

УДК 691.9.048.4

Н. М. Чигринова, д-р техн. наук, проф., **В. Е. Чигринов**, ст. препод.,
С. Д. Шпадарук, **П. Е. Крушная**
Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь
Тел.+375-17-293-95-81, E-mail: chygrynova@ya.by

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ МИКРОПЛАЗМЕННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

В статье рассматриваются и анализируются особенности современных методов, основанных на эффекте микроплазмы, применяемых для формирования керамоподобных покрытий. Цель исследования состоит в определении преимуществ и недостатков изучаемых технологий и оптимизации выбора метода для создания функциональных и работоспособных слоев на поверхности материалов с учетом условий их эксплуатации и технологических ограничений.

Ключевые слова: активация упрочнение, электрохимическая обработка, оптимизация режимов, микродуговое окисление, противозлектрод, разнозаряженные полирадикалы, ультразвуковое поле, износостойкость, толщина покрытия, структурно-фазовый состав, анодно-катодный режим, электрохимические показатели, электролит.

N. M. Chigrinova, V. E. Chigrinov, S. Shpadaruk, P. Krushnaya

COMPARATIVE ANALYSIS OF METHODS FOR FORMING CERAMIC-LIKE COATINGS BY MICROPLASMA IMPACT

The article discusses and analyzes the features of modern methods based on the microplasma effect, which are used to form ceramic-like coatings. The purpose of the study is to determine the advantages and disadvantages of the technologies under study and to optimize the choice of method for creating functional and operable layers on the surface of materials, taking into account their operating conditions and technological limitations.

Keywords: activation hardening, electrochemical processing, optimization of modes, microarc oxidation, counter electrode, oppositely charged polyradicals, ultrasonic field, wear resistance, coating thickness, structural-phase composition, anodic-cathode mode, electrochemical indicators, electrolyte.

1. Введение

Как известно, покрытия на поверхности практически любых материалов могут быть получены различными методами, предпочтение среди которых ученые отдают технологиям на основе микроплазмы. Это связано с тем, что именно в процессе такой обработки обеспечивается комбинированный упрочняющий эффект, сочетающий поверхностное упрочнение материала с получением покрытий с экзотической комбинацией рабочих свойств, и надежную и глубокую проработку структуры материала под покрытием, гарантируя более длительную работоспособность изделий с такими покрытиями с минимальными технологическими и прочими ограничениями в жестких условиях эксплуатации.

Исследование проводили с учетом анализа и обобщения данных патентного поиска и работ специалистов в изучаемой области, в том числе собственных исследований по микродуговому окислению. К основным результатам относится выявление ключевых преимуществ и недостатков анализируемых методов с учетом условий эксплуатации и технологических ограничений изделий с керамоподобными покрытиями.

2. Основная часть. Микродуговое окисление (МДО)

Основным отличием одного из процессов микроплазменного воздействия на материал – процесса микродугового окисления от обычного анодирования и иных

методов обработки является использование энергии электрических разрядов, мигрирующих по обрабатываемой поверхности погруженного в электролит объекта, в результате чего формируются керамоподобные покрытия с регулируемым в широком диапазоне элементным и фазовым составом, структурой и свойствами [1, 2].

МДО близко к гальванизации, традиционно распространенной в мировом машиностроении. Гальваническое покрытие выполняется в гальванических ваннах с пропусканием электрического тока между катодом и анодом, в результате чего на обрабатываемой поверхности появляется покрытие на основе растворяемого компонента в паре металл-электрод [3]. Однако МДО и гальванический метод существенно различаются прежде всего условиями электролиза, источниками электрического тока и составами электролитов.

С точки зрения технических характеристик технологию МДО от близких по принципу реализации методов выгодно отличает:

1. Формирование покрытия с заданными свойствами, благодаря варьированию режимов обработки и состава электролита, на поверхности изделий любого профиля, включая самые сложные;
2. Нарастивание покрытия происходит с высокой скоростью ориентировочно в диапазоне 1-1,5 мкм/мин;
3. Поверхность изделия не требует предварительной подготовки;
4. Экологичность процесса, поскольку в технологии не применяют опасные для производства и живой природы реагенты (серная или соляная кислоты, разнообразные щелочи в высоких концентрациях) и возможность полной автоматизации метода.

Один из существенных недостатков данной технологии – высокое энергопотребление может нивелироваться вследствие применения нового типа энергоэффективных источников питания и экономии энергии на чередования режимов обработки детали – анодного или анодно-катодного режимов). Еще одной серьезной задачей является получение равномерной по заданному участку или всей площади обработки толщины покрытия. Особенно сложно обеспечить равнотолщинность, если обрабатываемая поверхность сложно конфигурирована, но это решается через дополнительно внедренные в конструкцию установки противоэлектроды (экраны с диэлектрическими свойствами) или применения в ванне набегающего электролита на обрабатываемую деталь за счет барботажа [4].

Вообще, следует подчеркнуть, что микродуговое оксидирование (МДО) является сложным многофакторным процессом формирования керамоподобных покрытий, эффективность которого, в данном случае скорость прирастания толщины в единицу времени, и качество формируемых слоев определяется прежде всего характером и интенсивностью искрения, зависящего в свою очередь от электрических параметров оксидирования – плотности тока, соотношением катодной и анодной его составляющих, напряжением, составом и концентрацией электролита, химическим составом обрабатываемого объекта, количеством и размерами электродов.

В производственной практике МДО обычно реализуется согласно традиционной схеме (рисунок 1) с использованием специальных электролитических ванн из коррозионно-стойких сталей, в которых размещаются обрабатываемые детали и миксеры (мешалки) [5]. Гораздо реже для реализации МДО применяют ванны из неметаллических материалов, используя в качестве противоэлектродов размещенные в них пластины, решетки и спирали из коррозионностойких сталей.

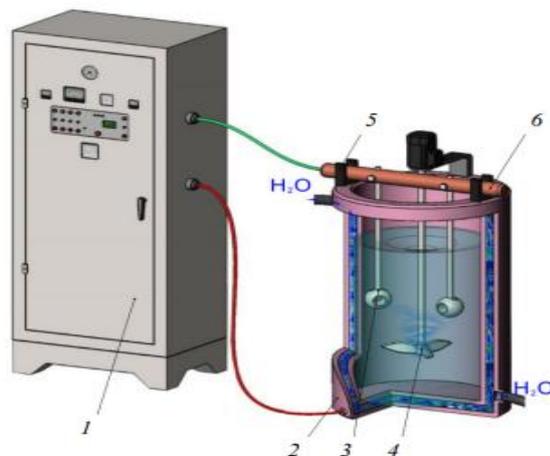


Рисунок 1. Традиционная схема реализации МДО:

1 – источник питания; 2 – электролитическая ванна; 3 – деталь; 4 – миксер; 5 – изолятор; 6 – шина

Развитие науки и техники требует разработки новых компактных и безопасных схем реализации МДО, в том числе и без традиционных электролитических ванн, обеспечивающих получение равномерных по свойствам керамикоподобных покрытий на различных поверхностях деталей, включая и труднообрабатываемые. Это возможно путем замены электролитических ванн специальными малогабаритными противоэлектродами с внутренними полостями, внутри которых может осуществляться МДО деталей в потоках растворов электролитов.

Для проверки эффективности данного подхода проведены исследования, в ходе которых детали в виде затворов шаровых кранов с диаметром сферы 30 мм и сквозным отверстием диаметром 15 мм, изготовленные из алюминиевого сплава АМг3 и титанового сплава ВТ5, были подвергнуты МДО [5, 6]. Детали такой формы были выбраны из-за компактности и наличия разных поверхностей – наружной сферической поверхности, внутренней цилиндрической поверхности и плоских поверхностей паза. МДО осуществляли с использованием комплекса технологического оборудования, включающего источник питания, резервуар для раствора электролита, расположенный вне площади производственного участка, насос и противоэлектрод, как показано на рисунке 2.

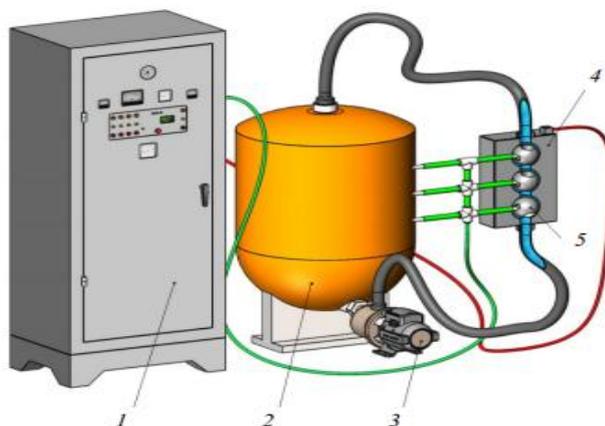


Рисунок 2. Схема реализации МДО в противоэлектродах:

1 – источник питания; 2 – резервуар; 3 – насос; 4 – противоэлектрод; 5 – деталь

В исследованиях [5, 6] было использовано несколько противоэлектродов из стали 12Х18Н10 с различными формами и размерами внутренних полостей. Анализ полученных данных позволил выявить, что на участках поверхностей деталей, расположенных ближе к сторонам полостей противоэлектродов, от которых поступают растворы, образуются более толстые и плотные покрытия, чем на участках, которые находятся ближе к тем сторонам полостей противоэлектродов, через которые удаляются растворы. Разница в толщине покрытий на одних и тех же деталях может быть очень значительной – до 13–21 %. Однако изменение направления потока растворов на противоположное спустя половину времени МДО почти полностью нивелирует эту разницу [5, 6].

На рисунке 3 показаны фотографии деталей до и после обработки МДО по традиционной и предложенной исследователями схемам.

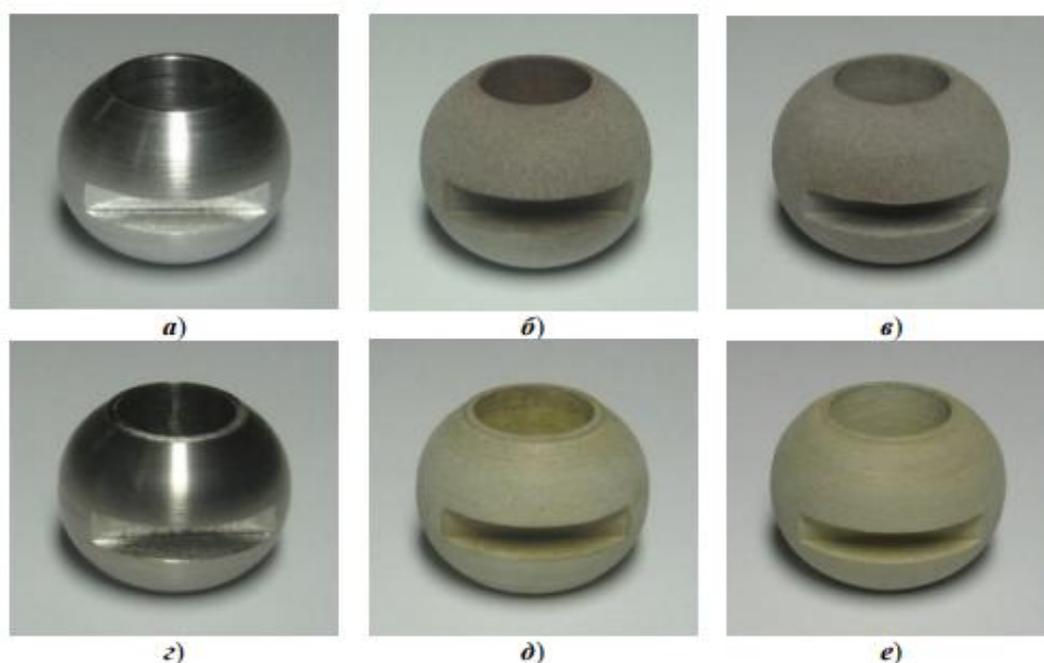


Рисунок 3. Детали из АМг3 до МДО (а), после МДО согласно традиционной схеме (б), после МДО согласно предложенной схеме (в) и детали из ВТ5 до МДО (г), после МДО согласно традиционной схеме (д), после МДО согласно предложенной в [5] схеме (е)

Результаты исследований позволяют утверждать, что МДО по схеме с противокатодами при вышеуказанных значениях параметров обработки реализуются качественные равномерные покрытия на различных поверхностях деталей из сплавов вентильных металлов.

МДО в полостях противоэлектродов имеет и недостатки, к которым относятся высокая стоимость и низкая степень универсальности противоэлектродов, необходимость их надежной герметизации и электроизоляции, отсутствие визуального контроля обработки. Однако предложенная разработка находит успешное применение в производственной практике в условиях серийного производства.

Следует отметить, что сегодня эксплуатация изделий с керамоподобными покрытиями, сочетающими при эксплуатации повышенные износо-, коррозионно- и теплостойкость, электроизоляционные и декоративные особенности, определяет востребованность метода МДО во всем мире в таких базовых отраслях

промышленности, как авиа-, ракето-, судо-, машино- и приборостроение, медицина, производство текстиля и металлокорда и т. п.

3. Анодное микродуговое оксидирование (АМДО).

Анодное микродуговое оксидирование (АМДО), отличается от МДО наличием только анодной составляющей тока, что обуславливает сниженную производительность процесса с получением более тонких покрытий, имеющих разветвленную поверхностную пористость. Но при этом энергопотребление ниже на 30–40 %, а наличие на поверхности МДО-покрытий до 75–80 % хрупких, не имеющих прочности и адгезии с металлом муллитных фаз практически исключается в составе АМДО-покрытий [7]. Поэтому в ряде случаев для формирования керамоподобных покрытий определенного назначения целесообразно предпочесть именно процесс АМДО, используя при этом различные варианты его модернизации.

Известно, что при проведении АМДО в силикатно-щелочном растворе плотность тока в микродуге, как правило, достигает $5000 - 6000 \text{ А/дм}^2$ [8]. Это приводит к возникновению крупных сквозных пор в виде «кратеров вулканов», создающих механические напряжения, которые вызывают появление микротрещин, соединяющих «кратеры». В дальнейшем по длине микротрещин возникают микроплазменные разряды, приводящие к появлению пор маленьких размеров. Сквозные поры и микротрещины нарушают целостность покрытия и способствуют протеканию микроплазменного процесса в течение длительного времени. При осуществлении АМДО в режиме, обеспечивающем более низкий уровень плотности тока в микродуге, удастся получить более равнотолщинные, с меньшим количеством менее крупных пор и структурных несовершенств, слои (рисунок 4) [9].

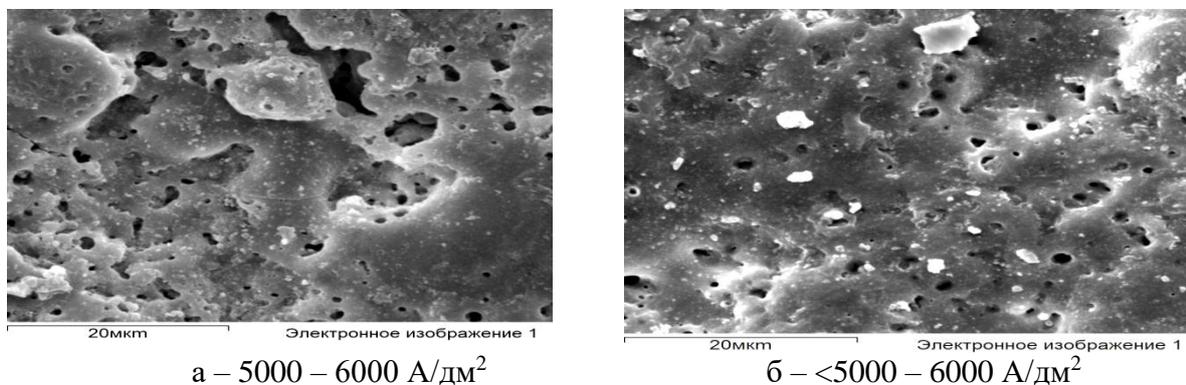


Рисунок 4. Микрорельеф и размеры пор в покрытиях, полученных методом АМДО, осуществляемом при различной плотности тока в дуге

Судя по уровню микронеровностей на поверхности созданного слоя, полученного при больших плотностях тока в микродуге, оксидирование протекает нестабильно (рисунок 5а), что не дает гарантий получения равнотолщинных с однородным рельефом поверхностей. В слоях, полученных при АМДО на более низких плотностях тока в микродуге, покрытие имеет более равномерный рельеф (рисунок 5б), но также далекий от однородности и равнотолщинности.

В [1, 10] была предложена усовершенствованная технология АМДО, позволившая минимизировать недостатки прежних вариантов процесса и получать заметно более качественные покрытия.

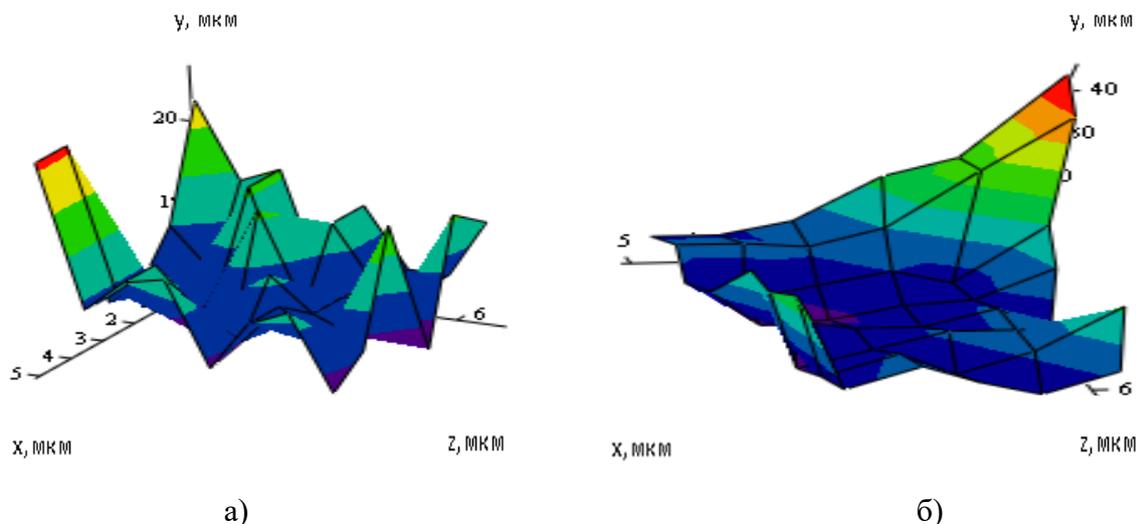


Рисунок 5. Микрогеометрия поверхности покрытия полученного методом АМДО при разных плотностях тока в микродуге

Модернизированная версия АМДО реализована за счет оптимизации рецептуры электролита посредством его насыщения дополнительными разнозаряженными ингредиентами (полирадикалами), использования дополнительного катода в электролизной ванне, пропусканием через раствор ультразвуковых колебаний [11]. Целесообразность таких видов модернизации определяется возможностью управления распределением микроразрядов по оксидируемой поверхности и, как следствие, более стабильным протеканием процесса АМДО (рисунок 6).

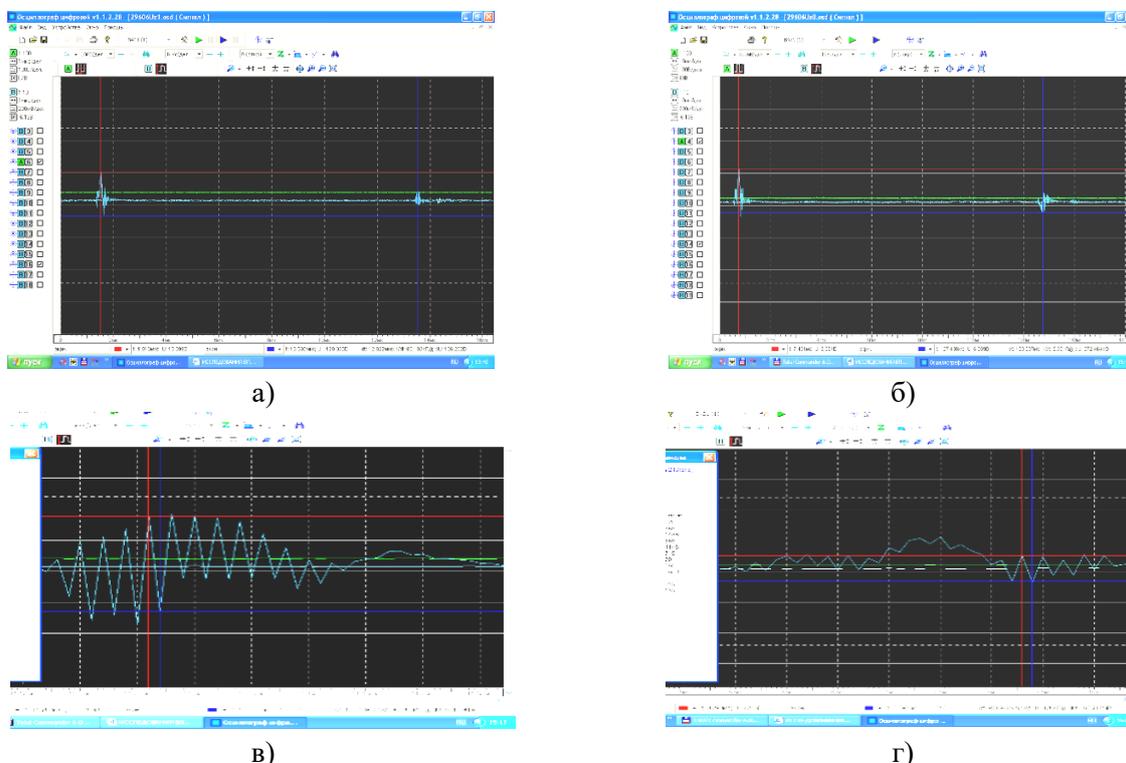


Рисунок 6. Непериодические импульсы тока (а, б) и развертка импульса (в, г) при АМДО с погруженным в электролит анодом (а, в) и без него (б, г)

Использование дополнительных катодов повышает интенсивность и плотность микроискрения на поверхности детали, приводя к получению более плотного рельефа поверхности с показателями асимметричности, не характерными для твердых и хрупких поверхностей, к которым относятся оксидные покрытия. Внесение в электролит заряженных полирадикалов увеличивает интенсивность процесса АМДО и позволяет получать более толстые покрытия [2]. Ультразвуковая интенсификация электролита [11] обеспечивает интенсификацию процесса формирования равнотолщинных покрытий повышенной плотности со сниженной шероховатостью поверхности (рисунок 7).

На рисунке 7 показана диаграмма изменения толщины керамоподобных покрытий, полученных согласно модернизированным версиям АМДО в различных электролитах: ЭШ стандартный водно-щелочной, ЭЩ 1 – с разноразряженными полирадикалами, ЭЩ 2 – с дополнительным катодом, ЭЩ3 – с пропусканием ультразвука. В таблице приведены данные по скорости роста покрытия, энергозатратам и их соотношению.

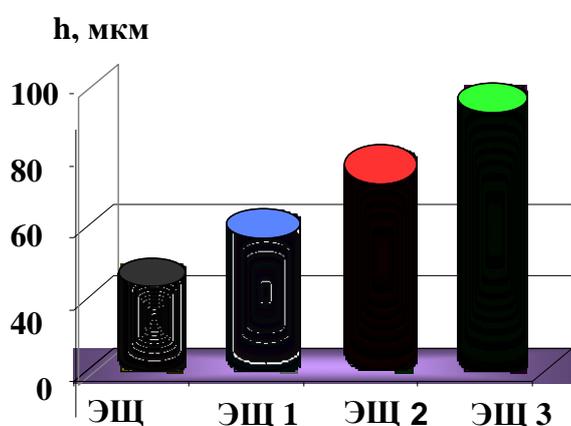


Рисунок 7. Толщина покрытий на поверхности сплава АД-0, полученных после 20 мин. АМДО в изучаемых электролитах

Таблица 1. Параметры модернизированных версий АМДО

Электролит	Скорость роста покрытия мкм/мин	Энергозатраты на образование оксида, Дж	Отношение энергозатрат ЭЩ/ЭЩ _n
ЭЩ	1,4	20299	-
ЭЩ 1	2,2	15750	1,28
ЭЩ 2	2,9	11819	1,46
ЭЩ 3	3,9	8194	2,47

4. Заключение

Анализ результатов исследований по выявлению преимуществ и недостатков микроплазмохимических технологий формирования керамоподобных покрытий с прогнозируемым набором служебных свойств посредством микродугового оксидирования и его модифицированных версий позволил заключить, что МДО и его модификации являются универсальными методами для создания таких покрытий [12]. Обоснованы предложенные критерии оптимизации выбора конкретной технологии для формирования покрытий с требуемыми функциональными характеристиками структуры и уровнем рабочих свойств. Показано, что оптимизация выбора типа процесса, основанного на эффекте микроплазмы, должна быть обусловлена систематизацией и стабилизацией условий искрения, количеством и размещением дополнительных катодов в электролизной ванне, составом электролита, схемами и режимами процесса обработки.

Показана эффективность инновационных схем МДО (например, в противоэлектродах) для обработки сложнопрофильных поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чигринова, Н. М. Анодное микродуговое оксидирование: проблемы, решения, перспективы / Н. М. Чигринова // Монография. – Минск, «Бестпринт». – 2019. – 299 с.
2. Чигринова, Н. М., Воробьева, Е. И. Механизмы активизации и стабилизации процесса искрения при анодном микродуговом оксидировании. / Н. М. Чигринова и др. // Межрегиональный сборник научных статей «Вестник машиностроения». – Вып.32. – 2020. – С.5–12.
3. Витязь, П. А. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П. А. Витязь, В. С. Ивашко, А. Ф. Ильющенко. – Минск: Беларуская навука, 1998. – 583 с.
4. Патент РФ RU2681028C2 — Способ получения оксидных пленок на алюминии и его сплавах, Сайфуллин В. Х. Ахмадеев М.М., 1998-05-10.
5. Патент РФ RU2389830C2 — Способ микродугового оксидирования, Никифоров А. А. 2010-05-20.
6. Patent RU2286406C1 — Device intended for anodizing and anodizing treatment, Gurt Santanach Julien, Viola Alain, 2018-12-26.
7. Чигринова, Н. М., Чигринов, В. Е., Шпадарук, С., Крушная, П. Некоторые сведения о процессах формирования керамоподобных покрытий на изделиях из сплавов алюминия / Н. М. Чигринова и др. // 20-й Международный научно-практический семинар «Мировая экономика и бизнес-администрирование». – 2-3.10.24. С. 228.
8. Богоявленский, А. Ф. Формирование оксидных покрытий методом микродугового оксидирования в силикатно-щелочных электролитах / А. Ф. Богоявленский // Анодная защита металлов. – М., 1964. – С. 22-27.
9. Hradcovsky, R. J. Method of Coating Articles of Aluminum and Electrolytic Bath Therefor: pat. 4659440 USA, C 25 D 11/08 / R.J. Hradcovsky. – № US19850790937 19851024; publ. 21.04.87. – 1987.
10. Чигринова, Н. М., Воробьева Е. И. Основные параметры процесса и характеристики покрытий как критерии оценки эффективности метода анодного микродугового оксидирования / Н. М. Чигринова и др. // Весті Нацыянальнай Акадэміі Навук Беларусі. Известия НАН Б, серия физико-технических наук. Минск. – 2019. – Т. 64, № 4, с.419–428.
11. Чигринова, Н. М., Чигринов, В. Е. Ультразвуковая интенсификация низкотемпературного плазменного синтеза керамико-подобных покрытий вентильных металлов / Н. М. Чигринова и др. // Инженерно-физический журнал. – Т.93, № 4. – 2019. – С.1016-1022.
12. Чигринова, Н. М., Шпадарук, С. Перспективы формирования керамоподобных покрытий для работы в сложно-напряженных условиях / Н. М. Чигринова // XXI Между-народный научно-практический семинар «Мировая экономика и бизнес-администрирование», 24-25 апреля 2025 г. Международная научно-практическая конференция «Инжиниринг и инновации в промышленности» 15 мая 2025 года. Сборник материалов и докладов. – Минск. – С. 255-256.

Поступила в редколлегию 16.05.2025 г.