

7. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков // М.: Металлургия. – 1976. – 272 с.
8. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков // М.: Атомиздат. – 1977. – 480 с.
9. Шепелевич, В. Г. Структура и механические свойства быстрозатвердевших фольг сплава Sn-14 ат. % In-6,5 ат. % Zn / В. Г. Шепелевич, Е. С. Метто, С. В. Гусакова, О. В. Гусакова // Материалы 10-й Международной научно-техн. конф. «Приборостроение-2017» (1–3 ноября 2017 г., Минск, Республика Беларусь). — Минск: БНТУ, 2017. – С. 244–246.
10. Ван Цзинцзе. Структура быстрозатвердевшей β -фазы системы In–Sn / Ван Цзинцзе, В. Г. Шепелевич // Вестник БГУ. Сер. 1. – 2010. – (№ 3). – С. 27 – 29.
11. Ван Цзинцзе. Структура и микротвердость быстрозатвердевшей γ -фазы системы In–Sn / Ван Цзинцзе, В. Г. Шепелевич // Вестник БГУ. Сер. 1. – 2011. – (№ 1). – С. 22–24.
12. Циглер, Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов в механике сплошной среды / Г. Циглер // М.: Мир. 1966. – 136 с.
13. Li, D. Y. A Possible Pole for Surface Packing Density in the Formation of (111) Texture in Solidified FCC Metals / D. Y. Li, J. A. Szpunar // J. Mater. Sci. Lett. 1994. — Vol. 13.- P. 1521 - 1523.
14. Shepelevich, V. G. Texture of rapidly solidified foils of aluminium and its alloys / V. G. Shepelevich, P. A. Sivtsova, E. Yu. Vasilevich, E. S. Gutko // J. of Alloys and Compounds. 2005. — Vol. 403. – P. 265–269.

УДК629.621.432.691.9.048.4

Чигринова Н.М., Мир СадриСейеда Амин

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ РАЗЛИЧНОЙ
ЦВЕТОВОЙ ГАММЫ МЕТОДОМ АНОДНОГО
МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

Белорусский национальный технический университет

Минск, Беларусь

В данной работе представлены результаты литературного обзора по возможности использования метода анодного микродугового оксидирования для формирования покрытий различной цветовой гаммы и приведены некоторые составы красящих пигментов, способных повлиять на цвет покрытия, не снижая химическую активность электролита.

Ключевые слова: АМДО, состав электролита, пигменты, покрытия.

Введение и постановка проблемы

Известные и широко применяемые в настоящее время технологии создания защитных покрытий – газопламенные, плазменные, ионно-плазменные методы, лазерная обработка, воздействие на поверхность сильнотоковыми электронными пучками, механическое легирование, твердое хромирование, не позволяют получать разноокрашенные поверхностные слои [1–3].

Получить цветные покрытия на поверхности металлических объектов возможно в случае применения гальванических методов. Однако, большинство из них – цинкование, кадмирование, меднение, хромирование, никелирование являются не только вредными, но и не гарантируют получения покрытий толщинами более 50–70 мкм и их адгезия к поверхности часто не удовлетворяет необходимым эксплуатационным требованиям. При создании гальванических покрытий на обрабатываемой поверхности образуются металлические пленки толщиной от долей мкм до десятых долей мм, наносимой

на поверхность путем электролитического осаждения металлов. Рабочий процесс основан на разложении электролита при прохождении через него тока в специальных ваннах – электролизерах.

Например, при осуществлении метода хромирования, еще достаточно широко применяемого в ряде промышленных производств, связанных с применением комплексных щелочных растворов металлов и цианистых соединений, в воздух рабочей зоны выделяются пары цианистого водорода и аммиака, а при травлении в кислотах — пары хромового ангидрида, окислов азота, хлористого водорода и серной кислоты. При недостаточной механизации технологического процесса, когда создаются условия непосредственного контакта с вредными веществами, могут наблюдаться поражения кожи (экземы, дерматозы, язвы) и изъязвления слизистой оболочки носа, иногда с прободением хрящевой части перегородки. Токсическое действие оказывают бензин, хлорированные углеводороды и керосин, применяемые для обезжиривания изделий. При механических способах подготовки изделий возможно вредное воздействие пыли. Кроме того, применение электролитического хромирования для восстановления изношенных деталей машин ограничивается глубиной износа. В случаях, когда величина износа достигает 0,7–1,0 мм хромирование становится нерациональным, так как при большой толщине слоя покрытия продолжительность процесса осаждения велика, а осажденный металл имеет склонность к скалыванию.

Еще одним существенным недостатком таких технологий является сложность подготовки изделий для хромирования: обязательная механическая обработка поверхности (шлифование или полирование); промывка органическими растворителями для удаления жировых загрязнений и протирка тканью; заделка отверстий и изоляция участков поверхности детали, не подлежащих хромированию; необходимость обезжиривание и промывки в воде [4].

Технологии микродугового оксидирования выгодно отличаются от вышеперечисленных методов практической безвредностью и возможностью формирования высокоадгезионных покрытий с толщинами, гарантирующими защиту обработанного данным методом объекта от эксплуатационных рисков [5].

Наиболее привлекательным с этой точки зрения является разновидность микродуговой обработки - процесс анодного микродугового оксидирования, осуществляемый в водно-щелочных электролитах.

К основным преимуществам метода АМДО по сравнению с вышеперечисленными, можно отнести: отсутствие необходимости предварительной подготовки поверхности (электрический разряд производит очистку обрабатываемой поверхности); экологичность и неагрессивность электролитов на основе водных растворов слабых щелочей; возможность получения толстых – до 400 мкм покрытий без применения сложного и экологически вредного холодильного оборудования; высокие микротвердость (до 2500 кг/мм²) и, соответственно износостойкость покрытий; прочность сцепления с основой; низкая пористость (до 2-3 %) получаемых на поверхности алюминиевых сплавов МДО-покрытий, более низкие плотности тока и меньшая продолжительность процесса нанесения покрытий.

Однако в настоящее время такие покрытия практически не используются для декорирования широкого класса изделий, предназначенных для применения, например, в медицинской практике, где часто цвет медицинского инструментария или тип медицинских имплантов позволяет значительно ускорить процесс их выбора, в оформлении интерьеров авиа- и судотехники и т.п.

Поэтому для создания АМДО-покрытий различной цветовой гаммы требуется применить специальные приемы, которые позволят изменить их цветовую гамму.

Исследовательская часть

АМДО-покрытия, обладая набором эксплуатационно привлекательных характеристик, таких как износо-, термо-, коррозионностойкость, находят все более широкое применение в различных областях промышленности как функциональные защитные барьеры для огромной номенклатуры объектов вентильных металлов.

Известно, что керамикоподобные покрытия формируются методом АМДО в электролитах, рецептура которых определяется назначением покрытия. Это могут быть водно-щелочные растворы, кислотные составы, комбинированные растворы, состоящие из химических ингредиентов, увеличивающих химическую активность электролита.

Изменение цветовой гаммы формируемых покрытий возможно добиться, добавляя в раствор различные дополнительные химические элементы или их сочетание. Поэтому разработка технологических рекомендаций по выбору красящих пигментов, их концентрации при введении в состав электролитов при АМДО для получения покрытий с прогнозируемой цветовой гаммой является задачей актуальной и имеет серьезный научный и практический интерес.

Для экспериментов были выбраны литейные алюминиевые сплавы, широко используемые в различных отраслях промышленности.

Известно, что состав, качество и свойства создаваемых покрытий определяют технологические параметры метода АМДО и в первую очередь – состав электролита [6, 7].

При этом первым требованием к выбору красящих добавок и их концентрации в электролите для осуществления процесса АМДО должно быть сохранение или возрастание химической активности электролита. Потому на первом этапе для проведения комплексного исследования был выбран стандартный водно-щелочной электролит с определенным количеством жидкого стекла (табл. 1).

Таблица 1 – Типовой состав электролита для образования АМДО покрытия, марки оксидируемых сплавов

Основа электролита	Тип оксидируемого сплава
Стандартный 2,5 г/л NaOH+ +5 г/лSiO ₂ .10H ₂ O	АЛ 9-литейный А1—Si ГОСТ 1583-93

Следует подчеркнуть, что работоспособность электролита, определяющая ход процесса МДО и получаемые результаты, является функцией от пропущенного количества электричества на единицу его объема, температуры и «приработанности» (чем «старше» электролит, тем более интенсивно протекает процесс оксидирования).

Закономерности протекания совокупности процессов, объединяемых понятием «массоперенос», в анодной (АМДО) и анодно–катодной группах (МДО) режимов существенно различны.

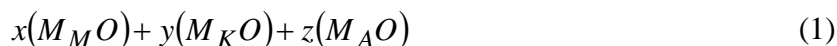
Однако более пристальный анализ позволяет утверждать, что в любой из групп од ним из определяющих факторов является состав электролитов, которые для использования в микроплазменных процессах делят на два основных типа. В одних (это, в основном, кис лоты или щелочи) покрытие образуется практически только путем поверхностной конверсии ос новы в оксиды за счет кислорода, выделяющегося в воде, в других соизмеримая или преобладающая часть покрытия формируется за счет веществ, растворенных или диспергированных в электролите. В обширной группе электролитов сочетаются оба пути.

Поэтому, анализируя общие закономерности, необходимо учитывать как специфику вольт-амперного режима, так и тип электролита. В процессах искрения для получения покрытий с нужными свойствами используют, как правило, слабокислые неагрессивные растворы и формируют оксидные слои таких толщины (несколько мик-

рон), состава и структуры, при которых достигается конечный потенциал, а микродуговые разряды не появляются [8, 9].

Поэтому для интенсификации процесса образования толстых покрытий, а также для улучшения их качества многие исследователи оптимизируют рецептуру электролита.

Самым «простым» сочетанием в зоне реакции можно считать взаимодействие трех оксидов:



где (M_MO) – оксиды обрабатываемого металла;

(M_KO) – оксиды металла, входящего в состав соли в виде катиона;

(M_AO) – оксиды элементов, входящих в анионный комплекс [9].

Покрытия, получаемые на алюминии и его сплавах в силикатно-щелочных электролитах, имеют, как правило, трехслойную структуру и неравномерное распределение компонентов (рис. 1, 2) [10].

Они состоят из тонкого переходного слоя 1, основного рабочего слоя с максимальной твердостью и минимальной пористостью 2, основной фазой которого является корунд, и наружного технологического слоя 3, обогащенного алюмосиликатами (рис. 1).

Толстые оксидные пленки состоят из двух слоев: тонкого беспористого оксидного слоя барьерного типа (толщина 0,01–0,03 мкм) и толстого пористого слоя [10].

Первый из них примыкает непосредственно к металлу. Второй слой состоит из плотноупакованных ячеек в виде гексагональных призм, направленных перпендикулярно к поверхности металла. По оси каждой ячейки расположены поры капиллярной формы (рис. 2).

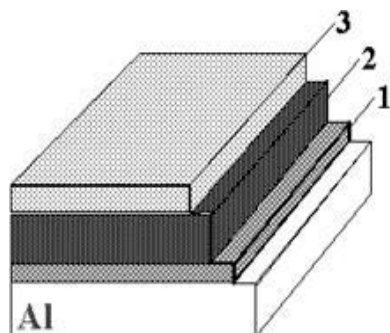


Рис. 1. Структура анодных пленок:
1 – тонкий переходной слой;
2 – основной рабочий слой с максимальной твердостью и минимальной пористостью на основе корунда;
3 – наружный технологический слой, обогащенный алюмосиликатами

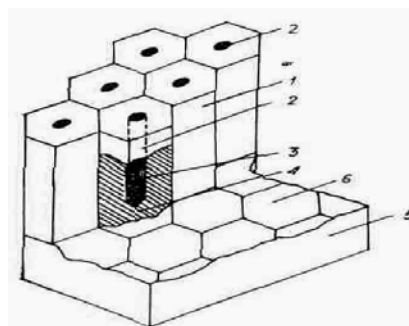
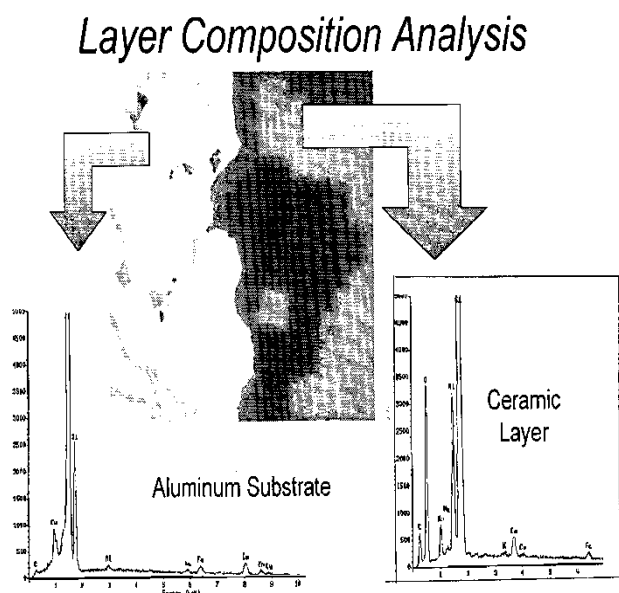


Рис. 2. Структура оксидо-керамического покрытия:
1 – оксидная ячейка; 2 – пора;
3 – стенка оксидной ячейки;
4 – беспористый оксидный слой барьерного типа;
5 – алюминий;
6 – отпечатки оснований оксидных ячеек на поверхности алюминия

Микродуговое оксидирование алюминиевых сплавов, осуществляли на серийных установках МДО-2 с трехфазным источником питания, формирующим импульсы выпрямленного напряжения частотой 150 Гц и амплитудой до 540 В, повышающий трансформатор и силовой блок. Процесс АМДО проводили в электролитической ванне из нержавеющей стали, стенки и дно которой, являются катодом (рис. 3).



- Технические характеристики серийного оборудования:
- 1 – напряжение от сети – 380 В;
 - 2 – режим работы – автоматический;
 - 3 – вентиляция – общая и бортовая;
 - 4 – производительность метода 3-5 мин. на покрытие толщиной 10 мкм;
 - 5 – производственная площадь – 3 м² на 1 установку

Рис. 3. Технические характеристики серийной АМДО- установки и некоторые сведения о формируемых покрытиях

Следующим этапом комплексного исследования был предварительный выбор красящих пигментов, способных изменить цветовую гамму покрытия, не снижая химическую активность электролита (табл. 2).

Таблица 2 – Составы красящих пигментов и ожидаемая цветовая гамма покрытий при их введении в стандартный электролит

№	Вещества, добавленные в базовый раствор	Ожидаемая цветовая гамма
1	2	3
1	CuSO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄	Белый матовый
2	KMnO ₄	Красный
3	Желтая кровяная соль	Коричнево-черный
4	Кислотный хром сине-черный	Матовый
5	Аммониймолибденовокислый	Оливково-коричневый
5'	Аммониймолибденовокислый+ пятиокись ванадия	Шоколадный
6	Метилоранжевый индикатор	Равномерно оливковый
7	ПАН 1- (пиридил -2)-азо-нафтол-2	Равномерно серый
8	Эриохром черный Т	Матово-серый
9	Хромовый темносиний	Матово-серый
10	Фенолфталеин	Матово-серый
11	Диметилглиоксим	Матово-серый
12	Оксид хрома (III)	Матово-серый
13	В раствор № 3 добавили оксалат аммония	Голубой

Декоративные свойства создаваемых при этом АМДО-покрытий будут оцениваться на следующем этапе исследований согласно ГОСТ 9.302-88 "Единая система защиты от коррозии и старения (раздел 2)", путем выявления дефектов поверхности внешним осмотром.

Заключение

Проведенный экспресс-анализ существующих методов создания декоративно-износостойких покрытий на поверхности изделий из алюминиевых сплавов показал, что наиболее эффективным и экономически целесообразным решением обозначенной проблемы является применение технологии анодного микродугового оксидирования (АМДО).

Описанный в данном исследовании метод позволяет формировать на рабочих поверхностях изделий из алюминиевых сплавов покрытия с требуемыми декоративными свойствами, заменяя устаревшие, экологически опасные и энергоемкие технологии.

Отмечено, что состав, качество и свойства создаваемых покрытий определяют технологические параметры метода АМДО и в первую очередь – состав электролита. Сделан вывод, что чем сложнее первоначальный состав электролита, в котором осуществляется процесс АМДО, тем проблематичней управлять его активностью и свойствами формируемых в нем покрытий.

В качестве рабочего электролита на первоначальном этапе комплексных исследований выбран стандартный водно-щелочной раствор.

Предложен ряд красящих пигментов, которые при их введении в водно-щелочной раствор, способны изменить цвет типовых АМДО-покрытий. Выбран критерий оценки степени декоративности формируемых покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь, П. А. Теория и практика газотермического напыления / П. А. Витязь, В. С. Ивашко, Е. Д. Манойло. – Минск: Беларуская навука, 1993.
2. Ивашко, В. С. Электротермическая технология нанесения защитных покрытий / В. С. Ивашко, И. Л. Куприянов, А. И. Шевцов. – Минск: Навука і тэхніка, 1996. – 372 с.
3. Спиридонов, Н. В. Плазменные и лазерные методы упрочнения
4. “Гальванические покрытия в машиностроении” Справочник. Москва “Машиностроение” 1985г.
5. Чигринова, Н. М. Применение микроплазменных технологий для увеличения стабильности эксплуатационных свойств деталей ответственного назначения / Н. М. Чигринова, В. Е. Чигринов, В. В. Чигринов // Сварка и родственные технологии. – Минск, 2004. – № 6. – С. 65–69.
6. Марков, Г. А. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий и избирательного переноса и создания износостойких покрытий / Г. А. Марков, О. П. Терлеева, Е. К. Шулепко // Моск. Ин-т нефтехимической и газовой пром-сти им. И. М. Губкина: сб. научн. трудов. – М., 1985. – Вып. 185. – С. 54–64.
7. Электрохимические микроплазменные процессы в производстве защитных покрытий / Сб. ИНХ СО АН СССР. – Новосибирск, 1990. – изд. 2. – 32 с.
8. Богоявленский, А. Ф. О механизмах образования оксидной пленки на алюминии / А. Ф. Богоявленский [и др.]. // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук. – 1990. – Вып. 6. – С. 128.
9. Руднев, В. С. Особенности образования и некоторые свойства покрытий, получаемых микродуговой обработкой на сплавах алюминия / В. С. Руднев [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1990. – № 3. – С. 69.
10. Снежко, Л. А. Рост оксида алюминия в растворах силиката натрия в области предпробойных напряжений / Л. А. Снежко [и др.] // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, № 6. – С. 998–1002.