

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА Al-Si СПЛАВЕ АК9ПЧ

© 2014

М.М. Криштал, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика», ректор
П.В. Ивахин, кандидат технических наук, старший научный сотрудник НИО-4
И.А. Растегаев, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИО-2
А.В. Полуни, младший научный сотрудник НИО-4
Е.Д. Боргардт, лаборант-исследователь НИО-4
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: микродуговое оксидирование; наночастицы; диоксид кремния; силумин; морфология поверхности; износостойкость.

Аннотация: Проведён анализ структуры, фазового состава, морфологии поверхности и трибологических характеристик оксидных слоёв, сформированных на сплаве АК9ПЧ в процессе микродугового оксидирования. Выявлено значительное положительное влияние малой добавки (5 г/л) наноразмерного диоксида кремния SiO_2 в электролит на исследованные характеристики оксидных слоёв.

ВВЕДЕНИЕ

Растущие требования к материалам в современном машиностроении обуславливают актуальность исследований, направленных на создание функциональных износостойких поверхностных слоёв на металлах вентильной группы (*Al*, *Ti*, *Mg* и др.) с помощью микродугового оксидирования (МДО) [1].

Достаточно сложным и важным вопросом промышленного применения МДО является обработка алюминиево-кремниевых сплавов (силуминов), поскольку это наиболее массово производимые и используемые алюминиевые сплавы [1, 2]. Данному вопросу посвящен ряд исследований. В работах [2, 3] выявлено наличие неоднородности структуры оксидного слоя от структуры сплава основы и показана возможность стабилизации технологического процесса МДО на силуминах на основе взаимосвязи распределения кремния в алюминиевом сплаве и качества оксидного слоя. В настоящей работе для расширения функциональных возможностей оксидных слоёв, формируемых МДО на силуминах, а также для получения дополнительных возможностей управления технологическим процессом предложено введение в электролит наноразмерных частиц диоксида кремния.

Предпосылкой для проведения данной работы являются теоретические положения о процессе МДО, особенности которого связаны с возможным массопереносом вещества из электролита в оксидный слой в плазме микродугового разряда [4, 5], а также экспериментальный анализ влияния модификации электролита на теплопроводность оксидных слоёв [6].

Известны попытки модифицирования оксидных слоёв мелкодисперсными порошками, добавляемыми в электролит [7–10]. Однако внедрение твёрдых компонентов в микроразмерном виде из электролита в оксидный слой при МДО – сложная задача, требующая значительных изменений в технологии. С другой стороны, модифицирование электролита твёрдыми наноразмерными частицами, не растворимыми в воде, не требует значительного изменения технологии [11, 12]. Причём известные варианты модифицирования электролита связаны с внедрением в достаточно большом количестве

в оксидный слой функциональных материалов, обуславливающих то или иное изменение свойств оксидного слоя [12, 13]. При этом механизм участия наночастиц, взвешенных в электролите, в процессе формирования оксидного слоя при МДО всё ещё не достаточно понятен.

Кроме того, известно значительное влияние ионов SiO_3^{2-} [14], а также кремния в структуре силуминов [3], на процесс МДО.

В связи с этим нами была поставлена основная задача настоящей работы: оценить влияние добавок наноразмерного порошка диоксида кремния в электролит на свойства оксидного слоя, формируемого при МДО силуминов на примере широко применяемого сплава АК9ПЧ.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

Оксидные слои на основе Al_2O_3 получали в Тольяттинском государственном университете при МДО на плоских образцах силумина АК9ПЧ (ГОСТ 1583-93) размером $20 \times 50 \times 10$ мм.

Процесс проводили в водном щелочно-силикатном растворе, содержащем дистиллированную воду с добавлением щелочи *NaOH* марки ЧДА (ГОСТ 4328-77), жидкого натриевого стекла Na_2SiO_3 плотностью $\rho = 1,45 \times 10^3$ кг/м³ и с силикатным модулем $m=3$ (ГОСТ 13078-81), и двузамещённого фосфорнокислого натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4172-76).

Процесс МДО осуществлялся до достижения толщины оксидного слоя $S=110 \pm 5$ мкм. Оксидирование проводили в анодно-катодном режиме от источника питания переменного тока 50 Гц. Отношение катодного тока к анодному устанавливалось 1,1...1,15 и поддерживалось постоянным на протяжении процесса МДО. Величина анодного формовочного напряжения составляла $U_A=400...600$ В при начальной плотности тока 25 А/дм². Толщина покрытия в ходе эксперимента измерялась вихретоковым толщиномером «Константа К6» по ISO 2808, а затем уточнялась с помощью электронного растрового автоэмиссионного микроскопа Carl Zeiss Sigma 02-09.

Оксидирование проводили в чистом электролите (базовый вариант) и при добавке в электролит в количестве 5 г/л

наночастиц диоксида кремния со средней дисперсностью 120 нм марки Таркосил Т-20 (производства ООО «Бардаханов», г. Новосибирск) – модифицированный электролит.

Образцы покрытий исследовались методами рентгеноструктурного анализа, электронной и лазерной оптической микроскопии. Также исследовалась износостойкость получаемых оксидных слоёв.

Структуру и морфологию оксидных слоев исследовали на поверхности с помощью конфокального лазерного микроскопа Olympus LEXT OLS4000. Исследования проводились при ускоряющих напряжениях 20 кВ, в режиме детектирования вторичных электронов (Secondary Electrons-SE). Также оксидные слои изучались в режиме обратно рассеянных (отраженных) электронов (BSE – back scattered electrons) с помощью 4-квadrантного детектора (QBSD) обратно рассеянных электронов для улучшения визуализации фазового контраста.

Рентгеноструктурный качественный и количественный анализ оксидных слоев проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu Maxima XRD-7000 с фильтрованным CuK α излучением. Съёмку вели по точкам с шагом 0,1° и продолжительностью экспозиции 10 сек. Перекрывающиеся рентгеновские пики разделяли с помощью фирменной специализированной компьютерной программы на основе минимизации отклонения суммарного аппроксимирующего профиля от экспериментального. Идентификацию фаз производили при сопоставлении пиков рентгенограммы с картотекой ASTM и базой Shimadzu PDF2. Соотношение фаз оксида алюминия рассчитывали как отношение суммарных интегральных интенсивностей пиков, принадлежащих одной фазе, к суммарной интегральной интенсивности всех пиков.

Износостойкость и другие трибологические характеристики покрытий исследовали по схеме возвратно-поступательного движения индентора по плоскому образцу в режиме сухого трения. Исследования выполняли на универсальном трибометре Nanovea TRB 50N со стандартными инденторами типа шар (ϕ 6 мм). В первой серии испытаний инденторы были выполнены из стали SCH12 (R_z 0,02), во второй – из корунда (α -Al $_2$ O $_3$). Принципиально разный тип материалов индентора выбирался исходя из потребностей имитации противоположных ситуаций изнашивания покрытия путем изменения соотношения твёрдостей. В первом случае исследовались абразивные свойства и износостойкость оксидных слоев по отношению к стали с близкой твёрдостью; во втором – стойкость оксидных слоев к внедрению более твёрдого материала. Измерение боковой силы осуществлялось с помощью тензометрического измерителя Interface MBI-50N, глубины износа – LVDT-датчиком перемещения консоли трибометра Macro Sensors CD 375 025 006. Массовый износ измеряли с помощью аналитических весов Sartorius ED-224S.

Начальные условия трибологических исследований всех покрытий идентичны: нагрузка на индентор $Q=20$ Н; максимальная скорость скольжения 160 мм/мин; путь трения 15 мм. Испытания останавливали по достижению материала основы, что контролировалось по показаниям LVDT-датчика, когда величина глубины износа $h(t)$ достигала толщины оксидного слоя с параллельным визуальным подтверждением (появление проблеска основы). То есть путь трения в экспери-

ментах составлял разную величину, и поэтому оценочные трибологические характеристики приведены к пути трения. Оценивали следующие параметры: средний коэффициент трения μ_{cp} ; время износа оксидного слоя t_l ; отдельно для оксидного слоя и индентора массовый износ Δm и массовый износ, приведённый к пути трения и нагрузке I_p (мг/(м·Н) $\times 10^3$); суммарный линейный износ, приведённый к пути трения – линейную интенсивность изнашивания I_h [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Структура и морфология оксидных слоёв

Структуру оксидных слоев, полученных в базовом электролите и в электролите с добавкой нанопорошка SiO $_2$, изучали на поперечных шлифах с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss Sigma 02-09 (рис. 1). При добавке наноразмерного диоксида кремния в электролит заметно существенное уменьшение микротрещин и пористости, то есть повышение плотности и макрооднородности оксидного слоя.

Исследования поверхности оксидных слоёв показали изменения, как морфологии, так и количественных характеристик микрорельефа при добавке нанопорошка диоксида кремния в электролит (рис. 2). Выявлено, что при прочих равных условиях добавка наноразмерного диоксида кремния приводит к сглаживанию рельефа, а также к существенному снижению шероховатости: для оксидных слоёв, полученных в базовом электролите, $R_z=36$ мкм, а для оксидных слоёв, полученных в модифицированном электролите, $R_z=20$ мкм.

2. Фазовый состав оксидных слоёв

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что оксидные слои, полученные при модификации электролита, также отличаются по фазовому составу. Наиболее важными фазами в оксидном слое являются ромбическая α -фаза Al $_2$ O $_3$ (корунд), кубическая γ и кубическая гранецентрированная γ' -фазы Al $_2$ O $_3$, а также муллит. Считается, что ромбическая α -фаза Al $_2$ O $_3$ улучшает механические и трибологические свойства, а кубическая γ и кубическая гранецентрированная γ' -фазы Al $_2$ O $_3$, а также муллит – ухудшают [1]. Сравнение по указанным составляющим приведено в таблице 1.

Таблица 1. Результаты количественного фазового анализа исследуемых оксидных слоёв

электролит \ фаза	базовый	модифицированный
α -Al $_2$ O $_3$, %	27,5	42,5
($\gamma + \gamma'$)-Al $_2$ O $_3$, %	49,2	35,7
Муллит, %	17,2	12,9

Из представленных данных видно, что введение в электролит добавки нанодисперсного диоксида кремния SiO $_2$ существенно меняет фазовый состав формируемых оксидных слоев в сторону увеличения содержания α -Al $_2$ O $_3$ при снижении ($\gamma + \gamma'$)-Al $_2$ O $_3$ и муллита. Так, в оксидном слое, полученном в модифицированном электролите, содержание α -Al $_2$ O $_3$ возрастает относительно базового варианта в ~1,5 раза, а содержания ($\gamma + \gamma'$)-Al $_2$ O $_3$ и муллита снижается в ~1,4 раза и ~1,3 раза соответственно.

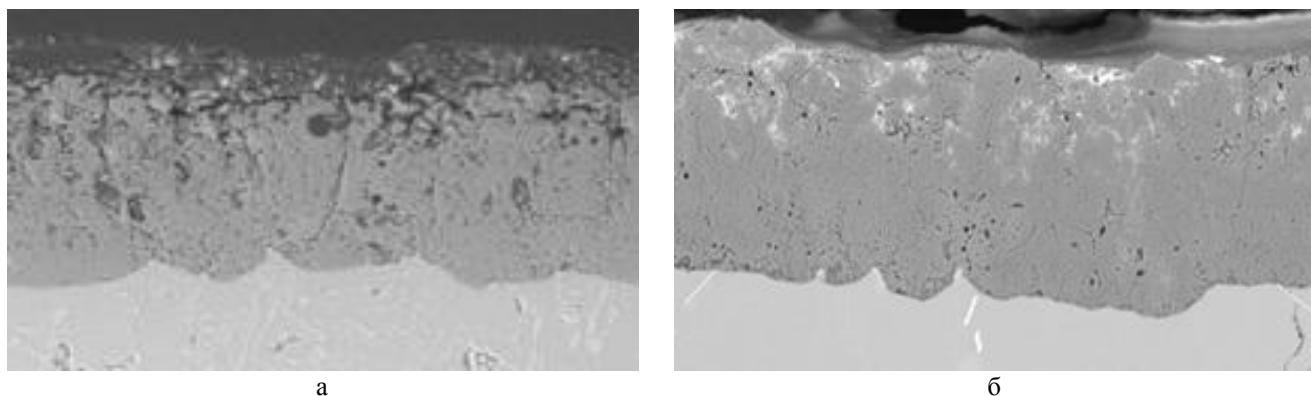


Рис. 1. SEM-фотографии (увеличение $\times 500$) поперечных шлифов оксидного слоя, полученного в базовом (а) и модифицированном (б) электролите

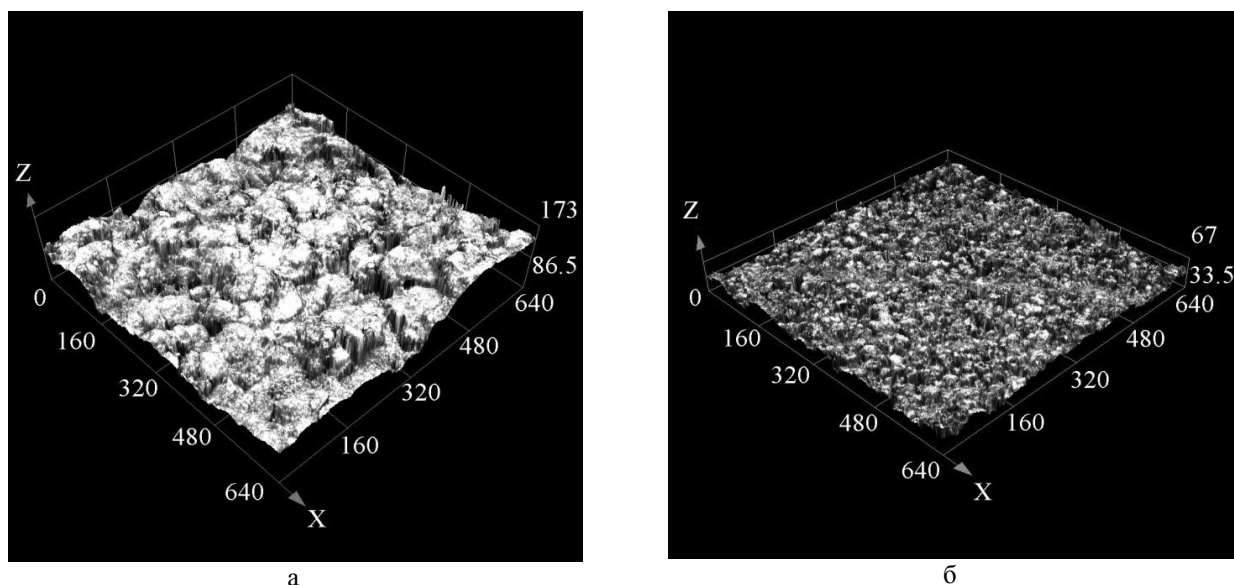


Рис. 2. Морфология поверхности оксидного слоя при увеличении $\times 400$, полученного в базовом (а) и модифицированном (б) электролите

Таблица 2. Результаты трибологических испытаний оксидных слоёв

Параметры сравнения	Пара трения (индентор/покрытие)			
	SCH12 оксидный слой, полученный в базовом электролите	SCH12 оксидный слой, полученный в модифицированном электролите	α -Al ₂ O ₃ - оксидный слой, полученный в базовом электролите	α -Al ₂ O ₃ оксидный слой, полученный в модифицированном электролите
Толщина оксидного слоя, мкм	– 110±5	– 110±5	– 110±5	– 110±5
Массовый износ Δm , мг	1,1±0,4 2,9±0,7	0,6±0,3 3,4±0,6	0 3,3±0,9	0 3,9±0,8
Коэффициент трения $\mu_{ср}$	0,104±0,084	0,119±0,069	0,132±0,108	0,127±0,121
Время износа покрытия t_f , мин	– 1,4±0,3	– 4,8±0,3	– 0,5±0,2	– 0,5±0,1
Приведённый износ I_p , мг/(м·Н)· 10^{-3}	8,6±2,7 19,3±4,6	1,24±0,43 5,73±1,35	0 55,3±14,6	0 65,2±13,4
Линейная интенсивность изнашивания I_h (10^{-5})	1,42±0,25	0,40±0,03	3,94±0,85	3,41±0,43

Примечание: Среднее и доверительный интервал вычислялись методом Стьюдента с коэффициентом достоверности 0,95.

3. Износостойкость оксидных слоёв

Результаты трибологических испытаний оксидных слоёв сведены в таблицу 2. В паре трения «МДО-слой – α -Al₂O₃» трибологические характеристики покрытий, полученных в базовом и модифицированном электролите, аналогичны. То есть модифицирование электролита наночастицами SiO₂ не привело к улучшению износостойкости по отношению к более твердому материалу.

Трибологические испытания пары трения «МДО-слой – сталь SCH12» показывают другие результаты. В паре трения «МДО-слой – сталь SCH12» после модифицирования электролита массовый износ Δm индентора уменьшился в 2 раза, а покрытия – практически не изменился. При этом время износа покрытия до основы t_b , при одинаковой исходной толщине S , значительно выросло (в 3,4 раза), следовательно, пропорционально снизился приведённый износ оксидного слоя и индентора I_p , а также линейная интенсивность изнашивания пары трения в целом I_h .

Значение коэффициента трения μ в данной паре трения также, как и в паре «МДО-слой – α -Al₂O₃», практически не изменилось после модифицирования электролита наночастицами диоксида кремния Т-20.

Следует отметить, что в обеих сериях трибологических испытаний продукты износа покрытия всегда присутствовали в дорожке трения и выступали в роли абразивных частиц. Абразивные частицы при изнашивании покрытия, полученного в модифицированном электролите, появлялись позже.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выявленное после модифицирования электролита наноразмерным порошком диоксида кремния повышение износостойкости как оксидного слоя, так и стального индентора может являться следствием нескольких факторов:

– повышение макрооднородности оксидного слоя, а именно снижение количества пор и микротрещин, что затрудняет процесс образования при трении абразивных частиц из материала оксидного слоя, интенсифицирующих абразивный износ обоих тел пары трения;

– улучшения морфологии (снижение шероховатости) поверхности слоя, что снижает интенсивность воздействия на материал индентора при трении;

– изменения фазового состава с повышением содержания в слое высокопрочной α -фазы Al₂O₃.

Изменения фазового состава, микрорельефа и износостойкости оксидных слоёв, сформированных в электролите с добавкой наночастиц диоксида кремния, свидетельствуют об изменениях в процессе оксидирования. На наш взгляд, небольшая по массе добавка в электролит нерастворимых в воде наночастиц диоксида кремния может влиять на процесс двумя путями. Во-первых, это внедрение наноразмерных частиц в поры оксидного слоя в результате массопереноса из электролита при его формировании. Во-вторых, возможно расплавление наночастиц вблизи реакционной зоны и участие диоксида кремния в процессе окисления алюминия с высвобождением кремния (алюминотермия). При этом освобождённый кремний, видимо, способен стабилизировать микродуговые разряды вследствие своей высокой проводимости в расплавленном состоянии [16].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при МДО сплава АК9ПЧ малая добавка в электролит наноразмерных частиц SiO₂ улучшает морфологию поверхности и количественные параметры шероховатости (R_z снизился с 36 до 20 мкм), приводит к снижению количества микротрещин и пористости оксидного слоя.

2. Также установлено, что в оксидном слое, полученном в модифицированном электролите, содержание α -Al₂O₃ возрастает относительно базового варианта в ~1,5 раза, а содержания $(\gamma + \gamma')$ -Al₂O₃ и муллита снижается в ~1,4 раза и ~1,3 раза соответственно.

3. Показано значительное улучшение износостойкости пары трения «оксидный слой – сталь SCH12» после модифицирования электролита. При этом для пары трения «оксидный слой – α -Al₂O₃» трибологические характеристики до и после модифицирования электролита не меняются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значительные изменения микрорельефа, структуры и фазового состава оксидного слоя при незначительной добавке наноразмерного порошка диоксида кремния в электролит представляются нетривиальными. Это позволяет с уверенностью говорить об изменениях в процессе синтеза оксидного слоя. Вопрос, с чем конкретно связаны такие изменения требует проведения отдельных исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки на проведение НИР (код проекта 887).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / Ред. Суминов И.В. В 2-х томах. Т. 2. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
2. Криштал, М.М. Влияние исходной структуры Al-Si сплавов на свойства получаемых методом микродугового оксидирования оксидных слоёв и торможение частицами кремния роста оксидного слоя [Текст] / М. М. Криштал, М.О. Рюмкин // *Материаловедение*. – 2008. – № 12. – С. 50–61.
3. Криштал, М.М. Наследственная химическая неоднородность в оксидных слоях, получаемых методом микродугового оксидирования на заэвтектических силуминах [Текст] / М.М. Криштал, М.О. Рюмкин // *МиТОМ*. – 2007. – № 3. – С. 23–27.
4. И.Н.Бородин. Порошковая гальванотехника. М.: Машиностроение, 1990. – 240 с.
5. В.Финкельбург, Г.Меккер. «Электрические дуги и термическая плазма» – Издательство иностранной литературы, Москва, 1961. – 369 с. с ил.
6. Криштал М.М. О теплопроводности оксидных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования, на силумине АК9ПЧ / М.М. Криштал [и др.] – *Вектор науки ТГУ*. – № 4 (22). – 2012. – С. 169–172.
7. Патент РФ 2367728. Способ оксидирования титанового сплава для антифрикционной наплавки / Ушков С.С., Щербинин В.Ф., Шаталов В.К., Фатиев И.С., Михайлов В.И., Козлов И.В. Грошев А.Л. (С25D11/26)

8. Патент РФ 2220233. Способ электролитического нанесения антифрикционного покрытия на алюминий и его сплавы / Болотов А.Н., Зоренко Д.А., Новиков В.В. (С25D15)
9. Патент РФ 2291233. Электролит микродугового оксидирования алюминия и его сплавов / Ферябков А.В., Кулаков К.В., Тарасов К.В., Севостьянов А.Л., Кузнецов Ю.А., Батищев А.Н. (С25D15)
10. Jin F. Improvement of surface porosity and properties of alumina films by incorporation of Fe micrograins in micro-arc oxidation / F. Jin, P.K. Chu, H. Tong, J. Zhao // *Applied Surface Science* 253 (2006) p. 863–868.
11. Wang, Y.K. Effects of additives in electrolyte on characteristics of ceramic coatings formed by microarc oxidation [Текст] / Y.K. Wang, L. Sheng, R.Z. Xiong, B.S. Li, // *Surface Engineering*. – 03/1999. – № 15 (2). – С. 109–111. DOI:10.1179/026708499101516425
12. Matykina, E. Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminum by AC plasma electrolytic oxidation [Текст] / E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 09/2008. – № 38 (10). – С. 1375–1383. DOI:10.1007/s10800-008-9575-6
13. Hanjun, Hu. The Improved Friction Properties of Bonded MoS₂ Films By MAO Treating of Al Substrates / Hu Hanjun, Zhou Hui, Zheng Yugang, Sang Rui-peng, Zhang Kaifeng, Wan Zhihua. // *Applied Mechanics and materials* – 2013 – № 275–277. – С. 1911–1914.
14. Dehnavi, V. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior / Vahid Dehnavi, Ben Li Luan, David W. Shoesmith, Xing Yang Liu, Sohrab Rohani // *Surface & Coatings Technology* – 2013 – № 226. – С. 100–107.
15. Чичинадзе, А.В. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) [Текст] / А.В. Чичинадзе, Э.М. Берлинер, Э.Д. Браун и др.; Под общей редакцией А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 2003. – 576 с.
16. Магомедов, Я.Б. Высокотемпературная проводимость кремния в твердом и жидком состояниях / Я.Б. Магомедов, Г.Г. Гаджиев // *Теплофизика высоких температур*, 2008, т.46, № 3, с. 466–468.

THE INFLUENCE OF NANO-SIZED SILICON DIOXIDE ADDITION IN ELECTROLYTE ON CHARACTERISTICS OF OXIDE LAYERS FORMED WITH MICROARC OXIDATION ON Al-Si ALLOY 361.0

© 2014

M.M. Krishtal, Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Professor of «Nanotechnology, Materials and Mechanics» department, Rector

P.V. Ivashin, Candidate of Technical Sciences, senior researcher of research division № 4

I.A. Rastegaev, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, senior researcher of research division № 2

A.V. Polunin, research assistant of research division № 4

E.D. Borgardt, junior researcher of research division № 4

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: microarc oxidation; nanoparticles; silicon dioxide; silumin; morphology of surface; wear resistance.

Annotation: The experimental analysis of structure, phase composition, morphology of surface and tribological characteristics of oxide layers formed on an aluminum-silicone alloy 361.0 with microarc oxidation was provided. The significant improvement of morphology and wear resistance of oxide layer because of small addition of nano-sized particles of silicon dioxide in the electrolyte was observed.