К. т. н. **М. А. Марков**[1] (✉), к. т. н. **Б. В. Фармаковский**[1], к. х. н. **А. В. Красиков**[1], **А. Д. Быкова**[1], д. т. н. **С. Н. Перевислов**[2], **А. Н. Беляков**[1]

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

[2] *ФГБУН «Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия*

УДК 666.3:620.197.5]:621.794.61

СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ И ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ В УСЛОВИЯХ ИЗБЫТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ

Приведены результаты разработки технологии электролитического нанесения защитных и электроизоляционных керамических покрытий. Сущность разработанной технологии заключается в сочетании микродугового оксидирования с наложением избыточного давления в закрытом автоклаве с введением наночастиц в зонд формирования покрытий.

Ключевые слова: *электролиз, микродуговое оксидирование (МДО), избыточное давление, наночастицы, керамические покрытия.*

ВВЕДЕНИЕ

Защита инновационной судостроительной и авиационной техники, изделий нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности, прецизионного машиностроения, медицинской техники требует реализации новых материалов и технологий нанесения функциональных покрытий. На сегодняшний день широко используют следующие способы нанесения покрытий: «холодное» газодинамическое напыление, детонационное напыление, ионно-плазменное напыление, микроплазменное напыление и др. [1–5]. Перечисленные способы имеют общий недостаток, связанный с невозможностью обработки изделий сложной геометрической формы, поэтому для обработки такого рода изделий применяют химические и электролитические способы получения покрытий [6–8].

Перспективным способом получения покрытий является микродуговое оксидирование (МДО) изделий из вентильных металлов (магний, алюминий, титан, цирконий, ниобий, тантал) и их сплавов в щелочных и кислотных электролитах. Слои формируют на основе керамических, полимерных, металлических, стекловидных, металлокерамических, керамико-полимерных, керамико-стекловидных порошковых частиц, равномерно перемещаемых в растворе электролита у покрываемой поверхности изделий и имеющих температуру плавления, не превышающую температуру микродуговых разрядов. Как правило, размер частиц не превышает 5 мкм, а их массовая доля составляет не более 5 % от массы элетролита [9]. Однако следует обратить внимание на тот факт, что распределение температурных потоков по поверхности оксидируемого металла и мощности микродуговых разрядов в процессе МДО до сих пор систематически не исследовано. Возникающие градиенты приводят к «островковому» оплавлению компонентов из электролита на отдельных участках оксидируемой поверхности. В результате формируются покрытия с непостоянным химическим составом и высокой пористостью.

Цель настоящей работы — разработка электролитического способа нанесения защитных и электроизоляционных покрытий на поверхность металлов и сплавов, включающего МДО путем создания разности потенциалов между обрабатываемой деталью (анод) и вторым электродом (катод) с инициированием микроплазменных разрядов и приложением давления на обрабатываемую поверхность. Конечным результатом работы является улучшение защитных и электроизоляционных свойств покрытия за счет существенного снижения пористости.

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

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Обрабатываемая деталь помещается на токопроводе в автоклав из коррозионно-стойкой стали с таки-

ми рабочим объемом и толщиной стенки, которые обеспечивают свободное размещение детали и ее безопасную экспозицию при задании давления. Токопровод детали выводится из внутреннего объема автоклава через электроизолирующее уплотняющее устройство. Автоклав снабжается манометром и запорным клапаном для контроля внутреннего давления различных газов. Электролитом служат водные растворы минеральных солей, рекомендованные для МДО конкретного материала в традиционных условиях (т. е. без избыточного давления). Катодом может служить корпус автоклава при выполнении соответствующих условий безопасности либо другой металлический электрод с электроизолирующим уплотняющим устройством.

Процесс МДО проводили на разработанной установке ИПТ-1000 [10, 11] при гидростатическом давлении от 1,1 до 100 ат в автоклаве с использованием при формировании покрытий наночастиц корунда фракции 3,0–300 нм и их массовой доли 5,5–12 %, вводимых в водный электролит с содержанием 15 г/л $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$. Изделия подвергали МДО под давлением в течение 5–80 мин при плотности тока 0,5 А/дм^2 и напряжении 350 В. Для испытаний были использованы титановые пластины ВТ1-0 размерами 200×200×5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Авторами предложены две схемы ведения МДО:

– обработку проводят в герметично закрытом автоклаве при отсутствии избыточного давления. По мере выполнения МДО давление увеличивается за счет выделения газообразных продуктов электролиза электролита;

– предварительно в автоклаве создается избыточное давление требуемой величины путем присоединения к магистрали (баллону) конкретного газа. По мере выполнения МДО необходимо поддерживать давление на заданном значении до полного окончания процесса.

Рассмотрим конкретный пример реализации предложенного подхода. При проведении эксперимента наиболее предпочтительно давление 1,1, 50 и 100 ат. Основные результаты испытаний приведены в таблице. Видно, что качественное покрытие формируется при избыточном давлении 1,1–100 ат.

Режимы нанесения покрытий и их функциональные свойства

№	Давление, ат	Способ создания давления	Размер частиц, нм	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, 10^3 МПа	Пористость, %	Электросопротивление, кОм·см	Коррозионная стойкость по ГОСТ 5272, баллы	Примечание
1	1	Атмосфера	До 150	2,5–5,0	1,7	3,5–4,0	1,1	8	Свойства покрытия не отличаются от свойств подложки
2			До 300	2,0–5,0	1,4	3,8–3,9	1,1	8	
3	1,1	Выделение газообразных продуктов электролиза	До 150	5,0–7,0	2,5	2,0	8,5	5	Покрытие качественное, технологичность процесса высокая
4			До 300	5,5–8,0	3,0	2,5	8,0	5	
5		Подсоединение к магистрали баллона с кислородом	До 150	6,0–8,0	3,0	2,1	10,0	4	
6			До 300	6,0–8,0	3,2	2,0	9,5	4	
7	50	Выделение газообразных продуктов электролиза	До 150	6,5–11,0	3,5	1,1	8,5	3	
8			До 300	6,0–10,5	3,5	1,3	8,5	3	
9		Подсоединение к магистрали баллона с кислородом	До 150	10,0–15,0	5,0	0,9	9,0	3	
10			До 300	8,0–15,0	5,0	1,2	9,5	3	
11	100	Выделение газообразных продуктов электролиза	До 150	7,0–8,5	3,5	1,0	10,0	2	
12			До 300	7,0–8,5	3,5	1,0	10,2	2	
13		Подсоединение к магистрали баллона с кислородом	До 150	15,0–19,0	5,0	1,0	9,5	2	
14			До 300	11,5–19,0	5,0	1,0	10,0	2	
15	101	Выделение газообразных продуктов электролиза	До 150	20,0–25,0	1,5	4,0	2,1	7	Покрытие хрупкое, пористое и непригодно для эксплуатации
16			До 300	20,0–25,0	2,0	4,5	2,0	7	
17		Подсоединение к магистрали баллона с кислородом	До 150	20,0–25,0	1,1	4,5	1,1	6	
18			До 300	21,0–25,0	1,5	4,5	1,1	6	

При этом микротвердость покрытия достигает $3{,}5 \cdot 10^3$–$5{,}0 \cdot 10^3$ МПа, пористость снижается до 1 %, электросопротивление возрастает до 8–10 кОм·см, а коррозионная стойкость соответствует 2–3 баллам. Экспериментально установлено, что введение в электролит наночастиц корунда, массовая доля которых составляет 5–12 %, является наиболее оптимальным тенологическим решением. При введении меньших количеств нанокорунда ухудшаются следующие характеристики формируемого покрытия: микротвердость, пористость, шероховатость, электросопротивление, коррозионная стойкость. При введении более 12 % наночастиц мощность микродуговых разрядов становится недостаточной для обеспечения взаимодействия частиц с подложкой и их закрепления на подложке, в результате чего покрытие становится значительно более пористым, чем при рекомендуемой концентрации частиц, и может осыпаться. При приложении давления менее 1,1 ат свойства покрытия остаются практически того же качества, что и без обработки, а при давлении более 100 ат покрытие становится пористым, хрупким и непригодным для эксплуатации. Использование частиц размерами менее 3 нм технологически невозможно для процесса МДО вследствие комкования частиц.

При введении частиц размерами более 300 нм покрытие формируется с существенным разбросом по толщине, что расценивается авторами как неблагоприятный фактор. Эффективностью предложенного подхода являются снижение энергозатрат при проведении МДО, возможность обработки деталей сложной геометрической формы, уменьшение пористости формируемого покрытия и, следовательно, увеличение коррозионной стойкости и улучшение электроизоляционных свойств изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология электролитического нанесения защитных и электроизоляционных покрытий на поверхность металлов и сплавов, включающая МДО путем создания разности потенциалов между обрабатываемой деталью и вторым электродом с инициированием микроплазменных разрядов и приложением давления на обрабатываемую поверхность.

2. Отличительной особенностью технологии является тот факт, что МДО проводят в автоклавах при гидростатическом давлении от 1,1 до 100 ат с использованием для формирования покрытий наноразмерных порошковых материалов фракции 3–100 нм и их массовой доли 5,5–12 %, вводимых в электролит. Приведены функциональные свойства формируемых покрытий на примере МДО титанового сплава.

* * *

Представленный материал получен в рамках реализации гранта Российского научного фонда «Проведение инициативных исследований молодыми учеными Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными» по соглашению № 18-73-00025.

Библиографический список

1. Перспективные направления развития науки в Санкт-Петербурге ; отв. ред. Ж. И. Алферов, О. В. Двас, О. В. Белый, Е. И. Иванова. — СПб. : ИП С. А. Пермяков, 2015. — С. 109–162.

2. ***Кадырметов, А. М.*** Особенности процесса воздушно-плазменного нанесения и упрочнения покрытий / *А. М. Кадырметов, Г. А. Сухочев* // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2009. — № 4 (52). — С. 25–28.

3. ***Кудинов, В. В.*** Нанесение покрытий плазмой / *В. В. Кудинов, П. Ю. Пекшев, В. Е. Белащенко.* — М. : Наука, 1990. — 406 с.

4. ***Пузряков, А. Ф.*** Теоретические основы технологии плазменного напыления : уч. пособие по курсу «Технология конструкций из металлокомпозитов» / *А. Ф. Пузряков.* — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 360 с.

5. ***Bobkova, T. I.*** Plasma chemical synthesis of aluminum oxide nanopowders and their use as reinforcing components in microplasma sputtering of coatings / *T. I. Bobkova, R. Yu. Bystrov, B. V. Farmakovsky* [et al.] // Inorg. Mater. Appl. Res. — 2015. — Vol. 6, № 6. — P. 591–594.

6. **Пат. 2294987 Российская Федерация, МКИ С 25 D 11/02.** Электролитический способ нанесения защитных покрытий на поверхность металлов и сплавов / Рыбин В. В., Ушков С. С., Чеснов А. Н., Кудрявцев А. С., Щербинин В. Ф., Попов В. О. ; заявитель и патентообладатель — ФГУП «Центральный науч.-исслед. ин-т конструкционных материалов «ПРОМЕТЕЙ». — № 2005128889/02 ; заявл. 15.09.05 ; опубл. 10.03.07, Бюл. № 7.

7. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом ; под ред. П. М. Вячеславова. — Л. : Машиностроение, 1985. — 101 с.

8. ***Izutsu, K.*** Electrochemistry in Nonaqueous Solutions / *K. Izutsu.* — Wiley-VCN, 2002. — 332 p.

9. **Пат. 2250937 Российская Федерация, МКИ С 25 D 11/02.** Способ получения покрытий / Казанцев И. А., Скачков В. С. ; патентообладатель — Пензенский государственный университет. — № 2004109405/02А ; заявл. 29.03.04 ; опубл. 27.04.05, Бюл. № 12.

10. ***Марков, М. А.*** Формирование износо- и коррозионностойких покрытий микродуговым оксидированием алюминия / *М. А. Макаров, А. Д. Быкова, А. В. Красиков* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 124–132.

Markov, M. A. Formation of wear- and corrosion-resistant coatings by the microarc oxidation of aluminum / *M. A. Markov, A. D. Bykova, A. V. Krasikov* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 207–214.

11. ***Марков, М. А.*** Формирование защитных металлокерамических покрытий на стальных материалах микродуговым оксидированием с электрохимическим осаждением никеля / *М. А. Марков, А. В. Красиков, Д. А. Гаращенков* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 53–58.

Markov, M. A. Formation of protective ceramic-metal coatings on steel surfaces by microarc oxidation with electro-chemical deposition of nickel / *M. A. Markov, A. V. Krasikov, D. A. Gerashchenkov* [et al.] // Refract. Ind. Cerams. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 634–639. ■

Получено 17.01.19
© М. А. Марков, Б. В. Фармаковский, А. В. Красиков, А. Д. Быкова, С. Н. Перевислов, А. Н. Беляков, 2019 г.