

МАШИНОСТРОЕНИЕ

УДК 621.891

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ В ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПЛАЗМЕ

В.В. НОВИКОВ, канд. техн. наук, О.О. НОВИКОВА, канд. техн. наук,
А.Н. БОЛОТОВ, д-р техн. наук

Тверской государственной технической университет
170026, Тверь, наб. Аф. Никитина, 22, e-mail: vnvkv@yandex.ru

© Новиков В.В., Новикова О.О., Болотов А.Н., 2023

Определены факторы, влияющие на структуру и триботехнические свойства материалов и покрытий, сформированных в электролитной плазме. Рассмотрены основные направления микроплазменного модифицирования поверхности трения деталей: повышение ее твердости и износостойкости, получение коррозионно-стойких и декоративных покрытий, снижение материалоемкости узла трения в целом и замена дорогих материалов. Показано кратное увеличение эксплуатационной стойкости упрочненных трибосопряжений. Приведены примеры получения керамических материалов с твердосмазочным наполнителем, успешно функционирующих в условиях сухого трения или ограниченной подачи смазочного материала. Изложены основы оригинальной технологии получения минералокерамического материала, представляющего собой матрицу из оксида алюминия и дисперсных включений алмаза, показаны его свойства. Даны примеры реализации сформированных микроплазменным оксидированием керамических композиционных материалов в реальных трибоустройствах, указаны результаты экспериментальных исследований их триботехнических характеристик.

Ключевые слова: микроплазменное электролитическое оксидирование, микродуговое оксидирование, покрытие, трение, износ.

DOI: 10.46573/2658-5030-2023-3-5-13

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов инженерии рабочей поверхности узлов трения современной техники является технология оксидирования в электролитной плазме (или микродугового оксидирования (МДО)) [1, 2]. Процесс оксидирования заключается в формировании упрочненного керамического слоя под действием высокого напряжения на поверхности металлов с ярко выраженными вентильными свойствами (Al, Mg, Ti, Zr, Nb, Ta, Вe и сплавов на их основе). Технология микроплазменного модифицирования поверхности деталей востребована при модифицировании трибоузлов в машиностроительной, нефтегазодобывающей промышленности, в приборостроении, радиоэлектронике, транспортной, авиационной, космической и других отраслях [1–9].

Характеристики материалов, сформированных в электролитной плазме, определяются совокупностью физико-механических параметров материалов основы, переходного и рабочего керамического слоя. Свойства и структура оксидного

керамического слоя задаются электрическими режимами формирования материала, химическим составом электролита и возможным дальнейшим модифицированием керамической матрицы микро- и наноразмерными трибополнителями [3, 4, 10]. Благодаря универсальности технологии можно получать композиционные керамические покрытия и материалы, характеризующиеся высокими трибомеханическими, электроизоляционными и теплофизическими свойствами. В настоящее время разработаны технологические режимы получения достаточно широкого круга МДО-материалов.

В целом этапы формирования покрытия в процессе микроплазменного оксидирования схожи для МДО-покрытий различных типов. Однако незначительные на первый взгляд нюансы технологии могут привести к диаметрально противоположным результатам (например, можно получить не антифрикционный, а абразивный материал) [11]. Технологии получения перспективных композиционных покрытий, представляющих собой керамическую матрицу, в которую внедрены твердосмазочные дисперсные частицы (полимеры, графит, дисульфид молибдена, нанокорунд и др.), в значительной степени вариативны [7, 12, 13].

Для технологов и конструкторов машиностроительных предприятий достаточно сложно определиться при имеющемся многообразии возможных методов оптимального модифицирования поверхности деталей. Многие перспективные технологии микроплазменного электролитического оксидирования известны в научных кругах и не получили пока широкого применения в реальных механизмах. Не всегда понятна номенклатура оборудования, необходимого для получения композиционного керамического покрытия с заданными физико-механическими свойствами.

Целью работы является анализ основных направлений применения технологии микроплазменного электролитического оксидирования, их преимуществ перед другими методами модифицирования поверхностей, а также изучение структуры и свойств получаемых материалов. Исследование предназначено для ознакомления с ним широкого круга технологов и проектировщиков современного оборудования.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

1. Модифицирование поверхности трения детали методом микроплазменного электролитического оксидирования с целью повышения ее твердости и износостойкости. Данное направление традиционно [1, 2]. В процессе оксидирования на поверхности детали формируется трехслойное покрытие из переходного, рабочего и внешнего технологического слоев. Тонкий переходный слой (толщина 0,01...0,1 мкм) обеспечивает высокую адгезию керамического покрытия с основным металлом. Рабочий оксидный слой толщиной до 100 мкм наиболее функционален, представляет собой сложную структуру из α -, β -, и γ -модификаций оксидов алюминия. Модификация α Al_2O_3 , или корунд, преобладает, так как является наиболее устойчивой. Данный слой покрытия имеет низкую пористость и, благодаря корунду, сочетает высокую микротвердость, контактную жесткость и износостойкость со стойкостью к коррозии. Внешний технологический слой имеет толщину до 200 мкм, обладает существенно меньшей твердостью по сравнению с рабочим слоем, но большей пористостью, фактически имеет рыхлую структуру. В случае оксидирования в щелочном электролите с добавкой жидкого стекла технологический слой состоит из муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. По окончании формирования покрытия рыхлый технологический слой целесообразно удалить шлифованием или пескоструйной обработкой. Рабочий оксидный слой, непосредственно участвующий во фрикционном

контакте, имеет микротвердость до 20 ГПа, а по износостойкости это покрытие сопоставимо с карбидом вольфрама.

В сравнении с известными технологиями оксидирования алюминия и его сплавов, например гальваники, МДО является самым дорогим, сложным и энергоемким. Однако преимущества микроплазменного электролитического оксидирования покрытий (наличие уникальных триботехнических свойств, а также значительная толщина покрытий, если сравнивать с покрытиями, полученными, например, анодированием (толщина слоя до 20 мкм)) делают данную технологию наиболее конкурентоспособной и эффективной в долгосрочной перспективе.

Наиболее рентабельно упрочнение методом микроплазменного электролитического оксидирования фрикционных поверхностей пар трения: подшипников скольжения, зубчатых передач, шкивов, направляющих скольжения, торцевых уплотнений для двигателей внутреннего сгорания и т.д. [1, 3, 5–8]. Установлено, что модификация узлов цилиндропоршневой группы дает повышение износостойкости в 10...15 раз [5].

Обычно покрытия данного типа применяются в присутствии смазочного материала. Однако нами получены хорошие результаты увеличения износостойкости рабочей поверхности деталей прядильной машины, эксплуатирующейся в условиях сухого трения. Износостойкость прядильных роторов увеличилась, возрос срок их службы, уменьшился производственный брак, количество ремонтов оборудования сократилось более чем в 20 раз (рис. 1).



Рис. 1. Узел трения прядильной машины, модифицированный технологией микроплазменного оксидирования

2. Модифицирование поверхности трения методом микроплазменного электролитического оксидирования деталей из легких металлов (Al, Ti, Mg и их сплавы) с целью замены тяжелых металлических сплавов или дорогостоящих композитных материалов. В машиностроении трибоузлы, упрочненные методом МДО, применяются для замены легированной стали, при этом достигается кратное увеличение износостойкости, материалоемкости и теплонагруженности, происходит сокращение механических затрат на 40...50 %, повышение КПД – на 2...15 % [1, 5]. Необходимо отметить также существенное повышение динамических характеристик движущихся трибоузлов, так как плотность алюминия почти в 3 раза ниже плотности стали.

Снижение материалоемкости в сочетании с сохранением и повышением твердости и износостойкости традиционных узлов трения особенно актуально в авиационной, космической и судостроительной промышленности. В аэрокосмической

промышленности важно максимальное снижение массы разрабатываемой конструкции, поэтому даже замена отдельных элементов имеет большое значение. В частности, в статье [9] показано, что замена стали или титана в упорах узла раскрытия космических летательных аппаратов на алюминиевый сплав АМг6М, модифицированный микродуговым оксидированием, оправдана [9]. Упрочненные детали из легкого конструкционного материала обеспечивают в условиях вибрационных нагрузок, повышенного износа, низких температур и вакуума высокую надежность функционирования узла.

3. Применение технологии микроплазменного электролитического оксидирования с целью восстановления исходных размеров изношенных деталей при одновременном повышении их износостойкости и долговечности. Наиболее актуально это направление при работе с деталями сельскохозяйственной, горнодобывающей техники в современных условиях машиностроительного и авторемонтного производств.

Характерной особенностью МДО-технологии является увеличение габаритных размеров детали в процессе оксидирования. Формируемый рабочий слой растет вглубь и наружу от исходной поверхности детали. Технологический слой существенно выходит за первоначальные размеры поверхности. Эту особенность следует использовать в ремонтном производстве. Без дополнительных способов компенсации изношенного материала можно нарастить до 0,1 мм износостойкого керамического слоя [10, 13, 14]. Известны технологии, позволяющие применять микроплазменное электролитическое оксидирование не только для деталей, изготовленных из вентильных металлов. Обойти данное ограничение возможно предварительным нанесением (например, на стальную поверхность) алюминийсодержащих композиций и последующим модифицированием [15].

4. Применение микродугового оксидирования для получения керамической матрицы, в поры которой могут быть внедрены твердосмазочные материалы. Данный метод применяется в случае функционирования трибосопряжений в условиях сухого трения и ограниченной подачи смазочного материала, особенно в тяжело нагруженных узлах трения [4, 8]. Способ возможен благодаря пористости получаемого керамического покрытия, причем размеры пор (0,01...10 мкм) и их концентрацию (5...50 %) можно регулировать электротехническим режимом микроплазменного электролитического оксидирования и составом электролита. Ассортимент используемых наполнителей достаточно широк: полимерные материалы (фторопласты, полиамиды), микро- и наноструктурные графит, дисульфид молибдена, оксид меди, магнетит и др.

Технологии внедрения различных наполнителей в керамическую матрицу тоже существенно различаются, что обусловлено электрическими свойствами твердосмазочных материалов и, соответственно, их влиянием на процесс оксидирования. Например, при модифицировании МДО-покрытия углеродными наноразмерными материалами они вводятся непосредственно в базовый электролит [4, 16]. При этом повышается скорость формирования керамического слоя, его толщина увеличивается, структура становится более равномерной, пористость уменьшается. При модифицировании МДО-покрытия частицами нанопорошка CuO технология предполагает два этапа: формирование керамической матрицы и непосредственно внедрение оксида меди дуговым электрофорезом в тонкий поверхностный слой покрытия [8].

Были получены хорошие результаты при модифицировании микроплазменным электролитическим оксидированием матрицы, сформированной на алюминии Д1, а также при добавлении дисперсных магнетита, графита и дисульфида молибдена [4].

Введение в коллоидный электролит частиц высокодисперсного магнетита существенно не повлияло на процесс оксидирования. Частицам дисульфида молибдена и графита потребовалась модификация поверхностно-активным веществом при введении в электролит. Сравнительные триботехнические испытания полученных твердо-смазочных композиционных материалов подтвердили их преимущество перед традиционным МДО-покрытием, а также стабильную работоспособность в экстремальных условиях без дополнительной смазки жидкими или консистентными материалами (таблица).

Результаты триботехнических испытаний фрикционных свойств композиционных покрытий с различными наполнителями

Материал наполнителя	Толщина покрытия, мм	Коэффициент трения	Интенсивность линейного износа	Микротвердость, ГПа
MoS ₂	0,1...0,50	0,07...0,11	$5 \cdot 10^{-9}$	10...12
Графит	0,1...0,45	0,10...0,16	$7 \cdot 10^{-9}$	12...14
Fe ₃ O ₄	0,1...0,30	0,15...0,26	$9 \cdot 10^{-9}$	14...17
Без наполнителя	0,1...0,40	0,11...0,25	$15 \cdot 10^{-9}$	12...14

5. Применение технологии микроплазменного электролитического оксидирования для получения инновационных материалов. Синергия свойств материалов матрицы, электролита, дисперсных наполнителей, преобразованных в процессе микроплазменного синтеза, позволяет получать новые уникальные материалы, имеющие широкую область применения.

Нами разработана оригинальная технология получения минералокерамического материала, представляющего собой матрицу из оксида алюминия и дисперсных включений алмаза [11]. Заготовка для изделия формируется из алмазно-алюминиевой смеси методом порошковой металлургии. Дисперсные зерна алмаза предварительно покрываются медью для защиты от чрезмерного окисления и в качестве дополнительного антифрикционного фактора [17]. Минералокерамический слой формируется на поверхности детали в процессе микроплазменного синтеза. При анализе технологии определены оптимальные диапазоны варьирования относительной плотности заготовок, степени металлизации алмазов медью и состава электролита.

Оценка фрикционных свойств полученного материала показала, что зернистость алмазов оказывает определяющее влияние на триботехнические характеристики и область практического применения материала. При использовании алмазов с высокой зернистостью ($> 28/20$) получается минералокерамический материал с высокими режущими характеристиками (рис. 2а). Абразивные круги, изготовленные из этого материала, обладают стабильно высокой объемной режущей способностью (в 1,5...3,5 раза выше традиционных аналогов) и характеризуются высоким алмазоудержанием (рис. 2б).

Минералокерамические материалы с малой зернистостью алмазов ($< 20/14$) характеризуются высокими антифрикционными свойствами в условиях дефицита и отсутствия смазочного материала (рис. 3). Данная характеристика объясняется формированием в керамической матрице включений свободного твердосмазочного графита, образовавшегося при частичном фазовом окислении алмаза.

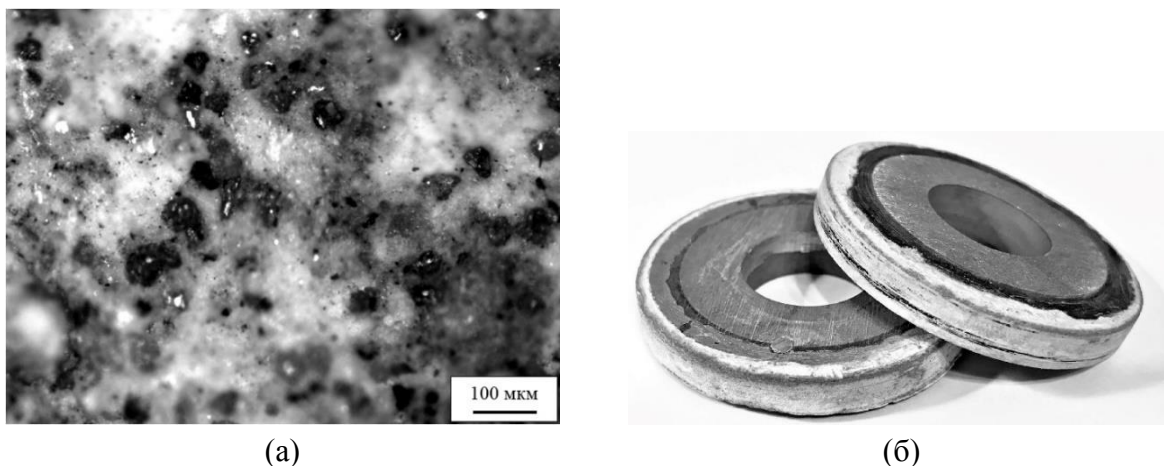


Рис. 2. Изображения структуры поверхности минералокерамического материала (зернистость алмаза 80/63) (а); абразивных кругов с режущим слоем из минералокерамического материала (б)

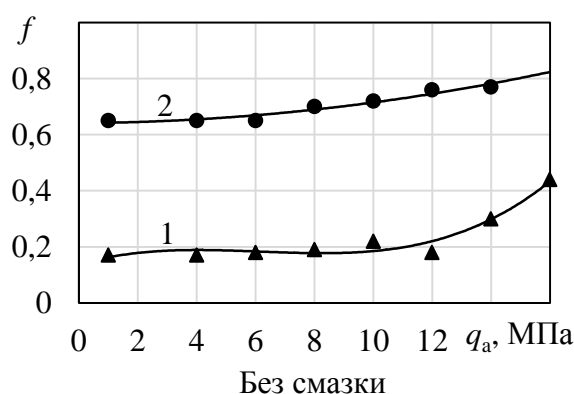


Рис. 3. Коэффициент трения для МДО-покрытий:
1 – алмазосодержащий материал; 2 – Д16 (сплав алюминия)

6. Модифицирование микроплазменным электролитическим оксидированием алюминиевых деталей для защиты от воздействия агрессивных сред: химически активных растворов, морской воды, экстремальных атмосферных воздействий и др. [3, 9, 10, 18]. В статье [19] установлено, что при температуре до 870 °С МДО-покрытия на титановом сплаве ВТ6 (толщина покрытия 45...50 мкм) сохраняли высокую адгезию к подложке и плотность поверхности без признаков питтинга. Коррозионная стойкость формируемых керамических покрытий существенно выше, чем у традиционно применяемых гальванических. Следует отметить высокую экологичность микродугового оксидирования, в отличие от гальванического метода, проводящегося в агрессивных электролитах, где требуются операции промывки, обезжиривания, травления. Лаки на полимерной основе в качестве наполнителя МДО-матрицы могут применяться как подслои под окрашивание в ответственных трибоизделиях, используемых в агрессивных средах. Для нанесения подслоя под окрашивание достаточно сформировать покрытие толщиной 5...10 мкм, что снижает затраты на получение изделия.

Перспективно упрочнение микроплазменным электролитическим оксидированием трибоповерхностей узлов трения, смазываемых современными магнитными смазками [20]. Наряду с очень хорошими антифрикционными и противоизносными

свойствами магнитные смазочные среды оказывают коррозионное воздействие на контактирующие поверхности. Также абразивно изнашивают поверхности агломераты из магнитных частиц, образующиеся в магнитных маслах или жидкостях. Микроплазменное преобразование поверхностного слоя детали в керамический материал позволяет нивелировать негативный эффект агрессивного воздействия таких смазочных сред.

Нами разработана технология получения антикоррозионного декоративного покрытия способом микродугового оксидирования. С целью снижения энергозатрат процесс происходит в две стадии в различных электролитах [21]. В стандартном электролите формируется технологический слой, затем во второй электролит добавляются компоненты, определяющие цвет защитно-декоративного слоя (рис. 4). Микротвердость формируемого покрытия $\sim 5 \dots 10$ ГПа, толщина, достаточная для обеспечения эксплуатационных характеристик, $\sim 20 \dots 30$ мкм.

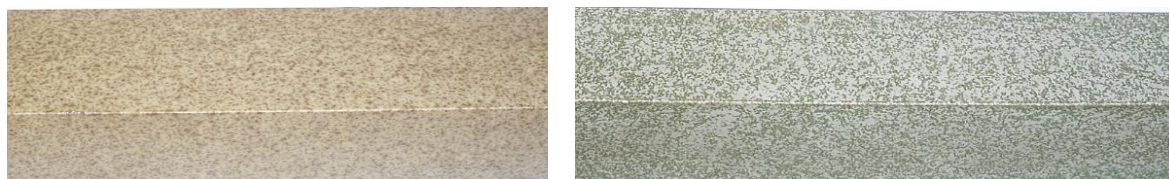


Рис. 4. Внешний вид защитно-декоративных покрытий, полученных методом микроплазменного электролитического оксидирования

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технология микроплазменного электролитического оксидирования позволяет модифицировать поверхность вентильных металлов, формируя на них износостойкий и высокотвердый керамический слой, который можно дополнять разного рода наполнителями (как твердосмазочными, так и абразивными). Основные направления применения таких покрытий и материалов – узлы трения, причем формируемые поверхности обеспечивают стабильную работоспособность и износостойкость в условиях высоких нагрузок, температур и агрессивных сред.

Области применения технологии микроплазменного электролитического оксидирования не ограничиваются приведенными примерами. Разработаны технологии получения биоактивных, электроизоляционных, светотехнических, каталитически активных керамических композиционных материалов. Возможности микроплазменного оксидирования исследованы еще не полностью, функциональное назначение МДО-покрытий будет расширяться. Наиболее перспективным представляется направление создания наноструктурных покрытий под конкретную технологическую задачу. Применение наноразмерных добавок (металлов, оксидов, боридов, углеродных нанотрубок, фуллеренов, ультрадисперсных частиц детонационного синтеза) создает возможность перехода материалов в нанокристаллическое состояние, открывающее принципиально новые свойства вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. / И.В. Суминов [и др.]. М.: Техносфера. 2011. Т. 2. 512 с.
2. Федоров В.А., Белозеров В.В., Великосельская Н.Д. Формирование упрочненных поверхностных слоев методом микродугового оксидирования в различных электролитах и при изменении токовых режимов // *Физика и химия обработки материалов*. 1991. № 1. С. 87–93.

3. Wei T., Yan F., Tian J. Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. № 389 (1-2). P. 169–176.
4. Болотов А.Н., Новиков В.В., Новикова О.О. Твердосмазочные керамические покрытия с нано- и микродисперсным наполнителем // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2018. № 10. С. 150–158.
5. Белозеров В.В., Махатилова А.И., Реброва Е.М. Метод микродугового оксидирования и его перспективы // *Штрипс*. 2008. № 3. С. 30–32.
6. Jiang B.L., Yang W., Su Y. Engineering applications of microarc oxidation and magnetron sputtering // *Heat Treatment of Metals*. 2008. № 33 (1). P. 86–90.
7. Синтез композиционных наноструктурированных керамополимерных функциональных покрытий для торцевых уплотнений / Н.Н. Андрианова [и др.] // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2013. Вып. 8. URL: <http://engjournal.ru/catalog/nano/hidden/905.html> (дата обращения: 23.02.2023).
8. Коломейченко А.В. Технология восстановления аргонодуговой наплавкой и упрочнения микродуговым оксидированием деталей из алюминиевых сплавов // *Сварочное производство*. 2004. № 1. С. 44–48.
9. Применение методов микродугового оксидирования при создании конструктивных элементов космических аппаратов / В.К. Шаталов [и др.] // *Машиностроение и компьютерные технологии*. 2014. № 6. С. 183–194.
10. Kuznetsov Yu.A., Markov M.A., Krasikov A.V. Formation of wear-and corrosion-resistant ceramic coatings by combined technologies of spraying and micro-arc oxidation // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. № 7. P. 875–882.
11. Болотов А.Н., Новиков В.В., Новикова О.О. Минералокерамический композиционный материал: синтез и фрикционные свойства // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2020. Т. 22. № 3. С. 59–68.
12. Болотов А.Н., Новикова О.О., Новиков В.В. Исследование режимов формирования алмазосодержащего керамического абразивного материала методом микродугового оксидирования // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки»*. 2020. № 2 (6). С. 5–13.
13. Витязь П.А., Басинюк В.Л., Белоцерковский М.А. Применение наноструктурных материалов и активированных методов инженерии поверхности для создания современных объектов техники // *Механика машин, механизмов и материалов*. 2012. № 3-4 (20-21). С. 46–66.
14. The Use of Cold Spraying and Micro-Arc Oxidation Techniques for the Repairing and Wear Resistance Improvement of Motor Electric Bearing Shields / Y. Kuznetsov [et al.] // *Energies*. 2022. № 15 (3). P. 912.
15. Кузнецов Ю.А., Марков М.А., Красиков А.В. Формирование износостойких и коррозионностойких керамических покрытий комбинированными технологиями напыления и микродугового оксидирования // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 7. С. 819–826.
16. Витязь П.А., Комарова В.И., Комаров А.И. Создание износостойких упрочняющих покрытий микродуговым оксидированием, непосредственной и последующей модификацией углеродными наноматериалами // *Перспективные технологии*. 2011. № 6. С. 114–148.
17. Болотов А.Н., Новикова О.О., Новиков В.В. Синтез композиционного керамического материала и исследование его абразивных свойств // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки»*. 2020. № 3 (7). С. 22–31.

18. Перспективы применения микродугового оксидирования при создании теплового экрана космического аппарата «Интергелиозонд» / А.О. Штокал [и др.] // *Идеи К.Э. Циолковского в контексте современного развития науки и техники: материалы 53-х научных чтений*. 2018. С. 356–359.

19. Superhydrophobic composite coating for reliable corrosion protection of Mg alloy / S. Song [et al.] // *Materials and Design*. 2022. V. 215. P. 110433.

20. Механические свойства поверхности, смазанной магнитным маслом / А.Н. Болотов [и др.] // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки»*. 2019. № 1 (1). С. 6–11.

21. Патент РФ 2424381. *Способ получения износостойкого покрытия на алюминии и его сплавах* / Болотов А.Н., Новиков В.В., Новикова О.О., Васильев М.В., Горлов А.И. Заявл. 07.06.2010. Опубл. 20.07.2011. Бюл. № 20.

Для цитирования: Новиков В.В., Новикова О.О., Болотов А.Н. Особенности структуры и применение материалов, сформированных в электролитной плазме // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки»*. 2023. № 3 (19). С. 5–13.

STRUCTURAL FEATURES AND APPLICATIONS OF MATERIALS FORMED IN ELECTROLYTE PLASMA

V.V. NOVIKOV, Cand. Sc., O.O. NOVIKOVA, Cand. Sc., A.N. BOLOTOV, Dr Sc.

Tver State Technical University

22, Af. Nikitin emb., Tver, 170026, Russian Federation, e-mail: vnvkv@yandex.ru

The factors influencing the structure and tribological properties of materials and coatings formed in an electrolyte plasma are determined. The main directions of microplasma modification of the friction surface of parts are considered: increasing its hardness and wear resistance, obtaining corrosion-resistant and decorative coatings, reducing the material consumption of the friction unit as a whole and replacing expensive materials. A multiple increase in the service life of hardened tribo-couplings is shown. Examples are given of obtaining ceramic materials with a solid lubricating filler that successfully operate under conditions of dry friction or limited lubricant supply. The basics of the original technology for obtaining a mineral-ceramic material, which is a matrix of aluminum oxide and dispersed diamond inclusions, are outlined and its properties are shown. Examples of the implementation of ceramic composite materials formed by microplasma oxidation in real tribodevices and the results of experimental studies of their tribotechnical characteristics are given.

Keywords: microplasma electrolytic oxidation, microarc oxidation, coating, friction, wear.

Поступила в редакцию/received: 27.03.2023; после рецензирования/ revised: 24.04.2023; принята/accepted: 12.05.2023