

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Е.А. Степанова-Паршуту, А.А. Паршуту,
И.П. Смягликов, Е.А. Климова, А.А. Предко

Физико-технический институт НАН Беларуси
г. Минск, Республика Беларусь

Рассматривается возможность использования высоковольтного электрохимического оксидирования для формирования оксидных покрытий на алюминиево-кремниевых сплавах. На примере сплава АК12 (4007) разработаны электролиты, обеспечивающие формирование плотных однородных оксидных слоев большой толщины (до 100 мкм). Показано, что в структуру оксидного слоя входят содержащиеся в исходном обрабатываемом сплаве частицы кремния, которые блокируют доступ кислорода к подложке и препятствуют дальнейшему росту покрытия.

Ключевые слова: высоковольтное электрохимическое оксидирование; алюминиево-кремниевый сплав, оксидное покрытие, электролит

THE PROSPECTS OF HIGH-VOLTAGE ELECTROCHEMICAL OXIDATION FOR PROCESSING OF ALUMINUM-SILICON ALLOYS

E.A. Stepanova-Parshuto, A.A. Parshuto,
I.P. Smyaglikov, E.A. Klimova, A.A. Predko

Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus
Minsk, Republic of Belarus

The possibility of high-voltage electrochemical oxidation for formation of oxide coatings on aluminum-silicon alloys is considered. On the example of the AK12 (4007) alloy the electrolytes were developed to provide the formation of thick homogeneous oxide layers of high thickness (up to 100 microns). It has been shown that the oxide layer contains silicon particles of the original processed alloy, which block the access of oxygen to the substrate and stop the further coating growth.

Keywords: high-voltage electrochemical oxidation; aluminum-silicon alloy, oxide coating, electrolyte

E-mail: ltm.plasmoteg@gmail.com

Введение

Алюминий и сплавы на его основе по объемам производства и потребления занимают второе место после стали. Удачное сочетание химических, физических и технологических характеристик является стимулом для расширения применения алюминиевых сплавов в автомобилестроении, наземном, водном и трубопроводном транспорте, строительстве, нефтегазодобывающей и медицинской технике, бытовых приборах и оборудовании, электротехнике, сельском хозяйстве и др. [1].

Большой сегмент среди конструкционных материалов занимают алюминиево-кремниевые сплавы – силумины, применяемые для изготовления деталей цилиндропоршневой группы двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Однако эти сплавы имеют ряд недостатков – повышенную склонность к хрупкому разрушению при длительном действии внутренних или внешних напряжений; снижение прочностных характеристик при совместном действии нагрузок и температуры; ухудшение механических свойств по мере увеличения сечения стенок деталей [2, 3]. Таким образом, существует потребность в повышении эксплуатационных свойств материалов этого класса.

Наличие литейной корки препятствует качественному нанесению на силумин лакокрасочных, химических, гальванических и других покрытий. Для обеспечения надёжной адгезии функциональных покрытий – защитно-декоративных, электроизоляционных, СВЧ-электропроводных и т.д. – требуется не только удалить литейную корку, но и создать промежуточный адгезионный слой с прочным сцеплением как с основой, так и с финишным покрытием [4]. В мировой литературе широко представлены исследования свойств и методик получения анодных оксидных слоев на силуминах методом микродугового оксидирования (МДО) [5, 6].

Обзор литературных источников показал, что основными электролитами, используемыми при обработке алюминиево-кремниевых сплавов методом МДО являются водный щелочно-силикатный раствор, серноокислый электролит, щавелевокислый электролит, электролит на основе смеси серной и щавелевой кислот [3, 7, 8].

Основным недостатком метода МДО является его высокое энергопотребление. Это связано с тем, что при формировании толстого оксидного слоя необходимо применять высокие плотности переменного тока, либо увеличивать длительность процесса оксидирования, что приводит к значительному снижению экономической эффективности метода.

Перспективным подходом к формированию оксидной пленки на сплавах алюминия является метод высоковольтного электрохимического оксидирования, основанный на импульсной подаче тока в процессе роста оксидной пленки. Это позволяет увеличить скорость роста пленки и значительно (до 10 раз) снизить потребление электроэнергии. Следует отметить, что при высоковольтном электрохимическом оксидировании высокое напряжение за счет импульсной подачи энергии не приводит к возникновению дуговых разрядов, что обеспечивает формирование плотного оксидного слоя с низкой шероховатостью [9].

В рамках данной работы на примере сплава АК12 рассмотрена возможность применения метода высоковольтного электрохимического оксидирования для обработки алюминиево-кремниевых сплавов и проведен подбор электролитов, обеспечивающих формирование плотных однородных оксидных слоев большой толщины.

Оборудование и методика исследований

Для формирования оксидных слоев использовался трехфазный импульсный тиристорный источник питания, имеющий гальваническую развязку с питающей сетью через трехфазный разделительный трансформатор. Напряжение питания – трехфаз-

ная сеть переменного тока 380 В частотой 50 Гц. Максимальная мощность источника питания составляет 2,5 кВт, максимальный рабочий ток 5 А, максимальное выходное амплитудное импульсное напряжение 520 В, диапазон регулировки стабилизированного выходного тока 0–5 А, диапазон выходного импульсного напряжения 15–520 В. Устройство генерирует импульсы тока длительностью 3,3 мс. Для исключения возникновения микродуг при высоких напряжениях применено балластное сопротивление, включенное последовательно с дросселем, которое снижает амплитуду тока и подавляет образование дуговых разрядов.

На рис. 1 представлена схема установки для высоковольтного электрохимического оксидирования. Установка включает полипропиленовую ванну (1) с электродом, катоды (2), токоподводы (3) к обрабатываемому изделию и катодам, средство прокачки электролита (4) через холодильную установку (5) для его охлаждения. Дно рабочей ванны выполнено в виде камеры (6) для охлаждения электролита, внутри которой размещены трубчатые элементы теплообменника (7) с противотоком теплоносителя в теплообменнике. Они гидравлически связаны с трубчатыми элементами напорного (8) и сливного (9) коллекторов и расположены оппозитно над зеркалом ванны с электролитом. При этом внутри ванны смонтирован насос прокачки (10), обеспечивающий закольцованное движение электролита по пути напорный коллектор – камера у дна ванны – рабочая зона у поверхности изделия (11). Контроль температуры электролита осуществляется терморпарой (12) с терморегулятором (13). Выравнивание заданного теплового поля в электролите осуществляется непосредственно в рабочей зоне вокруг обрабатываемого изделия [9].

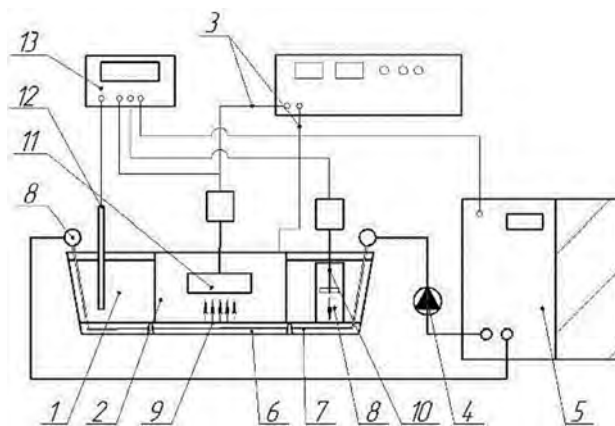


Рис. 1. Принципиальная схема установки ВВЭО

Процесс высоковольтного электрохимического оксидирования проводился при следующих технологических параметрах: плотность тока 3 А/дм², температура электролита 20 °С, длительность процесса от 30 до 120 минут.

В качестве образцов использовались круглые полированные пластины из сплава силумина АК12 (4007) диаметром 30 мм и толщиной 8 мм.

Элементный состав сплава АК12 (аналог – 4007) в мас. % представлен в табл. 1.

Табл. 1

Химический состав алюминиевого сплава АК12

Fe	Si	Mn	Ti	Al	Cu	Zr	Mg	Zn	Примесей
до 1.5	10–13	до 0.5	до 0.1	84.3–90	до 0.6	до 0.1	до 0.1	до 0.3	всего 2.7

Толщина оксидного слоя на поверхности образца определялась наблюдением микрошлифа на оптическом микроскопе МИ-1 с CCD камерой. Измерения шероховатости проводились на профилометре-профилографе Surtronic 25 (TaylorHobson). Для каждого образца проводилось не менее 5 измерений, результаты которых усреднялись.

Результаты и обсуждение

Подбор состава электролита и режимов оксидирования являются приоритетными для получения оксидных пленок с высокими эксплуатационными характеристиками. Работы по электрохимическому оксидированию сплавов алюминия с содержанием кремния широкого распространения не получили, так как формируемые оксидные слои обладают малой толщиной и низкой износостойкостью. Обычно их применяют как основу для нанесения других видов покрытий.

В процессе оксидирования входящие в состав алюминиевых сплавов легирующие компоненты, в основном, такие как кремний и медь, негативно влияют на физико-химические свойства формируемых оксидных слоев. С целью поиска оптимальных составов электролитов для обработки сплавов алюминия с кремнием были опробованы составы электролитов, представленные в табл. 2.

Табл. 2

Составы электролитов для оценки оксидирования сплава АК12

№ электролита	Состав электролита	Описание пленки
1	Щавелевая кислота – 40 г/л	Рост однородной пленки без прожогов
2	Щавелевая кислота– 40 г/л Ионы меди и магния до 5 г/л	Рост однородной пленки без прожогов
3	Хромотроповая кислота – 50 г/л Серная кислота–50 г/л	Рост однородной пленки без прожогов
4	Щавелевая кислота – 40 г/л Серная кислота– 1 г/л Фтористоводородная кислота– 1 г/л	Питтинговые прожоги по поверхности образца
5	Малеиновая кислота -200 г/л Серная кислота – 1г/л	Низкая твердость
6	Щавелевая кислота– 40 г/л Серная кислота– 1г/л	Рост однородной пленки без прожогов
7	Щавелевая кислота – 40 г/л Азотная кислота – 0,5 г/л	Травление на кромках
8	Щавелевая кислота– 40 г/л Фторид натрия– 0,5 г/л	Низкая твердость
9	Винная кислота – 80 г/л Серная кислота – 40 г/л	Рост однородной пленки без прожогов
10	Винная кислота – 40 г/л Щавелевая кислота – 40 г/л Серная кислота – 200 г/л	Рост однородной пленки без прожогов

Все выбранные составы электролитов подходят для оксидирования деформируемых алюминиевых сплавов. Однако, как видно из таблицы, большинство из них не

обеспечивает формирование однородной оксидной пленки на алюминиевом сплаве АК12. Основными дефектами являются: интенсивное травление алюминиевой основы, появление серого налета на поверхности образцов, формирование мягкой оксидной пленки малой толщины.

Определение толщины оксидных покрытий показало, что состав электролита для оксидирования оказывает значительное влияние на скорость формирования оксидной пленки. Наибольшее значение толщины оксидного слоя (80–100 мкм) на сплаве силумина АК12 было получено при оксидировании в электролите на основе смеси винной и серной кислот (рис. 2, а). Более низкие толщины оксидной пленки (10–20 мкм) получаются при оксидировании в электролите на основе щавелевой кислоты (рис. 2, б).

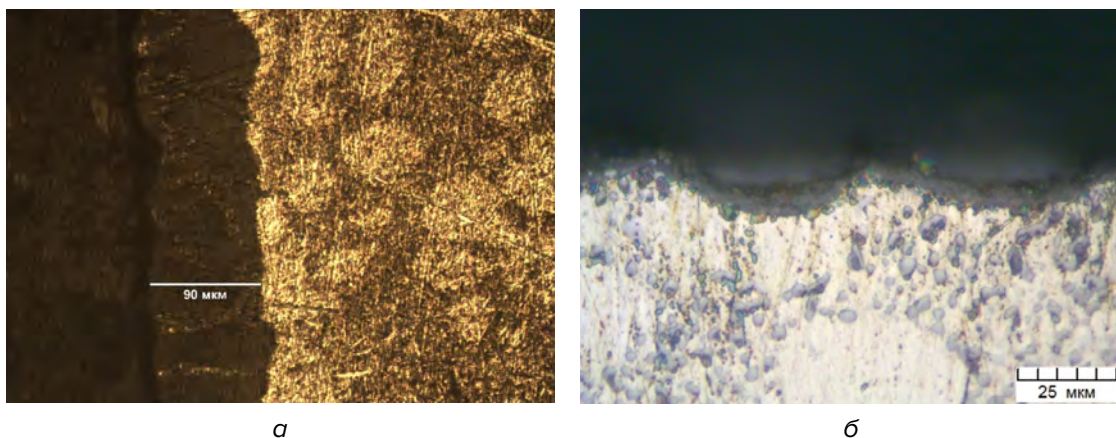


Рис. 2. Поперечный шлиф образцов сплава АК12 (4007) после высоковольтного электрохимического оксидирования в электролитах №9 (а) и №1 (б)

На поперечном шлифе (рис. 2) и фотографии поверхности оксидного слоя (рис. 3) образцов видно, что в структуру оксидного слоя входят частицы кремния размером 1–5 мкм, содержащиеся в исходном обрабатываемом сплаве.

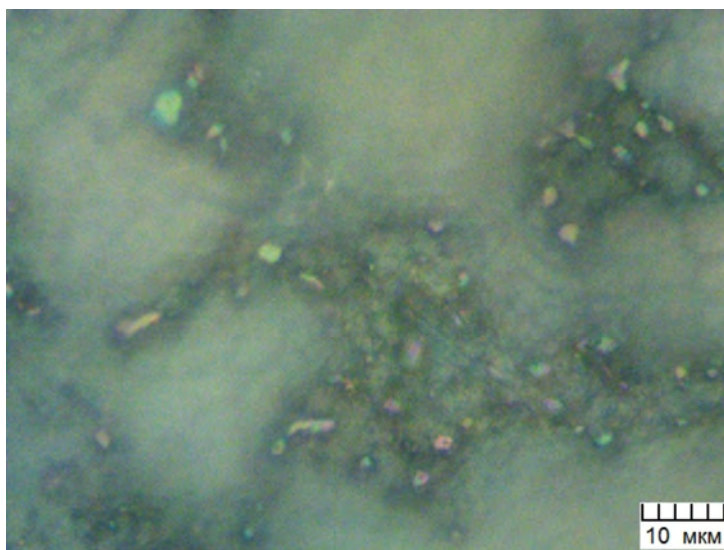


Рис. 3. Фотография поверхности оксидной пленки сплава АК12, полученной в электролите №3

Было установлено, что для всех составов электролитов увеличение времени обработки до 120 минут не приводит к росту толщины формируемого оксидного слоя. При этом в ряде случаев наблюдается снижение его толщины на 15–30 %. Предполо-

жительно это связано с тем, что соединения и частицы кремния накапливаются в оксидном слое и блокируют формирование пор, направленных к алюминиевой подложке. Как следствие, доступ кислорода прекращается, и рост оксидного слоя останавливается. В дальнейшем электролит выступает в роли травителя, приводя к растворению верхних слоев и постепенному снижению толщины оксидной пленки.

Исследование морфологии поверхности оксидного слоя показало, что состав используемого в процессе высоковольтного оксидирования электролита позволяет варьировать параметр шероховатости поверхности без изменения прочих параметров процесса. Наибольшее значение параметра шероховатости Ra было получено при оксидировании в электролите на основе смеси винной и серной кислот и составило 7,37 мкм. Минимальная шероховатость (Ra до 1,26 мкм) достигнута при оксидировании в электролите на основе щавелевой кислоты (электролиты №1 и №2).

Выводы

Определены составы электролитов для высоковольтного электрохимического оксидирования алюминиевого сплава АК12 (4007) позволяющие формировать оксидные слои толщиной до 100 мкм:

- №1: щавелевая кислота 40 г/л;
- №3: хромотроповая кислота 50 г/л, серная кислота 50 г/л;
- №9: винная кислота 80 г/л, серная кислота 40 г/л.

Установлено оптимальное время обработки для данных электролитов, находящееся в диапазоне от 20 до 60 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технология, применение: Справочник / В.М. Белецкий. – КОМИНТЕХ, 2005.
2. Афанасьев В.К. Поршневые силумины: учеб. пособие / В.К. Афанасьев, С.А. Гладышев, Б.С. Ефименко, С.М. Никитенко, М.В. Попова, А.Н. Прудников, А.А. Ружило, М.Н. Чурик, А.В. Горшенин; под ред. В. К. Афанасьева. – Кемерово: Полиграф, 2005. – 161 с.
3. Гринь, Р.Р. Особенности строения модифицированного слоя, полученного микродуговым оксидированием на сплаве АК12Д / Р.Р. Гринь, Р.Ф. Галлямова, Н.Ю. Дударева, А.А. Сиренк., Ф.Ф. Мусин. – Письма о материалах, 2014, №4(3). – С. 175–178.
4. Красиков А.В., Нараев В.Н., Красиков В.Л. Исследование процесса анодирования силумина в растворах щавелевой и серной кислот. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://science.spb.ru/files/IzvetiyaTI/2012/13/Articles/08/files/assets/downloads/publication.pdf>. - Дата доступа: 17.01.2018.
5. Криштал, М.М. Исследование износостойкости деталей алюминиево-кремниевых сплавов методом МДО для работы в экстремальных режимах трения / М.М. Криштал, П.В. Ивашин, А.В. Полуниин, Д.А. Павлов. – Механика и машиностроение. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2011, т.13, №4(3). – С. 765–768.
6. Киселева, С.К. Микродуговое оксидирование высококремнистого алюминиевого сплава АК12Д / С.К. Киселева, Л.И. Зайнуллина, М.М. Абрамова, Н.Ю. Дударева, И.В. Александров. – Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. Журн., 2015, №07. – С. 115–128.
7. Криштал, М.М. Влияние добавки в электролит наноразмерного диоксида кремния на характеристики оксидных слоев, сформированных микродуговым оксидированием на Al-Si сплаве АК9ПЧ / М.М. Криштал, П.В. Ивашин, И.А. Растегаев, А.В. Полуниин, Е.Д. Боргардт. – Вектор науки ТГУ, 2014, №1. – С. 48–52.
8. Криштал, М.М. Повышение эффективности технологии микродугового оксидирования алюминиево-кремниевых сплавов / М.М. Криштал, П.В. Ивашин, И.А. Растегаев, А.В. Полуниин, Е.Д. Боргардт, А.Я. Твердохлебов. – Вектор науки ТГУ, 2015, №2(32-2). – С.86–92.
9. Паршутто, А. А. Технология получения многофункциональных оксидных покрытий на деталях из алюминиевых сплавов: дис. канд. технич. наук: 05.02.07 / А.А. Паршутто. – Минск., 2016. – 152 с.

REFERENCES

1. Beletsky V.M. Alyuminievye splavy. Sostav, svojstva, tekhnologiya, primenenie [Aluminum alloys. Composition, properties, technology, application]: Handbook / V.M. Beletsky. – COMINTECH, 2005. (in Russian).
2. Afanasyev V.K., Gladyshev S.A., Efimenko B.S., Nikitenko S.M., Popova M.V., Prudnikov A.N., Ruzhilo A.A.,

- Churik M.N., Gorshenin A.V. Porshnevye siluminy [Piston Silumines]: Study. manual; ed. V.K. Afanasyev. Kemerovo: Polygraph, 2005. –161 pp. (in Russian).
3. Grin R.R., Galyaumova R.F., Dudareva N.Yu., Sirenko A.A. Musin F.F. Osobennosti stroeniya modifitsirovannogo sloya, poluchennogo mikrodrugovym oksidirovaniem na splave AK12D [Features of the structure of the modified layer obtained by micro-arc oxidation on alloy AK12D]. – Letters on Materials, 2014, No. 4 (3). – P. 175–178. (in Russian).
4. Krasikov A.V., Narayev V.N., Krasikov V.L. Issledovanie processa anodirovaniya silumina v rastvorah shchavel'evoy i sernoj kislot [Investigation of silumin anodizing process in solutions of oxalic and sulfuric acids]. [Electronic resource]. – Access mode: <http://science.spb.ru/files/IzvetiyaTI/2012/13/Articles/08/files/assets/downloads/publication.pdf>. – Date of Access: 17.01.2018. (in Russian).
5. Crystal M.M., Ivashin P.V., Polunin A.V., Pavlov D.A. Issledovanie iznosostojkosti detalej alyuminievo-kremnievyyh splavov metodom MDO dlya raboty v ehkstremaal'nyh rezhimakh treniya [Research of wear resistance of details of aluminum-silicon alloys by the method of MDO for work in extreme friction modes]. Mechanics and mechanical engineering. Proceedings of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 2011, Vol. 13, No. 4 (3). P. 765–768. (in Russian).
6. Kiselev S.K., Zainullina L.I., Abramova M.M., Dudareva N.Yu., Aleksandro I.V. Mikrodrugovoe oksidirovanie vysokokremnistogo alyuminievogo splava AK12D [Micro-arc oxidation of high siliceous aluminum alloy AK12D] / Science and education. N.E. Bauman MGTU. Electron Journal, 2015, No. 07. – P. 115–128. (in Russian).
7. Crystal M.M., Ivashin P.V., Rastegaev I.A., Polunin A.V., Borgardt E.D. Vliyanie dobavki v ehlektrolit nanorazmernogo dioksida kremniya na harakteristiki oksidnyh sloev, sformirovannyh mikrodrugovym oksidirovaniem na Al-Si splave AK9PCH [Influence of nanosized silica additive in the electrolyte on characteristics of oxide layers formed by micro-arc oxidation of Al-Si alloy AK9PCh]. TSU Vector Science, 2014, No. 1. – P. 48–52. (in Russian).
8. Crystal M.M., Ivashin P.V., Rastegaev I.A., Polunin A.V., Borgardt E.D., Tverdohlebo A.Ya. Povyshenie ehffektivnosti tekhnologii mikrodrugovogo oksidirovaniya alyuminievo-kremnievyyh splavov [Increasing the efficiency of micro-arc oxidation technology of aluminum-silicon alloys]. – TSU Vector of science, 2015, No. 2 (32–2). – P 86–92. (in Russian).
9. Parshuto A.A. Tekhnologiya polucheniya mnogofunktsional'nyh oksidnyh pokrytij na detalyah iz alyuminievyh splavov [Technology of obtaining multifunctional oxide coatings on parts made of aluminum alloys]: diss. cand. Technical Sciences: 05.02.07. – Minsk, 2016. – 152 p. (in Russian).

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 25.05.18