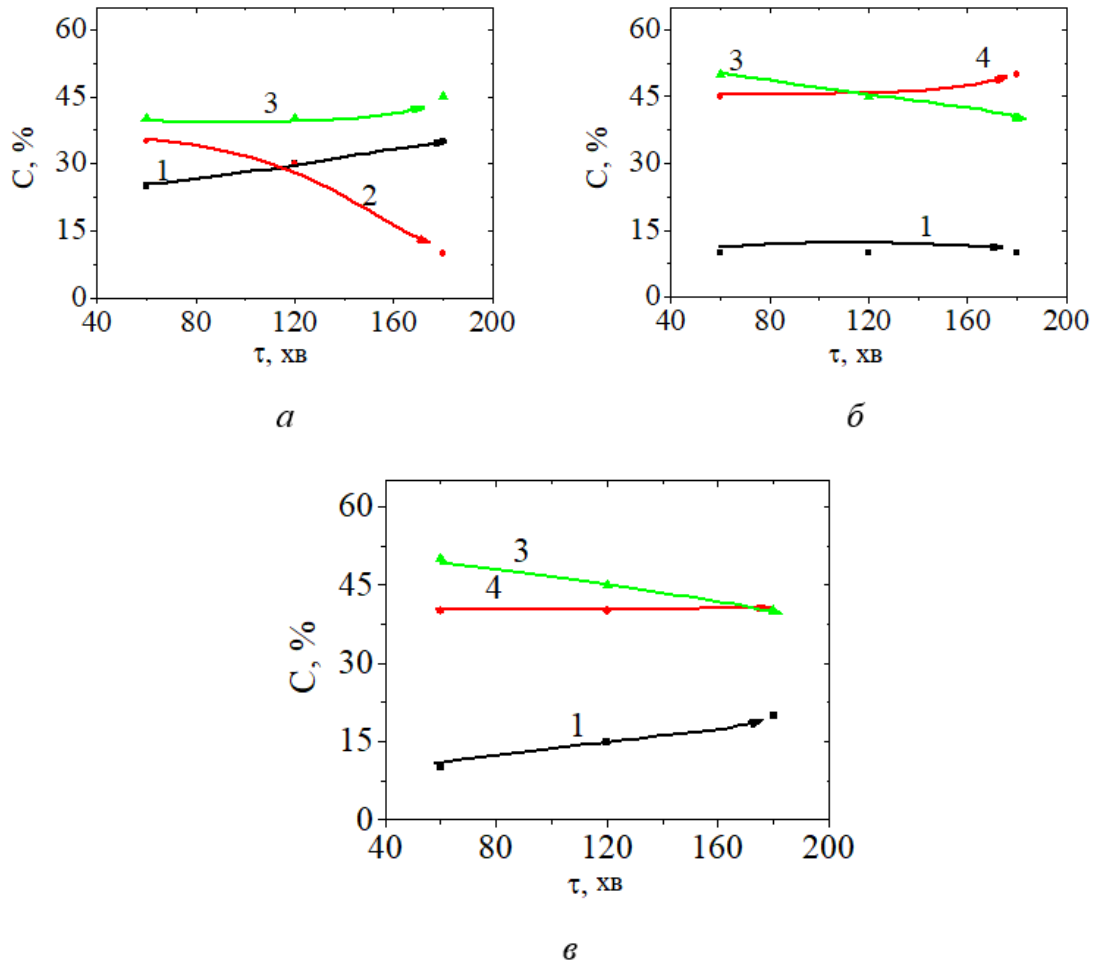
Відзначимо, що в покриттях, які досліджуються незалежно від часу оброблення і густини струму, наявність анатазу не більше 5 %. Додавання в електроліт рідкого скла (Na_2SiO_3) при малій густині струму приводить до утворення аморфно-подібної фази, а при великий - приводить до утворення муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

На рисунку 6.12 зіставлена зміна фазового складу покриттів від часу МДО-процесу для трьох значень густини струму при електролізі в електроліті складу 1,75 г/л KOH + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2 . Як видно, основною тенденцією, характерною для всіх значень j , є підвищення вмісту рутилу зі збільшенням тривалості процесу.

Таким чином, показано, що МДО-технологія дозволяє формувати оксидні покриття різного фазового складу шляхом зміни умов електролізу (склад електроліту, густина струму, час оброблення).

Відзначимо, що питомий об'єм оксидів, що утворюються, перевищує об'єм основи, на якому він утворюється. Так, для TiO_2 $V_{\text{ок}}/V_{\text{мет}} \approx 1,8$; для

$\text{Al}_2\text{TiO}_5 - V_{\text{ок}}/V_{\text{мет}} \approx 4,4$; для муліту – $V_{\text{ок}}/V_{\text{мет}} \approx 13,9$. Цей фактор сприяє утворенню суцільних покриттів.



(1 – рутил, 2 – аморфно-подібна фаза; 3 – титанат алюмінію; 4 – муліт) покриття при густині струму: а – $j = 15 \text{ А/дм}^2$;

б – $j = 25 \text{ А/дм}^2$; в – $j = 50 \text{ А/дм}^2$

Рисунок 6.12 – Вплив тривалості окисдування

(електроліт 1,75 г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2)

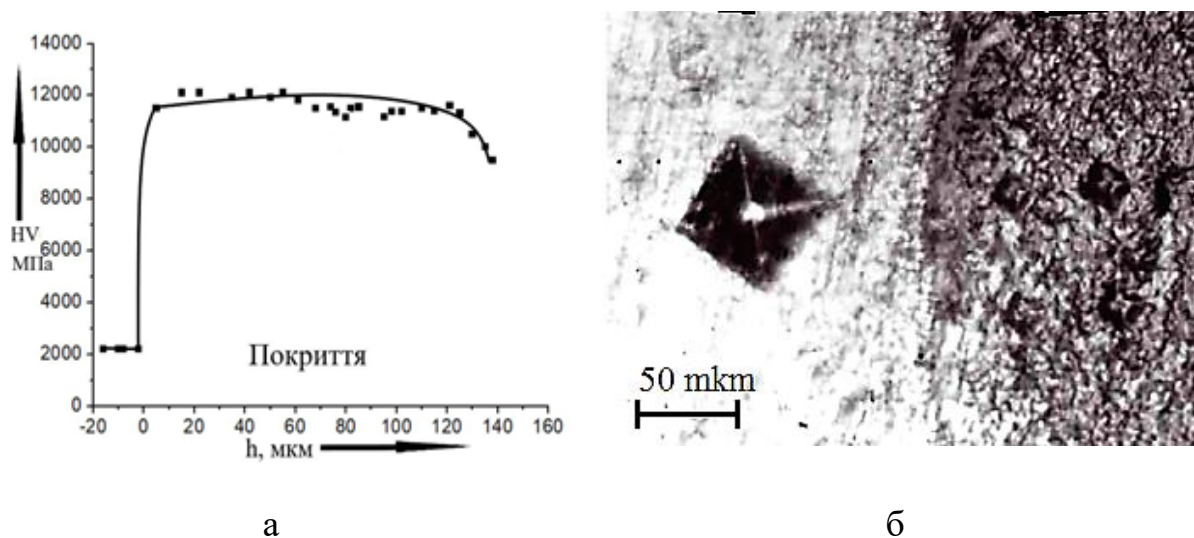
на фазовий склад

6.4 Твердість і триботехнічні характеристики МДО-покриттів на сплаві ВТЗ-1

Важливою характеристикою механічних властивостей МДО-покриттів є їх твердість. На рисунку 6.13 наведено розподіл твердості за товщиною

покриття. Спостерігається незначне зниження твердості при наближенні до поверхні покриття. Це можна пояснити збільшенням пористості поверхневого шару порівняно з більш глибокими шарами, тому що зміни фазового складу не виявлено.

Як показали дослідження, твердість покриття збільшується з товщиною покриття. У випадку щодо тонких покриттів (близько 45 мкм, при $\tau = 1$ год) твердість досягає 10 000 МПа, а при більшій товщині (близько 145 мкм, при $\tau = 3$ год) твердість досягає значень 12 500 МПа. Якщо зіставити ці параметри з даними фазового складу таких покриттів, то при тривалості обробки ~ 3 години в цих умовах у покриттях замість аморфно-подібної фази (при малій тривалості) відбувається формування кристалічного муліту.



а – залежність мікротвердості в області переходу «основний матеріал – покриття»; б – знімок бічної поверхні переходу «основний матеріал – покриття» після індентування

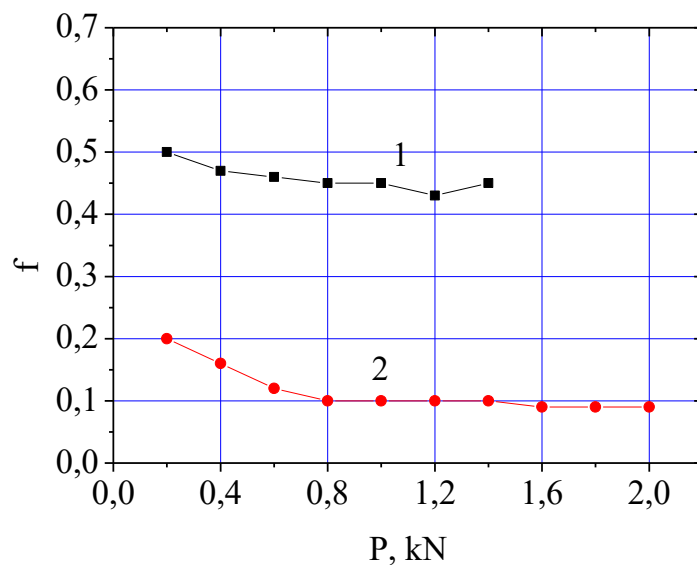
Рисунок 6.13 – Розподілення мікротвердості за товщиною оксидного покриття на сплаві ВТЗ-1, сформованого в електроліті (1,75 г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2 , $j = 50$ А/дм², $\tau = 3$ год)

Антифрикційні характеристики найбільш твердих покриттів (сформовані в електроліті 1,75 г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2) були

оцінені за величиною коефіцієнта тертя при ступеневому навантаженні в діапазоні 0,2–2 кН. Випробування проводилися на машині тертя СМЦ-2 за схемою диск – колодка. Результати досліджень наведено в таблиці 6.4 і визуалізовані на рисунку 6.14.

Таблиця 6.4 – Результати випробувань на тертя за схемою диск – колодка

Пара тертя			Навантаження Р, кН									
Колодка	Диск		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
ВТЗ-1	СЧ20	$F_{\text{тер}}, \text{кГс}$	10	18,8	17,6	36,0	45,0	51,6	63,0	-	-	-
Сухе тертя		f	0,5	0,47	0,46	0,45	0,45	0,43	0,45	-	-	-
ВТЗ-1 з покриттям МДО	СЧ20	$F_{\text{тер}}, \text{кГс}$	3,6	6,4	7,2	8,8	10,8	12,3	14	14,4	16,2	18,0
Сухе тертя		f	0,2	0,16	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09	0,09	0,09



1 – сплав ВТЗ-1 – сірий чавун СЧ20; 2 – сплав ВТЗ-1 із МДО-покриттям – сірий чавун СЧ20

Рисунок 6.14 – Залежність коефіцієнта тертя від навантаження для різних пар тертя в умовах сухого тертя

Як видно з отриманих результатів, формування на поверхні титанового сплаву ВТЗ-1 керамічного мікродугового оксидного покриття дозволяє більш ніж в 5 разів знизити коефіцієнт сухого тертя. Так коефіцієнт тертя ВТЗ-1 – СЧ20 дорівнює – 0,45 у разі сухого тертя без МДО і з МДО – $f = 0,1$.

Також були проведені порівняльні випробування оксидних покриттів на титановому сплаві ВТЗ-1 (сформовано в електроліті 1,75 г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2) з електролітичними хромовими покриттями, які використовуються в наш час. Контртілом, як і в попередній серії випробувань, виступав сірий чавун марки СЧ20.

Випробування проведені на машині тертя СМЦ-2 за схемою диск – колодка. Покриття наносилися на колодки і оброблялися шліфуванням до шорсткості, що відповідає 7–8 класу чистоти поверхні. Контртілом служив диск діаметром 50 мм із сірого чавуну.

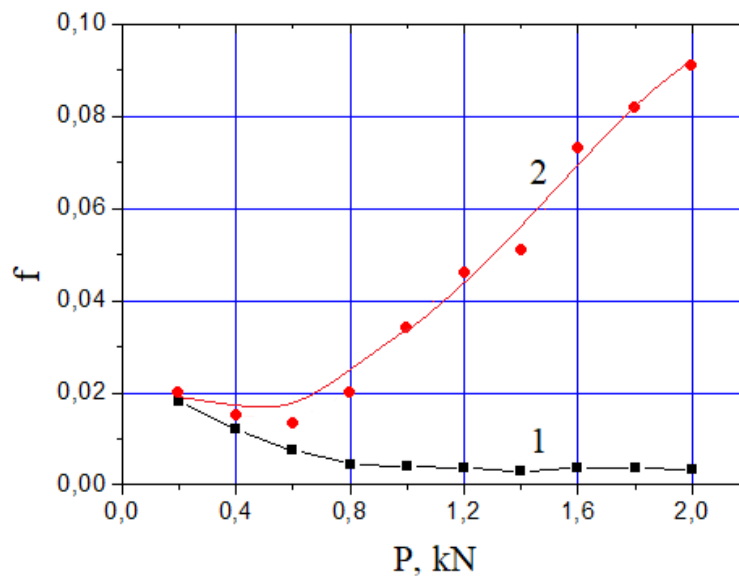
Антифрикційні характеристики покриттів оцінювали за коефіцієнтом тертя при ступенчатому навантаженні в діапазоні навантажень 0,2–2 кН. Випробування проводили при швидкості обертання диска 500 об/хв, змащування здійснювалося за методом занурювання. Результати випробувань наведені в таблиці 6.5 і на рисунку 6.15.

Таблиця 6.5 – Залежність коефіцієнта тертя від навантаження при випробуванні на тертя за схемою диск – колодка

Покриття	Коефіцієнт тертя при навантаженні Р, кН									
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Оксидне	0,020	0,012	0,010	0,007	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006
Хромове	0,020	0,015	0,013	0,015	0,028	0,043	0,055	0,065	0,075	0,090

Аналізування отриманих результатів свідчить про високий рівень антифрикційних властивостей оксидного покриття (рис. 6.15, крива 1). У всьому діапазоні навантажень коефіцієнт тертя нижче, чим коефіцієнт тертя

хромового покриття (рис. 6.15, крива 2), при збільшенні навантаження відмінність істотно зростає.



1 – оксидне покриття; 2 – хромове покриття;

Рисунок 6.15 – Залежність коефіцієнта тертя від навантаження для сплаву VT3-1

Таким чином, проведене дослідження дозволяє стверджувати, що МДО-покриття на титанових сплавах має низький коефіцієнт тертя і може бути ефективно використане для підвищення надійності та довговічності вузлів тертя машин і механізмів.

Висновки к розділу 6:

1. оптимізовані умови електролізу, що забезпечують формування оксидних покриттів на титановому сплаві VT3-1 і ПТ-3В в режимі мікродугових розрядів. В електроліті, що містить їдке калі, алюмінат натрію і натрієве рідке скло, формуються покриття гетерефазного складу (рутил, титанат алюмінію і муліт), що забезпечує їх високу твердість (10–12 ГПа) і антифрикційність ($f < 0,01$);

2. встановлено, що процес МДО в режимі мікродугових розрядів стійко реалізується на титанових сплавах VT3-1 і ПТ-3В в лужному (KOH)

електроліті з добавками алюмінату натрію (NaAlO_2) і рідкого скла (Na_2SiO_3). Це дозволяє одержувати покриття товщиною до 250 мкм. При цьому спостерігається лінійна залежність товщини покриття від часу МДО-процесу. Визначено, що швидкість зростання покриття збільшується з підвищенням густини струму (збільшення густини струму в 2 рази приводить до підвищення швидкості зростання приблизно в 1,5 рази);

3. виявлено, що в електроліті, який містить 1 г/л KOH + 14 г/л NaAlO_2 зі збільшенням тривалості оксидування від 60 до 180 хвилин підвищується відносний вміст високотемпературної фази – рутилу. У покриттях, отриманих в електроліті 1,75 г/л KOH + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2 зі збільшенням тривалості МДО-процесу зменшується відносний вміст аморфно-подібної фази та збільшується вміст кристалічної фази муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$);

4. визначено, що в електроліті, який містить 1,75 г/л KOH + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2 при збільшенні густини струму від 15 $\text{A}/\text{дм}^2$ до 50 $\text{A}/\text{дм}^2$ відбувається зміна фазового складу покриття. При малому струмі 15 $\text{A}/\text{дм}^2$ формується трифазний стан (титанат алюмінію, рутил і аморфно-подібна фаза). Збільшення j до 50 $\text{A}/\text{дм}^2$ приводить до появи кристалічної фази муліту замість аморфно-подібної фази. При цьому твердість покриття збільшується від 5 400 МПа до 12 500 МПа;

5. результати роботи свідчать про перспективність використання методу МДО для формування зносостійких і антифрикційних покриттів на титанових сплавах. Керування процесами фазоутворювання покриттів шляхом оптимізації умов електролізу дозволяє формувати покриття на титанових сплавах із заданими властивостями.

РОЗДІЛ 7

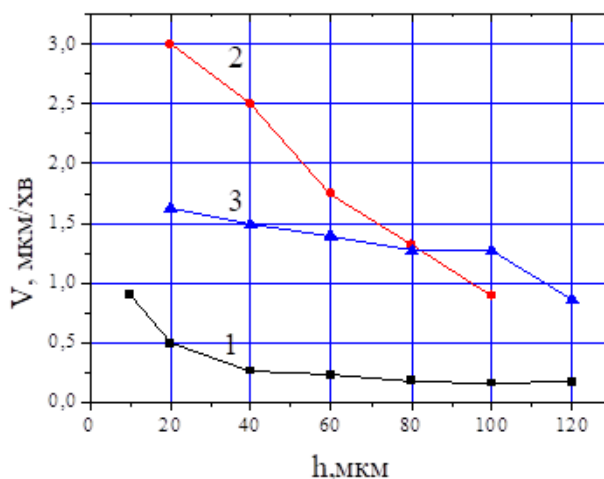
СПЕЦІАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МДО-ПОКРИТТІВ

Отримані на основі фазово-структурної інженерії, загальні закономірності формування покриттів для різних типів сплавів, послужили науковою основою вибору режимів електролізу для отримання необхідних функціональних властивостей МДО-покриттів.

7.1 Корозійна стійкість МДО-покриттів

Для визначення захисних властивостей МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах застосовувався метод краплі відповідно до ГОСТ 9.302-88 [125].

Відповідно до підходу фазово-структурної інженерії, що розвивається в дисертації, аналізувався вплив фазового складу і товщини покриттів на їх захисні властивості. На рис. 7.1. наведена залежність корозії МДО-покриттів від товщини для різних базових сплавів. Видно, що при однаковій товщині покриттів швидкість проникнення реактиву змінюється у великому інтервалі.



1 – сплав АМг6; 2 – сплав АЛ2; 3 – сплав В95

Рисунок 7.1 – Швидкість проникнення реактиву через покриття, одержаного в електроліті 1 г/л КОН + 6 г/л Na₂SiO₃ (j = 20 А/дм²)

При цьому як виявлену тенденцію можна відзначити зменшення швидкості проникнення реактиву зі збільшенням товщини покриття. Таку

тенденцію можна пов'язати з підвищенням питомої густини МДО-покриття при збільшенні його товщини і заліковуванням наскрізних мікропор, характерних для МДО-покриттів малих (до 20–40 мкм) товщин.

Проте, при однаковій товщині для покриттів, отриманих на різній основі з алюмінієвого сплаву, швидкість проникнення реактивів різна. У цьому випадку причиною такої відмінності може бути відмінність у фазово-структурному стані МДО-покриттів. Результати вивчення впливу фазового складу наведені в таблиці 3.9, які показують, що основною фазою в покриттях на сплаві АМгб є $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Причому зі збільшенням тривалості оксидування і товщини покриття відбувається відносне збільшення мулітної складової покриття.

У МДО-покриттях на сплаві В95 також при товщині до 100 мкм основними фазами є $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліт (рис. 3.41), однак з меншим вмістом мулітної складової.

У МДО-покриттях на сплаві АЛ2 в фазовому складі спостерігається поява $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази, яка має менший питомий об'єм і може призводити до появи локальних мікро і нанопір.

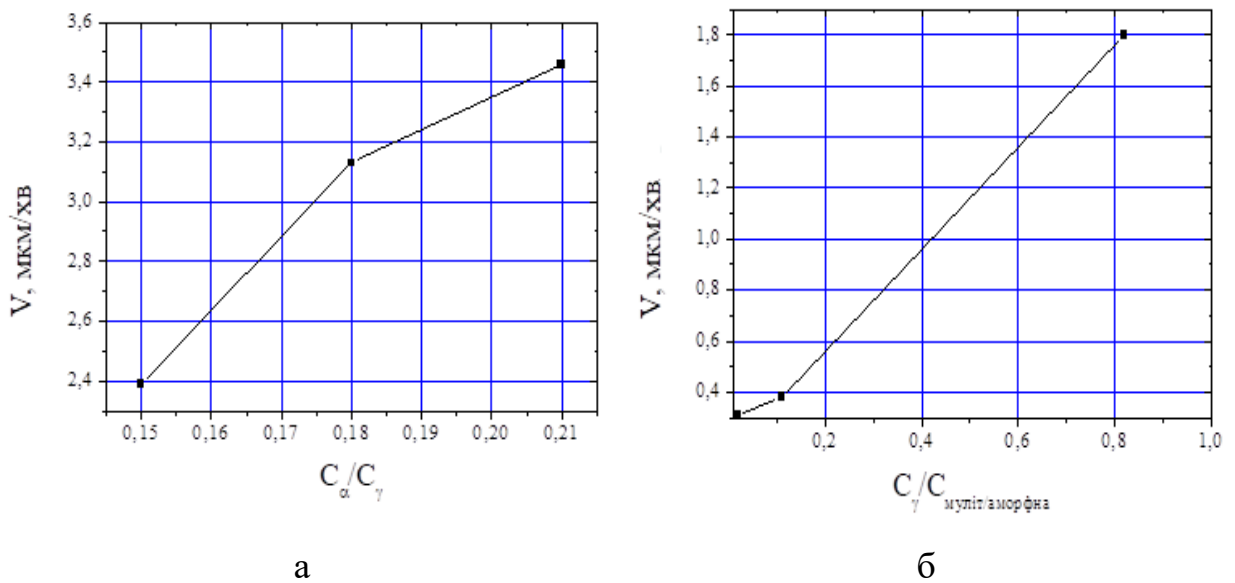
Якщо залежності фазового складу МДО-покриттів від складу електроліту під час електролізу поєднати з результатами визначення швидкості проникнення реактиву в таких покриттях при їх середній товщині 60 мкм, то спостерігається явно виражена тенденція збільшення швидкості проникнення реактиву зі збільшенням відносного вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази і зменшення проникнення зі збільшенням відносного вмісту мулітної і аморфноподібної фаз. Відповідні залежності представлені на рисунку 7.2.

Відзначимо, що основні фази мають різну питому густину. Так, щільність фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ дорівнює $3,99 \text{ г/см}^3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – $3,68 \text{ г/см}^3$, муліту $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – $3,1 \text{ г/см}^3$ [226]. Для дослідження ефекту впливу фазового складу на швидкість проникнення реактиву були проведені детальні дослідження на 2-х типах покриттів, отриманих на сплаві Д16. Характерною особливістю таких покриттів було формування або 2-х фазного стану з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз при формуванні в лужному електроліті, або формування базової мулітної фази з поступовим перетворенням в аморфноподібну при великому вмісті силікатної складової.

Таким чином, процесу проникнення в значній мірі перешкоджає і робить таке покриття захисним, формування однофазного стану і фаз, які містять кремній, який призводить до диспергуванню структурного стану аж до рентгеноаморфного. В цьому випадку відбувається блокування дифузійних шляхів однорідною дрібнодисперсною структурою зерен-кристалітів (рис. 7.2 б).

У разі формування $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз, можливо виникнення неоднорідностей між зернами-кристалітами різних фаз, що служить шляхами легкої дифузії для реагенту (рис. 7.2, а).



а – C_α/C_γ ; б – $C_\gamma/C_{\text{муліт/аморфна}}$;

Рисунок 7.2 – Зміна швидкості проникнення реактиву від співвідношення фаз в МДО-покриттях

Таким чином, прагнення до формування в МДО-покриттях переважно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз, що доцільно з точки зору їх застосування в парах, що з'єднуються і деталях з високоміцної поверхнею, не забезпечують необхідних властивостей при їх застосуванні як захист від дії на поверхні реагенту.

Корозійні випробування МДО-покриттів на магнієвих сплавах проводилися методом краплі [125]. Максимальну корозійну стійкість мають покриття в електролітах: 2,5 г / л NaOH + 3 г / л NaAlO₂ і 2,5 г / л NaOH + 3 г / л NaAlO₂ + 3 г / л (NaPO₃)₆. Аналіз отриманих результатів показав, що захисні властивості покриття залежать від його фазового складу. Так, наявність в покритті шпінелі MgAl₂O₄ поряд з MgO збільшує захисні властивості покриття (рис. 7.3). Цей результат можна пояснити тим, що наявність шпінелі в покритті збільшує питомий об'єм покриття по відношенню до основи (співвідношення питомого обсягу MgO і обсягу шпінелі MgAl₂O₄ до обсягу Mg дорівнює 0,79 і 2,83 відповідно). Збільшення питомого обсягу покриття по відношенню до основи обумовлює виникнення стискаючих напружень в покритті і, як наслідок, сприяє формуванню більш суцільних оксидних плівок.

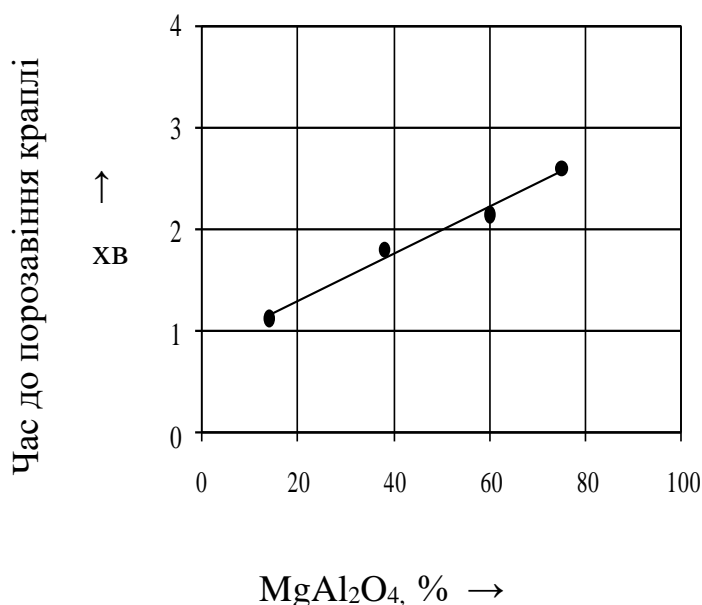


Рисунок 7.3 – Вплив алюмінату магнію на захисні властивості МДО-покриття (товщина покриття $h \approx 50$ мкм, електроліт 2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO₂)

Для підвищення антикорозійних властивостей МДО-покриттів на магнієвих сплавах необхідно збільшувати вміст шпінелі в покритті, що досягається введенням в електроліт неорганічних добавок, що містять алюміній.

Цей результат структурної інженерії дозволяє значно спростити технологію оптимізації режимів електролізу для промислового використання. Слід також зазначити, що морфологія поверхні покриттів, що містять великий відсоток MgAl_2O_4 характеризується високою розвиненістю поверхні ($R_z = 5\text{--}15$ при товщині покриття $h \approx 50$ мкм), (рис. 7.4). Така розвиненість поверхні дозволяє застосовувати МДО-покриття як підшар для додаткового поліпшення корозійної стійкості шляхом нанесення інших захисних покриттів (лаків, фарб, полімерів та ін.), забезпечуючи при цьому добре їх зчеплення.

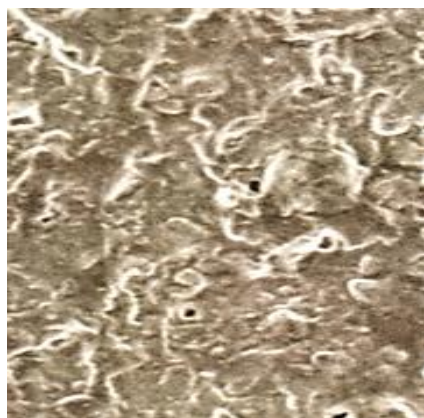


Рисунок 7.4 – Морфологія поверхні МДО-покриття на магнієвому сплаві ($h \approx 50$ мкм)

7.2 Пористість МДО-покриттів

Пористість є однією з найважливіших характеристик МДО-покриттів. Особливості пористої структури впливають на такі експлуатаційні властивості покриттів як тепло- і електропровідність, газопроникність, електроопір, міцність і інші.

Вплив пористості на конструкційну міцність двояко. Якщо покриття наноситься на поверхню, що працює в парі тертя, то при змащенні зносостійкість, як правило, збільшується, оскільки мастило, яке знаходиться в порах, буде порівняно рівномірно подаватися в зону тертя. Негативний ефект від наявності пір характерний для захисних покриттів, коли по відкритим порам агресивні гази або рідина досягають основного металу. Отже, покриття, що працюють без змащення при високих температурах або в агресивних

середовищах, повинні мати мінімальну пористість.

Оскільки МДО-покриття з одного боку мають високі триботехнічні характеристики, а з іншого боку прекрасно виконують функції захисного покриття, то залежно від цілей і призначення необхідно вміти управляти пористістю покриттів, щоб забезпечити максимальну ефективність його використання.

Загальна пористість МДО-покриттів визначається об'ємом пустот, займаних мікропорами, мікро- і макротріщинами і макропустотами. Оцінка пористості проводилася за методикою контролю маслоємності покриттів відповідно до ГОСТ 9.302-88 [125].

Аналіз отриманих даних показує, що великий вплив на пористість надає густина струму при оксидуванні і тривалість процесу, що визначає товщину МДО-покриття. На рис. 7,5 наведені результати визначення пористості для 3-х струмів порівняння: 10 А/дм², 30 А/дм² і 50 А/дм² (електроліт КОН – 2 г/л + Na₂SiO₃ – 12 г/л) при формуванні оксидного покриття на алюмінії марки А99.

Як видно з наведених на рис. 7.5 даних, при невеликій тривалості процесу найбільша пористість (до 25 %) характерна для найбільшої густини струму 50 А/дм², при якій можуть відбуватися локальні пробої з переходом від мікродугових до дугових режимів.

Зі збільшенням товщини покриття вплив густини струму на пористість формованого покриття принципово змінюється. Найбільша пористість виявляється в покриттях сформованих при найменшій густині струму, а зі збільшенням густини струму відносна пористість покриттів зменшується.

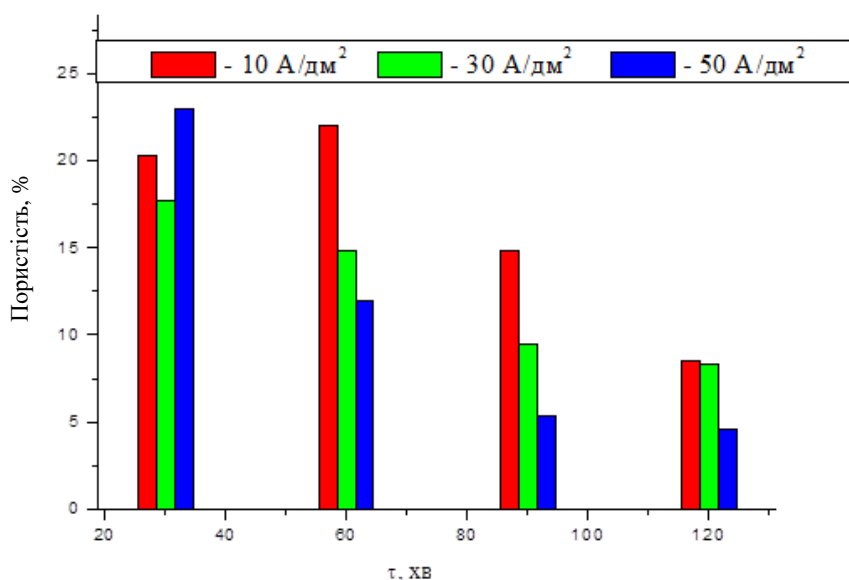


Рисунок 7.5 – Гістограма відсотка пор залежно від густини струму і тривалості оксидування алюмінію А99

При цьому загальний рівень пористості зі збільшенням тривалості оксидування і товщини покриття зменшується. Причиною такої виявленої тенденції є збільшення потужності розряду і, відповідно, зміна фазового складу при збільшенні товщини оксидного шару.

Слід зазначити, що найбільша пористість на початку оксидування відповідає практично однофазному γ - Al_2O_3 стану МДО-покриттів. Збільшення густини струму призводить до появи мулітної складової, а при найбільшій густині струму 50 А/дм^2 формується 3-х фазний стан з γ - Al_2O_3 , муліта і α - Al_2O_3 фаз (розділ 3).

Аналогічні результати отримані для сплаву Д16 (рис. 7.6). Порівняно високі значення пористості при товщині покриттів до 30 мкм зумовлені дією розрядів різного типу. В результаті участі в процесі мікродугових розрядів формуються керни – щільні циліндричні утворення з Al_2O_3 , розташовані перпендикулярно підкладці, які і формують структуру покриття, присутні кратери – незаплавлені канали, а також пори – результати впливу іскрових і малопотужних мікродугових розрядів, які не забезпечують умови формування кристалічних модифікацій оксидів алюмінію [5]. Ступінь плавлення покриттів

зростає зі збільшенням тривалості процесу і потужності окремих мікродуг, що призводить до зниження пористості покриттів (рис. 7.5 і 7.6).

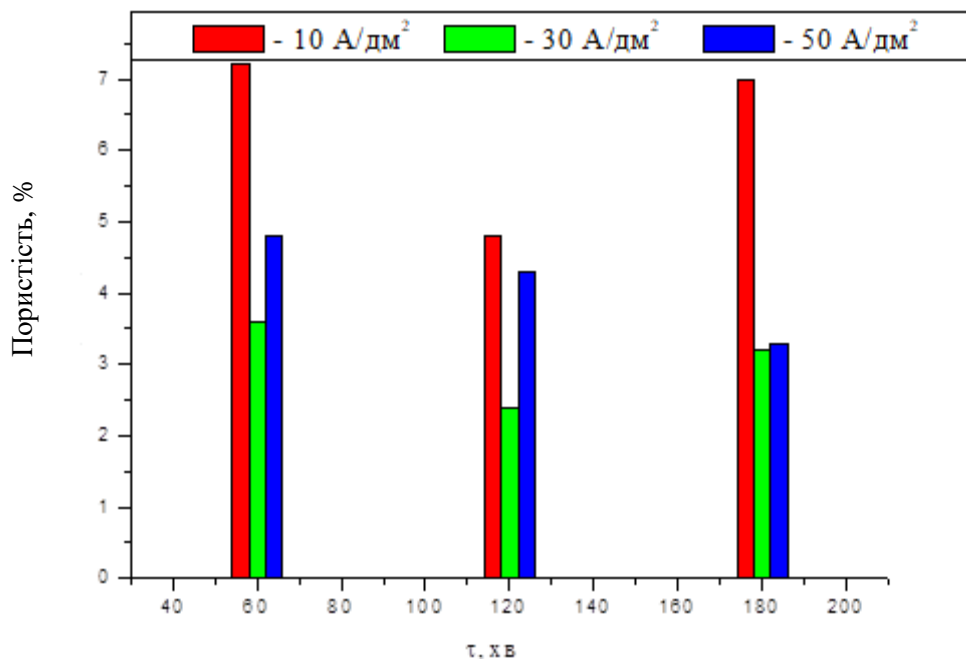


Рисунок 7.6 – Гістограма відсотка пор залежно від густини струму і тривалості оксидування сплаву Д16

Слід також зазначити, що за абсолютними значеннями пористість МДО-покриттів на сплаві Д16 нижче, ніж для покриттів на алюмінії А99 (порівняємо дані рис. 7.5 і 7.6). Відмінністю фазово-структурних станів для покриттів на сплаві Д16 є переважне формування двофазного стану з α -Al₂O₃ і γ -Al₂O₃ фаз зі змінною вмісту залежно від тривалості оксидування і густини струму. Найбільший вміст γ -Al₂O₃ фази властиве покриттям, отриманим при малій густині струму. Таким чином, аналіз результатів, отриманих як для покриттів на практично чистому алюмінії, так і для покриттів на сплаві алюмінію легованого міддю (Д16) показує, що найбільша пористість корелює з високим вмістом γ -Al₂O₃ фази в МДО-покритті.

При аналізі отриманих даних слід враховувати, що МДО-покриття утворюються в умовах, коли об'єм матеріалу прогрівається електричними розрядами і паралельно охолоджується за рахунок дії електроліту і в основному за рахунок тепловідведення в підкладку. Тому теплопровідність

матеріалу істотно впливає на структуру покриття.

У чистому алюмінії домішок мало, теплопровідність підкладки висока, температура плавлення покриття вище, тому дефектність за рахунок кратерів (пор) вище в початковий період у порівнянні зі сплавом Д16.

Наявність пір при порівняно великих товщинах може бути пов'язано з процесами газовиділення водню, що утворюється в процесі перетворення $Al \rightarrow Al_2O_3$. В результаті пробою виникає канал (капіляр). Під впливом температури горіння мікродугі відбувається перетворення Al в модифікації оксиду. Водень утворюється в процесі перетворення, він виділяється у вигляді бульбашки, яка може не подолати опір електроліту і залишитися в каналі [10]. Це призводить до підвищення опору, припинення горіння мікродуги і утворення пори. Підвищення пористості в сплаві Д16 при товщині більше 150 мкм може бути обумовлено збільшенням потужності мікродуг і зниженням їх рухливості, при цьому паралельно посилюється ефект, що труїть і це призводить до утворення поверхневих пір.

7.3 Застосування МДО-технології при створенні каталізаторів

Велика розвиненість поверхні дозволяє використовувати МДО-покриття як носії каталізаторів. Раніше для створення таких каталізаторів використовувалося класичне анодування.

Традиційні технології анодування, незважаючи на їх великий досвід використання, мають ряд суттєвих недоліків значно обмежують їх широке застосування [227]:

- технологія низьковольтного анодування при постійному струмі призводить до утворення покриттів з товщиною плівки не більше 60 мкм з високим ступенем пористості. Нерідко обсяг пір досягає 50 %, що пояснює недостатню зносостійкість деталей при великих навантаженнях.

- густина струму анодування невелика і, в основному, не перевищує $2,5 \text{ A/дм}^2$, тому процес вимагає багатогодинної роботи електролізної установки і дотримання суворого температурного режиму;

– електролізні ванни готують на основі сильних кислот з низьким значенням рН, внаслідок чого технологія анодування не завжди в повній мірі відповідає вимогам санітарних норм навколишнього середовища.

Також слід зазначити, що при використанні технології анодування не вдається забезпечити високі антифрикційні і захисні властивості формуємих покриттів, всього цього викладений спектр недоліків анодування перекриває привабливі властивості оксиду алюмінію, наприклад, такі як, високий тепловий і електричний опір, а також опірність діелектричному пробою. Крім того, як показали наші дослідження, анодування не забезпечує необхідну хорошу адгезію з основою. Це наочно представлено на рис. 7.7

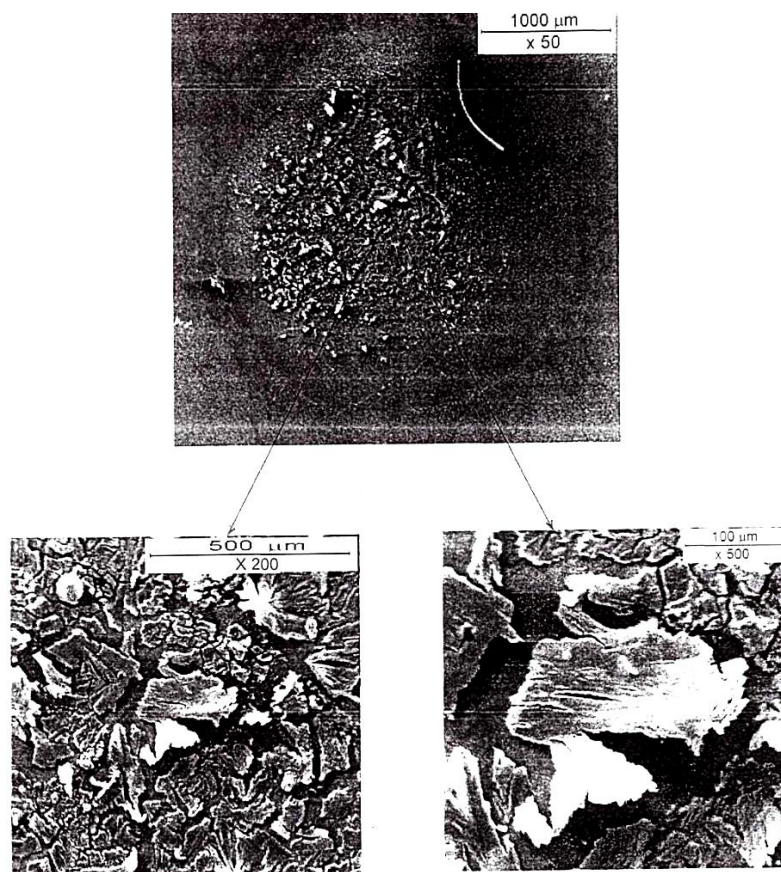


Рисунок 7.7 – Морфологія поверхні алюмінієвого сплаву при його анодуванні

Вперше перспектива отримання каталізаторів на металевих поверхнях методом мікродугового оксидування, була описана в роботі [228].

Фазовий склад МДО-покриттів, найбільш використовуємих як матеріал-

носії, повинен складатися з оксиду алюмінію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [229]. Оксид алюмінію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являє великий інтерес, так як він є одним з найбільш ефективних носіїв для активного компонента, зокрема, використовується в каталізаторах відновлення оксидів азоту [230], окислення CO [231], отримання сингазу [232], окислення аміаку [233] та інші.

Процес МДО дозволяє усунути перераховані вище недоліки, властиві анодуванню, і має хороші перспективи для промислового використання, проте потрібні детальні дослідження для оптимізації технологічних електролітичних режимів, забезпечуючи необхідну структуру і морфологію поверхні.

Оксиди перехідних металів, а також благородні метали, в тому числі нанесенні на керамічні моноліти і металеві підкладки, застосовують як каталізатор окислення-відновлення [234 - 236].

Як активний метал найбільшу ефективність показала платина [237].

Тому в цьому розділі була поставлена мета – використати технологію мікродугового оксидування (МДО) для створення каталізаторів системи Pt / Al_2O_3 та оцінити ефективність каталізаторів з очищення від оксидів азоту.

Для досліджень використовувалися зразки зі сплавів А97 (за типом практично чистого алюмінію із домішками менше за 0,03 %, що близько за аналогом до сплаву А99 (розділ 3)) і Д16 (з основними домішками Cu (3,8–4,9 %), Mg (1,2–1,8 %), Mn (0,3–0,9 %) розд.3).

Покриття формувалися в електролітах чотирьох типів, склад яких вибирався відповідно до результатів попередніх досліджень [238].

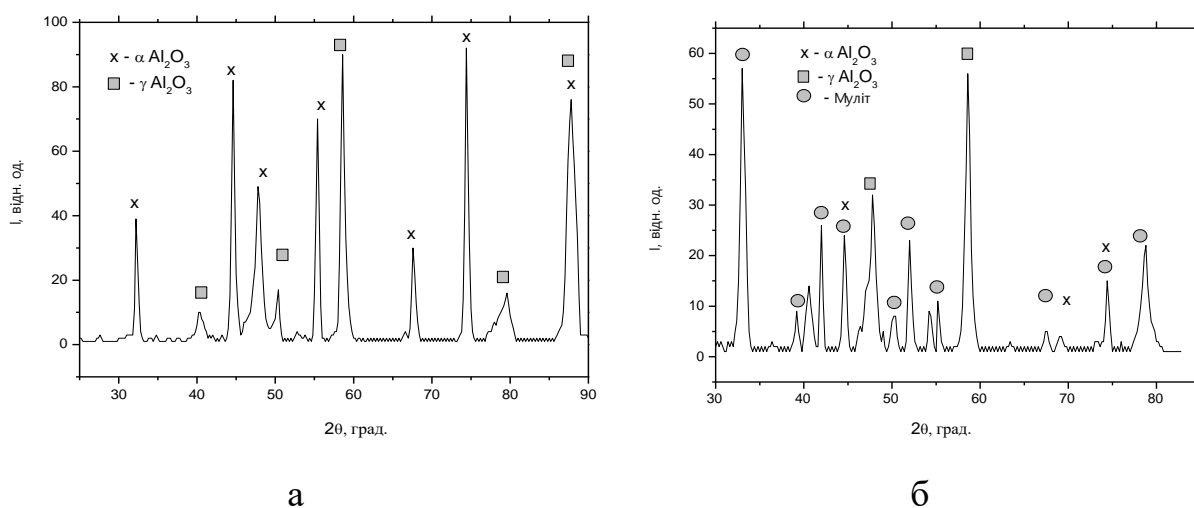
Для приготування електролітів використовували їдке калі КОН, натрієве рідке скло Na_2SiO_3 і дистильовану воду. При цьому для електролізу використовувалися електроліти: 1 г/л КОН + 3 г/л Na_2SiO_3 , 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 , 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 і 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 .

На сформовані МДО-покриття наносилася платина шляхом просочення зразків у 10 % розчині гексахлорплатінової кислоти HPtCl_6 та подальшого відновлення при температурі 350–500 °С. Час, необхідний для досягнення повної адсорбційної ємності дорівнював 1 хв. (температура сорбції 25 °С). У

результаті, вміст платини у всіх типах каталізаторів було близько 0,01 грам.

Як було показано в попередніх розділах основною привабливістю для промислового використання МДО-технології є те, що вона дозволяє перетворити поверхневі шари алюмінієвих сплавів в високотемпературні модифікації оксидів алюмінію.

Результати рентгенівського фазового аналізу показали, що поверхневий шар покриття складається з наступних фаз: γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 і $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муліт). На сплаві Д16 відбувалося переважне утворення γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 фаз. Типовий дифракційний спектр від покриття на сплаві Д16, отриманого в електроліті 1 г/л КОН + 3 г/л Na_2SiO_3 при тривалості оксидування 120 хв, представлений на рис. 7.8, а. Слід зазначити, що збільшення тривалості оброблення сприяє утворенню великої кількості фази α - Al_2O_3 (корунд).



а – сплав Д16 (електроліт 1 г/л КОН + 3 г/л Na_2SiO_3 , $\tau = 120$ хв);

б – сплав А97 (електроліт 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 , $\tau = 60$ хв)

Рисунок 7.8 – Фрагмент дифракційних спектрів покриттів, отриманих мікродуговим оксидуванням на сплавах Д16 і А97 ($K\alpha$ - Cu)

Покриття на технічному алюмінії А97 мають практично однаковий фазовий склад для електролітів складів 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 і 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 . До складу таких покриттів для всіх використовуваних умов оксидування входить муліт. На рис. 7.9, б наведено ділянку типового дифракційного спектра МДО-покриття на А97 отриманого в електроліті

складу 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 при тривалості процесу 60 хв.

Наявність чітких дифракційних максимумів свідчить про кристалічний стан фаз при всіх режимах мікродугового оксидування.

Залежно від режиму електролізу кількісне співвідношення між фазами змінюється. Також слід зазначити загальну закономірність, що збільшення в електроліті рідкого скла призводить до збільшення вмісту муліту. Узагальнені результати наведені в табл. 7.1.

Було встановлено, що, як на сплаві Д16, так і на алюмінії А97 виявляється розвиненість поверхні, в більшості випадків поверхня являє собою конгломерат частинок округлої форми різного розміру. Зі збільшенням товщини покриття структурні утворення збільшуються в розмірі.

Таким чином, технологія МДО дозволяє отримувати різну морфологію поверхні покриття, змінюючи склад електроліту і формуючи покриття різної товщини. Оцінка шорсткості показала, що шорсткість змінюється від 20 до 50 мкм і визначається, в першу чергу, товщиною покриття (табл. 7.1).

Морфологія поверхні досліджуваних покриттів на сплаві Д16 і А97 наведено на рис. 7.9.

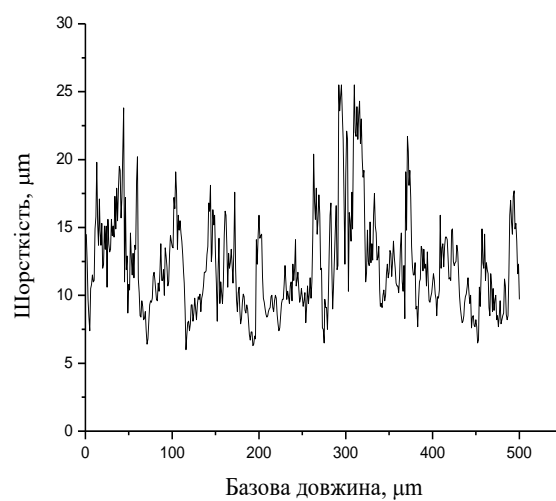
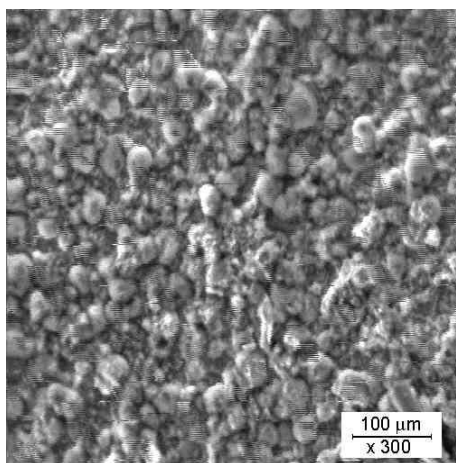
З отриманих результатів видно, що у всіх випадках виявляється висока розвиненість поверхні, в більшості випадків поверхня являє собою конгломерат частинок округлої форми різного розміру. У покриттях товщиною більше 50 мкм виявляються «кратери» які є результатом пропалу покриття дуговим розрядом. Однак щільність цих пропалів невелика і вони незначно змінюють загальну морфологію.

Таким чином, використання МДО-технології дозволяє в широких межах змінювати не тільки фазовий склад покриття, але морфологію поверхні та її шорсткість.

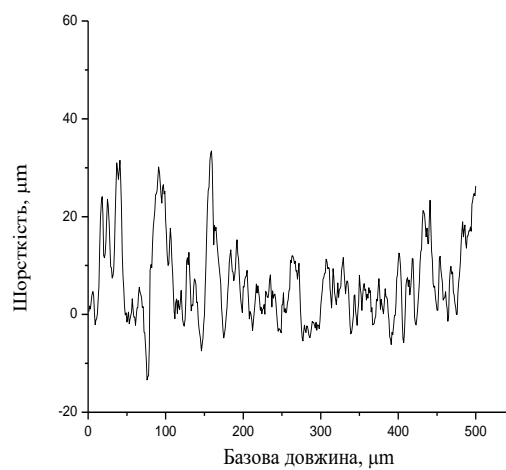
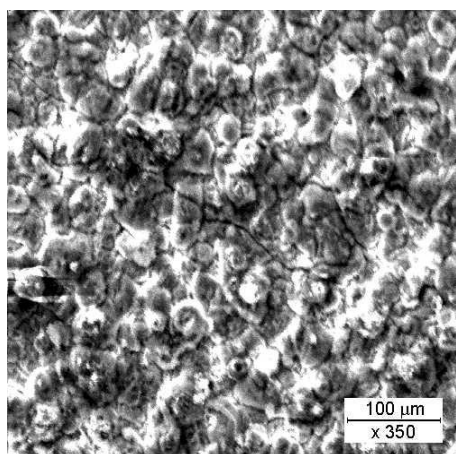
Таблиця 7.1 – Умови електролізу, товщина покриттів, фазовий склад, шорсткість і каталітична здатність МДО покриттів, отриманих на сплавах Д16 і А97 в різних електролітах.

№ серії	Матеріал	Режим електролізу		Товщина покриття, h, мкм	Фазовий склад			R _z , мкм	α, % (200 °С)
		Електроліт	τ, хв		α- Al ₂ O ₃	γ- Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ • 2SiO ₂		
1	Д16	1 г/л КОН + 3	60	40	21	79	-	33	78,9
2		г/л Na ₂ SiO ₃	120	80	30	70	-	38	81,4
3		1 г/л КОН + 6	60	70	45	55	-	42	82,1
4		г/л Na ₂ SiO ₃	30	20	32	68	-	27	88,4
5		2 г/л КОН + 6	30	20	12	85	13	24	84,6
6		г/л Na ₂ SiO ₃	60	100	38	57	5	46	92,1
7		2 г/л КОН +	45	30	10	75	5	28	91,9
8		12 г/л Na ₂ SiO ₃	60	60	10	65	25	45	85,6
9	А97	2 г/л КОН + 6	30	30	15	25	60	34	70,9
10		г/л Na ₂ SiO ₃							
11		2 г/л КОН +	25	25	12	20	62	33	80,1
		12 г/л Na ₂ SiO ₃	60	60	20	25	55	36	79,3

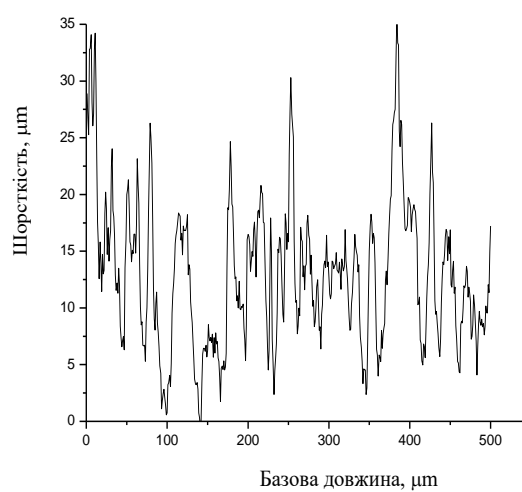
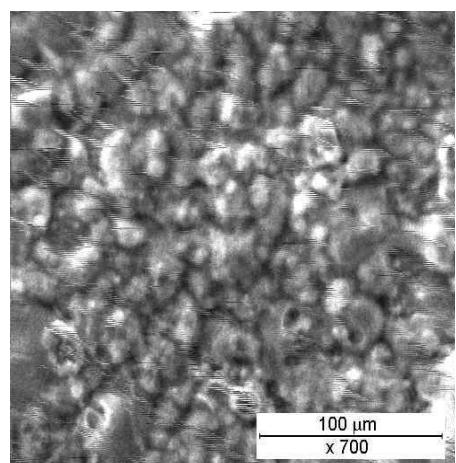
Примітка: R_z – шорсткість; α – коефіцієнт очищення.



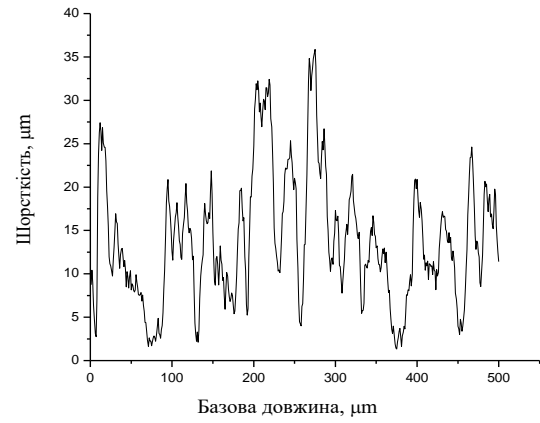
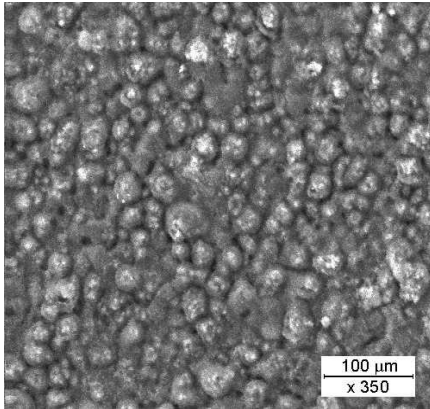
а – №2 + Pt



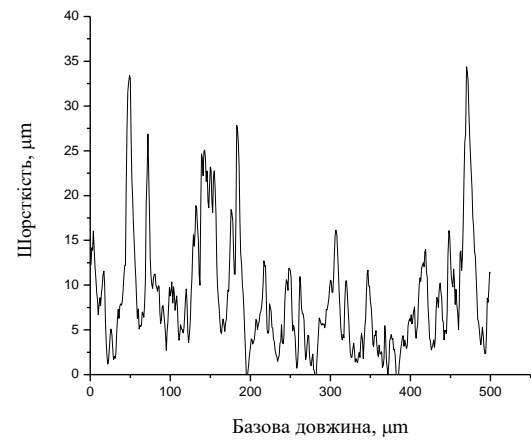
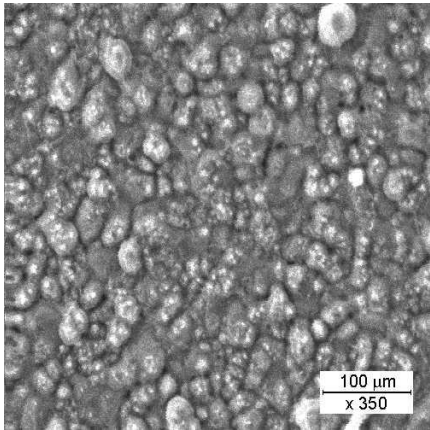
б – №4 + Pt



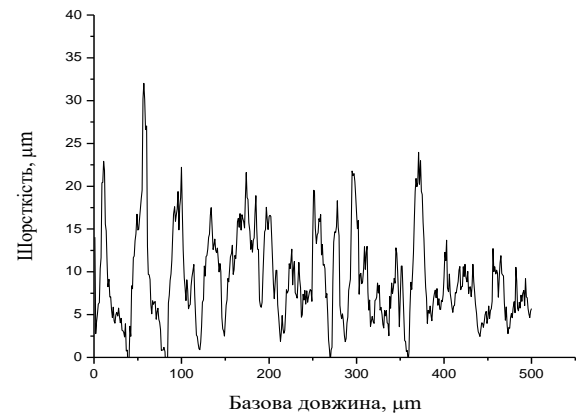
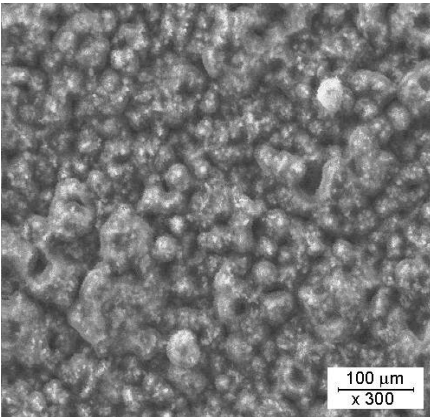
в – №6 + Pt



г – №7 + Pt



д – №9 + Pt



е – №11 + Pt

а – серія №2 в табл. 7.1; б – серія №4 в табл. 7.1;

в – серія №6 в табл. 7.1; г – серія №7 в табл. 7.1;

д – серія №9 в табл. 7.1; е – серія №11 в табл. 7.1

Рисунок 7.9 – Структура поверхні і шорсткість МДО-покриттів

Як було зазначено вище, раніше для створення Pt/Al₂O₃ каталізаторів використовувалося класичне анодування. Але воно не забезпечує необхідну розвиненість поверхні і хорошу адгезію з основою [240], на відміну від процесу МДО, який дозволяє усунути ці недоліки.

Для дослідження каталітичних властивостей МДО-покріттів використовувався газоаналізатор. [241].

Реперними точками при вивченні каталітичних властивостей покріттів служили 4 температури при яких вивчалися властивості: 150, 200, 250 і 300 °С. Отримані при цьому значення коефіцієнта очищення від оксидів азоту наведені в табл. 7.1 (для температури 200 °С) і на рис. 7.10.

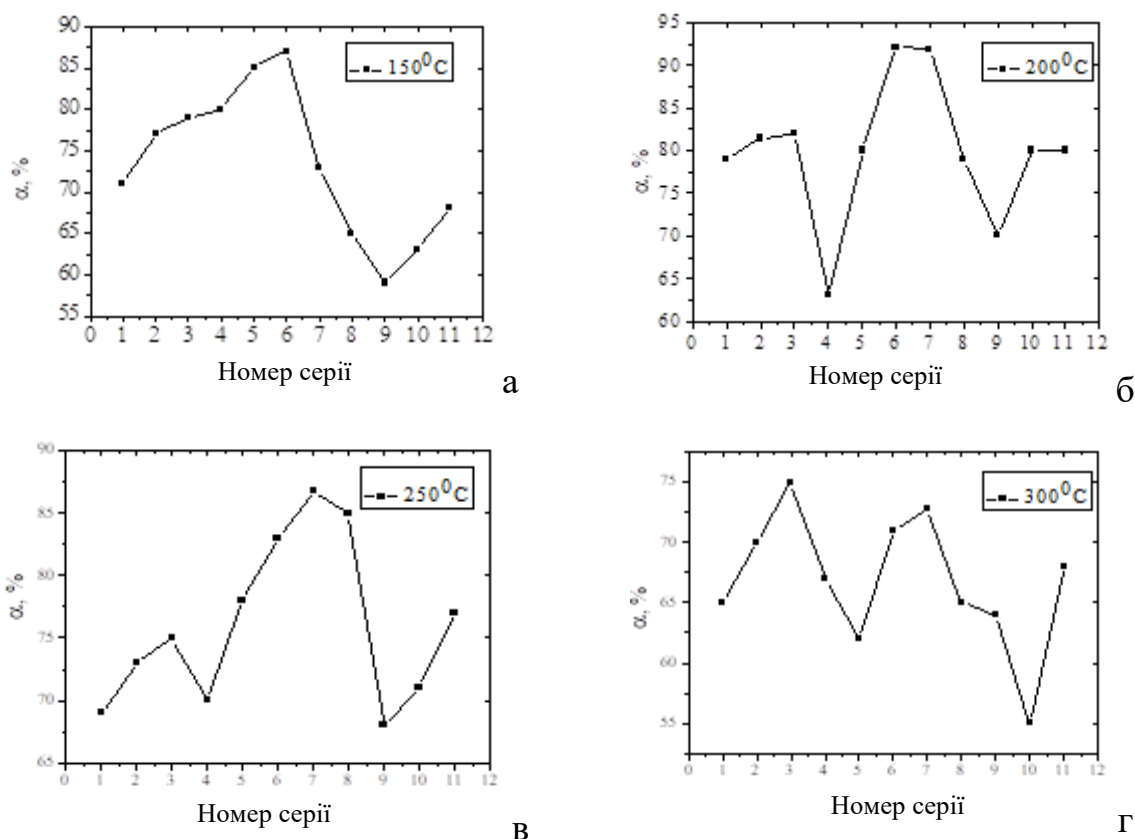
Як видно з отриманих результатів, є температурна залежність коефіцієнта очищення. При цьому може змінюватися в широких межах шляхом зміни режимів мікродугового оксидування.

Також слід зазначити, що практично для всіх серій МДО-покріттів, каталітичні властивості які наведені на рис. 7.10, існують температури при яких забезпечується коефіцієнт очищення $\alpha \geq 80$ %, що відповідає вимогам до існуючих в даний час каталізаторам.

При цьому, як видно з наведених рисунків, коефіцієнт очищення для різних зразків різний, як за абсолютною величиною, так і за температурною залежністю. Так, є зразки для яких коефіцієнт очищення при температурі 150 °С дорівнює близько 80 %, проте спостерігається його збільшення до 90% при зміні температури випробування від 150 до 250 °С.

Також слід зазначити виявлені закономірності. При низькій температурі 150 °С найбільш ефективними каталізаторами є системи Pt/Al₂O₃ на основі МДО-покріттів серій 1–6 на сплаві Д16. Особливістю фазово-структурного стану таких покріттів є практично 2-х фазний їх склад (γ -Al₂O₃ і α -Al₂O₃), де вміст α -Al₂O₃ фази досягає 40 %. Морфологія поверхні таких покріттів досить різноманітна без явно виражених закономірностей. Таким чином, при низькій температурі 150 °С найбільш ефективними МДО-покріттями є зразки

отриманими при малому вмісті рідкого скла (Na_2SiO_3) в електроліті. При цьому найбільші значення α близько 87 % досягається при використанні МДО покриттів, отриманих електролізом в електроліті, який містить 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 (серії 5 і 6).



а – 150 °C; б – 200 °C; в – 250 °C; г – 300 °C

Рисунок 7.10 – Залежність коефіцієнта очищення оксиду азоту при різних температурах процесу

При збільшенні температури випробувань до 200–250 °C найбільшу ефективність показують каталітичні системи на базі МДО-покриттів серій 6 і 7. Як впливає з рис. 7.9, особливістю таких покриттів є морфологія структурних утворень на поверхні. Як було вище зазначено, для таких покриттів характерно формування досить великих утворень (до 200 мкм) в планарній області зростання МДО-покриттів. При цьому досягається найбільше значення α до 92 %.

При максимальній температурі випробувань 300 °С ефективність очищення декілька знижується і не перевищує 75 %. При цьому знову ж найбільш високі значення отримані для систем на базі МДО-покриттів серій 1–3, отриманих в електроліті з відносно малим вмістом рідкого скла, що сприяє формуванню двофазного стану з γ - Al_2O_3 і α - Al_2O_3 фаз.

Таким чином, аналіз отриманих результатів показує, що застосування МДО-технології для створення каталізаторів типу $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ дозволяє забезпечити коефіцієнт очищення від оксидів азоту близько 80 %. При цьому є можливість відповідним підбором умов електролізу при отриманні покриттів певного фазово-структурного стану і особливостями морфології поверхні підвищити коефіцієнт очищення до 92 % (табл. 7.1 і рис. 7.10).

Результати роботи можуть бути використані при розробці та створенні каталізаторів системи «Pt–МДО-покриття», отриманих на алюмінієвих сплавах (табл. 7.1, рис. 7.11).

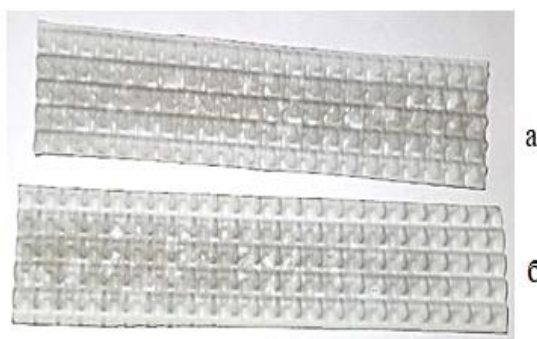


Рисунок 7.11 – Зразки фрагментів каталізаторів системи «Pt–МДО-покриття» на титановому (а) та алюмінієвому (б) сплавах

Для створення каталізаторів другого типу були використані МДО-покриття на титані. У роботі використовувалися зразки зі сплаву ВТ1-0. Покриття формувалися в електролітах п'яти типів (табл. 7.2), склад яких вибирався відповідно до результатів попередніх досліджень [242].

Таблиця 7.2 – Склади електролітів, які використовувалися для МДО-оброблення сплаву ВТ1-0.

№	Состав електроліту
1	2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂
2	2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂ + 1 г/л (NaPO ₃) _n
3	1,4 г/л KOH + 10 г/л NaAlO ₂
4	1,75 г/л KOH + 1 г/л Na ₂ SiO ₃ + 2 г/л NaAlO ₂
5	1,75 г/л KOH + 1 г/л Na ₂ SiO ₃ + 2,5 г/л NaAlO ₂

На сформовані МДО-покриття наносилася платина шляхом просочення зразків у 10 % розчині гексахлорплатінової кислоти HPtCl₆ та подальшого відновлення при температурі 350–500 °С. Час, необхідний для досягнення повної адсорбційної ємності дорівнював 1 хв. (температура сорбції 25 °С). У результаті, вміст платини у всіх типах каталізаторів було близько 0,01 грам.

Тривалість МДО-оброблення зразків варіювалась від 20 до 75 хв і забезпечувала товщину покриття від 60 до 80 мкм. При товщині менше 50 мкм покриття не задовольняло необхідним вимогам – низька адгезія, низька зносостійкість, слабка розвиненість рельєфу поверхні.

Морфологічні особливості поверхні покриттів наведено на рисунках 7.12 (а)–7.17 (а).

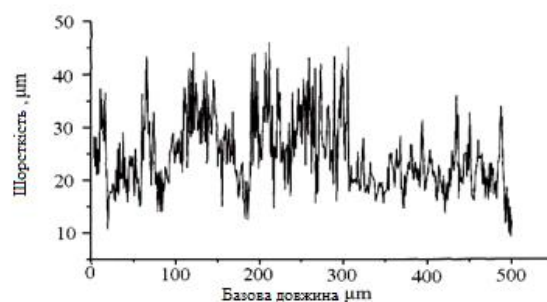
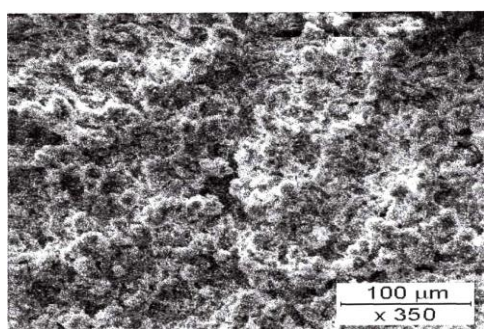
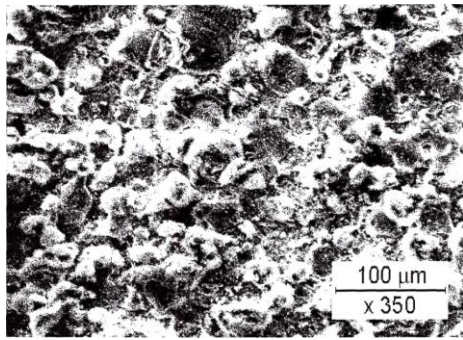
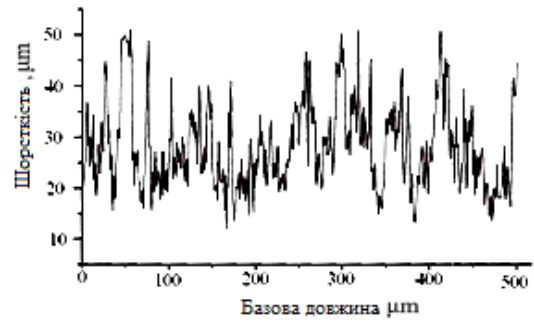


Рисунок 7.12 – Структура (а) і шерсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані (h = 100 мкм, електроліт № 1)

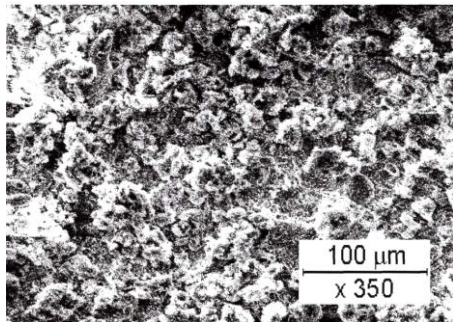


а

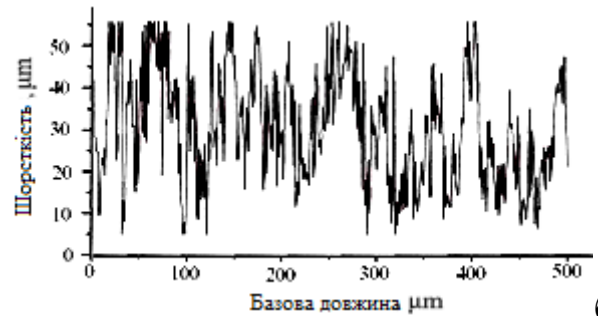


б

Рисунок 7.13 – Структура (а) і шорсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані ($h = 60$ мкм, електроліт № 1)

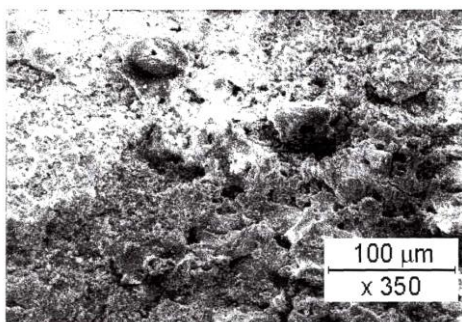


а

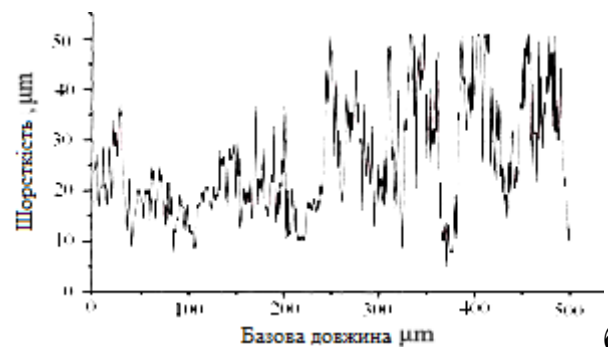


б

Рисунок 7.14 – Структура (а) і шорсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані ($h = 80$ мкм, електроліт № 2)



а



б

Рисунок 7.15 – Структура (а) і шорсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані ($h = 100$ мкм, електроліт № 3)

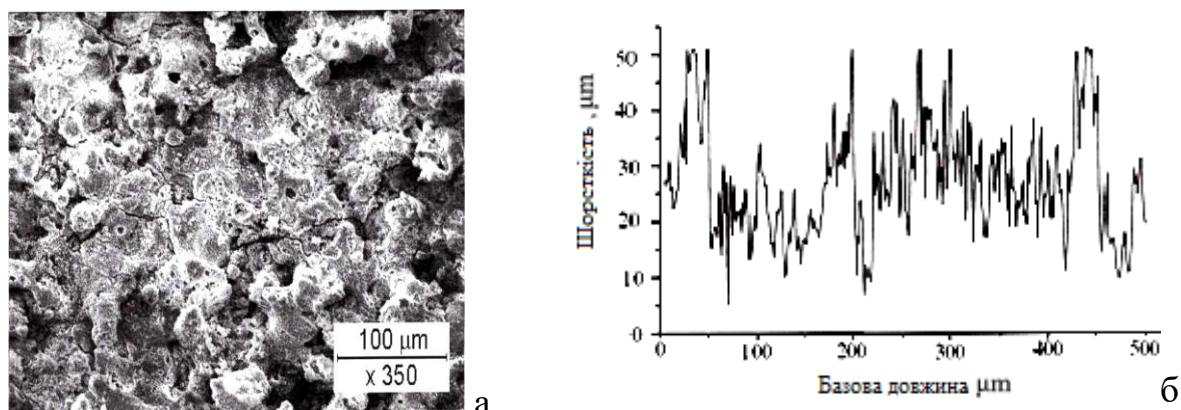


Рисунок 7.16 – Структура (а) і шорсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані ($h = 80$ мкм, електроліт № 4)

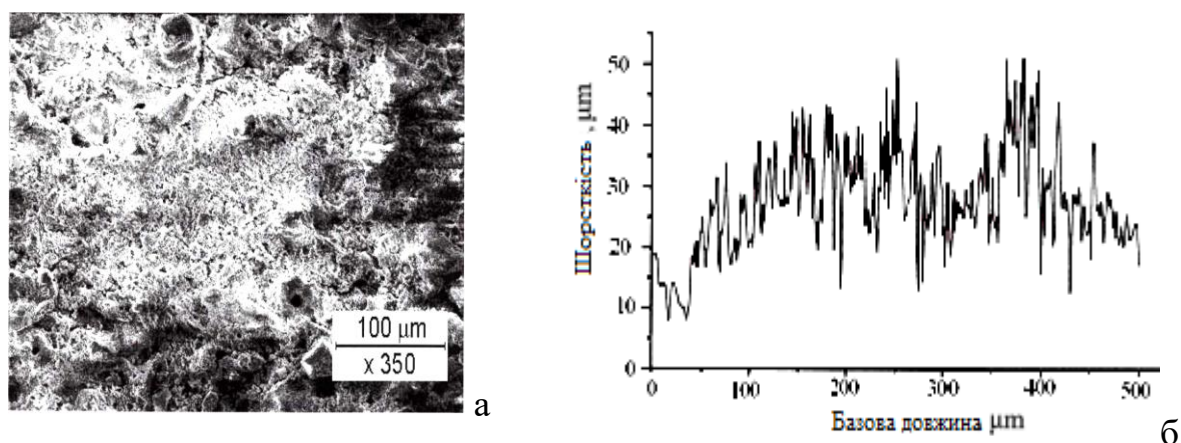


Рисунок 7.17 – Структура (а) і шорсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані ($h = 80$ мкм, електроліт № 5)

Як видно з наведених рисунків, усі покриття мають високу розвиненість поверхні, ступінь якої залежить від умов електролізу. Видно, що морфологія більшості МДО-покриттів подібна.

Важливою характеристикою МДО-покриттів є їх фазово-структурний стан. Рентгенівський фазовий аналіз показав, що покриття складаються з наступних фаз: TiO_2 (рутил), Al_2TiO_5 (титанат алюмінію) і TiO_2 (анатаз). Відзначимо, що анатаз є низькотемпературною модифікацією оксиду титану, а рутил – високотемпературною модифікацією, температура поліморфного перетворення дорівнює 500 °С.

На рис. 7.18 наведений типовий дифракційний спектр МДО-покриття, отриманого в електроліті серії 4 (1,75 г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2). Видно, що фази покриття є кристалічними, а найбільш інтенсивні дифракційні піки належать титанату алюмінію (Al_2TiO_5) і рутилу (TiO_2).

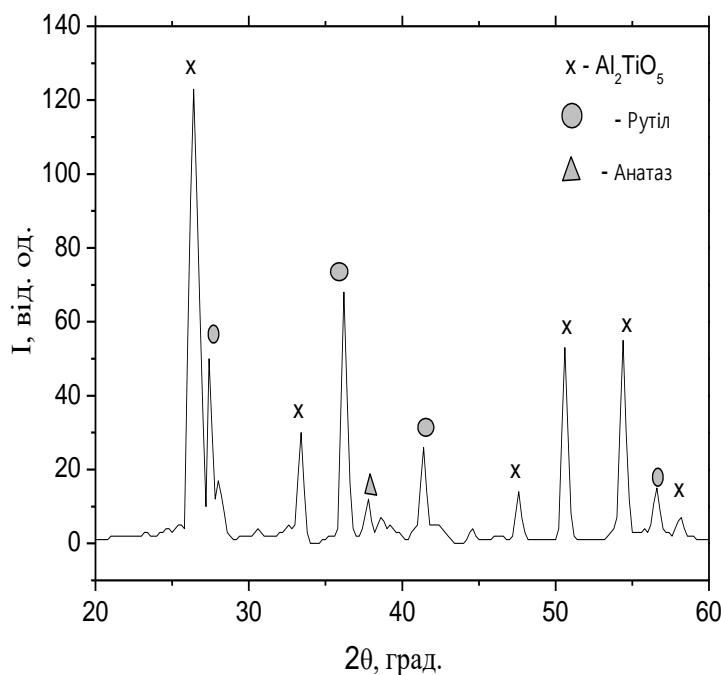


Рисунок 7.18 – Фрагмент дифракційного спектра МДО-покриття, отриманого в електроліті 4-го типу (1,75 г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2), (K_{α} -Cu випромінювання)

Визначений за даними рентгендифракційних досліджень об'ємний вміст фаз у покриттях, отриманих для різних умов електролізу, наведено в табл. 7.3. Видно, що для електроліту 1-го типу збільшення тривалості оксидування від 20 до 60 хв приводить до підвищення вмісту Al_2TiO_5 від 65 до 80 об. %. При цьому відношення вмісту титанату алюмінію ($C_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}$) до рутилу (C_{TiO_2}) збільшується від 2,2 до 5,3.

Електроліз в електролітах інших типів не приводить до вмісту титанату алюмінію більш 65 об. % (табл. 7.3).

Каталітичні здатності отриманих систем випробовувалися шляхом визначення коефіцієнта очищення від оксидів азоту. Отримані результати

коефіцієнтів очищення (α) для різних систем «Pt–МДО-покриття» наведено в таблиці 7.3.

Таблиця 7.3 – Умови електролізу, фазовий склад, шорсткість і каталітична здатність (коефіцієнт очищення α , %) системи «Pt–МДО-покриття», отриманих на сплаві ВТЗ-1 в різних електролітах

№ серії	Умови електролізу		h, мкм	Фазовий склад, об. %			$C_{Al_2TiO_5} / C_{TiO_2}$	R_z , мкм	α , %
	Тип електроліту	τ , хв		TiO ₂ (рутил)	Al ₂ TiO ₅	TiO ₂ (анатаз)			
1	2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂	60	100	15	80	5	5,3	17	82,1
2		45	80	20	70	10	3,5	20	82,3
3		20	60	30	65	5	2,2	15	92,8
4	2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂ + 1 г/л (NaPO ₃) _n	60	80	30	65	5	2,2	25	93,8
5	1,4 г/л KOH + 10 г/л NaAlO ₂	60	70	35	60	5	1,7	22	95
6	1,75 г/л KOH + 1 г/л Na ₂ SiO ₃ + 2 г/л NaAlO ₂	75	80	35	60	5	1,7	22	96,8
7	1,75 г/л KOH + 1 г/л Na ₂ SiO ₃ + 2,5 г/л NaAlO ₂	75	80	40	55	5	1,4	20	96,4

Аналіз результатів представлених у таблиці показує, що існує зв'язок між коефіцієнтом очищення і фазовим складом покриття. Так спостерігається залежність між коефіцієнтом очищення і співвідношенням між фазами титанату алюмінію та рутилу. Тільки при певному співвідношенні титанату алюмінію і рутилу забезпечується високий коефіцієнт очищення (більш 95 %). З таблиці видно, що для покриттів з високим коефіцієнтом очищення $C_{Al_2TiO_5} / C_{TiO_2}$ повинно бути близько до 1,7–1,5.

Також на ефективність очищення впливає і шорсткість (розвиненість)

поверхні МДО- покриття. Якщо зіставити отримані значення α з результатами досліджень шорсткості поверхні для різного типу покриттів (рис. 7.12–7.17), то видно, що найбільше значення α відповідають серіям 5, 6 і 7, МДО-покриття які були отримані в електролітах 3, 4 і 5 (рис. 7.15–7.17). Видно, що в таких покриттях у площині границі «робочий шар – електроліт» відбувається явно виражене утворення більших упорядкованих структур розміром 250–300 мкм (рис. 7.14, б – 7.17, б). Мабуть саме такі масштабні утворення забезпечують найбільшу ефективність протіканню каталітичних процесів. У той же час шорсткість поверхні МДО-покриттів з високою структурною неоднорідністю в площині границі «робочий шар – електроліт» і малими планарними розмірами впорядкованих утворень (50 мкм і менш, що добре видно на рис. 7.9, табл. 7.1) не забезпечують найбільшу ефективність каталітичним процесам.

Система «Pt–МДО-покриття» забезпечує високі каталітичні властивості – для всіх зразків (більш 82 %), що не уступає каталізаторам на основі платини та оксиду титану, створеними іншими способами. Якщо врахувати той факт, що для деяких систем «Pt–МДО-покриття» коефіцієнт очищення $\alpha > 95$ %, то це робить перспективним застосуванням технології МДО в створенні відбудовних каталізаторів.

7.4 Електроізоляційні властивості МДО-покриттів

Вивченню властивостей анодних оксидних покриттів присвячене досить багато робіт, дослідження ж діелектричних властивостей оксидних покриттів, сформованих методом мікродугового оксидування (МДО), дотепер малочисленні [243, 244].

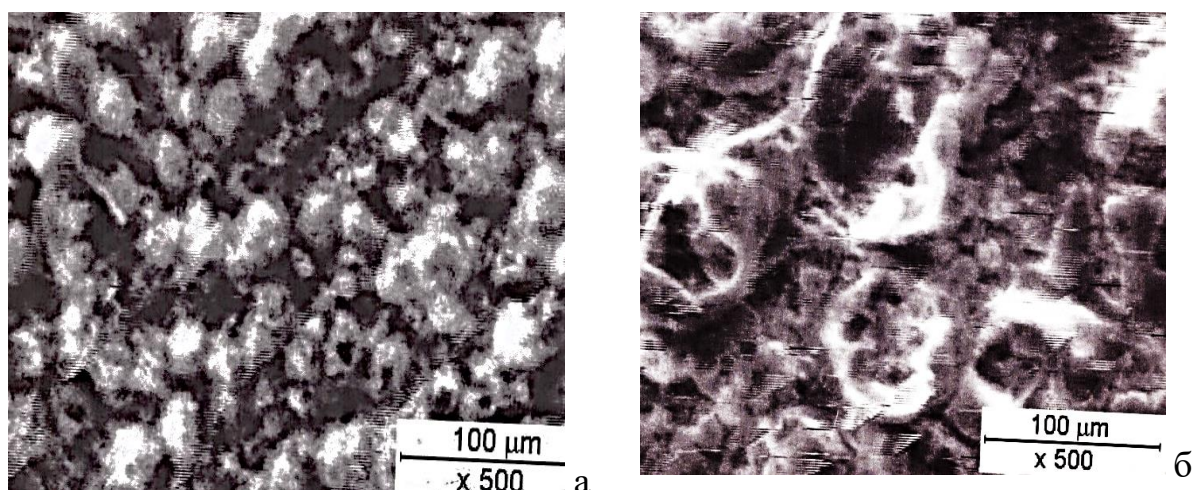
Основними характеристиками електроізоляційних властивостей є їх пробивна напруга, електрична міцність і величина електроопору.

Встановлено, що рентгеноаморфний стан МДО-покриттів дозволить досягти відносно високу електричну міцність ($E = 10$ В/мкм) при великій

швидкості формування таких покриттів. Це робить таку технологію найбільш перспективною для отримання покриттів з високою електричною ізоляцією.

У роботі досліджувалися покриття на сплавах Д16, АМг6, АЛ25. Процес окисдування проводився з використанням джерела живлення конденсаторного типу при густині струму 20 А / дм^2 при анодно-катодному режимі в лужно-силікатному електроліті і силікатному. Лужно-силікатний електроліт - водний розчин $1 \text{ г / л KOH} + 6 \text{ г / л Na}_2\text{SiO}_3$ (рідке скло, $\rho = 1,4 \text{ г / см}^3$). Силікатний електроліт - водний розчин рідкого скла (Na_2SiO_3) складом від 20 до 140 г / л.

Морфологія поверхні покриттів характеризується «пухирчастою» структурою (рис. 7.17), що свідчить про формування цих утворень, головним чином, за механізмом екзотермічного окислення алюмінію. Мабуть, центр утворень є канал розрядів. При збільшенні товщини покриттів оксид алюмінію вихлюпується з каналу розряду, кристалізується і тоді чітко видно границі цих «пухирчастих» утворень (рис. 7.17, б) і відкрита пористість. Можна очікувати значну структурну неоднорідність по товщині покриття, що має позначитися на твердості покриття і його діелектричних властивостях.



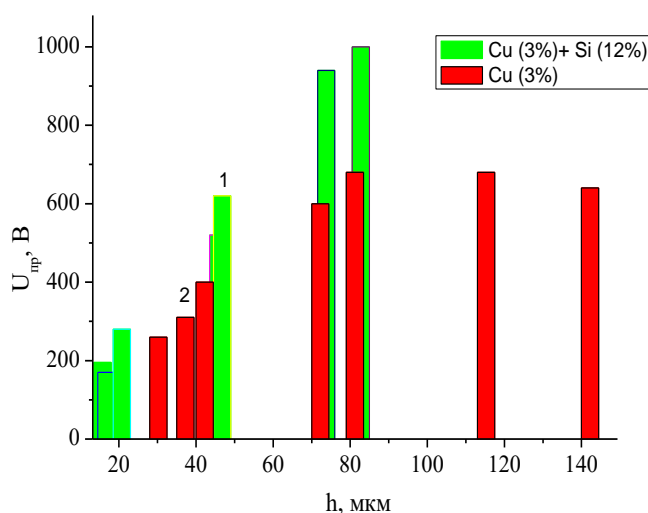
а – товщина покриття 50 мкм; б – товщина покриття 100 мкм

Рисунок 7.17 – Морфологія поверхні покриття на сплаві Д16
(електроліт - $1 \text{ г/л KOH} + 6 \text{ г/л Na}_2\text{SiO}_3$)

Морфологія зовнішньої поверхні мікродугового покриття залежить від режиму оксидування і визначається товщиною покриття, але вона залишається характерною для різних сплавів.

Рентгенівський фазовий аналіз покриттів, сформованих в лужно-силікатних електролітах показав, що покриття має кристалічну будову, основною фазою в покритті на сплаві Д16 є фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, на сплаві АМГ6 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, на сплаві АЛ25 – муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Пробивна напруга ($U_{\text{пр}}$) і електрична міцність ($E = U_{\text{пр}}/h$) для покриттів, сформованих в лужно-силікатному електроліті, залежно від товщини покриття наведені на рис. 7.18, 7.19. Характер змін $U_{\text{пр}}$ і E можна пояснити структурними особливостями покриттів: пористістю, фазовим складом і їх розподілом по товщині покриття. Ці фактори призводять до збільшення в покритті неоднорідності електричного поля. В результаті на локальних ділянках покриття зростає напруженість електричного поля і пробой настає при більш низькій напрузі.

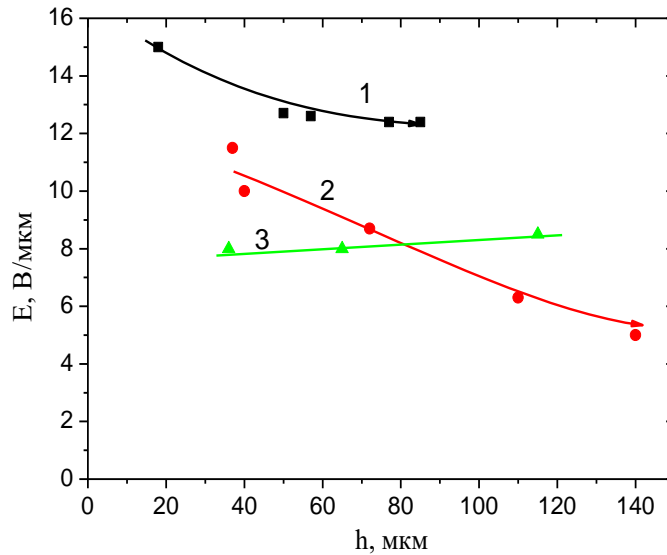


1 – сплав АЛ25;

2 – сплав Д16

Рисунок 7.18 – Залежність пробивної напруги від товщини покриття (електроліт – 1 г/л КОН+6 г/л Na_2SiO_3)

Зменшення E зі зростанням товщини покриття, тобто електричне знеміцнення (див. рис. 7.19), пов'язують зі збільшенням середньої довжини пробігу електронів при збільшенні товщини діелектрика.



1 – АЛ25, 2 – Д16, 3 – АМГ6

Рисунок 7.19 – Електрична міцність МДО-покриттів на сплавах

Проведене дослідження показало, що електрична міцність оксидних покриттів визначається структурним станом покриття. Найбільша електрична міцність (максимальна напруга пробою) спостерігається в покритті на сплаві АЛ25. Підвищений вміст кремнію, можливо, сприяє кращому сплавленню структурних складових в процесі МДО. Однофазні покриттів на сплаві АМГ6 забезпечує стабільність E для різної товщини. Гетерофазність покриттів на сплаві Д16 викликає зниження електричної міцності.

Розроблені режими формування МДО-покриттів показали високі функціональні властивості при їх використанні як ізоляційних при виготовленні каркасів котушок індуктивності (рис. 7.20), підігрівачів приладів у літакобудуванні (рис. 7.21).



Рисунок 7.20 – Деталі каркасу котушки індуктивності



Рисунок 7.21 – Корпус підігрівача приладу

Таким чином, результати досліджень показали, що покриття сформовані МДО-методом можна з успіхом використовувати як низьковольтні ізоляційні матеріали.

7.5 Трибологічні властивості МДО-покриттів

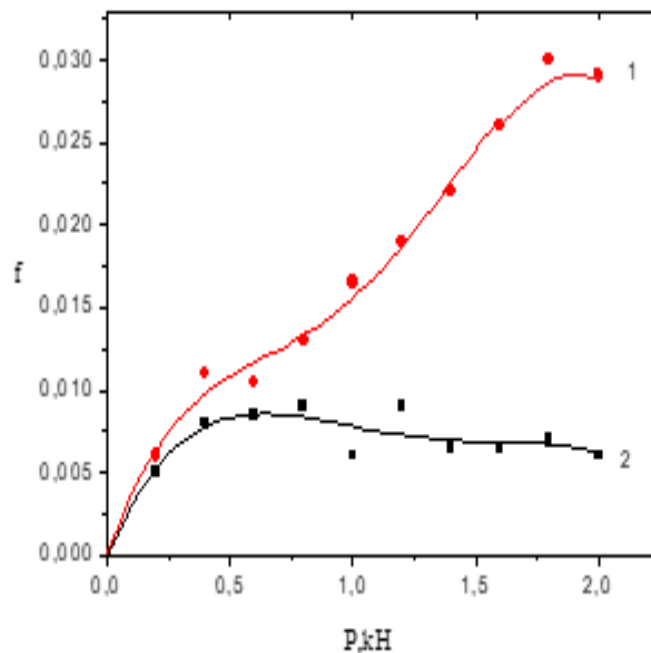
Для підвищення функціональних характеристик поверхні тертя використовуються різні технології поверхневого зміцнення шляхом формування покриттів різних типів.

За своїми характеристиками сплав АЛ9 є найбільш перспективним з ливарних сплавів для використання в парах тертя. Тому важливою характеристикою МДО-покриттів на сплаві АЛ9 є його антифрикційні властивості. Тому були досліджені антифрикційні властивості покриттів з найбільш високою твердістю (одержаних в електроліті 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 при тривалості електролізу 180 хв) на сплаві АЛ9 при терті у парі з дизельним чавуном СЧ20. Фазовий склад МДО-покриття: 14 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 34 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 52 % муліту, твердість ~ 14000 МПа.

Випробування проводилися на машині тертя СМЦ-2 за схемою диск-колодка. Результати вимірювання коефіцієнту тертя при різних навантаженнях наведені на рис. 7.22.

Як бачимо з отриманих результатів (рис. 7.22) при відсутності МДО-покриття на сплаві (крива 1) зі збільшенням навантаження відбувається

безперервне збільшення коефіцієнта тертя. Це пов'язано з налипанням пластичного матеріалу сплаву на основі алюмінію. Наявність на поверхні МДО-покриття (з твердістю 14000 МПа) призводить до зміни виду кривої на залежності коефіцієнта тертя від навантаження. У всьому діапазоні навантаження коефіцієнт тертя практично постійний і дорівнює 0,007 (рис. 7.22, крива 2).

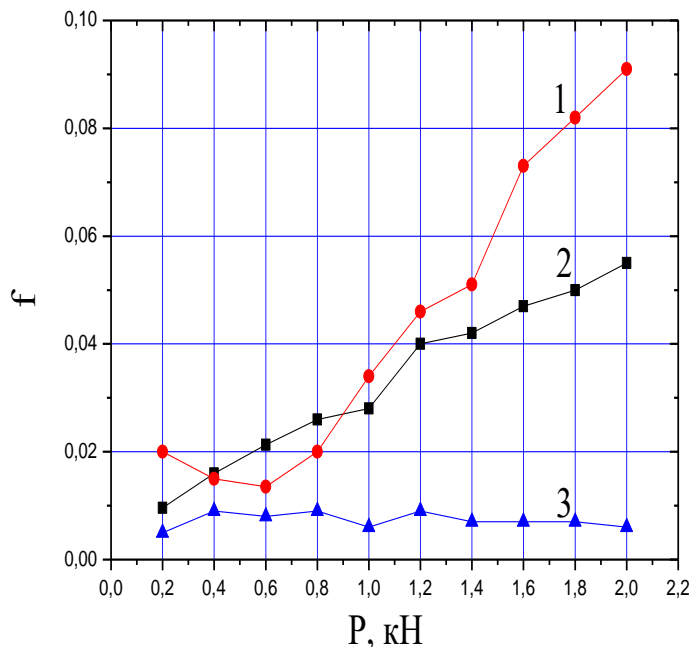


1 – чавун СЧ20 – сплав АЛ9; 2 – чавун СЧ20 – сплав АЛ9 з МДО-покриттям
Рисунок 7.22– Залежність коефіцієнту тертя від навантаження

Таким чином, наявність МДО-покриття зі складом 14 % α - Al_2O_3 , 34 % γ - Al_2O_3 , 52 % муліту суттєво знижує коефіцієнт тертя.

Важливим для розуміння наукових основ структурної інженерії є зіставлення отриманих результатів з аналогічними дослідженнями для МДО-покриттів іншого фазового складу. Для порівняння було використано МДО-покриття з твердістю 15000 МПа, складу 63% α - Al_2O_3 , 36% γ - Al_2O_3 , і складу 19 % γ - Al_2O_3 і 81% муліту, сформований на сплаві Д16. У цьому випадку як базове покриття було використано покриття з хрому, що використовується в промисловості. На рис. 7.23 в порівнянні наведені результати випробувань

хромових покриттів (що осаджені гальванічним методом) і покриттів, сформованих методом мікродугового оксидування, контр-тілом виступав чавун СЧ20.



1 – чавун СЧ20 – хромове покриття; 2 – чавун СЧ20 – МДО-покриття складу 63% α - Al_2O_3 , 36% γ - Al_2O_3 ; 3 – чавун СЧ20 – МДО-покриття складу 19 % γ - Al_2O_3 , 81 % муліт

Рисунок 7.23 – Залежність коефіцієнту тертя від навантаження

Видно, що використання МДО-покриттів, що складається в основному з α - Al_2O_3 призводить до відносно низьких значень коефіцієнта тертя тільки при досягненні великих навантажень (порівняємо графіки залежностей 1 і 2).

За абсолютними значеннями результати випробувань пар тертя: «чавун СЧ20 – хромове покриття» і «чавун СЧ20 – МДО-покриття складу 63 % α - Al_2O_3 , 36 % γ - Al_2O_3 » показують значно більший коефіцієнт тертя, ніж покриття складу 14 % α - Al_2O_3 , 34 % γ - Al_2O_3 , 52 % муліту (див. рис. 7.22). Певно, причиною цього є найгірша приробативаємість пари тертя при наявності високоміцної α - Al_2O_3 фази в покритті.

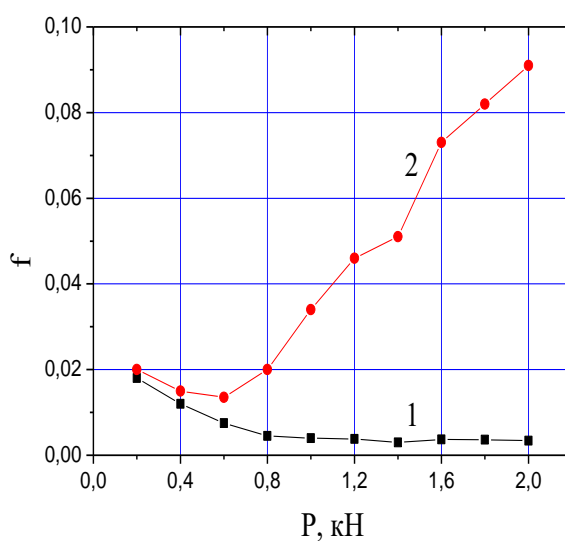
У зв'язку з цим були проведені випробування МДО-покриттів з великим вмістом муліту: складу 19 % γ - Al_2O_3 і 81 % муліту (залежність 3 на рис. 7.23).

Видно, що в цьому випадку коефіцієнт тертя залишається низьким у всьому інтервалі навантажень і таким чином збільшення відносного вмісту мулітної фази сприяє зменшенню коефіцієнта тертя і такі покриття можуть бути рекомендовані для використання як елемента пари тертя і елементів пар тертя циліндропоршневої групи.

Якісний аналіз ділянок тертя показує, що оксидні покриття з мулітною складовою практично не зношують пов'язану з ними поверхню пар тертя в діапазоні питомих контактних навантажень до 200 МПа.

Як впливає з результатів досліджень, проведених в розділі 3 дисертації, також великий вміст муліту формується в покриттях на титанових сплавах при електролізе в електроліті 1,75 г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2 . Трибологічні характеристики для такого покриття також оцінювалися за величиною коефіцієнта тертя при ступінчастому навантаженні в діапазоні навантажень 0,2–2 кН. Покриття наносилися на колодки і оброблялися шліфуванням до шорсткості, відповідної 7–8 класу чистоти поверхні. Контролем служив диск діаметром 50 мм з сірого чавуну. Випробування проводили при швидкості обертання диска 500 об/хв, змащування здійснювалося по методу занурення. Результати випробувань наведені і на рис 7.24.

Аналіз отриманих результатів свідчить про високий рівень антифрикційних властивостей оксидного покриття (рис. 7.24, крива 1). У всьому діапазоні навантажень коефіцієнт тертя нижче, ніж коефіцієнт тертя хромового покриття (рис. 7.24, крива 2), при збільшенні навантаження відмінність істотно зростає.



1 – оксидне покриття складу 52% муліту, 43% титанату алюмінію, 8% рутилу; 2 – хромове покриття

Рисунок 7.24 – Залежність коефіцієнта тертя від навантаження для сплаву ВТЗ-1

Аналіз отриманих результатів свідчить про високий рівень антифрикційних властивостей оксидного покриття (рис. 7.24, крива 1). У всьому діапазоні навантажень коефіцієнт тертя нижче, ніж коефіцієнт тертя хромового покриття (рис. 7.24, крива 2), при збільшенні навантаження відмінність істотно зростає.

7.6 Практичне застосування покриттів (перспективи і реалізація)

Досліджені в роботі закономірності фазо-і структуроутворення та властивостей отриманих МДО-покриттів дозволяють рекомендувати умови обробки виробів машинобудування з різних типів Al, Mg та Ti сплавів з метою підвищення їх службових властивостей (рис. 7.25). Так, МДО-обробка деталей водяних насосів зі сплаву АК4-1 (рис. 7.26) двигунів типу ЗТД, 5ТДФ, і 6ТД з закритими високотемпературними системами охолодження суттєво підвищило експлуатаційні характеристики, збільшило ресурс роботи в 1,7-2,1 рази, та за рахунок цього дозволило отримати економічний ефект у сумі понад 350 тис. грн. Розроблена технологія МДО-обробки застосована у виробництві

калібраторів (рис. 7.27) для виготовлення поліпропіленових труб різного діаметру, робочих елементів подрібнювачів для пластмаси (рис. 7.28), деталей грануляторів виготовлених зі сплаву Д16, завдяки чому вдалося забезпечити твердість та зносостійкість робочої поверхні в 1,5-2 рази вище ніж у термооброблених сталевих сплавах, та збільшити ресурс роботи в 3,5-4 рази.



Рисунок 7.25 – Деталі з мікродуговим покриттям

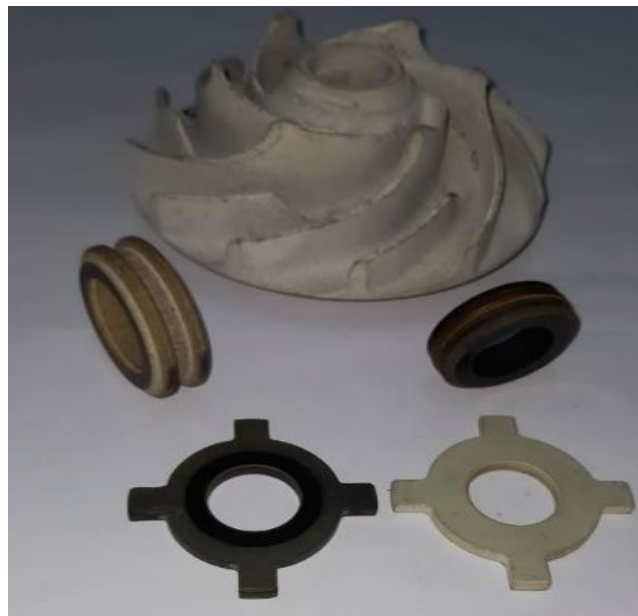


Рисунок 7.26 – Деталі водяного насосу



Рисунок 7.27 – Калібратори для виготовлення поліпропіленових труб

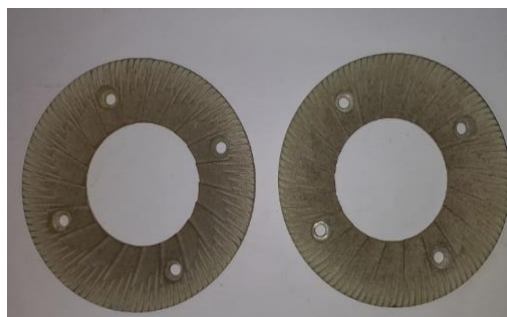


Рисунок 7.28 – Подрібнювачі для пластмас

Висновки до розділу 7:

1. Виявлена тенденція зниження корозійної стійкості на алюмінієвих сплавах у разі формування гетерофазної структури ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), що приводить до виникнення неоднорідностей між зернами різних фаз.
2. Встановлено, що захисні властивості покриття на магнієвих сплавах залежать від фазового складу. Наявність в покритті шпінелі MgAl_2O_4 поряд з MgO збільшує захисні властивості покриття.
3. Встановлено, що використання МДО-технології дозволяє створювати носії гетерогенних каталізаторів на основі оксидів алюмінію та титану. За результатами роботи коефіцієнт очищення від оксидів азоту складає $> 90\%$;

4. Встановлена залежність пробивної напруги і електричної міцності від товщини покриття, що можна використовувати у розрахунку часу та параметрів обробки для досягнення необхідних діелектричних властивостей при створенні ізоляційних покриттів.

5. Оцінені трибологічні характеристики покриттів за величиною коефіцієнта тертя. Оксидні покриття мають високий рівень антифрикційних властивостей у всьому діапазоні навантажень, та превосходять за результатами випробувань хромові покриття.

6. Досліджені в роботі закономірності фазо-і структуроутворення та властивостей отриманих МДО-покриттів дозволяють рекомендувати умови обробки виробів машинобудування з різних типів Al, Mg та Ti сплавів з метою підвищення їх службових властивостей.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі були розроблені науково-технічно-логічні основи формування багатофункціональних покриттів методом мікродугового оксидування на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах.

Основними науковими і практичними результатами є такі:

1. Розроблена технологія формування керамікоподібних оксидних покриттів на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах в лужно-силікатному електроліті. Дана технологія дозволяє отримувати в анодно-катодному режимі покриття товщиною 250 – 300 мкм, які мають високу адгезію до основи.

2. Встановлено кінетику роста покриття та механізм фазоутворення в процесі оксидування при різних умовах електролізу. Кінетика роста товщини підлягає лінійній залежності; фазоутворення починається з електрохімічного окислення і появи γ - Al_2O_3 , MgO та TiO_2 фаз відповідно на Al , Mg , Ti – сплавах з подальшим протіканням поліморфних і термохімічних перетворень.

3. Запропоновано механізм поліморфного перетворення γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 . Аналізом фазового складу і структурних характеристик фаз встановлено механізм перетворення, який пов'язан зі стабілізацією і дестабілізацією фази γ - Al_2O_3 . Запропонована модель $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення, яка заснована на упорядкуванні катіонів підрешітки в октаедричних і тетраедричних міжвузлях. Для досягнення високої твердості слід вибирати ті легуючі елементи, які впливають на дестабілізацію γ - Al_2O_3 , що забезпечує утворення фази α - Al_2O_3 (корунд). У зв'язку з цим виявлено, що катіони Cu^{2+} сприяють дестабілізації фази γ - Al_2O_3 , а катіони Zn^{2+} і V^{5+} призводять до стабілізації фази γ - Al_2O_3 при утриманні 3 %.

4. Оптимізовані умови електролізу магнієвих сплавів, які забезпечили суттєве підвищення захисних властивостей та твердості.

Наявність в покритті шпінелі $MgAl_2O_4$ поряд з MgO збільшує захисні властивості за рахунок збільшення питомого обсягу покриття.

5. Оптимізовані умови електролізу титанових сплавів з метою формування покриттів з високою твердістю. Формування покриття, яке містить титанат алюмінію Al_2TiO_5 і муліт $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ забезпечує високу твердість (12000 МПа), що дозволяє знизити коефіцієнт сухого тертя до $f = 0,01$.

6. Встановлені технологічні параметри МДО-процесу, які суттєво впливають на кінетику формування товщини, на фазово-структурний стан та властивості покриттів. Такими параметрами є: склад електроліту, густина струму, тривалість обробки і хімічний склад оброблюваного матеріалу.

7. Результати роботи можуть бути використані при розробці та створенні каталізаторів системи «Pt–МДО-покриття» на титанових та алюмінієвих сплавах. Велика розвиненість поверхні покриттів і фазовий склад ($\gamma-Al_2O_3$ чи TiO_2) є ефективним носієм для активного компонента. За результатами роботи коефіцієнт очищення від оксидів азоту складає $> 90\%$.

8. Встановлена кореляція між фазово-структурним складом покриттів і властивостями (твердість, корозійна стійкість, антифрикційність, пористість, електричні властивості) різних сплавів при різних умовах електролізу. Це дозволяє отримати покриття з заданими властивостями.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Cheng Y., Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson^c G.E. Plasma electrolytic oxidation and corrosion protection of zircaloy-4. *Surface and coatings technology*. 2012. Vol. 206. Iss. 14. P. 3230–3239.
2. А. С. 964026 СССР (С25D 9/26) Электролит для нанесения керамических покрытий на сплавы алюминия / Л. А. Снежко, В. И. Черненко (СССР); опубл. в Бюл. № 37, 1982..
3. Chen J., Wang Z., Lu S. Effects of electric parameters on microstructure and properties of MAO coating fabricated on ZK60 Mg alloy in dual electrolyte. *Rare metals*. 2012. Vol. 31. Iss. 2. P. 172c177.
4. Krysmann W., Kurze P., Dittrich K.-H., Schneider H.G. Process Characteristic and Parameters of Anodic Oxidation by Spark Discharge (ANOF)//Cristal Res. and Technol. 1984. –V.19. – № 7. – P. 973–079.
5. Cui S.H., Han J.M., Du Y.P., Li W. Corrosion resistance and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites. *Surface and coatings technology*. 2007. Vol. 201. Iss. 9–11. P. 5306–5309.
6. Саакян Л. С., Эпельфельд А. В., Ефремов А. П. Развитие представлений Г. В. Акимова о поверхностной оксидной пленке и ее влиянии на коррозионно механическое поведение алюминиевых сплавов. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 2. с. 186 - 191.
7. Günterschulze A., Betz A., Elektrolyt-Kondensatoren. Ihre Entwicklung, wissenschaftliche Grundlage, Herstellung, Messung und Verwendung (Krayn, Berlin, 1937.
8. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. Л. : Наука, 1990. 200 с.
9. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л. : Химия, 1991. 128 с.

10. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Борисов А.М., Крит Б.Л. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М. : ЭКОМЕТ, 2005. 368с.
11. Нечаев Г.Г. Модель микрозарядов в процессе микродугового оксидирования. *Вестник Саратовского государственного технического университета*. 2013. № 1 (69). С.107-112
12. Харитонов Д.Ю., Гуцевич Е.И. О механизме импульсного электролитно-искрового оксидирования Al в концентрированной H₂SO₄. М. : ЦНИИ информ. и техн.-экон. исслед. по атом. науке и технике, 1988. 17 с. (Препринт / Атоминформ: № 4705/13
13. Пономарев И.С., Кривоносова Е.А. Особенности процесса микродугового оксидирования алюминиевых сплавов при работе с типовыми промышленными источниками питания. *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 6. С. 135.
14. Clyne T.W., Troughton S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International materials reviews*. 2019. Vol. 64. Iss. 3. P. 127–162.
15. Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Лебедева Н.А., Магурова Ю.В. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом. *Защита металлов*. 2006. Т. 42. № 2. С. 173–184.
16. Суминов И.В. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентильных металлов. *Известия АН. Серия Физическая*. 2000. Т. 64. № 4. С. 763–766.
17. Эпельфельд А.В. Людин В.Б., Дунькин О.Н., Невская О.С. Характер разряда в системе металл–оксид–электролит при микродуговом оксидировании на переменном токе//*Известия АН. Серия Физическая*, 2000. Т. 64. –№4. –С.759–762.

18. Curran J.A., Clyne T.W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surface and coatings technology*. 2005. Vol. 199. Iss. 2–3. P. 168–176.
19. Ono S., Moronuki S., Mori Y., Koshi A., Liao J., Asoh H. Effect of electrolyte concentration on the structure and corrosion resistance of anodic films formed on magnesium through plasma electrolytic oxidation. *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 240. P. 415–423.
20. Голенкова А.А., Михеев А.Е., Ивасев С.С. Состав защитных покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования на алюминиевых сплавах. *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф.Решетнева*, СибГАУ. Красноярск, 2003. Вып. 4. С. 219–223.
21. Friedemann A.E.R., Gesing T.M., Plagemann P. Electrochemical rutile and anatase formation on PEO surfaces. *Surface and coatings technology*. 2017. Vol. 315. P. 139–149.
22. Ao N., Liu D.X., Wang S.X., Zhao Q., Zhang X., Zhang M. Microstructure and tribological behavior of a TiO₂/hBN composite ceramic coating formed via micro-arc oxidation of Ti-6Al-4V alloy. *Journal of materials science & technology*. 2016. Vol. 32. Iss. 10. P. 1071–1076.
23. Гордиенко П.С., Гнедников С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 186 с.
24. Гордиенко П.С., Буланова С.Б., Хрисанфова О.А., Вострикова Н.Г. Исследование газопроницаемости титана VT1-0 с МДО-покрытиями//Электронная обработка материалов, 1991. – № 3. – С.35 – 39.
25. Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*. 2006. Vol. 54. Iss. 7. P. 1985–1993.
26. Yu X.-W., Chen L., Qin H.-L., Wu M.-Y., Yan Z.-C. Formation process of in situ oxide coatings with high porosity using onestep plasma electrolytic oxidation. *Applied surface science*. 2016. Vol. 366. P. 432–438.

27. Zhang X., Aliasghari S., Nemcova A., Burnett T.L., Kubena I., Smid M., Thompson G.E., Skeldon P., Withers P.J. X-ray computed tomographic investigation of the porosity and morphology of plasma electrolytic oxidation coatings. *ACS Applied materials & interfaces*. 2016. Vol. 8(13). P. 8801–8810.
28. Laleh M., Kargar F., Sabour R.A. Formation of a compact oxide layer on AZ91D magnesium alloy by microarc oxidation via addition of cerium chloride into the MAO electrolyte. *Journal of coatings technology and research*. 2011. Vol. 8. Iss. 6. P. 765–771.
29. Shen M.J., Wang X.J., Zhang M.F. High-compactness coating grown by plasma electrolytic oxidation on AZ31 magnesium alloy in the solution of silicateborax. *Applied surface science*. 2012. Vol. 259. P. 362–366.
30. Zhang W., Tian B., Du K.Q., Zhang H.X., Wang F.H. Preparation and corrosion performance of PEO coating with low porosity on magnesium alloy AZ91D in acidic KF system. *International journal of electrochemical science*. 2011. Vol. 6. Iss. 11. P. 5228–5248.
31. Zhu L., Guo Z., Zhang Y., Li Z., Sui M. A mechanism for the growth of a plasma electrolytic oxide coating on Al. *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 208. P. 296–303.
32. Ikonopisov S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films, *Electrochimica Acta*. 1977. Vol. 22. Iss. 10. P. 1077–1082.
33. Momida H., Hamada T., Takagi Y., Yamamoto T., Uda T., Ohno T. Theoretical study on dielectric response of amorphous alumina. *Physical review B*. 2006. Vol. 73. Iss. 5. P. 054108-01–054108-10.
34. Малышев В.Н. Особенности формирования покрытий методом анодно-катодного оксидирования. *Защита металлов*. 1996. Т. 32. № 6. С. 662–667.
35. Ерохин А.Л., Любимов В.В., Ашитков Р.В. Модель формирования оксидных покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании алюминия в растворах силикатов. *Физика и химия обработки материалов*. – 1996. № 5. С. 39–44.

36. Саакян Л.С., Ефремов А. П., Эпельфельд А.В. Развитие представлений Г.В. Акимова о поверхностной оксидной пленке и ее влиянии на коррозионно-механическое поведение алюминиевых сплавов. *Защита металлов*. 2002. Т. 38. № 2. С. 186–191.
37. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов : в 2 т. / под общей редакцией И. В. Суминова ; МАТИ - Российский государственный технологический университет им. К. Э. Циолковского. М. : Техносфера, 2011. Т. 2. 511 с.
38. Черненко В.И., Снежко Л.А., Чернова С.Е. Электролиты для формовки керамических. Получение покрытий анодно-искровым электроли покрытий на алюминии в режиме искрового разряда//*Защита металлов*. –Т.18. –№3. 1982. – С.454–458.
39. Михеев А.Е., Трушкина Т.В., Гирн А.В., Раводина Д.В., Ивасев С.С. Химические процессы при микродуговом оксидировании. *Вестник СибГАУ*. 2013. № 2(48). С. 212–215.
40. Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Leyland A., Pilkington A., Mathews A. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003. Vol. 36. Iss. 17. P. 2110–2120.
41. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Kuryavyi V.G. Electrolytic-plasma oxidation in borate electrolytes. *Protection of Metals*. 2006. Vol. 42. № 1. P. 55–59.
42. Nie X., Meletis E.I., Jiang J.C., Leyland A., Yerokhin A.L., Mathews A. Abrasive wearproprties and properties and analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis.*Surface and coatings technology*. 2002. Vol. 149. Iss. 2–3. P. 245–251.
43. Gu W.-C., Lv G.-H., Chen H., Chen G.-L., Feng W.-R., Zhang G.-L., Yang S.-Z. Investigation of morphology and composition of plasma electrolytic oxidation coatings in systems of Na₂SiO₃–NaOH and (NaPO₃)₆–NaOH. *Journal of materials processing technology*. 2007. Vol. 182. Iss. 1–3. P. 28–33.
44. Khan R.H.U., Yerokhin A.L., Pilkington T., Leyland A., Mathews A.:

Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coatings on Al alloy produced by pulsed unipolar current. *Surface and coatings technology*. 2005. Vol. 200. Iss. 5–6. P. 1580–1586.

45. Jaspard-Mecuson F., Czerwiec T., Henrion G., Belmonte T., Dujardin L., Viola A., Beauvir J. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current in the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. *Surface and coatings technology*. 2007. Vol. 201. Iss. 21. P. 8677–8682.

46. Gu W., Lv G., Chen H., Chen G., Feng W., Yang S. Ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy. *Materials science and engineering: A*. 2007, Vol. 447. Iss. 1–2. P. 158–162.

47. Khokhryakov Ye.V., Butyagin P.I., Mamaev A.I. Formation of dispersed particles during plasma oxidation. *Journal of materials science*. 2005. Vol. 40. Iss. 11. P. 3007–3008.

48. Wei C. B., Tian X. B., Yang S. Q., Wang X. B., Fu R. K. Y., Chu P. K. Anode current effects in plasma electrolytic oxidation. *Surface and coatings technology*., 2007. Vol. 201. Iss. 9–11. P. 5021–5024.

49. Снежко Л.А., Папанова И.И., Тихая Л.С., Черненко В.И. Рост оксида алюминия в растворах силиката натрия в области предпробойных напряжений//Защита металлов, 1990. – Т.26. – № 6. – С. 998–1002.

50. Gu W.-C., Lv G.-H., Chen H., Chen G.-L., Feng W.-R., Zhang Gu.-L., Yang S.-Z. Preparation of ceramic coatings on inner surface of steel tubes using a combined technique of hot-dipping and plasma electrolytic oxidation. *Journal of alloys and compounds*. 2007. Vol. 430. Iss. 1–2. P. 308–312.

51. Gu W., Shen D., Wang Y., Chen G., Feng W., Zhang G., Fan S., Liu C., Yang S. Deposition of duplex Al₂O₃/aluminum coatings on steel using a combined technique of arc spraying and plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 252. Iss. 8. P. 2927–2932.

52. Jin F., Chu P.K., Tong H., Zhao J. Effect of electrolyte concentration on the tribological performance of MAO coatings on aluminum alloys. *Applied Surface*

Science. 2006. Vol. 253(2). P. 863–868.

53. Wang L., Nie X. Silicon effects on formation of EPO oxide coatings on aluminum alloys. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 494. Iss. 1–2. P. 211–218.

54. Елкин Ф.М. Актуальные проблемы металловедения, производства и применения магниевых сплавов. *Технология легких сплавов*. 2007. № 1. С. 5–18.

55. Chen L., Gu Y., Liu L., Liu S., Hou B., Liu Q., Ding H. Effect of ultrasonic cold forging technology as the pretreatment on the corrosion resistance of MAO Ca/P coating on AZ31B Mg alloy. *Journal of alloys and compounds*. 2015. Vol. 635. P. 278–288. 10.1016/j.jallcom.2015.02.086.

56. Madhan K.A., Hwan K.S., Chul J.H., Park Y.H., Kim H.J., Shin K.S. Fabrication and electrochemical corrosion behavior of PEO coatings on strip-cast AZ31Mg alloy in 3.5% NaCl solution. *Industrial and engineering chemistry research* Vol. 53. 2014. Iss. 23. P. 9703–9713. 10.1021/ie404329s

57. Liu Y.,; Zheng Y., Chen X.-H., Yang J.-A., Pan H., Chen D., Wang L., Zhang J., Zhu D., Wu S., Yeung K.W.K., Zeng R.-C., Han Y., Guan S. Fundamental theory of biodegradable metals—definition, criteria, and design. *Advanced functional materials*. 2019. Vol. 29. Iss. 18. P. 1805402. 10.1002/adfm.201805402.

58. Chai L., Yu X., Yang Z., Wang Y., Okido M. Anodizing of magnesium alloy AZ31 in alkaline solutions with silicate under continuous sparking. *Corrosion science*. 2008. Vol. 50. Iss. 12. P. 3274–3279. 10.1016/j.corsci.2008.08.038.

59. Liang J., Srinivasan P.B., Blawert C., Störmer M., Dietzel W. Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. Iss.14. P. 3842–3850. 10.1016/j.electacta.2009.02.004.

60. Durdu S., Aytaç A., Usta M. Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation. *Journal of alloys and compounds*. 2011. Vol. 509. Iss. 34. P. 8601–8606. 10.1016/j.jallcom.2011.06.059.

61. Liang J., Hu L., Hao J. Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes. *Applied surface science*. 2007. Vol. 253. Iss. 10. P. 4490–4496. 10.1016/j.apsusc.2006.09.064.
62. Zhang R.F., Xiong G.Y., Hu C.Y. Comparison of coating properties obtained by MAO on magnesium alloys in silicate and phytic acid electrolytes. *Current applied physics*. 2010. Vol. 10. Iss. 1. P. 255–259. 10.1016/j.cap.2009.06.008
63. Seyfoori A., Mirdamadi S., Khavandi A., Raufi Z.S. Biodegradation behavior of micro-arc oxidized AZ31 magnesium alloys formed in two different electrolytes. *Applied surface science*. 2012. Vol. 261. P. 92–100. 10.1016/j.apsusc.2012.07.105.
64. Liang J., Guo B., Tian J., Liu H., Zhou J., Xu T. Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy. *Applied surface science*. 2005. Vol. 252. Iss. 2. P. 345–351.
65. Timoshenko A.V., Magurova Y.V. Investigation of plasma electrolytic oxidation processes of magnesium alloy MA2-1 under pulse polarisation modes. *Surface and coatings technology*. 2005. Vol. 199. Iss. 2–3. P. 135–140.
66. Boinet M., Verdier S., Maximovitch S., Dalard F. Plasma electrolytic oxidation of AM60 magnesium alloy: Monitoring by acoustic emission technique. Electrochemical properties of coatings. *Surface and coatings technology*. 2005. Vol. 199. Iss. 2–3. P. 141–149.
67. Yansong. Wang, Minfang Chen, and Yun Zhao Preparation and Corrosion Resistance of Microarc Oxidation-Coated Biomedical Mg–Zn–Ca Alloy in the Silicon–Phosphorus–Mixed Electrolyte, *ACS Omega*. 2019 Dec 17;4(25): 20937–20947
68. Liang J., Hu L., Hao J. Preparation and characterization of oxide films containing crystalline TiO₂ on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation. *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52. Iss. 14. P. 4836–4840.
69. Liang J., Hu L., Hao J. Improvement of corrosion properties of microarc oxidation coating on magnesium alloy by optimizing current density parameters. *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253. Iss. 16. P. 6939–6945.

70. Liang J., Wang P., Hu L., Hao J. Tribological properties of duplex MAO/DLC coatings on magnesium alloy using combined microarc oxidation and filtered cathodic arc deposition. *Materials science and engineering: A*. 2007. Vol. 454–455. P. 164–169.
71. Song Y.L., Liu Y.H., Yu S.R., Zhu X.Y., Wang Q. Plasma electrolytic oxidation coating on AZ91 magnesium alloy modified by neodymium and its corrosion resistance. *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 254. Iss. 10. P. 3014–3020.
72. Luo H., Cai Q., Wei B., Yu B., Li D., He J. and Liu Z. Effect of $(\text{NaPO}_3)_6$ concentrations on corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy. *Journal of alloys and compounds*. 2008. Vol. 464. Iss. 1–2. P. 537–543.
73. Duan H., Yan C., Wang F. Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution. *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52. Iss. 15. P. 5002–5009.
74. Guo H., An M., Xu S., Huo H. Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of magnesium alloy, *Thin solid films*. 2005. Vol. 485. Iss. 1–2. P. 53–58.
75. Duan H., Yan C., Wang F. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D. *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52. Iss. 11. P. 3785–3793.
76. F. Jin, P. K. Chu, G. Xu, J. Zhao, D. Tang and H. Tong: Structure and mechanical properties of magnesium alloy treated by micro-arc discharge oxidation using direct current and high-frequency bipolar pulsing modes. *Materials science and engineering A*. 2006. Vol. 435–436. P. 123–126.
77. Ghasemi A., Raja V.S., Blawert C., Dietzel W., Kainer K.U. The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings. *Surface and coatings technology*. 2010. Vol. 204. Iss. 9–10. P. 1469–1478. 10.1016/j.surfcoat.2009.09.069

78. Mori Y., Koshi A., Liao J., Asoh H., Ono S. Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate – silicate mixture electrolytes. *Corrosion science*. 2014. Vol. 88. P. 254–262. 10.1016/j.corsci.2014.07.038
79. Gao H., Zhang M., Yang X., Huang P., Xu K. Effect of Na₂SiO₃ solution concentration of micro-arc oxidation process on lap-shear strength of adhesive-bonded magnesium alloys. *Applied surface science*. 2014. Vol. 314. P. 447–452. 10.1016/j.apsusc.2014.06.117
80. Yu H., Dong Q., Dou J., Pan Y., Chen C. Preparation of Si-containing oxide coating and biomimetic apatite induction on magnesium alloy. *Applied surface science*. 2016. Vol. 388. Part A. P. 148–154. 10.1016/j.apsusc.2016.02.051
81. Wang Y., Chen M., Zhao Y. Preparation and corrosion resistance of microarc oxidation-coated biomedical Mg–Zn–Ca alloy in the silicon–phosphorus-mixed electrolyte. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. Iss. 25. P. 20937–20947.
82. Nashrah N., Kamil M.P., Yoon D.K., Kim Y.G., Ko Y.G. Formation mechanism of oxide layer on AZ31 Mg alloy subjected to micro-arc oxidation considering surface roughness. *Applied surface science*. 2019. Vol. 497. P. 43772. 10.1016/j.apsusc.2019.143772.
83. Han H., Wang R., Wu Y., Zhang X., Wang D., Yang Z., Su Y., Shen D., Nash P. An investigation of plasma electrolytic oxidation coatings on crevice surface of AZ31 magnesium alloy. *Journal of alloys and compounds*. 2019. Vol. 811. P. 152010. 10.1016/j.jallcom.2019.152010
84. Darband G.B., Aliofkhazraei M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of magnesium and alloys*. 2017. Vol. 5. Iss. 1. P. 74–132.
85. Cai S., Lei T., Li N., Feng F. Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg–Zn alloys. *Materials science and engineering: C*. 2012. Vol. 32. Iss. 8. P. 2570–2577. 10.1016/j.msec.2012.07.042
86. Гордиенко П.С., Скоробогатова Г.М., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г.,

Кандинский М.П. Защита от биометаллической коррозии в паре сталь – титан микродуговым оксидированием//Защита металлов, 1992 . – Т.28. – № 1. – С. 117–121.

87. Nie X., Leyland A., Matthews A/ Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis//Surface and Coatings Technology, 2000. Vol. 125. P. 407-414.

88. Stojadinović S., Vasilić R., Perić M. Investigation of plasma electrolytic oxidation on valve metals by means of molecular spectroscopy – a review. *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. Iss. 49. P. 25759–25789.

89. Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1998. Vol. 243. Iss. 1–2. P. 231–236.

90. Gu, Y., Ma A., Jiang J., Li H., Song D., Wu H., Yuan Y. Simultaneously improving mechanical properties and corrosion resistance of pure Ti by continuous ECAP plus short-duration annealing. *Materials characterization*. 2018. Vol. 138. P. 38–47.

91. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in materials science*. 2009. Vol. 54. Iss. 3. P. 397–425.

92. Stojadinović S., Vasilić R., Petković M., Zeković Lj. Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids. *Surface and coatings technology*. 2011. Vol. 206. Iss. 2–3. P. 575–581.

93. Petković M., Stojadinović S., Vasilić R., Zeković Lj. Characterization of oxide coatings formed on tantalum by plasma electrolytic oxidation in 12-tungstosilicic acid. *Applied surface science*. 2011. Vol. 257. Iss. 24. P. 10590–10594.

94. Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E. Transmission electron microscopy of coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium. *Acta Biomaterialia*. 2009. Vol. 5. Iss. 4. P. 1356–1366.

91. Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Mathews A. Characterisation of oxide films

produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy. *Surface and coatings technology*. 2000. Vol. 130. Iss. 2-3. P. 195-206.

92. Yao Z., Jiang Z., Wang F. Study on corrosion resistance and roughness of microplasma oxidation ceramic coatings on Ti alloy by EIS technique. *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52. Iss. 13. P. 4539-4546.

93. Wei D., Zhou Y., Wang Y., Jia D. Characteristic and in vitro bioactivity of a microarc-oxidized TiO₂-based coating after chemical treatment. *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253. Iss. 11. P. 5045-5050.

94. Yao Z., Jiang Z., Zhang X. Effect of Na₂SO₄ on structure and corrosion resistance of ceramics coatings containing zirconium oxide on Ti-6Al-4V alloy. *Journal of the American ceramic society*. 2006. Vol. 89. Iss. 9. P. 2929-2932.

95. Han Y., Hong S.H., Xu K.W. Porous nanocrystalline titania films by plasma electrolytic oxidation. *Surface and coatings technology*. 2002. Vol. 154. P. 314-318.

96. Huang P., Xu K.-W., Han Y. Preparation and apatite layer formation of plasma electrolyte oxidation film on titanium for biomedical application. *Materials letters*. 2005. Vol. 59. Iss. 2-3. P. 185-189.

97. Nie X., Leyland A., Mathews A., Jiang J.C., Meletis E.I. Effects of solution pH and electrical parameters on hydroxyapatite coatings deposited by a plasma-assisted electrophoresis technique. *Journal of biomedical materials research*. 2001 Vol. 57. Iss. 4. P. 612-618.

98. Matykina E., Monfort F., Berkani A., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of spark-anodized titanium for biomedical applications. *Journal of the electrochemical society*. 2007. Vol. 154. Iss. 6. P. 279-285.

99. Vasil'eva M.S., Rudnev V.S., Tyrina L.M., Kondrikov N.B., Budina A.N. Composition and catalytic activity of plasma-electrolytic manganese oxide films on titanium, modified with silver compounds. *Russian journal of applied chemistry* 2005. Vol. 78. Iss. 11. P. 1859-1863.

100. Baszkiewicz J., Krupa D., Mizera J., Sobczak J. W., Bilinski A. Corrosion resistance of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation

and hydrothermal treatment. *Vacuum*. 2005. Vol. 78. Iss. 2–4. P. 143–147.

101. Huang P., Wang F., Xu K., Han Y. Mechanical properties of titania prepared by plasma electrolytic oxidation at different voltages. *Surface and coatings technology*. 2007. Vol. 201. Iss. 9–11. P. 5168–5171.

102. Jin F., Tong H., Shen L., Wang K. and Chu P. K. Micro-structural and dielectric properties of porous TiO₂ films synthesized on titanium alloys by micro-arc discharge oxidization. *Materials chemistry and physics*. 2006. Vol. 100. Iss. 1. P. 31–33.

103. Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Kondrikov N.B., Tyrina L.M. Plasma-electrolytic formation, composition, and catalytic activity of manganese oxide containing structures on titanium. *Applied surface science*. 2005. Vol. 252. Iss. 5. P. 1211–1220.

104. Wang J.-B., Wu H.-H., Li Q.-J., Li Z.-K., Gu G.-R., Lü X.-Y., Zheng W.-T., Jin Z.-S. Characteristics of grain growth of microarc oxidation coatings on pure titanium. *Chinese physics*. 2005. Vol. 14. Iss. 12. P. 2598–2601.

105. The T.H., Berkani A., Mato S., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium. *Corrosion science*. 2003. Vol. 45. Iss. 12. P. 2757–2768.

106. Wu C.-T., Lu F.-H. Synthesis of barium titanate films by plasma electrolytic oxidation at room electrolyte temperature. *Surface and coatings technology*. 2005. V. 199 (2-3). P. 225–230.

107. Rudnev V.S., Vasil'eva M.S., Bondarenko M.V., Kuryavyi V.G., Kondrikov N.B. Cobalt-containing layers on titanium. *Inorganic materials*. 2007. Vol. 43. Iss. 6. P. 642–644.

108. Shabani M., Zamiri R., Goodarzi M. Study on the surface modification of titanium alloy by nanostructure TiO₂ grown through anodic oxidation treatment. *Austin chemical engineering*. 2015. Vol. 2. Iss. 1. P. 1015–1020.

109. Sobolev A., Wolicki I., Kossenko A., Zinigrad M., Borodianskiy K. Coating formation on Ti-6Al-4V alloy by micro arc oxidation in molten salt. *Materials*. 2018.

- Vol. 11. Iss. 9. 2018. P. 1611. Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A. Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Applied surface science*. 2002. Vol. 200. Iss. 1–4. P. 172–184.
111. Z. Yao P, Liu Y.F., Xu Y.J., Jiang Z., Wang F. Effects of cathode pulse at high frequency on structure and composition of Al₂TiO₅ ceramic coatings on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation. *Materials chemistry and physics*. 2011. Vol. 126. Iss. 1–2. P. 227–231.
112. Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*. 2006. Vol. 54. Iss. 7. P. 1985–1993.
113. Patel V.K., Bhowmik S. Plasma processing of aluminum alloys to promote adhesion: a critical review. *Reviews of adhesion and adhesives*. 2017. Vol. 5. Iss. 1. P. 79–104.
114. Dicu M., Matei A., Abrudeanu M., Ducu C. Synthesis and properties of the titania coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation for biomedical application. *Journal of optoelectronics and advanced materials*. 2011. Vol. 13. Iss. 3. P. 324–331.
115. Koegler W.S., Griffith L.G. Osteoblast response to PLGA tissue engineering scaffolds with PEO modified surface chemistries and demonstration of patterned cell response. *Biomaterials*. 2004. Vol. 25. Iss. 14. P. 2819–2830.
116. Whiteside P., Matykina E., Gough J.E., Skeldon P., Thompson G.E. In vitro evaluation of cell proliferation and collagen synthesis on titanium following plasma electrolytic oxidation. *Journal of biomedical materials research - Part A*. 2010. Vol. 94. Iss. 1. P. 38–46.
117. Robinson H.J., Markaki A.E., Collier C.A., Clyne T.W. Cell adhesion to plasma electrolytic oxidation (PEO) titania coatings, assessed using a centrifuging technique. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. Vol. 4. Iss. 8. 2011. P. 2103–2112.
118. Siu H.T., Man H.C. Fabrication of bioactive titania coating on nitinol by plasma electrolytic oxidation. *Applied surface science*. 2013. Vol. 274. P. 181–187.

119. Akpan UG, Hameed BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of hazardous materials*. 2009. Vol. 170. Iss. 2–3. P. 520–529.
120. РЕМ - JSM-6490 series. Scanning Electron Microscopes [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://aiim.uow.edu.au>.
121. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М. : Металлургия, 1970. 368 с.
122. ASTM Card File (Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data). Philadelphia : Ed. ASTM. 1969.
123. Гладких Л.И., Малыхин С.В., Пугачёв А.Т. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент : учеб. пособ. Харьков : НТУ "ХПИ", 2006. 304 с.
124. ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические органические. Методы контроля. М. : Изд-во стандартов, 1988. 64 с.
125. Харитонов Л.Г. Определение микротвёрдости. М. : Металлургия, 1967. 44 с.
126. Испытательная техника : Справочник. В 2-х кн. Кн.1 / Г.С. Батуев, А.С. Больших, В.С. Голубков и др.; под ред. В.В. Ключева. – М. : Машиностроение, 1982. 528 с.
127. Металловедение и термическая обработка стали : справ. изд. В 3-х т. Т. I. Методы испытаний и исследования / Под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. М. : Металлургия, 1983. – 352 с.
128. Martin J., Melhem A., Shchedrina I., Duchanoy T., Nominé A., Henrion G., Czerwiec T., Belmonte T. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surface and coatings technology*. 2013. Vol. 221. P. 70–76.
129. Curran J.A., Clyne T.W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surface and coatings technology*. 2005. Vol. 199. Iss. 2–3. P. 168–176.

130. Субботіна В.В., Соболю О.В., Білозеров В.В. Можливості фазово-структурної інженерії і властивості мікродугових оксидних покриттів на сплаві АМг3. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2020. № 4 (91). С. 69–82.
131. Subbotina V. Sobol O., Belozarov V., Al-Qawabeha U.F., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M., Shnayder V. A study of the electrolyte composition influence on the structure and properties of MAO coatings formed on AMg6 alloy. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2020. Vol. 3. №. 12(105). P. 6–14.
132. Ефремов А.П., Болотов Н.Л. Особенности формирования оксидного слоя на алюминии при МДО в закопеременном электрическом поле. *Физико-химическая механика материалов*. 1989. Т. 25. № 3. С. 46–49.
133. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий // В кн.: Научные труды МИНХиГП им. Губкина; вып. 185: Повышение износостойкости деталей газонефтяного оборудования за счет реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий. М. : 1985. С. 54–64.
134. Патент на корисну модель 51613 Україна, МПК G01N 15/08. Спосіб визначення пористості поверхневих шарів твердих тіл [Текст] / Тихоненко В. В., Шкілько А. М., Компанієць І. В.; власник Українська інженерно-педагогічна академія. – №u201000284; заявл.14.01.2010; опублік. 26.07.2010, Бюл. №14
135. Абраимов Н.В., Елисеев Ю.С., Крымов В.В. Авиационное материаловедение и технология обработки металлов : учеб. пособ. для авиац. вузов. М. : Высш. шк., 1998. 444 с.
136. Belozarov V., Mahatilova G., Sobol' O., Subbotina V., Subbotin A. Investigation of the influence of technological conditions of microarc oxidation of magnesium alloys on their structural state and mechanical properties. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. Vol. 2. № 5(86). P. 39–43. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.96721

137. Михнев М.М., Злотенко В.В., Ишенина Н.Н., Масанов А.Г. Особенности технологии изготовления деталей типа «шпангоут» из высокопрочного алюминиевого сплава В95. *Решетневские чтения* : материалы XIV Междунар. науч. конф., посвящ. памяти генерал. Р47 конструктора ракет.-космич. систем академика М. Ф. Решетнева (10–12 нояб. 2010, г. Красноярск) : в 2 ч. / под общ. ред. Ю. Ю. Логинова ; Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. Красноярск, 2010. Ч. 1. С. 73–74.
138. Tran B.V., Brown S.D., Wirtz G.P. Mechanism of anodic spark deposition. *American ceramic society bulletin*. 1977. Vol. 56. Iss. 6. P. 563–568.
139. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск : Наука. Сибирское отделение, 1991. 168 с.
140. Lv P.X., Chi G.X., Wei D.B., Di S.C. Design of scanning micro-arc oxidation forming ceramic coatings on 2024 aluminium alloy. *Advanced materials research*. 2011. Vol. 189-193. P. 1296–1300.
141. Ракоч А.Г., Модельные представления о механизме микродугового окисления металлических материалов и управление этим процессом [Текст] / А.Г. Ракоч, В.В. Хохлов, В.А. Баутин и др. // *Защита металлов.*– 2006.– Т. 42, № 2. – С. 173-184.
142. Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium. *Surface and coatings technology*. 2011. Vol. 206. P. 1051–1061.
143. Belozero V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T.A., Al-Qawabeha U.F., Al-Qawabah S.M. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. Vol. 5. № 12(89). P. 52–57. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.112065>
144. Javidi M., Fadaee H. Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy

and investigation on microstructure and wear behavior. *Applied surface science*. – 2013. Vol. 286. P. 212–219.

145. Matykina E., Arrabal R., Mohedano M., Mingo B., Gonzalez J., Pardo A., Merino M.C. Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys. *Transactions of nonferrous metals society of China*. 2017. Vol. 27. P. 1439–1454.

146. Subbotina V., Al-Qawabeha U.F., Belozerov V., Sobol' O.V., Subbotin A., Tabaz, T.A., Al-Qawabah S.M. Determination of influence of electrolyte composition and impurities on the content of α -Al₂O₃ phase in mao-coatings on aluminum. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2019. Vol. 6. № (12–102). P. 6–13. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.185674>,

147. Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Потекаев А.И., Волокитин О.Г. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении : учеб. пособ. / Томск : Изд-воТом. гос. архит.-строит. ун-та, 2012. 276 с.

148. Subbotina V.V., Al-Qawabeha U.F., Sobol' O.V., Belozerov V.V., Schneider V.V., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M. Increase of the α -Al₂O₃ phase content in MAO-coating by optimizing the composition of oxidated aluminum alloy. *Functional materials*. 2019. Vol. 26. № 4. P. 752–758. <https://doi.org/10.15407/fm26.04.752>

149. Черненко В. И., Снежко Л. А., Чернова С. Е. Электролиты для формовки керамических покрытий на алюминии в режиме искрового разряда // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 3. с. 454 - 458.

150. Subbotina V., Sobol O., Belozerov V., Subbotin A., Smyrnova Y. A study of the phase-structural engineering possibilities of coatings on D16 alloy during micro-arc oxidation in electrolytes of different types. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2020. Vol. 4. Iss. 12 (106). P. 14–23.

151. Romanovsky E.A., Bepalova O.V., Borisov A.M., Dunkin O.N., Kulikauskas V.S., Sukharev V.G., Souminov I.V., Apelfeld A.V. Application of particle

backscattering techniques for the study of coating obtained by microarc oxidation. *Surface investigation*. 2000. Vol. 15. Iss. 5. P.851–856.

152. Forn A., Picas J.A., Baile M.T., Martin E., García V.G. Microstructure and tribological properties of anodic oxide coating formed on Al-Si alloy produced by semisolid processing. *Surface and coatings technology*. 2007. Vol. 202. Iss. 4–7. P. 1139–1143.

153. Xu F., Xia Y. and Li G. The mechanism of PEO process on Al–Si alloys with the bulk primary silicon. *Applied surface science*. 2009, Vol. 255. Iss. 23. P. 9531–9538.

154. Li K., Li W., Zhang G., Wang M., Tang P. Influence of surface etching pretreatment on PEO process of eutectic Al–Si alloy. *Chinese journal of chemical engineering*. 2015. Vol. 23. Iss. 9. P. 1572–1578.

155. Zhu B.W., Seifeddine S., Persson P.O.Å., Jarfors A.E.W., Leisner P., Zanella C. A study of formation and growth of the anodised surface layer on cast Al–Si alloys based on different analytical techniques. *Materials & design*. 2016. Vol. 101. P. 254–262.

156. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Борисов А.М., Крит Б.Л. Микродуговое оксидирование (обзор). *Приборы*. 2001. № 9. С. 13–23; № 10. С. 26–36. URL : <https://www.twirpx.com/file/1023501/> (in Russian).

157. Belozarov V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T.A., Al-Qawabeha U.F., Al-Qawabah S.M. Effect of electrolysis regimes on the structure and properties of coatings on aluminum alloys formed by anode-cathode micro arc oxidation. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2018. Vol. 1. № 12 (91). P. 43–47.

158. Subbotina V., Al-Qawabeha U.F., Belozarov V., Sobol' O., Subbotin A., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M. Determination of influence of electrolyte composition and impurities on the content of α -Al₂O₃ phase in MAO-coatings on aluminum. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2019. Vol. 6. № 12 (102). P. 6–13.

159. Субботіна В.В., Білозеров В.В., Соболев О.В. Кінетика росту, фазово-структурний стан та твердість мікродугових оксидних покриттів на ливарних алюмінієвих сплавах АЛ2, АЛ9, АЛ25. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2020. № 3 (90). С. 52–63.
160. Субботіна В.В. Фазовий склад і властивості МДО-покриттів на силуміні АК7 (АЛ9). *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. 2020. Вип. 190. С. 6–13.
161. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М. : Физматгиз, 1961. 863 с.
162. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М. : Госгеолтехиздат, 1957. 863 с.
163. Dean J., Gu T., Clyne T.W. Evaluation of residual stress levels in plasma electrolytic oxidation coatings using a curvature method. *Surface and coatings technology*. 2015. Vol. 269. P. 47–53.
164. Khan R.H.U., Yerokhin A. L., Pilkington T., Leyland A., Mathews A.: Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coatings on Al alloy produced by pulsed unipolar current. *Surface and coatings technology*. 2005. Vol. 200. Iss. 5–6. P. 1580–1586.
165. Khan R.H.U., Yerokhin A.L, Mathews A. Structural characteristics and residual stresses in oxide films produced on Ti by pulsed unipolar plasma electrolytic oxidation. *Philosophical magazine*. 2008. Vol. 88. Iss. 6. P. 795–807.
166. Shen D., Cai J., Guo C., Liu P. Evolution of residual stresses in micro-arc oxidation ceramic coatings on 6061 Al alloy. *Chinese journal of mechanical engineering*. 2013. Vol. 26. Iss. 6. P. 1149–1153.
167. Asquith D., Yerokhin A., James N., Yates J., Mathews A., Evaluation of residual stress development at the interface of plasma electrolytically oxidized and cold-worked aluminum. *Metallurgical and materials transactions A: Physical metallurgy and materials science*. 2013. Vol. 44, Iss. 10. P. 4461–4465.

168. Gu Y., Chen C., Bandopadhyay S., Ning, C.Y., Guo Y.J. Residual stress in pulsed dc microarc oxidation treated AZ31 alloy. *Surface engineering*. 2012. Vol. 28. Iss. 7. P. 498–502.
169. Reed T.B. Free energy of formation of binary compounds: an atlas of charts for high-temperature chemical calculations. Cambridge, MA : MIT Press, 1972. 64 p.
170. Lesnevskiy L.N., Lyakhovetskiy M.A., Ivanova S.V., Nagovitsyna O.A. Structure and properties of surface layers formed on zirconium alloy by microarc oxidation. *Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques*. 2016. Vol. 10. Iss. 3. P. 641–647.
171. Li H.X. Effects of different current densities on properties of MAO coatings embedded with and without α - Al_2O_3 nanoadditives [Text] / Li H.X., Li W.J., Song R.G., Ji Z. // *Mater Sci Technol.* – 2012. – Vol. 28. – P. 565-568
172. M. Rudolph, M. Motylenko, D. Rafaja Structure model of γ - Al_2O_3 based on planar defects, *IUCrJ*, Volume 6| Part 1| January 2019| Pages 116-127
173. Rudolph, M., Salomon, A., Schmidt, A., Motylenko, M., Zienert, T., Stöcker, H., Himcinschi, C., Amirkhanyan, L., Kortus, J., Aneziris, C. G. & Rafaja, D. (2017). *Adv. Eng. Mater.* 19, 1700141.
174. Pakharukova, V., Yatsenko, D., Gerasimov, E. Y., Shalygin, A., Martyanov, O. & Tsybulya, S. (2017). *J. Solid State Chem.* 246, 284–292
175. A. Navrotsky Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism , *Geochem. Trans.*, 2003, 4(6), 34–37
176. J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta and A. Navrotsky, Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas, *Science*, 1997, 277, 788–791
177. Wriedt, H. A. The Al-O (Aluminum-Oxygen) system / H. A. Wriedt // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* – 1985. 6(6). – P. 548-553
178. Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B*, vol 43, 4461

179. Zhou, R.-S., Snyder, R. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas *Acta Crystallographica Section B*, Volume 47, Issue 5, October 1991, Pages 617-630,
180. S.J.WilsonJ, D.C.Mc Connell A kinetic study of the system γ -AlOOHAl₂O₃ *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 34, Issue 3, October 1980, Pages 315-322
181. Paglia, G. , Buckley, C.E. , Rohl, A.L., Hart, R.D. , Winter, K. , Studer, A.J. ,Hunter, B.A. , Hanna, J.V. Boehmite Derived γ -Alumina System. 1. Structural Evolution with Temperature, with the Identification and Structural Determination of a New Transition Phase, γ' -Alumina, *Chemistry of Materials* Volume 16, Issue 2, 27 January 2004, Pages 220-236, G.
182. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, B. A. Hunter, R. D. Hart, J. V. Hanna, L. T. Byrne, Tetragonal structure model for boehmite-derived γ -alumina, *Phys. Rev. B* 68, 144110
183. C. Loyola , E. Menendez-Proupin, G. Gutierrez, Atomistic study of vibrational properties of γ -Al₂O₃, *Journal of Materials Science* volume 45, pages5094–5100(2010)
184. R. Prins Location of the Spinel Vacancies in γ -Al₂O₃ // *Angewandte Chemie*, Volume131, Issue43, 2019, Pages 15694-15698, DOI: 10.1002/ange.201901497
185. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007, -856 с.
186. Hwang DY, Kim YM, Park DY, et al. Corrosion resistance of oxide layers formed on AZ91 Mg alloy in KMnO₄ electrolyte by plasma electrolytic oxidation. *Electrochim Acta*. 2009;54:5479–5485.,
187. Malayoglu U, Tekin KC, Shrestha S. Influence of posttreatment on the corrosion resistance of PEO coated AM50B and AM60B Mg alloys. *Surf Coat Technol*. 2010;205:1793–1798,
188. Hussein RO, Northwood DO, Nie X. The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys. *Surf Coat Technol*. 2013;237:357–368,

189. . Черненко В. И., Снежко Л. А., Розенбойм Г. Б. Исследование коррозионной стойкости сплавов алюминия с силикатными покрытиями. /7 Защита металлов. 1981. Т. 17. № 5. с. 618 - 620.
190. Krishna LR, Poshal G, Sundararajan G. Influence of electrolyte chemistry on morphology and corrosion resistance of micro arc oxidation coatings deposited on magnesium. *Metall Mater Trans A*.2010;41A:3499–3508
191. Blawert C., Heitmann V., Dietzel W., Nykyforchyn H.M., Klapkiv M.D. Influence of Electrolyte on Corrosion Properties of Plasma Electrolytic Conversion Coated Magnesium Alloys. *Surf Coat Tech*. 2007, 201, 8709-8714.
192. Durdu S., Bayramoglu S., Demirtaş A., Usta M., Uçşık A.H. Characterization of AZ31 Mg Alloy Coated by Plasma Electrolytic Oxidation. *Vacuum*. 2013, **88**, 130–133
193. Mandelli A., Bestetti M., Da Forno A., Lecis N., Trasatti S.P., Trueba M. A Composite Coating for Corrosion Protection of AM60B Magnesium Alloy. *Surf Coat Tech*. 2011, **205**, 4459–4465
194. Hussein R.O., Zhang P., Nie X., Xia Y., Northwood D.O. The Effect of Current Mode and Discharge Type on the Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coated Magnesium Alloy AJ62. *Surf Coat Tech*. 2011, **206**, 1990–1997
195. Chen H., Hao J.M., Li D.X., Li L.P. Corrosion Behavior of MAO-treated Magnesium Alloy in Hank's Solution. *Advanced Materials Research*. 2011, **236-238**, 1954–1957
196. Su P., Wu X., Guo Y., Jiang Z. Effects of Cathode Current Density on Structure and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on ZK60 Mg Alloy. *J Alloy Compd*. 2008, **475**, 773–777,
197. Su P., Wu X., Jiang Z. Plasma Electrolytic Oxidation of a Low Friction Casting on ZK60 Magnesium Alloy. *Mater Lett*. 2008, **62**, 3124–3126
198. Subbotina V.V., Belozarov V.V. The effect of electrolysis conditions during microarc oxidation on the phase-structural state, hardness and corrosion resistance

of magnesium alloys. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21. №. 3 P. 545–551.

199. Blawert C., Heitmann V., Dietzel W., Nykyforchyn H.M., Klapkiv M.D. Influence of Process Parameters on the Corrosion Properties of Electrolytic Conversion Plasma Coated Magnesium Alloys. *Surf Coat Tech*. 2005, 200, 68-72.

200. Timoshenko A.V., Magurova Yu.V. Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation Processes of Magnesium Alloy MA2-1 under Pulse Polarization Modes. *Surf Coat Tech*. 2005, 199, 135-140..

201. Liang J., Srinivasan P.B., Blawert C., Dietzel W. Comparison of Electrochemical Corrosion Behaviour of MgO and ZrO₂ Coatings on AM50 Magnesium Alloy Formed by Plasma Electrolytic Oxidation. *Corros Sci*. 2009, 51, 2483-2492.

202. Ko Y.G., Lee K.M., Shin D.H. Electrochemical Corrosion Properties of AZ91 Mg Alloy Via Plasma Electrolytic Oxidation and Subsequent Annealing. *Mater T. JIM*. 2011, 52, 1697-1700.

203. Han H., Wang R., Wu Y., Zhang X., Wang D., Yang Z., Su Y., Shen D., Nash P. An investigation of plasma electrolytic oxidation coatings on crevice surface of AZ31 magnesium alloy. *Journal of alloys and compounds*. 2019. Vol. 811. P. 152010. 10.1016/j.jallcom.2019.152010

204. Da Forno A., Bestetti M., Lecis N., Trasatti S.P., Trueba M. Anodic Oxidation and Silane Treatment for Corrosion Protection of AM60B Magnesium Alloy. *Mater Sci Forum*. 2011, 690, 413-416.

205. Veiga C., Davim J. P., Loureiro A. Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Reviews on advanced materials science*. 2012. 32(2). Q. 133–148.

206. Henriques V. A. R., Silva, C. R. M. Production of titanium alloys for medical implants by powder metallurgy. *Key engineering materials*. 2001. No. 189. Q. 443–448.

207. Production of titanium alloys for advanced aerospace systems by powder metallurgy / Henriques V. A. R., Cairo C. A. A., Silva C. R. M., Bressiani J. C. *Materials research*. 2005. No. 84. Q. 443–446.
208. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys / Wang Yi., Yu H., Chen C., Zhao Z. *Materials & Design*. 2015. 85. P. 640–652
209. Dicu M, Matei A, Abrudeanu M, et al. Synthesis and properties of the porous titania coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation for biomedical application. *J Optoelectron Adv Mater*. 2011;13:324–331
210. Gu, Y.; Ma, A.; Jiang, J.; Li, H.; Song, D.; Wu, H.; Yuan, Y. Simultaneously improving mechanical properties and corrosion resistance of pure Ti by continuous ECAP plus short-duration annealing. *Mater. Charact*. 2018, 138, 38–47
211. Нечаев Г. Г. Микродуговое оксидирование титановых сплавов в щелочных электролитах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14, № 4. С. 453-455..
212. Subbotina V.V., Sobol' O.V., Belozarov V.V., Makhatilova A.I., Shnayder V.V. Use of the method of micro-arc plasma oxidation to increase the antifriction properties of the titanium alloy surface. *Journal of nano- and electronic physics*. 2019. Vol. 11. № 3. P. 03025-01–03025-05.
213. Zhou G., Ding H., Zhang Y. Fretting wear study on microarc oxidation TiO₂ coating on TC4 titanium alloys in simulated body fluid // *Tribology Letters*. 2010. Vol. 40, No 3. P. 319–326.
214. Кошуро В.А. Влияние плазменных процессов формирования покрытий на механические характеристики изделий из титановых сплавов / В.А. Кошуро, Г.Г. Нечаев, А.В. Лясникова // Упрочняющие технологии и покрытия, 2013. - № 10. -С. 18-23.
215. Казанцев И.А. Износостойкость композиционных материалов на основе титана, полученных микродуговым оксидированием / И.А. Казанцев, А.О. Кривенков, А.Е. Розен, С.Н. Чугунов // Технические науки. Машиностроение и машиноведение, 2008. - №1. - С. 159 - 164.

216. Применение материалов на основе титана для изготовления медицинских имплантатов: учебное пособие / А. А. Ильин [и др.]. Москва : Металлы, 2002. 105 с.
217. Koebler WS, Griffith LG. Osteoblast response to PLGA tissue engineering scaffolds with PEO modified surface chemistries and demonstration of patterned cell response. *Biomaterials*. 2004;25:2819–2830
218. Robinson HJ, Markaki AE, Collier CA, et al. Celladhesion to plasma electrolytic oxidation (PEO) titania coatings, assessed using a centrifuging technique. *J. Mech Behav Biomed Mater*. 2011;4:2103–2112
219. Froes F. H., Eylon, D. Developments in titanium powder metallurgy. *Journal of metals*. 1980. No. 32. Q. 47–54.
220. Шаталов В. К., Лысенко Л. В., Минаев А. Н., Сулина О. В., Штокал А. О. Способы микродугового оксидирования поверхностей деталей из титановых сплавов // Наука и образование. 2013. № 7. С. 1–19.
221. Formation of titanium oxide by thermalelectrochemical process on the blasted titanium alloys substrate / Radman R. D., Djuansjah J. R. P., Kadir M. R. A., Nur H., Hamzah E. *Advanced materials research*. 2013. No. 650. P. 12–17.
222. Galvanic corrosion behaviour of Ti and Ti6Al4V coupled to noble dental alloys / Sola C., Amorim A., Espias A., Capelo S., Fernandes J., Proenca L., Sanchez L., Fonseca I. *International journal of electrochemical science*. 2013. No. 8. 1. P. 406–420.
223. Zhou H., Li F., He B., Wang J., Sun B. Air plasma sprayed thermal barrier coatings on titanium alloy substrates / Zhou H., Li F., He B., Wang J., Sun B. *Surface and coatings technology*. 2007. P. 7360–7367.
224. Субботіна В.В. Соболь О.В. Фазовий склад і властивості МДО-покриттів на титанових сплавах. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету : зб. наук. пр. / М-во освіти і науки України; ХНАДУ ; редкол.: А. Г. Батракова (гол. ред.) та ін. Харків, 2020. Вип. 90. С. 56–61.*
225. Husson, E.; Repelin, Y. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*

226. Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied catalysis A: General*. 2006. 315. P. 1–17.
227. Patcas F., Krysmann W. Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under sparkdischarge. *Applied Catalysis A*. 2007. 316. P. 240–249.
228. Viscon C. G. Alumina: A key-component of structured catalysts for process intensification // *Transactions of the Indian Ceramic Society*. - 2012. - V. 71. - N. 3. - P. 123-136
229. Roy S., Hegde M. S., Madras G. Catalysis for NO_x abatement // *Applied Energy*. - 2009. - V. 86. - P. 2283-2297
230. Han SW, Kim DH, Jeong M.-G., Park KJ, Kim YD CO oxidation catalyzed by NiO supported on mesoporous Al₂O₃ at room temperature // *Chemical Engineering Journal*. - 2016. - V. 283. - P. 992-998]
231. Ratchahat S., Kodama S., Tanthapanichakoon Wi., Sekiguchi H. Combined molten salt-Ni / Al₂O₃ as synergistic medium for high-quality syngas production // *Chemical Engineering Journal*. - 2015. - V. 278. - P. 224-233
232. Zhang L., He H. Mechanism of selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Ag / Al₂O₃ // *Journal of Catalysis*. - 2009. - V. 268. - P. 18-25
233. El-Shobaky H.G. Surface and catalytic properties of Co, Ni and Cu binary oxide systems // *Applied Catalysis A: General*. - 2004. - V. 278, N. 1. - P. 1-9.
234. El-Shobaky H.G., Fahmy Y.M. Nickel cuprate supported on cordierite as an active catalyst for CO oxidation by O₂ // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2006.-V. 63.-P. 168-177
235. Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces // *Applied Catalysis A: General*. - 2006. - V. 315. - P. 1-17.
236. Luo H, Wu XD, Weng D, Liu S, Ran R. A novel insight into enhanced propane combustion performance on PtUSY catalyst. *Rare Met*. 2017;36(1):1.

237. Subbotina V.V., Bilozerov V.V., Sobol O.V. The use of MAO-treatment of titanium alloy to create an oxide carrier of a heterogeneous catalyst. Bulletin of Kharkiv National Automobile and Road University. 2020. Vip. 91. P. 40–48.
238. Мищенко А. В., Кузнецов С. И. Термический метод нейтрализации оксидов азота. Вісник ХНТУ. Інженерні науки. 2018. № 2(65). С. 35–40
239. Кузьмина Р. И., Севостьянов В. П. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода // Российский химический журнал. - 2000. - Т. XLIV, № 1. - Катализ на пути в XXI век. - Выпуск 1. - С. 71-76.
240. ISO 10849:1996 "Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of nitrogen oxides - Performance characteristics of automated measuring systems".
241. Deviatkina T.I., Spasskaia M.M., Moskvichev A.N., Rogozhin V.V., Mikhaleiko M.G. Anodic oxidation of aluminum and its alloys to produce quality electroplated coatings. Vestnik nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo [Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod]. 2013, no. 4 (1), pp. 109—114 (In Russian).
242. Гуцаленко Ю.Г., Севидова Е.К., Степанова И.И., Стрельницкий В.Е. Оценка диэлектрических свойств микродуговых покрытий на деформируемых алюминиевых сплавах, ВАНТ. 2018. №2(114). С. 125–127.
243. Павлюс С.Г., Соборницкий В.И., Шепрут Ю.А., Снежко Л.А., Черненко В.И. Диэлектрические свойства анодно-искровых силикатных покрытий на алюминии // Электронная обработка материалов. 1987. №3. С. 34–36.
244. Subbotina V.V., Bilozerov V.V., Sobol O.V. Structure and properties of a heterogeneous catalyst on an oxide support based on aluminum. Collection of scientific works of UkrDUZT. 2020. Vip. 191. P. 6–17
245. Subbotina V.V., Bilozerov V.V., Sobol O.V. Electrical strength of oxide coatings formed by microarc oxidation. Advanced technologies and devices. 2020. № 16. P. 134–140.

ДОДАТОК А



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
 Національного технічного університету
 «Харківський політехнічний інститут»
 Андрій МАРЧЕНКО

« 10 » _____ 2020 р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи на тему:
 «Формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах
 методом мікродугового оксидування» здобувача кафедри
 «Матеріалознавство» Субботіної Валерії Валеріївни, представленої на
 здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю
 132 «Матеріалознавство», при виконанні науково-дослідних робіт
 Національного технічного університету «Харківський політехнічний
 інститут».

Комісія у складі: завідувач НДЧ, д.т.н, Лісачук Г. В. (голова комісії) та члени комісії: к.т.н. Кривобок Р.В. та к.т.н. Захаров А.В. цим актом підтверджуємо, що результати дисертаційного дослідження здобувача кафедри «Матеріалознавство» Субботіною В.В. використано під час виконання наступних науково-дослідних робіт:

– Госпдоговірна тема № 20348 «Формування зносостійких антифрикційних покриттів на алюмінієвих виробх бензонасосів автомобілів» (2006 – 2008 р.).

– Госпдоговірна тема № 20029 «Підвищення роботоздатності торцевого ущільнювача водяного насоса двигуна 6ТД-2Е» - зміцнення обочої поверхні шайб (деталь 459МЕ.21.150) методом мікродугового оксидування (2010 – 2012, 2013 – 2017 р.).

– Держбюджетна тема М 2019 «Дослідження еволюції структурно-фазового стану багатокомпонентних композиційних матеріалів та покриттів при зовнішньому впливі» (2013 – 2015 р.).

– Держбюджетна тема М 2018/20 «Розробка матеріалознавчих основ створення нанокompозитних покриттів і модифікованих поверхневих шарів з підвищеними високотемпературними функціональними властивостями» (2014 – 2017 р.).

– Держбюджетна тема М 2020 «Розроблення матеріалознавчих основ створення композиційних матеріалів з високими фізико-механічними властивостями» (ДР 0115U000508, 2015 – 2017 р.).

– Держбюджетна тема М1210 «Підвищення характеристик виробів військового призначення шляхом аналізу та синтезу властивостей матеріалів на основі мікроструктурних досліджень» (2016 – 2018 р.).

– Держбюджетна тема М1209 «Забезпечення високих технічних

характеристик машин військового та цивільного призначення на основі дослідження міцності складнопрофільних деталей» (2017 – 2018 р.).

– Госпдоговірна тема № 92942 «Проведення досліджень і сумісна публікація результатів по пріоритетним напрямкам сучасного матеріалознавства» (2019 р.).

– Міжнародна госпдоговірна тема (з BMC POWER MOTOR VE KONTROL TEKNOLOJILERI A.S. Туреччина), № 92942 «Проведення досліджень і сумісна публікація результатів по пріоритетним напрямкам сучасного матеріалознавства» (2019 р.).

Голова комісії

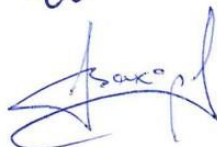


Георгій ЛІСАЧУК

Члени комісії:



Руслан КРИВОБОК



Артем ЗАХАРОВ

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи
 Національного технічного університету
 «Харківський політехнічний інститут»
 _____ Руслан МИГУЩЕНКО



«18» березня 2018р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи
 Субботіної Валерії Валеріївни на тему «Формування багатофункціональних
 покриттів на вентиляльних металах методом мікродугового оксидування»
 Спеціальність 132 «Матеріалознавство»

Комісія у складі: доцента кафедри «Матеріалознавство», к.т.н., Барміна О.Є. (голова комісії), доцента кафедри «Матеріалознавство» к.ф.-м.н. Терлецького О.С., професора кафедри «Матеріалознавство» к.т.н. Білозерова В.В., склала цей акт про те, що результати науково-дослідної дисертаційної роботи Субботіної В.В. на тему: «Формування багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах методом мікродугового оксидування» впроваджені в навчальний процес кафедри «Матеріалознавство» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» і використовуються при читанні лекцій, проведенні лабораторних та практичних занять по курсам «Нові функціональні матеріали», «Матеріалознавство керамічних композиційних матеріалів», «Кольорові метали і сплави», «Основи міцності матеріалів», «Фізичні основи, прилади та методи сучасного матеріалознавства».

Голова комісії

Олександр БАРМІН

Члени комісії:

Олександр ТЕРЛЕЦЬКИЙ

Валерій БІЛОЗЕРОВ

ДОДАТОК В



АКТ

впровадження результатів дисертаційного дослідження доцента кафедри «Матеріалознавство» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» на тему «Формування багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах методом мікродугового оксидування»

Комісія ДП «Завод ім. В.О. Малишева» у складі: заступника головного інженера Шуть О.Ю., заступника головного конструктора Шаповалова І.І., заступника головного технолога Яціва С.С., яка працювала в період з 03 серпня по 10 вересня 2020р. встановила, що в ході виконання договорів про співдружність між науковими закладами України та ДП «Завод ім. В.О.Малишева» були використані результати дисертаційних досліджень на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук доцента кафедри «Матеріалознавство» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Субботіної Валерії Валеріївни. Це дозволило удосконалити робочі процеси робочої поверхні торцевого ущільнювача водяних насосів двигунів типу ЗТД, 5ТДФ і 6ТД з закритими високотемпературними системами охолодження.

Запропонована технологія формування зміцненого шару методом МДО на алюмінієвому сплаві АК4-1 дозволила отримати покриття, які складаються з високотемпературних оксидів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, та є екологічно чистими, антифрикційними, корозійностійкими, кавітаційностійкими та жаростійкими з твердістю робочих поверхонь в 1,5 – 2 рази вище, ніж у сталевих сплавів. МДО покриття показало більш високі трибологічні властивості в парах тертя з традиційними графітними композитними матеріалами. Проведений обсяг досліджень і випробувань дослідних зразків, шайб торцевого ущільнення, дозволяє рекомендувати впровадження їх у виробництво водяних насосів двигунів типу ЗТД, 5ТДФ і 6ТД з закритими високотемпературними системами охолодження, а також використовувати нове ущільнення для широкого застосування з метою збільшення ресурсу роботи водяних насосів двигунів внутрішнього згоряння різного призначення.

Проведені виробничі випробування показали, що використання методу МДО суттєво підвищило експлуатаційні характеристики шайб: ресурс роботи збільшено в 1,7– 2,1 рази. Отриманий економічний ефект за рахунок подовження ресурсу роботи використання виробів становить у сумі понад 350.0 тис. грн..

Даний акт не є підставою для матеріальної винагороди.

Члени комісії:

заступник головного інженера

Шуть О.Ю.

заступник головного конструктора

Шаповалов І.І.

Заступник головного технолога

Яців С.С.

ДОДАТОК Г

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор

ТОВ Науково-технічний та
виробничий комплекс

«ЕНЕРГОСТАЛЬ»

Д.М. Безпечний



2020 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи доцента кафедри «Матеріалознавство» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Субботіної Валерії Валеріївни на тему «Формування багатофункціональних покриттів на вентиляльних металах методом мікродугового оксидування»

Результати дисертаційної роботи Субботіної В.В. були використані при розробці технології мікродугового оксидування стосовно калібраторів для виготовлення поліпропіленових груб різного діаметру, елементів подрібнювачів для пластмаси, деталей грануляторів виготовлених зі сплаву Д16.

Застосування технології мікродугового оксидування (МДО) дозволяє перетворити поверхневий шар в керамічні модифікації оксидів, які забезпечують підвищення твердості та зносостійкості робочої поверхні деталей більш ніж у 1,5-2 рази, чим у термооброблених сталевих сплавів, які використовувалися до цього впровадження.

Проведені виробничі випробування показали, що використання методу МДО суттєве підвищило експлуатаційні характеристики вищезгаданих деталей, та збільшити ресурс роботи в 3,5 – 4 рази.

Головний конструктор

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Аліпов".

А.В. Аліпов

ДОДАТОК Д

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Головний інженер

АТ «Гурбоатом»

Г.І. Іщенко

2020 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи доцента кафедри «Матеріалознавство»
 Національного технічного університету «Харківський політехнічний
 інститут» Субботіної Валерії Валеріївни на тему «Формування
 багатофункціональних покриттів на вентилях металів методом
 мікродугового оксидування»

Результати дисертаційної роботи Субботіної В.В. використані при розробці технології мікродугового оксидування стосовно до підшипників ковзання гідротурбін.

Розроблені в роботі режими мікродугового оброблення (МДО) дозволяють перетворити поверхневий шар в керамічні модифікації оксидів, які забезпечують підвищення твердості та зносостійкості робочої поверхні.

Проведені виробничі випробування показали, що використання методу МДО суттєво підвищило експлуатаційні характеристики підшипників ковзання гідротурбін: ресурс роботи збільшено в 1,6 – 1,8 рази.

Головний конструктор
 гідротурбін

О.В. Линник

ДОДАТОК Е

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор
приватного науково-технічного
підприємства «Надія»
Лелюк Ф.І.
2020 р.



АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи доцента кафедри «Матеріалознавство» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Субботіної Валерії Валеріївни на тему «Формування багатофункціональних покриттів на вентильних металах методом мікродугового оксидування».

Практичні результати дисертаційної роботи Субботіної В.В., які пов'язані з сучасними технологіями формування функціональних керамічних покриттів методом мікродугового оксидування (МДО) на вентильних металах (Al, Ti, Mg), використані при розробці технології виготовлення з алюмінієвих сплавів плит конвеєрної лінії упаковки продукції тютюнового виробництва.

Результати виробничих випробувань показали, що отримані покриття на алюмінієвому сплаві мають високі значення зносостійкості, антифрікційності, корозійної стійкості, адгезії та інших експлуатаційних характеристик. Ресурс роботи збільшено в 3 – 5 рази.

Конструктор I категорії

Зорік І.В.

ДОДАТОК Є

ЗАТВЕРДЖУЮВиконавчий директор
Підприємства ФОП

Денисов Д.І.

«09» 2020 р.



АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи
Субботіної Валерії Валеріївни на тему «Формування багатофункціональних
покриттів на вентиляльних металах методом мікродугового оксидування»
Спеціальність 132 «Матеріалознавство»

Цим підтверджую, що нами прийнято для впровадження у виробництво плити з різних алюмінієвих сплавів типу АВ та АМгЗ з МДО-покриттям, завдяки підвищенню строку експлуатації в умовах нагріву, ресурс роботи плит збільшується в 2 – 2,5 рази.

Розроблені в роботі режими мікродугової обробки (МДО) дозволяють перетворити поверхневий шар термоплит в кристалічні модифікації оксидів алюмінію, які забезпечують підвищення твердості та зносостійкості робочої поверхні плит нагріву, при цьому забезпечується рівномірність нагріву полімерів та виключається його залипання до робочої поверхні плит.

Керівник роботи

Петро ІГНАТОВ

Майстер виробничого навчання

Сергій КНЯЗЕВ