

ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОРШНЕВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПРИ МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ

М.Л. Скрыбин

Аннотация: в статье рассмотрены основные теории формирования оксидных пленок на поршневых алюминиевых сплавах при особой упрочняющей обработке – микродуговом оксидировании. Показаны возможные схемы осаждения неметаллических включений на поверхности. Показано поэтапное образование оксидных слоев на поверхности поршня, имеющее принципиальное отличие от обычных пленок, получаемых при анодировании. Рассмотрено влияние локальных воздействий ионов в однородном барьерном слое на зарождение пор, находящихся в центре ячеек, в результате чего барьерный слой становится меньше и происходит увеличение напряженности поля. Также показано, что рост температуры в канале поры способствует ее уменьшению, в результате чего образуется равновесная динамическая система, удерживающая толщину барьерного слоя в четких границах. Кроме того, рассмотрена теория образования оксидных пленок как коллоидных образований. Согласно этой теории, образование пор является следствием роста оксидных пленок, а оксид алюминия представляет собой ориентированный электрическим полем гель коллоидно-полимерной природы. В результате химических реакций на активных центрах анода возникает множество мелкодисперсных частиц (монон) - зародышей будущих мицелл. С течением времени мононы растут и постепенно достраиваются до полион, которые представляют собой волоконистые палочкообразные мицеллы коллоидной степени дисперсности. Для всех моделей приведены основные характеристики, от которых зависит скорость формирования оксидных слоев на поверхности алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: поршневые алюминиевые сплавы, микродуговое оксидирование, пленочные покрытия, модели формирования пленок, пленочная пористость, пленочная пористость.

Одним из наиболее эффективных и перспективных методов упрочнения поверхности днища поршня является технология электрического осаждения на поверхности электрохимических покрытий на основе различных композиций. Такой метод осаждения состоит в том, что из гальванической ванны на поверхность днища поршня осаждаются неметаллические включения: бориды, сульфиды, карбиды, оксиды, и т.д. Включения таких материалов в основное покрытие существенно изменяет его основные свойства, увеличивая тепло- и износостойкость [1]. Основным недостатком данных электрохимических покрытий - низкая производительность и токсичность технологических процессов.

Микродуговое оксидирование (МДО) – еще один эффективный и перспективный вид упрочнения поршневых алюминиевых материалов, заключающийся в непосредственной поверхностной обработке. Основа данного процесса взята с электрохимического процесса анодирования поверхности, но сам процесс МДО имеет некоторые принципиальные особенности. С помощью микродугового

оксидирования можно получать перспективные покрытия с множеством функций, которые имеют комплекс свойств, кардинально отличающихся от основного материала. К таким свойствам относятся теплостойкость, износостойкость, коррозионностойкость и некоторые другие. Это особенно важно для поршневых алюминиевых сплавов, работающих в условиях повышенных температур и давлений. Именно эти свойства определяют надежность функционирования поршневых сплавов в условиях повышенных нагрузок и высокой «жесткости» рабочего процесса [1].

Характерным принципиальным отличием МДО от подобных электрохимических процессов является наличие в технологическом процессе формирования рабочего покрытия поршня микроразрядов. Получаемые микроразряды находятся около рабочей плоскости поршня и оказывают специфическое, принципиальное воздействие на получаемое покрытие. В результате данного воздействия осаждаются неметаллические включения, и структура оксидных слоев поверхности поршня имеет принципиальное отличие от обычных пленок, получаемых при анодировании.

Кроме того, процесс микродугового оксидирования отличается высокой экологичностью и отсутствием высокой трудоемкости проведения начальной подготовки рабочей поверхности в начале технологического процесса. Также для получения особых свойств днища поршня не требуется получения толстых поверхностных покрытий, что значительно сказывается на основном времени оксидирования.

Известные работы в большинстве носят исследовательский или прикладной характер, а теоретические разработки по механизму МДО практически отсутствуют. В целом количество работ, посвященных МДО-воздействию на поверхность металлических материалов постоянно растет, что характеризует данный процесс упрочнения как перспективный и далеко идущий [2-4]. Задачи данной работы – обобщить и структурировать основные модели формирования оксидных пленок в процессе МДО.

Последние исследования, проводимые в области микродугового оксидирования, показали, что анодные оксидные пленки на поверхности алюминиевых сплавов, которые формируются в растворяющих оксид алюминия водных электролитах, состоят из двух основных слоев. Эти слои имеют четко выраженную границу раздела. Первый слой – барьерный - прилегает непосредственно к основному металлу. Имеет достаточно высокую плотность и характеризуется практически полным отсутствием пор. Второй слой – наружный с большой пористостью, образованной от множества микродуговых разрядов.

В настоящее время не существует однозначных теорий и единого механизма формирования структуры покрытий вовремя МДО. Но, на наш взгляд, основными являются модели коллоидно-электрохимическая, физико-геометрическая и плазменная.

Рассматривая наглядную физико-геометрическую модель Келлера можно отметить, что в начальный момент времени при микродуговом оксидировании на поверхности основного металла возникает барьерный слой. Его формирование на начальном этапе происходит, в активных центрах на поверхности основного металла [5]. Из образовавшихся активных центров растут полусферические линзообразные микроячейки, которые впоследствии срастаются в однородный барьерный слой. Согласно теории замкнутых множеств, начинает образовываться мозаика, в которой соприкасающиеся шесть ячеек образуют форму гексагональной призмы, в основании которой лежит полусфера. В результа-

те влияния местных и множественных воздействий ионов в однородном барьерном слое начинают зарождаться поры, находящиеся в центре ячеек. Количество пор будет пропорционально падению напряжения на оксидной пленке. В центре ячейки барьерный слой становится меньше и в результате этого увеличивается напряженность поля. В этот момент происходит увеличение плотности ионного тока с одновременным увеличением скорости оксидирования. Рост температуры в канале поры способствует ее уменьшению, в результате чего, образуется равновесная динамическая система, удерживающая толщину барьерного слоя в четких границах [5].

На рисунке 1 представлена схема идеальной структуры пористой оксидной пленки при микродуговом оксидировании. Представленная схема полностью отвечает представлениям физико-геометрической модели Келлера.

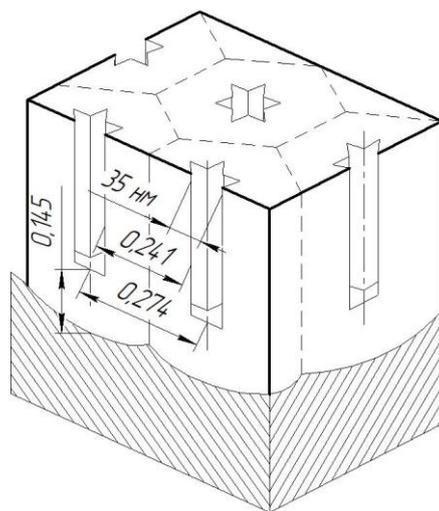


Рисунок 1 - Схематическое изображение идеальной структуры с усредненными размерами пор

Рассматривая данную модель можно выделить следующие основные положения:

- пористая оксидная пленка представляет собой плотноупакованные оксидные ячейки, имеющие форму призмы, в основе которой лежит шестиугольник (гексагональная призма);
- оксидные ячейки имеют нормальную ориентацию к поверхности металла;
- в центре элементарной ячейки присутствует одна пора, которая представляет собой канал, размер которого определяется составом электролита, химическим составом основного металла и электрическими пара-

ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОРШНЕВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПРИ МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ

метрами процесса оксидирования (на рисунке 1 - 35 нм);

- основой оксидной ячейки является беспористый барьерный слой сплава (на рисунке 1 – 0,145 мкм). Этот слой имеет ячеистую структуру. Размеры сопряженных ячеек совпадают;

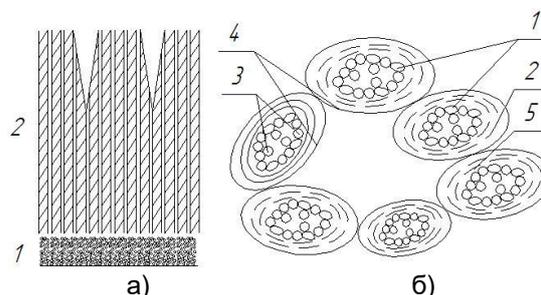
- в процессе микродугового оксидирования начало формирования ячеек происходит с образования барьерного слоя, переходящего в пористый. В процессе МДО происходит удлинение пор, из-за того, что дно пор (поверхность барьерного слоя) подвергается постоянному травлению электролитом.

Следующая теория рассматривает оксидные пленки как коллоидные образования (теория А. Д. Богоявленского) [7]. Согласно этой теории, образование пор является следствием роста оксидных пленок, а анодный оксид представляет собой ориентированный электрическим полем гель оксида металла коллоидно-полимерной природы. Этот гель существует на базе бемитно-гидрагиллитных цепей ($AlOOH - Al(OH)_3$) [7].

В результате химических реакций на активных центрах анода возникает множество мелкодисперсных частиц (мононы) - зародыши будущих мицелл. С течением времени мононы растут и постепенно достраиваются до полион, которые представляют собой волокнистые палочкообразные мицеллы коллоидной степени дисперсности [7]. Эти мицеллы и образуют скелет геля оксида алюминия. В сформированный скелет внедряются анионы разогретого электролита, причем в это время происходит частичная потеря гидратной оболочки. Адсорбция анионов и воды, осуществляемая благодаря их доставке по межмицеллярным порам, обуславливает отрицательный заряд монон и мицелл, заставляя их плотно прижиматься к аноду и срачиваться с металлом, препятствуя слиянию мицелл в беспористый слой. Размеры элементарных ячеек Келлера практически равны размерам мицелл геля $Al(OH)_3$. Структура анодного оксида, который формируется в соответствии с рассмотренной моделью, показана на рисунке 2.

Субмикropоры и микropоры образуют межмононные и межмицеллярные пространства. Мицеллы могут скручиваться так, что пористый слой напоминает сноповидные образования, субволокна которых диаметром 15...60 нм построены из целесообразно расположенных моно- и тригидратов оксида алюминия аморфной структуры, в которую внедрены электролитные группы (структурные анионы), участвующие в процессе обра-

зования оксидного покрытия и определяющие некоторые свойства анодных оксидов.



а – формирование слоев при оксидировании: 1 – барьерный слой; 2 – пористый слой; б – схема образования палочкообразных мицелл коллоидной степени дисперсности: 1 – мононы; 2 – агрегат мононполионы; 3 – мицеллы; 4 – субмикropоры; 5 – микropоры

Рисунок 2 - Структура оксидной пленки согласно коллоидно-электрохимической теории

В целом, с точки зрения коллоидно-мицеллярной теории, анодная оксидная пленка на алюминии состоит в основном из частиц гидроксидов алюминия коллоидной степени дисперсности, образующих неорганический полимер [7].

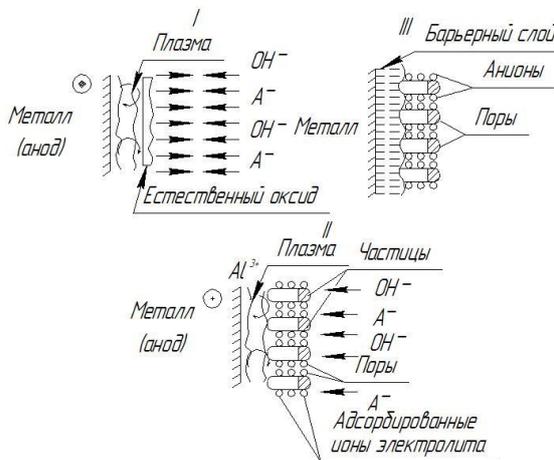


Рисунок 3 – Схема плазменной модель образования оксидных слоев при МДО

Теория окисления с образованием плазмы в зоне оксидирования (плазменная теория) объясняет большинство вопросов, которые связаны с появлением характерного свечения при микродуговом оксидировании. Исходя из плазменной теории, постоянно существующего барьерного слоя нет – в момент отключения тока происходит его полимеризация из примыкающего непосредственно к аноду тончайшего слоя плазмы (количество

ионизированного газа в этот момент достигает максимума). Поток этого газа постоянно находится в состоянии бурления и обновления. Схема плазменной теории показана на рисунке 3. Здесь можно выделить 3 основных стадии [7].

Стадия № 1:

- ионизация Al на аноде- $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{e}$;
- образование ядра оксида- $2\text{Al}^{3+}_{\text{aq}} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- полимеризация ядер- $n\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3]_n$.

Стадия № 2:

- частичная гидратация оксида $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow 3\text{HAlO}_2$ (входит в ядро вместе с Al_2O_3).

Стадия № 3:

- после включения тока концентрированные на частицах анионы создают препятствие их слиянию потока в общий сплошной слой.

Плазменная теория подтверждается рядом фактов:

- наличие нетеплового свечение вещества, которое происходит после поглощения определенного количества внешней энергии (люминесцентное свечение) [8]. Для данного свечения характерна зависимость «яркость – напряжение». Своеобразный спектр токовых шумов соответствует потоку ионизированного газа тлеющего разряда высокого давления;
- наличие плазмы объясняет быструю скорость полимеризацию фазового оксида алюминия, разнородность параметров получаемого анодного оксида по толщине (в зоне воздействия происходит уплотнение металла) и нормальную ориентацию полионов к поверхности основного металла;
- добавки, вводимые в электролит, делают оксид практически непрозрачным и гасят свечение. в результате этого создается впечатление, что свечение происходит под оксидной пленкой [8].

Рассматривая предложенные теории формирования поверхностного слоя при микродуговом оксидировании и сопоставляя их с результатами проведенных экспериментов, нельзя в той или иной мере выделить единый механизм получения оксидных слоев. Механизмы реализации микродуговых разрядов и роста оксидных покрытий в граничных областях достаточно сложные и требуют комплексных теорий, учитывающих коллоидно-электрохимическую, физико-геометрическую и плазменную модели [8].

Вместе с тем, вследствие высокой температуры (более 2000°С) в каналах микродуговых разрядов происходит столь интенсивное испарение атомов металлов, что процесс экзо-

термического окисления заканчивается вследствие значительно меньшей концентрации окислителей.

В момент горения микродуговых разрядов происходят плазмо- и термохимические преобразования химических компонентов электролита. Если в электролите содержатся химические компоненты типа NaAlO_2 , Na_2SiO_3 , техническое жидкое стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), Na_2WO_4 и др., то образующиеся оксиды (например, SiO_2 , WO_3 , Al_2O_3) входят в состав покрытия [8].

Таким образом, сложный механизм роста микродуговых покрытий включает в себя:

- 1) экзотермическое окисление металлического дна каналов микроразрядов;
- 2) вхождение в состав покрытия оксидов после плазмо- и термохимических преобразований соответствующих химических компонентов электролита.

Микропробой не происходят одновременно во всех сквозных порах, закрытых парогазовой фазой. Первоначально они реализуются только в тех порах, в которых толщина парогазовой фазы является относительно небольшой. Однако их залечивание после микропробоев приводит к тому, что микропробой возникают в других местах – происходит перемещение микродуговых разрядов по поверхности рабочего электрода (образец или изделие) [8].

Уменьшение сквозных пор в покрытии приводит к увеличению энергии, выделяющейся в остальных сквозных порах и микроразрядах. Увеличивается интенсивность горения последних и их геометрические размеры. С этим и связаны переходы от стадии искрения на стадию собственно МДО, а затем и на дуговую.

Последняя стадия является недопустимой при получении защитных покрытий этим методом, так как большое количество энергии, выделяющейся в каналах микроразрядов, приводит к образованию локальных кратерообразных дефектов в покрытии.

Покрытие, формируемое при МДО алюминиевого сплава, является, как правило, трёхслойным.

В обычной анодной оксидной плёнке, получаемой традиционным анодированием, присутствуют в основном аморфные и низкотемпературные оксиды алюминия. Только при высоких температурах (больше 1100°С) совершается их интенсивный переход в высокотемпературную модификацию оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд).

Так как при микродуговом оксидировании алюминиевого сплава температура в ка-

ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОРШНЕВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПРИ МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ

налах превышает 2000°C, то основной рабочий слой покрытия состоит из оплавленного α -Al₂O₃. Это и обеспечивает высокую твердость и износостойкость основной части, рабочего слоя, покрытия. Микротвердость рабочего слоя такого покрытия близка к теоретическим значениям твердости корунда (сапфира) и более чем в 2,5 раза превышает микротвердость анодных покрытий [9,10].

Технологический слой – внешний, непосредственно контактирующий с холодным электролитом – является пористым и обладает относительно низким сопротивлением к истиранию по сравнению с рабочим слоем покрытия.

Отсутствие необходимости в тщательной подготовке металлической поверхности перед проведением процесса МДО алюминиевого сплава связано с высокой температурой в разрядах. При проведении процесса МДО изделий из алюминиевых сплавов требуется одна лишь электролитная ванна, компактная установка, задающая ток между электродами и последующая промывка изделий. Прогресс, произошедший в последние годы в силовой электронике, позволяет создавать уникальные источники тока, способные генерировать мощные анодные и катодные импульсы [9,10].

Состав и внутренняя структура пленочных оксидных слоев, вне зависимости от теории образования, определяются локальными условиями их формирования. Важную роль играет состав электролита. Его компоненты входят в структурное оксидное покрытие, параметры которого задаются источником тока и режимом технологического воздействия микроразрядов на поверхность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). - М.: ЭКОМЕТ, 2005. - 368 с.

2. Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Дунькин О.Н., Невская О.С. Характер разряда в системе металл-оксид-электролит при микродуговом оксидировании на переменном токе // Известия АН. Серия Физическая. - 2000.- Т.64.- № 4.- С. 759-762.
3. Мамаев А.И., Чеканова Ю.Ю., Рамазанова Ж.М. Параметры импульсных микроплазменных процессов на алюминии и его сплавах // Защита металлов. 2000, Т 36, №6, с.659-662.
4. Дударева Н.Ю. Влияние режимов микродугового оксидирования на свойства формируемой поверхности // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. – 2013. – № 3. – С. 217–222.
5. Смахова И.Н., Скрябин М.Л. Этапы формирования пористых структур при микродуговом оксидировании поршневых алюминиевых сплавов // Ползуновский вестник. 2017. № 4. с. 192-196.
6. Скрябин М.Л., Смахова И.Н. Особенности физико-геометрической модели образования пористых структур оксидных пленок при микродуговом оксидировании поршневых алюминиевых сплавов // Информационно-технологический вестник. 2017. № 4 (14). с. 200-207.
7. Богоявленский А.Ф. О механизмах образования оксидной пленки на алюминии // В. кн.: Анодная защита металлов М., 1964. - С. 22-27.
8. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. 464 с.
9. Розен А.Е., Артемьев А.Ю. Упрочнение поверхности деталей из алюминиевых, титановых и циркониевых сплавов микродуговым оксидированием. - М.: Наука, 2015. - 145с.
10. A.S. Crossland, G. E. Thompson, J. Wan, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G. C. Wood // J. Electrochem. Soc., Vol. 144, #3, 1999, p.847-855. Cor. Science, 1996, No. 38, p.59-72.

Скрябин Максим Леонидович, кандидат технических наук, доцент кафедры *Материаловедения, сопротивления материалов и деталей машин, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Вятская государственная сельскохозяйственная академия*; тел. 8 (953) 674-09-65, e-mail: max.dvs@mail.ru.