



МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ. СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

П.Бутягин, к.х.н., Т.Односторонцева,
С.Сафронова, к.х.н. / tatyana.odnostoronceva@manel.ru

Распространенный метод создания наноструктурных неорганических оксидных покрытий, защищающих изделия из сплавов алюминия от внешних факторов, – анодирование. Конкуренцию ему может составить широко используемое ЗАО "МАНЭЛ" микродуговое оксидирование (МДО).

МДО – электрохимическая модификация поверхности вентильных металлов (Al, Mg, Ti и их сплавы) в электролитной плазме, с целью создания оксидных покрытий [1, 2]. Процесс проводится при большем напряжении. В точках пробоя барьерного слоя на поверхности возникают микродуговые разряды. Резко повышаются температура и давление. Часть металла переходит в раствор. Другая часть металла взаимодействует с компонентами электролита и формирует МДО-покрытие. Создается градиентный слой, усиливающий сцепление покрытия с поверхностью и компенсирующий термические нагрузки [3].

Характеристики МДО зависят от ряда факторов. Факторы определяют толщину покрытия, его состав, пористость и коррозионно-защитную способность, микротвердость, адгезию, тепло- и электропроводность, пробойное напряжение и другие свойства. Управление ими дает возможность получать различные покрытия, например, электроизоляционные, износ- и коррозионно-стойкие.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования влияния поверхности на свойства покрытий использовались пластины 4×9 см из АК-7. Для оксидирования – источник переменного тока с напряжением 600 В и силой тока до 1 кА. На части пластин созданы анодные покрытия, другие подвергались пескоструйной обработке, а контрольная группа не обрабатывалась. На пескоструйно обработанных и необработанных пластинах в течение 20–40 мин было получено белое МДО-покрытие (MANEL-W).

Толщина покрытий измерялась толщиномером Qnix 1500. Морфология поверхности и пористость исследовались в Томском государственном университете с использованием FEI Quanta 200 и JEOL JSM-7001. От образцов отрезались пластинки 30×30 мм, которые фотографировались при увеличении ×1000.

MICROARC OXIDATION. PROPERTIES OF COATINGS

P. Butyagin, Ph.D., T. Odnostoronceva, S. Safronova,
Ph.D. / tatyana.odnostoronceva@manel.ru

Anodizing is the most widespread method for formation of nanostructured inorganic oxide coatings, which protect aluminum alloy products from the external factors. The microarc oxidation method (MAO), widely used by MANEL Co., can become its competitor.

MAO is an electrochemical modification of the surface of the valve metals (Al, Mg, Ti and their alloys), in an electrolyte plasma with the purpose of formation of oxide coatings [1, 2]. The process goes on under higher pressure, which causes microarc discharges in the breaking points of the surface barrier layer. The temperature and pressure rise sharply. As a result a part of a metal is transferred into a solution. Another part interacts with the electrolyte components and forms a MAO coating. As a result a gradient layer is formed, which strengthens the adhesion of the coating with the surface and compensates for the thermal stress [3].

MAO characteristics depend on a number of factors, including temperature and composition of an electrolyte, duration of the process, composition of an alloy and conditions of its thermal processing, surface roughness, base porosity and electrical parameters of the process.

These factors determine thickness of a coating, its composition, porosity and corrosion-resistance, microhardness, adhesion, thermal and electroconductivity, breakdown stress and other properties. Control allows to obtain different-purpose coatings, for example, electrical insulating, wear- and corrosion-resistant coatings.

EXPERIMENT

For studying of the influence of a surface preparation on the properties of coatings 4×9 cm plates from AK-7 were used. For oxidation a source of an alternating current with voltage of 600 V and a current intensity up to 1 kA was used. Some of these plates already had anode coatings, some other ones were subjected to sandblasting, while the control group was not processed at all. During various periods of time (from 20 up to 40 min.) white MAO coating (MANEL-W) was obtained on the plates processed by sandblasting and unprocessed plates.

Thickness of the coatings was measured by Qnix 1500 calibrator. The morphology of the surface and porosity



Механические свойства покрытий исследовались в Томском политехническом университете. Износостойкость определялась с помощью высокотемпературного трибометра ТНТ-S-AX0000 методом "шар-диск": индентор в форме шара из корунда под нагрузкой в 5 Н вращался по окружности радиусом 3 мм со скоростью 5 см/с. С использованием бесконтактного профилометра Micro Measure 3D Station получено оставленное шаром за 1000 оборотов изображение. По профилю поверхности найдены площади трека в шести точках и рассчитано их среднее значение.

Адгезия определялась царапанием с помощью CSEM Micro Scratch Tester. Твердость оценивалась по методу Оливера-Фарра с постепенным нагружением с использованием CSEM Nano Hardness Tester. Предельная нагрузка составляла 5 Н.

СВОЙСТВА СФОРМИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ

МДО-покрытия имеют пористую структуру (рис.1). Размер пор варьируется от 100 нм до нескольких мкм.

В аморфную основу-покрытия встраиваются наноразмерные кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда) (рис.2). Присутствуют также кристаллы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Na_3AlF_6 (криолита).

Для определения влияния предыстории поверхности на формирование МДО-покрытий измерена их толщина и изготовлены микрофотографии (см. таблицу). С увеличением времени нанесения пористость покрытия снижается, поры становятся меньше, а поверхность – более гладкой. Покрытия на неочищенных пластинах имеют большую пористость, чем на пескоструйно обработанных.

На пескоструйно обработанных деталях толщина МДО-покрытия больше, чем на необработанных (рис.3). Рост покрытия на необработанной поверхности происходит постепенно, причем толщина его возрастает в течение 15–30 мин, затем рост замедляется. Это может свидетельствовать о том, что на необработанной поверхности мешает процессу образовавшаяся защитная пленка, удаляемая при пескоструйной обработке. Также изучено влияние обработки поверхности на механические свойства МДО-покрытий.

Площадь трека износа для покрытий, полученных на необработанных деталях за одно и то же время, выше, чем у обработанных пескоструйно (рис.4). Коэффициенты трения для МДО-покрытий на разных поверхностях практически одинаковы (рис.5), что указывает на их близкую шероховатость. Для анодного покрытия коэффициент ниже, чем для МДО.

Коэффициент трения в зависимости от количества оборотов для покрытий также различен (рис.6). На пескоструйно обработанной поверхности параметр сначала резко растет, а затем плавно снижается.

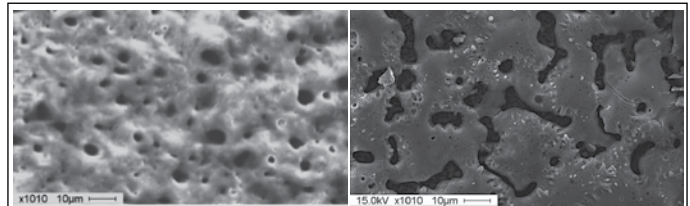


Рис.1. Микрофотографии МДО-покрытий. Увеличение 1000x
Fig.1. Microphotos of MAO coatings, 1000x magnification

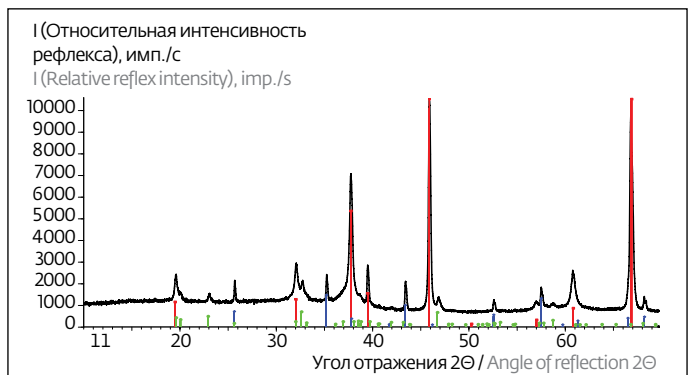


Рис.2. Рентгенограмма поверхности покрытия (D2 PHASER, Bruker)

Fig.2. Roentgenogram of the surface of a coating (D2 PHASER, Bruker)

were studied in Tomsk State University with the use of the scanning electronic microscopes (FEI Quanta 200 and JEOL JSM-7001). Plates of 30×30 mm were cut from the ready samples and photographed with a 1000x magnification.

The mechanical properties of the coatings were also studied in Tomsk Polytechnical University (TPU). Their wear-resistance was determined by means of THT-S-AX0000 high-temperature tribometer by the "sphere-disk" method: an indenter made in the form of a sphere from corundum rotated in a circle with a radius of 3 mm at the speed of 5 cm/sec under loading of 5 N.

With the help of Micro Measure 3D Station contactless profilometer TPU obtained an image left by the sphere after 1000 revolutions. By the profile of the surface the area of the track in six points and their average value were determined.

Adhesion was determined by scratching with the help of CSEM Micro Scratch Tester. Hardness of the coatings was estimated by the method of Oliver-Farr with a gradual pressure created by CSEM Nano Hardness Tester. The maximal load was 5 N.

PROPERTIES OF THE FORMED COATINGS

MAO coatings have a porous structure (Fig.1). The size of the pores varies from 100 nanometers up to several microns.



Толщина и морфология покрытий Thickness and morphology of the coatings

Время нанесения покрытия, мин Period of treatment, min	Без обработки No treatment		Пескоструйная обработка Sandblast treatment	
	Толщина, мкм Thickness, micrometers	Поверхность Surface	Толщина, мкм Thickness, micrometers	Поверхность Surface
20	12,6		35	
25	15		35,9	
30	23,5		37,5	
35	28,8		42,7	
40	31,2		44,8	

В случае необработанной поверхности при 400–500 оборотах происходит кратковременный резкий скачок коэффициента трения, что может свидетельствовать о неравномерном износе.

По максимальной силе нагружения алмазного индентора, которую выдерживает покрытие до отрыва от подложки, методом царапания

The wear track area of the coatings obtained on the untreated parts in the same period of time is bigger, than of the sandblasted ones (Fig.4). At that, the friction factors of MAO coatings on different surfaces are practically the same (Fig.5), which means, they have similar roughness. Interesting, that for an anode coating such a factor is lower than for MAO.

The friction factor is depending on the number of revolutions for coatings on different surfaces (Fig.6). On a sandblasted surface this parameter at first grows sharply, and then gradually decreases. At 400–500 revolutions there is a momentary sharp jump of the friction factor, which can testify to a separation of large pieces of a coating and non-uniform wear and tear.

The strength of adhesion was evaluated by the maximum stress force of a diamond indenter, which a coating can withstand before a separation from a substrate by the scratch method. It increases with an increase of the period of time for obtaining of a coating. In general, on an sandblasted surface this force is higher, than on an untreated surface, however, with an increase of the time of processing these values become equal.

As a whole, on a sandblasted surface the speed of formation of a MAO coating is higher, the obtained coating is harder, more wear resistant and has a stronger. It is smoother and less porous, than on a

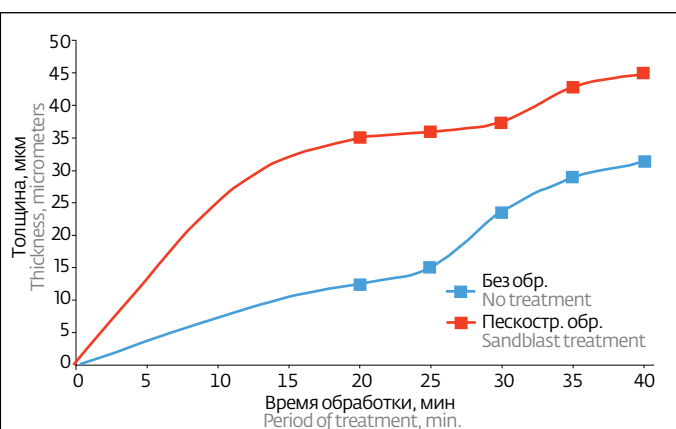


Рис.3. Толщина МДО-покрытия на различных поверхностях в зависимости от времени обработки

Fig.3. Thickness of MAO coating on different surfaces depending on the periods of treatment

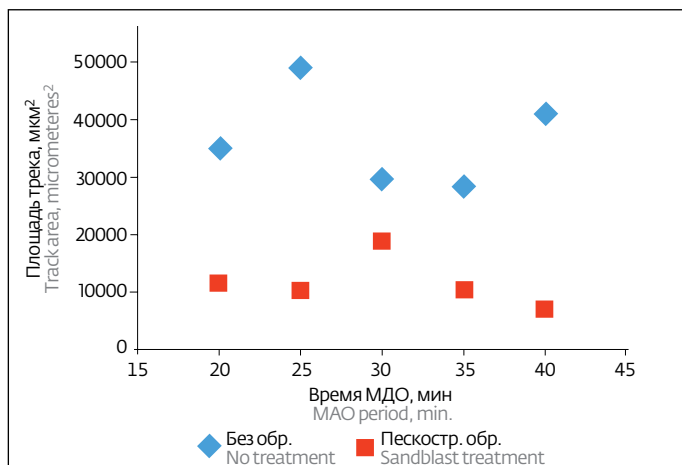


Рис.4. Зависимость износостойкости МДО-покрытий от времени для разных поверхностей

Fig.4. Dependence of the MAO coatings' wear resistance on the periods of treatment for different surfaces

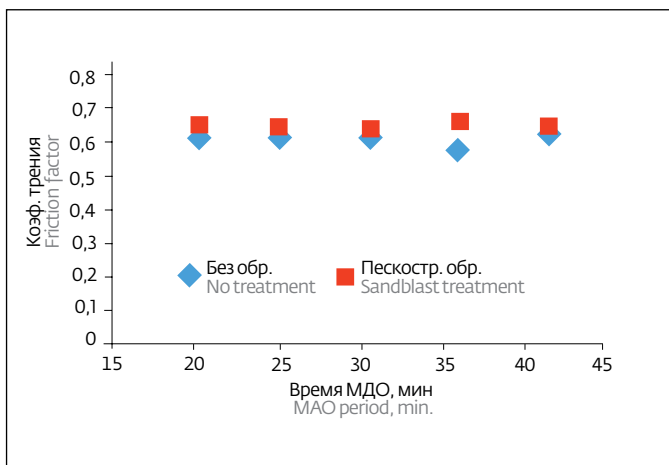


Рис.5. Зависимости коэффициентов трения МДО-покрытий от времени

Fig.5. Dependence of the friction factors of MAO coatings on the period of treatment

оценивалась сила адгезии. Она возрастает с увеличением времени получения покрытия. В целом на пескоструйно обработанной поверхности эта сила выше, чем на необработанной, однако с увеличением времени обработки такая величина сравнивается.

Скорость формирования МДО-покрытия на пескоструйно обработанной поверхности выше. Покрытие имеет большую адгезию, оно более твердое и износостойкое, более гладкое и менее пористое, чем на поверхности без предварительной обработки. Поэтому при создании МДО-покрытий на алюминиевых сплавах рекомендуется проводить предварительную пескоструйную обработку поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). – М.: ЭКОМЕТ, 2005.
2. Гордиенко П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя: монография. / – Владивосток : Дальнаука, 1996.
3. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.

surface without a preliminary processing, therefore a preliminary sandblasting is recommended for formation of MAO coatings on the surface of aluminum alloys.

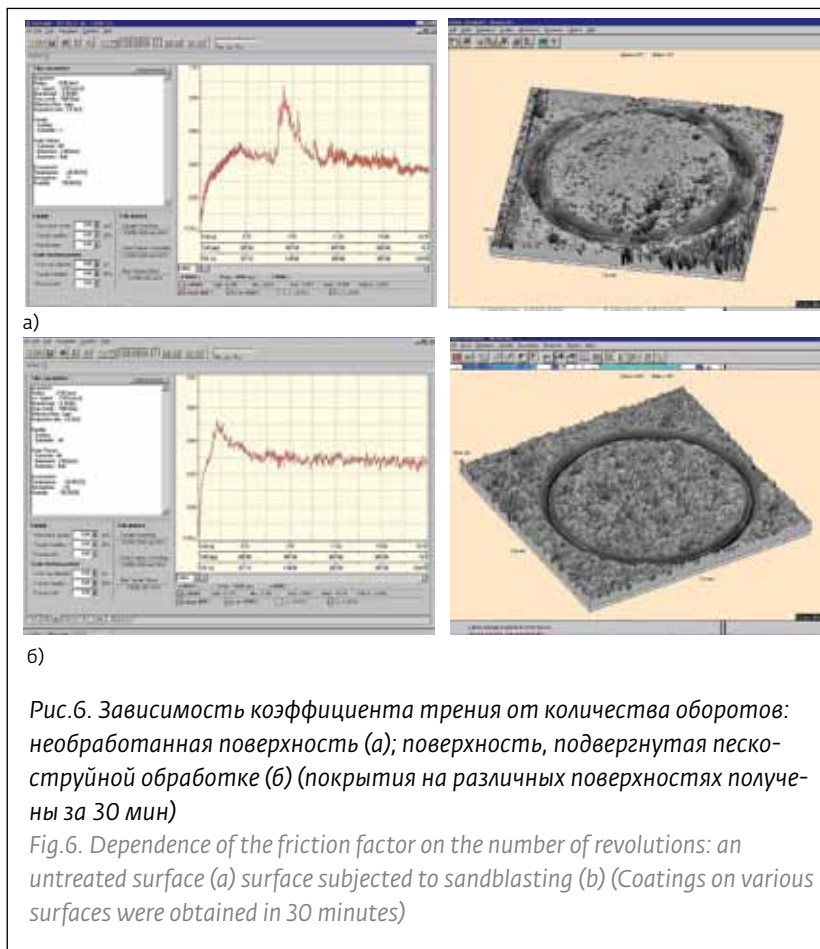


Рис.6. Зависимость коэффициента трения от количества оборотов: необработанная поверхность (а); поверхность, подвергнутая пескоструйной обработке (б) (покрытия на различных поверхностях получены за 30 мин)

Fig.6. Dependence of the friction factor on the number of revolutions: an untreated surface (a) surface subjected to sandblasting (b) (Coatings on various surfaces were obtained in 30 minutes)