



УДК 629.7.023.222

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-4-4

**ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ
АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛЯХ ИЗ
ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

Т.Г. Павловская

И.А. Козлов

И.А. Волков

К.Е. Захаров

Август 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Т.Г. Павловская¹, И.А. Козлов¹, И.А. Волков¹, К.Е. Захаров¹

ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛЯХ ИЗ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Исследована возможность формирования твердых анодно-оксидных покрытий на деталях из литейных алюминиевых сплавов, отлитых под давлением.

Выявлено отличие при проведении процесса твердого анодного оксидирования на деталях, отлитых в песчаную форму, кокиль, и деталях, отлитых под давлением.

Исследовано влияние состава металла деталей на качество формируемого анодно-оксидного твердого покрытия. Исследовано влияние структуры металла на процесс твердого анодного оксидирования.

Ключевые слова: *анодное оксидирование, анодно-оксидные покрытия, литье под давлением, литейные алюминиевые сплавы.*

T.G. Pavlovskaya, I.A. Kozlov, I.A. Volkov, K.E. Zakharov

FORMATION OF HARD WEAR-RESISTANT ANODIC OXIDE COATINGS ON PARTS MADE OF CASTING ALUMINIUM ALLOYS

A possibility of formation of hard anodic oxide coatings on parts made of casting aluminum alloys produced by die casting was investigated.

A difference in the process of anodizing of parts made by casting in sand mold, in chill mold and by die casting was revealed.

An influence of the chemical composition of metal parts on quality of the formed anodic oxide coating was stated. An influence of the metal structure on the process of solid anodizing was investigated.

Keywords: *anodizing, anodic oxide coating, die casting, casting aluminum alloys.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Для широко используемых в различных отраслях промышленности алюминиевых сплавов [1] разрабатываются эффективные технологии [2–4], позволяющие формировать на их поверхности анодно-оксидные покрытия, обладающие необходимыми эксплуатационными свойствами, в том числе твердостью и износостойкостью [5, 6].

Для снижения массы конструкций, в самолетостроении при изготовлении двигателей, агрегатов и приборов используют литейные алюминиевые сплавы [7].

Для получения высокого класса чистоты поверхность с покрытием механически обрабатывают – полируют, хонингуют и др. При этом толщина покрытия до проведения обработки должна быть не менее 30 мкм.

При изготовлении прецизионных деталей из отливок, на поверхности, работающие на трение [8, 9], после механической обработки наносят твердое анодно-оксидное покрытие. При этом на таких поверхностях необходимо создавать более толстое покрытие, чем на деталях, для которых анодно-оксидные покрытия служат лишь для защиты от коррозии [10–13], так как в случае трения тонкие покрытия (5–10 мкм) могут легко разрушаться. Для создания на деталях из алюминиевых сплавов поверхностей с повышенной твердостью необходимо нанесение анодно-оксидных покрытий толщиной не менее 20 мкм.

Разработано большое количество способов толстослойного твердого анодного оксидирования [14–16]. Для толстослойного анодного оксидирования деталей из алюминиевых сплавов системы Al–Si, отлитых в кокиль или песчаные формы, в отечественной промышленности наиболее широко используются сернокислотные электролиты различной концентрации – от 200 до 400 г/л, в которых на деталях, отлитых под давлением, формирование равномерных толстослойных покрытий затруднено, в связи с этим исследования проводили в комбинированном электролите, основными компонентами которого являются серная и щавелевая кислоты.

Изучено влияние состава, структуры и массы деталей, отлитых в песчаную форму, кокиль, и деталей, отлитых под давлением, на протекание процесса твердого анодного оксидирования и качество формируемого твердого анодно-оксидного покрытия.

Материалы и методы

Сплавы для исследований изготавливали в лабораторных условиях в электропечах – в шамотном тигле емкостью 12 кг; в производственных условиях – в стальном тигле емкостью 60 кг. В качестве шихтовых материалов использовали: алюминий мар-

ки А95 (ГОСТ 11069–74), лигатуры Al–Si (20,6%) и Al–Fe (10,67%), магний марки МГ90 (ГОСТ 804–72). Химический состав сплавов определяли спектральным и химическим способами.

В лабораторных условиях отливали плиты толщиной 10 мм в песчаную форму и толщиной 20 мм – в кокиль. Температура литья составляла 700–720°C, температура подогрева кокиля 100°C. Плиты толщиной 10 мм заливали в вертикальном положении. Из плит вырезали образцы размером 25×25×25 мм для нанесения анодно-оксидного покрытия. Поверхность образцов подвергали механической обработке на глубину от 0,5 до 4 мм. В производственных условиях отливали плоские образцы толщиной 3,3 мм на горизонтально-камерной машине, при скорости прессования 4,5 м/с и давлении в камере прессования 100 МПа. Температура литья составляла 670–680°C, температура пресс-формы 150–200°C, время до раскрытия формы 5 с.

Для исследований использовали образцы, вырезанные из отливок сплавов АЛ9 и АЛ2, кроме того, использовали образцы из сплава АЛ2, вырезанные из серийных деталей, отлитых под давлением в заводских условиях: «крышка» (3,4 мм), «чашка» (6 мм), «коллектор» (12 мм). Эксперименты проводили при обработке в одинаковых условиях 3–5 образцов.

Образцы обезжировали органическим растворителем, затем подвергали анодному оксидированию в комбинированном электролите, составленном на основе серной и щавелевой кислот с добавками. Анодное оксидирование проводили в свинцовой ванне емкостью 3,5 литра, катодом служили стенки ванны, электролит перемешивали стеклянной мешалкой, охлаждали холодной водой с применением стеклянного змеевика. Измерение толщины пленки и ее микротвердости производили на поперечных шлифах на приборе Olympus GX51. Структура изучалась на оптическом микроскопе при увеличении ×300.

Результаты

Качество твердых анодно-оксидных покрытий (толщина и твердость), полученных при анодном оксидировании на алюминиевых сплавах, в значительной мере зависят от формирующего напряжения, продолжительности анодного оксидирования, а также состава и структуры обрабатываемого сплава.

Проведены исследования влияния содержания кремния в сплаве при литье в кокиль и песчаную форму на толщину покрытия и величину напряжения, при котором оно формируется. Увеличение содержания кремния в сплаве уменьшает толщину по-

крытия и повышает напряжение на клеммах ванны (рис. 1). Напряжение формирования покрытия выше при анодном оксидировании литья в кокиль, при этом толщина покрытия несколько меньше, чем при литье в песчаную форму. Значительное увеличение содержания кремния в сплаве (до 11%) не помешало получать на образцах, отлитых и в кокиль и в песчаную форму, покрытия толщиной не менее 45 мкм. При этом значение микротвердости колеблется в пределах одного образца – от 350 до 420 Н/мм², что, по-видимому, вызвано включением частиц кремния в покрытие.

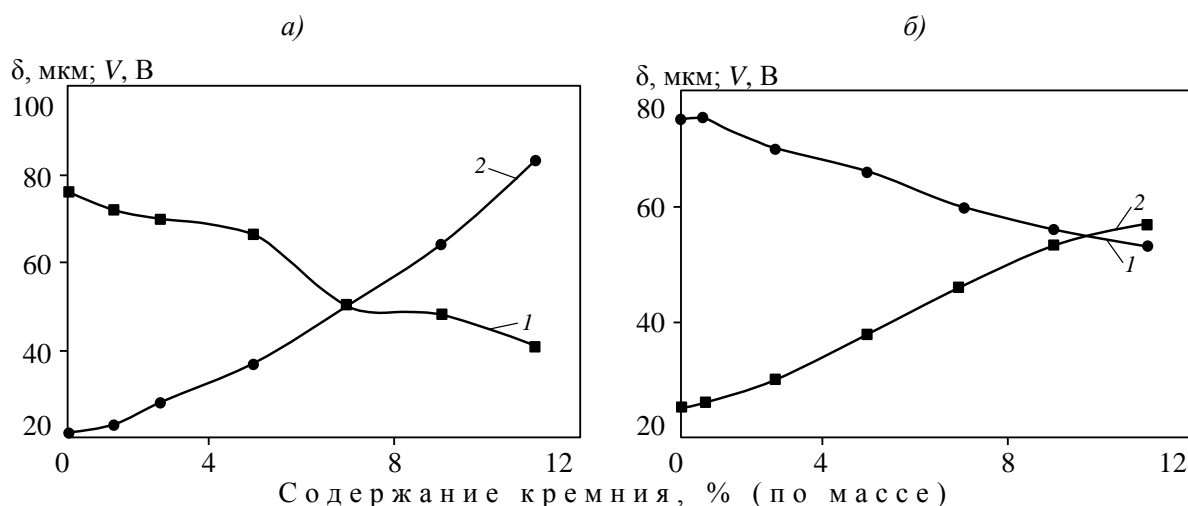


Рис. 1. Влияние содержания кремния в сплаве на толщину Ан.Окс.тв покрытия и напряжение его формирования при литье в кокиль (а) и песчаную форму (б):

1 – толщина покрытия; 2 – напряжение на клеммах ванны

Для дальнейших исследований использованы образцы из сплавов АЛ9 и АЛ2, отлитые в кокиль, и образцы, вырезанные из деталей, отлитых под давлением из сплава АЛ2: типа «крышка» толщиной 3 мм и типа «коллектор» толщиной 12 мм.

Покрытия с максимальной толщиной получены при литье в кокиль и в песчаную форму. Толщина покрытий одинакова на образцах, обрабатываемых в одной загрузке; при этом несколько более толстое покрытие сформировано на сплаве АЛ9 (рис. 2, а).

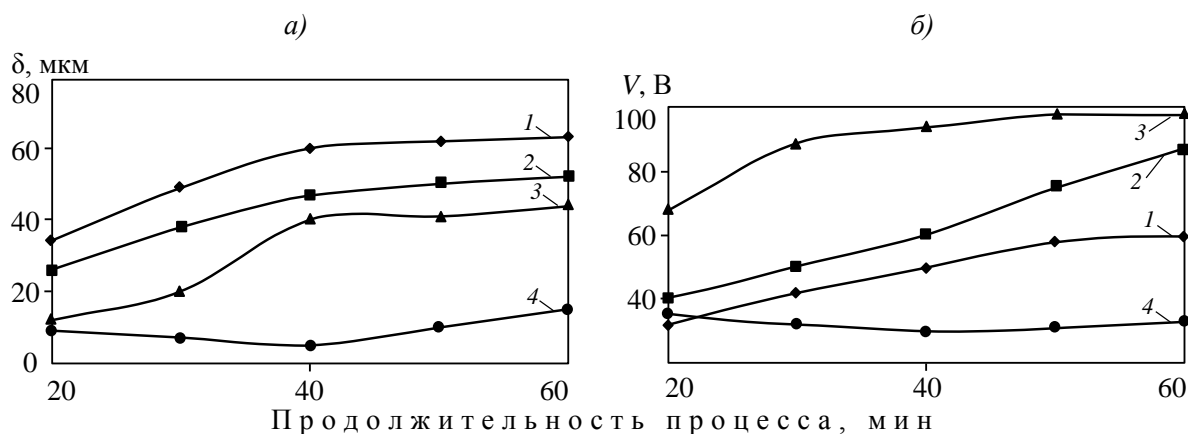


Рис. 2. Зависимость толщины Ан.Окс.тв покрытия (*a*) и напряжения его формирования (*b*) от продолжительности процесса анодного оксидирования: 1 – сплав АЛ9 (литье в кокиль); 2 – сплав АЛ2 (литье под давлением); 3 – деталь «крышка»; 4 – деталь «коллектор»

На образцах из деталей, отлитых под давлением, при одновременном анодном оксидировании покрытия сильно отличаются по толщине (кривые построены по среднему значению толщины покрытия, полученного на пяти образцах в одной загрузке). При этом на тонкой детали типа «крышка» за 60 мин анодного оксидирования сформировано покрытие толщиной ~45 мкм, тогда как на детали типа «коллектор» толщина покрытия не превышает 15 мкм.

Для образцов, отлитых в кокиль, и тонких образцов, отлитых под давлением, толщина покрытия зависит от продолжительности обработки. Для образцов из массивной детали, отлитой под давлением, такая закономерность не наблюдается.

Формирующее напряжение увеличивается при анодном оксидировании всех образцов, кроме вырезанных из массивной детали типа «коллектор». Корреляция между значением напряжения и толщиной полученных покрытий отсутствует (рис. 2, *b*).

При наиболее высоком формирующем напряжении протекает процесс анодного оксидирования на тонкой детали типа «крышка», отлитой под давлением, при самом низком – образцов из массивной детали типа «коллектор», отлитой под давлением, при среднем значении – образцов, отлитых в кокиль. Вместе с тем покрытия наибольшей толщины получены на образцах, отлитых в кокиль.

Химический состав сплавов при всех видах литья был одинаков, и различие толщины формирующихся на них покрытий может являться следствием различия в структуре металла. На микрошлифах (рис. 3) видно существенное различие в структуре металла образцов, изготовленных различными способами. Структура металла тонкой детали типа «крышка», отлитой под давлением, отличается большей дисперсностью, чем структура металла детали, отлитой в кокиль, и массивной детали типа «коллектор», отлитой под давлением (во всех случаях материал деталей – сплав АЛ2). Повышенная дисперсность структуры металла тонких деталей, отлитых под давлением, получена, по-видимому, из-за более высокой скорости затвердевания сплава.

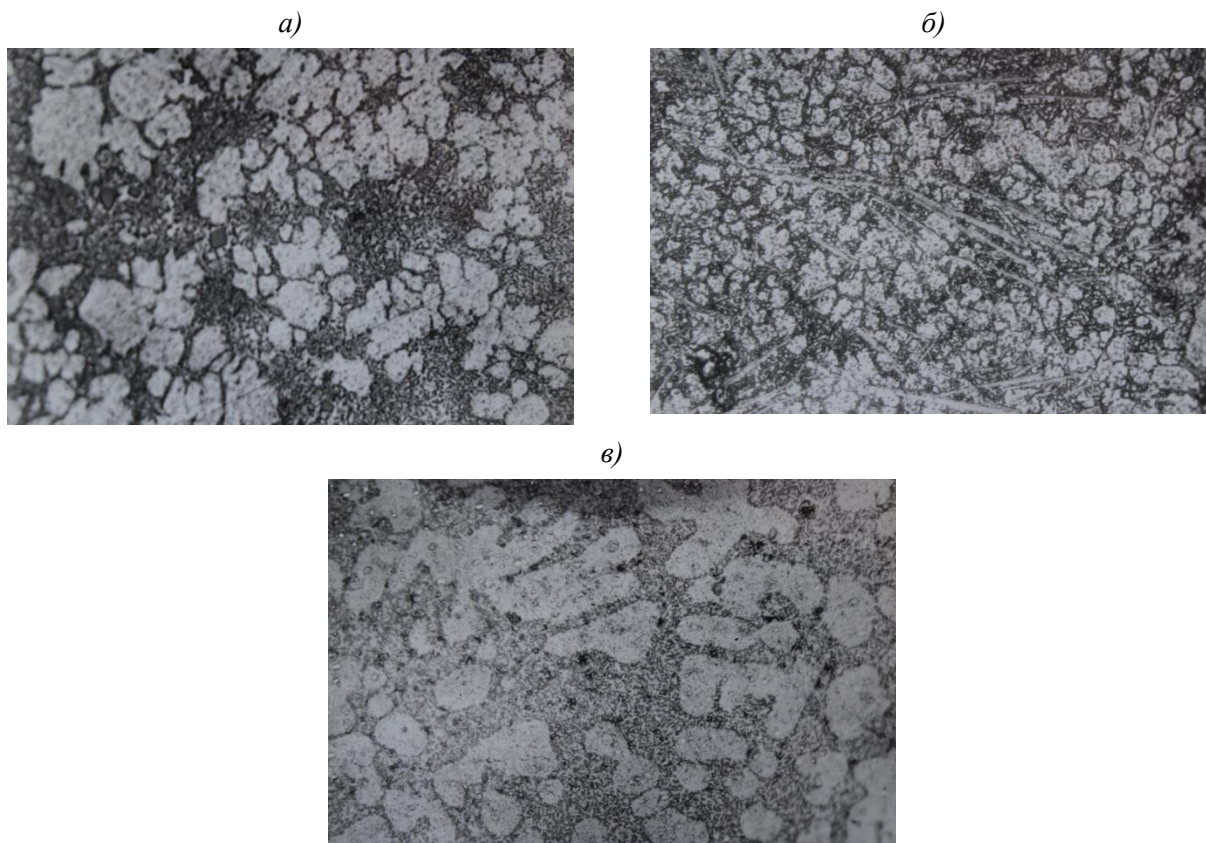


Рис. 3. Влияние способа литья на структуру сплава АЛ12:
а – литье в кокиль; *б* – деталь «коллектор»; *в* – деталь «крышка»

Повышенное значение формирующего напряжения при анодном оксидировании образцов, вырезанных из тонких деталей, отлитых под давлением, по-видимому, также связано с увеличенным содержанием в них чистого кремния. Это предположение позволяет сделать анализ вида вольт-амперной кривой, полученной на образце из кремния (рис. 4). Видно, что на начальной стадии процесса напряжение на кремнии несколько ниже, однако по прошествии 15–20 мин и при значительной плотности тока ($>4 \text{ А/дм}^2$) наблюдается быстрый рост напряжения. Этот эффект связан с изменением состава поверхностного слоя кремния. По научным литературным данным кремний способен окисляться атомарным кислородом. Оксид кремния – диэлектрик, и поэтому напряжение процесса оксидирования быстро растет. Эксперимент позволяет сделать предположение, что тонкие образцы из сплава АЛ12, отлитые под давлением, содержат большее количество чистого кремния, чем образцы из массивной детали, отлитой тем же способом, а также детали, отлитой в кокиль.

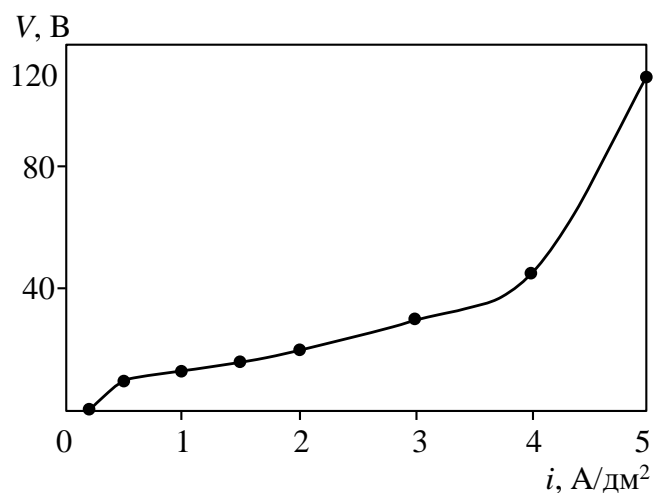


Рис. 4. Зависимость напряжения формирования Ан.Окс.тв покрытия от плотности тока на чистом кремнии

Перед анодным оксидированием подготовку поверхности деталей из высококремнистых алюминиевых сплавов (массовая доля кремния >2%) проводили в растворе, содержащем фтористоводородную и азотную кислоты. При травлении образцов, вырезанных из деталей, отлитых под давлением, на их поверхности образовался плотный налет, не удаляющийся при протирке. Наличие налета на поверхности образцов препятствовало формированию покрытия. За травлением и протиркой поверхности следовал процесс анодного оксидирования, при котором значение напряжения на клеммах ванны достигало 60 В. Однако при этом напряжении образовывалась очень тонкое и рыхлое анодно-оксидное покрытие, частично стирающееся при протирке влажной салфеткой. Для получения качественного покрытия проводили механическую обработку поверхности с глубиной удаленного слоя 0,5 мм.

Обсуждение и заключения

Основным фактором, влияющим на процесс твердого анодного оксидирования и качество формирующихся покрытий на деталях из литейных алюминиевых сплавов системы Al–Si, является их структура.

На деталях большой массы, имеющих более крупную структуру и менее дисперсную кремниевую фазу, формируется покрытие меньшей толщины. При твердом анодном оксидировании деталей, отлитых под давлением, напряжение на клеммах ванны достигает величины 100 В. Вольт-амперные характеристики процесса твердого

анодного оксидирования алюминиевых сплавов различного химического состава и отлитых разными способами показывают недопустимость их обработки в одной загрузке.

Подготовка поверхности путем травления в растворе, содержащем фтористоводородную и азотную кислоты, затрудняет формирование покрытий на деталях из алюминиевого сплава АЛ2, отлитого под давлением.

Для формирования качественных твердых анодно-оксидных покрытий на деталях из литейных алюминиевых сплавов системы Al-Si необходимо проводить предварительную механическую обработку их поверхности со снятием слоя >0,5 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
3. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
4. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
5. Томашов Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М.: Машиностроение. 1968. 156 с.
6. Лернер Л. Твердое анодирование алюминия: история и современность //Цветные металлы. 2003. №3. С. 84–87.
7. Гончаренко Е.С., Трапезников А.В., Огородов Д.В. Литейные алюминиевые сплавы (к 100-летию со дня рождения М.Б. Альтмана) //Труды ВИАМ. 2014. №4. Ст. 02 (viam-works.ru).
8. Фалько В.Н., Юркевич С.Н., Полякова Т.Л., Кунашенко С.В. Опыт нанесения покрытий на детали авиационной техники //Металлообработка. 2003. №6. С. 28–30.
9. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. М.: Машиностроение. 1988. 132 с.
10. Голубев А.И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. М.: АН СССР. 1961. 199 с.
11. Шрейдер А.В. Оксидирование алюминия и его сплавов. М.: Metallurgizdat. 1960. 220 с.
12. Чуфистов О.Е., Чуфистов Е.А., Артемьев В.П. Технологии, строение и свойства покрытий, формируемых методами анодного оксидирования на алюминии и его сплавах //Цветные металлы. 2009. №10. С. 57–61.

13. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии: Учеб. пособие. М.: Физматлит. 2010. 416 с.
14. Корытов В.Н., Халявина М.Г., Вишталюк А.А., Попова Т.П. Технология твердого толстослойного щавелевосерноокислотного анодирования на деталях из алюминия и его сплавов //Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии им. П.А. Соловьева. 2008. №1. С. 143–144.
15. Каримова С.А., Кутырев А.Е., Павловская Т.Г., Захаров К.Е. Низкотемпературное уплотнение анодно-оксидных покрытий на деталях из алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2014. №4. С. 9–17.
16. Bordziłowski J., Królikowska A., Bonora P.L., Maconi I., Sollich A. Underwater EIS measurements //Progress in organic coatings. 2010. V. 67. №4. P. 414–419.

REFERENCES LIST

1. Tarasov Ju.M., Antipov V.V. Novye materialy VIAM – dlja perspektivnoj aviacionnoj tehniki proizvodstva OAO «OAK» [The VIAM new materials – for perspective aviation engineering of production of JSC «OAK»] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. S. 5–6.
2. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030»] //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). S. 3–33.
3. Kablov E.N. Korrozija ili zhizn' [Corrosion or life] //Наука и жизнь. 2012. №11. S. 16–21.
4. Kablov E.N. Aviakosmicheskoe materialovedenie [Aerospace materials science] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravocnik. 2008. №3. S. 2–14.
5. Tomashov N.D., Tjukina M.N., Zalivalov F.P. Tolstoslojnoe anodirovanie aljuminija i ego splavov [Tolstoslojnoye anodizing of aluminum and its alloys]. М.: Mashinostroenie. 1968. 156 s.
6. Lerner L. Tverdoe anodirovanie aljuminija: istorija i sovremennost' [Firm anodizing of aluminum: history and present] //Cvetnye metally. 2003. №3. S. 84–87.
7. Goncharenko E.S., Trapeznikov A.V., Ogorodov D.V. Litejnye aljuminievye splavy (k 100-letiju so dnja rozhdenija M.B. Al'tmana) [Cast aluminum alloys (to the 100 anniversary since the birth of M. B. Altman)] //Trudy VIAM. 2014. №4. St. 02 (viam-works.ru).

8. Fal'ko V.N., Jurkevich S.N., Poljakova T.L., Kunashenko S.V. Opyt nanesenija pokrytij na detali aviacionnoj tehniki [Experience of drawing coverings on detail of aviation engineering] //Metalloobrabotka. 2003. №6. S. 28–30.
9. Aver'janov E.E. Spravochnik po anodirovaniju [Directory on anodizing]. M.: Mashinostroenie. 1988. 132 s.
10. Golubev A.I. Anodnoe okislenie aljuminievyh splavov [Anode oxidation of aluminum alloys]. M.: AN SSSR. 1961. 199 s.
11. Shrejder A.V. Oksidirovanie aljuminija i ego splavov [Oksidirovaniye of aluminum and its alloys]. M.: Metallurgizdat. 1960. 220 s.
12. Chufistov O.E., Chufistov E.A., Artem'ev V.P. Tehnologii, stroenie i svojstva pokrytij, formiruemyh metodami anodnogo oksidirovanija na aljuminii i ego splavah [Technologies, structure and properties of the coverings created by methods of anodic oxidation on aluminum and its alloy] //Cvetnye metally. 2009. №10. S. 57–61.
13. Semenova I.V., Florianovich G.M., Horoshilov A.V. Korrozija i zashhita ot korrozii [Corrosion and corrosion protection]: Ucheb. posobie. M.: Fizmatlit. 2010. 416 s.
14. Korytov V.N., Haljavina M.G., Vishtaljuk A.A., Popova T.P. Tehnologija tverdogo tolstoslojnogo shhavelevosernokislotnogo anodirovanija na detaljah iz aljuminija i ego splavov [Technology of firm tolstoslojny shhavelevosernokislotny anodizing on details from aluminum and its alloys] //Vestnik Rybinskoj gosudarstvennoj aviacionnoj tehnologicheskoj akademii im. P.A. Solov'eva. 2008. №1. S. 143–144.
15. Karimova S.A., Kutjrev A.E., Pavlovskaja T.G., Zaharov K.E. Nizkotemperaturnoe uplotnenie anodno-oksidnyh pokrytij na detaljah iz aljuminievyh splavov [Low-temperature consolidation of anode oxide coatings on details from aluminum alloys] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2014. №4. S. 9–17.
16. Bordziłowski J., Królikowska A., Bonora P.L., Maconi I., Sollich A. Underwater EIS measurements //Progress in organic coatings. 2010. V. 67. №4. P. 414–419.