

## Литература

1. Ebert, D. Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO<sub>2</sub>, ZnO, and ITO nanoparticles / D. Ebert, B. Bhushan // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28, № 31. – P. 11391–11399.
2. *Insight* into chain scission and release profiles from photodegradation of polycarbonate microplastics / Y. Shi [et al.] // *Water Research*. – 2021. – Vol. 195. – Article 116980.
3. *Organosilicon* films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane : a review / A. S. M. de Freitas [et al.] // *Vacuum*. – 2021. – Vol. 194. – Article 110556.
4. Белов, П. С. Основы технологии нефтехимического синтеза / П. С. Белов. – М. : Химия, 1982. – 282 с.
5. *Refractive index changes in amorphous SiO<sub>2</sub> (silica) by swift ion irradiation* / O. Peña-Rodríguez [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2012. – Vol. 277. – P. 126–130.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЧЕРНЫХ МДО-ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

А. Ю. Королёв<sup>1</sup>, Ю. Г. Алексеев<sup>1</sup>, В. С. Нисс<sup>2</sup>,  
Г. М. Сенченко<sup>2</sup>, В. А. Янович<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», г. Минск, Беларусь,  
тел./факс: +375 (17) 374-25-98, e-mail: korolyov@park.bntu.by

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, Беларусь, тел.: +375 (17) 270-18-42,  
e-mail: niss@park.bntu.by

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 высокими как 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 использовали плоские образцы из алюминиевого сплава АМг2 с размерами (25,0 × 25,0 × 1,2) мм. Для обработки образцов применяли электролиты двух составов. Основой электролитов является гидроксид натрия, натрий фосфорнокислый и силикат натрия. В качестве дополнительных компонентов, обеспечивающих окрашивание покрытий, в электролиты добавляли вольфрамвокислый натрий и ферроцианид калия. Составы применяемых электролитов приведены в таблице. Температуру электролитов при обработке образцов поддерживали в диапазоне 20–25 °С.

#### Составы применяемых электролитов

Электролит	Обозначение	Состав
Силикатно-щелочной с вольфраматом натрия	SAT	2 г/л NaOH + 10 г/л Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + + 0,5–2,0 г/л Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
Силикатно-фосфатный с ферроцианидом калия	SPF	10 г/л Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + 10 г/л Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + + 0,5–2,0 г/л K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]

Обработку образцов выполняли в биполярном режиме МДО с амплитудой положительного напряжения +450...+500 В и отрицательного напряжения –70...–100 В. Частота импульсов при обработке составляла 200–1000 Гц. Измерение толщины покрытий выполняли на поперечных шлифах покрытий на металлографическом микроскопе Altami МТ1. Шероховатость поверхности образцов измеряли профилометром MarSurfPS1. Микрофотографии

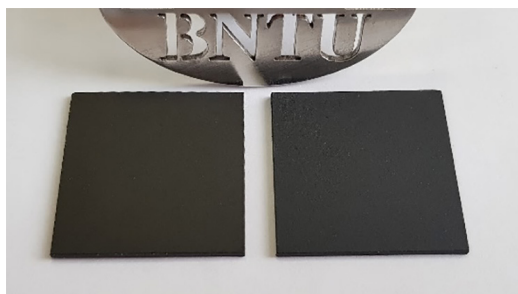
поверхности образцов получили с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU. Исследование износостойкости покрытий выполняли на трибометре FT-3 по схеме с вращающимся индентором. В качестве индентора использовали шар из нитрида кремния диаметром 6 мм. Индентор неподвижно закрепили в торце полого стержня, а перпендикулярно стержню в специальном держателе установили образец. При испытании индентор совершал движение, передавая заданную нагрузку образцу, который оставался неподвижным в держателе. Испытания выполняли при следующих параметрах: нагрузка – 10 Н; скорость прохода – 50 мм/с; радиус канавки износа – 8 мм; расстояние – 200 м. Скорость износа рассчитывали по формуле

$$V = \frac{2\pi RS}{Pl},$$

где  $R$  – радиус канавки износа относительно оси вращения, мм;  $S$  – площадь поперечного сечения канавки износа, мм<sup>2</sup>;  $P$  – нагрузка на образец, Н;  $l$  – дистанция, пройденная индентором, м.

Визуальная оценка полученных образцов показала, что 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.

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 продолжительностью 10 мин приводит к увеличению шероховатости поверхности  $Ra$  с 0,97 до 1,11 мкм. При использовании электролита SPF с повышением содержания ферроцианида калия с 0,5 до 1,5 г/л



*a*

*б*

Рис. 1. Внешний вид образцов с полученными в электролитах SAT (*a*) и SPF (*б*) черными керамическими покрытиями

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 до 4,20 мкм. Такой характер представленных зависимостей может быть связан с высокой проводимостью ферроцианида калия. Увеличение концентрации этого компонента вызывает повышение

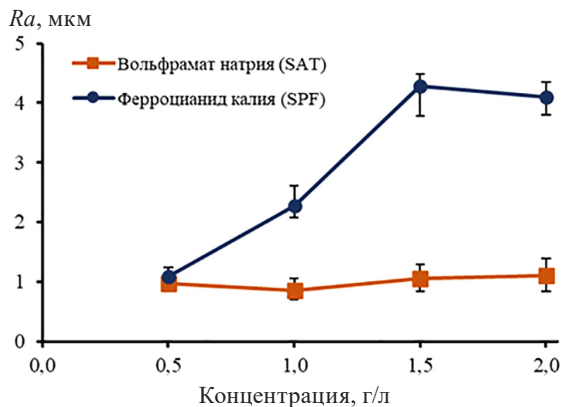


Рис. 2. Влияние концентрации окрашивающих компонентов электролитов SAT и SPF на шероховатость формируемых черных керамических покрытий

плотности тока и, соответственно, рост энергии дуговых разрядов и увеличение температуры в зоне пробы. 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. Существенное изменение рельефа с повышением концентрации ферроцианида калия подтверждается также электронными фотографиями, представленными на рис. 3.

Морфология формируемых черных покрытий зависит от состава применяемого электролита. При этом существенное влияние на морфологию оказывает концентрация дополнительных компонентов, необходимых для окрашивания покрытия (вольфрамата натрия и ферроцианида калия). На рис. 3 и 4 представлены

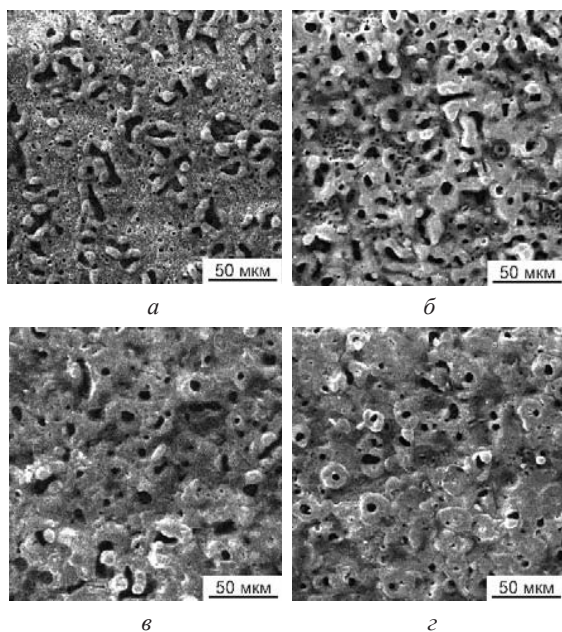


Рис. 3. Морфология покрытия после обработки в электролите SAT с различной концентрацией вольфрамата натрия, г/л: *а* – 0,5; *б* – 1,0; *в* – 1,5; *г* – 2,0

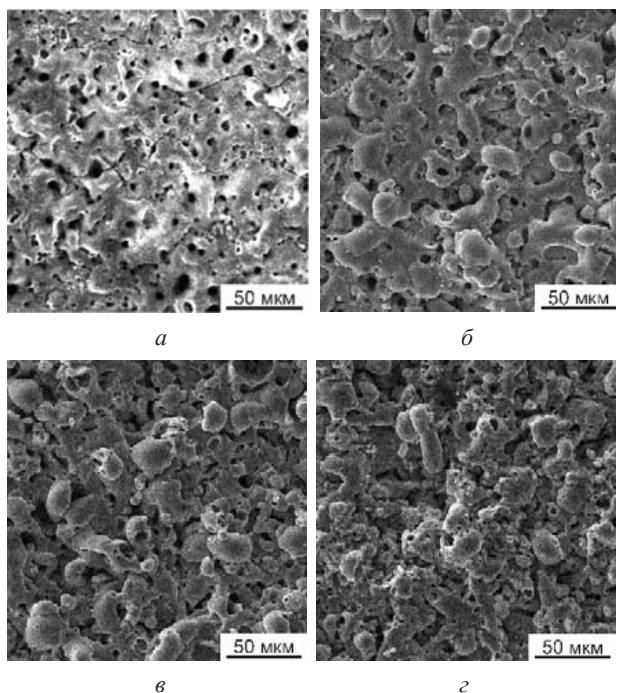


Рис. 4. Морфология покрытия после обработки в электролите SPF с различной концентрацией ферроцианида калия, г/л: *a* – 0,5; *б* – 1,0; *в* – 1,5; *г* – 2,0

электронные фотографии поверхности образцов после МДО продолжительностью 10 мин в электролитах SAT и SPF соответственно при концентрации дополнительных компонентов от 0,5 до 2,0 г/л. При оксидировании в электролите SAT происходит формирование покрытия, имеющего выраженную кратерную структуру с большим количеством пор (см. рис. 4). Внешний вид кратеров типичен для МДО, когда расплавленный субстрат выбрасывается с поверхности раздела подложка – покрытие через разрядные каналы, затем окисляется, затвердевает и образует кратеры. С увеличением концентрации вольфрамата натрия размеры пор незначительно уменьшаются, а рельеф кратеров увеличивается. При обработке в электролите SPF формируются покрытия с глобулярной структурой с большим количеством пор, преимущест-

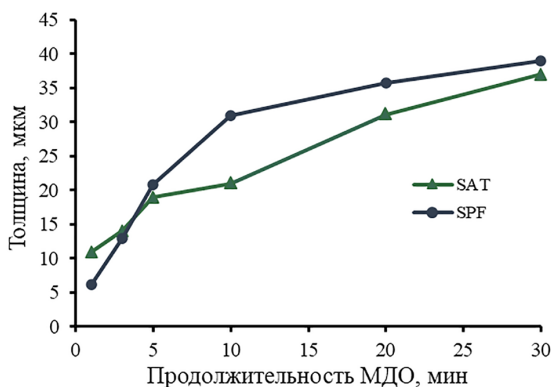
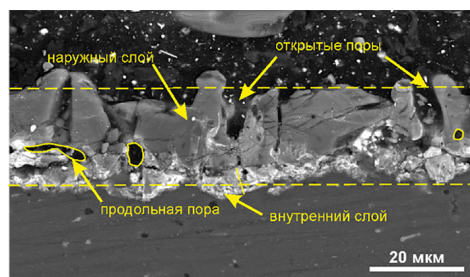


Рис. 5. Влияние продолжительности МДО на толщину формируемых покрытий

венно имеющих размеры 0,5–3,2 мкм (см. рис. 4). Повышение содержания ферроцианида калия приводит к уплотнению структуры покрытий со значительным увеличением плотности и размеров глобулярных образований.

На рис. 5 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.

Структуры сформированных покрытий в результате МДО с продолжительностью 10 мин представлены на рис. 6. Покрытие, полученное с применением электролита SAT, имеет толщину 21 мкм (см. рис. 6, а) 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



*a*



*б*

Рис. 6. Структуры покрытий, сформированных с применением электролитов SAT (*a*) и SPF (*б*)

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. 6, б) 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.

На рис. 7 представлены зависимости, характеризующие влияние продолжительности обработки на скорость износа поверхности образцов. Установленные зависимости для образцов, полу-

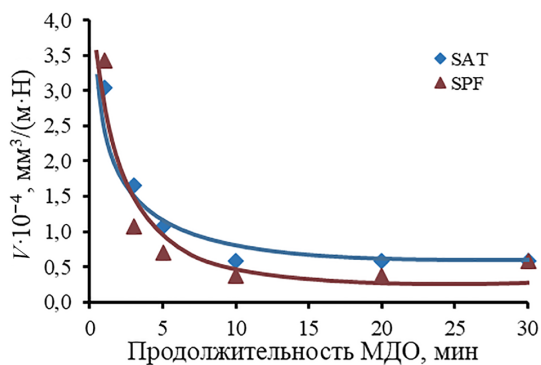


Рис. 7. Влияние продолжительности МДО на скорость износа поверхности

ченных в электролитах SAT и SPF, имеют сходный 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  $3,0 \cdot 10^{-4} \dots 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$ . Максимальная износостойкость покрытий (скорость износа  $0,38 \cdot 10^{-4} \dots 0,59 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$ ) была достигнута при обработке с продолжительностью 10 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки существенным образом не оказало влияние на скорость износа.

## Выводы

1. Разработаны процессы получения черных керамических покрытий на алюминиевом сплаве АМг2 методом микродугового оксидирования с применением силикатно-щелочного и силикатно-фосфатного электролитов, содержащих в качестве окрашивающих компонентов ферроцианид калия и вольфрамат натрия. Установлено, что наиболее насыщенные черные покрытия в силикатно-щелочном электролите формируются при добавлении 1,5–2,0 г/л вольфрамата натрия, а в силикатно-фосфатном электролите – при добавлении 1,5 г/л ферроцианида калия.

2. Применение электролита, содержащего вольфрамат натрия, позволяет сформировать покрытия с меньшей высотой микронеровностей ( $Ra = 0,97\text{--}1,11$  мкм) по сравнению с покрытиями, полученными в электролите, содержащем ферроцианид калия ( $Ra < 4,20$  мкм).

3. Максимальная износостойкость полученных покрытий (скорость износа  $0,38 \cdot 10^{-4} \dots 0,59 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/м·Н) достигается при обработке в исследованных электролитах с продолжительностью 10 мин. При этом толщина покрытий составляет 21–31 мкм. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки не оказывает существенного влияния на скорость износа.

### Литература

1. *Pulsed plasma electrolytic oxidation processes for aeronautical applications and their technical application* / N. Godja [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 KMnO<sub>4</sub> containing solution* / R. Aliramezani [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 2017. – Vol. 164. – P. C690–C698.

## ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИМПУЛЬСОВ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ В УПРАВЛЯЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫХ РЕЖИМАХ

**А. Ю. Королёв<sup>1</sup>, В. С. Нисс<sup>2</sup>, Ю. Г. Алексеев<sup>1</sup>, А. Э. Паршутто<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»,  
г. Минск, Беларусь, тел./факс: +375 (17) 374-25-98,  
e-mail: korolyov@park.bntu.by

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, Беларусь, тел.: +375 (17) 270-18-42,  
e-mail: niss@park.bntu.by

Для снижения энергоемкости и повышения эффективности процесса электролитно-плазменной обработки (ЭПО) с целью модификации и полирования поверхности изделий из металли-