

КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НА АЛЮМИНИИ

В.М. Лелевкин, А.В. Токарев, А.А. Черткова

Рассматривается способ получения защитного композиционного оксид–углеродного покрытия на алюминии, отличающегося высокой прочностью, химической стойкостью и разделительным эффектом с пищевыми продуктами.

Ключевые слова: композиционные покрытия; оксидный слой; микродуговое оксидирование; низкотемпературная пропитка.

Введение. В настоящее время широкое применение получила кухонная посуда с тефлоновыми покрытиями, которая наряду с великолепными антипригарными характеристиками обладает существенными недостатками: низкая механическая прочность, выше 200°C тефлон разлагается на летучие токсичные вещества и антипригарное покрытие теряет свои свойства. Поэтому необходима замена кухонной посуды с антипригарными тефлоновыми покрытиями на посуду, например, из чугуна, нержавеющей стали с керамическими и композиционными покрытиями.

Оксидные покрытия, полученные на алюминии методом микродугового оксидирования (МДО), являются основой для создания новых композиционных изделий, отличающихся высоким разделительным антипригарным эффектом. Особый интерес представляют оксид–углеродные покрытия на алюминии, отличающиеся высокими

техническими характеристиками. Разработка технологий получения данных покрытий находится на стадии лабораторных исследований.

Микродуговое оксидирование – это сравнительно новый вид поверхностной обработки и упрочнения группы вентильных металлов и их сплавов, прежде всего, алюминиевых. МДО берет свое начало от традиционного анодирования и позволяет получать многофункциональные керамикоподобные покрытия с уникальным комплексом свойств: электроизоляционностью, антикоррозионной стойкостью, теплостойкостью, износостойкостью и декоративностью [1, с. 13–23]. Многофункциональность оксидных покрытий способствует их применению в различных отраслях промышленности: аэрокосмической, приборостроении, электронной, химической, нефтегазовой, медицинской, в производстве товаров бытового назначения и т.д. [2–7].

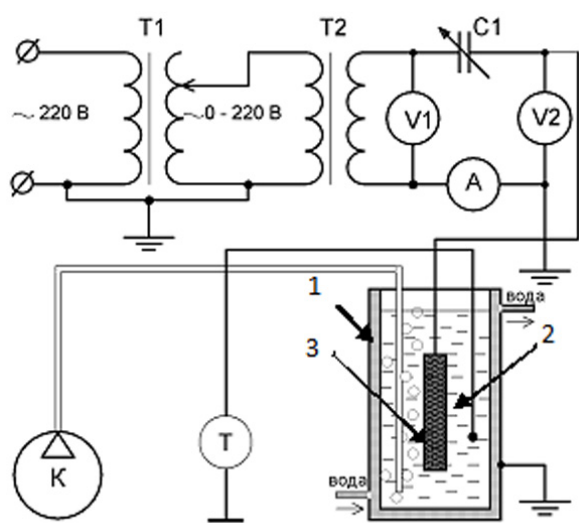


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки:
 К – компрессор, Т – датчик температуры,
 Т1 и Т2 – автотрансформатор и повышающий трансформатор, 1 – ванна, 2 – электролит, 3 – оксидируемая деталь.

Эксперимент. Отличительной особенностью микродугового оксидирования является участие в процессе формирования покрытия поверхностных микроархарадов [8–12], оказывающих существенное и специфическое воздействие на формирование поверхностей. В результате состав и структура получаемых оксидных слоев существенно отличаются друг от друга, а их свойства значительно повышаются по сравнению с обычными анодными пленками. В основе формирования композиционного керамо-углеродного покрытия на алюминии лежит микродуговое оксидирование и оригинальная технология низкотемпературной пропитки оксидного покрытия углеродом.

Микродуговое оксидирование алюминия производилось на экспериментальной установке (рис. 1): источник питания переменного тока, включающий автотрансформатор – Т1, повышающий трансформатор – Т2, блок конденсаторов – С1, предотвращающий переход режима МДО в режим дугового оксидирования, приборы контроля эффективных значений напряжения – V1 и тока А, источника питания и вольтметра – V2 для измерения падения напряжения между оксидируемой деталью и ванной; водоохлаждаемую ванну 1, в которую наливается электролит 2 заданной концентрации и объемом 10 л и содержащую один из электродов установки; устройства для перемешивания электролита в виде компрессора – К, пропускающего через электролит воз-

дух с расходом до 2 л/мин; датчик Т температуры электролита. Источник питания позволяет подавать на оксидируемую деталь заданное напряжение в диапазоне до 1100 В при токе в нагрузке до 5А. Использовались следующие составы электролита: №1 – KOH 2,1 г/л, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 2,8 г/л; №2 – KOH 2,1 г/л, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 18 г/л; №3 – KOH 2,1 г/л, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 40 г/л. Процесс оксидирования проводился в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока 8 А/дм².

Процесс МДО условно разбивается на несколько стадий: 1 – химическое взаимодействие материала основы и формирующегося покрытия с электролитом; 2 – электрохимические процессы, происходящие до зажигания электрического разряда и в местах, где нет электрического разряда (анодирование в водных растворах электролитов, электролиз); 3 – МДО, включающее короткие начальные этапы люминесценции, искрения и основного этапа – горения микродуговых разрядов после формирования покрытия определенной толщины с переходом их в дуговой.

На стадии обычного анодирования электролит контактирует с естественной оксидной пленкой, где происходит рост ее толщины. Наблюдается резкий характерный подъем напряжения на разряде. При определенной толщине пленки (для алюминия 0,5–1 мкм) возникают искровые разряды (рис. 2, 1) с одновременным протеканием: электрохимического окисления и разрыхления искрами формирующегося покрытия. При росте толщины пленки (~2 мкм) искровой разряд переходит в микродуговой (рис 2, 4). Для каждой конкретной комбинации металла основы и электролита микродуговой разряд существует при определенных значениях напряжения и плотности тока. Вне данных значений уменьшается число видимых разрядов, увеличивается их яркость, меняется характер их перемещения по поверхности (рис. 2, 3), и разряд скачком или постепенно переходит в дуговой разряд.

Анодные микродуговые разряды горят между поверхностью оксидной пленки и электролитом, разогревая пленку в анодном пятне до температур 1000–2000°C. Под пятном на глубине 5 мкм от границы раздела температура металла изменяется от 300 до 500°C. Образующаяся система (металл–оксид–разряд–электролит) имеет ионную проводимость и ток идет практически через разрядные каналы. При переходе микродугового разряда в дуговой его температура возрастает до 5000°C, а ток единичного разряда увеличивается в 2–2,5 раза (в пределах 30–600 мА). Разряды горят на поверхностях покрытия и металла. Мощ-

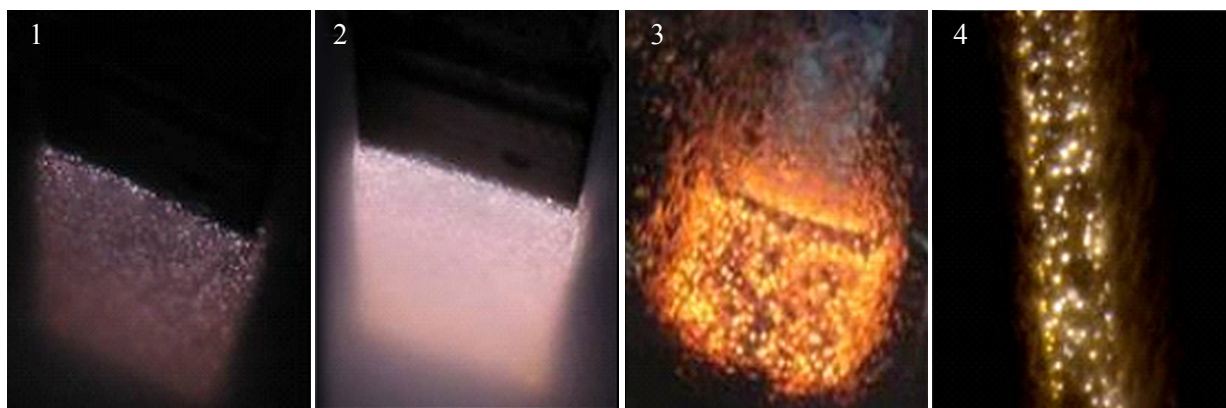


Рисунок 2. Микродуговое оксидирование прямоугольных и цилиндрических образцов (УВ×1):
1 – искровые разряды, 2 – микродуговые разряды, 3 – дуговое оксидирование,
4 – микродуговое оксидирование цилиндрической детали.

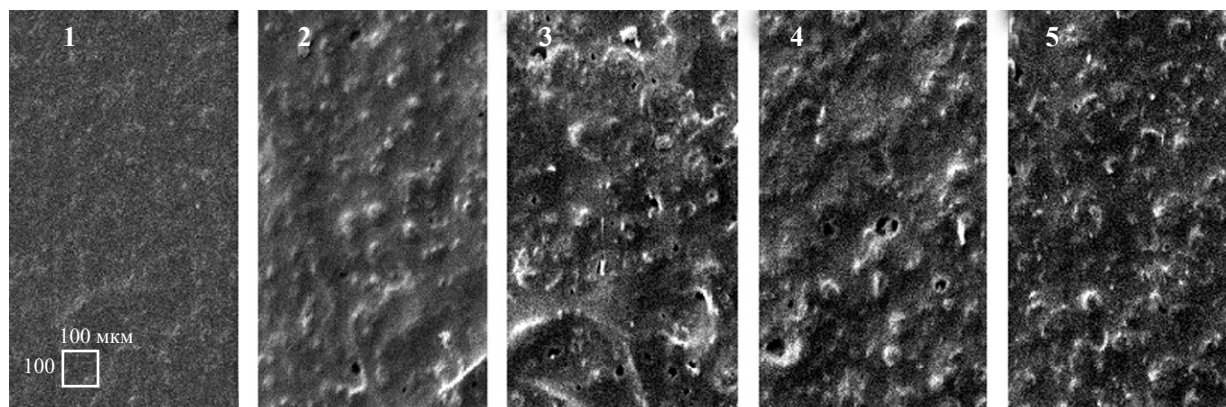


Рисунок 3. Структура поверхности после пропитки углеродом в зависимости от времен МДО:
1 – 30; 2 – 60; 3 – 90; 4 – 120; 5 – 150 мин, – (микроскоп BS-300).

ности дугового разряда достаточно для плавления покрытия вплоть до металла основы. Кратер дугового разряда успевает заполниться расплавленным материалом покрытия до кристаллизации, хотя по достижении определенного напряжения – начинается необратимое разрушение покрытия.

На деталях, являющихся анодом, в результате процесса МДО образуется керамоподобное покрытие, состоящее из оксида алюминия Al_2O_3 в альфа и гамма фазах с широким комплексом свойств: износостойкостью, коррозионной стойкостью, термостойкостью, жаропрочностью и т.д. В зависимости от режимов формирования установлены следующие характеристики МДО покрытий: толщина до 400 мкм; твердость до 21 ГПа; пробойное напряжение до 2500 В; пористость 5–50 %; адгезия до 350 МПа; светоотражение до 80 %

При МДО рельеф поверхности покрытия алюминия становится неоднородным: возникают значительные шероховатости, мелкие частицы

и поры. После 30-минутного оксидирования на поверхности образца формируются шероховатые отложения сферической формы с характерными размерами 5–20 мкм. Через час – сферические частицы сплавляются в агрегаты размерами 20–50 мкм и образуют пористую структуру покрытия. Через полтора часа – число пор на поверхности увеличивается, размеры оплавленных образований возрастают до 30–80 мкм. После двухчасового оксидирования сплавленные агрегаты практически не различаются, на поверхности наблюдается большое количество кратеров с размерами 30–60 мкм и центральными отверстиями. Отверстия в кратерах являются каналами, в которых горят микродуги, а борта кратеров представляют собой отложения оксида алюминия (корунда). Дальнейшее увеличение времени оксидирования приводит к уменьшению числа кратеров с центральными отверстиями. Поверхность приобретает более однородный вид, на которой

различаются отдельные крупные незаплавленные отверстия, образующиеся в результате перехода режима микродугового оксидирования в дуговой. Дальнейшее увеличение времени микродугового оксидирования является нецелесообразным, так как интенсивные дуговые разряды увеличивают сквозные отверстия и разрушают покрытие.

Низкотемпературное разложение углеводов на поверхности образца позволяет пропитать пористый слой оксида алюминия углеродом и сформировать композиционное покрытие, отличающееся высокой прочностью, химической стойкостью и хорошим разделительным эффектом. «Самые гладкие покрытия» получаются на образцах с минимальным (30 мин) временем микродуговой обработки (рис. 3,1), но не обладающие необходимыми свойствами: износостойкостью и микротвердостью. Гладкие покрытия с минимальными неоднородностями рельефа поверхности и высокими показателями на износостойкость и микротвердость, наблюдаются за время оксидирования ~ 150 мин (рис. 3,5). На промежуточных образцах (рис. 3,2–4) из-за наличия на их поверхности глубоких пор и больших перепадов рельефа не удается сформировать однородную поверхность углеродного покрытия, а наличие сквозных пор в покрытии ухудшают ее химическую и механическую стойкость.

Выводы. Низкотемпературная пропитка углеродом позволяет создать оксидное покрытие, сочетающее в себе химическую инертность к различным агрессивным средам, экологическую безвредность компонента покрытия, в отличие от тефлоновых, и высокие антипригарные свойства.

В результате проводимых исследований получены следующие технические характеристики оксид-углеродных покрытий: толщина – 1–200 мкм; прочность сцепления сопоставима с характеристиками подложки из алюминия или титана; микротвердость по Виккерсу до 18 ГПа; износостойкость не уступает карбиду вольфрама; коэффициент трения – 0,04–1; высокая гидро – и газообразивная износостойкость.

Изделия с оксид-углеродными покрытиями могут найти широкое применение в промышленности и при производстве посуды бытового назначения. Данные покрытия обеспечивают разделительный эффект между рабочей поверхностью оснастки и обрабатываемым продуктом в высокотемпературных процессах пищевых технологий без использования дополнительных смазок – растительных или животных. Использование данной разработки позволяет предотвратить загрязнение хлебобулочных изделий остаточными продукта-

ми пиролиза растительного масла, обеспечить экономию пищевых ресурсов и сократить энергетические затраты, упростить обслуживание хлебопекарных и жарочных агрегатов, улучшить товарный вид и качество продукции.

Литература.

1. *Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б.* и др. Микродуговое оксидирование (обзор) // Приборы. 2001. № 9.
2. АС. 526961 СССР, (Н01G 9/24). Способ формовки анодов электрических конденсаторов / Г.А. Марков, Г.В. Маркова. Оpubл. в БИ, 1976, №32.
3. АС 582894 СССР. Способ изготовления металлической литейной формы / Ю.А. Караник, Г.А. Марков, В.Ф. Минин и др. Оpubл. в БИ, 1977, № 45. (B22D 15/00).
4. Электрохимические микроплазменные процессы в производстве защитных покрытий. //Сб. ИНХ СО АН СССР. Изд. 2-е. Новосибирск, 1990. 32 с.
5. *Эпельфельд А.В.* Композиционные покрытия для защиты от коррозионно-механического разрушения стального оборудования: дисс. ... канд. техн. наук. М.: МАТИ, 1987. 177 с.
6. АС 1485670 СССР. Способ защиты от сульфидного растрескивания и износа / А.П. Ефремов, Г.А. Марков, Л.Я. Ропяк и др. Заяв. 8.02.89. (С23С 28/00).
7. *Залялетдинов И.К., Пазухин Ю.Б., Эпельфельд А.В.* Модификация поверхности потока ионов в электролитной плазме // Поверхностный слой, точность, эксплуатационные свойства и надежность деталей машин и приборов. М., 1989.
8. *Слугинов Н.П.* Электролитическое свечение. СПб.: Типограф. Демакова, 1884. 66 с.
9. *Gruss L.L., Mc Neil W.* Anodic Spark Reaction Products in Aluminate, Tungstate and Silicate Solutions //Electrochem. Technol. 1963. V. 1, № 9–10.
10. *Марков Г.А., Терлеева О.П., Шуленко Е.К.* Электрохимическое окисление алюминия при катодной поляризации. //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. № 7, вып. 3.
11. *Krysmann W., Kurze P., Dittrich K.-H., Schneider H.G.* Process Characteristics and Parameters of Anodic Oxidation by Spark Discharge (ANOF). //Crystal Res. and Technol. 1984. V 19. № 7.
12. *Снежков Л.А., Гуревина Н.Л., Миснякин Д.А., Ерохин А.Л.* Формирование химических соединений при плазменном электролитическом оксидировании алюминия в силикатных электролитах // Вопросы химии и химической технологии. 2009. С. 124.