

УДК 669.295.539.121

ФАЗОВИЙ СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ МДО-ПОКРИТТІВ НА СИЛУМІНІ АК7 (АЛ9)

Канд. техн. наук В. В. Субботіна

PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF MDO-COATINGS ON SILUMIN AK7 (AL9)

PhD (Tech.) V. V. Subbotina

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.190.2020.213910>

Анотація. Наведено результати дослідження структури і властивостей покриттів на сплаві АК7 (АЛ9), сформованих мікродуговим окисдуванням в лужно-силікатному електроліті (KOH + Na₂SiO₃ (рідке скло)). Процес формування покриттів проводили в циліндричній ванні ємністю 20 л, виготовленій з нержавіючої сталі. Встановлено, що процес мікродугового окисдування на сплаві АК7 здійснюється при початковій кислотності рН у інтервалі 10,0–13,0 і електроопорі $\rho = 100\text{--}350 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Встановлено, що структурною особливістю МДО-покриттів на сплаві АК7 є їх двошарова будова (технологічного та робочого шарів). Мікроскопічні дослідження показали, що покриття зростає вглиб і назовні оброблюваної деталі. Однак прирощення розміру деталі зв'язано, в основному, з технологічним шаром.

Аналіз отриманих результатів вказує на те, що склад електроліту впливає на товщину технологічного шару, яка збільшується з підвищенням вмісту силікату натрію (Na₂SiO₃) в розчині. Товщина ж основного робочого шару в різних електролітах практично однакова.

МДО-покриття мають кристалічну будову й основними фазами є оксид алюмінію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Найбільша твердість покриттів, які були отримані протягом 3 год в електроліті складу 1 г/л KOH + 6 г/л Na₂SiO₃. Твердість таких покриттів досягає 14,7 ГПа.

Встановлено, що в інтервалі навантажень 0–2 кН коефіцієнт тертя поверхні без покриття збільшується від 0 до 0,03. Після нанесення МДО-покриття коефіцієнт тертя у всьому інтервалі навантажень не перевищує 0,007.

Проведене дослідження показало, що незважаючи на те, що кремній, який входить до складу сплаву АК7 (АЛ9), утруднює процес формування бар'єрного шару на оброблюваній поверхні, завдяки вибору режимів МДО-процесу вдається провести поверхневе зміцнювання сплавів внаслідок формування оксидних покриттів (HV ~ 15000 МПа). Отримані результати вказують на можливість розширення кола алюмінієвих сплавів, зміцнюваних методом МДО.

Ключові слова: силуміни, МДО-покриття, фазовий склад, мікротвердість, коефіцієнт тертя.

Abstract. The results of studying the structure and properties of coatings on the AK7 (AL9) alloy formed by microarc oxidation in an alkaline silicate electrolyte (KOH + Na₂SiO₃ (water glass)) are presented. The process of coating formation was carried out in a cylindrical bath with a capacity of 20 liters, made of stainless steel. It has been established that the process of microarc

oxidation on AK7 alloy is carried out at an initial pH of 10.0–13.0 and an electrical resistance of $\rho = 100\text{--}350 \Omega \cdot \text{cm}$.

It is established that the structural feature of MAO coatings on AK7 alloy is their two-layer structure (technological and working layers). Microscopic studies have shown that the coating grows in and out of the workpiece. However, the increment in the size of the part is associated mainly with the technological layer.

An analysis of the results indicates that the electrolyte composition affects the thickness of the technological layer, which increases with increasing content of sodium silicate (Na_2SiO_3) in solution. The thickness of the main working layer in various electrolytes is almost the same.

MAO coatings have a crystalline structure and the main phases are $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alumina and $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ mullite. The highest hardness of the coatings that were obtained in an electrolyte with a composition of 1 g/l KOH + 6 g/l Na_2SiO_3 for 3 hours. The hardness of such coatings reaches 14.7 GPa.

It was found that in the load interval 0-2 kN, the coefficient of friction of the surface without coating increases from 0 to 0.03. After applying the MAO coating, the friction coefficient in the entire load range does NOT exceed 0.007.

The study showed that despite the fact that silicon, which is part of the AK7 (AL9) alloy, complicates the process of forming a barrier layer on the treated surface, due to the choice of the MAO process modes, it is possible to conduct surface hardening of the alloys due to the formation of oxide coatings ($\text{HV} \sim 15000 \text{ MPa}$). The results obtained indicate the possibility of expanding the circle of aluminum alloys hardened by the MAO method.

Keywords: silumins, MAO-coating, phase composition, microhardness, coefficient of friction.

Вступ. Нанесення покриттів на поверхню матеріалів, а також регулювання їх складу і структури дозволяє найбільш раціонально і рентабельно використовувати властивості матеріалів основи і модифікованих шарів. Методи модифікування поверхні ділять на дві групи: модифікування з приростом товщини і без цього. Такий підхід дозволяє найбільш ефективно використовувати комбінацію властивостей матеріалу основи і зміненого поверхневого шару. При цьому операції модифікування поверхні можуть бути досить легко вбудовані в технологічний процес виробництва або ремонту виробів [1].

Науковою основою для оптимізації режимів модифікації поверхні є метод структурної інженерії поверхні [2]. Для одержання високоефективних захисних покриттів на вентиляльних матеріалах (Al, Ti, Mg) останнім часом впроваджується в промисловість метод анодно-іскрового електролізу [3] (який часто називають мікродуговим оксидуванням (МДО) [4]).

Забезпечуючи високу адгезію покриття з оброблюваною поверхнею, метод МДО стає ефективним способом зміцнювання поверхні деталей з алюмінієвих сплавів та інших сплавів вентиляльної групи.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Алюмінієві сплави широко застосовуються в різних галузях промисловості. Їх широко використовують для виготовлення різних деталей і елементів конструкцій, коли провідну роль має мала вага, висока пластичність, корозійна стійкість, добра зварюваність.

Найбільш широке застосування в енергомашинобудуванні одержали алюмокремнієві сплави (силуміни). Деталі із силумінів, що працюють в умовах тертя й кавітації, вимагають поверхневого зміцнювання. Через це необхідний пошук нових технологій зміцнення поверхні, які дозволять надати виробам з цих сплавів зносостійкості, дадуть можливість використання їх у парах тертя, відіграють роль дифузійного бар'єра, дозволять

гальмувати доступ агресивних середовищ, забезпечуючи захист від корозії [5].

Варіюючи склад електроліту і змінюючи електричні режими обробки, можна отримувати керамікоподібні покриття з унікальними функціональними властивостями. Однак через відсутність цілеспрямованих порівняльних досліджень з кінетики зростання на поверхні різних алюмінієвих сплавів виникає проблема тривалого емпіричного підбору оптимальних режимів мікродугового оксидування [6, 7]. Це у великій мірі відноситься до МДО-обробляння силумінів, так як для цього матеріалу існують технологічні складності одержання якісних покриттів у зв'язку зі структурною неоднорідністю основи [8].

Мета та завдання дослідження.

Мета – показати можливість і доцільність застосування МДО до алюмінієвого сплаву АК7 (АЛ9) на основі даних структурної інженерії.

Виходячи з накопиченого досвіду застосування МДО до алюмінієвих сплавів, що деформуються [8], при оброблянні сплаву АЛ7 використовувалися лужно-силікатні електроліти, які в більшості випадків забезпечують формування якісних покриттів.

Виконання поставленої мети передбачало обробляння серії зразків в електролітах різного складу; визначення фазового складу покриттів; мікротвердості; оцінку антикавітаційних властивостей; визначення коефіцієнта тертя.

Основна частина дослідження.

Процес формування покриттів проводили в циліндричній ванні ємністю 20 л, виготовленій з нержавіючої сталі. Є сорочка водяного охолодження і повітряний барботаж електроліту. Застосовувалося джерело живлення конденсаторного типу потужністю 10 кВт.

Експериментально встановлено, що процес мікродугового оксидування на сплаві АК7 здійснюється в лужно-силікатному електроліті (KOH + Na_2SiO_3 (рідке скло)) при початковій кислотності рН у інтервалі 10,0–13,0 і електроопорі $\rho = 100\text{--}350 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Однак для одержання якісного оксидного покриття на цьому сплаві необхідне остаточне коректування рН.

Електроліти та режими мікродугового оксидування, застосовувані для оптимізації технології нанесення покриттів на сплаві АК7, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри МДО-процесу

№ п/п	Склад електроліту, г/л		Щільність струму A/dm^2	Тривалість процесу, год	рН	ρ , Ом•см
	КОН	Рідке скло				
1	1	6	13–20	1–3	11,60	254
2	2	6	13–20	1–3	12,14	130
3	2	12	13–20	1–3	11,90	150

На рис. 1 подано графік, що показує кінетику зміни товщини оксиду в процесі оксидування в різних електролітах. Товщина оксидного покриття визначалася на вихровому товщиномірі ВТ-10НЦ. Спостерігається вплив складу електроліту на швидкість формування оксидних

покриттів. Так, при оксидуванні в електроліті № 1 швидкість зростання покриття міні-мальна, а в електроліті № 3 – максимальна.

Структурною особливістю покриттів є їх двошарова будова (технологічний поверхневий шар і робочий шар, який

утворюється на матеріалі-основі), яка чітко | виявляється на поперечних шліфах (рис. 2).

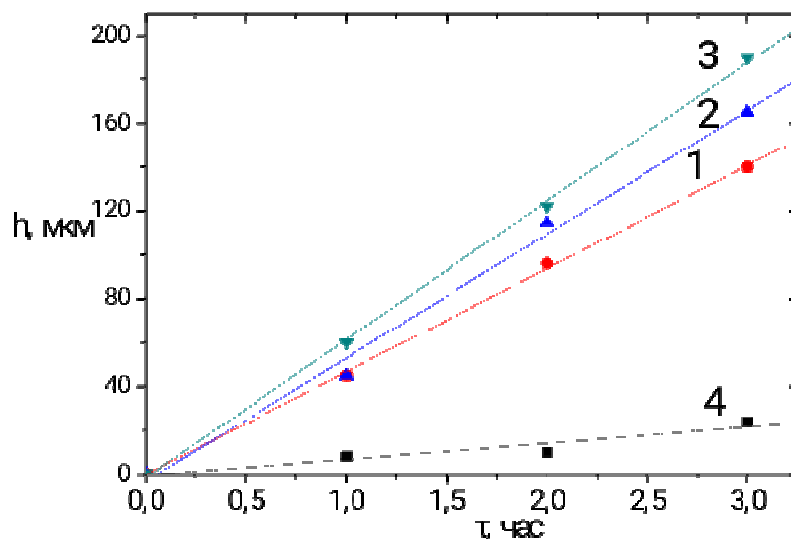


Рис. 1. Кінетика формування товщини покриття ($j = 20 \text{ А/дм}^2$):
 електроліти: 1 – 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; 2 – 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ;
 3 – 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 ; 4 – зміна розміру деталі після видалення технологічного шару



Рис. 2. Покриття на сплаві АК7 (x 200):
 електроліти: а – 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 , $\tau = 3$ год;
 б – 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 , $\tau = 2$ год

Технологічний поверхневий шар – пористий, незносостійкий, легко видаляється шляхом зачищення на абразивному папері. Частина технологічного шару складає 30–40 % від загальної товщини покриття. Результати, наведені

нижче, будуть відноситися до основного шару, товщина якого близько 100 мкм.

Рентгенівський фазовий аналіз (апарат ДРОН-3, випромінювання $K_{\alpha}\text{-Cu}$) показав, що покриття має кристалічну будову й основними фазами є оксид

алюмінію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (рис. 3).

Результати дослідження зміцнених шарів на сплаві АК7 наведено в табл.2. Таблиця 2

Характеристики оксидного покриття на сплаві АК7 ($j = 20 \text{ А/дм}^2$)

Параметри МДО		Товщина покриття, мкм		Зміна розміру зразка, мкм		Мікротвердість, МПа	Фазовий склад		
Електроліт	Час оброблення τ , год	Загальна	Основний шар	Після МДО	Після зняття пухкого шару		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Мулiт
1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3	1	67	30	45	6	12500	0	66	34
	2	90	60	40	10	14200	13	46	41
	3	140	98	65	25	14700	14	34	52
2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3	1	45	22	22	0	12000	5	92	3
	2	120	60	75	15	12500	13	47	40
	3	161	109	83	22	13000	15	40	45
2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3	1	52	28	25	0	11000	2	96	2
	2	127	67	69	8	11000	8	39	53
	3	184	113	100	23	12500	12	25	63

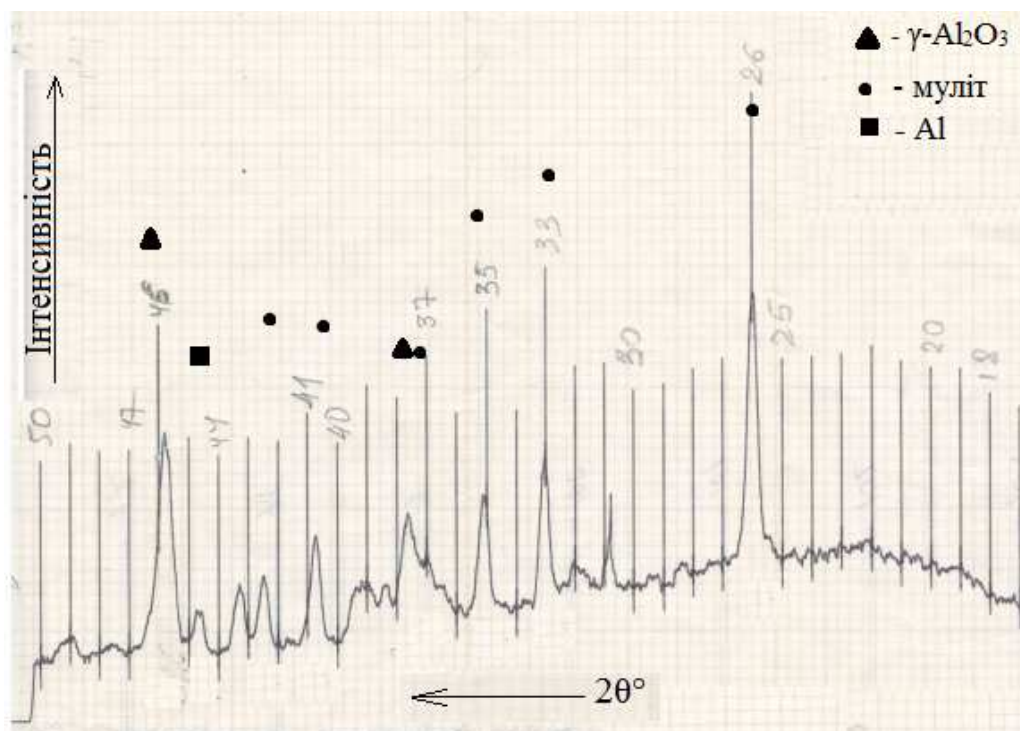


Рис. 3. Ділянка дифракційного спектра покриття на сплаві АК7 (електроліт – 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3)
 ▲ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; ● – муліт; ■ – Al

Аналіз отриманих результатів (табл. 2) вказує на те, що склад електроліту

впливає на товщину технологічного шару, яка збільшується з підвищенням вмісту

силікату натрію в розчині. Товщина ж основного робочого шару в різних електролітах практично однакова.

Встановлено, що покриття зростає вглиб і назовні оброблюваної деталі. Однак прирощення розміру деталі пов'язане, в основному, з технологічним шаром. Після видалення неробочого технологічного шару зміна розміру деталі залежить від часу оксидування й становить 5–25 мкм. Так, наприклад, при загальній товщині основного шару 100 мкм зміна розміру зразка становить 25 мкм. Слід зазначити, що основними фазами в покриттях на сплаві АК7 є $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліт $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, що обумовлює твердість покриття не вище 15000 МПа. Що ж стосується фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, яка має максимальну твердість, то вміст її не перевищує 15 %. Очевидно, збільшення вмісту α -фази в структурі покриття повинно суттєво позначитися на твердості покриття і його зносостійкості. Однак підвищений вміст S, як в основі, так і в електроліті, сприяє утворенню муліту, а не корунду [9].

У роботі також були досліджені антифрикційні властивості покриттів на сплаві

АК7 у парі з дизельним чавуном (рис. 4). Випробування проводилися на машині тертя СМЦ-2 за схемою «диск-колодка».

Як видно з отриманих результатів (рис. 4), при відсутності МДО-покриття на сплаві (крива 1) зі збільшенням навантаження відбувається безперервне збільшення коефіцієнта тертя. Це пов'язано з налипанням пластичного матеріалу сплаву на основі алюмінію. При збільшенні навантаження таке налипання посилюється, що призводить до збільшення коефіцієнта тертя. Наявність на поверхні МДО-покриття (з найбільшою твердістю 14,7 ГПа, табл. 2) призводить до зміни виду кривої залежності коефіцієнта тертя від навантаження. При відносно невеликому навантаженні (до 0,5 кН) відбувається притирання пари тертя і коефіцієнт тертя збільшується до 0,0075. Однак при великих навантаженнях тверда керамічна поверхня МДО-покриття дозволяє не тільки не збільшити коефіцієнт тертя, але і трохи його зменшити (до 0,007). Причиною останнього, очевидно, є особливості будови розгалуженої поверхні МДО-покриттів [9].

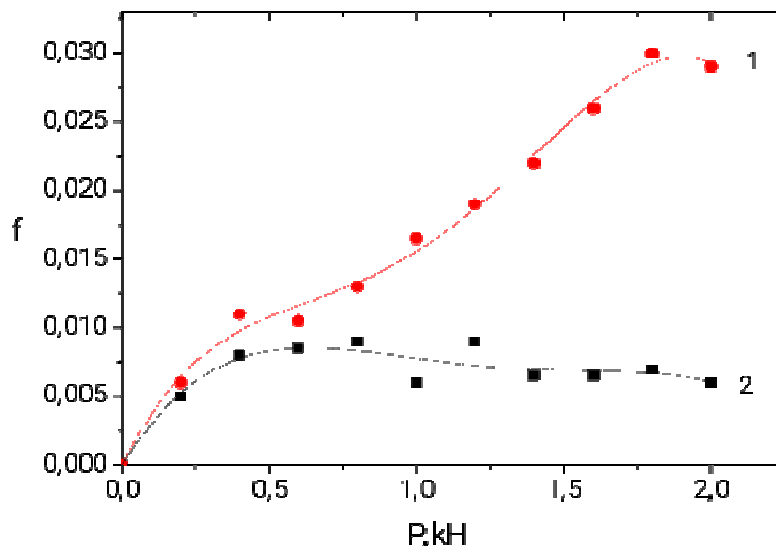


Рис. 4. Залежність коефіцієнта тертя від навантаження
1 – чавун – сплав АК7; 2 – чавун – сплав АК7 з МДО-покриттям

Таким чином, наявність МДО-покриття суттєво знижує коефіцієнт тертя.

Проведене дослідження дозволяє рекомендувати такі параметри мікродугового оксидування алюмінієвого сплаву АК7: оксидування проводити у водяному розчині, що містить 1 г/л КОН і 6 г/л рідкого скла (Na_2SiO_3); робоча температура електроліту підтримується в інтервалі 15–30 °С; початково-ва щільність струму становить 16–20 А/дм²; другим електродом служить нержавіюча сталь; у процесі оксидування здійснюється безперервне перемішування електроліту повітрям; тривалість процесу 2–3 години. Товщина основного шару одержуваного покриття становить 80–100 мкм.

Висновки. Проведене дослідження показало можливість поверхневого зміцнення кременістих алюмінієвих ливарних сплавів шляхом формування оксидних покриттів (HV ~ 15000 МПа). Відзначимо, що накопичений досвід з оксидування алюмінієвих сплавів не дозволив апіорі стверджувати про можливість оксидування методом МДО сплаву АК7, оскільки велика кількість Si утруднює процес формування бар'єрного шару на оброблюваній поверхні. Таким чином, отримані результати вказують на можливість розширення кола алюмінієвих сплавів, зміцнюваних методом МДО.

Список використаних джерел

1. Belozеров V., Mahatilova A., Sobol' O., Subbotina V., Subbotin A. Investigation of the influence of technological conditions of microarc oxidation of magnesium alloys on their structural state and mechanical properties. *EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol 2 (5–86). P. 39–43.
2. Sobol O. V., Andreev A. A., Gorban V. F., Meylekhov A. A., Postelnyk H. O., Stolbovoy V. A. Structural engineering of the vacuum Arc ZrN/CrN multilayer coatings. *Journal of nano- and electronic physics*. 2016. Vol. 8(1). P. 1042-1–1042-5.
3. Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 122. P. 73–93.
4. Yang, Y., Gu, Y., Zhang, L., Jiao, X., Che, J. Influence of MAO Treatment on the Galvanic Corrosion Between Aluminum Alloy and 316L Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2017. Vol. 26 (12). P. 6–9.
5. Curran J. A., Clyne T. W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 199. P. 176099–176106.
6. Martin J., Melhem A., Shchedrina I., Duchanoy T., Nominé A., Henrion G., Czerwiec T., Belmonte T. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 221. P. 70–76.
7. Chen C.-M., Chu H.-J., He J.-L. Anodic dyeing of micro-arc oxidized aluminum with a cathodic pretreatment. *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 324. P. 92–98.
8. Суминов И. В., Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Крит Б. Л., Борисов А. М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). Москва: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.
9. Subbotina V. V., Al-Qawabeha, U.F., Sobol', O.V., Belozеров V.V., Schneider V.V., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M. Increase of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase content in MAO-coating by optimizing the composition of oxidated aluminum alloy. *Functional Materials*. 2019. Vol. 26(4). P. 752–758.

Субботіна Валерія Валеріївна, канд. техн. наук, доцент кафедри матеріалознавства Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Тел. (057) 707-64-35. E-mail: subbotina.valeri@gmail.com. ORCID iD: 0000-0002-3882-0368.

Subbotina Valeria Valerievna PhD (Tech.), Associate Professor, Department of Materials Science, National technical university «Kharkov polytechnic institute». Tel. (057) 707-64-35. E-mail: subbotina.valeri@gmail.com. ORCID iD: 0000-0002-3882-0368.

Статтю прийнято 20.02.2020 р.