

## ЭТАПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР ПРИ МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ ПОРШНЕВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

М.Л. Скрыбин, И.Н. Смехова

*В статье рассмотрен один из перспективных методов поверхностного упрочнения поршневых алюминиевых сплавов – микродуговое оксидирование. Предложены и рассмотрены теоретические и практические схемы формирования оксидных слоев поверхностного покрытия в водных электролитах. Показан механизм образования границы раздела основного металла, барьерного и наружного слоев оксидных пленок. Рассмотрено формирование слоев с большой пористостью и методы воздействия на нее. Приведена кинетическая зависимость формирования анодного потенциала от времени при микродуговом оксидировании поршневого алюминиевого сплава с использованием гальваностатического режима. Также описана экспоненциальная зависимость плотности тока от напряженности электрического поля в поверхностной пленке основного металла. Обоснована роль микроразрядов в формировании оксидных слоев на обрабатываемой поверхности. Предложены и описаны условия формирования оксидных пленок на поверхности поршня на основе физико-геометрической модели Келлера и выявлены их характерные особенности. На основе анализа кинетики роста отдельных индивидуальных ячеек и морфологии пленочных покрытий предложена качественная модель образования и развития процессов роста и растворения оксидных пленок. Рассмотрены и проанализированы основные этапы и стадии изменения ее толщины с течением времени.*

*Ключевые слова: поршневые алюминиевые сплавы, микродуговое оксидирование, пленочные покрытия, физико-геометрическая модель Келлера, пленочная пористость.*

В настоящее время в связи с повышением удельной мощности современных двигателей внутреннего сгорания и возрастанием нагрузки на цилиндропоршневую группу остро встал вопрос о повышении надежности поршневых алюминиевых сплавов [1]. Кроме того, все больше транспортных средств переводится на альтернативные виды топлива. При работе тепловых двигателей на альтернативных топливах на поршень действуют более высокие механические (давление газов, силы инерции) и тепловые нагрузки, чем при работе на штатном топливе [2]. Ввиду высоких температур поверхности днища поршня, достигающих обычно более 300°C, прочность материала поршня снижается, что может привести к образованию в нем трещин [3]. Рассматривая основные методы упрочнения поршневых сплавов, можно отметить микродуговое оксидирование (МДО). Этот метод упрочнения является одним из наиболее эффективных и перспективных в современном машиностроении.

Известные работы в большинстве носят исследовательский или прикладной характер, а теоретические разработки по механизму МДО практически отсутствуют. В целом коли-

чество работ, посвященных МДО-воздействию на поверхность металлических материалов, постоянно растет, что характеризует данный процесс упрочнения как перспективный и далеко идущий [4]. В настоящее время не существует однозначных теорий и единого механизма формирования структуры покрытий во время МДО. Но, на наш взгляд, основной является физико-геометрическая модель Келлера. Рассматривая наглядную физико-геометрическую модель можно отметить, что в начальный момент времени при микродуговом оксидировании на поверхности основного металла возникает барьерный слой [5].

Физико-геометрическая модель формирования оксидного анодно-искрового покрытия на основании на механизме образования окисных слоев в доискровом режиме. Для полного понимания и обобщения процесса образования анодных оксидных пленок нужно рассмотреть схемы строения тонких окисных покрытий на группах вентильных металлах. В данной работе рассматривается образование оксидных пленок при МДО на поршневых алюминиевых сплавах. В предыдущих работах было доказано, что искровой разряд воз-

## ЭТАПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР ПРИ МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ ПОРШНЕВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

можен на аноде только в том случае, если обрабатываемая поверхность покрыта тонким слоем диэлектрика. Именно эти свойства имеет тонкая оксидная пленка барьерного слоя. Этот слой образуется на первоначальной стадии МДО. При повышении диэлектрической прочности тонкой пленки барьерного типа повышается напряжение начала прианодного искрообразования [6]. Прианодное окисление поршневых алюминиевых сплавов (как и других металлов вентильной группы) в электролитах, которые частично растворяют анодный оксид (с использованием водного раствора  $H_2SO_4$ ) определяет кинетику формированию особых анодных оксидных пленок. Эти пленки характеризуются наличием основных пор, расположенными нормально к поверхности основного металла и отделенными от него очень плотным, барьерным слоем (рисунок 1).

Пористые анодные оксидные пленки при оптимально подобранных режимах оксидирования могут быть выращены до толщины в сотни микрометров. Рассматривая формирование анодных покрытий можно отметить регулярность формирования ячеек на поверхности основного металла. Для поршневых алюминиевых сплавов главная задача состоит в получении близких к идеальным пористых пленок. Эти оксидные пленки должны обладать низкой дефектностью регулярной структуры ячеек, с равномерным распределением пор. Для этого необходимо использовать особенную методику - продолжительное длительное микродуговое оксидирование алюминия в водном растворе серной кислоты. В результате этого получается практически идеальная структура по типу «пчелиных сот» [6].

Основным электролитом, в котором микродуговое оксидирование приводит к образованию поверхностных пленок с наличием регулярно-пористой структуры, является водный раствор серной кислоты. Также проводились исследования с использованием щавелевой и ортофосфорной кислоты, но формирование пористой структуры при этих исследованиях отличалось неравномерностью.

Основной характеристикой, от которой зависит скорость формирования оксидных слоев, согласно классической теории, является плотность ионного тока  $i_u$ , представляющая собой физическую величину, силы электрического тока, который протекает через единицу площади поверхности.

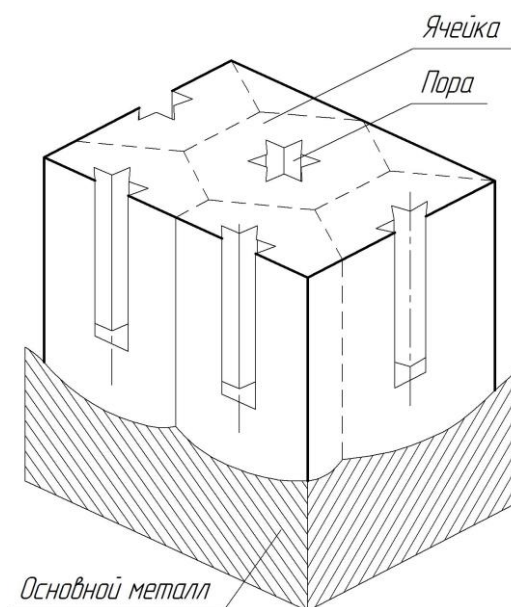


Рисунок 1 - Идеальная пористая структура анодной оксидной пленки на поверхности поршневого алюминиевого сплава

Плотность тока экспоненциально зависит от напряженности электрического поля  $E$  в поверхностной пленке основного металла. Кроме того, важнейшим показателем является толщина барьерного слоя  $h$ , от которого зависит качество оксидированной поверхности основного металла [8].

$$h = \frac{\beta \cdot U}{\ln i_u - \ln \alpha} = m_{\text{oc}} \cdot U,$$

где  $m_{\text{oc}}$  – эффективная скорость роста барьерного слоя в основном металле при постоянной плотности ионного тока  $i_u$  в гальваностатическом режиме;

$U$  - падение напряжения на плёнке.

Кинетическая зависимость анодного потенциала  $U_a$  от времени воздействия  $t$  при постоянной плотности тока (при которой происходит формирование пористого оксидного слоя на поверхности алюминиевого сплава), приведена на рисунке 2.

Рассматривая и анализируя основные участки графической зависимости можно выделить четыре стадии роста пористых анодных оксидных пленок. Стадия 1 характеризуется линейной зависимостью роста анодного потенциала. Именно на этой стадии начинает образовываться плотная оксидная пленка.

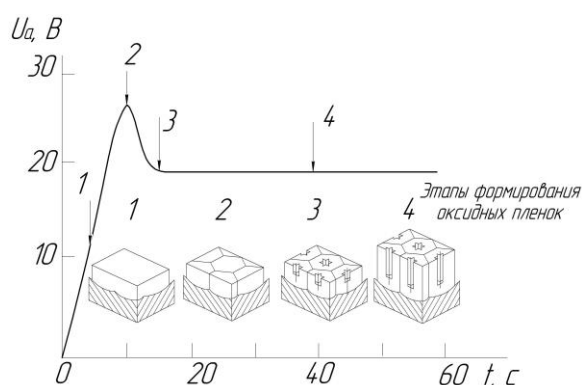


Рисунок 2 - Кинетическая зависимость формирования анодного потенциала от времени при микродуговом оксидировании поршневого алюминиевого сплава в 3 % водном растворе  $H_2SO_4$  при использовании гальваностатического режима (плотность тока 25  $mA/cm^2$ )

Толщина формируемого барьерного слоя будет зависеть от величины потенциала формирования (это подтверждается многочисленными экспериментами). К концу этой стадии можно отметить в наружных областях барьерного слоя наличие мелких образований, глубиной около 8...12 нм. На второй стадии происходит замедление скорости роста анодного потенциала. Это характеризуется началом зарождения и формирования микропор в поверхностной оксидной пленке. Также на этой стадии продолжается «расползание» наружной области оксидной пленки по поверхности основного металла и определяются преимущественные пути формирования дальнейших проникновений. Часто происходит их углубление и разветвление отдельных участков оксидной пленки. В некоторых случаях появляются разрывы, приводящие к нарушению структуры. Чаще всего подобные эффекты появляются около границы пленка – электролит [6].

На третьей третьей стадии происходит спад потенциала, вызванный дальнейшим поперечным расширением локальных путей проникновения. Из-за этого явления общее сопротивление барьерной пленки уменьшается и одновременно с этим происходит временное снижение напряжения на аноде. На последней (четвертой) стадии напряжение на аноде остается постоянным, так как толщина барьерного слоя практически неизменна. Здесь имеет место равновесие, которое усиливается вследствие частичного растворения оксида. Основное растворение наблюдается у дна пор и на границе металл – оксид. Это объясняется миграцией ионов  $O^{2-}/OH^-$  через

барьерный слой, находящийся у основания пор. Именно на этой стадии начинается формирование регулярных пор. Обобщая все стадии можно отметить, что растворенная часть оксидной пленки является главным условием роста пористого оксидного слоя. Причем чем выше «агрессивность» электролита, его концентрация и температура, тем более низким значениям напряжения на аноде соответствующим максимальной ординате кинетической зависимости. Потенциальная эффективность образования анодных оксидных пленок на поршневых алюминиевых сплавах чаще всего не превышает 70...75% и постепенно уменьшается с продолжительностью оксидирования [6].

Образование пористой анодной оксидной пленки при МДО можно осуществить при постоянном напряжении. Кинетика процесса будет характеризоваться изменением плотности ионного тока  $i_u$  в зависимости от времени  $t$ .

В начальный период времени происходит снижение плотности ионного тока  $i_u$ , а затем он возрастает по определённому постоянному значению. Подобный характер изменения достаточно специфичен и характерен только для образования пористой пленки. Исследования показали, что изменение морфологических особенностей пленочного покрытия связано с изменением плотности ионного тока. Данная зависимость представлена на рисунке 3.

В области падения плотности тока (а) начинает образовываться пленка барьерного типа. Образование происходит достаточно быстрыми темпами. В области (б) поверхность вновь образованной пленки становится более волнистой, начинается формирование отдельных ячеек. В области (с), с возрастанием плотности ионного тока, начинают формироваться отдельные поры, условный диаметр которых колеблется в пределах 2...4 нм. Отдельные поры могут достигать условного диаметра до 25 нм. В зоне постоянства плотности ионного тока (d) исходная структура сохраняется, но толщина образованной пористой пленки возрастает.

На основе анализа кинетики роста отдельных ячеек и морфологии пленочных покрытий предлагается качественная модель образования и развития процессов роста и растворения оксидных пленок [9].

## ЭТАПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР ПРИ МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ ПОРШНЕВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

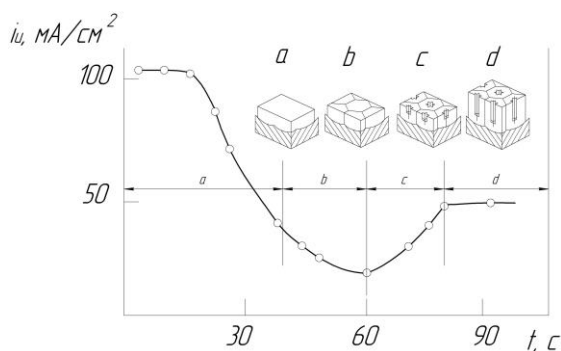


Рисунок 3 - Изменение плотности тока (в логарифмических координатах) со временем при микродуговом оксидировании в 3%-ом водном растворе серной кислоты при 45°C, 30В.

В начальный момент времени на стадии (а) скорость образования анодной оксидной пленки при МДО достаточно большая. Это объясняется малой толщиной пленки и большой плотностью ионного тока. Из-за повышенных значений напряженности магнитного поля в слое раствора происходит ускорение разложения  $H_2SO_4$  с выделением анионов  $SO_4^{2-}$ . Эти анионы вступают в реакцию с локально мигрирующими катионами  $Al^{3+}$ . В этом случае происходит образование комплексных ионов  $Al(SO_4^{2-})_3^{3-}$ , которые впоследствии переходят в раствор. На этой стадии растворение происходит достаточно легко. Именно поэтому ионы  $SO_4^{2-}$  не попадают в оксидную пленку в виде исходных компонентов. При приближении к стадии (b) барьерный слой увеличивается, электрическое поле ослабевает и снижается плотность ионного тока. Это облегчает попадание ионов  $SO_4^{2-}$  в пленку. На стадии (c) электрическое поле еще более ослабевает и вместе с  $SO_4^{2-}$  в наружный слой оксидной пленки начинают попадать ионы водорода  $H^+$ . В этом случае растворение происходит только на дне пор, где электрическое поле сохраняет свое значение. Увеличение тока на стадии (c) связано с образованием полусферической формы дна пор и с увеличением площади поверхности. Вследствие этого толщина барьерного слоя немного уменьшается по сравнению со стадией (b) [10].

Подобная кинетическая зависимость тока сохраняется практически во всех порообразующих электролитах: здесь всегда наблюдается спад анодного тока, а впоследствии происходит подъем к определенному постоянному значению.

Анализируя кинетику можно отметить, что в процессе роста пористой оксидной пленки, после того как происходит зарождение пор и толщина барьерного слоя стабилизируется, микродуговое оксидирование сводится к увеличению толщины пористой части оксида. Толщина пористой части сначала увеличивается линейно, а затем происходит ее насыщение. Эта зависимость объясняется тем, что с течением времени происходит удлинение пор, и перегородки между ними становятся тоньше за счет химического растворения оксида. Скорость химического растворения оксида гораздо ниже скорости электрохимического растворения. Если температура водного раствора электролита достаточно высокая, а длительность процесса микродугового оксидирования существенная, то за счет химических реакций растворения к моменту окончания процесса стенки полученных пор теряют механическую прочность и осыпаются. Понижая агрессивность электролита, можно повысить толщину пористого слоя.

Для получения технических требований, которые предъявляются к поршневым алюминиевым сплавам, особенно важным является получение определенного соотношения толщины оксидного слоя при МДО и технологических характеристик процесса оксидирования. Сюда относятся плотность ионного тока, скорость перемещения электрода, тип электрода и т. Это позволяет обозначить основные пути процесса формирования оксидированного поверхностного слоя. Следует отметить, что сформированный МДО слой будет иметь однородную топографию и микрогеометрию, а следовательно и эксплуатационные свойства.

Проведя комплексный анализ кинетики микродугового оксидирования, уже по виду графических зависимостей плотности тока и анодного потенциала, можно оценить все морфологические особенности получаемой оксидной пленки. Но, несмотря на однозначность выводов, четкая интерпретация затруднительна, так как в процессе микродугового оксидирования одновременно происходят несколько химических и физических процессов: окисление основного металла, рост и растворение оксидов, изменение линейных размеров пор. Следует отметить, что практически все проведенные исследования морфологии пористых оксидных пленок посвящены изучению строения пленок только на стадии стационарного роста пор.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрябин М.Л. Современные материалы для поршней двигателей внутреннего сгорания // Улучшение эксплуатационных показателей двигателей внутреннего сгорания. Материалы IX Международной научно-практической конференции «Наука – Технология – Ресурсосбережение»: Сборник научных трудов. – Киров: Вятская ГСХА, 2016.- Вып. 12. – С.374-379.

2. Скрябин М.Л. Применение природного газа как альтернативного топлива в дизеле с промежуточным охлаждением наддувочного воздуха // Улучшение эксплуатационных показателей двигателей внутреннего сгорания. Материалы IX Международной научно-практической конференции «Наука – Технология – Ресурсосбережение»: Сборник научных трудов. – Киров: Вятская ГСХА, 2016.- Вып. 12. – С.369-374.

3. Скрябин М.Л. Выбор современных материалов для поршневой группы при работе дизеля на альтернативных видах топлива // Улучшение эксплуатационных показателей двигателей внутреннего сгорания. Материалы IX Международной научно-практической конференции «Наука – Технология – Ресурсосбережение»: Сборник научных трудов. – Киров: Вятская ГСХА, 2016.- Вып. 12. – С.359-364.

4. Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Дунькин О.Н., Невская О.С. Характер разряда в системе металл-оксид-электролит при микродуговом оксидировании на переменном токе // Известия АН. Серия Физическая.- 2000.- Т.64.- № 4.- С. 759-762.

5. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). - М.: ЭКОМЕТ, 2005. - 368 с.

6. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. 464 с.

7. Ракоч А.Г., Бардин И.В. Микродуговое оксидирование легких сплавов // Металлургия. – 2010. – № 6. – С. 58-61.

8. Гюнтершульце А, Бетц Г. Электролитические конденсаторы. М.: Оборонгиз, 1938. 272 с.

9. Розен А.Е., Артемьев А.Ю. Упрочнение поверхности деталей из алюминиевых, титановых и циркониевых сплавов микродуговым оксидированием.- М.:Наука,2015.- 145с.

10. Nie X., Leyland A., Song H.W., Yerokhin A.L, Dowe S.J., Matthews A. Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc oxide coatings on aluminium alloys. Surface and coatings technology, 1999, No. 116, p.1055-1060.

**Скрябин Максим Леонидович**, кандидат технических наук, доцент кафедры Материаловедения, сопротивления материалов и деталей машин, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Вятская государственная сельскохозяйственная академия; тел. 8 (953) 674-09-65, max.dvs@mail.ru.

**Смехова Ирина Николаевна**, преподаватель кафедры Материаловедения и основ конструирования, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Вятский государственный университет; 8 (953) 945-44-32, ira112012@yandex.ru.