

УДК: 669.713.7

Исследование пористости оксидных покрытий на алюминиевых сплавах

Орлова Д. В. ^{*}, Трушкина Т. В. ^{}, Вахтеев Е. В. ^{***}, Алякрецкий Р. В. ^{****}**

Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева, СибГАУ, проспект Красноярский рабочий, 31, Красноярск, 660014, Россия

^{}e-mail: Dashaorlova12@yandex.ru*

*^{**}e-mail: tatyana.si@mail.ru*

*^{***}e-mail: ankain-romario@yandex.ru*

*^{****}evahteev@gmail.com*

Аннотация

Рассмотрена возможность нанесения покрытий микродуговым оксидированием для защиты от коррозии элементов ракетно-космической техники, работающих в агрессивных средах. Рассмотрены способы определения пористости МДО покрытий, выявлен характер пористости анодно-оксидного покрытия, который зависит от параметров микроплазменной обработки.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, коррозионная стойкость, пористость, защитные покрытия.

Алюминиевые сплавы широко применяются в производстве ракетно-космической техники. Это связано с высокими удельными характеристиками алюминия. На безотказную работу элементов, выполненных из алюминиевых сплавов, значительное влияние оказывает коррозионная стойкость металла, которая зависит от условий эксплуатации. В настоящее время для защиты алюминиевых сплавов от коррозии на поверхности деталей формируют различные покрытия в виде оксидных пленок, которые наносят гальваническим методом. Однако анодно-окисные покрытия, полученные данным методом, не в полной мере обеспечивают защиту изделия от коррозии в процессе длительного хранения в присутствии

агрессивных сред. Кроме того, существенными недостатками гальванических методов являются сложная специальная предварительная обработка поверхности детали, трудоемкость процесса, агрессивность и неэкологичность электролитов, а также неблагоприятные условия труда, связанные с выделением большого количества вредных для организма человека паров, газов и пыли.

Одним из перспективных методов нанесения защитных покрытий на алюминиевые сплавы является микродуговое оксидирование (МДО).

МДО покрытия обладают высокой износостойкостью, коррозионной стойкостью, а также электроизоляционными и декоративными свойствами. Широкое применение МДО ограничено из-за нехватки сведений о результатах влияния технологических параметров на структуру и свойства оксидных покрытий, отсутствием технологий и стандартов, поэтому изучение свойств МДО покрытий является актуальной задачей. Коррозионная стойкость, электроизоляционные и другие свойства покрытий в значительной степени зависят от пористости. Поэтому при оценке защитных свойств покрытий определение пористости имеет большое значение [1]. Причины образования пористости и влияние технологических режимов находятся в начальной стадии изучения.

В электролитических покрытиях поры по размерам делятся на микропоры (радиус менее 1-6 мкм), макропоры (радиус более 10-3 мкм) и поры, промежуточные по размеру. Поры могут быть сквозными, т. е. доходящими до основного металла или подслоя, или замкнутыми. Поры могут иметь разнообразную форму (точечная, канальчатая пористость) и значительно отличаться по размерам. Пористость МДО покрытий варьируется в интервале от 5 до 50 %, размеры пор колеблются от 0,01 до 10 мкм. Строение пор при толщине покрытия более 5-10 микрон сложное, разветвленное с множеством ответвлений и замкнутых пространств. При необходимости пористость может быть понижена с помощью пропитки различными материалами либо с помощью нанесения слоя полимера (красителя). Наиболее часто применяется пропитка фторопластами и нанесение полимерных порошковых красок. Покрытия не содержащие пор получить невозможно, что обусловлено природой процесса. В ряде случаев пористость является положительным фактором. При работе покрытия на износ в условиях смазки, последняя входит в поры покрытия и обеспечивает постепенное поступление в зону трения. В медицине биоактивные МДО-покрытия могут содержать в порах лекарственные препараты.[2]

Существует несколько методов определения пористости защитных и защитно-декоративных покрытий. Наиболее простыми и распространенными измерениями пористости электролитических покрытий являются коррозионные методы. Сущность метода

обработки специальным раствором заключается в том, что для выявления пор испытуемый образец помещают в раствор который, не действуя на покрытие, реагирует через поры с металлом основы и образует хорошо видимые продукты реакции. Метод нанесения паст применим для определения пористости металлических покрытий на стали, меди, алюминии, цинке и их сплавах, а так же неметаллических неорганических покрытий на алюминии и его сплавах. Деталь обезжиривают, затем кистью, пульверизатором, окунанием или другим способом наносят на ее поверхность пасту. Применяют пасту согласно ГОСТ 9.302-88 следующего состава: 1) Калий железосениродистый-3 г/дм³ 2) Натрий хлористый – 10 г/дм³ к полученному раствору добавляем каолин до образования консистенции кашицы. [3]

Для проведения исследований по выявлению технологических параметров на пористость МДО покрытий были взяты образцы из алюминиевых сплавов марки АД33, АМг6, толщиной 1 мм и 2,5 мм размером 50x50. Формирование покрытий проводили в двух электролитах на следующих режимах МДО: плотность тока - 15...60 А/дм²; продолжительность оксидирования – 60 мин.; соотношение катодной и анодной составляющей силы тока I_k/I_a от 0,6 до 1,2; температура электролита - 15...60С.

В таблице 1 представлен состав электролитов и режимы обработки микродугового оксидирования.

Таблица 1

Состав электролитов, режимы обработки

	Состав электролита, г/л	Режимы обработки
1	КОН – 4г/л, Na ₂ SiO ₃ – 10 г/л	t = 60мин, i = 15 – 35 А/дм ² , U= 560-600В, I _k /I _a =0,6 – 1,2
2	КОН – 2г/л, NaAlO ₂ – 14 г/л	t = 60мин, i = 15– 55 А/дм ² , U= 520-560В, I _k /I _a =0,6 – 1,2

После нанесения покрытий было проведено исследование фазового и структурного состава МДО-покрытий. Исследования проводили на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X. Thermo Fisher Scientific. По результатам элементного анализа в образцах оксидируемых в первом электролите было выявлено значительное содержание таких оксидных элементных форм как SiO₂ и Al₂O₃ (причем режимы обработки значительно влияют на их соотношение), во втором электролите присутствует Al₂O₃ и незначительное количество MgO, за счет присутствия Mg в алюминиевом сплаве.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что максимальное содержание твердого оксида Al₂O₃ на поверхности образцов наблюдается при соотношении анодной и катодной составляющей силы тока $I_a/I_k = 0,6$.

Сформированные МДО оксидные покрытия химически инертны по отношению к большинству агрессивных сред. Однако в результате проникновения этих сред через сквозные поры оксидного покрытия коррозионному разрушению подвергается металлическая основа - алюминиевый сплав. В связи с этим основной характеристикой покрытий, обеспечивающей их коррозионную стойкость, будет являться минимальная сквозная пористость упрочненного слоя. Поэтому были проведены исследования, позволившие установить влияние изменения режимов МДО, состава и температуры электролита на сквозную пористость покрытия.

На рисунке 1 представлены микрофотографии пористости полученных покрытий на испытываемых образцах при различных увеличениях.

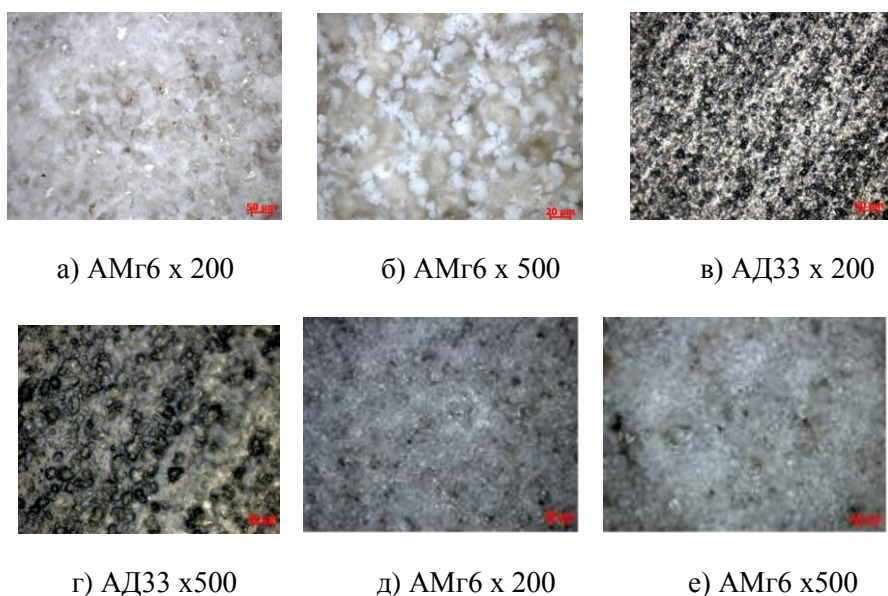


Рисунок - 1 Микрофотографии пористости покрытий.
(а - г – электролит № 1, $I_a/I_k = 1$, д, е – электролит № 2, $I_a/I_k = 0,6$).

На рисунке 1 приведены микрофотографии пористой структуры оксида алюминия полученного при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов в $\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ и $\text{KOH} + \text{NaAlO}_2$ соответственно. На всех фотографиях отчетливо видно, что стенки между порами состоят из темного внутреннего слоя и более светлого внешнего. Данный контраст объясняется различием в химическом составе слоев: внешний слой оксида загрязнен посторонними ионами, в то время как внутренний слой представляет собой плотный слой чистого оксида алюминия. В зависимости от режима обработки наблюдаем снижение пористости преимущественно на сплаве амгб во втором электролите т.к в составе электролита присутствует алюминат он способствует более плотному осаждению оксида алюминия, что приводит к получению менее рыхлого верхнего слоя, и менее пористого

На рисунке 2 представлены микрофотографии с поперечного шлифа полученных покрытий на испытываемых образцах.

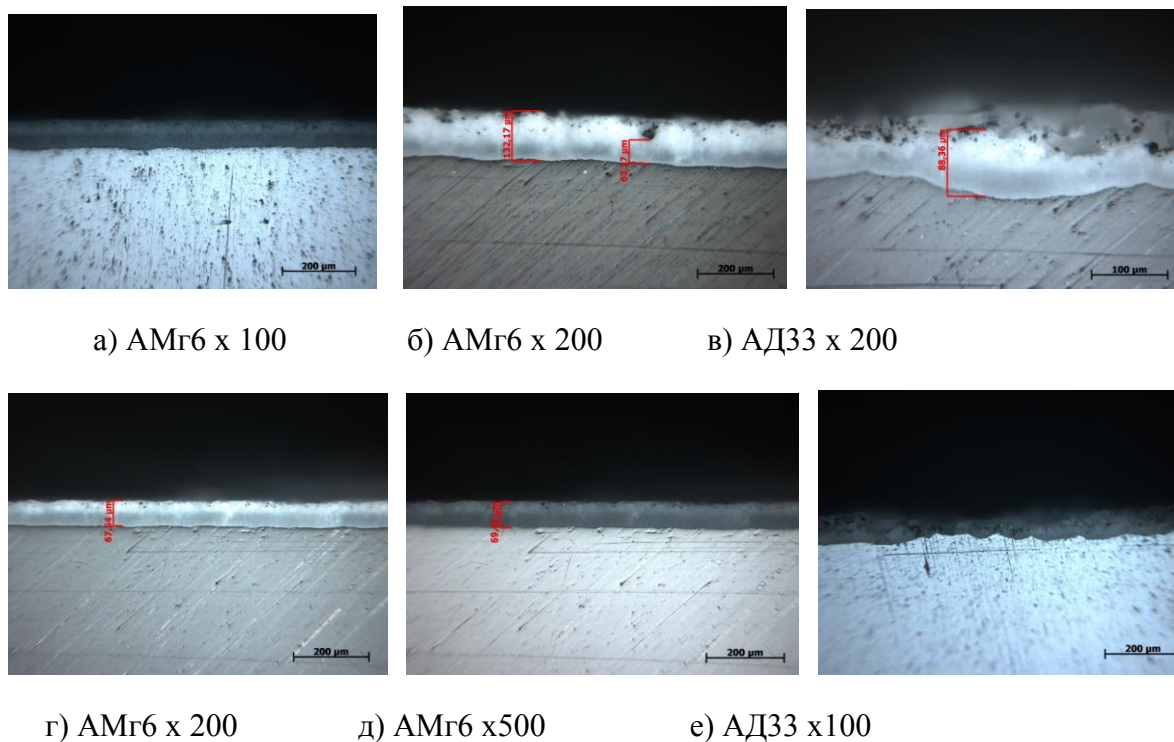


Рисунок - 2 Микрофотографии покрытий с поперечных шлифов
(а, г, д – образцы с наименьшей пористостью, $I_k/I_a=0,6$, электролит №2;
б, в, е – $I_k/I_a=1$, электролит №1).

На поперечном шлифе образцов полученных в первом электролите можно наблюдать четкую границу раздела фаз верхнего пористого очень рыхлого слоя и глубже плотного менее пористого твердого слоя, так же увеличивается толщина покрытия. На фотографиях образцов полученных во втором электролите наблюдаем тенденцию к снижению бугристости на поверхности образца, получена более ровная поверхность, толщина снижена, что не требует дополнительной обработки, вследствие чего понижена пористость получаемого покрытия. (выводы по рисунку, типа наблюдается четкая граница разделов.., про толщину можно написать и т.д.)

Исследования показали что, характер пористости оксидного покрытия зависит от плотности и соотношения токов, времени микроплазменной обработки и состава электролита. Из результатов исследования (рис.3, 4) видно, что минимальная пористость покрытий получена в электролите № 2 при следующих режимах: плотность тока – $15\text{A}/\text{дм}^2$, напряжение до 520В, $I_k/I_a=0,6$ и время обработки – 1800с. Это можно объяснить тем, что осаждение оксида происходит не только на поверхности подложки (металла), но и внутри

пор, что приводит к уменьшению их диаметра и постепенному зарастанию. Процесс зарастания пор ведет к снижению значения объемной пористости до 8-10%.

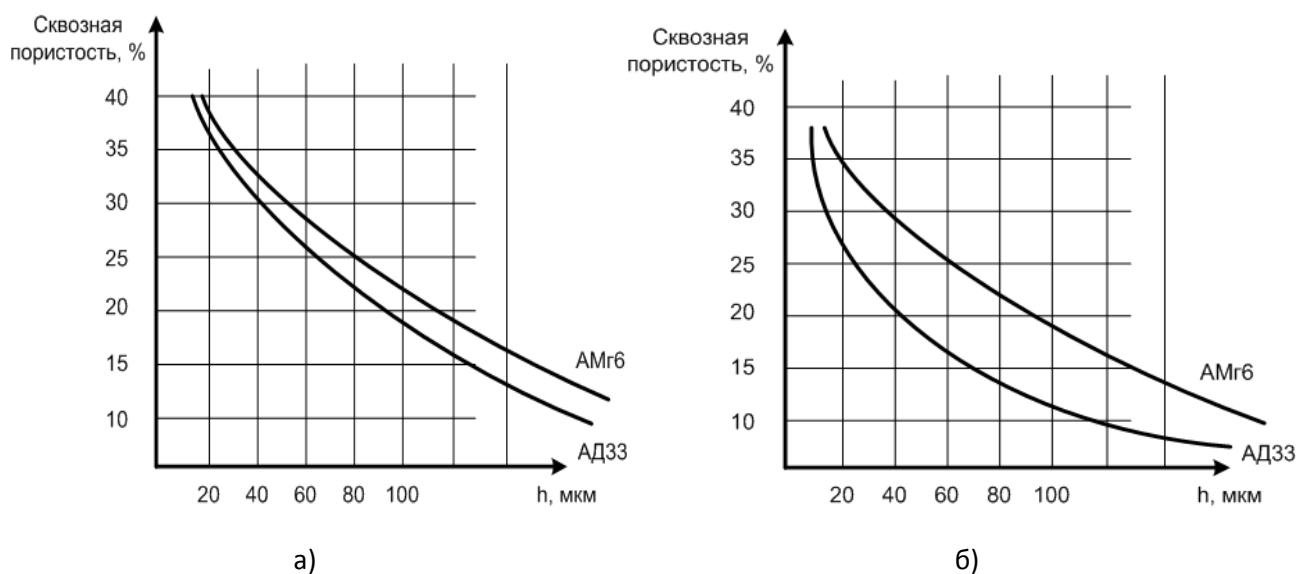


Рисунок 3 – Зависимость сквозной пористости от толщины покрытия
а) –электролит №1, б) –электролит №2

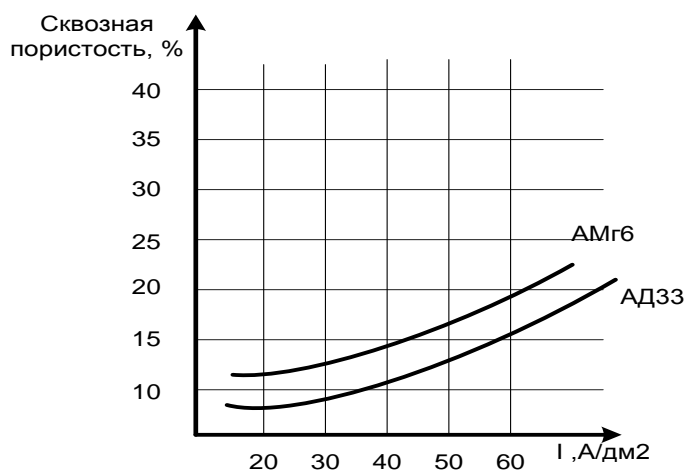


Рисунок 4 – Зависимость сквозной пористости покрытия от плотности тока
в электролите №2, $h = 120$ мкм.

Поскольку от пористости зависит коррозионная стойкость покрытий, в работе были проведены экспресс испытания покрытий на коррозионную стойкость.

Для оценки скорости коррозии используются как качественные, так и количественные характеристики. Изменение внешнего вида поверхности металла, изменение его микроструктуры являются примерами качественной оценки скорости коррозии.

Оценкой коррозионной стойкости являлись лабораторные так называемые ускоренные коррозионные испытания, в которых создавались условия вызывающие быстрое коррозионное разрушение вследствие увеличения агрессивности среды. Коррозионную стойкость покрытия оценивали по ГОСТ 9.913-90.[4] Сущность метода заключается в выдержке образца с нанесенным покрытием в ванне, заполненной раствором, содержащим 3% NaCl и 0,1% H₂O₂ (перекиси водорода). Образец полностью погружается в раствор. Определяется время выдержки образца до появления первых признаков коррозии.

Признаки коррозионного эффекта наблюдали через 7 суток. На образце без покрытия наблюдали коррозионное разрушение (около 70% от поверхности всего образца). На образце с покрытием, полученным при традиционном анодировании, наблюдали незначительные локальные очаги коррозионного характера. На образцах с покрытием, полученным микродуговым оксидированием, покрытие сохранилось, без каких либо поверхностных разрушений.

Таким образом, в ходе исследований выявлено, что на защитные свойства покрытий оказывают влияние технологические режимы обработки. Установлено, что покрытия полученные путем микроплазменной обработки обладают хорошими защитными свойствами (коррозионной стойкостью) в условиях морской среды по сравнению с покрытием, полученным классическим анодированием.

Библиографический список

1. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л, Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) /И.В. Суминов и др. – М.: ЭКОМЕТ, 2005.- 368с.: ил.
2. Атроценко, Э.С. Область применения и свойства покрытий, получаемых микродуговым оксидированием [Текст] / Э.С. Атроценко, И.А. Казанцев, А.Е, Розен, Н.В. Голованова // Физика и химия обработки материалов, 1996 №3. С.8-11.
3. ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии. Покрытия металлические и неметаллические органические. Часть 1. Методы контроля
4. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Методы испытаний электролитических покрытий/ П.М. Вячеславов, Н.М. Шмелева. – Л.: Машиностроение, 1977.– 88 с.