

Краткие сообщения

04;05;11;12

Структура и свойства покрытия из Al_2O_3 и Al осажденных микродуговым оксидированием на подложку из графита

© А.Д. Погребняк,¹ Ю.Н. Тюрин²

¹ Сумской институт модификации поверхности,
40030 Сумы, Украина

e-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua

² Институт электросварки им. Е.О. Патона НАНУ,
Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 8 мая 2003 г. В окончательной редакции 12 августа 2003 г.)

С помощью электродуговой металлизации Al и микродугового оксидирования (анодно-искрового процесса) получено защитное покрытие из $\alpha-Al_2O_3$ на поверхности изделия из графита. Анализ, проведенный с помощью растровой электронной микроскопии (SEM), рентгено-фазового анализа (XRD) и упругого резонанса на протонах (ERDA), показал хорошее качество покрытия из $\alpha-Al_2O_3$ и Al. Предложенную технологию можно использовать для создания защитного покрытия в труднодоступных местах изделия, которое изготовлено из графита.

В технике широко применяются изделия, изготовленные из углеродных композитов. Но во время их эксплуатации в кислородосодержащей среде при высоких температурах углерод окисляется. В статье приведены результаты исследования технологии защиты поверхности углеродосодержащих изделий на основе использования двух технологий: электродуговой металлизации алюминием и анодно-искрового оксидирования. Электродуговая металлизация имеет высокую производительность и относится к наиболее производительным и низкзатратным технологиям получения покрытий. Она осуществляется путем плавления дугой и распыления газом материала проволоки, которая может быть как компактной, так и порошковой. Основным недостатком этой технологии является пористость покрытия. Использование для металлизации поверхности изделия проволоки из алюминия обеспечивает формирование покрытия с высокой пластичностью и низкой пористостью. Защита поверхности алюминизированного изделия осуществляется теплостойким слоем из окиси алюминия, который создается технологией на основе анодно-искровых процессов в электролитах на водной основе [1,2]. Эти технологии отличаются низкими затратами материально-энергетических ресурсов и простотой оборудования. Они позволяют часть слоя из алюминия окислить и сформировать в виде высокотемпературного окисла алюминия — $\alpha-Al_2O_3$.

Для решения проблемы защиты от высокотемпературного окисления поверхности изделий, изготовленных из композиционных материалов на основе графита, разработана комплексная технология. Эта технология включает металлизирование поверхности изделия алюминием и последующее оксидирование слоя алюминия. Поэтому целью данной работы было изготовление оснастки для

микродугового оксидирования протяженных изделий из углеродных композитов с предварительной металлизацией электродуговым методом с использованием проволоки из технически чистого алюминия и последующего осаждения оксида алюминия.

Технология формирования защитного слоя осуществляется следующим образом. Поверхность изделия покрывается слоем сплава на основе алюминия. Для нанесения этого слоя применяли газотермическое напыление покрытий с использованием электродуговой технологии распыления проволоки. Эта технология обеспечивает достаточно плотное покрытие из алюминия сплавов, пористость не выше 4%. Поры покрытия закрытые и не влияют на последующий процесс оксидирования.

Особенностью анодно-искрового процесса, или, как его еще называют, микродугового оксидирования (МАО), является то, что при обработке используется энергия электрических микроразрядов на обрабатываемой поверхности в электролите. Многочисленные исследования [1–6] описывают особенности образования оксидов при потенциалах, вызывающих микропробой сплошного материала. Толщина оксидных покрытий на поверхности сплошных материалов зависит от напряженности электрического поля и может быть $5 \dots 1000 \mu m$ [3,4].

В процессе электролиза на аноде выделяется кислород, который активизируется электрическими разрядами и окисляет металл изделия. По мере увеличения оксидного слоя для сохранения электрического режима оксидирования необходимо увеличивать напряженность электрического поля до тех пор, пока не наступит стабилизация микродуговых разрядов. Процесс оксидирования имеет затухающий характер, и для его возобновления необходимо повышение напряженности электрического поля до величины, обеспечивающей про-

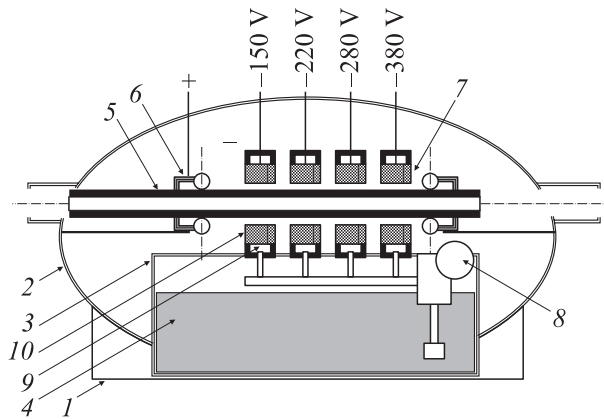


Рис. 1. Макет установки для микродугового оксидирования протяженных изделий и углеродных композитов с металлизированной алюминием поверхностью.

бой оксидного слоя и образование дуговых разрядов. Время существования разрядов варьируется в пределах $0,1 \dots 1 \cdot 10^{-3}$ с. Начало пробоя оксидного слоя носит массовый характер, что сопровождается резким броском электрического тока, до 10 А/см^2 . Угасание разрядов идет постепенно с течением времени и повышением толщины и электрической прочности оксидного покрытия.

Оксидирование поверхностного слоя металлизированного изделия осуществляли микродуговым оксидированием. Этот процесс обеспечивает формирование равномерного слоя оксидов путем высокотемпературных превращений в кислородосодержащем электрическом разряде на металлическом слое. Электрические разряды на участках поверхности с более высокой проводимостью обеспечивают формирование плотного слоя оксидов с закрытой пористостью.

При эксплуатации такого изделия поры снижают теплопроводность слоя и служат компенсаторами для сброса напряжения, что удовлетворяет требованию защиты изделия от высокотемпературного окисления.

Изготовлен макет установки для оксидирования покрытия на изделиях вытянутой формы — типа трубки (рис. 1). Использовались образцы графита, выполненные в виде цилиндра (трубки) с внешним диаметром 5 см, внутренним 3 см, длиной около 65 см.

Установка для микродугового оксидирования поверхности изделий типа трубки содержит станиту 1, защитный кожух 2, бак 3 с электролитом 4, на корпусе закреплены подающий изделия 5 механизм 6 и закрытые кольцевые катоды 7. Электролит подается из бака насосом 8 в полости 9 катодов и через отверстия катодов в кольцевую щель между поверхностями трубки-анода и катодов 10. Поток электролита через кольцевую щель между поверхностью катода и изделия-анода исключает его перегрев и обеспечивает возможность работы при высоких плотностях энергии.

Работа установки осуществляется следующим образом. Включается подача электролита в катоды 7, изде-

лие 5 перемещается механизмом 6 в катоды. Одновременно подключается электрический потенциал на все катоды. Потенциал на катоды подключается увеличивающимся по ходу изделия от 150 до 380 В. Это обеспечивает плавное увеличение толщины оксидного слоя на поверхности металлизированного изделия (рис. 2).

Механизм для подачи трубки является одновременно и токосъемником, обеспечивающим токоподвод к алюминизированной поверхности трубки. Электрический потенциал подключается от специального преобразователя через проходы в защитном кожухе.

Экспериментальные работы проводились с использованием графита, который используется для изготовления электродов. Этот графит сформирован из продолговатых зерен и имеет пористость. Поверхность образца была металлизирована алюминием электродуговым методом с использованием проволоки из технического чистого алюминия. Вследствие того, что поверхность графита имела открытую пористость, соизмеримую с размерами капель напыляемого материала, на поверхности формировалось покрытие с внедрением напыляемого материала в поры графитовой основы. Слой алюминия на образцах достигал $250 \dots 350 \mu\text{м}$ (рис. 3, а, б). На рис. 3, а стрелками показана граница покрытия из Al_2O_3 с легирующими добавками и включениями, а также граница покрытия из Al.

Металлизированная поверхность образца подвергалась микродуговому оксидированию с использованием устройства, схема которого приведена на рис. 1. В качестве электролита использовали водный раствор КОН. Обработка осуществлялась в течение 15 мин при плавном повышении электрического потенциала в междуэлектродном зазоре от 150 до 300 В. Технологическая оснастка обеспечивала оксидирование только той поверхности, которая омывалась электролитом, что

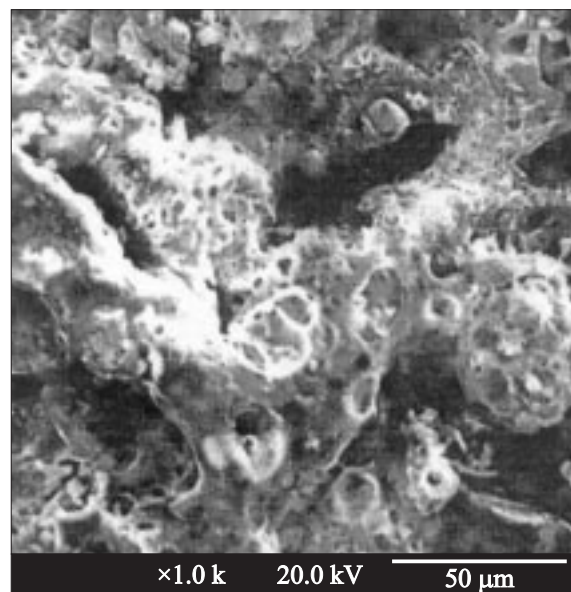


Рис. 2. Вид поверхности образца из графита.

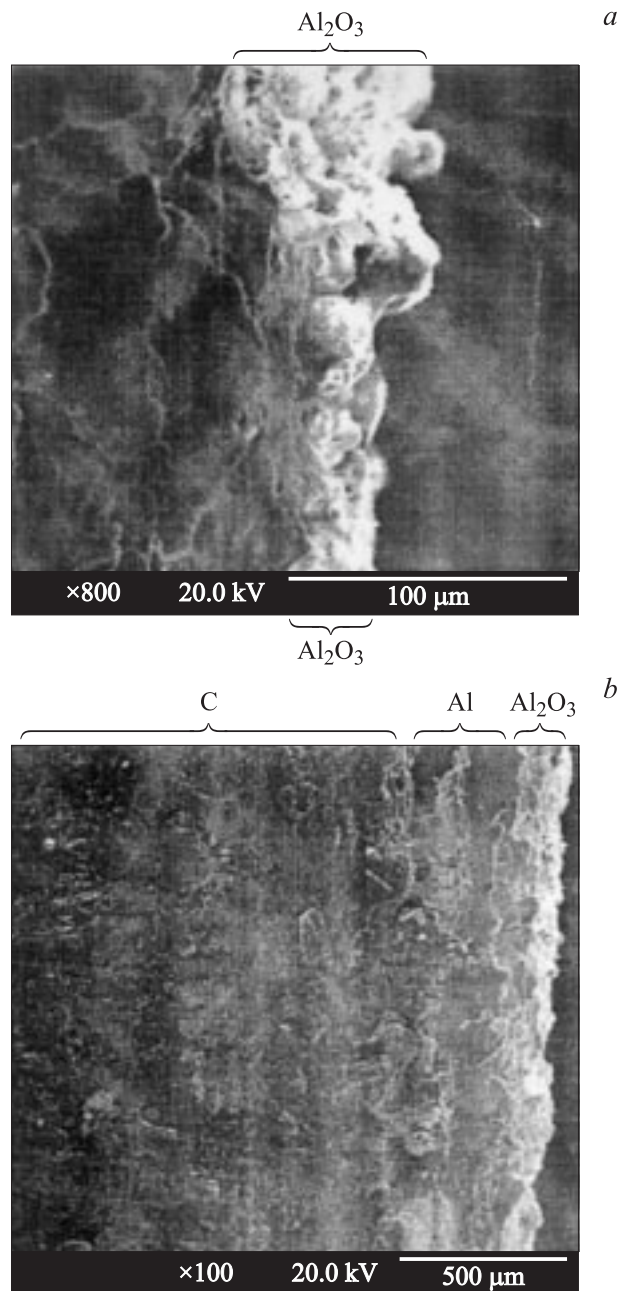


Рис. 3. *a* — поперечный шлиф образца из графита с нанесенным покрытием из Al, Al_2O_3 (общий вид), *b* — поперечный шлиф образца из графита с большим увеличением (для анализа покрытия из Al_2O_3).

позволяло создавать защитное покрытие на локальных участках изделия.

Металлографический анализ образцов показывает, что полученный оксидный слой (более $120\ \mu\text{m}$) более плотен около алюминиевой подложки (рис. 3, *b*). На поверхности оксидный слой имеет высокую пористость и состоит из множества оплавленных участков в виде микрократеров и каплевидных следов плавления оксидного слоя. Анализ результатов исследования показывает, что микродуговой процесс распространяется внутри пор

покрытия. В порах покрытия также заметны следы локализации микродуг в виде оплавленных кратеров. Можно отметить, что оксидный слой формируется не только с поверхности покрытия, но и с поверхности пор в покрытие, что обеспечивает оксидный слой с развитой поверхностью внутрь алюминизированного слоя [7–10].

Разработанная нами установка позволяет вести оксидирование при межэлектродных зазорах 20...30 мм, что снижает потери электрической энергии и обеспечивает формирование оксидного слоя до $150\ \mu\text{m}$ при напряжении электрического тока $\approx 340\ \text{V}$. Оптимальная температура электролита для осуществления технологии 50...60°C обеспечивается за счет использования потерь электрической энергии в междуэлектродном зазоре электролитной ячейки. Размеры деталей могут быть выше 1 м и различной толщины.

Рентгенофазный анализ покрытия (рис. 4) показал, что покрытие состоит в основном из тугоплавкой фазы оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и алюминия и возможно образование фазы CrO_3 с содержанием около 9%. Ввод в электролит мелкодисперсных порошков, например окиси хрома, обеспечивает перемещение порошинок к покрытию и вплавление их в слой оксида алюминия. Высокотемпературная форма оксида формируется в основном у границы оксид–металл. Энергетические спектры (рис. 5), полученные методами упругого резонанса на протонах при исследовании покрытия Al_2O_3 , полученного на поверхности металлизированного графита, показали, что покрытия содержат кроме основного элемента — алюминия также и металл, составляющий электролит — калий и металл электрода-анода, — железо, а также, возможно, Cr (так как данным методом трудно различить Fe и Cr).

Плотность верхнего слоя покрытия, имеющего фазовый состав (Al_2O_3 ; Al; CrO_3) составляет $3.74\ \text{g/cm}^3$, что близко по значению к плотности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\rho = 3.98\ \text{g/cm}^3$) [5]. Адгезия покрытия из оксидированного слоя алюминия (определенная методом скрабирования алмазной пирамидкой) составляет в разных участ-

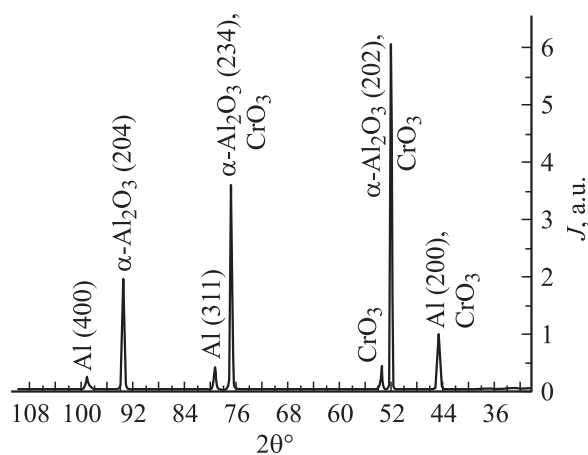


Рис. 4. Дифрактограмма алюминиевого сплава после микродугового оксидирования (со стороны покрытия).

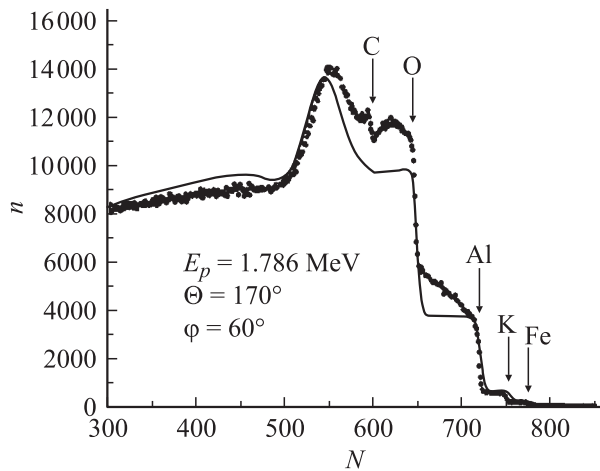


Рис. 5. Энергетические спектры, полученные методами упругого резонанса на протонах при исследовании покрытия Al_2O_3 , полученного на поверхности графита. Точки — экспериментальные данные, сплошная кривая — результаты расчетов (подгонка с помощью программы).

ках от 42 до 67 МПа. А твердость некоторых участков покрытия составляет от $1.36 \cdot 10^4$ до $1.72 \cdot 10^4 \text{ N/mm}^2$ в темных точках, где имеются включения фазы CrO_3 .

В процессе оксидирования происходит образование смешанных оксидов алюминия и металлов, входящих в комплексный анион электролита. Ввод анионов металла в электролит может осуществляться за счет растворения электрода-катода и соответствующего сплава. В установленном режиме оксидирования плотность тока составляет $0.1\text{--}0.5 \text{ A/cm}^2$. Основными параметрами, позволяющими управлять процессом микродугового оксидирования и свойствами покрытий, являются концентрация электролита, напряжение и плотность тока, температура, продолжительность процесса, состав сплава и его термическая обработка.

Предварительные испытания на изделиях, полученных данным способом (графит, Al, Al_2O_3), проведенные в атмосфере с высокой влажностью и высокой температурой ($600\text{--}900^\circ\text{C}$), показали высокую стойкость и достаточную работоспособность этих изделий.

Выводы

1. Разработана оснастка, которая обеспечивает создание защитных покрытий на поверхности изделия из углеродосодержащего композита, выполненного в виде трубки с наружным диаметром 5 см, внутренним 3 см, длиной до 65 см. Предлагаемая оснастка обеспечивает высокое качество локального оксидного покрытия в труднодоступных местах изделия, которое может быть изготовлено из графита и позволяет нанести оксидированное покрытие из нескольких компонентов, например, из Al_2O_3 и CrO_3 , включая легирование элементами электрода катода (Fe) и электролита (K).

2. Исследуемое покрытие может служить для защиты изделий из угольных композитов, работающих в условиях окисления при высоких температурах.

Авторы признательны А.П. Кобзеву (ОИЯИ, Дубна), О.П. Кульментьевой (СИМП, СГУ, Сумы), О.В. Колинсиченко (Институт электросварки, Киев) за помощь в проведении экспериментов.

Работа частично финансировалась проектом (№ 2М/0145-2001) Министерства образования и науки Украины.

Список литературы

- [1] Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
- [2] Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К.И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. Киев: Наукова думка, 1995. 197 с.
- [3] Гордиенко П.С. Образование покрытий на анодно поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1996.
- [4] Антрощенко Э.С., Казанцев И.А., Розен А.Е. // Новые промышленные технологии (Технический прогресс в атомной промышленности. Сер. Технология монтажных работ). М., 1996. № 1. С. 28–33.
- [5] Шульгин Ю.Б. // 22-е Гагаринские чтения. Сб. тез. Молодежной научно-технической конф. М., 1996. С. 80–81.
- [6] Титоренко О.В., Ратькова Е.А., Савельева Е.А. // Современные электрохимические технологии. Тез. докл. Научно-технической конф. Саратов, 1996. С. 51.
- [7] Марков Г.А., Слонова А.И., Терлеева О.П. // Защита металлов. 1997. № 3. С. 289–294.
- [8] Тимошенко А.В., Магурова Ю.В., Артемова С.Ю. // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 2. С. 57–64.
- [9] Кусков В.Н., Морзун И.Д. // Нефть и газы Западной Сибири. Тез. докл. Международной научно-технической конференции. Тюмень, 1996. С. 21–23.
- [10] Антрощенко Э.С., Казанцев И.А., Розен А.Е., Голованова Н.В. // Физ. и хим. обраб. материалов. 1996. № 3. С. 8–11.