

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© М. А. Марков¹, С. Н. Перевислов², А. В. Красиков¹,
Д. А. Геращенко¹, А. Д. Быкова¹, М. Л. Федосеев¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
E-mail: barca0688@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 марта 2018 г.

Исследованы способы получения алюминиевых материалов, модифицированных частицами карбида кремния, а также изучено сопротивление карбида кремния в составе алюминиевой матрицы к окислению при микродуговом оксидировании в электролите на основе борной кислоты. Получено защитное оксидное кремнийсодержащее покрытие на композитах, характеризующееся низкой пористостью и микротвердостью до 9.0 ГПа.

Алюмооксидные керамические покрытия, формируемые на поверхности материалов из алюминия и его сплавов методом микродугового оксидирования (МДО), обладают широким спектром функциональных свойств, таких как коррозионная и износостойкость, низкая диэлектрическая проницаемость, теплостойкость, высокая твердость. Одним из главных преимуществ МДО как электрохимического процесса является возможность получения покрытий на сложнопрофильных изделиях [1, 2].

В настоящее время инновационным направлением исследования МДО является создание композиционных микро- и наноструктурированных покрытий с повышенной прочностью за счет внедрения в оксидные слои тугоплавких соединений с высоким уровнем физико-механических характеристик. Известны работы по созданию покрытий на основе систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [3, 4]. В рассматриваемых способах упрочнение реализуется за счет внедрения керамических наночастиц в поверхностный слой оксидируемого алюминиевого сплава во взвешенном состоянии через электролит при участии электрофоретического процесса. Подобный результат

получен авторами работы [5] формированием островков TiC в виде «мозаики» на поверхности покрытия, состоящего из оксидов алюминия и титана.

Однако в доступной научной литературе отсутствует информация о возможностях получения керамических покрытий методом МДО композиционных алюминиевых материалов, т. е. реализации способа сохранения структуры и физико-химических свойств тугоплавких компонентов в плазме.

В данной работе авторами впервые предпринята попытка осуществления процесса микродугового оксидирования композиционных материалов на основе алюминия, модифицированного микроразмерными керамическими частицами карбида кремния, как упрочняющих износостойких и коррозионностойких материалов, обладающих хорошей химической стойкостью в условиях высоких температур. Комплексные исследования монолитных материалов конструкционного назначения на основе SiC проведены в работах [6–9].

Целью работы являлось исследование способов получения алюминиевых материалов, модифицированных

Таблица 1
Химический состав алюминиевого сплава А5

Количественное содержание примесей, об%						
Fe ≤ 0.3	Si ≤ 0.2	Mn ≤ 0.05	Ti ≤ 0.02	Al ≥ 98.9	O ≤ 0.5	другие примеси ≤ 0.03

частицами карбида кремния, а также изучение сопротивления карбида кремния в составе алюминиевой матрицы к окислению при микродуговом оксидировании в электролите на основе борной кислоты.

Экспериментальная часть

Для проведения микродугового оксидирования были изготовлены:

- алюминиевые покрытия с содержанием SiC 5 об% на плоских образцах-подложках из алюминиевого сплава марки А5, имеющих размер 50×20×3 мм;
- образцы спеченных алюминиевых материалов с содержанием SiC 5 об% диаметром 10 мм, высотой 10 мм;
- образцы-свидетели из алюминиевого сплава марки А5 размером 50×20×3 мм.

Химический состав алюминиевого сплава «высокой чистоты» марки А5 приведен в табл. 1.

В качестве исходного сырья для изготовления покрытий и спеченных материалов (композитов Al–SiC) использовали порошок Al размером $d_{0,5} = 60$ мкм марки ПАВЧ производства «Димет» и SiC $d_{0,5} = 2$ мкм марки F-1400 фирмы Saint-Gabain.

Перемешивание порошковых компонентов осуществляли в барабанном смесителе в течение 30 мин. Грануляцию шихтовых смесей проводили на ситовом оборудовании фирмы Buehler.

Для получения композиционного армированного порошка (механосинтез) проводили высокоскоростную механическую обработку в вибрационном истирателе ИВЧ-3 в течение 30 мин.

Для формирования покрытий использован метод холодного газодинамического напыления (ХГДН) на установке Димет-403. Суть процесса состоит в том, что благодаря сверхзвуковому воздушному потоку частицы Al разгоняются до высокой скорости с последующим осаждением на поверхность подложки,

испытывая интенсивную пластическую деформацию при температуре $T \leq 60^\circ\text{C}$ [10–13].

Формование заготовок образцов монолитных материалов осуществляли на гидравлическом прессе Nordberg при давлении 80 МПа, спекание осуществляли в вакуумной печи марки ЭСКВГ-16/22 ГМ 7 при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 670°C в течение 60 мин.

Принцип микродугового оксидирования основан на том, что при пропускании тока большой плотности через границу раздела металл–электролит создаются условия, когда на поверхности металла возникают микроплазменные разряды, характеризующиеся высокими локальными температурами, в результате чего формируется оксидное покрытие, образующееся за счет окисления поверхности алюминия [14]. Процесс МДО осуществляли на установке ИПТ-1000.

Установка МДО состоит из источника питания и блока управления, ванны с системой крепления деталей и защитного ограждения. Электрическая часть установки состоит из силового блока, блока управления и измерения параметров процесса. Источник питания позволяет подавать на ванну ток силой до 20 А при напряжении до 1000 В и изменять ток в ванне посредством включения дополнительных емкостей, что в каждом конкретном случае обеспечивает стабильное протекание МДО и создание на поверхности металлического образца керамического слоя.

МДО проводили в электролите на основе борной кислоты следующего состава (г·л⁻¹): борной кислоты — 20–30 г·л⁻¹, гидроксида калия — 3–7. Процесс МДО осуществляли в течение 90 мин при плотности тока на материале 5 А·дм⁻².

Измерения микротвердости проводили методом Виккерса на микротвердомере ПМТ-3.

Дисперсность исходных порошков определяли методом лазерного дифракционного анализа на приборе Malvern Mastersizer 2000.

Морфологию и элементный состав частиц порошков и материалов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на электронном микроскопе TESCAN Vega.

Фазовый состав поверхности материалов изучали с помощью рентгеновской дифрактометрии на приборе D8 Advance фирмы Bruker с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения.

Пористость материалов определяли методом гидростатического взвешивания.

Адгезионную прочность покрытий определяли методом штифтового отрыва на разрывной машине Instron 1000.

Обсуждение результатов

Покрyтия Al–SiC. Исследования показывают, что при ХГДН частицы алюминия размером $d_{0.5} \leq 5$ мкм уносятся с поверхности, так как не обладают достаточной адгезией к поверхности. При использовании порошка фракцией $d_{0.5} \geq 60$ мкм формируемое покрытие также не обладает высокой адгезионной и когезионной прочностью, поэтому для напыления использовали порошок Al размером $d = 5\text{--}60$ мкм, модифицированный частицами SiC $d_{0.5} = 2$ мкм. Технологический режим механосинтеза подобран таким образом, что в полученном композиционном порошке Al–SiC конгломератного типа свободных частиц карбида кремния не обнаруживается (рис. 1).

Коэффициент использования порошкового материала при ХГДН составил $\geq 95\%$ [13, 15], что позволило

сформировать на алюминиевой пластине композиционное покрытие Al–SiC толщиной около 50 мкм, пористостью $\leq 5\%$ и микротвердостью 1.5 ± 0.2 ГПа. Общий вид синтезированного покрытия с четко выраженной условной адгезионной границей в поперечном сечении представлен на рис. 2.

Анализ фазового состава покрытия доказал наличие фаз Al и SiC с параметрами решетки, характерными для исходных порошковых материалов.

Адгезия покрытия к подложке обеспечивается связью Al–Al и характеризуется прочностью ≥ 70 МПа. Также частицы Al в покрытии при микродуговом оксидировании, окисляясь, образуют на поверхности пленку из высокотемпературного оксида $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Формирование монолитных материалов Al–SiC. Для формирования монолитных материалов Al–SiC была подготовлена порошковая гомогенизированная смесь, состоящая из исходного порошка Al ($d_{0.5} = 5\text{--}60$ мкм) и порошка SiC ($d_{0.5} = 2$ мкм), которая не подвергалась механосинтезу. Полученные спеченные образцы композитов характеризуются пористостью $\leq 8\%$ и микротвердостью 1.5 ± 0.2 ГПа.

В результате рентгенофазового анализа на поверхности спеченного материала выявляются основные фазы Al, SiC с параметрами решетки, характерными для исходных порошковых материалов, а также фазы Si и Al_4C_3 (рис. 3), образование которых, вероятнее всего, можно объяснить взаимодействием алюминия и карбида кремния в процессе высокотемпературного спекания:

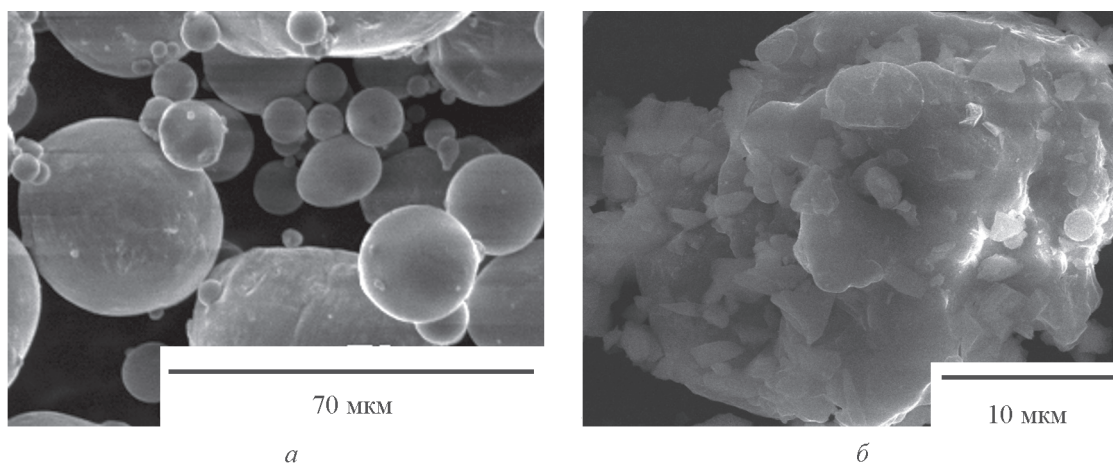
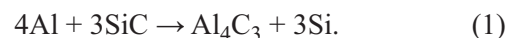


Рис. 1. Композиционный порошок Al–SiC для ХГДН, полученный механосинтезом.

a — исходные частицы Al; *б* — частица Al, модифицированная SiC.

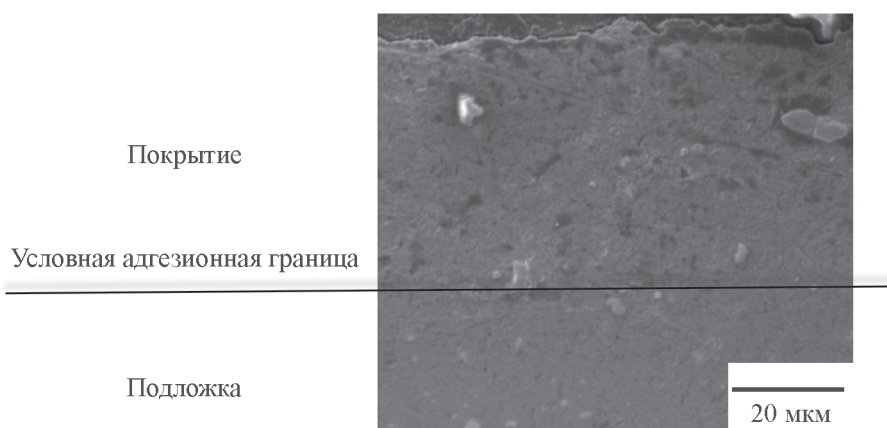


Рис. 2. Поперечный микрошлиф композиционного покрытия Al–SiC.

Следует отметить, что при формировании композиционных покрытий методом ХГДН фаз Si и Al_4C_3 не обнаружено.

Микродуговое оксидирование. Известно, что для МДО алюминия и его сплавов «классическим» является комбинированный силикатно-щелочной электролит типа $\text{KOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$. В данном составе KOH является активатором, который влияет на растравливающую способность, что позволяет сформировать упрочненный слой внутри оксидируемой поверхности и увеличить адгезию покрытий. Жидкое стекло Na_2SiO_3 выступает как пассиватор и, адсорбируясь, создает на алюминии пленку с высоким сопротивлением, благодаря чему при анодной поляризации становится возможным появление искровых разрядов.

Исследования МДО контрольных образцов алюминия сплава А5 в силикатно-щелочном электролите при различных плотностях тока от 5 до 15 $\text{А}\cdot\text{дм}^{-2}$ показывают, что состав покрытий определяется основной

тугоплавкой и термически стойкой фазой муллита сложного стехиометрического состава $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{SiO}_2$ и высокотемпературными модификациями оксида алюминия. Муллит обладает характерной игольчатой структурой, которую можно наблюдать в разрезе покрытия при осуществлении метода ионного сечения (рис. 4).

В процессе МДО на аноде выделяется кислород и значительно подкисляет электролит, что приводит к образованию метакремниевой кислоты, преимущественно в прианодной зоне. В результате ее термического разложения отрицательно заряженные силикат-ионы из электролита внедряются в покрытие за счет электрофоретического процесса, дополнительно происходит осаждение тонкой пленки аморфного диоксида кремния на поверхности покрытия — образование «технологического слоя» [16].

Из-за изменения токовых режимов происходит изменение толщины покрытия, количественного состава

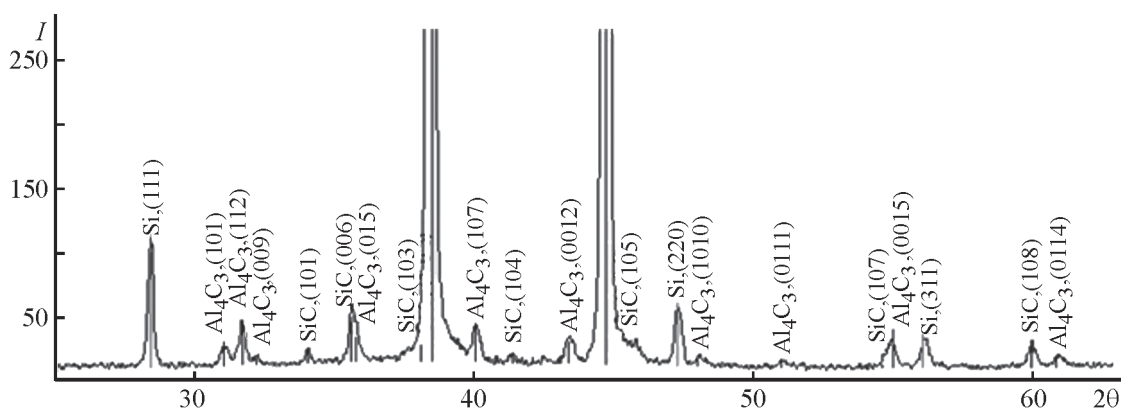


Рис. 3. Рентгенограмма спеченных монолитных композитов Al–SiC.

I — интенсивность, 2θ — угол Брэгга (град).

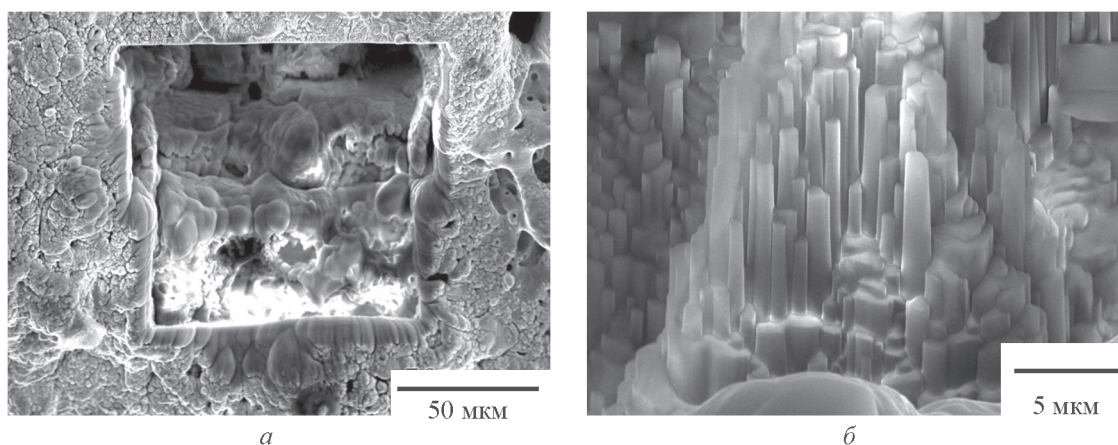


Рис. 4. Характерная структура покрытия после МДО в силикатно-щелочном электролите.

а — фрагмент разреза покрытия, *б* — игольчатая структура муллита в разрезе.

муллита и высокотемпературных модификаций оксидов алюминия.

С целью исключения формирования кремнийсодержащих фаз при МДО материалов Al–SiC авторами разработан электролит на основе борной кислоты. В работе использован оптимальный режим МДО, обоснованный ранее при исследовании особенностей боратного электролита [17].

Механизм МДО для покрытий и спеченных материалов Al–SiC имеет близкий характер. На рис. 5 представлены графики кинетического изменения напряжения U в электролитической ванне в процессе МДО.

В первый момент времени происходит анодирование, которое продолжается в течение 5–7 мин (рис. 5) и сопровождается быстрым ростом напряжения в электролитической ванне до образования первых искровых разрядов. При этом наличие незначительного количества SiC (5 об%) с низкой диэлектрической

проницаемостью в алюминиевой матрице существенно повышает напряжение зажигания микродуг на поверхности материала по сравнению с МДО чистого Al (рис. 5). Дополнительные исследования позволили предположить, что при введении в алюминиевую матрицу SiC более 30 об% нарушается сплошность покрытия, вследствие чего не удастся достигнуть начального напряжения формирования токовых разрядов.

В табл. 2 приведены результаты рентгенофазового анализа поверхности композитов Al–SiC и контрольных образцов Al после микродугового оксидирования.

В результате МДО всех представленных материалов сформированы композиционные оксидные слои толщиной около 50–60 мкм и микротвердостью 9.0 ± 0.2 ГПа.

Синтез α -Al₂O₃ (корунда) является необратимым при температуре выше 1200°C. Однако скорость протекания данного процесса невелика, более интенсивно образование α -Al₂O₃ происходит при температурах обработки 1400–1500°C. В процессе МДО температура искры достигает 3000–4000°C [18]. Это позволяет считать, что прилегающий к каналу микродугового разряда оксид алюминия, несмотря на кратковременное действие искры, претерпевает полиморфные превращения. Конечный результат этих превращений зависит от мощности и продолжительности существования единичной дуги. Анализ фазового состава поверхности оксидированных в борной кислоте алюминиевых образцов показывает, что в покрытии присутствует основная фаза α -Al₂O₃ и некоторое количество метастабильной фазы θ -Al₂O₃, образующейся из γ -Al₂O₃ в температурном интервале 1050–1200°C.

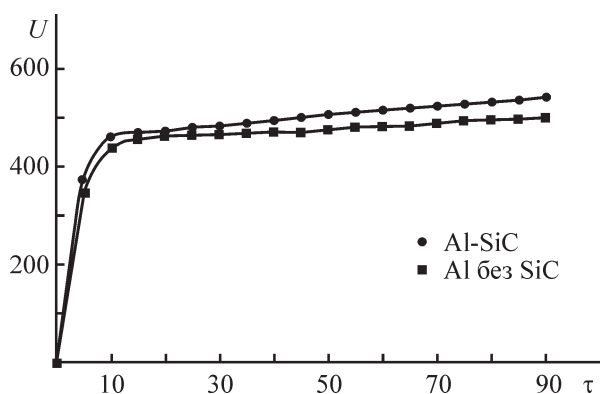


Рис. 5. Изменение напряжения U (В) в электролитической ванне в процессе МДО в боратном электролите.

τ — время (мин).

Таблица 2

Фазовый состав материалов после микродугового оксидирования в боратном электролите

Материал	Фаза	
Сплав Al A5	Aluminum	Al
	θ - Al_2O_3	Al_2O_3
	Corundum	Al_2O_3
Покрытие Al–SiC	Aluminum	Al
	θ - Al_2O_3	Al_2O_3
	Corundum	Al_2O_3
	Moissanite-6H	SiC
	Quartz	SiO_2
Спеченный композит Al–SiC	Aluminum	Al
	θ - Al_2O_3	Al_2O_3
	Corundum	Al_2O_3
	Silicon	Si

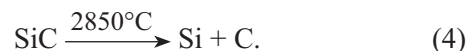
Кроме модификаций оксидов алюминия на дифрактограммах определен материал подслоя – Al. Вероятнее всего, это обуславливается как пористостью МДО-покрытия, так и глубиной проникновения рентгеновского излучения, которое насквозь проникает через оксидное покрытие и энергии которого хватает для получения рефлекса от алюминия.

После МДО покрытие Al–SiC помимо основных алюмооксидных фаз содержит фазу SiC и SiO_2 (в виде кварца), который формируется на зернах SiC в результате термического окисления согласно реакции (2). Другим возможным вариантом синтеза является разложение карбида кремния в среде перегретого пара (3):



Покрытия имеют плотную структуру, в которой частицы SiC за счет армирования при напылении покрываются (закрываются) деформированными частицами Al. Микродуговые разряды при осуществлении МДО-процесса проникают в поровые каналы на поверхности покрытия. Пористость образуется на адгезионных границах композиционных алюминиевых частиц, следовательно, температурный фронт от дуговых искр высокой мощности распространяется постепенно к частицам SiC через металл. Результатом может являться сохранение карбида кремния в материале и его частичное окисление при достижении температуры не выше 1700°C .

На поверхности монолитных композитов после МДО наблюдаются основные алюмооксидные модификации, фаза карбида кремния не обнаруживается. Данный факт может быть связан с реализацией принципиально другой схемы упаковки структуры (рис. 6). Непластичные частицы SiC распределяются между частицами Al при перемешивании исходных компонентов. Открытая пористость формируется преимущественно на границах зерен Al–SiC, микродуговые разряды проходят напрямую через карбид кремния, вследствие чего он поглощает большое количество тепла и разлагается с образованием кремния и разрушением прочных ковалентных химических связей:



Авторы предполагают, что фаза карбида алюминия в составе монолитного композита при оксидировании

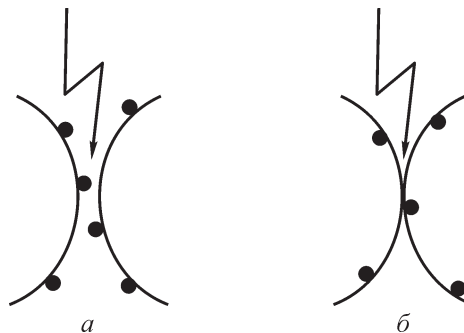


Рис. 6. Схема распределения упаковки частиц в зависимости от типа материала.

а — монолитный композит, б — покрытие.

подвергается высокотемпературному окислению с образованием оксида алюминия:



Определяющими факторами синтеза покрытий на поверхности материалов Al–SiC методом МДО являются:

- особенности структуры материалов;
- распределение и распространение температурного потока от микродуговых разрядов.

При определенных условиях формирования поверхности композитов и оптимизации технологических режимов МДО процесса в покрытии сохраняется фаза карбида кремния.

Результаты, описанные в данном исследовании, должны стать основой для проведения дальнейших работ в области создания и оптимизации технологии формирования материалов Al–SiC с целью получения оксидных композиционных покрытий с повышенной прочностью и износостойкостью.

Выводы

Получены спеченные образцы композитов Al + 5 об% SiC, характеризующиеся пористостью $\leq 8\%$ и микротвердостью 1.5 ± 0.2 ГПа. Фазовый состав композитов включает Al, SiC с параметрами решетки, характерными для исходных порошковых материалов, а также фазы Si и Al_4C_3 , образованные в результате взаимодействия алюминия и карбида кремния.

Для холодного газодинамического напыления выбран композиционный порошок Al ($d = 5\text{--}60$ мкм), модифицированный частицами SiC ($d_{0.5} = 2$ мкм). Толщина композиционного покрытия Al–SiC на алюминиевой пластине около 50 мкм, пористость покрытия $\leq 5\%$, микротвердость 1.5 ± 0.2 ГПа. РФА покрытия доказал наличие фаз Al и SiC. Адгезия покрытия к подложке характеризуется прочностью ≥ 70 МПа.

Для формирования кремнийсодержащих фаз при микродуговом окислении материалов Al–SiC разработан электролит на основе борной кислоты. В результате сформированы композиционные оксидные слои толщиной около 50–60 мкм, обладающие микротвердостью 9.0 ± 0.2 ГПа.

Исследования образцов алюминия показывают, что состав покрытий определяется фазой муллита сложного стехиометрического состава $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ и высокотемпературными модификациями оксида алюминия: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и метастабильными фазами $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Покрытие Al–SiC помимо основных алюмооксидных фаз содержит фазы SiC и SiO_2 (кварц), они имеют плотную структуру, в которой частицы SiC за счет армирования при напылении покрываются (закрываются) деформированными частицами Al. На поверхности монолитных композитов после микродугового окисления фаза карбида кремния не обнаруживается.

Список литературы

- [1] Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И., Войткун Ф. Материаловедение. М.: МИСИС, 1999. 600 с.
- [2] Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С. Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
- [3] Matykina E., Arrabal R., Skeldon P. // J. Appl. Electrochem. 2008. V. 38. N 10. P. 1375–1383.
- [4] Полунин А. В., Ивахин П. В., Растегаев И. А. и др. // Деформация и разрушение материалов. 2015. № 2. С. 21–25.
- [5] Гордиенко П. С., Достовалов В. А., Жевтун И. Г. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 7. С. 1–5.
- [6] Перевислов С. Н., Несмелов Д. Д. // Стекло и керамика. 2016. № 7. С. 15–17.
- [7] Перевислов С. Н., Лысенков А. С., Титов Д. Д., Томкович М. В. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 206–211.
- [8] Перевислов С. Н., Беспалов И. А. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 15. С. 73–78.
- [9] Перевислов С. Н., Пантелеев И. Б., Шевчик А. П., Томкович М. В. // Новые огнеупоры. 2017. № 10. С. 42–47.
- [10] Алхимов А. П., Косарев В. Ф., Клинков С. В. и др. Холодное газодинамическое напыление. Новосибирск: Физматлит, 2010. 536 с.
- [11] Аввакумов М. Е., Руфицкий М. В. // Тр. Междунар. симп. «Надежность и качество». 2013. Т. 2. С. 112–113.
- [12] Алхимов А. П., Косарев В. Ф., Папырин А. Н. // ДАН СССР. 1990. Т. 315. С. 1062–1065.
- [13] Геращенко Д. А., Васильев А. Ф., Фармаковский Б. В. и др. // Вопр. материаловедения. 2014. № 1 (77). С. 87–97.
- [14] Суминов И. В., Эпельфельд А. В., Людин В. Б. и др. // Микродуговое окисление (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.
- [15] Макаров А. М., Геращенко Д. А., Васильев А. Ф. // Вопр. материаловедения. 2017. № 2. С. 116–123.
- [16] Грихилес С. Я., Тихонов К. И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия, 1990. 288 с.
- [17] Красиков А. В., Марков М. А., Быкова А. Д. // Изв. СПбГИ. 2016. № 36 (62). С. 36–41.
- [18] Суминов И. В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / Под общ. ред. И. В. Суминова. М.: Техносфера, 2011.