

К. т. н. **М. А. Марков**<sup>1</sup> (✉), д. т. н. **Ю. А. Кузнецов**<sup>2</sup>, к. х. н. **А. В. Красиков**<sup>1</sup>,  
д. х. н. **А. А. Слободов**<sup>3</sup>, **А. Д. Быкова**<sup>1</sup>, д. т. н. **С. Н. Перевислов**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет  
имени Н. В. Парахина», г. Орёл, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технический университет)»,  
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:620.197.5]:621.793.79

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Приведены результаты теоретических и практических исследований по формированию функциональных керамических покрытий методом микродугового оксидирования в электролите на основе борной кислоты. Отмечена высокая химическая стабильность оксидной пленки в боратном электролите. Показано, что обработка алюминиевой поверхности в течение 2,5 ч при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> приводит к образованию керамического покрытия пористостью не более 3 % и толщиной порядка 50 мкм, насыщенного корундом. Определены основные факторы, влияющие на долговечность боратного электролита в процессе микродугового оксидирования алюминия.

**Ключевые слова:** микродуговое оксидирование (МДО), оксидное покрытие, боратный электролит, плотность тока, долговечность электролита.

Принципиально новым шагом на пути создания покрытий с высокими физико-механическими характеристиками на алюминиевых сплавах стал переход от традиционного анодирования к получению оксидно-керамических покрытий в условиях искрового разряда методом микродугового оксидирования (МДО) [1–3].

Сущность МДО заключается в том, что на деталь из вентильного металла или сплава, расположенную в электролитической ванне, с помощью специального источника питания подается анодный ток, приводящий к росту толщины имеющейся на ней природной оксидной пленки. При этом существенно растет напряжение на 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].

Электролит является ключевым фактором, определяющим характеристики формируемых МДО-покрытий. Наиболее широкое применение в промышленном МДО алюминиевых сплавов получил комбинированный силикатно-щелочной электролит типа щелочь – Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. В этом составе щелочь является активатором, который обладает растравливающей способностью, что позволяет сформировать упрочненный слой внутри оксидируемой поверхности относительно номинального размера детали и увеличить адгезию покрытий. Жидкое стекло выступает как пассиватор и, адсорбируясь, создает на металле пленку с высоким сопротивлением, благодаря чему при анодной поляризации становится возможным появление искровых разрядов.

В силикатно-щелочном электролите на поверхности алюминиевой основы формируются сложные по фазовому составу покрытия, включающие высокотемпературные модификации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и муллита 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>. Такие покрытия можно рассматривать как композиционные, в которых корунд является упрочняющей фазой, однако на поверхности оксидного слоя образуется пленка аморфного SiO<sub>2</sub>, трактуемая как



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

рыхлый технологический слой, требующий зашлифовки [4]. Микротвердость таких покрытий на деформируемых алюминиевых сплавах достигает 16–25 ГПа [5].

В качестве пассиватора вместо силикатов в электролитах МДО могут выступать соли некоторых кислот, например бораты, цитраты, тартраты, иногда сукцината и ацетаты [6]. Боратный электролит является наиболее предпочтительным видом высокой стабильности (стойкости к окислению на аноде). Процесс МДО в боратных электролитах на сегодняшний день мало исследован, так как силикатно-щелочные электролиты дешевле и экологически безопасны. Однако при замене силиката на борат исключается возможность образования побочных фаз в оксидной пленке в процессе МДО, вследствие чего улучшаются функциональные свойства покрытия, такие как твердость и износостойкость. Из экономических соображений целесообразно приготовление боратного электролита смешением борной кислоты и щелочи.

Цель настоящей работы — обсуждение результатов теоретических и практических исследований по формированию функциональных керамических покрытий методом МДО в электролите на основе борной кислоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали плоские образцы алюминия технической чистоты марки А5, а также сплавов АМг2 и Д16 с площадью поверхности 0,1 дм<sup>2</sup>. Для проведения МДО выбран электролит на основе борной кислоты, содержащий пассиватор — борную кислоту (25 г/л) и активатор — гидроксид натрия (5 г/л). рН электролита определяли на рН-метре SanXin PHS-3D-01.

Рассмотрены аспекты термодинамического моделирования на основе математических методов, задания модели взаимодействий в растворах, построения термодинамических баз данных. Задача определения всего комплекса фазово-химических превращений в исследуемой физико-химической системе сводится к решению следующей задачи условной оптимизации — минимизации энергии Гиббса [7–10].

Процесс МДО осуществляли на установке ИПТ-1000. Установка состоит из источника питания и блока управления, ванны с системой крепления деталей и защитного ограждения, электрическая часть установки — из силового блока, блока управления и измерения параметров процесса. Источник питания позволяет подавать на электролитическую ванну постоянный ток до 20 А при напряжении до 1000 В.

Морфологию покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на исследуемом комплексе TESCAN Vega. Фазовый состав покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия) с использованием  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучения в гониометрии Брэгга – Брентано, открытую пористость покрытий — на оптическом микроскопе Axio Observer A1m (Carl Zeiss) в сертифицированной программе AxioVision Rel. 4.8. Толщину покрытий измеряли на многофункциональном приборе измерения геометрических параметров «Константа К5».

Результаты и их обсуждение

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Взаимодействие водного боратного раствора с алюминием

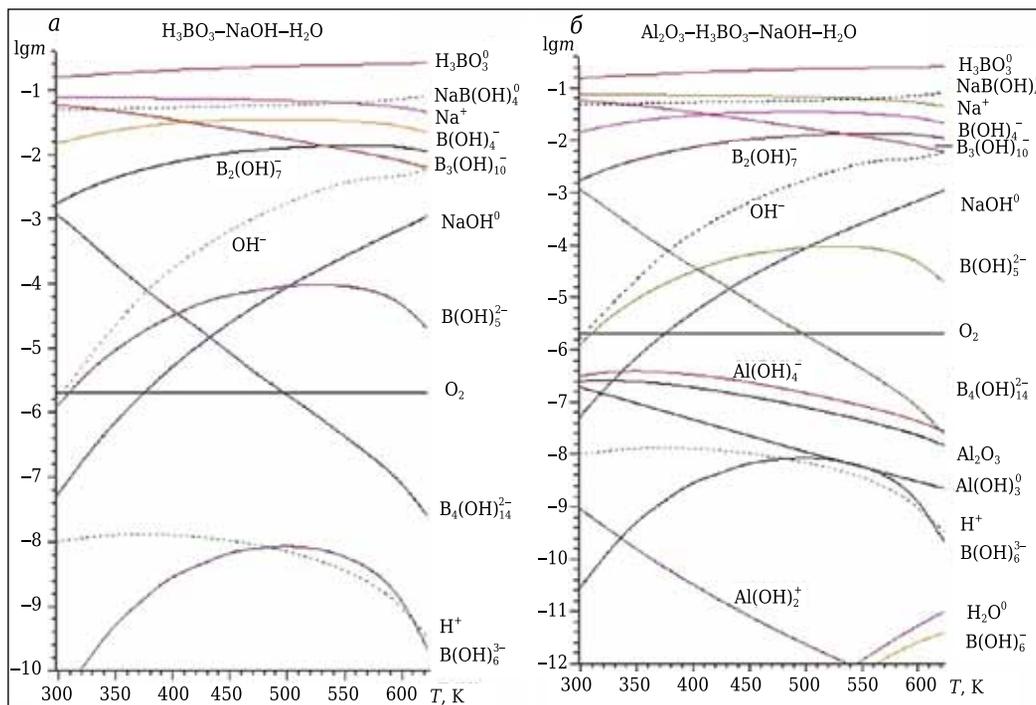
Научный интерес представляют химические и фазово-химические превращения, происходящие в водном боратном растворе, до поджигания электрической дуги в результате его взаимодействия с алюминиевой подложкой (т. е. фактически с оксидом алюминия) в широком диапазоне температур. Анализ химических процессов в щелочно-боратных растворах в зависимости от температуры позволяет понять закономерности влияния каждого из компонентов — борной кислоты и едкого натра — на взаимодействие в исследуемой системе. При переходе к «алюминиевой системе» соответствующие зависимости для щелочно-боратной подсистемы практически не изменяются.

Причина постоянства поведения (характера химических превращений) щелочного и боратного компонентов при переходе от гомогенной системы (без алюминия) к гетерогенной (с алюминием) — высокая стабильность оксидной пленки, когда ее взаимодействие с раствором незначительно и практически не влияет на гораздо более сильные взаимодействия щелочного и боратного компонентов между собой и с водной основой. Изменение концентрации компонентов в боратном электролите в зависимости от температуры показано на рис. 1.

Однако следует отметить некоторое влияние алюминиевой составляющей на показанные на рис. 1 зависимости. Основными химическими формами соединений алюминия в растворе практически являются нейтральная форма  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и анион  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Содержание в растворе остальных форм соединений алюминия — как катионных, так и анионных — существенно ниже, что полностью согласуется с фактом слабощелочного характера среды для рассматриваемого раствора.

#### Технологические аспекты формирования покрытий

В данной части работы исследовали влияние силы тока на образование оксидного слоя. Для

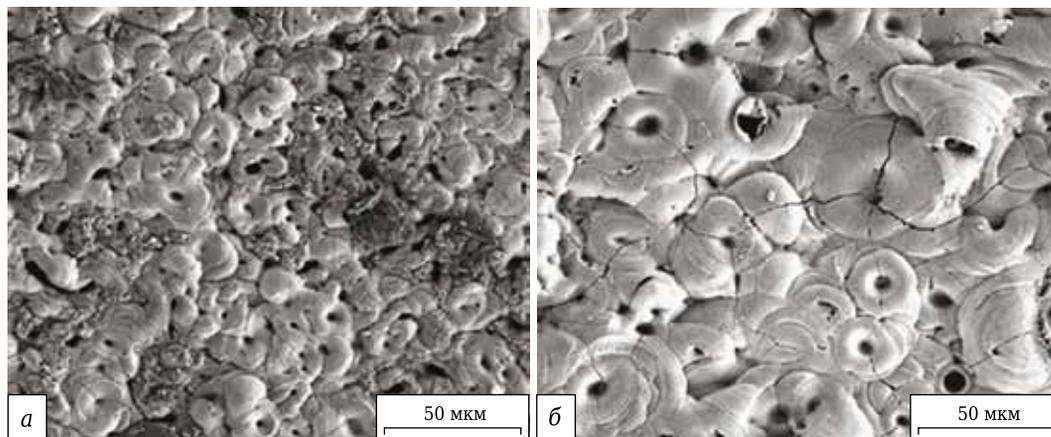


**Рис. 1.** Влияние температуры  $T$  в области 298,15–623,15 К на изменение концентрации  $m$  компонентов в боратном электролите типового состава ( $m\text{H}_3\text{BO}_3 = 0,4$  моль/л,  $m\text{NaOH} = 0,125$  г/л): *a* — система без учета алюминия; *б* — система с учетом алюминия

этого МДО высокочистого алюминия А5 проводили в диапазоне плотности тока  $i$  на аноде от 3 до 20 А/дм<sup>2</sup>. Продолжительность процесса составила 1,5 ч для каждого опыта. На рис. 2 показана характерная структура поверхности покрытий после МДО при разной плотности тока. Видно, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  синтезируется в виде округлых «кратеров» в зонах плазменных каналов (разрядов). В процессе синтеза происходит рост и наслаивание кратеров друг на друга, а плазменные каналы заполняются оксидным слоем, что подтверждается визуально. С ростом продолжительности МДО дуговые разряды на поверхности образца становятся более редкими и точечными, однако мощность их возрастает. При  $i = 3$  А/дм<sup>2</sup> интенсивного образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не

происходит, многочисленные искры малой мощности приводят к развитию продольных пор и разрыхлению поверхности. Покрытия, сформированные при  $i = 5$  А/дм<sup>2</sup>, характеризуются равномерным распределением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности и обладают открытой пористостью не более 7 %. При дальнейшем увеличении  $i$  от 10 до 20 А/дм<sup>2</sup> мощность дуговых разрядов в плазменных каналах приводит к появлению и развитию трещин в зонах образования кратеров  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рационально для получения покрытий с функциональными свойствами при повышенных токовых характеристиках необходимо сокращать продолжительность МДО-процесса.

Изменение напряжения  $U$  в электролитической ванне в ходе МДО при задании  $i = 5$  А/дм<sup>2</sup>



**Рис. 2.** Поверхность оксидного слоя на алюминиевой подложке после МДО в электролите на основе борной кислоты: *a* —  $i = 5$  А/дм<sup>2</sup>; *б* —  $i = 20$  А/дм<sup>2</sup>

показано на рис. 3. Видно, что в первый момент времени происходит процесс анодирования, который продолжается в течение 5–7 мин и сопровождается быстрым ростом напряжения в ванне до образования первых искровых разрядов. Стабильный МДО-процесс наблюдается при напряжении порядка 400 В. Формирование толщины оксидной пленки приводит к повышению сопротивления покрытия и, как следствие, к постепенному росту напряжения до 500–520 В. С увеличением  $t$  прослеживается линейная зависимость прироста массы оксидного слоя, отнесенного к площади поверхности образца. Увеличение  $t$  до 3 ч не приводит к дальнейшему приросту массы, процесс характеризуется образованием на поверхности образца стационарных дуг, приводящих к разрыхлению покрытия.

Результаты анализа изменения фазового состава покрытия от продолжительности МДО при эффективной  $i = 5 \text{ А/дм}^2$  показаны на рис. 4. Фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд, плотность  $3,99 \text{ г/см}^3$ ) — это единственная термодинамически стабильная модификация  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающая высокими плотностью и износостойкостью. Синтез  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  является необратимым выше  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Однако скорость протекания этого процесса невелика, более интенсивно образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит при  $1400\text{--}1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . В процессе МДО температура в искре достигает нескольких тысяч градусов Цельсия [11]. Это позволяет считать, что несмотря на кратковременное действие искры, прилегающий к каналу микродугового разряда оксид алюминия претерпевает полиморфные превращения. По-видимому, конечный результат этих превращений зависит от мощности и продолжительности существования единичной дуги. Анализ фазового состава показывает, что при непродолжительном МДО ( $t = 0,5 \text{ ч}$ ) в покрытии формируется до 90 % метастабильной фазы  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образующейся из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в интервале  $1050\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Фазы  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (плотность  $3,61 \text{ г/см}^3$ ) и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (плотность  $3,68 \text{ г/см}^3$ ) имеют схожие

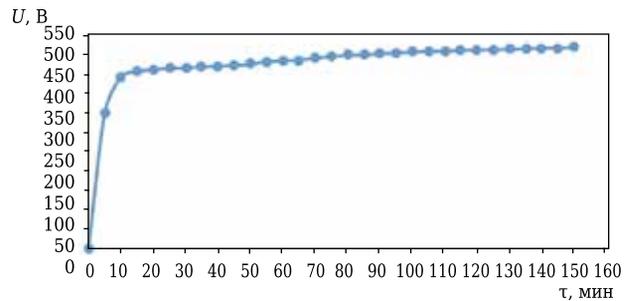


Рис. 3. Изменение  $U$  на ванне от продолжительности МДО  $t$ ;  $i = 5 \text{ А/дм}^2$

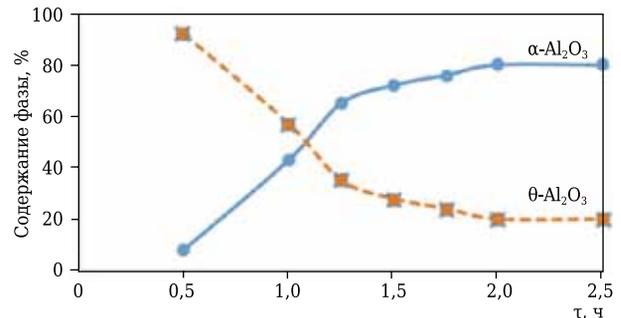


Рис. 4. Изменение фазового состава покрытия от  $t$ ;  $i = 5 \text{ А/дм}^2$

физико-химические характеристики, но значительно уступают корунду по механическим свойствам, поэтому присутствие этих фаз приводит к снижению твердости и является нежелательным с точки зрения получения износостойкого покрытия. С увеличением  $t$  происходит переход  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Содержание корунда достигает 80 % при продолжительности действия дуговых разрядов 2–2,5 ч. Характерная структура поверхности покрытий с увеличением продолжительности МДО показана на рис. 5.

В таблице приведены измеренные значения толщины покрытия и его открытой пористости в зависимости от увеличения продолжительности МДО. С увеличением продолжительности

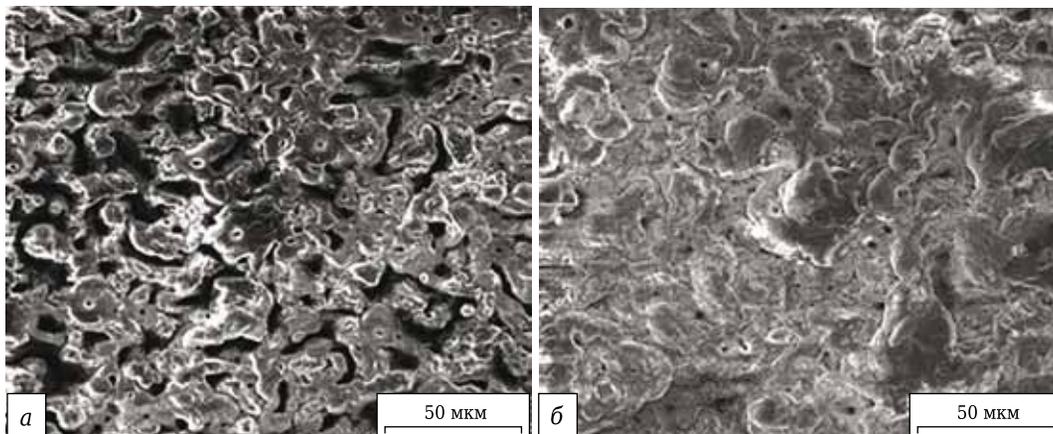


Рис. 5. Характерная структура поверхности покрытий с увеличением  $t$  при  $i = 5 \text{ А/дм}^2$ : а —  $t = 1 \text{ ч}$ ; б —  $t = 2,5 \text{ ч}$

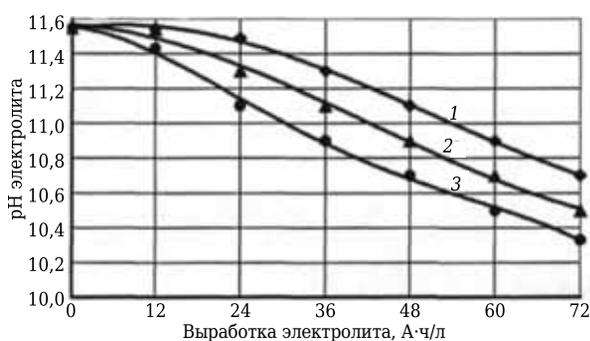
**Толщина и открытая пористость покрытий**

Параметр	Продолжительность МДО, ч						
	0,5	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0	2,5
Толщина покрытия, мкм	10	15	20	30	30	35	50
Открытая пористость, %	20	18	13	7	6	5	3

процесса происходит монотонный рост толщины покрытия, который сопровождается снижением пористости. Обработка образца алюминия в течение 2,5 ч при  $i = 5 \text{ А/дм}^2$  приводит к образованию керамического покрытия пористостью не более 3 % и толщиной порядка 50 мкм, насыщенного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**Долговечность электролита**

Практические исследования авторов показывают, что стабильная работа электролита на основе борной кислоты, в частности его долговечность, зависит от рН электролита, на который влияют такие ключевые факторы, как сила тока (плотность тока на аноде), а также выработка боратного электролита (рис. 6). Снижение рН при повышенной плотности тока ( $10\text{--}20 \text{ А/дм}^2$ ) на электролитической ванне фиксируется в интервале работы  $12\text{--}24 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$ . В результате выработки электролита выше  $60 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$  на поверхности формируемого оксидного покрытия наблюдается образование побочных продуктов в виде наростов и дендритов. Цвет покрытия изменяется



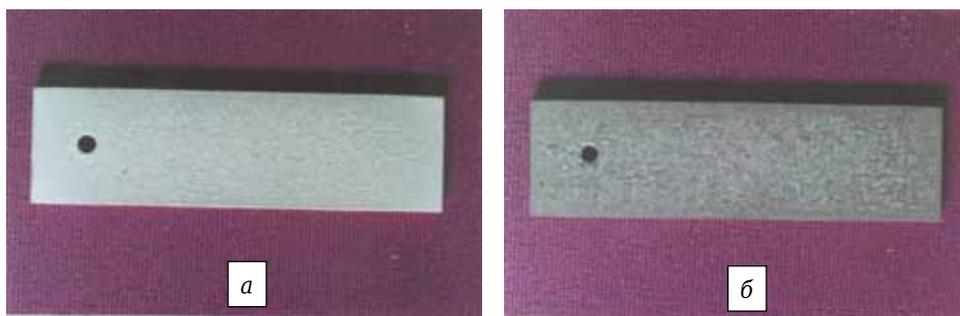
**Рис. 6.** Изменение рН электролита в зависимости от плотности тока (указана на кривых,  $\text{А/дм}^2$ ) и выработки электролита

от светло-серого до темно-серого. Электролит приобретает замутненный матовый цвет.

В процессе МДО в широком диапазоне мощности дуговых разрядов происходит растворение алюминия в количестве не менее  $0,1 \text{ кг/м}^2$  [12]. Процесс растворения сопровождается образованием алюминат-ионов с последующим их гидролизом до гидроксида алюминия, что дополнительно подтверждается результатом термодинамического моделирования. В процессе эксперимента продукт гидролиза обнаруживается на дне электролитической ванны в виде осадка.

Покрытия с эффективными эксплуатационными характеристиками формируются при работе боратного электролита в течение  $12\text{--}60 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$  (рис. 7). Дальнейшее использование электролита является нерациональным, так как получаемые покрытия имеют низкое качество. Для реализации повышения долговечности электролита можно вводить в его состав крахмал оптимальной концентрации  $6\text{--}12 \text{ г/л}$  [13]. Его присутствие в электролите приводит к блокировке анодной поверхности молекулами крахмала, снижая доступ кислорода к поверхности. При этом осаждение гидроксида превалирует над окислением подложки. Под действием микродуговых разрядов гидроксид разлагается на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и воду; в последующем он кристаллизуется в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Таким образом, введение крахмала позволяет повысить долговечность электролита примерно в  $1,5\text{--}2$  раза, поскольку изменение природы электролита при этом происходит медленнее, практически весь гидроксид расходуется на образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а не оседает на дне ванны. Установлено, что при введении в боратный электролит более  $12 \text{ г/л}$  крахмала возрастает шероховатость покрытий, при содержании крахмала менее  $6 \text{ г/л}$  долговечность электролита существенно не повышается. Кроме того, крахмал увеличивает вязкость электролита, тем самым стабилизируется газовый слой на поверхности анода, что способствует получению равномерно распределенных по толщине покрытий.

В процессе эксплуатации боратный электролит можно подвергать регенерации доведением



**Рис. 7.** Покрытия, сформированные в электролите после  $40 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$  использования на примере наиболее распространенных сплавов: а — сплав АМг2; б — сплав Д16

до исходного рН в диапазоне 11,5–11,3 за счет добавки щелочного компонента.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате термодинамического моделирования процесса взаимодействия боратного электролита с алюминиевой подложкой определены основные концентрации компонентов раствора. Отмечена высокая химическая стабильность оксидной пленки в боратном электролите.

Исследовано влияние токовых характеристик процесса МДО на функциональные характеристики формируемых керамических по-

крытий. В частности, показано, что обработка алюминиевой поверхности в течение 2,5 ч при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> приводит к образованию керамического покрытия пористостью не более 3 % и толщиной порядка 50 мкм, обогащенного корундом.

Определены основные факторы, влияющие на долговечность боратного электролита в процессе МДО алюминия.

\*\*\*

*Представленный материал получен в рамках реализации гранта Российского научного фонда по соглашению № 18-73-00025 (второй год выполнения проекта).*

## 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 ; под ред. В. С. Синявского ; пер. с англ. / В. Ф. Хенли. — 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. **Батищев, А. Н.** Восстановление и упрочнение деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием / А. Н. Батищев, Ю. А. Кузнецов. — Орёл : ОрёлГАУ, 2001. — 99 с.
5. **Кузнецов, Ю. А.** Износостойкость покрытий при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов / Ю. А. Кузнецов // Использование научного потенциала вузов в решении проблем научного обеспечения АПК в России : материалы Междунар. науч.-практ. конф. — Орёл : ОрёлГАУ, 2001. — С. 229, 230.
6. **Алимов, В. Х.** Оценка стабильности электролита при плазменно-электролитическом оксидировании деталей / В. Х. Алимов, Ю. А. Кузнецов // Аграрная наука — основа успешного развития АПК и сохранения экосистем : материалы Междунар. науч.-практ. конф., 2012. — С. 251–254.
7. **Uspenskiy, An.** Phase-chemical problems of technology optimization and cleaning — thermodynamic research and modeling / An. Uspenskiy, A. A. Slobodov, D. V. Kremnev [et al.] // 16th International multidisciplinary scientific geoconference «Surveying Geology and Mining Ecology Management» (SGEM-2016) : proceedings. — Albena Resort, Bulgaria, 28 June – 7 July, 2016. — Vol. 1. — P. 769–776.
8. **Slobodov, A.** Thermodynamic modelling of phase-chemical transformations as the method for study of

rheological properties of substances / A. Slobodov, An. Uspenskiy, R. Ralys, D. Kremnev // Journal of Silicate Based and Composite Materials. — 2015. — Vol. 67, № 4. — P. 159–163.

9. **Uspenskiy, A. B.** Thermodynamic physico-chemical modelling and calculation for the synthesis process of modern functional materials / A. B. Uspenskiy, R. Ralys, D. Kremnev [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2017. — Vol. 175, № 1. — P. 012024. doi:10.1088/1757-899X/175/1/012024.

10. **Uspenskiy, A. A.** On the synthesis atmosphere influence in the technology of complex composite materials in the wide temperature range / A. A. Uspenskiy, S. Yavshits, V. Lipin [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2017. — Vol. 175, № 1. — P. 012018. doi:10.1088/1757-899X/175/1/012018.

11. **Суминов, И. В.** Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов ; под общ. ред. И. В. Суминова / И. В. Суминов. — М. : Техносфера, 2011. — С. 35.

12. **Мальшев, В. Н.** Упрочнение поверхностей трения методом микродугового оксидирования : дис. ... докт. техн. наук : 05.02.04. — М., 1999. — 477 с.

13. **Пат. 2229542 Российская Федерация**, С 25 D 11/08. Электролит микродугового оксидирования алюминия и его сплавов / Батищев А. Н., Кузнецов Ю. А., Севостьянов А. Л., Ферабков А. В. ; патенто-обладатель — Российский государственный аграрный заочный университет ; заявл. 21.10.2002 ; опубл. 27.05.2004, Бюл. № 15. ■

Получено 11.02.20

© М. А. Марков, Ю. А. Кузнецов,  
А. В. Красиков, А. А. Слободов, А. Д. Быкова,  
С. Н. Перевислов, 2020 г.