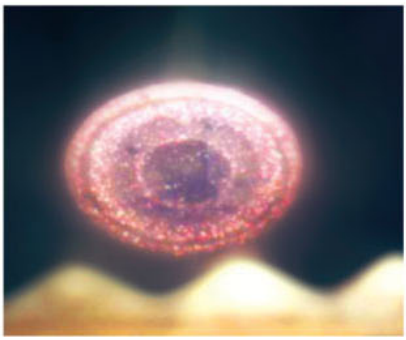
МИР материалов и технологий

И. СУМИНОВ, П. БЕЛКИН, А. ЭПЕЛЬФЕЛЬД,
В. ЛЮДИН, Б. КРИТ, А. БОРИСОВ

Плазменно–электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов

В 2–х томах

Том II



ТЕХНОСФЕРА

«МАТИ» — Российский государственный
технологический университет
имени К.Э. Циолковского

МИР материалов и технологий

И. СУМИНОВ, П. БЕЛКИН,
А. ЭПЕЛЬФЕЛЬД, В. ЛЮДИН,
Б. КРИТ, А. БОРИСОВ

Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов

В 2-х томах
Том II

Под общей редакцией
И. Суминова

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2011

УДК 620.197 + 669 + 621.794
ББК 34.663
С 89

Рецензент:
Сторчай Е.И. *— академик Академии наук авиации и воздухоплавания, доктор технических наук, профессор, директор инновационного НТЦ ОАО «Криогенмаш»*

Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М.
С 89 Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов
Под общей редакцией И.В. Суминова
В 2-х томах. Том II

Москва: Техносфера, 2011. — 512 с.
ISBN 978-5-94836-266-3 (общ.)
ISBN 978-5-94836-268-7 (т. II)

Во второй части книги систематизированы сведения о современном методе поверхностной обработки и упрочнения металлов, позволяющем получать многофункциональные защитные покрытия — микродуговом оксидировании (МДО). Рассмотрены история развития исследований по данному вопросу, механизм формирования анодных оксидных пленок, система металл—оксид—электролит и ее особенности, асимметрия проводимости в этой системе, пробой анодных оксидных пленок и искрение, основные представления о процессе МДО и его механизме, роль разряда и динамика его развития при формировании покрытий, получаемых методом МДО, классификация микроплазменных методов, основы технологии МДО (электролиты, режимы), оборудование микродугового оксидирования. Дан сравнительный анализ различных методов анодирования и микродугового оксидирования, проанализирована практика микродугового оксидирования. Подробно рассмотрены состав, структура и свойства МДО-покрытий. Приведены многочисленные примеры применения МДО-покрытий.

Для инженерно-технических и научных работников, студентов технических ВУЗов.

УДК 620.197 + 669 + 621.794
ББК 34.663

© 2011, Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М.
© 2011, ЗАО «РИЦ «Техносфера«, оригинал-макет, оформление

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений 5
Введение 7

1. Способы модифицирования поверхности материалов и их эффективность 10
1.1. Развитие исследований в области микродугового оксидирования 15
1.2. Микродуговое оксидирование как метод формирования многофункциональных защитных покрытий 19

2. Электрофизико-химические процессы, протекающие при формировании покрытий методом микродугового оксидирования 32
2.1. Механизм формирования анодных оксидных пленок 32
2.2. Сравнительный анализ методов анодирования и микродугового оксидирования 40
2.3. Система «металл—оксид—электролит» и ее особенности 55
2.4. Основные представления о процессе микродугового оксидирования и его механизме. 75

3. Технология микродугового оксидирования 165
3.1. Технологические особенности микродугового оксидирования 165
3.2. Влияние технологических параметров МДО на состав, структуру и свойства формируемых многофункциональных покрытий. 172
3.3. Наполнение МДО-покрытий 214

4. Технологическое оборудование процесса МДО 220
4.1. Технологические источники тока 221
4.1.1. Преобразователи электрической энергии. 223
4.1.2. Системы управления и автоматизации. 229
4.1.3. Системы мониторинга. 248
4.1.4. Автоматизированные конденсаторные технологические источники тока. 258
4.2. Электролитные ванны 269
4.3. Вспомогательное оборудование 271
4.4. Установки для МДО. 276
4.5. Технологическая база данных. 280

5. Методы и результаты исследований покрытий, получаемых микродуговым оксидированием 283
5.1. Исследование физико-механических свойств МДО-покрытий, их состава и структуры 283
5.2. Применение методов резерфордовского и ядерного обратного рассеяния 293
5.3. Коррозионные исследования 300
5.4. Определение сквозной пористости 307
5.5. Трибологические испытания 318
5.6. Испытания на тепловой удар 335
5.7. Исследование электрических параметров 340
5.8. Контроль работоспособности электролитов 344

6. Особенности микродугового оксидирования напыленных покрытий алюминий-оксидные покрытия для защиты углеродистой стали от коррозионно-механического разрушения 352
6.1. Способы нанесения алюминиевых и алюминий-оксидных покрытий на сталь. Особенности микродугового оксидирования напыленных алюминиевых покрытий 352
6.2. Состав, структура и физико-механические свойства двухслойных алюминий-оксидных покрытий 367
6.3. Коррозионно-защитная способность алюминий-оксидных покрытий на стали 381
6.4. Работоспособность двухслойных алюминий-оксидных покрытий в коррозионной среде при различных видах нагружения 387
6.5. Защитное действие алюминий-оксидных покрытий при сульфидном растрескивании стали 389
6.6. Гидроабразивная износостойкость алюминий-оксидных покрытий на стали 401
6.7. Водородопроницаемость алюминий-оксидных покрытий на стали 423

7. Практическое применение МДО 426
7.1. Области применения МДО в различных отраслях промышленности 426
7.2. Промышленная апробация и внедрение технологии микродугового оксидирования и МДО-покрытий различного назначения 433
7.3. Применение МДО для создания поверхностей с контролируемой пористостью и структурой 448

8. Послесловие. Единство технологий электрохимико-термической обработки и микродугового оксидирования как плазменно-электролитических методов модифицирования поверхности 457

Список литературы 477

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

А — анод (анодный)
АК — анодно-катодный
АКР — анодно-катодный режим
Ан — анодирование
АОП — анодная оксидная пленка
АР — анодный режим
АТР — аномальный тлеющий разряд
АЦП — аналогово-цифровой преобразователь
АЭ — алюминатный электролит
ВАХ — вольтамперная характеристика
ВК — выходной ключ
ВНИИНМ — Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А. А. Бочвара
ВНИИТФА — Всероссийский научно-исследовательский институт теплофизики и автоматики
ВУ — входной усилитель
ГМР — гашение микроразряда
ДСЗ — детектор среднего значения
ДР — дуговой разряд
ЗМР — зажигание микроразряда
ИР — искровой разряд
И — искрение
К — катод (катодный)
КПП — катодное падение потенциала
КС — коррозионная стойкость
КСП — контрольно-самопишущий прибор
Л — люминесценция
МДО — микродуговое оксидирование
МДР — микродуговой разряд
МЗР — младший значащий разряд
МОМ — металл—оксид—металл
МОП — металл—оксид—полупроводник
МОЭ — металл—оксид—электролит
ОЗУ — оперативное запоминающие устройство

ВВЕДЕНИЕ

Ряд технических решений, направленных на повышение долговечности изделий, основан на создании различными методами поверхностных защитных оксидных слоев. В последнее время для этих целей все шире применяется микродуговое оксидирование (МДО).

Микродуговое оксидирование — сравнительно новый вид электрохимической обработки поверхности преимущественно металлических материалов, берущий свое начало от традиционного анодирования. Микродуговое оксидирование позволяет получать многофункциональные керамикоподобные модифицированные слои (покрытия) с широким комплексом свойств, в том числе износостойкие, коррозионностойкие, теплостойкие, электроизоляционные и декоративные.

Отличительной особенностью микродугового оксидирования является участие в процессе модифицирования поверхностных микроразрядов, оказывающих весьма существенное и специфическое воздействие на фазо- и структурообразование, в результате чего состав и строение получаемых оксидных слоев существенно отличаются, а их свойства значительно выше по сравнению с традиционным анодированием. Феноменологической особенностью МДО является тот факт, что формируемые с его помощью оксидные слои растут в обе стороны относительно исходной поверхности обрабатываемого объекта, но с разной скоростью. Например, приращению толщины в 1 мкм может соответствовать модифицирование на глубину в 2 мкм. Таким образом, МДО одновременно присущи черты двух различных групп методов модифицирования [1]: нанесения покрытий (т. е. модифицирование с приращением толщины) и изменения состояния, структуры, свойств поверхности и приповерхностных слоев (т. е. без приращения толщины). Другими положительными отличительными чертами процесса МДО являются его экологичность, а также отсутствие необходимости тщательной

предварительной подготовки поверхности в начале технологической цепочки и применения холодильного оборудования для формирования относительно толстых оксидных пленок.

Технология микродугового оксидирования сравнительно хорошо отработана для группы так называемых вентильных металлов и их сплавов — титана, магния, тантала, ниобия, циркония, бериллия, но прежде всего алюминия. Вентильными называют металлы, на которых оксидные пленки, сформированные электрохимическим путем, обладают униполярной или асимметричной проводимостью в системе металл—оксид—электролит (МОЭ), причем положительный потенциал на металле, на котором образована анодная оксидная пленка, соответствует запирающему или обратному направлению, т. е. система работает аналогично полупроводниковому вентилю.

Обойти это ограничение возможно разными путями. Одним из вариантов МДО-обработки изделий из «невентильных» материалов (например сталей, медных сплавов, неметаллов, полимеров и др.) может являться предварительное нанесение на поверхность изделия каким-либо способом вентильного металла или сплава. Во второй части книги будут рассмотрены такие алюминий-оксидные покрытия для защиты углеродистой стали от коррозионно-механического разрушения.

Таким образом, МДО-модифицирование находит все более широкое применение в самых различных областях — от производства товаров бытового назначения и медицины до приборостроения и аэрокосмической промышленности.

Следует, однако, отметить, что в настоящее время технология микродугового оксидирования находится на стадии становления. Многие аспекты механизма микродугового оксидирования остаются пока нераскрытыми, нет систематических сведений о влиянии внутренних и внешних факторов на этот процесс, не выработана даже единая терминология относительно наименования метода и достигаемого результата (например, большинство авторов придерживаются наименования «МДО-покрытие», хотя имеют в виду параметры модифицированных слоев обработанного материала). Нет согласия и по отношению к характеру разряда, функционирующему в процессе МДО. Продолжаются работы как по изучению теоретических вопросов этого явления, так и по совершенствованию технологиче-

ских методов и средств с целью повышения их эффективности и расширения номенклатуры обрабатываемых сплавов: апробации новых электролитов, подбору оптимальных режимов, а также созданию новых технологических источников питания, позволяющих их реализовывать. Перспективными являются также исследования по последующей обработке МДО-покрытий (пропитка, наполнение, окрашивание, оплавление, механическая обработка) с целью повышения их характеристик и расширения областей применения.

1. СПОСОБЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Нанесение покрытий на поверхность материалов, а также регулирование их состава и структуры в приповерхностном слое дает возможность наиболее рационально и рентабельно использовать свойства материалов основы и модифицированных слоев, экономить дорогостоящие и редкие металлы и сплавы. В целом ряде случаев это позволяет не только повышать технико-экономические показатели изделий, но и получать принципиально новые композиции, обладающие более высокими свойствами, чем просто сумма характеристик материала основы и покрытия (модифицированного слоя).

По своей химической природе эти покрытия могут быть металлическими и неметаллическими. По отношению к коррозионному воздействию сред металлические покрытия делятся на катодные и анодные. Например, к покрытиям на стали катодного действия, которые защищают ее лишь механически, относятся хром, никель, свинец, медь и другие более благородные, чем железо металлы. К анодным покрытиям, обеспечивающим еще и протекторную электрохимическую защиту, относятся цинк, кадмий, алюминий и другие металлы, электродный потенциал которых в конкретной коррозионной среде отрицательнее, чем у стали [2, 3].

По увеличению скорости коррозии в различных атмосферах металлы можно расположить в следующей последовательности: в чистой атмосфере — Al, Cu, Zn, Cd, углеродистая сталь; в атмосфере при наличии хлоридов — Cu, Al, Zn, Cd, углеродистая сталь; в атмосфере при наличии сернистого газа — Al, Cu, Zn, Cd, углеродистая сталь.

Так, по результатам длительных испытаний в промышленной атмосфере было установлено, что при толщине покрытия 75 мкм

наиболее эффективным из напыленных кадмиевого, цинкового и алюминиевого покрытий оказалось последнее, которое за 18 лет службы не потеряло защитных свойств [4]. Хорошо сначала цинковать, а затем алюминировать детали: получаемое в результате комбинированное покрытие пластично и имеет высокую коррозионную стойкость. Возможно нанесение на поверхность сплава 55 % Al-Zn толщиной 20—25 мкм: такое покрытие по защитным свойствам лучше и чисто цинкового, и чисто алюминиевого [5]. Применяют также и другие легированные алюминиевые покрытия [6].

Различные способы нанесения металлических покрытий применительно к алюминию и его сплавам описаны в шестой главе.

Для повышения износостойкости, в том числе при гидро- и газоабразивном изнашивании, стремятся, как правило, повысить твердость рабочих поверхностей деталей оборудования. Для этого применяют как объемную, так и поверхностную термическую обработку. Перспективным считают применение упрочняющей фрикционной обработки, приводящей к образованию так называемого белого слоя на поверхности деталей, повышающего их коррозионно-механическую прочность [7]. Для повышения износостойкости применяют также лазерную обработку [8]. Однако закалка и лазерная обработка не улучшают коррозионную стойкость обработанных материалов и могут облегчать возможность наводороживания в соответствующих средах.

Для повышения износостойкости в различных условиях эксплуатации широко применяются как металлические, например твердое хромирование [8], так и неметаллические покрытия [10, 11]: нитридные, боридные, силицидные, оксидные, карбидные и другие, которые могут получаться как непосредственным осаждением этих соединений на поверхности [12—14], так и химической [15] и химико-термической обработкой деталей [16—18].

Нитрид титана, используемый для повышения коррозионной стойкости и износостойкости, обычно наносят реактивным вакуумным напылением или химическим осаждением из газовой фазы [13]. Боридные и силицидные покрытия чаще всего получают диффузионным насыщением.

Силицидные покрытия обеспечивают повышение жаро-, коррозионно- и износостойкости, а нередко и их сочетания. Ре-

комендуется электролизное силицирование из расплавов силицидов щелочных металлов (температура 950—1100 °С, выдержка 0,5—3 часа). Уровень износостойкости силицированных слоев (микротвердость 3—7 ГПа) при абразивном изнашивании ниже, чем при других его видах. Силицирование повышает коррозионную стойкость сталей в морской воде, растворах хлоридов и кислотах, но высокая пористость слоя, содержащего α'-Fe_3Si фазу, уменьшает этот эффект. Боросилицирование повышает коррозионно-усталостную прочность стальных деталей.

Повышенную поверхностную твердость, жаростойкость и коррозионную стойкость в различных коррозионных средах обеспечивает титано- и хромосилицирование, причем последнее повышает износостойкость, в частности эрозионную и кавитационную стойкость [18].

Классическое борирование стали, как и силицирование, заключается в термодиффузионном насыщении поверхностного слоя. В результате в поверхностном слое образуются очень твердые (20—30 ГПа) и абсолютно непластичные бориды железа FeB и Fe_2B с высокой электро- и теплопроводностью. Твердость слоя зависит от содержания в стали боридообразующих элементов. Так, W, V, Mo и Ti в составе стали увеличивают твердость, а Al и Be делают слой более пластичным и не допускают его хрупкого разрушения при абразивном износе. В целом борирование значительно повышает абразивную износостойкость стали, например, при гидроабразивном износе, более, чем в 20 раз [16].

Покрытия на основе карбидов позволяют получать высокую износостойкость и широко применяются в промышленности. Наносятся они обычно вместе с металлической связкой (Co, Ni, Cr) для образования практически беспористого слоя с хорошей адгезией. В качестве таких покрытий широко используется целый класс композиционных материалов — твердые сплавы. Основу традиционных твердых сплавов составляет WC, к нему могут добавляться TiC и TaC; обязательным компонентом является металлическая связка, обычно кобальт. Твердые сплавы обладают высокой износостойкостью, особенно в условиях абразивного трения [19].

Твердосплавные покрытия наносят газотермическим напылением, наплавкой, электроискровым легированием, металлированием твердосплавными гранулами и др. При тяжелых услови-

ях работы (абразивный, гидро- и ударно-абразивный износ) их износостойкость пропорциональна произведению твердости HRA на прочность твердосплавного образца при изгибе. Износостойкость твердых сплавов можно повысить от 2 до 9 раз, нанося на них покрытие из TiC или TiN термодиффузионным методом или вакуумным напылением [19].

В практике упрочнения и восстановления различных деталей в последнее время широко применяются также плазменные покрытия самофлюсующимися сплавами [20] и различные композиционные покрытия [21—23]. Общим недостатком этих покрытий является повышенная хрупкость и, как следствие, склонность к трещинообразованию, а также их невысокие коррозионно-защитные свойства. Несмотря на то, что керметные покрытия (твердые сплавы и др.) считаются рядом авторов лучшим средством защиты от абразивного изнашивания [10, 11, 24, 25], они не обеспечивают эффективной защиты от коррозии и наводороживания, а также имеют тенденцию к преимущественному износу металлической связки при изнашивании в потоке абразива.

Среди оксидных покрытий главенствующие позиции принадлежат оксиду алюминия Al_2O_3 и композициям на его основе. Эти покрытия тверды, износостойки, обладают высокими тепло- и электроизоляционными свойствами, но плохо защищают от коррозии из-за слоистого строения и большой пористости [26, 27]. Их получают в основном методом плазменного напыления из-за высокой температуры плавления оксида алюминия. Оптимальный размер порошковых частиц 20—60 мкм. Для уменьшения хрупкости слоя вводят добавки TiO_2, NiAl и NiCr. Это повышает износостойкость и стойкость покрытий в щелочных растворах.

Таким образом, при удовлетворительной коррозионной стойкости некоторых металлов, используемых в качестве покрытий, они не обладают должной износостойкостью, равно как и нанесение неметаллических слоев для улучшения трибологических характеристик далеко не всегда способствует защите от коррозии. К примеру, покрытие углеродистой стали металлическими слоями в целях защиты от коррозии и наводороживания или неметаллическими от износа, не обеспечивают эффективной комплексной защиты от коррозионно-механического разрушения.

Выходом из положения может быть модифицирование рабочей поверхности изделия или металлического покрытия на ней с целью их превращения в твердую износостойкую оксикерамику для получения многофункционального коррозионно-износостойкого покрытия. Это возможно при использовании методов упрочняющей поверхностной обработки, преимуществами которых является возможность получения покрытий с очень высокой прочностью сцепления с основой благодаря их сродству с основным металлом, из которого они образуются в результате химических реакций.

Такими видами обработки для алюминия могут быть ионная имплантация кислородом [28], оксидирование в плазме тлеющего разряда [29], плазменно-электролитическое анодирование [30], анодирование [31, 32], особенно твердое или толстослойное, микродуговое оксидирование [33].

Ионная имплантация обеспечивает возможность насыщения поверхности металла кислородом за счет бомбардировки его ионами. Механизм ионной имплантации заключается главным образом во взаимодействии между имплантированными атомами и дефектами в материале, что приводит к изменению состава и структуры поверхностного слоя на глубину до 1 мкм, хотя свойства могут меняться на гораздо большую глубину [34—36]. Однако этот способ не обеспечивает достаточно больших толщин модифицированных слоев, необходимых для работы в жестких условиях эксплуатации, и требует достаточно сложного оборудования.

В последнее время, особенно в микроэлектронике находят применение оксидные покрытия, получаемые в плазме высокочастотного разряда или же в тлеющем разряде. Такие пленки однородны, достаточно бездефектны и свободны от примесей, свойственных электрохимическому анодированию в растворах, однако они слишком тонки — до 800 нм [29, 37, 38].

Анодированные плазменно-электролитическим способом изделия обладают относительно высокой эрозионной стойкостью и теплозащитными свойствами и по этой причине могут быть использованы в практике самолетостроения; однако формируемые пленки имеют значительную пористость, что не обеспечивает достаточно высокой коррозионной стойкости [30].

Традиционное анодирование представляет собой процесс электрохимического окисления в различных электролитах при

анодной поляризации обрабатываемой детали и позволяет получать на поверхности металлов, прежде всего алюминия, оксидные пленки различного назначения. Формируемые таким путем на алюминии анодные оксидные пленки по своему назначению можно разделить на три группы:

1 — тонкие, беспористые пленки толщиной до 2 мкм, используемые в электронике и электротехнике;

2 — пленки толщиной 15—20 мкм, применяемые как коррозионно-защитные после наполнения пор;

3 — толстые пленки (20—300 мкм), имеющие высокие коррозионно-защитные свойства и износостойкость.

Толстослойное анодирование значительно повышает твердость поверхности (до 6 ГПа применительно к Al), однако требует охлаждения электролита и деталей до минусовых температур, что усложняет технологический процесс.

В последние годы большое внимание исследователей у нас в стране и за рубежом привлекает перспективный метод поверхностной электрохимической обработки металлов и сплавов в режиме искрового или микродугового разряда — микродуговое оксидирование (МДО) [33, 39—45]. В СССР этим методом впервые стали широко заниматься в ИНХ СО АН СССР под руководством Г. А. Маркова [46—48].

Возможность получения износостойких, коррозионностойких, диэлектрических, теплостойких и декоративных покрытий высокого качества в сочетании с достаточно высокой производительностью, простотой аппаратурного оформления и экологичностью электролитов, экономичностью и возможностью автоматизации процесса — все это является благоприятными факторами для широкого внедрения процесса МДО в промышленность [49].

1.1. Развитие исследований в области микродугового оксидирования

Отправной точкой исследований в области микродугового оксидирования следует считать открытие еще в конце XIX века явления гальванолюминесценции при электролизе [50—53]. В своих работах [50—52], посвященных изучению этого явления, рус-

ский ученый Н. П. Слугинов выделил свечение первого и второго рода. Было выявлено, что свечение первого рода (оно и было впоследствии названо гальванолюминесценцией) легче образуется на гладком аноде при замыкании цепи его погружением в электролит, при этом возле него наблюдаются струйки жидкости и отсутствие пузырьков газа. Свечение второго рода легче образуется на катоде при большой плотности тока (малом погружении электрода в электролит), при этом слышен особый треск, сопровождаемый отскакиванием от электрода почти по горизонтали шариков газа. Свечение первого рода может переходить в свечение второго и наоборот.

Н. П. Слугинов отметил некоторое сходство между свечением в электролитах и вольтовой дугой: свет ярче, если анод более летуч, чем катод, а температура анода выше, чем катода. Было установлено, что жидкость возле светящегося электрода не касается его поверхности, окруженной слоем пара, а ток проходит через пар в виде искр. Исследование спектра свечения второго рода показало присутствие линий H_2, металла электрода и металлов солей, входящих в состав электролита [53]. При изучении свечения в электролитах и было впервые обнаружено явление образования твердой анодной оксидной пленки (АОП) на алюминии, т. е. анодирования [50].

Эти исследования положили начало новому технологическому направлению в обработке алюминия и его сплавов — анодированию или «формовке». Формовка — технический термин, применяемый в анодировании и обозначающий наращивание или формирование слоя анодного оксида на металле.

Вторым, весьма важным этапом исследований было обнаружение немецкими исследователями А. Гюнтершульце и Г. Бетцем искрения на аноде при анодировании в области повышенных напряжений и повышенное газовыделение при этом, не подчиняющееся закону Фарадея, что, как было установлено позднее, объясняется термическим разложением («термолизом») воды в разряде [54—56]. Они выделили на формовочной кривой напряжения ($U_ф$ — время τ) три области при формовке вентильных металлов (рис. 1.1): 1 — от начала анодирования до напряжения искрения $U_{иск}$; 2 — от напряжения искрения до максимума напряжения U_{max}; 3 — после достижения максимального напряжения. На третьем участке искры становятся гораздо более

крупными и устойчивыми, более похожими на микродуги. Это искрение долгое время считали отрицательным явлением, приводящим к формированию менее однородных и более пористых пленок [56, 57].

Однако позже было установлено, что при определенной толщине пленки (для алюминия около 0,5 мкм) возникающие искровые разряды способствуют формированию качественного покрытия [58].

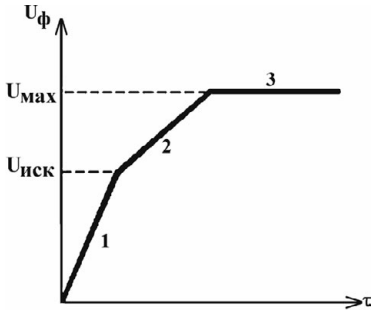


Рис. 1.1. Формовочная кривая напряжения

А. Гюнтершульце и Г. Бетц ввели понятие вентильности для металлов, которые в системе металл—оксид—электролит обладают электролитическим вентильным действием, т. е. асимметрией проводимости, при которой положительный потенциал на металле (полупроводнике) с образовавшейся АОП соответствует запирающему (обратному) направлению, и наоборот, отрицательный — проводящему (прямому) направлению.

В зависимости от растворимости анодной оксидной пленки в электролите было введено понятие полного и неполного вентильного действия (наиболее полно оно наблюдается у тантала, АОП которого практически не растворяется в электролитах анодирования). К вентильным металлам были отнесены Al, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, W, Bi, Sb, Be, Mg, U [56], хотя в системе металл—оксид—электролит оксиды практически всех металлов в той или иной степени проявляют вентильный эффект [59].

Сам эффект искрения был описан следующим образом. При определенном напряжении происходит резкий прогрев тонкого порового канала в оксидном слое, и ток там прерывается из-за образования парогазового пузырька, благодаря испарению и электролизу электролита. При дальнейшем росте напряжения происходит электрический пробой пузырька с зажиганием газового разряда, сопровождающийся резким тепловым увеличением его объема и, следовательно, межэлектродного расстояния в разрядном канале. В какой-то момент напряжение для его поддержания становится недостаточным, и разряд гаснет, в результате

чего пузырек резко охлаждается и сжимается, что сопровождается характерным для анодирования в искровом разряде потрескиванием. Гальванолюминесценцию, вентильный эффект, искровой разряд на аноде, электрический пробой АОП продолжают исследовать и в наше время [59].

Следующим этапом развития исследований в этом направлении стали работы американских ученых У. Макнейла и Л. Грасса по практическому использованию реакций, протекающих в анодной искре, для синтеза сложных оксидных покрытий из компонентов подложки и электролита, опубликованные в 50—60-х годах прошлого века [60—64]. Тогда же были получены и первые патенты: на процесс нанесения защитных покрытий на магний путем анодно-искровой обработки в электролитах, содержащих анионы OH^-, PO_4^{3-}, F^-, AlO_2^-, MnO_4^- [65]; на процесс обработки магния и алюминия в аммиачных растворах, содержащих анионы $Cr_2O_4^{2-}$, HPO_4^{2-}, F^- [66]; на получение силикатных покрытий на алюминии из слабощелочных растворов, содержащих 10—15 % Na_2SiO_3 или K_2SiO_3 и 3 % $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ при напряжении U = 300 В [67]; на процесс получения твердых покрытий с высокой прочностью сцепления на различных металлах (Al, Zn, Bi, Ti, Ni, Fe, Mo и т. д.) в электролитах, содержащих $NaAlO_2$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ или $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ [68]. Комплексные оксиды и другие соединения при таком анодировании в искровом режиме образуются благодаря высокотемпературному разложению компонентов электролита в разряде и последующим реакциям с анодными оксидами металла основы.

Началом современного этапа исследований в области микродугового оксидирования и его практического применения можно считать 70-е годы прошлого века, когда появилось большое количество публикаций и патентов исследователей различных школ, число которых продолжает расти и сегодня. Среди них следует особо отметить работы американских ученых С. Брауна и Тран Бао Вана по осаждению в анодной искре [69, 70], новосибирских исследователей (прежде всего, группы Г. А. Маркова) по МДО и микроплазменной обработке [46—48, 71—87] (авторское свидетельство [72] было первым в нашей стране в данной области знаний), днепропетровских ученых Л. А. Снежко и В. И. Черненко с коллегами по анодно-искровому электролизу [88—101], школы П. С. Гордиенко из ДВО РАН [102—113], ученых из Московской

академии нефти и газа им. И. М. Губкина В. А. Федорова [114—119], Л. С. Саакиян и А. П. Ефремова [33, 40—42, 120—129] по микродуговому оксидированию, японских ученых М. Ямада и Д. Мита [45] и немецких ученых В. Крисманна и П. Кюрце по анодному оксидированию в искровом разряде [49, 130, 131], американские патенты Х. Грейга [132, 133], Р. Радковского [134—137] и О. Козака [135, 138], а также ряд других работ [139—149].

Особенно большой всплеск публикаций по данной проблематике наблюдается в последнее десятилетие [150—189], в том числе китайских [159—169] и английских [173—179] исследователей, что свидетельствует об активном развитии метода МДО. В частности в «МАТИ»—РГТУ им. К. Э. Циолковского на кафедре «Технология обработки материалов потоками высоких энергий» ведутся работы, направленные на изучение механизма процесса микродугового оксидирования и исследование МДО-покрытий, отработку оптимальных технологических параметров процесса МДО для формирования покрытий различного назначения на разных сплавах и разработку соответствующих технологических источников тока [190—233].

1.2. Микродуговое оксидирование как метод формирования многофункциональных защитных покрытий

Основные представления о процессе МДО складывались в процессе вышеупомянутых исследований. Общим родовым признаком в этой области исследований является свечение и/или электрический разряд при электрохимических процессах на поверхности электродов, погруженных в электролит. После исследований гальванолюминесценции и искрения на аноде [52, 56, 61, 62] большой вклад в развитие, систематизацию и конкретизацию этих представлений применительно к МДО был сделан в работах [46, 49, 70, 75, 78, 130], а их обобщение дано в работах [33, 71, 88, 195, 106, 124].

Суть этих представлений такова. Если продолжить анодные формовочные кривые напряжения Гюнтершульце (рис. 1.1) в

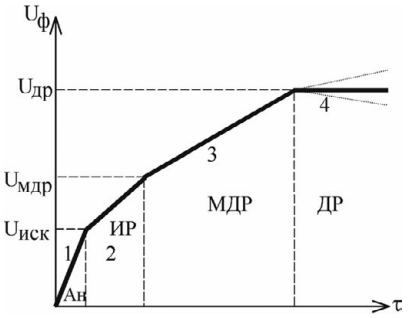


Рис. 1.2. Полная формовочная кривая напряжения при МДО

области более высоких напряжений, то за относительно узкими участками анодирования 1 (Ан) и искрового разряда 2 (ИР) обнаружатся достаточно широкие области микродугового 3 (МДР) и дугового 4 (ДР) разрядов, где при определенных условиях могут формироваться МДО-покрытия (рис. 1.2).

По определению Маркова, происходящие в этих областях процессы микродуговой и дуговой обработки можно рассматривать как совокупность различных явлений, общим признаком которых является наличие высокотемпературных химических превращений и транспорта вещества в дуге электрического разряда между электродами с ионной и электронной проводимостью, и которые включают в себя обычный электролиз; транспорт вещества электролита (или суспензоида) в электрический разряд из раствора; высокотемпературные химические реакции в электрическом разряде и близлежащих зонах с участием или без участия вещества электродов, что приводит к выделению на их поверхности твердых и/или газообразных продуктов [78]. Кроме того, при МДО заметную роль играют диффузионные, термические, плазмохимические и электрофизические процессы, причем различную на разных стадиях процесса.

В целом процесс МДО, обладающий достаточно сложным механизмом, можно условно разбить на несколько стадий, протекающих последовательно и/или параллельно:

1 — химическое взаимодействие материала основы и формирующегося покрытия с электролитом;

2 — электрохимические процессы, происходящие как до зажигания электрического разряда, так и после его зажигания на участках обрабатываемой поверхности, где разряда в данный момент нет (анодирование в водных растворах электролитов, электролиз);