

Литература

1. **Филонов, И.П.** Перспективы применения вакуумно-плазменных технологий в машиностроении и инструментальном производстве / И.П. Филонов, Ж.А. Мрочек, И.А. Иванов // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук.–1999.– № 1. – С. 32–40.
2. **Structures and properties of (Ti Al Si) N films** / J.K. Chen [et al.] // Procedia Engineering / – 36 (2012). – P. 335–340.
3. **Superhard Ti-Si-N nanocomposite coatings deposited by combined DC/RF reactive unbalanced magnetron sputtering** / X.Z. Ding [et al.]. // Электронный ресурс: [http:// www.researchgate.net / publication / 2422233096](http://www.researchgate.net/publication/2422233096). Дата доступа 21.05.2015 г.
4. **Плазменно-вакуумные покрытия** / под общ. Ред. Ж.А. Мрочка. – Минск: УП Технопринт, 2004. – 369 с.
5. **Поболь, И.Н.** Новые методы изготовления катодов и мишеней для получения многокомпонентных покрытий / И.Н. Поболь, И.А. Иванов // Современные материалы, оборудование и технология упрочнения и восстановления изделий : сб. тез. н.-техн. конф. – Новополоцк, 1993. – С. 67.
6. **Слуцкий, А.Г.** Исследование процесса получения молибденсодержащей лигатуры методом внепечной металлургии / А.Г. Слуцкий, А.С. Калинин, В.А. Шейнерт // Междунар. науч.-техн. журнал «Наука и техника». – 2012. – № 4. – С. 13–17

УДК 621.794.61: 621.747.02

**Ю.В. СОКОЛОВ, д-р техн. наук (БНТУ),
А.А. ПАРШУТО (ФТИ НАН Б)**

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА СПЛАВЕ Д16

Для повышения эксплуатационной надежности поверхности деталей из алюминиевых сплавов распространение получили методы

оксидирования в растворах электролитов [1–6], электрохимическое оксидирование [1], твердое анодирование [3], микродуговое оксидирование [4], оксидирование переменным током или импульсное оксидирование [5], высоковольтное электрохимическое оксидирование (ВВЭО) [6].

Перспективным методом повышения физико-механических свойств оксидных пленок (слоев) является введение в состав электролита поверхностно-активных веществ (ПАВ) [7, 8]. Ранее было установлено [6, 9, 10], что оптимальным, с точки зрения достижения лучшего комплекса свойств оксидных пленок, полученных методом ВВЭО, является электролит следующего состава: водный раствор щавелевой кислоты с концентрацией 40 г/л. Этот электролит и послужил основой для дальнейших исследований.

В качестве материала для исследования выбраны образцы сплава Д16 (ГОСТ 4784-97) в форме пластин размерами 50×20×2 мм. В качестве добавок в электролит использовали ПАВ: – метасиликат натрия, трилон Б, серную кислоту. Оксидирование проводили при плотности тока 1–4 А/дм² и температуре электролита 15±0,5 °С в течение 2400 с.

С помощью рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М) определяли фазовый состав образцов до и после ВВЭО. Съемку проводили в монохроматизированном СоК_α излучении в режиме сканирования с фиксированным временем счета 15 с на точку с шагом сканирования 0,1 градуса.

Микротвердость оксидных пленок измеряли на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76. В полированную поверхность образцов вдавливали алмазную пирамидку с углом при вершине 136° при нагрузке 20 г (0,196 Н), приложенной в течение 15 с.

Для определения толщины алюмооксидной керамики применяли толщиномер UNIT UT342, принцип работы которого основан на использовании ультразвукового датчика, посылающего импульс через анализируемый слой покрытия. Эхо сигнала оцифровывается и анализируется для определения толщины оксида.

Измерение напряжения пробоя проводили в соответствии со стандартными операционными процедурами, разработанными на основе стандарта ASTM D-149-97А. Условие испытаний – переменное напряжение, частота 50–60 Гц, температура 25±6 °С, точность

измерения напряжения ± 5 %. Время отклика измерительной системы не более 1 % от полной временной шкалы при любой скорости повышения напряжения. Для измерений использовали электроды, вес верхнего электрода составлял 50 ± 2 г. Расположение верхнего электрода вертикальное, размеры верхнего электрода: диаметр 25 мм, высота 25 мм; нижнего электрода: диаметр 75 мм, высота 15 мм. Пробой оксидного слоя должен произойти в интервале времени 10–20 с. Измерение проводили в 5 точках (в центре и по углам пластины).

Поверхностно-активные вещества вводят в раствор в небольшом количестве, что приводит к стабилизации работы электролита и поддержанию уровня pH раствора. Составы электролитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы электролитов

№№ электролита	Состав электролита	Концентрация, г/л
1	щавелевая кислота	40
	метасиликат натрия	2
2	щавелевая кислота	40
	трилон Б	5
3	щавелевая кислота	40
	серная кислота	1

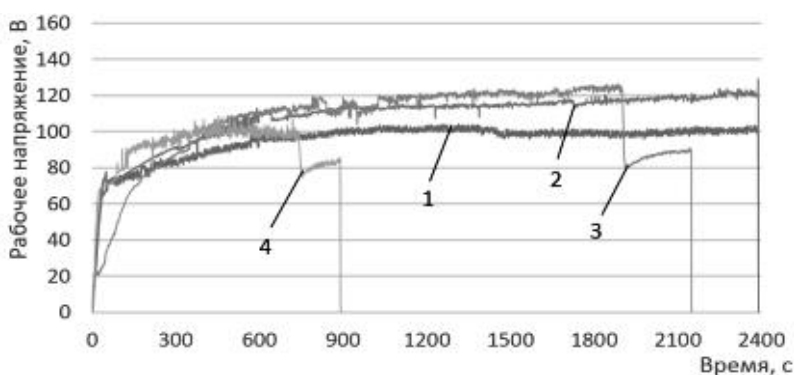
Метасиликат натрия в указанном количестве (2 г/л) использовался в качестве эмульгатора и для поддержания pH раствора. Метасиликат натрия дополнительно увеличивает срок эксплуатации электролита за счет связывания свободных ионов алюминия в растворе.

Добавка трилона Б в количестве 5 г/л вводилась как регулятор pH раствора и «смягчитель» основы (воды), образующий в водных растворах нерастворимые соединения с ионами щелочноземельных (магний, кальций) и переходных металлов, тем самым снижая жесткость воды. Применяемый обычно как комплексообразователь, трилон Б дополнительно выполняет функции буферной добавки и депассиватора анодов. Первая обеспечивает повышение качества оксидной пленки, вторая – стабильность работы электролита.

Добавка серной кислоты в указанном количестве усиливает электропроводность и травящую способность электролита.

На рисунке 1 представлена зависимость изменения рабочего напряжения с течением времени от плотности тока обработки образцов в электролите первого состава (таблица 1).

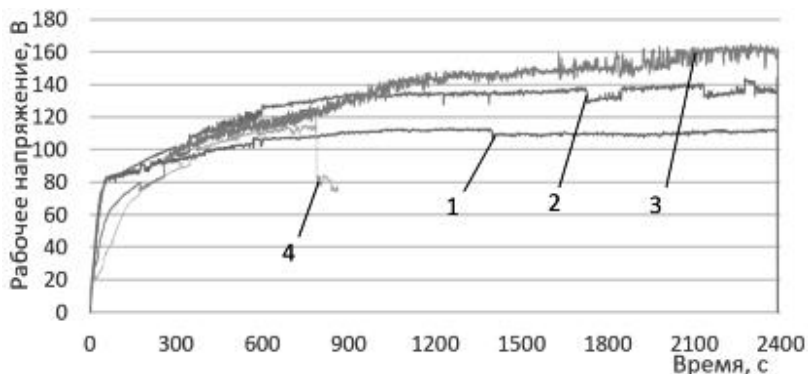
Так, с увеличением плотности тока от 1 до 3 А/дм² рабочее напряжение возрастает от 100 до 120 В. Однако дальнейшее повышение плотности тока приводит к появлению на кривых резких скачков напряжения, обусловленных возникновением на границе электролит–оксидная пленка «горящей точки» анодирования так называемых «прожогов» – перегревом пленки в локальных областях [11].



Плотность тока: 1 – 1 А/дм²; 2 – 2 А/дм²; 3 – 3 А/дм²; 4 – 4 А/дм²

Рисунок 1 – Зависимость рабочего напряжения с течением времени от плотности тока обработки для электролита первого состава

Картина несколько меняется при обработке образцов в электролите второго состава (рисунок 2). Видно, что при увеличении плотности тока рабочее напряжение с течением времени обработки возрастает до 160 В (плотность тока 3 А/дм²). Характер хода кривых стабилен, не наблюдается больших скачков напряжения. Последнее свидетельствует о формировании равномерной оксидной пленки на поверхности образцов. Однако, как и в случае обработки образцов в электролите первого состава, на кривой имеет место скачок напряжения при плотности тока 4 А/дм² и времени обработки 800 с, что объясняется возникновением «прожогов».

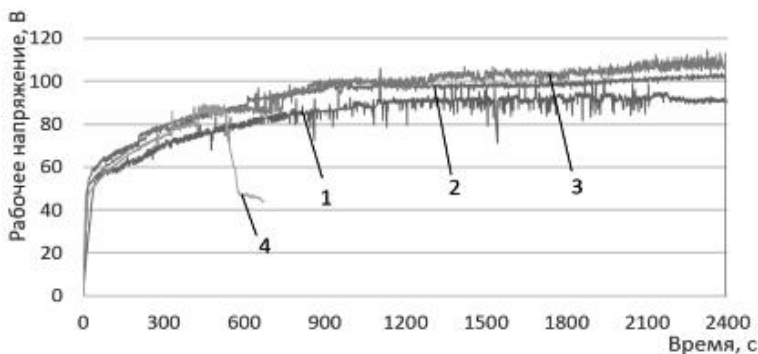


Плотность тока: 1 – 1 А/дм²; 2 – 2 А/дм²; 3 – 3 А/дм²; 4 – 4 А/дм²

Рисунок 2 – Зависимость рабочего напряжения с течением времени от плотности тока обработки для электролита второго состава

На рисунке 3 приведены результаты исследования влияния времени и плотности тока обработки на ход протекания процесса в электролите третьего состава. Здесь также наблюдается нестабильность напряжения с течением времени обработки, но с низкой амплитудой колебаний, без резких скачков, как это отмечалось при обработке образцов в электролитах первого и второго составов при плотности тока 4 А/дм². Незначительные колебания на кривой зависимости «рабочее напряжение–время» связано, вероятно, с тем, что введение серной кислоты в электролит обеспечивает повышение электропроводности раствора и, как следствие, снижение рабочего напряжения. Серная кислота увеличивает и скорость растворения оксидной пленки, поэтому температура электролита особенно сказывается на процессе оксидирования, усиливая химическую активность компонентов раствора.

Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили ранее полученные данные для сплава АМг2 после ВВЭО [9] о том, что и на поверхности образцов сплав Д16 формируется оксидная пленка с аморфной структурой.

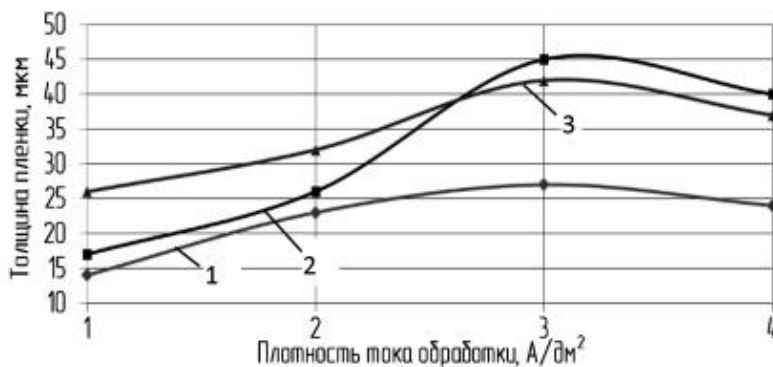


Плотность тока: 1 – 1 А/дм²; 2 – 2 А/дм²; 3 – 3 А/дм²; 4 – 4 А/дм²

Рисунок 3 – Зависимость рабочего напряжения с течением времени от плотности тока обработки для электролита третьего состава

На рисунках 4–6 представлены зависимости толщины, микротвердости, напряжения пробоя оксидной пленки от состава электролита и плотности тока обработки. Так, при оксидировании в электролите первого состава (рисунок 4) толщина пленки увеличивается от 14 (плотность тока 1 А/дм²) до 27 мкм (плотность тока 3 А/дм²). Толщина пленки возрастает и при обработке в растворе электролита, содержащего трилон Б, и составляет 17 мкм и 45 мкм при плотности тока обработки 1 А/дм² и 3 А/дм², соответственно. Большая толщина оксидной пленки по сравнению с первым электролитом свидетельствует об увеличении выхода по току реакции окисления алюминия в растворе, содержащего трилон Б. Аналогичная зависимость имеет место и при оксидировании в электролите третьего состава с той лишь разницей, что максимальное значение толщины пленки составляет 42 мкм (плотность тока 3 А/дм²). Общим для оксидирования во всех составах электролитов является снижение толщины оксидной пленки при достижении плотности тока 4 А/дм². Спад кривых объясняется повышением температуры на границе «электролит – оксидный слой» и химической активностью элементов раствора. Скорость травления оксида алюминия травящим компонентом электролита (щавелевой кислотой) возрастает, толщина оксидной пленки снижается. При плотности тока выше 3 А/дм² образуются точечные «прожоги», которые изменяют

токовые и температурные режимы формирования оксидных пленок алюминия.



Электролиты: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 3 (таблица 1)

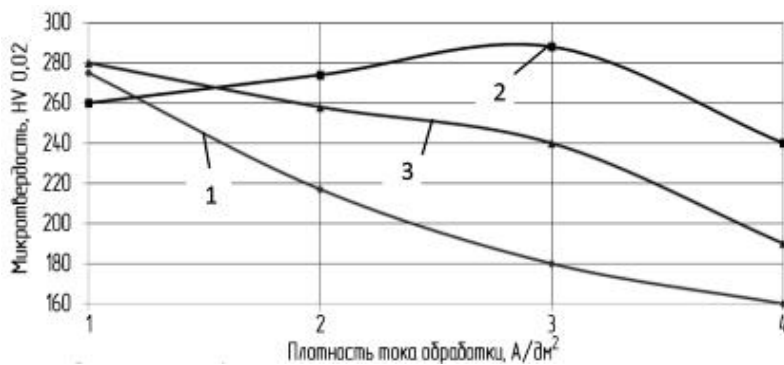
Рисунок 4 – Зависимость толщины пленки от состава электролита и плотности тока обработки.

Ход кривых изменения микротвердости пленок носит несколько иной характер (рисунок 5). Корреляция микротвердости с толщиной пленки наблюдается только после оксидирования в электролите, содержащем трилон Б, при этом твердость повышается от 260 до 288 НV, достигая максимума при плотности тока 3 А/дм². Трилон Б стабилизирует электрохимические процессы, которые проходят у основания пор и, как следствие, увеличивает микротвердость полученного оксида. Переход через экстремум приводит к обратному – твердость снижается до 240 НV. Вероятной причиной этому является возникновение «прожогов», после чего прекращается рост и начинают формироваться высокопористые структуры пленки.

Для электролитов, содержащих метасиликат натрия и серную кислоту, наблюдается тенденция к падению микротвердости с увеличением плотности тока обработки. Это обусловлено увеличением пор по объему и, как следствие, повышением пористости оксидной пленки.

Однако, для всех растворов электролитов при плотности тока 4 А/дм² наблюдается резкое падение микротвердости, что является следствием возникновения «прожогов». После этого прекращается

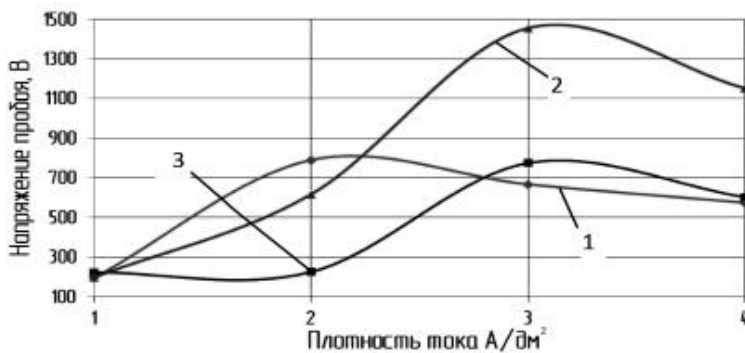
рост оксидной пленки и начинает формироваться высокопористая структура, которая является неравномерной, что значительно уменьшает возможное значение микротвердости.



Электролиты: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 3 (таблица 1)

Рисунок 5 – Зависимость микротвердости оксидных пленок от состава электролита и плотности тока обработки

Напряжение пробоя пленки (рисунок 6) достигает максимума при плотности тока 3 А/дм² и обработке в электролите второго состава, что обусловлено толщиной пленки и большей ее однородностью.



Электролиты: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 3 (таблица 1)

Рисунок 6 – Зависимость напряжения пробоя оксидных пленок от состава электролита и плотности тока обработки

Таким образом, поверхностно-активные добавки, вводимые в состав электролита для высоковольтного электрохимического оксидирования, могут существенно влиять как на характер процесса формирования алюмооксидных пленок, так и на свойства оксидных пленок.

Литература

1. **Хенли, В.Ф.** Анодное оксидирование алюминия и его сплавов / В.Ф. Хенли; пер. с англ. / Под ред. В.С. Синявского – М.: Металлургия, 1986. – 152 с.
2. **Аверьянов, Е.Е.** Справочник по анодированию / Е.Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
3. **Sequeira, W.** Literature Data and Corrosion Testing of Hard Anodized and Duplex Sealed 7075–T7351 and 7050–T7451 Wrought Aluminum Alloy Plates after Cyclic Loading / W. Sequeira [and etc.] // SAE Technical Paper. – 2007. – № 2007–01–3810. – P. 3–7.
4. **Жуковский, А.В.** Технология и оборудование упрочнения поверхностей деталей методом микродугового оксидирования: Учебное пособие / А.В. Жуковский, Е.М. Морозов, Б.В. Шандров // (ГРИФ) Альянс. – 2008. – С. 126–130.
5. **Qian, J.** Formation mechanism of pulse current anodized film on AZ91D Mg alloy / J. Qian [and etc.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2008. – Vol. 18, № 1. – P. 19–23.
6. **Паршутто, А.А.** Сравнительная оценка эффективности различных методов оксидирования / А.А. Паршутто // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск : БНТУ, 2014. – Вып. 35. – С. 125–131.
7. **Структура пленок пористого оксида алюминия, формируемых в электролитах на основе органических кислот / И.А. Врублевский [и др.]. / Проблемы физики, математики и техники. – 2012. – Т. 3. – С. 101–105.**
8. **Савельева, Е.А.** Влияние состава электрода и электролита предварительного оксидирования на кинетику электрохимического окрашивания сплавов алюминия / Е.А. Савельева, С.С. Попова, А.Ю. Маркина // Вестник СГТУ. – 2007. – Т. 2, № 25. – С. 125–133.

9. Соколов, Ю.В. Исследование оксидных пленок, полученных методом высоковольтного электрохимического оксидирования / Ю.В. Соколов, В.А. Кукареко, А.А. Паршуту // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск : БНТУ. – 2014. – Вып. 35. – С. 199–207.

10. Метод высоковольтного электрохимического оксидирования алюминия / А.А. Паршуту [и др.]. // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Материалы VI междунар. науч.-техн. конф., Минск, 14–16 сент. 2011 : в 3 кн.* – Минск, 2011. – Кн. 2. – С. 294–298.

11. Мозалев, А.М. Формирование пористых оксидных пленок в условиях самолокализации ионного тока при гальваностатическом анодировании алюминия в растворах фосфорной кислоты / А.М. Мозалев, И.И. Мозалева, А.А. Позняк // *Доклады БГУИР.* – Минск. – 2006. – Т. 2. – С. 127–133.

УДК 669.58

В.М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук,
П.С. ГУРЧЕНКО, д-р техн. наук,
И.А. БУЛОЙЧИК (БНТУ),
В.О. ЗАМЯТНИН,
С.А. ТЮРИН (ЛИИ ОАО «Гомсельмаш»)

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИФфуЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ НА УСТАЛОСТНУЮ ПРОЧНОСТЬ СТАЛИ 45

Одной из эффективных технологий антикоррозионной защиты на основе цинка является термодиффузионное цинкование в порошковых насыщающих средах (ТДЦ). Этот способ нашел широкое применение в различных отраслях машиностроения за счет специфических особенностей формируемого на изделии защитного слоя, обеспечивающего повышенную стойкость к истиранию и адгезионную прочность сцепления с основой.

Процесс ТДЦ в 70-е–90-е годы XX века активно исследовался и совершенствовался на кафедре «Материаловедение в машиностроении» БНТУ (БПИ) под руководством профессоров Ляховича Л.С. и Ворошнина Л.Г. Значимый вклад в данном направлении внесли