



УДК 621.357

COMPARATIVE ASSESSMENT OF PROPERTIES OF PROTECTIVE COATINGS OBTAINED BY THE METHOD OF MICROADOX OXIDATION OF ALUMINUM ALLOYS**ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ МІКРОДУГОВОГО ОКСИДУВАННЯ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ**

Tikhaya L.S. /Тиха Л.С.

c.h.s., as. prof. / к.х.н., доц.

Selezneva N.V./Селезньова Н.В.

assist. / асист.

Zybaylo S.M./Зибайло С.М.

c.t.s., as .prof. / к.т.н., доц.

ORCID: 0000-0001-5122-7692

SPIN: 4580-2751

*Ukrainian State Chemical and Technological University, Dnipro, Gagarina av. 8, 49005
Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро, пр. Гагаріна 8, 49005*

Анотація. В роботі досліджено склади електролітів і режими електролізу для проведення мікродугового оксидування (МДО) на сплавах алюмінію, що деформуються, з використанням модельних електролітів. Розраховані значення розсіювальної здатності застосованих складів електролітів за струмом і за масою покриттів. Визначено вплив густини змінного струму на товщину і шорсткість. Встановлено, що МДО покриття проявляють необхідні захисні властивості в агресивних середовищах, та мають визначені діелектричні властивості, тому розроблені МДО покриття можна рекомендувати як електроізоляцію у радіоелектронній промисловості, особливо для обробки алюмінієвого профілю для сонячних колекторів, а також в автомобіле-, судно- та ракетобудуванні.

Ключові слова: алюмінієві сплави, мікродугове оксидування, захисні покриття, щільність струму.

Вступ.

Алюміній і його сплави є одними з найбільш затребуваних конструкційних і функціональних матеріалів в різних галузях промисловості [1]. Науково-технічний прогрес сприяє розширенню областей їх використання, особливо з нанесеними на них оксидними покриттями, завдяки чому успішно вирішується питання захисту виробів від корозії, механічного зносу, небажаного впливу зовнішніх теплових потоків, їх декоративного оздоблення [2].

Формування захисних покриттів на поверхні алюмінієвих сплавів методом плазмового електролітичного оксидування дозволяє підвищити антикорозійні і трибологічні характеристики [3]. Можливість формування якісних покриттів на алюмінії та його сплавах визначається у першу чергу складом та властивостями електролітів [4, 5]: особлива увага приділяється електролітам, які сприяють досягнення металом пасивного стану.

У багатьох роботах показано, що зміннострумовий режим оксидування вентильних металів має явні переваги перед традиційним постійнострумовим [4-6]. По-перше, при використанні змінного струму можна одержувати оксидні покриття товщиною до 500 мкм. По-друге, регулюючи співвідношення катодної



і анодної складової змінного струму, можна регулювати фізико-хімічні та фізико-механічні властивості покриттів [7].

Найбільш складними з цієї точки зору є сплави алюмінію, які містять значну кількість домішок, тому що їх включення ускладнює пасивацію поверхні на початку електролізу [8]. Тому основною метою даної роботи було порівняльна оцінка властивостей захисних покриттів різних сплавів алюмінію, що деформуються, від умов проведення МДО та складу електроліту.

Методи дослідження

МДО в лабораторних умовах здійснювали за допомогою малогабаритного джерела струму електролітичних ванн при безперервному охолодженні і перемішуванні електроліту [4]. Модельні електроліти, які використовуються в роботі для проведення процесів МДО готували на основі дистильованої води, додаючи в необхідну кількість реагентів. В якості електролітів-порівняння використовували найкращі склади електролітів, визначені в роботах [7, 8].

Розсіювальну здатність (РЗ) електролітів вимірювали у розробленому в роботі [9] анодному блоці для щелевій ячейці Молера (ГОСТ 9.309-86), який уявляє собою пластину з органічного скла з 10 пазами для зразків. Для закріплення зразків і обмеження робочої поверхні служила пластина з оргскла, в якій під розмір пластинчастих зразків були зроблені 10 канавок. Середнє значення розсіювальної здатності цього показника розраховували по розподіленню струму на зразках і за масою покриттів [9].

Шорсткість покриттів досліджували на вимірювачі шорсткості TR100 на довжині траси 6 мм з обох сторін зразка. Значення R_a визначали як середнє з десяти вимірів (ISO 4287:1997).

Вимірювання мікротвердості проводили вдавненням алмазних наконечників (ГОСТ 9450-76) на мікрошліфах зразків за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 при навантаженні на індентор 0,1 Н.

Випробування на корозію здійснювали відповідно до ГОСТ 20.57.406-81 в атмосфері сольового туману (10 діб) та у середовищі підвищеної вологості повітря (50 діб). Діелектричні властивості визначали на приладі УПУ-10.

Дослідна частина

Найбільш перспективними режимами анодно-іскрового електролізу вважають нестационарні, в яких пучки позитивних імпульсів перемежаються паузами, або імпульсами негативної полярності, що сприяє охолодженню покриття, гасіння потужних та тривалих дугових розрядів, формуванню мелкопористих однорідних покриттів [10]. У зв'язку з перевагами зміннострумового режиму окисування перед традиційним постійнострумовим [9], в роботі проведено МДО алюмінієвих сплавів змінним струмом.

Зразки із сплавів алюмінію, які відповідали ГОСТ 4784-97 (ISO209-1): Д16 (2024), АМц (3003), АМг4,5 (5083), В95 (7075), перед випробуваннями піддавали знежиренню та травленню, зважували на електронних вагах з точністю до 4 знаку до та після електролізу. Зразки зі сплавів алюмінію були анодом, в якості катода служила стальна пластина. По закінченню всіх операцій зразок промивали дистильованою водою та висушували на протязі 30 хв. в сушильній шафі при температурі 60 °С.



Результати та обговорення.

Склад електролітів та результати визначення РЗ наведені в табл. 1. З отриманих даних (табл. 1) можна зробити висновок, що при близьких значеннях рН розчинів РЗ електролітів за струмом і за масою покриття відрізняються незначно, що дає змогу використати їх для отримання МДО покриттів для різних сплавів алюмінію та порівнювати отримані результати.

Таблиця 1

Розсіювальна здатність електролітів для МДО

Електроліт	Склад електроліту	рН розчину	Розсіювальна здатність, %	
			за струмом	за масою
Модельний (МЕ)	рідке скло – 5 г/л тринатрійфосфат – 1 г/л	10,3	76,5	75,0
Електроліт-порівняння	рідке скло – 2 г/л, тринатрійфосфат – 2 г/л гідроксид калію – 2 г/л алюмінат натрію – 2 г/л	10,5	60,6	58,7

В роботі визначено вплив густини змінного струму (i) на товщину (δ) і шорсткість (R_a) МДО покриттів сформованих на сплаві АМг4,5 у розчині модельного електроліту. З наведених даних (рис. 1). виходить, що збільшення струму приводить до суттєвого підвищення товщини і шорсткості покриттів.

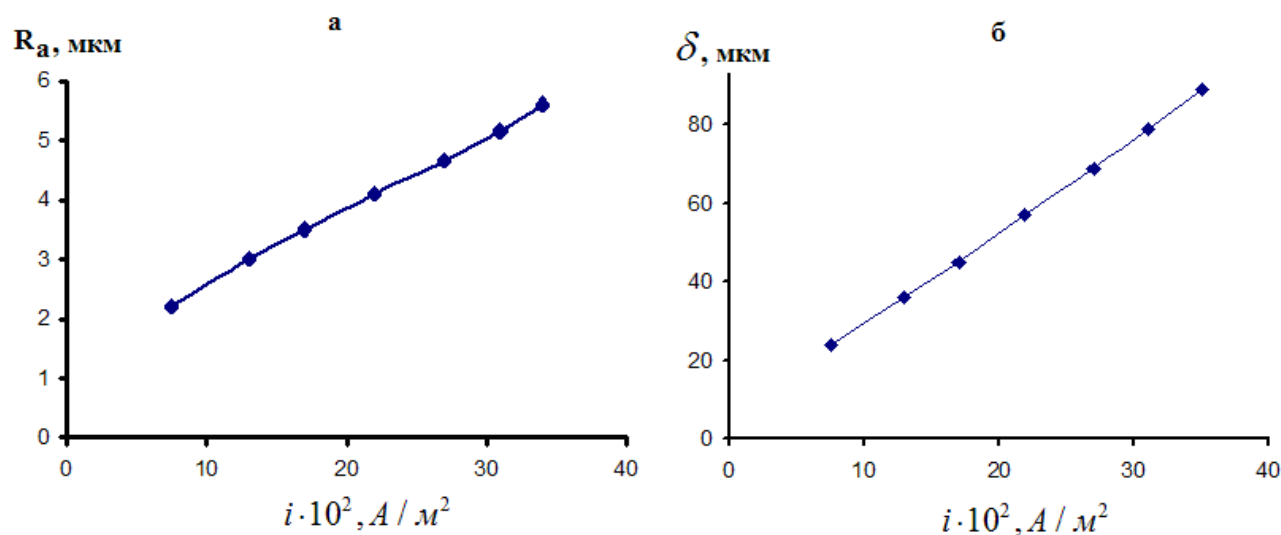


Рис. 1. Вплив густини змінного струму (i) на шорсткість (R_a) та товщину (δ) МДО покриттів, які одержані на сплаві АМг4,5 у розчині МЕ

В табл. 2 приведені значення мікротвердості і товщини МДО покриттів, які отримані на сплавах алюмінію при змінному струмі протягом 1 години.

Отримані дані свідчать про можливість отримання покриттів з високими захисними властивостями на всіх досліджуваних сплавах алюмінію.

Встановлена корозійна стійкість до сольового туману (10 діб) та вологі (50 діб) МДО покриттів товщиною 250 мкм на алюмінієвих сплавах АМц, АМг4,5



та Д16 отриманих МДО при $i=100$ А/м² на протязі 1 години як в модельному, так і в порівняльному електроліті.

Таблиця 2

Мікротвердість і товщина МДО покриттів

Сплав алюмінію	Електроліт	Мікротвердість, кг/мм ²	Товщина, мкм
АМц	модельний	1448	55
	порівняння	1583	60
АМг4,5	модельний	1339	50
	порівняння	1570	60
Д16	модельний	1633	50
	порівняння	1706	70
В95	модельний	1659	60
	порівняння	1503	80

Результати випробовувань напруги пробою МДО на різних сплавах алюмінію в залежності від електроліту наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Діелектричні властивості МДО покриттів

Сплав алюмінію	Товщина покриття, мкм	Напруга пробою, В	
		Електроліт модельний	Електроліт порівняння
АМц	60	850	950
АМг4,5	40	750	1300
Д16	50	1200	1200

Встановлено, що напруга пробою МДО покриттів при товщині шару 40-60 мкм складає 750-1300 В, тому їх цілком можна рекомендувати як електроізоляцію у радіоелектронній промисловості, особливо для обробки алюмінієвого профілю для сонячних колекторів.

Висновки.

Були розраховані значення розсіювальної здатності застосованих складів електролітів за струмом і за масою покриттів.

Було встановлено, що зі збільшенням густини струму суттєво зростає товщина і шорсткість захисних покриттів, отриманих МДО на алюмінієвих сплавах, що деформуються. Товщина покриттів одержаних у модельному та порівняльному електролітах склала 40-70 мкм.

Було встановлено, що МДО покриття проявляють необхідні захисні властивості в агресивних середовищах, та мають визначені діелектричні властивості, тому розроблені МДО покриття можна рекомендувати як електроізоляцію у радіоелектронній промисловості, особливо для обробки алюмінієвого профілю для сонячних колекторів, а також в автомобіле-, судно- та ракетобудуванні.

Література:

1. Егоркин В.С., Вялый И.Е., Синябрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Формирование твердых, износостойких ПЭО-покрытий на сплаве алюминия



АМгЗ //Вестник ДВО РАН. - 2015.- № 4. - 53-61.

2. Казанцев И.А., Розен А.Е., Кривенков А.О., Чугунов С.Н. Коррозионная стойкость композиционных материалов на основе алюминия и его сплавов, формируемых микродуговым оксидированием // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. – 2007. - № 3 - С.138-142.

3. Егоркин В.С., Вялый И.Е., Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Гнеденков С.В. Состав и барьерные свойства плазменно-электролитических защитных покрытий на алюминиевых сплавах, применяемых в морской технике // Вестник инженерной школы ДВФУ. - 2019. - № 1(38). – С. 65-74.

4. Shnezhko L.A., Tikhaya L.S., Udovenko Yu.E., Chernenko V.I. Anodic spark deposition of silicates with AC // Protection of Metals. – 1992. - Vol. 27. - № 3. - P. 425 - 430.

5. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.

6. Снежко Л.А., Папанова И.И., Тихая Л.С., Черненко В.И. Рост оксида алюминия в растворах силиката натрия в области предпробивных напряжений //Защита металлов.- 1990. - Т.26.- № 6.-С.996- 1002.

7. Snezhko L.A., Tikhaya L.S., Udovenko Yu.E., Chernenko V.I. Silicates anodic-sparking deposition with alternative current //Zashchita Metallov. -1991. - 27(3). - P. 425-430.

8. Snezhko L.A., Papanova I.I., Tikhaya L.S., Chernenko V.I. Growth of aluminum oxide in solutions of sodium silicate in the range of prebreakthrough voltages //Protection of Metals. – 1991. - 26(6). - С. 773-777.

9. Тиха Л.С. Кінетика анодно-іскрового оксидування алюмінію та розробка технології отримання захистних покриттів: автореф. дис...канд.хім.наук: 02.00.05. УХТУ. - Дніпропетровськ, 1993. - 17 с.

10. Снежко Л.С. Перенос заряда в системе металл/оксид/электролит и образование покрытий методом анодно-искрового электролиза: автореф. дис...д-ра хим. наук: 02.00.05. УХТУ - Днепрпетровск, 1993. – 36 с.

References.

1. Егоркин, В. Вялый, И. Синебрюхов, С. and Гнеденков, С. (2015). Формирование твердых, износостойких ПЭО-покрытий на сплаве алюминия АМгЗ. *Вестник ДВО РАН*, (4), 53–61.

2. Казанцев, И. Розен, А. Кривенков, А. and Чугунов, С. (2007). Коррозионная стойкость композиционных материалов на основе алюминия и его сплавов, формируемых микродуговым оксидированием. *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион*, (3), 138-142.

3. Егоркин, В. Вялый, И. Синебрюхов, С. Минаев, А. and Гнеденков, С. (2019). Состав и барьерные свойства плазменно-электролитических защитных покрытий на алюминиевых сплавах, применяемых в морской технике *Вестник инженерной школы ДВФУ*, 38 (1), 65-74.

4. Shnezhko, L. Tikhaya, L. Udovenko, Yu. and Chernenko, V. (1992). Anodic spark deposition of silicates with AC. *Protection of Metals*, 27(3), 425 - 430.

5. Суминов, И. Эпельфельд, А. Людин, В. Крит, Б. and Борисов, А. (2005). Микродуговое оксидирование. *ЭКОМЕТ*, 368.

6. Снежко, Л. Папанова, И. Тихая, Л. and Черненко, В. (1990). Рост оксида алюминия в растворах силиката натрия в области предпробивных напряжений. *Защита металлов*, 26(6),



996- 1002.

7. Snezhko, L., Tikhaya, L. Udovenko, Yu. and Chernenko, V. (1991). Silicates anodic-sparking deposition with alternative current. *Zashchita Metallov*, 27(3), 425-430.

8. Snezhko, L. Papanova, I. Tikhaya, L. and Chernenko, V. (1991). Growth of aluminum oxide in solutions of sodium silicate in the range of prebreakthrough voltages. *Protection of Metals*, 26(6), 773-777.

9. Тиха, Л. (1993). Кінетика анодно-іскрового оксидування алюмінію та розробка технології отримання захистних покриттів. *Автореф. дис...канд.хім.наук: 02.00.05. УХТУ*, 17.

10. Снежко, Л. (1993). Перенос заряда в системе металл/оксид/электролит и образование покрытий методом анодно-искрового электролиза. *Автореф. дис...д-ра хим. наук: 02.00.05. УХТУ*, 36.

Abstract. *The formation of protective coatings on the surface of aluminium alloys by the method of plasma electrolytic oxidation allows increasing the anti-corrosion properties.*

Therefore, the main purpose of this work was to comparatively evaluate the properties of the protective coatings of different deformable aluminium alloys against the conditions of the micro-arc oxidation (MDO) and the electrolyte composition.

The scattering values of the applied electrolyte compositions by current and by coating weight were calculated. The thickness of the coatings obtained in the model and comparative electrolytes was 40-70 μm .

Corrosion resistance to salt fog (10 days) and wet (50 days) MDO coatings 250 μm thick on aluminium alloys 2024, 3003 and 5083 obtained MDO at $i = 100 \text{ A} / \text{m}^2$ for 1 hour in model and in the comparative electrolyte.

It is established that the breakdown voltage of MDO coatings at a layer thickness of 40-60 μm is 750-1300 V, so they can be recommended as electrical insulation in the radio industry, especially for the processing of aluminium profiles for solar collectors.

Key words: *aluminum alloys, micro-arc oxidation, protective coatings, current density.*

Стаття відправлена: 09.04.2020 р.

© Тиха Л.С., Селезньова Н.В., Зибайло С.М.