

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Реброва Олена Михайлівна

УДК 621.794.61

**СТРУКТУРА ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ НА
АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВАХ, ОТРИМАНИХ МІКРОДУГОВОЮ ОБРОБКОЮ**

Спеціальність 05.02.01 – матеріалознавство

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі "Матеріалознавство" Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" (НТУ "ХПІ") Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник

кандидат технічних наук, професор
Білозеров Валерій Володимирович,
Національний технічний університет "Харківський
політехнічний інститут", професор кафедри
„Матеріалознавство”

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Дяченко Світлана Степанівна,
Харківський національний автомобільно-дорожній
університет, професор кафедри технології машинобудування
і ремонту машин, заслужений діяч науки і техніки України

кандидат технічних наук, доцент
Комарова Ганна Леонідівна,
Українська державна академія залізничного транспорту,
доцент кафедри матеріалів та технології виготовлення
виробів транспортного призначення

Захист відбудеться “6” листопада 2008 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради ВАК України Д64.059.01 при Харківському національному автомобільно-дорожньому університеті за адресою: 61002, Україна, м. Харків, вул. Петровського, 25.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Харківського національного автомобільно-дорожнього університету.

Автореферат розісланий “1” жовтня 2008 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Кияшко І.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Вступ. Успішне вирішення технічних завдань потребує широкого впровадження прогресивних технологій, які забезпечують якість машин, обладнання і приладів, підвищують їх технічний рівень, продуктивність і надійність. В машинобудуванні для зниження зносу і підвищення довговічності вузлів тертя застосовується поверхневе зміцнення шляхом нанесення покриттів. Існує немало способів нанесення покриттів, таких як плазмовий, газовий, вибуховий, електрохімічний, детонаційний, вакуумне напилення та інші. Однак принципово нові якості покриттів дає електрохімічний метод мікродугового оксидування (МДО). Цей метод дозволяє отримувати на виробі покриття, міцно зчеплені з основою, яким притаманне унікальне поєднання таких властивостей як зносостійкість, жаростійкість, корозійна стійкість, теплостійкість. З відкриттям МДО з'явилися широкі перспективи у вирішенні проблеми захисту вентильних металів і забезпечення їх високих експлуатаційних властивостей.

Актуальність теми. Метод МДО дозволяє формувати покриття різного функціонального призначення з широким спектром структур та властивостей. На теперішній час недостатньо розроблені науково-обґрунтовані підходи, які забезпечують отримання покриттів з заданими властивостями, і не в повному обсязі накопичені дані відносно впливу різних факторів на товщину, твердість, електричну міцність, корозійну стійкість, зносостійкість та інші характеристики покриттів. Не встановлені закономірності, які дозволяють без додаткових експериментів та досліджень призначати режими МДО для конкретної деталі з заданого сплаву, що гарантують потрібні експлуатаційні властивості.

Можливість одночасного отримання високих значень зносостійкості, корозійної стійкості, адгезії та інших експлуатаційних характеристик при створенні нових функціональних покриттів визначає актуальність вирішення задач, пов'язаних з вивченням закономірностей формування МДО-покриттів із заданими властивостями на алюмінієвих сплавах. Використання алюмінієвих сплавів в багатьох галузях промисловості ставить задачу розповсюдження методу МДО на різні промислові сплави, в тому числі і ливарні, та отримання покриттів із заданими властивостями для конкретних умов експлуатації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась згідно програми пріоритетного напрямку розвитку науки і техніки «Новітні технології і ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисловості і агропромисловому комплексі» у рамках держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України «Функціональні фізико-хімічні дослідження альтернативних палив і альтернативних конструкційних матеріалів в перспективних вітчизняних двигунах внутрішнього згорання для автотранспортних засобів» (№ ДР 0100U001654, 2000-2002 рр.) і «Фундаментальні дослідження по забезпеченню фізичної параметричної надійності перспективних вітчизняних автотранспортних двигунів внутрішнього згорання» (№ ДР 0103U001499, 2003-2005 рр.).

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є визначення основних закономірностей формування структури та властивостей функціональних покриттів при мікродуговій обробці алюмінію та його сплавів; вибір оптимальних умов електролізу для конкретних алюмінієвих сплавів, які забезпечують максимальну зносостійкість і корозійну стійкість покриттів.

Для досягнення поставленої мети в роботі потрібно було вирішити наступні задачі:

- встановити режими електролізу для різних алюмінієвих сплавів, які забезпечують протікання процесу в режимі мікродугових розрядів;
- дослідити кінетику формування покриттів при різних параметрах МДО (густина струму, склад електроліту);
- вивчити макророзсіювальну здатність електроліту і розробити методику отримання

рівномірного за товщиною покриття на поверхнях складної конфігурації;

дослідити вплив МДО-обробки на геометричні розміри зразків, що оброблюються; визначити захисні, зносостійкі, антифрикційні, діелектричні властивості МДО-покриттів;

розробити практичні рекомендації щодо використання МДО-технології для нанесення функціональних покриттів на вироби з алюмінію та його сплавів.

Об'єкт дослідження – процес утворення покриттів на алюмінієвих сплавах, що формуються в режимі анодно-катодного мікродугового оксидування.

Предмет дослідження – взаємозв'язок структури (фазового складу, розміру блоків, величини мікрореформації, рівня макронапружень, пористості) і властивостей (твердості, зносостійкості, коефіцієнта тертя, корозійної стійкості, електричної міцності) МДО-покриттів на деформівних і ливарних алюмінієвих сплавах.

Методи дослідження – в роботі використовуються методи оптичної та растрової електронної мікроскопії; рентгеноструктурний аналіз; випробування на тертя, знос, пористість, корозійну стійкість, електричну міцність, шорсткість і мікротвердість.

Наукова новизна одержаних результатів

Показана можливість і доцільність використання універсального, екологічно чистого електроліту при МДО-обробці як деформівних, так і ливарних алюмінієвих сплавів для формування зносостійких і корозійностійких покриттів.

Встановлена стадійність перетворення поверхневого шару алюмінієвих сплавів в високотемпературні кристалічні оксиди алюмінію при анодно-катодному мікродуговому оксидуванні в лужно-силікатному електроліті.

Вперше встановлено існування критичної товщини МДО-покриттів, при досягненні якої відбувається перехід від початкової однофазної будови ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) до двофазної ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) чи трьохфазної ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), що є визначальним фактором, який характеризує взаємозв'язок товщини, фазового складу, структури і властивостей отриманих покриттів залежно від хімічного складу оброблюваного сплаву.

Встановлено вплив МДО-обробки, макророзсіювальної і криючої здатності електроліту на зміну геометричних розмірів зразків, що дозволяє отримувати рівномірні за товщиною покриття і проводити розрахунок розмірів сполучених пар тертя.

Вперше показана можливість використання МДО-технології для отримання функціональних покриттів (антифрикційних, зносостійких, захисних, декоративних), властивості яких в значній мірі визначаються хімічним складом оброблюваних сплавів та режимом МДО (склад електроліту та електричні параметри процесу).

Визначені оптимальні умови електролізу, які дозволяють отримувати МДО-покриття с заданими властивостями на різних алюмінієвих сплавах, та обґрунтований вибір структури МДО-покриттів, яка забезпечує максимальні антифрикційні властивості з різними матеріалами контртіла.

Практичне значення одержаних результатів:

- експериментальні дані, які враховують хімічний склад оброблюваних сплавів, електричні режими оксидування, склад електроліту, дозволяють формувати МДО-покриття із заданими властивостями;
- на основі даних про макророзсіювальну здатність електроліту розроблені технологічні схеми і оснащення для нанесення рівномірного по товщині покриття на деталі зі складними поверхнями;
- результати випробувань МДО-покриттів у вузлах тертя дозволили рекомендувати використання МДО-технології при виготовленні деталей вузлів тертя двигунів внутрішнього згорання, компресорних установок, золотників, торцевих і радіальних ущільнень;
- розроблені режими мікродугового оксидування, які дозволяють використовувати

МДО-покриття як армуючий підшар з високою адгезією перед нанесенням антипригарних і захисно-декоративних покриттів. Отриманий деклараційний патент України;

- теоретичні розробки й експериментальні дані досліджень дисертаційної роботи використані і впроваджені на ДП «Харківське агрегатне конструкторське бюро», КП «Харківське конструкторське бюро з двигунобудування», у ТОВ «Термопак-інжиніринг», а також у навчальному процесі НТУ "ХПІ".

Особистий внесок здобувача. Основні теоретичні і експериментальні результати досліджень, викладені в дисертації, отримані особисто автором. Зокрема, зроблено наступне:

- сформульована прикладна наукова задача, поставлена мета наукових досліджень, визначені шляхи вирішення задачі, обґрунтовані методи експериментальних досліджень [1–12];

- проведений пошук складу електролітів, які забезпечують формування покриттів методом МДО із заданими властивостями на різних алюмінієвих сплавах [1–3, 8–11];

- виконано дослідження закономірностей формування покриттів на деформованих та ливарних алюмінієвих сплавах [1–3, 5, 8–11];

- вивчена структура та фазовий склад покриттів залежно від умов електролізу та параметрів МДО, встановлений зв'язок між структурою та властивостями покриттів [7];

- розроблені технологічні прийоми для отримання рівномірного за товщиною покриття на зразках складної конфігурації; визначено зміну геометричних розмірів зразків після МДО-обробки [10];

- проведені дослідження триботехнічних, захисних, діелектричних та інших властивостей МДО-покриттів на алюмінії та його сплавах [3, 4, 6, 7].

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідалися і обговорювалися на науково-практичному симпозиумі "Обладнання і технологія термічної обробки металів і сплавів в машинобудуванні" (м. Харків, 2000 р.); IX міжнародній науково-практичній конференції "Наука і соціальні проблеми суспільства: людина, техніка, технологія, довкілля" (м. Харків, 2001 р.); міжнародних науково-практичних конференціях "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (м. Харків, 2004, р., 2005 р., 2007 р.).

Публікації. За темою дослідження опубліковано 12 наукових праць, у тому числі 10 статей надруковані у спеціалізованих виданнях, що входять до переліку ВАК України як фахові, 1 деклараційний патент України.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатку. Загальний обсяг роботи дорівнює 177 сторінкам машинописного тексту, у тому числі 56 рисунків, 30 таблиць, 1 додаток. Список використаних джерел складається з 136 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначені мета та основні задачі дослідження, викладені наукова новизна та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** дисертаційної роботи проведено огляд науково-технічної літератури за темою дисертації і надано аналіз стану питання. Вагомий внесок у дослідження формування покриттів на вентилях металів внесли відомі вчені: Богоявленський А.Ф., Епельфельд А.В., Малишев В.Н., Марков Г.А., Сніжко Л.А., Сумінов І.В., Тимошенко А.В., Терлеєва О.П., Федоров В.А., Харитонов Д.Ю., Черненко В.І., Gunterschulze A., Bets H. та інші. У своїх працях вони заклали фундаментальні основи теорії мікроплазмових процесів оксидування, забезпечивши її розвиток у науковому і

прикладному напрямках.

Узагальнення результатів відомих досліджень дозволило визначити, що мікродугове оксидування є різновидом мікроплазмових процесів, протікання яких характеризується рядом факторів, що є взаємно впливаючими. Серед них можна виділити: напруженість електричного поля, густина струму, перерозподіл анодно-катодної поляризації, електроопір покриття і електроліту, склад електроліту, температурний режим в зоні мікродугових розрядів, товщина покриття і його фазовий склад. Реалізація необхідного співвідношення параметрів МДО визначає режим процесу і характеристики покриттів, що формуються на алюмінієвих сплавах.

На підставі результатів аналізу можна констатувати, що не зважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженням МДО-процесу, в літературі недостатньо даних про вплив режимів формування і складу електроліту на експлуатаційні властивості покриттів, тому проблема визначення основних закономірностей формування функціональних покриттів при МДО-обробці алюмінію і його сплавів залишається недостатньо дослідженою.

У другому розділі дисертаційної роботи наведена схема і характеристики установки для реалізації МДО-процесу, описані матеріали досліджень, викладені застосовані методики проведення експериментів і дослідження властивостей покриттів.

Експерименти проводилися з використанням устаткування, яке реалізує МДО-процес у ванні з лужно-силікатним електролітом при анодно-катодному режимі.

Досліджувались алюмінієві сплави: деформівні, що зміцнюються термічною обробкою, деформівні, що не зміцнюються термічною обробкою, ливарні і алюміній високої чистоти.

Режим МДО-обробки визначався вибором складу електроліту і електричних параметрів електролізу. Дослідження проводилися в широкому діапазоні концентрацій основних компонентів (KOH , Na_2SiO_3) базового електроліту, що дозволило визначити інтервал варіювання складу електроліту, який забезпечує тривале протікання МДО-процесу. Електроліт містив 1-3 г/л KOH і 2-12 г/л Na_2SiO_3 , що відповідає кислотності $\text{pH}=10-12,5$ і електроопору електроліту 130-250 Ом·см. Електроліт здатний до використання при проходженні струму до значень 30-35 А·ч/л, а при подальшому оксидуванні його оксидувальна здатність зменшується і якість покриття різко погіршується. Густина струму знаходилася в межах 10-60 А/дм².

Рентгенівське дослідження фазового складу, макронапружень та мікрODEформації МДО-покриттів проводили з використанням дифрактометра ДРОН-3. Випробування покриттів на корозійну стійкість здійснювали методом краплі згідно з вимогами ГОСТ 9.302-88 і електрохімічним методом дослідження корозійної стійкості в агресивному середовищі. Електричну міцність покриття оцінювали за пробивною напругою, яка визначалась за допомогою установки УПУ. Мікротвердість зразків вимірювали на приборі ПМТ-3, за методом відновлюваного відбитка. Пористість досліджували за методикою контролю мастилоємності покриття. Товщину покриття визначали на вихровому товщиномірі ВТ-10НЦ і на поперечних зрізах за допомогою металографічного мікроскопу. Металографічний аналіз виконували з застосуванням косих шліфів. Дослідження мікрорельєфу зразків, отриманих методом МДО, проводили з використанням растрового електронного мікроскопа (РЕМ).

У третьому розділі наведені результати досліджень покриттів, отриманих при різних умовах електролізу, розглянуті початкові стадії і кінетика формування покриттів, визначений оптимальний склад електроліту для досліджуваних алюмінієвих сплавів з позиції отримання максимальної зносостійкості та корозійної стійкості МДО-покриттів, наведені типові профілограми покриттів, встановлено вплив густини струму на кінетику формування покриття, стадійність МДО-процесу і значення критичної товщини для

алюмінієвих сплавів, описана зміна геометричних розмірів зразків після МДО, фазовий склад покриттів, порівняні характеристики покриттів, отриманих при синусоїдальному і імпульсному струмі, проаналізовані особливості покриттів, отриманих у поєднанні з електрофорезом, і наведений механізм формування МДО-покриттів.

На початкових стадіях обробки на поверхні зразка з'являються утворення округлої форми, що свідчать про окислювальні процеси, які формують неоднорідний за товщиною бар'єрний шар (рис. 1.б). Суттєва зміна рельєфу поверхні спостерігається вже на стадії іскріння (рис. 1.в).

Подальше нарощування товщини покриття приводить до появи утворень, які можна трактувати як закристалізовані ділянки (рис. 2. а, б). Наявність розплавлених ділянок свідчить про те, що на стадії МДО процес формування структури йде через рідку фазу.

Для отримання якісного покриття на конкретному алюмінієвому сплаві необхідно використовувати оптимальний склад електроліту, що дозволяє реалізовувати МДО-процес протягом 3-5 годин і отримувати покриття товщиною до 300 мкм. Швидкість нарощування покриття в кожному електроліті залежить від марки сплаву і складає 30-70 мкм/год. Оптимальний склад електролітів і швидкість формування (V , мкм/год) МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Оптимальний склад електроліту і швидкість формування МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах

Сплав	А99	АД1	АМГ3	АМГ6	Д16	АВ	АК4	АК6	В95	АЛ2	АЛ9	АЛ25
КОН, г/л	1	1	2	2	2	1	1, 2	1	1	1	1	2
Na ₂ SiO ₃ , г/л	12	6	12	12	12	6	7	6	8	6	6	12
V , мкм/год	35	50	65	70	70	60	65	70	45	32	34	37

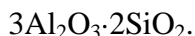
Відхилення від вказаного складу електроліту скорочує тривалість процесу в режимі мікродугових розрядів і спостерігається перехід в режим дугових розрядів, що призводить до руйнування покриття.

Проведені дослідження поверхні за допомогою РЕМ вказують на високу розвиненість поверхні МДО-покриття (рис. 3), наявність відкритої пористості і нерівномірності рельєфу.

Густина струму відноситься до основних параметрів МДО, які суттєво впливають на якість покриття. При малій густині струму ($j < 4$ А/дм²) процес протікає у режимі іскріння і зносостійкі та корозійностійкі МДО-покриття не утворюються. При великій густині струму ($j > 50$ А/дм²) процес швидко переходить у режим дугових розрядів. Оптимальна густина струму, коли реалізується максимальна швидкість нарощування покриття, становить близько 20 А/дм² (рис. 4). Збільшення густини струму не доцільне, оскільки швидкість нарощування покриття зростає незначно в порівнянні з енерговитратами.

Однією з мікроструктурних особливостей оксидних покриттів, отриманих в режимі анодно-катодного МДО, є їх двошарова будова, яка виявляється металографічно на поперечних шліфах (рис. 5). Зовнішній рихлий шар складає 30-40% товщини покриття, його основа – фаза муліт (3Al₂O₃·2SiO₂). Внутрішній (основний) шар визначає експлуатаційні властивості покриття і має чітко виражену кристалічну структуру, яка відповідає фазам γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ і 3Al₂O₃·2SiO₂.

Отримані результати свідчать, що структуроутворення МДО-покриттів відбувається у дві стадії. Встановлено, що залежно від марки сплаву існує своя критична товщина покриття, при якій виникає зміна стадій. На першій стадії завжди формується однорідне за фазовим складом покриття, яке складається тільки з фази γ -Al₂O₃. На другій стадії, коли товщина покриття перевищує критичну, окрім фази γ -Al₂O₃, утворюються фази α -Al₂O₃ і



Пояснюється наявність критичної товщини покриття тим, що потужності розрядів при малій товщині не достатньо для забезпечення переходу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в інші фази. Фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ є метастабільною і для свого виникнення і існування потребує стабілізаторів структури, таких як іони Na^+ , K^+ та інших. Різні іони-стабілізатори сплавів при оксидуванні обумовлюють різницю в температурі переходу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, яка знаходиться в межах 600-1800⁰С. Стабілізатори структури фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ впливають на період решітки, який корелює з критичною товщиною покриття (табл. 2). Досліди показали, що період решітки фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значною мірою відрізняється від табличного значення $a = 7,90 \text{ \AA}$.

Таблиця 2 – Періоди решітки фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і критична товщина покриття

Сплав	Період решітки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a , \AA	Критична товщина $h_{\text{кр}}$, мкм
A99	7,895	30
AK6	7,920	50
Д16	7,925	60
B95	7,932	90

Із ростом товщини покриття на сплавах, що досліджуються, спостерігається підвищення твердості в результаті збільшення вмісту фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, яка має найвищу твердість. Таким чином, для суттєвої зміни фазового складу покриття, а відповідно, його властивостей, товщина основного шару повинна бути вище критичної і складати 100-150 мкм.

Проведені дослідження впливу МДО-обробки на геометричні розміри зразків показали, що формування оксидного шару відбувається у глибину зразка за рахунок основного матеріалу, тому розміри деталей після оксидування та видалення технологічного шару зберігаються. Кількісне співвідношення фаз в покритті залежить від параметрів оксидування, хімічного складу сплаву і умов електролізу, тобто можна варіювати фазовим складом покриття в широких межах (табл. 3). Разом з тим фазовий склад в процесі оксидування не залишається постійним: зі збільшенням тривалості обробки в покритті зростає вміст фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Порівняння імпульсного і синусоїдального джерел струму для формування МДО-покриттів показує, що до товщини покриття 50 мкм суттєвих відмінностей в структурі поверхні не виявлено, а із зростанням товщини при імпульсному джерелі на відміну від синусоїдального, структура і морфологія покриття не змінюється, що обумовлено практично незмінним характером і потужністю розрядів. Тому при імпульсному струмі шаг нерівностей менший (рис. 6) при однаковій шорсткості покриття.

Таблиця 3 – Фазовий склад МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах (%)

Матеріал	A99	AD1	AMr3	AMr6	Д16	AB	AK4	AK6	B95	AL12	AL4	AL9	AL25
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0-75	0-10	0	0	0-80	0-30	0-70	0-90	0-80	0-30	0-15	0-15	0-10
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15-100	30-100	100	100	20-100	60-100	30-70	10-100	20-100	20-40	25-100	20-100	10-100
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	0-50	0-50	0	0	0-15	0-20	0-40	0	0	35-85	0-60	0-75	0-80

В обох випадках при малих товщинах покриття однофазні і складаються з фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, з ростом товщини з'являється фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, кількість якої постійно збільшується.

Однак спостерігається суттєва різниця в кількісному співвідношенні фаз при імпульсному і синусоїдальному джерелах струму (рис. 7). Імпульсна технологія дозволяє сформувати покриття, яке складається переважно з фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 80%), тоді як при синусоїдальному струмі формується покриття переважно з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 80%), що обумовлює в 1,5 рази більшу твердість покриттів.

Одним із засобів підвищення кількості фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покритті може бути поєднання МДО з електрофорезом при використанні високо-дисперсного порошку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в кількості до 50 г/л. Отримані результати показали можливість збільшення твердості одержаних покриттів в 1,5-2 рази.

У четвертому розділі проведені дослідження властивостей МДО-покриттів. Досліджувались мікротвердість, пористість, корозійна стійкість, макронапруження і мікродеформації в покриттях, триботехнічні характеристики і електрична міцність.

Результати досліджень доводять, що мікротвердість МДО-покриттів знаходиться в межах 7000-20000 МПа (табл. 4).

Таблиця 4 – Мікротвердість МДО-покриттів

Сплав	A99	AD1	AMr3	AMr6	D16	AB	AK4	AK6	B95	AL2	AL4	AL9	AL25
HV $\times 10^{-3}$, МПа	10-15	7-13	12-15	12-15	11-20	10-15	11-15	14-19	14-17	10-17	10-14	11-15	7-12

Твердість неоднакова за товщиною покриття: максимальна спостерігається в шарі, що прилягає до основи (рис. 8). При віддаленні від границі основа-покриття твердість зменшується, що обумовлено зміною фазового складу за товщиною покриття.

В межах режимів МДО, що досліджувалися, величина пористості залежить від товщини покриття. Максимальна пористість 2,5-6,5% виявлена у зразках з товщиною покриття 10-30 мкм, а при товщинах 50-200 мкм пористість не перевищує 1%.

Випробування МДО-покриттів на корозійну стійкість крапельним методом довели їх високі захисні властивості. При товщині 20 мкм і більше, покриття, сформовані методом МДО, задовольняють вимоги ГОСТ 9.302-88 і належать до захисних. Результати зйомки потенціодинамічних поляризаційних кривих при електрохімічному методі дослідження корозійної стійкості підтверджують високі захисні властивості МДО-покриттів і узгоджуються з результатами крапельного методу.

Дослідження макронапружень в МДО-покриттях показало, що їх рівень незначний, і це дозволяє формувати покриття з великою товщиною. Після формування покриття знаходиться під дією стискальних залишкових напружень на рівні 40-220 МПа, що позитивно впливає на характеристики покриття. Рівень залишкових стискальних напружень знижується з ростом товщини покриття, що обумовлено поліморфним перетворенням $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, яке пов'язано з об'ємними змінами. Рівень мікродеформацій у фазах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ невисокий і складає 0,1-0,35%.

МДО-покриття мають високу твердість та адгезію з основою і низьку адгезійну взаємодію з багатьма матеріалами, що обумовлює доцільність їх використання в парах тертя. Високі антифрикційні властивості пар тертя МДО-покриттів були доведені при дослідженні на машині тертя СМЦ-2 у воді і оливі залежно від нормального навантаження (рис. 9).

Позитивною особливістю таких пар тертя є стабільність коефіцієнта тертя при питомих навантаженнях до 20 МПа, його низьке значення, що знаходиться в межах 0,01-0,03, і практична незалежність від виду мастила (вода або олива). Встановлено, що інтенсивність зносу МДО-покриттів становить не вище $I_h = 10^{-10}$.

Дослідження електричної міцності виявили лінійну залежність пробивної напруги від товщини покриття. Електрична міцність становить в середньому 9 В/мкм для деформівних алюмінієвих сплавів і 13 В/мкм – для ливарних.

У п'ятому розділі наведені результати дослідження макророзсіювальної і криючої здатності електроліту, ефективності використання МДО-технології для обробки пар тертя деталей циліндро-поршневої групи двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) і забезпечення адгезійних властивостей антипригарних покриттів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ), розглянута можливість використання МДО-покриттів як низьковольтних ізоляторів.

Зазвичай в технології МДО другим електродом є стінки самої ванни для оксидування, але проведені дослідження показали, що в цьому випадку не вдається забезпечити однорідне за товщиною покриття. Експерименти, пов'язані з визначенням впливу розташування досліджуваного зразка в ванні на рівномірність МДО-покриття, що формується, показали, що товщина покриття в середині зразка була меншою за товщину на краях і відрізнялась іноді майже у два рази через різну міжелектродну відстань при даних схемах обробки і нерівномірний розподіл струму. У зв'язку із зазначеним був проведений експеримент по визначенню впливу міжелектродної відстані і тривалості обробки на нерівномірність розподілу струму. Експеримент дозволив встановити, що величина струму істотно залежить від міжелектродної відстані при малій тривалості обробки, а при її зростанні різниця у величині струму для зразків, розташованих на різній відстані від електрода, зменшується (рис. 10).

Таким чином, неоднорідність покриття за товщиною закладається на початковому періоді оксидування і пов'язана з різницею міжелектродної відстані для різних ділянок зразка або деталі, що оксидується.

Найкращі результати були отримані при паралельному розташуванні зразка відносно електродів, що забезпечує формування рівномірного за товщиною покриття по всій поверхні зразка, який піддається МДО-обробці, внаслідок однорідності протікання анодного струму. Умовою формування рівномірного за товщиною покриття для плоских деталей є використання плоских електродів на відстані 5-15 мм, а у випадку складної конфігурації – електродів, що повторюють конфігурацію деталі.

Формування МДО-покриттів в заглибленнях пов'язано з питанням криючої здатності методу, для кількісної оцінки якої було проведено ряд експериментів. Поверхні, що оброблювались, заглиблювались на різну глибину при постійних електричних параметрах процесу. Результати дослідження показали, що зі збільшенням величини поглиблення товщина покриття зменшується.

Аналіз впливу співвідношення площ анода і катода (S_a/S_k) на оксидуючу здатність методу показав, що площа катода повинна бути не менше половини площі деталі через обмеження за густиною струму (рис. 11). Отримані результати необхідно урахувати при розробці технологічного устаткування для оксидування деталей складної форми і внутрішніх порожнин, яке потребує вводу додаткових електродів.

Зміцнення деталей з гострими кромками $R \approx 0,1$ мм проводилося на дюралюмінієвих стержнях з метричною різьбою (рис. 12). Дослідження показало, що при зміцненні різьбових поверхонь можна використовувати ті ж параметри МДО, що встановлені для плоских і циліндричних зразків.

Високі антифрикційні властивості МДО-покриттів дозволяють визнати доцільною заміну традиційних матеріалів пар тертя ДВЗ на сплави алюмінію з МДО-покриттям. Доцільність ґрунтується на порівнянні коефіцієнтів тертя в мастилі електролітичного пористого хромового покриття на загартованій сталі 38ХС і МДО-покриття на сплаві АЛ25 в парах тертя з гільзовим чавуном. Встановлено, що коефіцієнти тертя відрізняються в 10 разів (0,06 – для хромового покриття і 0,006 – для МДО-покриття) при вищій зносостійкості.

Програмою досліджень були передбачені випробування по заміні чавунних поршневих кілець ДВЗ на алюмінієві з МДО-покриттям. Випробування показали, що висока адгезія покриття з основою, твердість $\approx 20000 \dots 24000$ МПа, зносостійкість $I_h \approx$

$10^{-10} \dots 10^{-12}$, коефіцієнт тертя менш ніж 0,01, теплостійкість до 1200°C , модуль пружності $3,7 \cdot 10^5$ МПа в сукупності з практично рівними коефіцієнтами лінійного розширення матеріалів пар тертя, високою пористістю, мастилоємністю і стабільними пружними властивостями забезпечують вищі і ефективніші експлуатаційні показники роботи ДВЗ.

Моторні випробування у всьому діапазоні швидкісних і навантажувальних режимів (у тому числі і номінальних) дизельних двигунів з використанням поршнів, гільз, поршневих кілець і підшипників роторів турбокомпресорів, зміцнених МДО-обробкою, довели підвищення працездатності деталей ДВЗ.

Доведено, що для забезпечення адгезійних властивостей антипригар-них покриттів на основі ПТФЕ МДО-покриття може використовуватися як підшар при товщині покриття 30-50 мкм і шорсткості 10-20 мкм, що реалізується при густині струму 16-30 А/дм² (рис. 13) і тривалості обробки 20-40 хвилин.

Дослідження показали, що ізоляційні властивості МДО-покриттів на алюмінієвих сплавах забезпечуються до напруг ≈ 1000 В, що дає можливість їх широкого використання в електроприладах побутового і промислового призначення.

ВИСНОВКИ

1. Показана можливість та доцільність використання МДО-обробки різних алюмінієвих сплавів (деформівних і ливарних) для формування зносостійких та корозійностійких покриттів. Метод дозволяє отримувати покриття товщиною до 300 мкм з мікротвердістю $10000 \div 20000$ МПа, теплостійкістю до 1200°C , зносостійкістю ($I_h \approx 10^{-10} \div 10^{-12}$), корозійностійкістю в різних середовищах і високими антифрикційними властивостями ($f < 0,01$).
2. Встановлені основні закономірності перетворення поверхневого шару алюмінієвих сплавів в високотемпературні кристалічні оксиди алюмінію при анодно-катодному мікродуговому оксидуванні в лужно-силікатному електроліті. Виявлена стадійність перетворення поверхневого шару оброблюваних виробів в різні оксиди алюмінію.
3. Основними фазами покриття є $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, співвідношення яких змінюється залежно від марки сплаву і режиму МДО. Виявлено існування критичної товщини МДО-покриттів, при досягненні якої відбувається перехід від початкової однофазної будови ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) до двофазної ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) чи трьохфазної ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), що є визначальним фактором, який встановлює кореляцію між фазовим складом і властивостями покриття. Визначені оптимальні умови електролізу для отримання МДО-покриттів із заданими властивостями для різних алюмінієвих сплавів – деформівних та ливарних.
4. Показано, що критерієм зносостійкості зміцненого шару при абразивному зносі можуть бути мікротвердість і фазовий склад покриття, які залежать від марки сплаву, що оксидується. Підвищення вмісту в покритті фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ суттєво збільшує зносостійкість зміцненого шару.
5. Доведено, що зміна розмірів деталі при МДО-обробці незначна і складає 22%, 35%, 55% від товщини покриття для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ фаз відповідно, залежить від марки сплаву, режиму та часу обробки і визначається фазовим складом покриття. Встановлені закономірності дозволяють проводити розрахунок сполучених розмірів пар тертя при потрібній товщині зміцненого шару.
6. Покриття МДО характеризуються низьким коефіцієнтом тертя ($f < 0,01$) з різними матеріалами контртіла, як при терті в оливі, так і в технічній воді. Мінімальний коефіцієнт тертя мають зміцнені шари, основною фазою яких є $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Обґрунтовано вибір структури МДО-покриття, яка забезпечує максимальні антифрикційні властивості з різними матеріалами контртіла.
7. Вперше показана можливість використання МДО-технології для отримання

композиційних, функціональних покриттів (антифрикційних, зносостійких, антипригарних, захисних).

8. Вивчена макророзсіювальна і криюча здатності електроліту. Розроблені технологічні схеми обробки деталей складного профілю і великих розмірів, які забезпечують рівну товщину покриття і, як наслідок, однакову ступінь зміцнення.

9. Отримані результати використані при розробці технології зміцнення різних алюмінієвих виробів машинобудування (поршні ДВЗ, поршні компресорів, деталі бензонасосів, насосів охолодження ДВЗ і герметизуючих пристроїв), виробів побутового призначення (сковорід, прасок, плит нагріву, дозаторів та ін.). Експлуатаційні випробовування показали підвищення ресурсу роботи виробів в 2-10 разів, що дозволило рекомендувати до впровадження у виробництво МДО-технологію.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Білозеров В.В. Структура та властивості МДО-покриттів на деформівних алюмінієвих сплавах / В.В. Білозеров, Г.І. Махатилова, О.М. Кравцова* // *Металознавство та обробка металів*. – Київ, 1999. – № 4. – С. 46–50.

Автором виявлена стадійність формування структури покриттів при МДО і запропоновано поняття критичної товщини, при якій здійснюється перехід від однофазної до дво- або трифазної структури покриття.

2. Кравцова Е.М. Структура и свойства тонкослойных МДО-покрытий на алюминиевом сплаве / Е.М. Кравцова // *Вестник ХГПУ. Серия: Новые решения в современных технологиях*. – Харьков: ХГПУ, 2000. – № 81. – С. 36–37.

3. Белозеров В.В. Формирование антифрикционно-износостойких керамических покрытий на алюминиевых и титановых сплавах методом микродугового оксидирования / В.В. Белозеров, А.И. Махатилова, Е.М. Кравцова // *Труды научно-практического симпозиума "Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении"*. Раздел IV: Инженерия поверхностей, функциональные покрытия и реновация изделий. – Харьков: ХФТИ, 2000. – С. 186–190.

Автором встановлені основні закономірності структуроутворення покриттів і фактори, які визначають їх структуру і властивості, показана можливість створення антифрикційних, зносостійких покриттів на алюмінієвих сплавах.

4. Результаты экспериментальных исследований деталей ДВС из легких сплавов с керамическим покрытием на рабочих поверхностях / А.Ф. Минак, В.В. Белозеров, Е.М. Реброва [и др.] // *Вісник НТУ "ХПІ"*. Тематичний збірник наукових праць: Двигуни внутрішнього згоряння. – Харків: НТУ "ХПІ", 2001. – № 1. – С. 109–113.

Автором обґрунтована доцільність використання МДО-технології стосовно деталей двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ) з метою підвищення їх працездатності і довговічності.

5. Влияние электрических режимов анодно-катодного микродугового оксидирования на структуру и свойства покрытий / В.В. Белозеров, А.И. Махатилова, Е.М. Реброва [и др.] // *Процессы литья*. – Киев, 2001. – № 3. – С. 91–94.

Автор виконав порівняльне дослідження МДО-обробки в анодно-катодному режимі при синусоїдальному і імпульсному струмах, і довів можливість отримання більш широкого діапазону фазового складу покриттів при імпульсній технології.

6. Поршневые кольца из легкого сплава с керамическим покрытием / А.Ф. Минак, В.В. Белозеров, Е.М. Реброва [и др.] // *Вісник НТУ "ХПІ"*. Тематичний збірник наукових праць: Двигуни внутрішнього згоряння. – Харків: НТУ "ХПІ", 2001. – № 2, – С. 114–118.

Автором отримані результати, які дозволяють рекомендувати використання МДО-технології для зміцнення поверхонь тертя деталей ДВЗ.

7. Использование алюминиевых сплавов с керамическими покрытиями в узлах трения /

В.В. Белозеров, А.И. Махатилова, Е.М. Реброва [и др.] // Вісник НТУ "ХПІ". Збірка наукових праць. Тематичний випуск: Технології в машинобудуванні. Харків: НТУ "ХПІ", 2001. – № 7. – С.17–19.

Автор запропонував заміну дефіцитних матеріалів, що традиційно використовуються у вузлах тертя ДВЗ, на сплави алюмінію з МДО-покриттям.

8. Применение МДО-технологии для обеспечения адгезионных свойств функциональных покрытий / В.В. Белозеров, А.И. Махатилова, Е.М. Реброва [и др.] // Високі технології в машинобудуванні: Збірник наукових праць НТУ "ХПІ". – Харків, 2004. – Вип. № 2 (9), – С. 43–46.

Автором проаналізований вплив параметрів електролізу на властивості покриттів і запропоновано використовувати МДО-покриття як підшар перед нанесенням антипригарних покриттів.

9. Деклараційний патент України на корисну модель №10162, С25D11/00. Спосіб зміцнення захисних покриттів на алюмінії та його сплавах / Білозеров В.В., Махатилова Г.І., Реброва О.М.; Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; за заявкою № u200501249; заявл. 11.02.2005; опубл. 15.11.2005. Бюл. № 11.

Автором запропоновані режими МДО на сплаві АЛ2, що дозволяють підвищити зносостійкість покриття.

10. Влияние химического состава алюминиевых сплавов на структуру и свойства МДО-покрытий / В.В. Белозеров, А.И. Махатилова, Е.М. Реброва [и др.] // Вісник НТУ "ХПІ". Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Технології в машинобудуванні. – Харків: НТУ "ХПІ", 2005. – № 23. – С. 25–30.

Автор розробив рекомендації, що дозволяють раціонально підходити до вибору марки алюмінієвого сплаву і режиму електролізу залежно від умов експлуатації деталей з МДО-покриттям.

11. Білозеров В.В. Вплив неорганічних добавок на формування керамічних покриттів методом мікродугового оксидування / В.В. Білозеров, Г.І. Махатилова, О.М. Реброва // Металознавство та обробка металів. – Київ, 2007. – № 4. – С. 61–65.

Автор дослідив вплив неорганічних добавок на фазовий склад і твердість МДО-покриттів.

12. Белозеров В.В. Метод микродугового оксидирования и его перспективы / В.В. Белозеров, А.И. Махатилова, Е.М. Реброва // Штрипс. – Харьков, 2008. – №3. – С. 30–32.

Автором проаналізовані перспективи впровадження МДО-технології на алюмінієвих сплавах в різні галузі промисловості.

* О.М. Кравцова – дівоче прізвище О.М. Ребрової.

АНОТАЦІЯ

Реброва О.М. Структура та функціональні властивості покриттів на алюмінієвих сплавах, отриманих мікродуговою обробкою. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Харків, 2008.

Дисертація присвячена дослідженню взаємозв'язку структури (фазового складу, розміру блоків, величини мікрореформації, рівня макронапружень, пористості) і властивостей (твердості, зносостійкості, коефіцієнта тертя, корозійної стійкості, електричної міцності) МДО-покриттів на ливарних і деформівних алюмінієвих сплавах.

У роботі наведені результати досліджень покриттів, отриманих при різних умовах електролізу, розглянуті початкові стадії і кінетика формування покриттів, визначений оптимальний склад електроліту для досліджуваних алюмінієвих сплавів з позиції отримання максимальної зносостійкості та корозійної стійкості МДО-покриттів,

встановлено вплив густини струму на кінетику формування покриття, стадійність МДО-процесу і вперше встановлено існування критичної товщини для алюмінієвих сплавів, описана зміна геометричних розмірів зразків після МДО, фазовий склад покриттів, порівняні характеристики покриттів, отриманих при синусоїдальному і імпульсному струмах, проаналізовані особливості покриттів, отриманих у поєднанні з електрофорезом.

Проведені комплексні дослідження властивостей МДО-покриттів. Досліджувалися мікротвердість, пористість, корозійна стійкість, макронапруження і мікрдеформації в покриттях, триботехнічні характеристики і електрична міцність, макророзсіювальна і криюча здатності електроліту.

Встановлена кореляція між структурою та властивостями МДО-покриттів.

Отримані результати дослідження властивостей МДО-покриттів показали ефективність використання МДО-технології для обробки пар тертя деталей циліндро-поршневої групи ДВЗ, армуючого підшару з високою адгезією перед нанесенням антипригарних і захисно-декоративних покриттів, можливість використання МДО-покриттів як низьковольтних ізоляторів.

Ключові слова: метод мікродугового оксидування, анодно-катодний режим, алюмінієвий сплав, функціональні покриття, структура, властивості, умови електролізу, твердість, зносостійкість, фазовий склад, корозійна стійкість.

АННОТАЦИЯ

Реброва Е.М. Структура и функциональные свойства покрытий на алюминиевых сплавах, полученных микродуговой обработкой. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Харьков, 2008.

Диссертация посвящена исследованию взаимосвязи структуры (фазового состава, размера блоков, величины микродеформации, уровня макронапряжений, пористости) и свойств (твердости, износостойкости, коэффициента трения, коррозионной стойкости, электрической прочности) МДО-покрытий на литейных и деформированных алюминиевых сплавах.

В работе приведены результаты исследований покрытий, полученных при разных условиях электролиза, рассмотрены начальные стадии и кинетика формирования покрытий, определен оптимальный состав электролита для исследуемых алюминиевых сплавов с позиции получения максимальной износостойкости и коррозионной стойкости МДО-покрытий, установлено влияние плотности тока на кинетику формирования покрытия, стадийность МДО-процесса и впервые установлено существование критической толщины для алюминиевых сплавов, описано изменение геометрических размеров после МДО, фазовый состав покрытий, сравнительные характеристики покрытий, полученных при синусоидальном и импульсном токе, проанализированы особенности покрытий, полученных в сочетании с электрофорезом.

Проведены комплексные исследования свойств МДО-покрытий. Исследовались микротвердость, пористость, коррозионная стойкость, макронапряжения и микродеформации в покрытиях, триботехнические характеристики и электрическая прочность, макрорассеивающая и кроющая способности электролита.

Установлена корреляция между структурой и свойствами МДО-покрытий.

Полученные результаты исследования антифрикционных и триботехнических свойств МДО-покрытий показали эффективность использования МДО-технологии для обработки пар трения, деталей циліндро-поршневої групи ДВС, для получения армирующего подслоя с высокой адгезией перед нанесением антипригарных и защитно-

декоративных покрытий, возможность использования МДО-покрытий в качестве низковольтных изоляторов.

Ключевые слова: метод микродугового оксидирования, анодно-катодный режим, алюминиевый сплав, функциональные покрытия, структура, свойства, условия электролиза, твердость, износостойкость, фазовый состав, коррозионная стойкость.

ABSTRACT

Rebrova O.M. Structure and functional properties of coating on aluminum alloys obtained by microarc oxidizing. – Manuscript.

This theses for a scientific degree of the candidate of technical sciences on a specialty 05.02.01 – “Material science”. – Kharkiv National Automobile-Highway University, Kharkiv, 2008.

This theses is devoted to studying the interrelation of structure (phase composition, cell dimensions, microdeformation magnitude, macrostress level, porosity) and properties (hardness, wear-resistance, constant of friction, corrosion resistance, electric strength) of microarc oxidized (MAO) coatings on founding and deformable aluminium alloys.

The work describes the coatings, obtained under different electrolysis conditions. A series of investigations has been carried out to study microhardness, porosity, corrosion resistance, coating macrostresses and microdeformations, tribotechnical properties, electrical strength, macrodispersive and covering ability of electrolyte.

It has been shown that MAO-process goes through several stages. The initial stages of coating formation and their kinetics are considered. For the first time, the existence of the critical thickness which determines the phase transition in MAO-coatings has been established, and its magnitude for different aluminium alloys, depending on the current density, has been found. The paper proposes the electrolyte optimal composition for ensuring the maximum wear resistance and corrosion resistance of MAO-coatings. It analyses the change of sample geometrical dimensions after MAO gives a comparison characteristics of coatings obtained with sinusoidal and impact current and describes the particular qualities of MAO-coatings, obtained in combination with electrophoresis.

The results of the work show the effectiveness of using MAO-technology for friction pairs, parts of cylinder-piston group of internal combustion engines, as reinforcing layers with high adhesion before the plating of antiburning, protective and decorative coatings. It is shown the possibility of using MAO-coating as a low voltage insulator.

Key words: method of microarc oxidizing, anode-cathode mode, aluminum alloy, functional coatings, structure, properties, electrolysis conditions, hardness, wear-resistance, phase composition, corrosion resistance.