

К. т. н. **М. А. Марков**¹ (✉), к. х. н. **А. В. Красиков**¹, к. т. н. **Д. А. Геращенко**¹,
А. Д. Быкова¹, д. т. н. **С. С. Орданьян**², **М. Л. Федосеев**¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»,
Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 621.7.029

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ НИКЕЛЯ

В работе проведены исследования возможности использования пористости покрытий, полученных микродуговым оксидированием (МДО), для формирования металлокерамических покрытий. Показано, что при электрохимическом никелировании МДО-покрытий возможно получение металлокерамических покрытий. За счет использования преимуществ методов низкотемпературного гетерофазного переноса, микродугового оксидирования и электрохимического осаждения никеля получены функционально-градиентные металлокерамические покрытия на стальных материалах, перспективные для работы в контактных узлах трения машинных систем.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование (МДО), МДО-покрытия, холодное газодинамическое напыление (ХГДН), электрохимическое осаждение никеля.

ВВЕДЕНИЕ

Новым шагом на пути создания на алюминевых сплавах покрытий с высокими физико-механическими характеристиками стал переход от традиционного анодирования к получению оксидно-керамических покрытий в условиях искрового разряда [1–3]. В научной литературе метод получил название микродугового оксидирования (МДО). Сущность МДО заключается в том, что на деталь из вентильного металла (алюминий, титан, цирконий, гафний) или его сплава, расположенную в электролитической ванне, подается анодный ток, приводящий к росту толщины имеющейся на ней природной оксидной пленки. При этом существенно повышается напряжение в ванне, основной составляющей которого является падение напряжения в формирующемся оксидном слое. По достижении некоторой толщины оксида происходит электрический пробой оксидной пленки, сопровождающийся микродуговыми разрядами, которые способствуют формированию высокотемпературных модификаций оксидов. В

результате на поверхности детали образуется прочный слой керамики [1]. С применением современных методов напыления вентильных металлов (например, «холодного» газодинамического напыления) МДО позволяет формировать керамические покрытия на стальных изделиях.

В процессе МДО на аноде помимо целевых процессов, связанных с образованием оксидов алюминия, протекает реакция выделения кислорода, которая приводит к подкислению прианодного слоя. В связи с этим на поверхность детали осаждается золь метакремниевой кислоты, при термическом воздействии искровых разрядов происходит ее превращение в оксид кремния, что сопровождается образованием «налета»; в научной литературе его часто называют верхним технологическим слоем [4, 5]. Кроме того, при формировании МДО-покрытий в результате искровых пробоев неизбежно образуются поры. При неблагоприятных условиях они могут приводить к питтинговой коррозии, а также существенно ослаблять механические свойства покрытия, но также могут быть использованы для заполнения металлом и формирования композиционных покрытий.

Цель работы — исследование структуры МДО-покрытий и апробация возможности использования их структурных особенностей для получения керметных покрытий на стали.



М. А. Марков
E-mail: barca0688@mail.ru

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

МДО-покрытия наносили на плоские образцы (пластины), изготовленные из нержавеющей стали, размерами 50×20×3 мм с предварительно напыленным подслоем из алюминия толщиной 300 мкм. Алюминий наносили методом «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) с использованием порошковой смеси из следующих исходных материалов:

- порошка алюминия марки АСД 1 по ТУ 48-5-226-87 (60 мас. %), средний размер зерна 20–80 мкм;

- порошка оксида алюминия (корунда) марки 25А со средним размером зерна 40–120 мкм. Корунд является необходимой технологической добавкой. При ударе частицы корунда зачищают поверхность от слабо закрепившихся частиц, формируют гетерофазный поток, а также при продвижении в сопле установки предотвращают его засорение.

Для получения механической смеси порошки подвергали получасовой гомогенизации в смесителе типа «пьяная бочка». На рис. 1 показана фотография порошка для ХГДН в исходном состоянии. После гомогенизации порошки сушили и просеивали. Порошки с оптимальным размером частиц от 20 до 60 мкм использовали для ХГДН, которое проводили на установке «Димет-403». Принцип основан на том, что частицы разгоняют до высокой скорости благодаря сверхзвуковому потоку газа, вследствие чего они осаждаются из-за интенсивной пластической деформации при ударе в твердом состоянии и при температуре, значительно ниже температуры плавления расплавленного материала. При использовании установки «Димет-403» температура частиц алюминия не превышала 60 °С [6–9].

МДО-процесс осуществляли в гальванической ванне объемом 100 л при охлаждении змеевиком с проточной водой. В качестве источника тока использовали уникальную установку ИПТ-1000. Обработку поверхности детали проводили в стандартном силикатно-щелочном электролите (Na_2SiO_3 9–12 г/л и КОН 1–3 г/л) при плотности тока 10 А/дм² в течение 1,5 ч. Никелирование после МДО проводили в специально

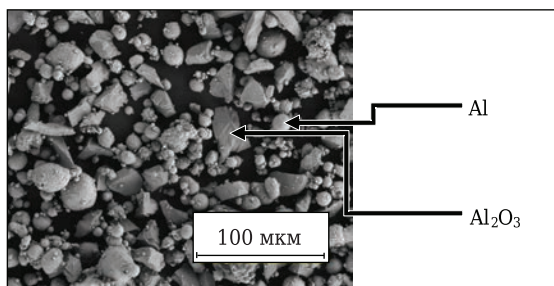


Рис. 1. Фотография порошка для ХГДН

разработанном электролите, содержащем [10] сернокислый никель (35,0–55,0 г/л), ацетат натрия (25,0–30,0 г/л), уксусную кислоту (4,5–5,0 мл/л), ларилсульфат натрия (0,1–1 г/л), pH 3,5; плотность тока 0,1–1,0 А/дм², продолжительность никелирования 1 ч.

Дисперсность порошковых материалов измеряли с применением лазерного дифракционного анализа на приборе «MalvernMastersizer 2000», морфологию и элементный состав частиц порошков и покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на исследовательском комплексе TESCAN Vega. Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре «D8 Advance» («Bruker», Германия) с использованием Cu K_α -излучения в гониометрии Брега – Брентано. Для расшифровки дифрактограмм использовали базу данных PDF2 и программное обеспечение ERD Commander. Полуколичественный фазовый анализ проводили безэталонным методом с использованием «корундового числа». Локальный химический анализ проводили на энергодисперсионном микроанализаторе INCA, встроенном в электронный микроскоп «Tescan Vega». Адгезионную прочность покрытий определяли методом штапфого отрыва на разрывной машине «Instron 1000». Испытания на коррозионную стойкость проводили по ГОСТ 9.308. Микротвердость покрытий измеряли методом Виккерса в соответствии с ГОСТ 9450 на микротвердомере ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Напыленное ХГДН-покрытие, как показывает анализ фазового состава, состоит в основном из алюминия, однако на дифрактограмме (рис. 2) присутствуют пики Al_2O_3 . Очевидно, что источником корунда, «закрепившегося» в алюминиевой матрице, является исходная порошковая смесь. Следует отметить, что несмотря на некоторое количество корунда в покрытии оно имеет высокую адгезию к стали — порядка 60 МПа. Полученный на стали алюминиевый слой имеет

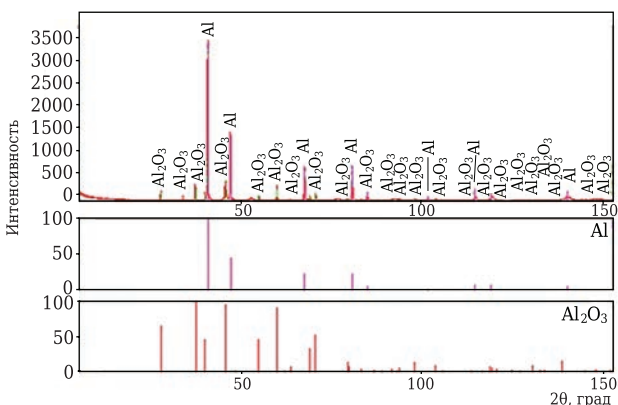


Рис. 2. Дифрактограмма напыленного алюминиевого подслоя

рельефную развитую поверхность и низкую пористость — не более 8 %. На рис. 3 показана характерная структура алюминиевого покрытия. Сквозная пористость покрытия, как показал метод наложения фильтровальной бумаги, отсутствует, что позволяет механически усилить его с помощью МДО.

Предварительные опыты по МДО на пластинах из алюминия марки А5, проведенные в силикатно-щелочном электролите в течение 1,5 ч, показывают, что повышение плотности тока приводит к интенсификации процесса, но плотность тока выше 10 А/дм² нежелательна. На рис. 4 показаны электронные изображения образцов покрытий, полученных при плотности тока 10 и 15 А/дм². При плотности тока 10 А/дм² за 1,5 ч образуется плотное покрытие, в котором имеются открытые поры (см. рис. 4, а). По сути, эти поры являются устьями плазменных каналов, в которых в процессе МДО горели электрические дуги; их образование неизбежно. Как и предполагалось, с повышением плотности тока до 15 А/дм² количество и диаметр открытых пор увеличиваются (см. рис. 4, б). Таким образом, оптимальный режим МДО алюминиевого покрытия достигается при плотности тока 10 А/дм².

Интересен фазовый состав полученного покрытия. Как показывают результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 5), в покрытии присутствуют муллит состава $Al_{4,64}Si_{1,36}O_{9,68}$ и аморфная составляющая, предположительно оксид кремния. Кроме муллита, на дифрактограммах определен материал подслоя — алюминий. Это может быть обусловлено как пористостью МДО-покрытия, так и тем, что рентгеновское излучение насквозь проникает через оксидное покрытие и его энергии хватает для получения рефлекса от алюминия. Однако с учетом толщины оксидного слоя, которая не превышала 150 мкм, второй вариант объяснения маловероятен. Отсутствие оксидов алюминия в этом покрытии несколько неожиданно. По-видимому, весь окисленный в ходе МДО алюминий при термическом воздействии дуговых разрядов провзаимодействовал с соединениями кремния, благодаря чему сформировалась тугоплавкая и термически стойкая фаза муллита по всей толщине покрытия. Поверхность покрытия при плотности тока 10 А/дм² имеет характерный вид «вулканического ландшафта» с открытой пористостью до 18 % и максимальными размерами пор до 20–30 мкм (рис. 6). Однако видимые поры являются лишь устьями плазменных каналов, а конфигурация этих пор остается неясной.

Для изучения конфигурации пор в МДО-покрытиях было проведено ионное сечение образцов на глубину до 100 мкм. Как видно из рис. 7, в толще покрытий не обнаруживается сквозных поровых каналов, идущих нормально его поверхности. Вместо этого в сечении наблюдаются

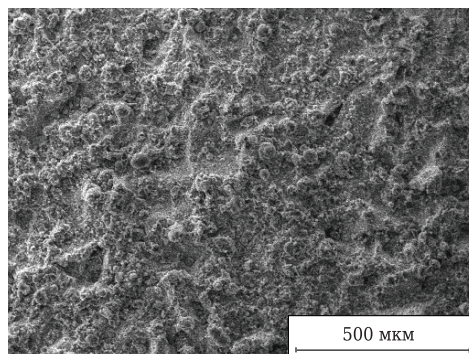


Рис. 3. Поверхность алюминиевого ХГДН-покрытия

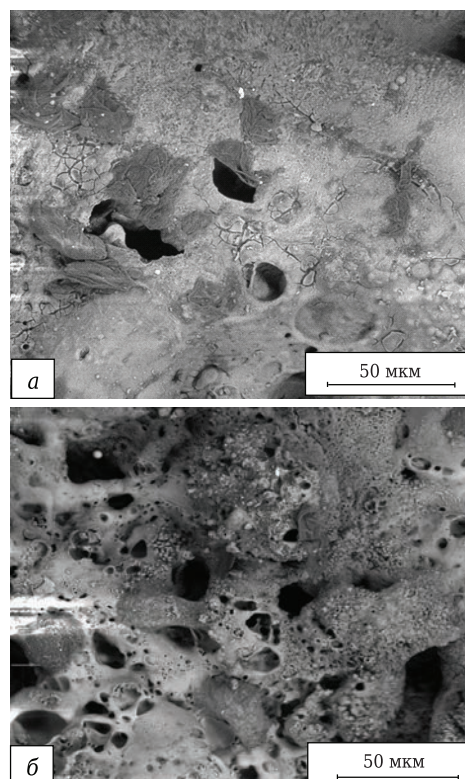


Рис. 4. Рост пористости покрытия с увеличением плотности тока на образце: а — при 10 А/дм²; б — при 15 А/дм²

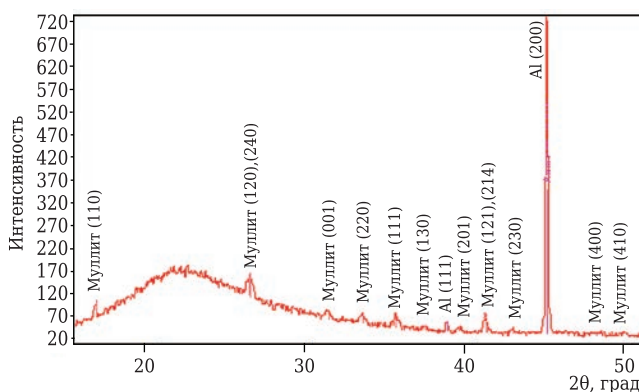


Рис. 5. Дифрактограмма МДО-покрытия

поры диаметром 5–7 мкм, которые, по-видимому, направлены под углом к поверхности покрытия. Наряду с ними в покрытии присутствуют крупные полости эллиптической формы размерами

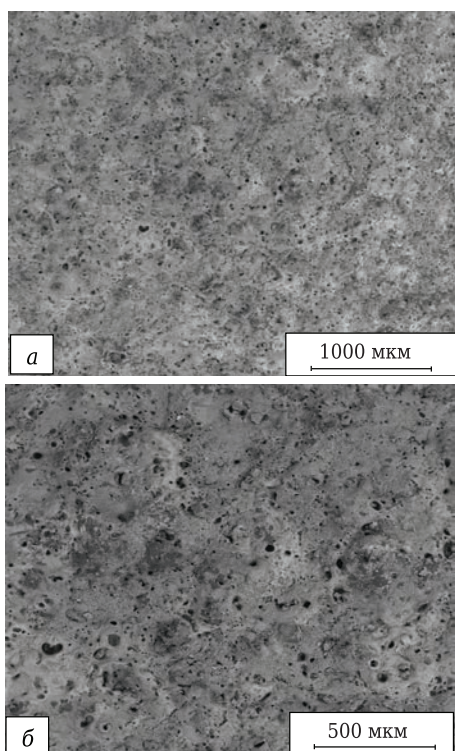


Рис. 6. Характерная структура поверхности МДО-покрытия

до 60 мкм. При этом выходов крупных пор на поверхность не наблюдается. Объяснить наличие столь крупных полостей можно слиянием нескольких хаотически ориентированных дуговых каналов в процессе МДО. Кроме того, на линии среза отчетливо наблюдается игольчатая структура, характерная для кристаллов муллита.

Для оценки возможности заполнения пор МДО-покрытия металлом методом химического осаждения заданы более жесткие условия опыта, вследствие чего отдано предпочтение синтезу покрытия с минимальным диаметром пор. Отрицательная роль этого режима заключается в том, что возникающие разряды малой мощности не приводят к синтезу высокотемпературных упрочняющих оксидов алюминия в процессе МДО. Заполнение объема сквозных пор осуществлялось с помощью электрохимического никелирования. Выбор никеля обусловлен использованием разработанного в НИЦ «Кур-

чатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» универсального электролита на водной основе, позволяющего производить никелирование стали, медных, алюминиевых и титановых сплавов без предварительной цинкатной или гидридной обработки [10].

Ацетат натрия и уксусная кислота в составе электролита создают ацетатный буфер, что позволяет эффективно поддерживать pH и предотвращать образование гидроксидов никеля в процессе осаждения. Металл осаждается непосредственно на ювенильную поверхность алюминия и стали, затем нарастает в сквозных порах МДО-покрытия, заполняя их объем. Электролит работает без диффузионных затруднений. Лаурилсульфат натрия служит для улучшения смачиваемости поверхности образца. На рис. 8 показаны характерная поверхность комбинированного покрытия с верхним МДО-слоем после никелирования и результаты энергодисперсионного анализа.

Осаждаемый в порах никель образует округлые рельефы («наросты» над поверхностью). Поры в МДО-покрытии с некоторым допущением можно считать точечными центрами роста для никеля. Поскольку катодный ток протекает не через всю поверхность, а через малую ее часть, локальная плотность тока осаждения никеля в порах достаточно велика. В этих условиях реализуется сферическая диффузия ионов никеля к центрам роста (порам), что и объясняет образование «наростов». При повышении продолжительности электроосаждения никеля происходят слияние центров роста металла и формирование сплошного никелевого слоя (рис. 9).

Таким образом, синтезированное функционально-градиентное металлокерамическое покрытие характеризуется следующими свойствами:

- исключается образование сквозных пор до стальной подложки (ответственной детали) вследствие заполнения пор никелем верхнего МДО-слоя и формирования алюминиевого подслоя на стали, что приводит к понижению скорости коррозии до 0,005–0,007 мм/год. Уменьшается открытая пористость защитного МДО-слоя до 10 %;

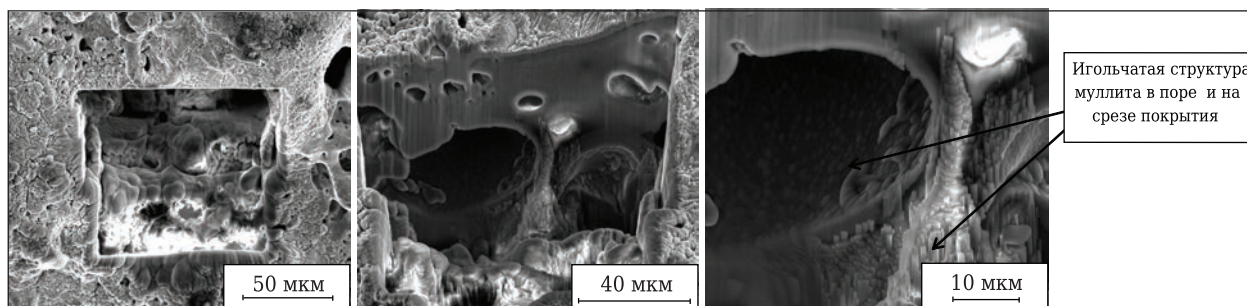


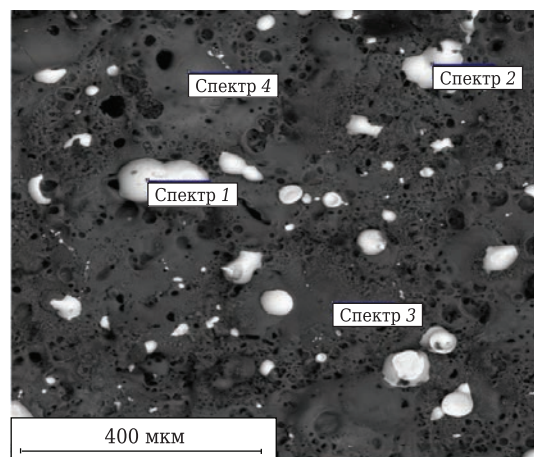
Рис. 7. Внутренняя структура МДО-покрытия

– твердость МДО-покрытия возрастает от 9 до 10 ГПа в результате заполнения концентраторов напряжений (пор) никелем;

– предполагается, что введение пластичного никеля в керамическую матрицу улучшает ее антифрикционные свойства, так как поверхность трения в покрытии становится менее шероховатой и абразивной из-за снижения пористости, а пластичный никель может играть роль «твердой смазки»;

– в дальнейшем планируется заменить осаждаемый в порах МДО-покрытия никель на сплавы, обладающие более высокими твердостью и коррозионной стойкостью. Например, показано [11], что электрохимически осажденные сплавы Ni–W обладают более высоким комплексом свойств (микротвердость 6,4–7,0 ГПа после термообработки до 12 ГПа, скорость коррозии в соляном тумане до 0,01 мм/год).

Если потребуются увеличение твердости функционально-градиентного покрытия, возможно дополнительное упрочнение нанесением поверхностного слоя TiN методом магнетронного «распыления». Такое покрытие является



Спектр	Содержание, %						
	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ni
Спектр 1	–	–	–	0,20	–	0,29	99,51
Спектр 2	–	0,70	–	2,05	–	–	97,24
Спектр 3	65,78	1,07	14,22	18,69	0,25	–	–
Спектр 4	63,83	2,03	16,24	17,89	–	–	–

Рис. 8. Характерная структура поверхности МДО-покрытия после никелирования и элементный состав его поверхности



Рис. 9. Поперечный шлиф композиционного покрытия, сформированного МДО алюминия с последующим образованием сплошного слоя никеля

стойким в среде сероводорода, а значит, может быть востребованным для работы в нефтехимической промышленности.

Исследования, проведенные авторами статьи [12], показывают, что улучшение прочностных свойств функционально-градиентного покрытия на стали можно реализовать через упрочнение алюминиевого подслоя наночастицами корунда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ионного сечения исследована пористая структура в МДО-покрытии на алюминии, сформированном в силикатно-щелочном электролите. Показано, что в толще покрытия присутствуют крупные полости размерами несколько десятков микрометров.

Исследована возможность использования пористости МДО-покрытий для формирования металлокерамических покрытий. Показано, что при электрохимическом никелировании МДО-покрытий возможно получение металлокерамических покрытий.

Показано, что введение никеля в керамическую матрицу МДО-покрытия, полученного в

силикатно-щелочном электролите, исключает образование сквозных пор.

За счет использования преимуществ методов низкотемпературного гетерофазного переноса, микродугового оксидирования и электрохимического осаждения никеля получены функционально-градиентные металлокерамические покрытия на стальных материалах, перспективные для работы в контактных узлах трения механизмов машин.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.0004, уникальный идентификатор RFMEFI59517X0004.

Библиографический список

1. **Суминов, И. В.** Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин [и др.]. — М. : ЭКОМЕТ, 2005. — 368 с.

2. **Хенли, В. Ф.** Анодное оксидирование алюминия и его сплавов ; пер. с англ. / В. Ф. Хенли ; под ред. В. С. Синявского. — М. : Металлургия, 1986. — 152 с.
3. **Черненко, В. И.** Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В. И. Черненко, В. И. Снежко, И. И. Папанова. — Л. : Химия, 1991. — 128 с.
4. **Гринь, Р. Р.** Исследование пористости оксидных покрытий на алюминиевых сплавах / Р. Р. Гринь, Ф. Ф. Кутусова, Н. Ю. Дударева [и др.] // Вестник УГАТУ. — 2013. — № 8 (61). — С. 143–148.
5. **Корш, С. В.** Технология микродугового оксидирования из титановых и алюминиевых сплавов / С. В. Корш // Прогрессивные материалы и технологии. — 1993. — № 1. — С. 188, 189.
6. **Алхимов, А. П.** Холодное газодинамическое напыление / А. П. Алхимов, С. В. Клинов, В. Ф. Косарев, В. М. Фомин. — Новосибирск : Физматлит, 2010. — 536 с.
7. **Авакумов, М. Е.** Надежность и качество покрытия при использовании метода «холодного» газодинамического напыления / М. Е. Авакумов, М. В. Руфицкий // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». — 2013. — Т. 2.
8. **Алхимов, А. П.** Метод «холодного» газодинамического напыления / А. П. Алхимов, В. Ф. Косарев, А. Н. Папырин // ДАН СССР. — 1990. — Т. 315. — С. 1062–1065.
9. **Герашенков, Д. А.** Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий / Д. А. Герашенков, А. Ф. Васильев, Б. В. Фармаковский, А. Ч. Машек // Вопросы материаловедения. — 2014. — № 1 (77). — С. 87–97.
10. **Пат. 2543584 Российская Федерация, МПК С 25 D 3/12.** Электролит на водной основе для никелирования изделий из стали, алюминия, титана, меди и их сплавов / Красиков А. В., Ежов А. А. ; заявитель и патентообладатель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». — № 2013134110/02 ; заявл. 19.07.13 ; опубл. 10.03.15.
11. **Красиков, А. В.** Электроосаждение сплава никель – вольфрам из пирофосфатного электролита : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.03. — Санкт-Петербург, 2012. — 21 с.
12. **Марков, М. А.** Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования / М. А. Марков, А. В. Красиков, А. М. Макаров [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 10. — С. 30–36. ■

Получено 20.09.17

© М. А. Марков, А. В. Красиков, Д. А. Герашенков, А. Д. Быкова, С. С. Орданьян, М. Л. Федосеев, 2017 г.

Предлагаю брошюры

«Квазиизостатическое прессование керамических изделий» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и **«Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий»** (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20
Электронная почта: 06051961@yandex.ru