УДК 620.197:669:621.794 Структура и свойства черных МДО-покрытий на алюминиевых сплавах

Королёв А.Ю.¹, Нисс В.С.², Сенченко Г.М.², Янович В.А.¹ ¹Государственное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»

²Белорусский национальный технический университет

Существующие процессы получения черных износостойких покрытий включают химические методы, анодное оксидирование с последующим окрашиванием в анилиновых красителях, электрохимическое осаждение, вакуумно-плазменную обработку, микродуговое оксидирование (МДО). Большой интерес для формирования светопоглощающих покрытий вызывает метод МДО, характеризующийся как надежный и экологически безопасный процесс, обеспечивающий формирование твердого керамико-подобного оксидного слоя с высокой коррозионной стойкостью и хорошей адгезией к основе. Поэтому разработка методов получения качественных черных МДО-покрытий, обладающих как высокими оптическими, так и механическими характеристиками является в настоящее время актуальной задачей [1, 2]. В работе приводятся результаты исследования структуры и свойств черных керамических покрытий на алюминиевом сплаве АМг2, полученных методом микродугового оксидирования с применением силикатно-щелочного и силикатно-фосфатного электролитов.

Для нанесения черных керамических покрытий использовались плоские образцы из алюминиевого сплава АМг2 с размерами 25х25х1,2 мм. Для обработки образцов применялись электролиты двух составов: силикатно-щелочной с вольфраматом натрия (SAT) и силикатнофосфатный с ферроцианидом калия (SPF). Основой электролитов является гидроксид натрия, натрий фосфорнокислый и силикат натрия. Температура электролитов при обработке образцов поддерживалась в диапазоне 20–25 °C. Обработку образцов выполняли в биполярном режиме МДО с амплитудой положительного напряжения +450–500 В, отрицательного – -70–100 В. Частота импульсов при обработке составляла 200–1000 Гц. Измерение толщины покрытий выполняли на поперечных шлифах покрытий на металлографичеком микроскопе Altami MT1. Шероховатость поверхности образцов измерялась профилометром MarSurfPS1. Микрофотографии поверхности образцов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU. Исследование износостойкости покрытий выполнялось на трибометре FT-3.

В электролите SAT равномерное наиболее насыщенное черное покрытие формируется при концентрации вольфрамата натрия 1,5–2,0 г/л. При меньшей концентрации наблюдается образование ненасыщенного покрытия с цветом, близким к оливковому. При использовании электролита SPF однородное наиболее насыщенное покрытие формируется при содержании ферроцианида калия 1,5 г/л. Внешний вид образцов после МДО продолжительностью 10 мин при содержании в электролитах дополнительных компонентов 1,5 г/л представлен на рис. 1.



Рисунок 1 - Внешний вид образцов с полученными черными керамическими покрытиями: слева – в электролите SAT, справа – в электролите SPF

При МДО в электролите SAT концентрация вольфрамата натрия не оказывает существенного влияния на качество формируемых покрытий (рис. 2). Так повышение концентрации вольфрамата натрия с 0,5 до 2,0 г/л при обработке с продолжительностью 10 мин приводит к увеличению шероховатости поверхности с Ra 0,97 мкм до 1,11 мкм. При использовании электролита SPF с повышением содержания ферроцианида калия с 0,5 до 1,5 г/л наблюдается значительное снижение качества формируемых покрытий. Дальнейшее повышение концентрации ферроцианида калия не оказывает влияние на изменение шероховатости. Так повышение концентрации ферроцианида калия с 0,5 до 1,5 г/л приводит к увеличению шероховатости поверхности Ra с 1,08 мкм до 4,20 мкм. Такой характер представленных зависимостей может быть связан с высокой проводимостью ферроцианида калия. Увеличение концентрации этого компонента вызывает повышение плотности тока и, соответственно, рост энергии дуговых разрядов и увеличение температуры в зоне пробоя. Это в свою очередь приводит к повышению объема расплавленного материала, выделяющегося на границе покрытие-основание и образованию более развитой и рельефной поверхности, что является причиной значительного повышения шероховатости.

На рис. 3 представлена зависимость, характеризующая динамику роста толщины покрытий с увеличением продолжительности МДО для образцов, полученных в электролитах SAT и SPF с содержанием по 1,5 г/л вольфрамата натрия и ферроцианида калия, соответственно. Так в начальной стадии обработки (1 мин) толщина покрытий составляет 6–11 мкм, а после обработки продолжительностью 30 мин – 37–39 мкм. Наиболее интенсивный рост толщины формируемых покрытий для образцов, полученных в использованных электролитах, наблюдается при продолжительности обработки до 5 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки приводит к замедлению роста толщины.



Рисунок 2 - Влияние концентрации окрашивающих компонентов на шероховатость формируемых покрытий



Рисунок 3 - Влияние продолжительности МДО на толщину формируемых покрытий

Структуры сформированных покрытий в результате МДО с продолжительностью 10 мин представлены на рис. 4. Покрытие, полученное с применением электролита SAT, имеет толщину 21 мкм (рис. 4а) и состоит из плотного внутреннего слоя толщиной 3,2–5,0 мкм и пористого наружного слоя. Наружный слой представляет собой пористую структуру с большим количеством микротрещин. В наружном слое преобладают продольные поры длиной до 13 мкм и крупные сферические поры с размерами 2,0–4,8 мкм. Кроме того, особенностью покрытия в электролите SAT является наличие глубоких открытых пор, выходящих на поверхность. Применение электролита SPF позволило получить оксидный слой с общей толщиной 31 мкм (рис. 4б) со значительно меньшим количеством микротрещин по сравнению с покрытием, полученным в электролите SAT, и с относительно небольшим беспористым внутренним слоем (1,5–2,5 мкм). Наружный слой имеет как продольные, так и поперечные (причем закрытые) поры с размером до 18 мкм. При этом в структуре наружного слоя присутствует большое количество мелких сферических пор с размерами 0,5–2,5 мкм.



а Рисунок 4 - Структуры покрытий, сформированных с применением электролитов SAT (a) и SPF (б)

б

На рис. 5 представлены зависимости, характеризующие влияние продолжительности обработки на скорость износа поверхности образцов. Установленные зависимости для образцов, полученных в электролитах SAT и SPF, имеют схожий характер и близкие значения. На начальной стадии обработки (1 мин) покрытия демонстрировали низкую стойкость к износу. Из-за малой толщины покрытия продавливались в подложку или полностью изнашивались с дальнейшим износом подложки на относительно большую глубину – 24–26 мкм, что соответствует скорости износа 3,0-3,4·10⁻⁴ мм³/м·Н. Максимальная износостойкость покрытий (скорость износа 0,38–0,59·10⁻⁴ мм³/м·Н) была достигнута при обработке с продолжительностью 10 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки существенным образом не оказало влияние на скорость износа.



Рисунок 5 - Влияние продолжительности МДО на скорость износа поверхности

Литература

1. Pulsed plasma electrolytic oxidation processes for aeronautical applications and their technical application / Godja N. [et al.] // Transactions of the IMF. – 2013. – Vol. 91(6). – P. 321–329.

2. Effects of pulse current mode on plasma electrolytic oxidation of 7075 Al in KMnO₄ containing solution / Aliramezani R. [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. -2017. - Vol. 164. – P. C690–C698.