

УДК 669.715:621.794.61

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Д16, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Р. Р. Гринь<sup>1</sup>, Ф. Ф. Кутусова<sup>2</sup>, Н. Ю. Дударева<sup>3</sup>, И. В. Александров<sup>4</sup>, Ф. Ф. Мусин<sup>5</sup>

<sup>1</sup>s-r-r@ya.ru, <sup>2</sup>faniya.kutusova@gmail.com, <sup>3</sup>natalia\_jd@mail.ru, <sup>4</sup>iva@mail.rb.ru, <sup>5</sup>f-musin@ya.ru

ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ)

Поступила в редакцию 09.10.2013

**Аннотация.** Исследовано внутреннее строение покрытий на алюминиевом сплаве Д16, полученных методом микродугового оксидирования.

**Ключевые слова:** микродуговое оксидирование; покрытие; алюминиевый сплав; строение оксидированных слоев; морфология.

### ВВЕДЕНИЕ

Цилиндропоршневая группа является важнейшим ресурсопределяющим узлом двигателей внутреннего сгорания (ДВС) и вместе с тем она имеет свои уязвимые места: износ трущихся поверхностей и прогар поршней. Для снижения массы двигателей и повышения их удельных эффективных показателей поршни ДВС обычно изготавливаются из алюминиевых сплавов. Чрезмерно высокое термическое и коррозионное воздействие со стороны газов в камере сгорания довольно часто вызывает дефекты днища поршня в виде прогара. Соответственно, поиск путей повышения теплостойкости и способности сопротивляться высокотемпературной газовой коррозии материалов поршней ДВС является актуальной задачей современной прикладной науки. Одним из эффективных методов решения этой задачи является получение керамических

покрытий на днище поршней методом микродугового оксидирования (МДО) [1].

МДО – это электрохимический процесс, при котором на обрабатываемой поверхности под действием высоких напряжений возникают мигрирующие микродуговые разряды. В результате этого на поверхности детали формируется прочный оксидный слой. МДО является многофакторным процессом, зависящим от химического состава электролита, материала обрабатываемой детали, электрических параметров процесса, а также от продолжительности обработки. В зависимости от выбранной комбинации этих факторов могут быть получены МДО-покрытия, разные по толщине, плотности, твердости, фазовому и химическому составу [2].

Целью данного исследования явилось изучение особенностей МДО-слоев, которые формировались на алюминиевом сплаве Д16 при различных режимах.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сплава для микродугового оксидирования был выбран алюминиевый деформируемый сплав Д16. Для проведения исследований было подготовлено три образца в форме прямоугольных пластин со сторонами 6,9×21,5; 4,2×31,0; 7,2×41,0 мм. Обозначим их как образец 1, образец 2 и образец 3 соответственно. Оксидирование проводилось в щелочном электролите с добавлением жидкого стекла. Для образца 1 был использован комбинированный режим МДО с переменным составом электролита: 3 ч обработка проводилась в электролите состава

---

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка и промышленное освоение координируемых технологий высокоточного формообразования и поверхностного упрочнения ответственных деталей из Al-сплавов с повышенной конструкционной энергоэффективностью» в рамках реализации Постановления № 218 Правительства РФ от 09.04.2010 г. «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства. Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования НОЦ «Наноструктурные материалы и высокие технологии» ФГБОУ ВПО «УГАТУ».

КОН – 1,5 г/л и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 5 г/л при плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$ , а затем еще 40 мин в электролите состава КОН – 2,0 г/л и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 5 г/л при плотности тока  $10 \text{ А/дм}^2$ . При проведении МДО образцов 2 и 3 был использован электролит состава КОН – 1,0 г/л и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 2 г/л. Время оксидирования составило для образца 2 – 1,5 ч, для образца 3 – 3 ч. С поверхности образцов 1 и 2 после МДО-обработки технологический слой муллита был удален механически на абразивной бумаге.

Исследовались как внешняя поверхность покрытий, так и поперечные шлифы. Морфология поверхности полученных покрытий и поперечного среза образцов изучалась при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390. Оценка распределения химических элементов по толщине покрытия проводилась с использованием системы для энергодисперсионного микроанализа INCA, которой оснащен данный микроскоп.

Измерения микротвердости производились на микротвердомере EmcoTest DuraScan 50 (нагрузка составляла 0,05 кг, время приложения – 10 с. В качестве индентора использовалась алмазная пирамидка Виккерса). Наноиндентирование проводилось на поперечных шлифах с использованием нанотвердомера NANOVEA (нагрузка составляла 100 мН, время приложения – 10 с. В качестве индентора использовалась алмазная пирамидка Берковича).

Синхронный термический анализ выполнялся на термоанализаторе Netzsch STA 409PC с использованием тиглей из оксида алюминия. Эталонном служил пустой тигель, скорость изменения температуры составила  $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ .

Отжиг образцов с после МДО-обработки проводили в лабораторной электрической печи Nabertherm при температурах  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $495 \text{ }^\circ\text{C}$ . В обоих случаях время выдержки составило 10 ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цвет покрытия на исследуемых образцах варьируется от темно-серого к черному, что характерно для МДО-покрытий на сплаве Д16 (рис. 1).

Полученные МДО-покрытия имеют неоднородное строение по сечению (рис. 2). Это соответствует общим представлениям о формировании МДО-покрытий [1, 2]. Ближе всего к поверхности материала Д16 находится тонкий адгезионный слой. Его толщина в среднем составляет 0,93 мкм. Строение адгезионного слоя схоже со строением анодных покрытий,

что объясняется условиями его формирования, а именно: отсутствием электрического пробоя на этом этапе [1]. От покрытий, полученных анодированием, адгезионный слой отличается большей плотностью, так как в нем практически отсутствуют поры.

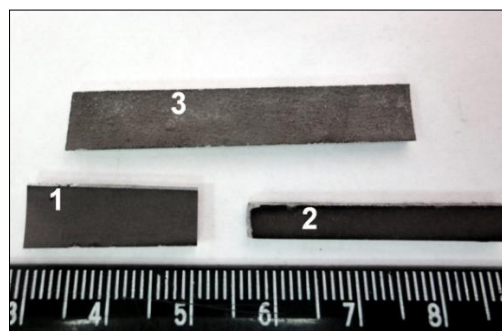


Рис. 1. Образцы с МДО-покрытием

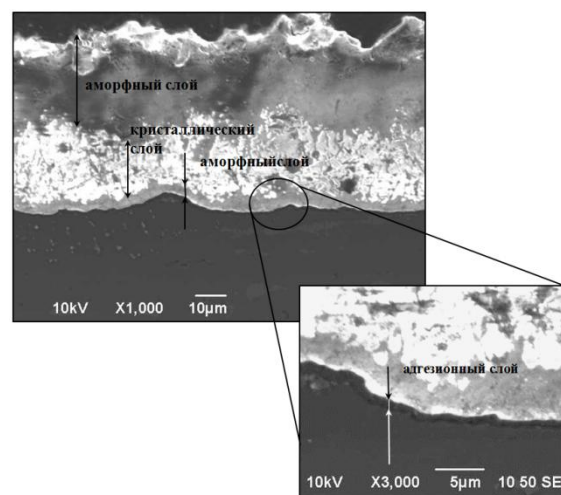


Рис. 2. Строение внутренних слоев МДО-покрытия

Следующий слой образуется в искровом режиме и имеет аморфное строение [1, 2]. Только после того как его толщина составила 4,91 мкм начался рост керамического покрытия, имеющего кристаллическое строение. Именно керамический слой обладает наибольшей твердостью и теплостойкостью и считается рабочим слоем МДО-покрытия [1, 3–5]. Толщина рабочего слоя варьируется от 20,81 мкм до 26,87 мкм в образцах 2 и 3, но в образце 2, где продолжительность МДО составила 1,5 ч, рабочий слой включает значительную долю аморфной составляющей. С увеличением времени оксидирования до 3 ч (образец 3) доля керамической фазы в рабочем слое возрастает, что говорит о том, что имело место преобразование ранее созданных аморфных оксидов в кристаллические. Особенности процесса МДО таковы, что ближе к поверхности всегда будет расположен слой,

состоящий из аморфных оксидов алюминия, оксидов кремния и соединений, образованных компонентами электролита и легирующими элементами. В нашем случае толщина такого внешнего слоя составила 24,74 мкм для образцов 2 и 3 и 36,54 мкм для образца 1. Закономерности последовательности слоев сохраняются и для образца 1, но на нем получено более толстое покрытие (96,35 мкм). При этом отношение толщины рабочего слоя к общей толщине покрытия в образце 1 равно 59,3 %, что значительно выше, чем в образцах 2 и 3. Это позволяет сделать предположение о том, что смешанный режим МДО более эффективен.

Наружная поверхность образцов с МДО-покрытием неоднородна, имеет развитый микрорельеф (рис. 3). Наблюдаются отдельные частицы и поры. Типичная морфология внешней поверхности микродугового покрытия не зависит от режима оксидирования.

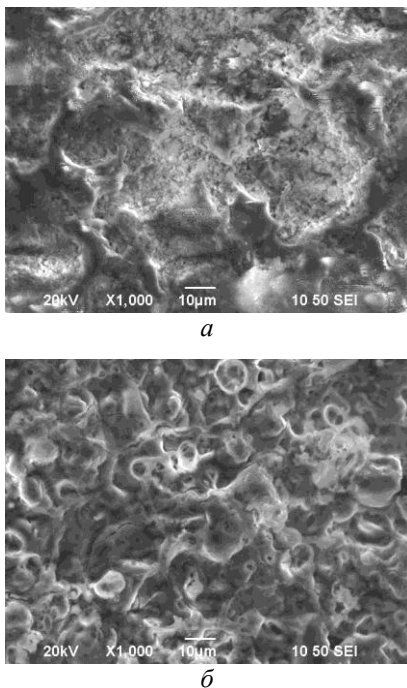


Рис. 3. Морфология поверхности МДО-покрытия: а – рабочий слой; б – технологический слой

На поперечных шлифах было установлено, что сквозная пористость характерна только для технологического слоя. Замкнутые поры встречаются по всей толщине покрытия, но пористые области преимущественно локализованы во внешнем слое. Встречаются как маленькие (0,13–0,71 мкм) пустоты, так и большие, размер которых превышает 5–6 мкм в одном из направлений. Такая развитая поверхность может обеспечить дополнительную теплоизоляцию, а это

можно считать предпосылками для увеличения высокотемпературной стойкости.

Энергодисперсионный анализ показал, что в МДО-слое происходит растворение легирующих элементов подложки и проникновение в него химических элементов электролита (табл. 1). Больше всего в МДО-слое растворяется медь: ее содержание падает от 4,4 % в материале основы до 1,08 % в рабочем слое МДО-покрытий. Внешний слой обогащен калием из электролита (его концентрация повышается до 2,71 %). Средняя концентрация кремния в МДО-слое составляет 14 %, что на 13,5 % превышает концентрацию кремния в сплаве Д16. Это можно объяснить тем, что кремниевая кислота (жидкое стекло)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , входящая в состав электролита, разлагается на воду и диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ , который, вступая в реакцию с оксидом алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на электроде, может образовывать силлиманит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$  и муллит  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2 \text{SiO}_2$  [4].

Таблица 1  
Распределение легирующих элементов в покрытии

Расстояние от поверхности Д16, мкм	Содержание легирующего элемента, масс. %			
	Mg	Si	K	Cu
0	1,50	0,50	0,00	4,40
1,0	0,35	14,19	0,62	2,75
10,5	0,60	13,82	0,19	1,08
21,0	1,03	14,20	1,20	1,55
31,5	1,57	15,96	0,30	1,42
41,0	1,01	12,30	0,32	1,18
48,5	0,51	13,54	2,71	1,90

Средние значения микротвердости МДО-покрытий, полученных на сплаве Д16, практически не отличаются. Значения микротвердости в рабочем слое микродуговых покрытий равны или более 1000 Нв. Среднее значение составило 1030 Нв. Микротвердость сплава Д16 равна 129,5 Нв.

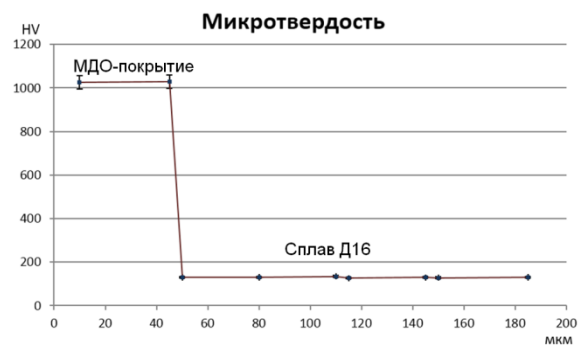


Рис. 4. Результаты измерения микротвердости

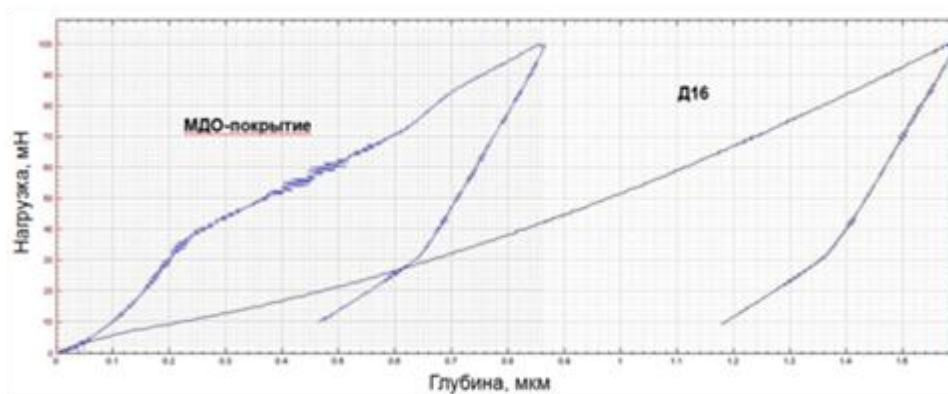


Рис. 5. Типичные кривые нагрузка–глубина внедрения для МДО-покрытия и сплава Д16

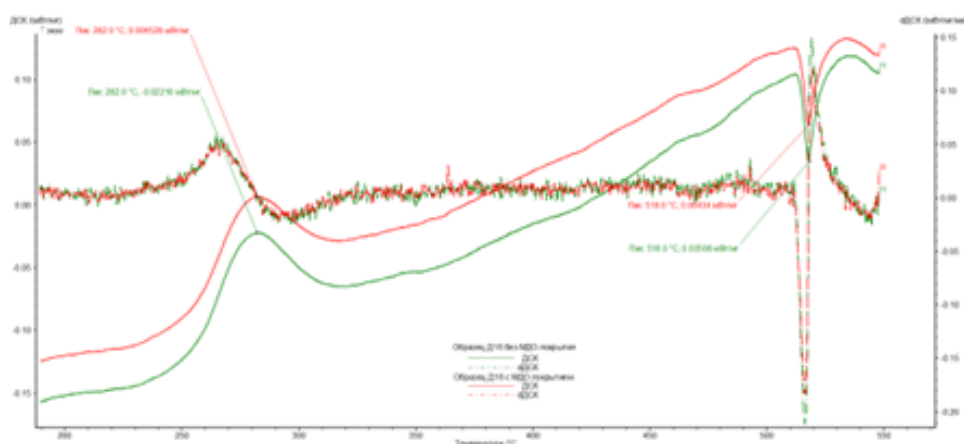


Рис. 6. Результаты термического анализа

Результаты наноиндентирования представлены на рис. 5. Кривые нагружения как для МДО-слоя, так и для сплава Д16, нелинейны, кривые разгрузки в обоих случаях содержат два линейных участка. В момент, когда нагрузка достигает пика – 100 мН (10,2 г), максимальная глубина внедрения индентора в МДО-покрытие составляет 0,86 мкм, что значительно меньше, чем в сплав Д16 – 1,59 мкм. После разгрузки МДО-покрытие упруго восстанавливается на 47,0 %, для Д16 этот показатель оказался равным – 26,8 %.

На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для образца с покрытием и без него можно отметить два тепловых пика (рис. 6). Так как рекристаллизация, связанная с перераспределением дислокаций и релаксацией напряжений, сопровождается выделением тепла, то первый экзотермический пик, приходящийся на 282° С, можно связать с протеканием этих процессов. Эндотермический эффект, наблюдаемый в диапазоне температур 516,5–519,6° С на обеих кривых, объясняется плавлением сплава Д16. Пик этой реакции приходится

на 518° С. Если наличие МДО-покрытия не сказалось на положении первого и второго пиков на кривой ДСК и температурном диапазоне плавления, то в случае рекристаллизации наблюдается смещение точек начала и конца процесса относительно их положения для Д16. Интервал температур рекристаллизации в образце с МДО-покрытием 265,5–292,1° С, а в Д16 264,8–296,9° С.

Также можно отметить, что кривая ДСК для образца с покрытием смещена относительно кривой ДСК для образца сплава Д16 в сторону экзотермических эффектов на приблизительно одинаковое расстояние на всей протяженности. Следует учитывать, что при этом ощутимый вклад могут вносить шумы, связанные с несимметричностью температурного поля печи. Из-за этого профиль кривых ДСК для различных опытов может заметно отличаться, особенно это сказывается на форме тепловых пиков, но на их положение этот фактор не влияет.

Нагрев с последующей выдержкой в течение 10 ч образцов сплава Д16 с МДО-покрытиями до рабочих температур поршня ДВС – 350° С и



до максимальных рабочих температур сплава Д16 – 495° С не привел к появлению дефектов в виде отслоений и трещин. При этом значения микротвердости МДО-слоев остались на том же уровне.

### ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что увеличение продолжительности процесса МДО необязательно ведет к росту толщины покрытия, но при этом могут происходить процессы преобразования внутреннего строения покрытия. Более существенное влияние на толщину МДО-слоя оказывает режим процесса, так как МДО покрытие образца 1 (смешанный режим) намного толще (106,93 мкм), чем покрытие на образцах 2 и 3, толщина которых составляет 58,31 мкм и 62,41 мкм соответственно. Анализируя распределение химических элементов, можно сказать, что по мере продвижения от поверхности подложки Д16 наблюдается растворение легирующих элементов из сплава и обогащение слоев покрытия калием и соединениями на основе кремния.

Измерение микротвердости покрытий показало, что она не зависит от режимов МДО, по крайней мере, от использованных в данном исследовании, и составляет 1030 НВ. Микротвердость сплава Д16 равна 129,5 НВ. Таким образом, микротвердость МДО-слоев в 7,9 раза превышает микротвердость материала подложки из сплава Д16.

Методом наноиндентирования было выявлено, что при деформации МДО покрытия доля упругой компоненты выше, чем у сплава Д16.

Пики, зафиксированные на кривых ДСК идентичны, что свидетельствует о том, что этим методом не удалось зафиксировать превращения, связанные с МДО покрытием, но можно говорить о том, что наличие МДО может влиять на температурный диапазон протекания рекристаллизационных процессов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кристал М. М., Ивашин П. В., Павлов Д. А., Полунин А. В. О первичной оценке воздействия температурных перепадов на механические свойства защитного оксидного слоя, полученного микродуговым оксидированием, на сплаве АК9 // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2011. № 5 (29). С. 138–141.
2. Лелевкин В. М., Токарев А. В., Черткова А. А. Композиционное покрытие на алюминии // Вестник КРСУ. 2012. Т. 12, № 5. С. 166–169.
3. Wenbin Xue, Chao Wang, Ruyi Chen, Zhiwei Deng. Structure and properties characterization of ceramic coatings

produced on Ti–6Al–4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution // Materials Letters 52. 2002. P. 435–441.

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

5. Физико-механические характеристики и износостойкость покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования / В. Н. Малышев, С. И. Булычев, Г. А. Марков, В. А. Федоров, А. А. Петросянц, В. В. Кудинов, М. Х. Шорщоров // Физика и химия обработки металлов. 1985. № 1. С. 82–87.

### ОБ АВТОРАХ

**ГРИНЬ Регина Равиловна**, инж. НОЦ «Наноструктурные материалы и высокие технологии» УГАТУ. М-р техн. и технол. (УрФУ, 2012). Иссл. в обл. линейной сварки трением.

**КУТУСОВА Фания Файзулловна**, магистрант каф. МиФМ. Б-р техн. и технол. (УГАТУ, 2012). Иссл. в обл. МДО-покрытий на алюминиевых сплавах.

**ДУДАРЕВА Наталья Юрьевна**, доц. каф. ДВС. Дипл. инж. по технол. машиностр. (УГАТУ, 1994). Канд. техн. наук по тепл. двигателям (там же, 1999). Иссл. в обл. износостойких покрытий деталей двигателей.

**АЛЕКСАНДРОВ Игорь Васильевич**, проф., зав. каф. физики. гл. науч. сотр. НИЧ. Дипл. физик (БГУ, 1976). Д-р физ.-мат. наук по физике твердого тела (ИФМ УрНЦ РАН, 1997). Иссл. в обл. физики прочности и пластичности материалов.

**МУСИН Фаниль Фанусович**, доц. каф. МиФМ, ст. науч. сотр. Дипл. инж.-мех. по машинам и технол. обработки металлов давлением (УАИ, 1988). Канд. физ.-мат. наук (ИПСМ РАН, 1994). Иссл. в обл. материаловедения алюминиевых, титановых сплавов и сталей.

### METADATA

**Title:** Study of coatings on aluminum alloy D16, obtained by microarc oxidation.

**Authors:** R. R. Grin, F. F. Kutusova, N. Yu. Dudareva, I. V. Alexandrov, and F. Musin.

**Affiliation:** Ufa State Aviation Technical University (UGATU), Russia.

**Email:** s-r-r@ya.ru.

**Language:** Russian.

**Source:** Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa State Aviation Technical University), vol. 17, no. 8 (61), pp. 134-139, 2013. ISSN 2225-2789 (Online), ISSN 1992-6502 (Print).

**Abstract:** The internal structure of coatings on aluminum alloy D16 obtained by micro-arc oxidation was investigated.

**Key words:** microarc oxidation; coating; aluminum; structure of oxidized layers; morphology.

### References (English transliteration):

1. M. M. Krishtal, P. V. Ivashin, D. A. Pavlov, and A. V. Polunin, "O pervichnoy otsenke vozdeystviya temperaturnykh perepadov na mekhanicheskie svoystva zaschitnogo oksidnogo sloya, poluchennogo mikro-dugovym oksidirovaniem, na splave AK9," *Vestnik SGAU* (scientific journal of Leading and National Research Samara State Aerospace University), no 5 (29), pp. 138-141, 2011.
2. V. M. Lelevkin, A. V. Tokarev, and A. A. Chertkova, "Kompozitsionnoe pokryitie na alyuminiy," *Vestnik KRSU*

- (scientific journal of Kyrgyz-Russian Slavic University), vol. 12, no. 5, pp. 166-169, 2012.
3. Wenbin Xue, Chao Wang, Ruyi Chen, Zhiwei Deng, "Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution," *Materials Letters*, vol. 52, pp. 435-441, 2002.
  4. I. V. Suminov, *et al.*, *Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverhnosti metallov i splavov*. Moscow: Tehnosfera, 2011.
  5. V. N. Malyishev, S. I. Bulyichev, G. A. Markov, V. A. Fedorov, A. A. Petrosyants, V. V. Kudinov, and M. H. Shorschorov, "Fiziko-mehaniicheskie harakteristiki i iznosostoykost pokrytivy, nanesennyih metodom mikro-dugovogo oksidirovaniya," *Fizika i himiya obrabotki metallov*, no. 1, pp. 82-87, 1985.

**About authors:**

**GRIN, Regina R.**, engineer, Research and Education Center "Nanostructured materials and high technology". Master of Technics & Technology (Ural Federal University, 2012).

**KUTUSOVA, Faniya F.**, undergraduate, Dept. of Materials Science and Physics of Metals. Bachelor of Technics & Technology (USATU, 2012).

**DUDAREVA, Natalya Yu.**, docent, Department of Internal Combustion Engines. Dipl. engineer (USATU, 1994). Cand. of Tech. Sci. (USATU, 1999).

**ALEXANDROV, Igor V.**, Prof., Head of the Dept of Physics. Dr. of Sci. (Inst. of Phys. of Metals, Ekaterinburg, 1997).

**MUSIN, Fanil F.**, docent Cand. of Physic and Mathematics Sci. (IMSP RAS, 1994).