

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТЮМЕНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт промышленных технологий и инжиниринга
Кафедра «Материаловедение и технология конструкционных материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой МТКМ
_____ Ковенский И.М.
« ____ » _____ 20 ____ г.

**ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНОГО СЛОЯ
НА СТАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКЕ**

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
к бакалаврской работе
БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.00.ПЗ

НОРМОКОНТРОЛЕР:
доцент, к.т.н.
_____ Венедиктов Н.Л.

РУКОВОДИТЕЛЬ:
профессор, д.т.н.
_____ Коленчин Н.Ф.

РАЗРАБОТЧИК:
Обучающийся группы МТМ(ТЭК)бп-16
_____ Калинин А.Е.

Бакалаврская работа
защищена с оценкой _____
Секретарь ГЭК _____ Плеханов В.И.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТЮМЕНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт промышленных технологий и инжиниринга
Кафедра «Материаловедение и технология конструкционных материалов»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой МТКМ
И.М. Ковенский
«23» марта 2020 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу (ВКР)
(бакалаврскую работу)

Ф.И.О. обучающегося:

Калинин Андрей Евгеньевич

Ф.И.О. руководителя ВКР:

Коленчин Николай Филиппович

Тема ВКР:

Формирование оксидного слоя на стальной подложке

утверждена приказом по институту промышленных технологий и инжиниринга от «23» марта 2020 г. № 03-3030/26-а.

Срок предоставления завершённой ВКР на кафедру «29» июня 2020 г.

Исходные данные к ВКР:

1. Образец размерами 30×25 мм, толщиной 2,5 мм из стали 40 ГОСТ 1050-2013

2.

3.

Содержание пояснительной записки

| Наименование главы, раздела | Кол-во листов презентации | % от объема ВКР | Дата выполнения |
|-----------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|
| 1 Обзорный раздел | 3 | 60 | 01.04 |
| 2 Методические раздел | 2 | 20 | 02.05 |
| 3 Исследовательский раздел | 6 | 20 | 03.06 |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Всего листов презентации ВКР 11

Дата выдачи задания

«23» марта 2020 г.

(подпись руководителя)

Задание принял к исполнению

«23» марта 2020 г.

(подпись обучающегося)

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа бакалавра 46 страниц, 20 рисунков, 5 таблиц, 18 источника.

Ключевые слова: конструкционные углеродистые стали, жидкостное алитирование, анодное оксидирование, ТА-покрытия, МДО-покрытия, ЭИЛ.

Объектом исследования является образец размерами 30×25 мм, толщиной 2,5 мм из стали 40 ГОСТ 1050-2013

Цель работы – разработка технологии формирования оксидного слоя на стальной подложке.

Задачи:

1 Провести обзор имеющихся технологий получения оксидных слоев на сталях и основные аспекты его формирования.

2 Разработать оптимальный технологический процесс получения оксида на стальной подложке

3 Получить на стальном образце оксидный слой

4 Провести металлографический анализ, механические и технологические свойства. Сделать выводы по данной работе.

Проведен анализ имеющихся технология и рассмотрен механизм возникновения оксидных пленок алюминия. В результате исследования был выращен оксидный слой алюминия на стальной подложке, определены механические и технологические свойства. По полученным результатам был сделан вывод, что данные покрытия на подложках из углеродистых сталей рекомендуется использовать в узлах трения особо агрессивных сред, таких как детали установок химической и нефтяной промышленности, камеры сгорания, взамен высоколегированным нержавеющей сталям.

| | | | | | | | |
|-----------|------|------------------------|---------|------|--|------|--------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.00.ПЗ</i> | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | | |
| Разраб. | | <i>Калинин А.Е.</i> | | | Лит. | Лист | Листов |
| Провер. | | <i>Коленчин Н.Ф.</i> | | | | 1 | 1 |
| Реценз. | | | | | <i>РЕФЕРАТ</i> | | |
| Н. Контр. | | <i>Венедиктов Н.Л.</i> | | | <i>ТИУ ИПТИ МТМ(ТЭК)δп-16-1</i> | | |
| Утверд. | | <i>Ковенский И.М.</i> | | | | | |

ABSTRACT

Final qualification work of the bachelor 46 pages, 20 figures, 5 tables, 18 references.

Keywords: structural carbonaceous steels, liquid alitating, anode oxidation, TA-coatings, MDO-coatings, Electrospark Alitration.

The object of study is a sample with dimensions of 30×25 mm, a thickness of 2.5 mm from steel 40 GOST 1050-2013.

The purpose of the work is to develop a technology for forming an oxide layer on a steel substrate.

Tasks:

1 To review the available technologies for producing oxide layers on steels and the main aspects of its formation.

2 To develop an optimal technological process for producing oxide on a steel substrate

3 Obtain an oxide layer on a steel sample

4 Carry out a metallographic analysis, mechanical and technological properties. Draw conclusions on this work.

An analysis of the available technology is carried out and the mechanism of the appearance of oxide films of aluminum is considered. As a result of the study, an aluminum oxide layer was grown on a steel substrate, and mechanical and technological properties were determined. Based on the results, it was concluded that these coatings on carbon steel substrates are recommended to be used in friction units of particularly aggressive environments, such as parts of chemical and oil industry installations, combustion chambers, instead of high alloy stainless steels.

| | | | | | | | |
|-----------|------|------------------------|---------|------|--|------|--------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.00.ПЗ</i> | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | | |
| Разраб. | | <i>Калинин А.Е.</i> | | | Лит. | Лист | Листов |
| Провер. | | <i>Коленчин Н.Ф.</i> | | | | 1 | 1 |
| Реценз. | | | | | <i>АВСТРАКТ</i> | | |
| Н. Контр. | | <i>Венедиктов Н.Л.</i> | | | <i>ТИУ ИПТИ МТМ(ТЭК)δп-16-1</i> | | |
| Утверд. | | <i>Ковенский И.М.</i> | | | | | |

СОДЕРЖАНИЕ

| | | |
|-------|--|--------|
| | ВВЕДЕНИЕ | стр. 7 |
| 1 | ОБЗОРНЫЙ РАЗДЕЛ | 9 |
| 1.1 | Обзор и оценка существующих методов повышения физик-механических свойств | 9 |
| 1.2 | Распространенные способы алитирования | 12 |
| 1.3 | Электроискровое легирование (ЭИЛ) | 18 |
| 1.4 | Представления о механизме формирования анодного оксида | 19 |
| 1.5 | Вариативность токопроводящих сред | 26 |
| 2 | МЕТОДИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ | 30 |
| 2.1 | Методика проведения ЭИЛ | 30 |
| 2.2 | Химикаты и подготовка проведения МДО | 32 |
| 2.3 | Методика исследования экспериментальных образцов | 33 |
| 2.3.1 | Методика проведения рентгеноструктурного анализа | 33 |
| 2.3.2 | Методика приготовления шлифов | 33 |
| 2.3.3 | Методика исследования микроструктуры | 34 |
| 2.3.4 | Методика измерения микротвердости | 34 |
| 2.4 | Методика проведения трибологических испытаний | 35 |
| 3 | ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ РАЗДЕЛ | 37 |
| 3.1 | Сведения об исследуемом объекте | 37 |
| 3.2 | Сведения о покрытии после ЭИЛ | 37 |
| 3.3 | Металлографический анализ после МДО | 40 |
| 3.4 | Анализ химического состава | 40 |
| 3.5 | Рентгеноструктурный анализ | 41 |
| 3.6 | Определение механических свойства | 43 |
| | ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 44 |
| | СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 46 |

| | | | | | | | | |
|-----------|------|------------------------|---------|------|---|---------------------------------|------|--------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.0.ПЗ</i> | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | | | |
| Разраб. | | <i>Калинин А.Е.</i> | | | <i>СОДЕРЖАНИЕ</i> | Лит. | Лист | Листов |
| Провер. | | <i>Коленчин Н.Ф.</i> | | | | | 1 | 1 |
| Реценз. | | | | | | | | |
| Н. Контр. | | <i>Венедиктов Н.Л.</i> | | | | <i>ТИУ ИПТИ МТМ(ТЭК)δп-16-1</i> | | |
| Утверд. | | <i>Ковенский И.М.</i> | | | | | | |

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей выпускной квалификационной работе применяют следующие сокращения с соответствующими обозначениями:

МДО – микродуговое оксидирование;

ТА – твердое анодирование;

ЭИЛ – электроискровое легирование;

ХЧ – химически чистый;

ЧДА – чистый для анализа.

| | | | | | | | | | | |
|-----------|------|------------------------|---------|------|--|--|--|---------------------------------|------|--------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.00.ПЗ</i> | | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | <i>ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</i> | | | | | |
| Разраб. | | <i>Калинин А.Е.</i> | | | | | | Лит. | Лист | Листов |
| Провер. | | <i>Коленчин Н.Ф.</i> | | | | | | | 1 | 1 |
| Реценз. | | | | | | | | <i>ТИУ ИПТИ МТМ(ТЭК)δп-16-1</i> | | |
| Н. Контр. | | <i>Венедиктов Н.Л.</i> | | | | | | | | |
| Утверд. | | <i>Ковенский И.М.</i> | | | | | | | | |

ВВЕДЕНИЕ

В производстве необходимо повышать износостойкость материалов, для долговечности и работоспособности деталей. Поэтому необходимо правильно выбрать материал и технологию поверхностного упрочнения для него. С этим прекрасно справляется алюминий.

В природе алюминий считается самым распространенным металлом в земной коре и стоит на третьем месте среди других элементов (после кислорода и кремния). Поэтому проблема нехватки сырья будет не актуальна. Алюминий считается легким металлом, и из-за этого его часто используют как конструкционный материал в космической промышленности-, авиа- и судостроении. Он обладает высокой электропроводностью: его часто используют в электротехнике для изготовления проводов, их экранирования и даже в микроэлектронике при изготовлении проводников в чипах. Также алюминий обладает высокой теплопроводностью. Используется в отопительном оборудовании. Алюминиевые радиаторы имеют ряд преимуществ перед чугунными батареями. Высокая теплопроводность алюминия обеспечивает быстрое нагревание радиатора. Высокая теплоотдача позволяет быстро нагреть помещение. Или используется в корпусах ноутбуков для отвода тепла от быстро нагревающихся составляющих.

При воздействии кислорода на алюминии образуется защитная пленка, за счет которой алюминиевые изделия работают устойчиво в условиях атмосферы. Материалы из алюминия приобрели популярность, из-за искусственного выращенного оксидного слоя алюминия. Сплав на основе алюминия с оксидным поверхностным насыщением является отличной альтернативой изделий из стали или чугуна.

| | | | | | | | | |
|-----------|------|------------------------|---------|------|--|---------------------------------|------|--------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.00.ПЗ</i> | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | | | |
| Разраб. | | <i>Калинин А.Е.</i> | | | ВВЕДЕНИЕ | Лит. | Лист | Листов |
| Провер. | | <i>Коленчин Н.Ф.</i> | | | | | 1 | 2 |
| Реценз. | | | | | | <i>ТИУ ИПТИ МТМ(ТЭК)дп-16-1</i> | | |
| Н. Контр. | | <i>Венедиктов Н.Л.</i> | | | | | | |
| Утверд. | | <i>Ковенский И.М.</i> | | | | | | |

В первые удалось вырастить толстый слой оксида алюминия русским ученым в 1877 году профессором Казанского университета Н.П. Слугиновым. В итоге электролиза в слабом растворе серной кислоты на поверхности металла сформирована поверхность, толщина которой была значительно больше естественной защитной пленки. В настоящее время разработано большое количество способов формирования оксидного слоя на поверхности алюминиевых сплавов толщиной 250-300 мкм, что позволяет значительно расширить диапазон практического использования этого материала. В основе оксидообразования лежит электрохимический процесс в различных средах, обеспечивающих ионную проводимость основного строительного материала: кислорода и ионов металла. Это позволило повысить износостойкость, твердость, коррозионную стойкость, электроизоляционную стойкость в машиностроении. Возможность заменить инструментальные стали и упростить технологический процесс производства режущего инструмента. Так как оксидный слой обладает высокой энергией адгезии, имеет высокую твердость, и работает при высоких интервалах температур.

Цель работы – разработка технологии формирования оксидного слоя на стальной подложке.

Задачи:

- 1 Провести обзор имеющихся технологий получения оксидных слоев на сталях и основные аспекты его формирования.
- 2 Разработать оптимальный технологический процесс получения оксида на стальной подложке
- 3 Получить на стальном образце оксидный слой
- 4 Провести металлографический анализ, механические и технологические свойства. Сделать выводы по данной работе.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.00.ПЗ</i> | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 2 |

1 ОБЗОРНЫЙ РАЗДЕЛ

1.1 Обзор и оценка существующих методов повышения физико-механических свойств

Развитие технологий в современном обществе подразумевает экономию ресурсов и повышение надежности, и качество продукции. Алюминий является на планете одним из самых распространенных металлов и самым популярным цветным металлом, из которого изготавливают продукцию. В современных реалиях алюминий один из перспективных материалов будущего.

Он легко обрабатывается, имеет низкий удельный вес, но на работу трения обладает низкими износостойкими качествами. Содержание алюминия 99% называют техническим алюминием, и подразделяется на литейный и деформируемый алюминий. Для лучшего литья в алюминий добавляется кремний, а деформируемый алюминий легируется марганцем, медью, цинком и магнием. Литье в современном машиностроение имеет огромную роль, и многие сложные по форме изделия и разных габаритов отливаются из алюминия. Технология имеет высокую точность и после отливки применяется без припусков на механическую обработку. По плотности литейный алюминий приближен к деформируемому алюминию, достигнутый кристаллизацией под давлением и других модифицированных технологий литья.

С помощью горячей и холодной обработки давлением получают плоские и круглые слитки из деформируемых сплавов. Их структура имеет твердый раствор на основе алюминия, а объемная доля хрупкости сравнительно мала, что обеспечивает необходимую пластичность.

| | | | | | | | | |
|-----------|------|------------------------|---------|------|--|---------------------------------|------|--------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | | | |
| Разраб. | | <i>Калинин А.Е.</i> | | | <i>ОБЗОРНЫЙ РАЗДЕЛ</i> | Лит. | Лист | Листов |
| Провер. | | <i>Коленчин Н.Ф.</i> | | | | | 1 | 21 |
| Реценз. | | | | | | <i>ТИУ ИПТИ МТМ(ТЭК)δп-16-1</i> | | |
| Н. Контр. | | <i>Венедиктов Н.Л.</i> | | | | | | |
| Утверд. | | <i>Ковенский И.М.</i> | | | | | | |

Основную роль в машиностроении играет состояние поверхностного слоя, а у алюминия всегда присутствует на поверхности оксидный слой Al_2O_3 . Это соединение обладает высокими коррозионными свойствами по отношению к многим химическим реагентам и расплавам. И одна из модификаций оксида алюминия Al_2O_3 (корунд) обладает высокой твердостью по шкале Мооса – 9. В естественных условиях толщина оксидного слоя достигает всего 0,01 мкм, но существует способы для роста этой оксидной пленки, что позволяет использовать алюминий как износостойкий материал.

На данный момент самые распространенные методы нанесения покрытий на сплавы являются: гальванические, газофазные из металлоорганических соединений, детонационные и др.

Самым популярным методом являются гальванический. Преимущество данного метода является простота насыщения поверхности, большой диапазон произведенных покрытий, автоматизация.

В промышленности часто детали работают при тяжелых условиях эксплуатации: динамических и циклических нагрузках в условиях износа, в интервале высоких температур. Это требует использование более совершенных технологичных процессов, для обеспечения деталям требуемых свойств.

Анодирование металла — это процесс, обусловленный наращиванием оксидной пленки с помощью анодного окислителя. Данный метод проводится почти для любых металлов. Один из популярных видов анодирования является электрохимическое анодирование. Он из себя представляет процесс, при котором получают на поверхности металла оксидные покрытия в водном или не водном электролите.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 2 |

При выделении кислорода на алюминии образуется оксидная пленка, которая не работает в соответствии механизма электрохимического анодирования. В итоге полученные пленки имеют различные назначения, начиная от декоративных целей, заканчивая диэлектриками в конденсаторах. Самый распространенный процесс анодирования для алюминиевых сплавов сернокислотный, где анод из алюминия и катод из свинца погружаются в охлажденную ванну с электролитом сернистой кислотой. Этот процесс протекает под заданными режимами, при плотности тока от 10 до 50 мА / см² (U=50-100В).

Один из важных факторов является температура электролита, которая должна составлять от минус 25 до плюс 25 °С. Выше заданных интервалов пленка становится крайне тонкой и рыхлой, а ниже интервала получаются толстые и плотные оксидные покрытия. После этого метода необходимо применять другие методы обработки, одним из них — это обработка паром в течение длительного времени, либо кипятком, из-за того, что покрытия при анодном методе имеют высокую пористость. Детали, которые обрабатывались так, имеют отличные диэлектрические свойства до 100 В.

Из всех рассмотренных методов самыми распространенными является МДО и твердое (холодное) анодирование, которые применяют в независимости каких-либо конструкционных особенностей с обеспечением механических и физических свойств формируемого слоя.

При МДО твердость покрытия выше, чем при твердом анодировании. Но с точки зрения экономичности электроэнергии и необходимости обработки поверхности для устранения муллитного слоя, метод становится дорогим за счет большого потребления энергии по сравнению с твёрдым анодированием. Повышенная твердость не всегда целесообразна для деталей в изделии.

Твердое анодирование чаще всего выполняется в водных растворах кислот и солей.

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|--|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | | 3 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | | | | | |

При выборе электролита учитывается химический состав сплава алюминия. Водный раствор на основе серной кислоты является наиболее универсальным. Главная особенность этого процесса заключается в наращивании оксида из основного материала при травлении электролита [1]. Образование оксида происходит на постоянном токе, так и на переменном.

Одним из популярных электрических режимов образования оксидных пленок является режим падающей мощности и гальваностатический. При режим падающей мощности устанавливается начальная плотность тока, дальше допускается произвольное изменение параметров силы тока и напряжения. При оксидировании в гальваностатическом режиме плотность тока постоянна, в течение всего процесса оксидирования. В этих случаях нагрев электролита и анода проходит с меньшим выделением теплоты из электролита.

1.2 Распространенные способы алитирования

Покрытие железа слоем алюминия называется алитированием. Создается между железом и алюминием металлическая связь [2]. Поверхностное насыщение материала алюминием во время алитирования придает сопротивление атмосферной коррозии, окислительности, и других эксплуатационных свойств [3].

Наиболее часто подвергают алитированию низкоуглеродистые стали, иногда подвергаются чугуны и среднеуглеродистые стали. Чаще всего подвержены алитированию окислительные и жаропрочные стали и сплавы, и разные металлы (молибден, ниобий, титан и другие) для поднятия жаростойкости.

В промышленности алитирование является популярным методом для улучшения.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 4 |

Первыми кто разработал технологию алитирования в порошкообразных смесях были Агеев Н.В., Минкевич А.Н. и Вер О.И. в 1927-1930гг. Перед алитированием сначала поверхность очищается от окалины и грязи, дальше изделие упаковывают в воздухонепроницаемые барабаны, цементационные ящики, реторы и покрывают алитирующей смесью. В состав смеси входят порошок или пудры алюминия. Молотая глина или окись алюминия входит для предотвращения спекания, а хлористый алюминий и хлористый аммоний входит для защиты алюминия и изделий.

На рисунке 1 показана установка алитирования в порошкообразных смесях. Алитирование проводится в интервале температур (900-1080°C). В зависимости от состава смеси и температуры длительность обработки составляет от 4 до 30 часов, с толщиной слоя от 0,03 до 1,5мм. Так как поверхностный слой крайне хрупок, из-за повышенного содержания алюминия (36-65%), для предотвращения хрупкости проводится высокотемпературный отжиг (815-1000°C). После отжига происходит увеличение толщины слоя, а содержание алюминия падает на поверхности до 20-30%.

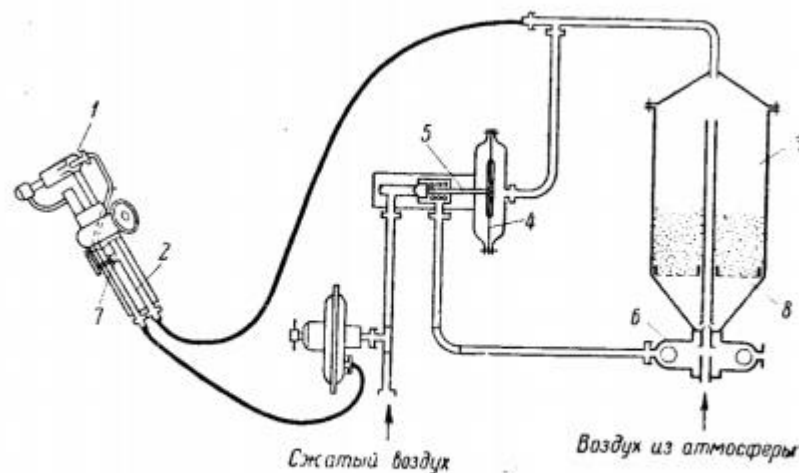


Рисунок 1 – Алитирование в порошкообразных смесях

| | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | 5 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ | | | | |

На рисунке 2 показана установка Алитирование напылением. В алитированном напылении расплавленный алюминий или сплав алюминия наносится на заранее очищенную поверхность, с помощью распыления струей сжатого воздуха под давлением 2-4 атм. Распыление происходит за счет электрических, газовых или высокочастотных металлизаторов. При распылении алюминий сталкивается с холодной поверхностью металла и быстро отдает тепло и затвердевает, и между сталью и покрытием происходит простое механическое сцепление.

Для увеличения силы сцепления нужно повысить степень шероховатости поверхности, требуется делать накатку резьбы, обрабатывать поверхность металлической крошкой и т. п. Из-за отсутствия сцепления отдельных слоев и частичек алюминия, вызванное наличием адсорбированных и окисных пленок, напыленный слой получается пористым (до 20 микропор на 1 мм²).

Для улучшения сцепления необходимо проводить длительный отжиг в интервале температур 950-1200°C.

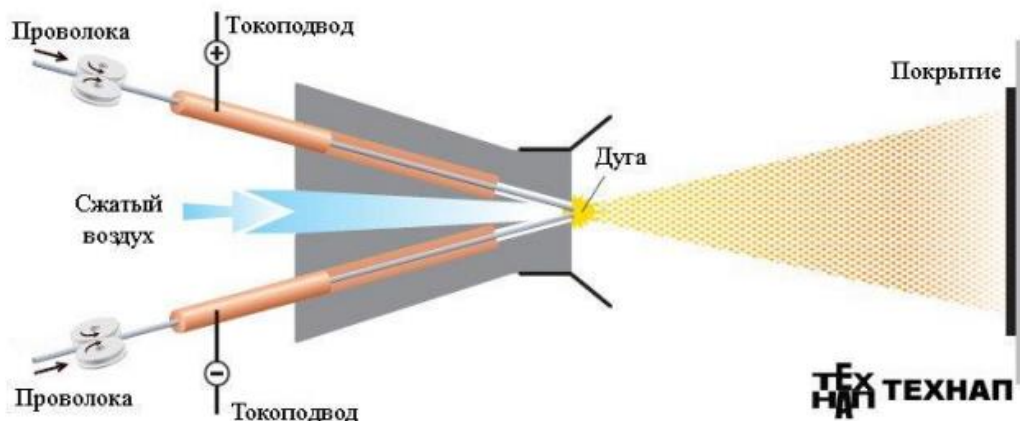


Рисунок 2 - Алитирования напылением

Алитирование в вакууме происходит, когда электродная пушка повышает температуру алюминия до 1400°C в вакуумной камере под

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|------|
| | | | | | | Лист |
| | | | | | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ | 6 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | |

давлением, и тем самым пары алюминия осаждаются на более холодной поверхности изделия.

Толщина покрытия достигает 0,08-2,5 мм. Такое покрытие получается равномерным и отсутствуют железоалюминиевые промежуточные слои и поры.

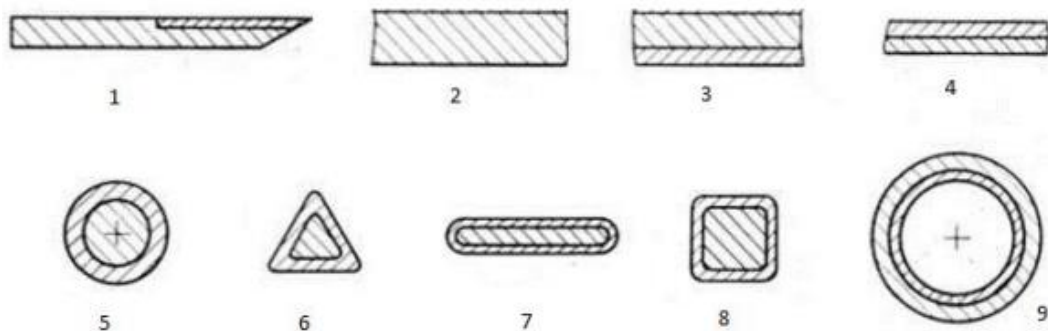
Для лучшего сцепления изделие подвергают тщательному удалению пленки и подогреву в интервале температур 175-370°C.

Газовое алитирование проводится в реторах, где на одном конце расположена смесь (45% окиси алюминия, 45% алюминия и 10% хлористого аммония), которую нагревают до 600°C. А на другом конце расположено алитируемое изделие нагретое до 900-1000°C.

В уравнение 1 видна реакция насыщения стали алюминием



На рисунке 3 представлены плакированные листы и полуфабрикаты. В плакирование прокатываются совместно листы алюминия и стали, тем самым обеспечивают связь, образуя биметаллическую полосу или жель. С последующим отжигом повышается сила сцепления. Этот способ применяют для получения труб, полос и листов.[4]

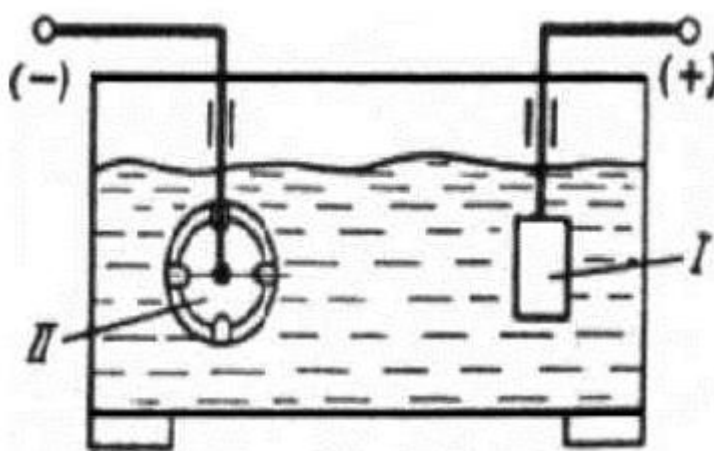


1 – ножевой биметалл; 2, 3 – плакированный лист; 4 – биметалл; 5-8 – плакированная прутковая сталь, проволока; 9 – плакированная труба

Рисунок 3 – Плакированные изделия и полуфабрикаты

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|------|
| | | | | | | Лист |
| | | | | | | 7 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ | |

На рисунке 6 представлена схема нанесения электролитических покрытий. В электролитическом (гальваническом) покрытие деталь перед алитированием очищается, обезжиривается и травится в растворе соляной кислоты. В зависимости от электролита необходимо проводить разные режимы температуры и плотности тока. Для отношения 4:1 (80% AlCl_3 и 20% NaCl) проводят при температуре 175°C и плотности тока $1,6 \text{ А/дм}^2$. При соотношении 3:2 (60% AlCl_3 и 40% NaCl) температура процесса $160\text{-}200^\circ\text{C}$ и плотность тока 1 А/дм^2 . При соотношении 1:1 (50% AlCl_3 и 50% NaCl) температура процесса 380°C и плотность тока 1 А/дм^2 . Скорость осаждения алюминия при плотности тока $1,94 \text{ А/дм}^2$ $0,3 \text{ г/Ач}$, что соответствует толщине роста $0,01 \text{ мм}$ за 30 минут. Для равномерного слоя проводят отжиг при температуре 800°C [5]. За счет отжига алюминий диффундирует в железо, и образуются хрупкие интерметаллиды. Одним из главных преимуществ является отсутствие хрупких фаз в слое [6].



I – материал покрытия (анод); *II* – изделие (катод)

Рисунок 4 – Схема нанесения электролитических покрытий

Наиболее экономичным является алитирование методом погружения. Этот способ простой и происходит при относительно низких температурах ($600\text{-}800^\circ\text{C}$) и скоростях алитирования (от 1 до 15 минут). В таблице 1 можно увидеть сравнение данных различных способов алитирования.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|------|
| | | | | | | Лист |
| | | | | | | 8 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ | |

Таблица 1 - Сравнительные данные различных способов алитирования

| Процесс | Толщина покрытия, мм | Относительная стоимость | Отсутствие промежуточного слоя | Непрерывность покрытия |
|--------------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Горячий способ покрытия (погружение) | 0,013-0,076 | 1* | 2 | 2 |
| Плакирование | 0,010-0,127 | 2 | 3 | 1 |
| Гальваническое покрытие | 0,003-0,051 | 3 | 1 | 3 |
| Металлизация | 0,051-0,508 | 4 | 1 | 4 |
| Калоризация* * | 0,254-1,016 | 3 | 1 | - |

*оценка единицей являются наилучшие результаты
**Включает все виды диффузионного покрытия в порошках

На рисунке 5 изображена схема алитирования методом погружения. Чистое стальное изделие погружают в алюминий или сплав алюминия и выдерживают определенное время. При растворении слоя происходит диффундирование алюминия и железа, и образуются интерметаллические соединения типа Fe_nAl_m . За 1-15 минут образуется слой толщиной, 0,02-0,1 мм.

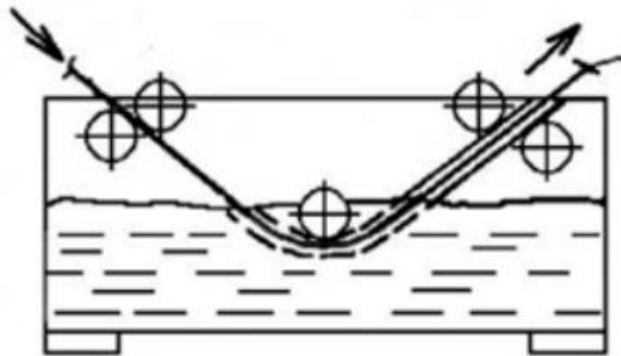


Рисунок 5 - Алитирование методом погружения

Алитирование весьма длительный и дорогостоящий процесс - нецелесообразно его проводить для анодирования.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|------|
| | | | | | | Лист |
| | | | | | | 9 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ | |

1.3 Электроискровое легирование (ЭИЛ)

Электроискровое легирование является перспективным методом улучшения поверхности. Оно относится к электрофизическим методам, основанным на использовании концентрированных потоков энергии, лазерных, электронных лучей, импульсных разрядов, низкотемпературной плазмы и т. п.

ЭИЛ основано на явлениях электрической эрозии и полярного переноса материала анода на катод при протяжении импульсных разрядов в газовой среде.

Метод, в основе которого лежит явление электрической эрозии материалов при искровом разряде в газовой среде, был открыт Б.Р. Лазаренко и Н. И. Лазаренко в 1938 году. Изобретение сразу получило всемирное признание, и приобрело широкое применение во всем мире.

Преимуществом данного метода является:

- 1 Высокая адгезия наносимого покрытия к подложке
- 2 Малогабаритность установок для ЭИЛ
- 3 Затраты материала минимальны
- 4 Не требуется вакуум- большинство покрытий наносятся в обычной атмосфере
- 5 С помощью электроискрового легирования можно проводить восстановление деталей с последующим повторным ее использованием на производстве.

Состав и структура поверхностного слоя изменятся после ЭИЛ, и с помощью этого можно изменять и управлять рабочими поверхностями под необходимые эксплуатационные свойства. Можно варьировать полученными свойствами материала, за счет выбранного материала электрода, состава межэлектродной среды, параметров импульсных разрядов.

ЭИЛ подразделяют на ручной, механизированный, вибрационный (контактный) и безвибрационный (бесконтактный).

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|--|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | | 10 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | | | | | |

Если приложить импульсное напряжение к электродам, один из которых легируемая деталь (катод), а другой - легирующий металл (анод), то при сближении электрода с деталью на расстояние между ними, равном пробивному, развивается искровой разряд длительностью 10^{-6} - 10^{-3} с и течет импульсный ток большой плотности. Вследствие чего в точке искрового разряда на поверхности на аноде металл разогревается и частично испаряется, под действием электромагнитного поля устремляются к поверхности детали.

Достигая расплавленной лунки на поверхности детали расплавленная капля металла частично растворяется и частично приваривается к кромке лунки. Перемещая анод по линии, получаем ряд лунок с измененным составом металла. Получается новый сплав с новой структурой. Перемещая анод относительно катода за время паузы между импульсами длительностью 0, 01 с, не более чем на 25% от диаметра лунки, получаем гладкую и прочную поверхность. Так металлы катода и анода диффундируют и перемешиваются, создавая качественный упрочненный слой.

Самым оптимальным вариантом для насыщения поверхности стали алюминия стало электроискровое легирования, из-за простоты проведения способа, минимального затрата материала и повышенной адгезионной энергии на поверхности.

1.4 Представления о механизме формирования анодного оксида

Самые наиболее в широком представлении об анодном оксиде алюминия считаются теории сторонников Келлера. Она строится на заключении результатов электронно-микроскопических исследованиях оксида алюминия, где структура покрытия имеет ячеистую форму. На поверхности металла тонкой пленкой образуется диэлектрический слой, который принято называть барьерным слоем. Толщина этого слоя меняется в зависимости от скорости растворения в электролите оксида и приложенных на него напряжений. Пока слой тонкий и имеет в структуре дефекты, то в нем отсутствуют поры и

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 11 |

проводится электричество. Слой, не растворяясь в электролите, образует толщину слоя 1,5 нм на 1 В.

По достижению предельной толщины количество тока, проходящего через диэлектрический слой, уменьшается. После начала реакции растворения в ней начинает протекать ток, который увеличивает температуру раствора, и, как следствие, скорость растворения значительно возрастает, что объясняется непрерывностью пор. Между тем образуется цилиндрическая ячейка с полусферической вершиной с цилиндрической порой в центре.

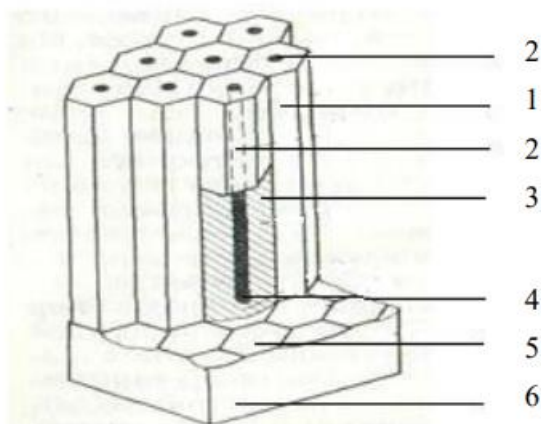
Форма ячейки изменяется по мере продолжения процесса образования покрытия: она вступает в контакт с окружающими её шестью цилиндрическими ячейками, после чего формируется форма шестиугольной призмы.

Напряжение формирует размер ячейки, при росте его увеличивается ячейка, а количество пор уменьшается. Диаметр пор постоянен, из-за разности между размером ячейки и толщиной оксида двух стенок ячейки. Вероятно всего, барьерный слой остается постоянным в толщине, потому что он определяется напряжением. Его рост уравнивается превращением в покрытие пористого типа, а не растворением у основания поры. [10].

Из данных микроскопии было получено много результатов исследований. И, в следствии этого, можно судить, что оксидные покрытия состоят из двух слоев: барьерный слой толщиной около 0,02-0,04 мкм, имеющий плотное строение, и пористый слой толщиной около сотни микрометров [11].

Основываясь на этих данным, можно представить физико-геометрические представления об идеальной модели окисного пористого покрытия, представленного на рисунке 6.

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|--|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | | 12 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | | | | | |



1 – поры; 2 – оксидные ячейки; 3 – стенка оксидных ячеек; 4 – беспористый оксидный слой барьерного типа; 5 – алюминий; 6 – отпечатки оснований оксидных ячеек на поверхности алюминия

Рисунок 6 – Идеальная модель утолщенных оксидных покрытий

Этот сложный химический процесс анодного окисления металлов алюминия подразделяют на три стадии:

1 Реакция переноса кислорода из анионов или молекул раствора в окисляемый металл и возникновение первичного соединения алюминия с кислородом;

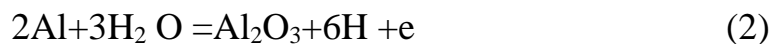
2 Возникновение сплошного тонкого оксидного слоя (барьерный тип);

3 Утолщение оксидных слоев при росте.

Из электролита поступает кислород, необходимый для окисления металла. Кислородсодержащие сульфаты, фосфаты, оксалаты ионы могут быть донорами. Возможность существования доноров кислорода, с одной стороны, вероятность осуществления оксидирования, в неводных электролитах, например, расплавах солей, а с другой стороны, возможность проведения процесса анодного окисления и получения оксидного покрытия на поверхности металлов в разбавленных растворах кислот, не содержащих ионы кислорода, например, галоидоводородные кислоты.

| | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | 13 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ | | | | |

Реакцию анодного окисления алюминия можно записать в виде уравнения

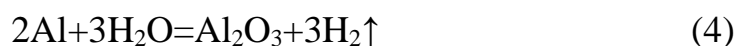


Эта реакция является частным процессом. На границе раздела наиболее возможных из них является ионизация алюминия «барьерный слой». Так как при окислении алюминия не происходит заметное выделения кислорода, поэтому перенос кислорода на алюминий, протекающий на границе раздела, представляется как окисный процесс образования иона кислорода



Кислород иона при образовании на поверхности барьерного слоя на реакции 3, переходит в барьерный слой в сторону электрических полей навстречу иона Al^{3+} по направлению металла. При некоторых условиях на оксиде может образовываться малое количество H [12].

В процессе окисления алюминия образовывается водород, из-за наличия местных пробоев оксидного слоя и протекание химического взаимодействия алюминия с H_2O по реакции уравнения 3.



В результате большого напряжения электрического поля при анодном окислении образовывается сплошной слой из-за переноса ионов Al^{3+} и O^{2-} [15]. Ионы перестают передвигаться через слой, когда разность потенциалов становится малой, и прекращается рост оксидной плёнки.

Механизм прохода через оксидную пленку иона металла довольно сложный. В первые секунды оксидообразования на алюминии получается беспористый барьерный слой, начало формирования которого связано с окислением поверхности металла. Сначала вырастают изолированные микроячейки, а затем срастающиеся и заполняющие поверхность металла с образованием сплошного барьерного слоя [13].

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|--|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | | 14 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | | | | | |

Оксидная пленка состоит из плотной упаковки оксидов, которые направлены перпендикулярно к поверхности покрытия, и соединенными по боковым граням. Это видно на рисунке 6. В каждой ячейке есть поры, окисные стенки и компактный окисный барьерный слой. В соответствии с законом фарадея растет толщина пористого слоя, пока не достигнут максимальный размеры толщины. Функцией формирующего напряжения можно показать, что толщина барьерного слоя в процессе оксидирования постоянна.

Формирующая напряжением называется падение напряжения в структуре барьерного слоя, который находится под пористым слоем, в отличие от общего клеммового напряжения.

На рисунке 7 представлена зависимость напряжения и времени для первых секунд процесса окисления алюминия в 4Н в растворе серной кислоты при плотности тока в $1,2 \text{ А/дм}^2$ и при температуре в 2°С .

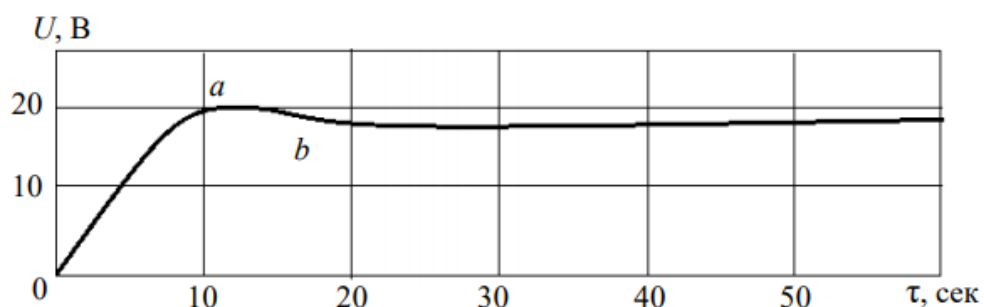


Рисунок 7 - Осциллограмма зависимости напряжение и время» для первых секунд оксидного процесса

Начальные стадии анодного окисления можно представить от хода этой кривой и кривой зависимости толщины оксидированного слоя от времени оксидирования, которую видно на рисунке 6.

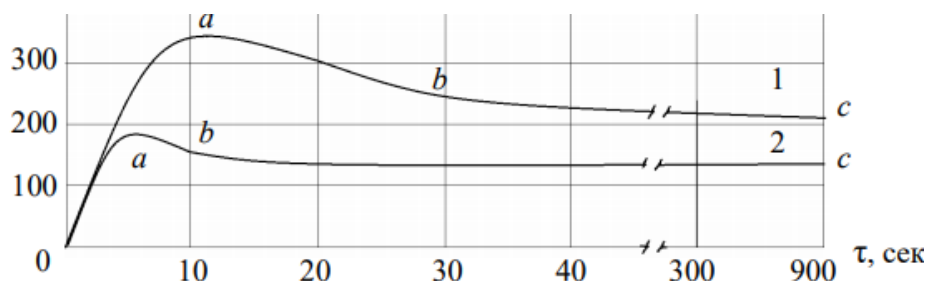
Рост напряжения и увеличение толщины барьерного слоя (участок 0_a) происходит в первые секунду, когда подавали ток. Это можно наблюдать на рисунке 7 и 8 Начальная стадия роста барьерного слоя, полученная в электролите, не растворяющем оксидную пленку, совпадает с этим участком.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|------|
| | | | | | | Лист |
| | | | | | | 15 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ | |

Ход кривой на рисунке 8 можно объяснить следующим образом: скорость образования барьерного слоя на участке 0_a превышает скорости растворения, и оксидная пленка увеличивается. А на участке ab скорость растворения пленки превышает скорости её роста, и поэтому толщина барьерного слоя несколько уменьшается.

А вот на участке bc толщина барьерного слоя остается практически постоянной из-за того, что растворение барьерного слоя несколько снижено и делается равной скорости её роста. В дефектных местах происходят первые образования пор в оксидной плёнке, например, как на рисунке 9а на границе кристаллитов в трещинах оксидных покрытий. В одно время с увеличением поры с наружной части слоя, «оксид-металл» новый слой оксида Al начинает расти, ячейки которого похожи на выпуклую полусферы в сторону металла, рисунок 9 а, б, в. На рисунке 7 и 8 в точке b видно, что вся внешняя поверхность барьерного слоя затягивается новыми порами.

На рисунке 9г видно, что рост пористой части оксидного слоя начинает расти.

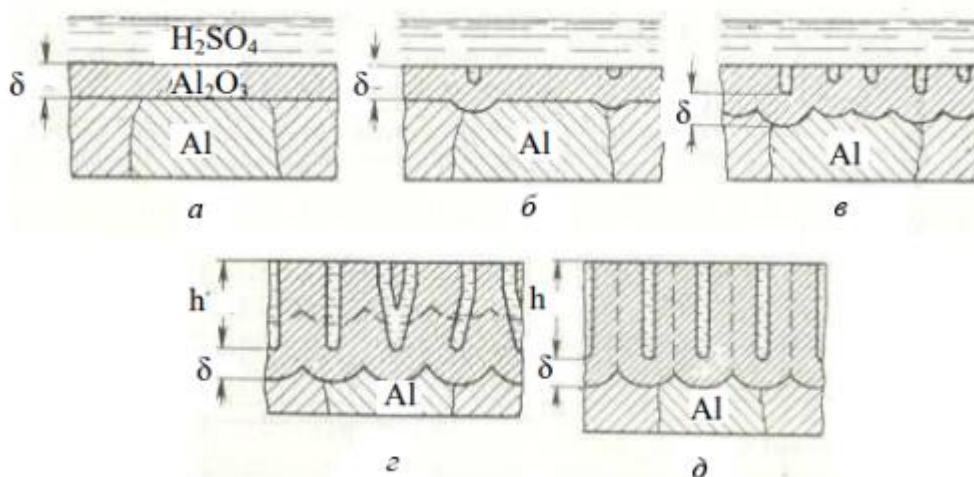


1 – при температуре 2 °С и плотности тока 2,5 А/дм²; 2 – при температуре 20 °С и плотности тока 1 А/дм²

Рисунок 8 – Зависимость толщины барьерной оксидной пленки от времени оксидирования

Через несколько секунд на поверхности вырастает барьерная пленка, у которой внешний слой постепенно и непрерывно превращается в пористый, в результате воздействия электролита.

Через образованные поры электролит осуществляет свой подход к барьерному слою, в котором поддерживается возможность роста дальнейших новых слоев оксида. Какой бы не была толщины пористый слой анодной оксидной пленки, он вырастает над барьерной пленкой из барьерного слоя.



a – беспористая барьерная оксидная пленка в момент роста; *б* – зарождение первых пор и ячеек в барьерной пленке; *в* – момент заполнения поверхности алюминия окисными ячейками разного размера (неупорядоченная структура); *г* – момент перестройки неупорядоченной ячеистой структуры в упорядоченную (ячейки выравниваются в своих размерах); *д* – окончательная структура оксидной пленки с ячейками равного размера

Рисунок 9 - Схематическое изображение формирования упорядоченной ячеистой структуры пористой анодной пленки из первоначальной тонкой беспористой пленки барьерного типа

Окисные ячейки помимо образования пор начинают расти и представляют собой основной «строительный материал». Эти ячейки в виде шестигранников образуются при росте анодной пленки из оксидных плотно упакованных цилиндров, которые растут вокруг каждой поры.

| | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | 17 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ | | | | |

В ячейках шестигранной формы после трансформации идеальных цилиндрических ячеек происходят изменения в форме пор.

Локальное нагревание электролита в поре, которое вызывает неравномерное распределение тока по площади поры происходит при анодном окислении трехгранных «столбцов», которые расположены между каждыми тремя цилиндрами, которые соприкасаются между собой.

По мнению Келлера после этого процесса пора в поперечном сечении претерпевает локальные изменения, что приводит изменению формы в шестигранную звезду, можно увидеть на рисунке 10

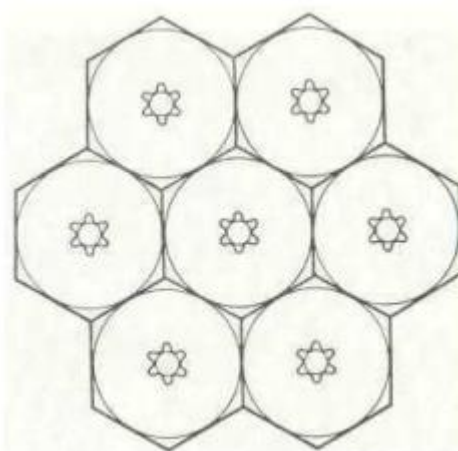


Рисунок 10 – Схематическое изображение перестройки цилиндрических оксидных ячеек в шестигранных и цилиндрических порах в поры «звездной» формы

1.5 Вариативность токопроводящих сред

Растворы электролитов, газовые смеси и расплавы солей служат в качестве токопроводящей среды, заполняющие межэлектродное пространство. С помощью химического состава жидкофазных сред определяется соотношение растворения и скоростей роста при оксидировании. При анодировании самыми популярными электролитами считаются водные растворы на основе серной кислоты.

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|--|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | | 18 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | | | | | |

Серная кислота дешевый химический компонент, также сернокислотные электролиты универсальны, могут окислять любые алюминиевые сплавы. Менее распространено анодирование в щелочных растворах, потому что растворение оксида протекает при высокой скорости и образует интенсивное порообразование. В односоставном щавелевокислом или сульфасалициловом растворе не дает формированию покрытий высокой твердости и утолщенной пленки, чаще всего их используют в составе других электролитов.

Приостановление процесса растворения, оказывает благоприятность на рост оксида в щавельной кислоте. Сведения, имеющиеся в литературе, говорят, что при анодировании в электролите (100г/л серной кислоты; 10г/л щавельной кислоты) покрытие сформируется в полтора раза толще, чем в сернокислотном электролите с той же концентрацией. В работе [19] предлагается наиболее оптимальный вариант соотношения серной и щавельной кислот для окисления (180 г/л- H_2SO_4 , 30 г/л- $H_2C_2O_4$).

В зависимости от функционального назначения покрытия могут применяться трех и более компонентные электролиты. Для образования барьерного слоя больше толщины и увеличению скорости роста покрытий в электролит, состоящий из серной, щавельной и хромовой кислоты, добавляется гександиовая кислота

При добавке органических кислот на основе серной и щавельной кислоты получают износостойкие оксидные поверхности.

Эффект упрочнения достигается путем образования прочных связей полярных группировок молекул вносимой добавки с поверхностью оксида алюминия и проявления адсорбционных свойств. Так же при добавлении сульфосалициловой кислоты и аминспирта, который включает моно-ди- и три-этанолмин, повышают износостойкость.

В итоге происходит пассивация поверхности и подавления процесса, из-за высокой адсорбционной способности оксида алюминия. При добавке 2,5 г/л жидкого стекла в качестве, пассивирующей добавки, в сернокислый

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 19 |

щавельный электролит достигает рост оксидообразования и повышается твердость покрытия.

Для получения толстослойных покрытий наиболее влиятельным фактором является температура процесса. При повышении температуры серноокислотного электролита на 22-23°C повышается в раз десять скорость растворения оксидной пленки.

С выделением теплоты у границ барьерного слоя температура становится выше 120°C, но при этом содержание серной кислоты становится более 50%. Это наблюдается в работе. В процессе исследования зависимости температуры наблюдается динамика: при 20°C оксид растворяется с одинаковой скоростью; при 30 °C растворение оксидной пленки проходит за 3 часа; при 50 °C растворение проходит за 20 минут. Поэтому один из оптимальных путей по гальваническому анодированию является анодирование при низких температурах электролита (твердое анодирование).

Рекомендуется в 18-20% серноокислом электролите при плотности тока 2-5А/дм² поддерживать температуру от минус 5-0 °С, для придания поверхности покрытия микротвердость 4000-4500 МПа для литых сплавов. При анодировании за 1 час формируется пленка толщиной 60 мкм при температуре минус 14 °С.

При низком интервале температур можно использовать более концентрированные составы электролитов.

Самыми популярными режимами являются режим падающей мощности, гальваностатический и потенциостатический. В гальваностатическом режиме плотность тока всегда протекает через электролиз с постоянной плотностью тока. При росте напряжения растет плёнка и увеличивается количество теплоты. Для уменьшения скорости окисления необходимо проводить на пониженных температурах. При потенциостатическом режиме постоянным поддерживается напряжение в процессе всего анодирования.

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|--|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | | 20 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | | | | | |

При падающих мощностях устанавливается начальное напряжение и допускается самопроизвольное изменение электро-параметров, что сопровождается меньшим растворяющим воздействием и тепловыделением электролита.

Самый распространенный электрический режим при анодировании происходит при пропускании электрического тока через два электрода. Сейчас для оксидообразования находятся методы с применением анодных процессов при поляризации переменным током, а также и в условиях смешанной поляризации. В переменной поляризации образование оксида происходит только при повышенном напряжении в положительном полупериоде, без уничтожения пленки в отрицательной фазе. Когда можно наложить переменный ток на постоянный при анодировании при увеличении мощности тока, изделие не перегреется. Главная суть с поляризацией тока является увеличение скорости роста и замедление скорости растворения оксида. В работе [19] использовался процесс двойного оксидирования, где придавалась большая твердость анодируемой поверхности, сущность которого заключается в повторении анодирования изделия в электролите, который не растворяет оксидную плёнку.

Слой оксида получается плотным и, свойства которого слабо зависят от влажности атмосферы. С использованием периодичного режима оксидирования происходит выравнивание температуры по всей поверхности детали.

Это происходит при частоте периодов 20-100 в минуту в результате непрерывного движения детали с выходом из электролита. При нахождении в воздухе выравнивается градиент анионов на поверхности анода, обеспечивается доставка доноров кислорода в барьерный слой, тормозится процесс растворения оксида. В итоге формируется равномерный оксид [19].

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.01.ПЗ</i> | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 21 |

2 МЕТОДИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1 Методика проведения ЭИЛ

Для нанесения защитных покрытий на поверхности металлических поверхностей, в том числе адгезионных, антифрикционных и многослойных композиционных покрытий, использовалась установка для электроискрового легирования SE-5.01, рисунок 11. Данная установка позволяет наносить покрытия толщиной до 200 мкм. Технические характеристики установки приведены в таблице 2.



Рисунок 11 – Общий вид установки SE – 5.01

Таблица 2 - Технические характеристики установки SE-5.01

| Характеристика | Значение характеристики |
|-------------------------------------|-------------------------|
| Напряжение питающей сети, В | 220 ± 20 |
| Частота, Гц | 47-63 |
| Максимальное выходное напряжение, В | 70 |

| | | | | | | | | |
|-----------|------|------------------------|---------|------|--|---------------------------------|------|--------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.02.ПЗ</i> | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | | | |
| Разраб. | | <i>Калинин А.Е.</i> | | | МЕТОДИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ | Лит. | Лист | Листов |
| Провер. | | <i>Коленчин Н.Ф.</i> | | | | | 1 | 7 |
| Реценз. | | | | | | <i>ТИУ ИПТИ МТМ(ТЭК)δп-16-1</i> | | |
| Н. Контр. | | <i>Венедиктов Н.Л.</i> | | | | | | |
| Утверд. | | <i>Ковенский И.М.</i> | | | | | | |

Продолжение таблицы 2

| | |
|--|--------------|
| Дискретность изменения выходного напряжения, не более, В | 5 |
| Диапазон емкости конденсаторной батареи, мкФ | 5-315 |
| Дискретность изменения емкости конденсаторной батареи, мкФ | 5 |
| Частота колебаний электромагнитного вибратора, Гц | 160 ± 10 |
| Потребляемая мощность, не более, Вт | 300 |
| Диапазон рабочих температур, °С | + 5 - + 40 |

Принцип работы установки основан на периодическом электрическом пробое воздушного промежутка при приближении вибрирующего электрода к поверхности обрабатываемой детали. При разряде происходит перенос разогретого материала электрода на поверхностный слой обрабатываемой детали, рисунок 12.

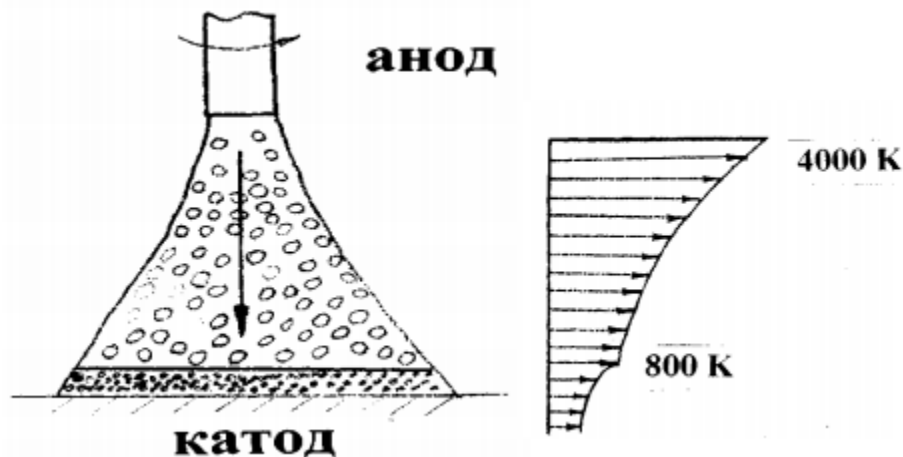
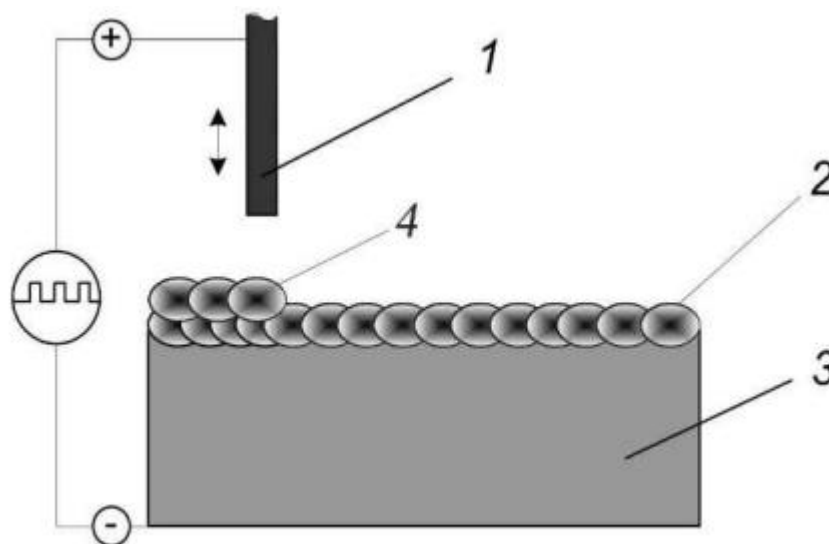


Рисунок 12 - Принципиальная схема электроискрового легирования

Методом ЭИЛ возможно нанесение нескольких слоев покрытий, рисунок 13, после чего эффективность процесса падает, и толщина покрытий сокращается. Ресурс работы упрочненного инструмента прямым образом зависит от толщины и качества наносимого покрытия. После каждого прохода на поверхности подложки 3 образуется покрытие, состоящее из наложенных друг на друга расплавленных капель материала электрода 1.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|------|
| | | | | | | Лист |
| | | | | | | 2 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.02.ПЗ | |



1 - электрод; 2 – первый слой покрытия; 3 - обрабатываемая подложка; 4 - последующие слои покрытия

Рисунок 13 - Схема обработки поверхности методом ЭИЛ

2.2 Химикаты и подготовка проведения МДО

Подготовка перед процессом анодирования проведена по следующей методике:

- 1 Химическое обезжиривание;
- 2 Промывка в холодной воде и сушка на воздухе.

Для удаления оксидной пленки химическое обезжиривание осуществлялось продолжительностью 3 минуты в растворе, содержащем (8–12) г/л едкого натрия и (20–50) г/л тринатрий фосфата, при температуре 40–70°C. Применяемые в эксперименте электролиты приготовлены из реактивов марки ХЧ или ЧДА.

Токопроводящую среду представляли водные растворы серной кислоты. Электродом служила пластина из нержавеющей стали. Соотношение площади анода к площади катода составило 1:2.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|------|
| | | | | | | Лист |
| | | | | | | 3 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.02.ПЗ | |

Процесс анодирования проведен по следующей методике:

МДО проводили в растворе тетрабората натрия (6 г/л) и низкоомодульного жидкого стекла (5 г/л) при температуре раствора 15 °С и анодной плотности тока 12,63 А/дм².

2.3 Методика исследования экспериментальных образцов

2.3.1 Методика проведения рентгеноструктурного анализа

Анализ образцов осуществляется на дифрактометре ДРОН-3. Дифрагированный рентгеновский пучок монохроматизируется при помощи фокусирующего графитового монохроматора. Рентгеновский луч с длиной волны $\lambda = 1,54178$ нм, соответствующей медному излучению, направлялся на образец, после чего дифракционные лучи после отражения попадали в детектор, соединенный с самописцем.

2.3.2 Методика приготовления шлифов

Подготовка шлифов включала в себя процессы:

1 Шлифование. Шлифование осуществлялось на шлифовальной бумаге с постепенным изменением зернистости абразива. Перед применением следующего номера шлифовальной бумаги с образцов удалялась наждачная пыль, на 90° менялось направление шлифования. Такая последовательность обработки позволяла избавиться от рисков, возникающих при обработке более грубыми абразивами.

2 Полирование. Для полировки применялась алмазная паста различной зернистости, нанесенная на фильтровальную бумагу. При смене пасты на менее зернистую направление шлифования изменялось на 90° предварительно удалив с образцов остатки пасты. По окончании полировки шлифы обрабатывались спиртом и просушивались при помощи фильтровальной бумаги.

3 Травление. Для процесса травления применялся водный раствор концентрированных азотной (HNO₃) и плавиковой кислот (HF) соотношением

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|--|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | | 4 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.02.ПЗ</i> | | | | | |

1:1:1. Травление проводилось в течении 5 секунд с последующей промывкой проточной водой.

2.3.3 Методика исследования микроструктуры

Анализ микроструктуры осуществлялся посредством рентгеноспектрального электронного микроанализа, проводимого при помощи растрового электронного микроскопа. Растровый электронный микроскоп позволяет исследовать микроструктура на микронном и субмикронном уровнях, проводить локальный химический анализ при помощи энергодисперсионного микроанализатора.

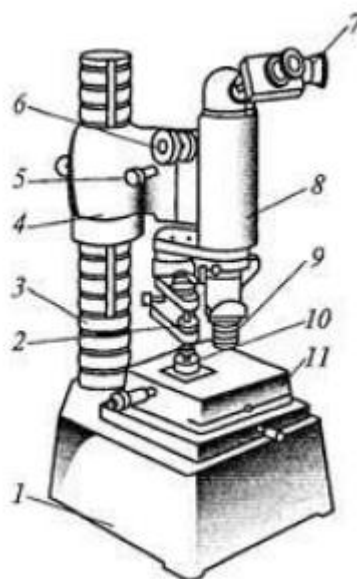
Изображение на растровом электронном микроскопе формируется путем взаимодействия сфокусированного пучка электронов с поверхностью исследуемого образца.

Для анализа образцов применялся сканирующий электронный микроскоп LEO-1450 с микроанализатором INCA Energy (EDS system). Для изучения микроструктуры использовался режим «comp». В данном режиме происходит суммирование от двух, расположенных непосредственно над образцом, полупроводниковых детекторов, что позволяет практически полностью исключить влияние рельефа поверхности на изображение, оставляя зависимость получаемого сигнала только от состава исследуемой области.

2.3.4 Методика измерения микротвердости

Для измерения микротвердости использовался прибор ПМТ-3, рисунок 14, согласно ГОСТ 9450-76 с индентором в виде алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине 136° , величина нагрузки 50 – 150 г, время выдержки – 10 с. Значение микротвердости определялось через отношение приложенной нагрузки к площади поверхности отпечатка, определяемой через длину диагонали отпечатка.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.02.ПЗ</i> | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 5 |



1 – станина, 2 – механизм нагружения, 3 – стойка, 4 – неподвижная втулка, 5 – механизм микроподачи, 6 – механизм макроподачи, 7 – окулярный микрометр, 8 – тубус, 9 – объектив, 10 – предмет, 11 – столик

Рисунок 14 - Общая схема микротвердомера ПМТ-3

Формула, применяемая для расчета значения микротвердости на основании длин диагоналей отпечатков индентора

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{1.854 \times P}{d^2}, \quad (5)$$

где P – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, N (кгс);

S – условная площадь боковой поверхности полученного отпечатка, $мм^2$;

d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, $мм$.

2.4 Методика проведения трибологических испытаний

Трибологические испытания покрытий, нанесенных полученными в работе электродами, проводились по схеме «стержень-диск» при помощи машины трения TRIBOMETER, CSM instr. на воздухе.

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|--|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | | 6 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.02.ПЗ | | | | | |

Контртело – шарик, изготовленный из сертифицированного материала, фиксируется в стержне из нержавеющей стали, с помощью которого передается необходимая нагрузка и осуществляется связь с датчиком силы трения. После испытания проводится микроскопический анализ строения бороздки износа на образце и пятна износа на контртеле при помощи 45 оптического микроскопа AXIOVERT CA25 (Karl Zeiss), а также измерение профиля бороздок износа на профилометре SURFTEST SJ-402 (Mitutoyo). Коэффициент трения определяется непосредственно в процессе испытания.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--|------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.02.ПЗ</i> | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 7 |

3 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ РАЗДЕЛ

3.1 Сведения об исследуемом объекте

В данной работе исследовался процесс нанесения покрытий методом электроискрового легирования полученными керамическими электродными материалами на основе Al_2O_3 . В качестве модельного образца были использованы подложки размерами 30×25 мм, толщиной $2,5 \pm 0,5$ мм из стали 40 ГОСТ-1050-2013. В таблице 3 представлен химический состав.

Таблица 3 – Химический состав стали 40 по ГОСТ 1050-2013, масс.%

| Содержание хим. элементов, % | | | | | | | | | | Аналоги |
|------------------------------|-----------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|-----|---------|
| C | Si | Mn | Ni | S | P | Cr | Cu | As | Fe | |
| 0,42-0,5 | 0,17-0,37 | 0,5-0,8 | до 0,25 | до 0,04 | до 0,035 | до 0,25 | до 0,25 | до 0,08 | ~97 | 40X, 50 |

3.2 Сведения о покрытии после ЭИЛ

Толщина покрытий при энергии разряда $W_p=1,8$ Дж на стали 40 имеет максимальный перенос анода на катод. И составила 105 мкм, которую видно на рисунке 15.

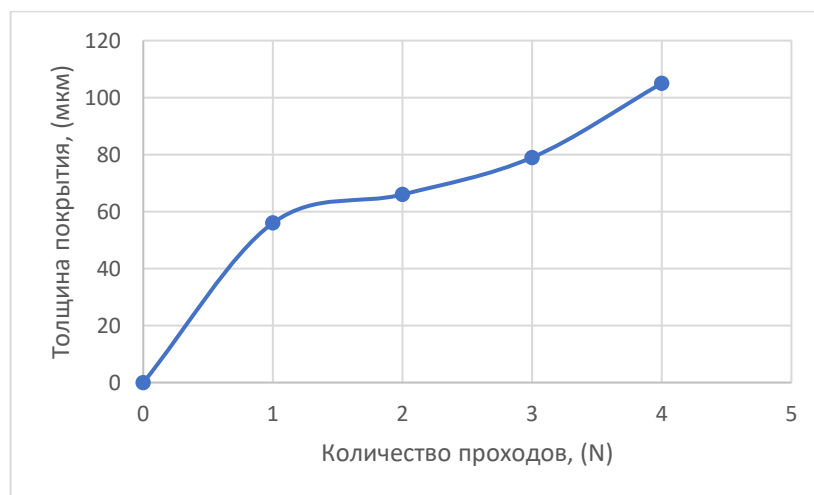


Рисунок 15 – График зависимости толщины от количества проходов при энергии разряда $W_p=1,8$

| | | | | | | | |
|-----------|------|------------------------|---------|------|---|------|--------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.03.ПЗ</i> | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | | |
| Разраб. | | <i>Калинин А.Е.</i> | | | Лит. | Лист | Листов |
| Провер. | | <i>Коленчин Н.Ф.</i> | | | | 1 | 7 |
| Реценз. | | | | | ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ РАЗДЕЛ ТИУ ИПТИ МТМ(ТЭК)δп-16-1 | | |
| Н. Контр. | | <i>Венедиктов Н.Л.</i> | | | | | |
| Утверд. | | <i>Ковенский И.М.</i> | | | | | |

Дифрактограмма поверхности покрытия на рисунке 16 указывает на присутствие Fe, Al, β -Fe, α -Al₂O₃ и малых количеств γ - и η -Al₂O₃. Эти данные свидетельствуют о частичном окислении алюминия в процессе ЭИЛ. Сопоставляя фазовый состав покрытия с элементным распределением по его толщине, можно установить распределение фаз по глубине слоя. Микрорентгеноспектральный анализ на рисунке 16 позволяет выделить в легированном слое две зоны разного фазового состава. Переходная зона (III), примыкающая к основе, состоит из смеси двух фаз: Fe, и Al, обеспечивает адгезионную связь покрытия с подложкой. Самая широкая промежуточная зона (II) является двухфазной. Судя по соотношению в ней Al и O, а также по совпадению концентрационных максимумов Al и O, эта зона содержит смесь Al₂O₃ и Al эквимольного состава (1:1). Узкая наружная зона (I) включает в основном Al и Fe, вероятно, в виде смеси фаз алюминида вольфрама (FeAl₂), Fe и Al. Эта зона контактирует непосредственно с обрабатываемой поверхностью и ответственна за формирование вторичной полиоксидной плёнки в зоне трибоконтакта, препятствующей схватыванию рабочих поверхностей и играющей роль твёрдой смазки в условиях сухого трения. Al, который присутствует во всех трёх зонах, образует малые контактные углы смачивания с основными фазами покрытия.

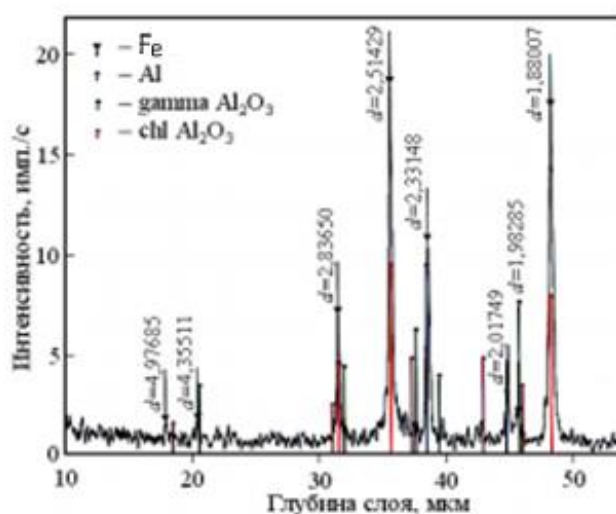


Рисунок 16 - Дифрактограмма поверхностного слоя образца 40/Al

| | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | 2 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.03.ПЗ | | | | |

На рисунке 17 показана микроструктура поперечного среза образца системы 40/Al.



Рисунок 17 - Микроструктура среза образца 40/ Al ($\times 1000$)

Результаты измерения изменения значения микротвердости от поверхности покрытия до подложки при величине нагрузки 50 грамм показали, что поверхность покрытия имеет микротвердость до 1250 HV

Были проведены трибологические испытания наносимых покрытий для определения коэффициента трения и приведенного износа, представленные на рисунке 18.

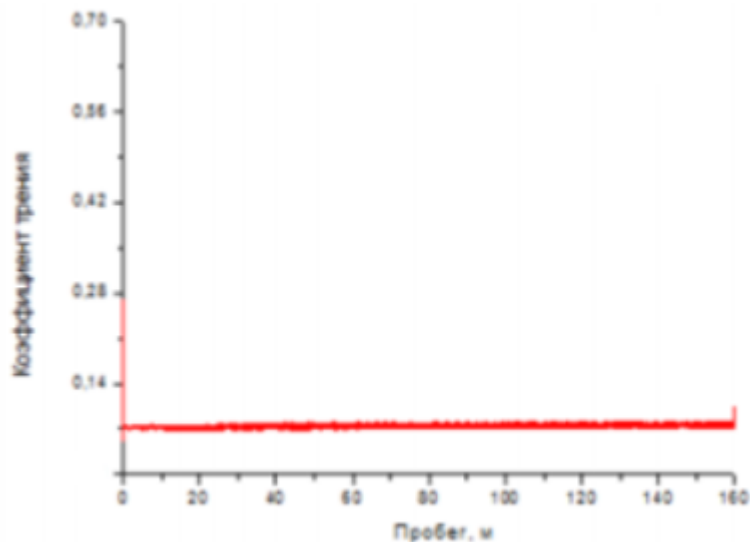


Рисунок 18 – Экспериментальные зависимости коэффициента трения от пробега

| | | | | |
|------|------|----------|---------|------|
| | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |

БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.03.ПЗ

Лист

3

При испытании электроискрового покрытия из материала стали 40/Al, Покрытия, нанесенные полученными электродами, имеют низкий коэффициент трения, и его значение остается постоянным в ходе всего трения

3.3 Металлографический анализ после МДО

После ЭИЛ было проведено МДО. На рисунке 19 представлено изображение микрошлифов поверхности оксидного слоя алюминия на стальной подложке. Оксид имеет выраженную пористость, что соответствует литературным данным.

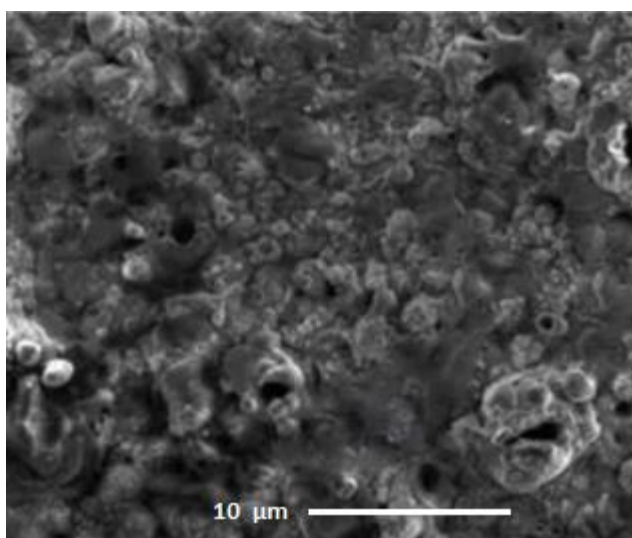


Рисунок 19 – Изображение поверхности покрытия после МДО

МДО проводилось при плотности тока $12,63 \text{ A/дм}^2$, при напряжении 390 В, время проведения процесса составило 30 минут.

3.4 Анализ химического состава

Для определения химического состава поверхностного оксидного слоя оксида, методом РФЭС были исследованы образцы оксида алюминия на стали 40. На рисунке 20 приведен обзорный спектр поверхности

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|--|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | | 4 |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.03.ПЗ | | | | | |

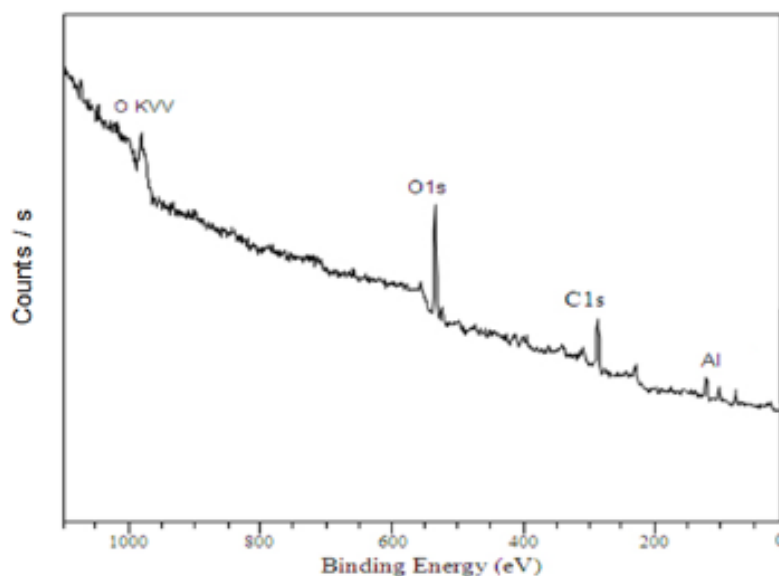


Рисунок 20 – Обзорный спектр поверхностного слоя на глубине 5 нм

3.5 Рентгеноструктурный анализ

На рисунке 20 изображены рентгенограммы упрочненного слоя, сформированного в гальваностатическом режиме при температуре 15°C, плотности тока 12,63 А/дм² в 10% серноукислом растворе электролита. На рентгенограммах наблюдаются характерные пики, что указывает на присутствие кристаллической фазы. По угловым отметкам были определены межплоскостные расстояния и фазовый состав покрытия. Самые интенсивные пики в угловых отметках $2\theta = 38,74^\circ$; $44,78^\circ$; $65,14^\circ$; $78,31^\circ$ соответствуют кристаллическому алюминию основы. Менее интенсивные пики при других значениях идентифицируются как модификация оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В таблице 4 представлен количественный рентгенофазовый анализ образцов с покрытием приблизительно 83 мкм после проведения МДО при режимах плотности тока 12,63 А/дм².

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|---|------|
| | | | | | БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.03.ПЗ | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 5 |

Таблица 4 – Данные количественного рентгенофазного анализа

| Фаза | α -Al ₂ O ₃ | η -Al ₂ O ₃ | δ -Al ₂ O ₃ |
|------------------------|--|--|--|
| Объемное содержание, % | 29,5 | 50,1 | 20,4 |

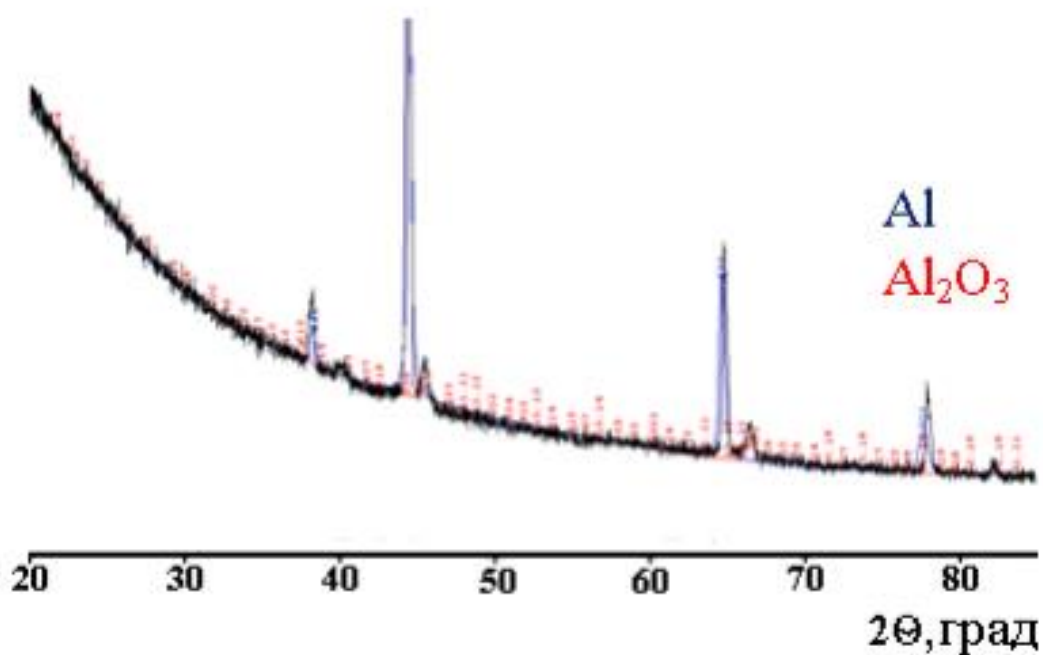


Рисунок 20 – Рентгенограмма оксидного слоя

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения ВКР были сделаны следующие выводы:

1 Методом ЭИЛ и последующего МДО были получены многофункциональные покрытия на углеродистой стали, фазовый состав которых соответствует преимущественно α -Al₂O₃.

2 Выращено оксидное покрытие, обладающее микротвердостью 12,9 ГПа, толщиной около 85 мкм, что позволяет использовать его в узлах трения.

3 Предложена вариативность технологии анодного оксидирования на углеродистых сталях. Однако технология ЭИЛ наиболее эффективная из них.

| | | | | | | | | | | |
|-----------|------|------------------------|---------|------|--|--|--|---------------------------------|------|--------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.00.ПЗ</i> | | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | ЗАКЛЮЧЕНИЕ | | | | | |
| Разраб. | | <i>Калинин А.Е.</i> | | | | | | Лит. | Лист | Листов |
| Провер. | | <i>Коленчин Н.Ф.</i> | | | | | | | 1 | 1 |
| Реценз. | | | | | | | | <i>ТИУ ИПТИ МТМ(ТЭК)δп-16-1</i> | | |
| Н. Контр. | | <i>Венедиктов Н.Л.</i> | | | | | | | | |
| Утверд. | | <i>Ковенский И.М.</i> | | | | | | | | |

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Юнг Л. Анодные оксидные пленки /Л. Юнг. - Ленинград: Энергия, 1967. - 231с.
- 2 Рябов В. Р. Алитирование стали. - М.: Металлургия, 1973. – 240 с.
- 3 Синельникова В. С. Алуминиды / В. С. Синельникова, В. А. Поддергин, В. Н. Речкин. – Киев.: «Наукова думка», 1965. – 242 с.
- 4 Король, В.К. Основы технологии производства многослойных металлов / В.К. Король, М.С. Гильденгорн. — М.: Металлургия, 1970.- 189 с.
- 5 Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов/ Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. – М.: МИСИС, 2005 – 432 с.
- 6 Инструкция по визуальному и измерительному контролю (РД 03- 606– 03). Серия 03. Выпуск 39 / Кол л. авт. — М.: Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр по безопасности в промышленности», 2006. — 104 с
- 7 Ковтунов, А.И. Физико-химическая кинетика взаимодействия алюминия со сталью при формировании металла шва с заданными свойствами: дисс. док. тех. наук/ А.И. Ковтунов. – Тольятти, 2011. – 357 с.
- 8 Parlinska-Wojtan, A. Karimi, O. Coddet, T. Cselle, M. Morstein. Characterization of thermally treated TiAlSiN coating by TEM and nanoindentation. // Surface and Coating Technology. – 2004. – Vol.188 - 189. – P. 344- 350.
- 9 Андриюшечкин, В.И. Разрушение алитированных слоев на углеродистых сталях / В.И. Андриюшечкин, Л.К. Гущина // Металловедение и термическая обработка металлов. — 1988. - № 6. - С. 8-10.

| | | | | | | | | | | |
|-----------|------|------------------------|---------|------|---|--|--|---------------------------------|------|--------|
| | | | | | <i>БР.22.03.01.03-3030/26-а.352.2020.00.ПЗ</i> | | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | | | | | |
| Разраб. | | <i>Калинин А.Е.</i> | | | | | | Лит. | Лист | Листов |
| Провер. | | <i>Коленчин Н.Ф.</i> | | | | | | 1 | 2 | |
| Реценз. | | | | | | | | <i>ТИУ ИПТИ МТМ(ТЭК)дп-16-1</i> | | |
| Н. Контр. | | <i>Венедиктов Н.Л.</i> | | | | | | | | |
| Утверд. | | <i>Ковенский И.М.</i> | | | | | | | | |

