

МАШИНОСТРОЕНИЕ

УДК 620.197.5

В.В. Аптекарь, О.В. Силина

V.V. Aptekar, O.V. Silina

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Perm National Research Polytechnic University

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОКСИДИРОВАНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

PROMISING METHOD OF OXIDATION AND ITS APPLICATION IN VARIOUS INDUSTRIES

Представлены методы оксидирования. Проведен сравнительный анализ методов оксидирования. Показана перспективность применения микродугового оксидирования в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: метод, оксидирование химическое, термическое, электрохимическое, микродуговое оксидирование.

Methods of oxidation are presented. A comparative analysis of oxidation methods is carried out. The prospects of using microarc oxidation in various industries are shown.

Keywords: method, oxidation, chemical, thermal, electrochemical, microarc oxidation.

На машиностроительных предприятиях при изготовлении деталей используют различные методы защиты поверхности от коррозии. Например, широкое применение находят покрытия оксидными пленками, которые используются для придания поверхности износостойчивости, электроизоляционных свойств, когда нужно сохранить первоначальные размеры детали, имеющие ограничения по припускам на действительный размер. Оксидные покрытия широко применяются в приборостроении, самолетостроении, машиностроении, для отделки строительных и архитектурных деталей и различных металлических изделий бытового назначения [1].

Выбирая метод оксидирования, можно, изменяя состояние поверхности, получать различные коррозионные, механические и физико-химические свойства. Пленки, полученные оксидированием, обладают хорошими электроизо-

ляционными свойствами, повышенной твердостью и износостойкостью, высокой адсорбционной способностью, что позволяет использовать их для повышения эксплуатационных характеристик изделий [1].

Оксидные покрытия на стали могут быть получены термическим, химическим и электрохимическим способами [1].

Термический метод заключается в нагреве деталей на воздухе или в среде водяного пара. При этом на поверхности металла образуется пленка толщиной до 3 мкм, которая в зависимости от состава металла и режима оксидирования имеет различную окраску. Например, для получения на углеродистой стали защитно-декоративных пленок черного цвета детали, нагретые до 450–470 °C, погружают в льняное масло, повторяя эту операцию несколько раз. Термический метод применяется для оксидирования инструмента и некоторых мелких деталей (крепежных изделий) [2].

Химический метод оксидирования стали заключается в погружении деталей в щелочные и бесщелочные растворы, предварительно подогретые до температуры 130–150 °C и 100 °C соответственно. В горячем концентрированном растворе щелочи и окислителя железо переходит в раствор с образованием вначале закисного, а затем окисного соединения. В прилежащем к металлу слое жидкости образуется сильно пересыщенный раствор магнитной окиси, и начинается выпадение на поверхности металла его кристаллических зародышей. В начале процесса образуются отдельные центры кристаллизации; затем они разрастаются до взаимного соприкосновения и заполняют всю поверхность, образуя непрерывную черную оксидную пленку. После этого рост пленки прекращается, так как окисляющий раствор не имеет дальнейшего доступа к металлу. Толщина оксидной пленки обычно находится в пределах 0,6–0,8 мкм и зависит от соотношения компонентов в ванне и температуры раствора. Установлено, что с повышением содержания в растворе окислителей толщина оксидной пленки уменьшается [2]. При уменьшении содержания окислителей образуется меньшее количество центров кристаллизации, что создает возможность роста оксидной пленки и ее утолщения (рис. 1).

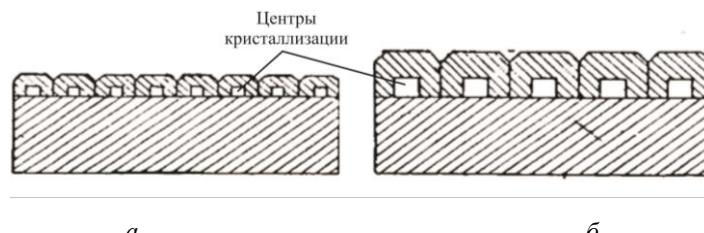


Рис. 1. Схема образования и роста оксидной пленки: *а* – образование тонкой пленки при большом количестве центров кристаллизации окисла; *б* – образование относительно толстой пленки при малом количестве центров кристаллизации окисла

Основное влияние на процесс оксидирования оказывает температурный режим: при повышении рабочей температуры толщина оксидной пленки уменьшается, при понижении – скорость реакции образования магнитной окиси падает; число центров кристаллизации на поверхности металла уменьшается, что ведет к увеличению толщины образующейся пленки.

На процесс оксидирования также оказывает большое влияние концентрация щелочи: с повышением концентрации щелочи толщина образующейся пленки возрастает. При увеличении толщины оксидной пленки защитные свойства улучшаются, поэтому применение более концентрированных растворов щелочи позволяет получать наиболее устойчивые против коррозии оксидные покрытия. Бесщелочное оксидирование проводят при низкой температуре, что позволяет упростить конструкцию ванн. Продолжительность процесса по сравнению со щелочным способом уменьшается в 2–3 раза. Оксидно-фосфатный слой может служить грунтом под лакокрасочные покрытия [1].

Электрохимическое оксидирование производится обработкой изделий на аноде в щелочном растворе (рис. 2).

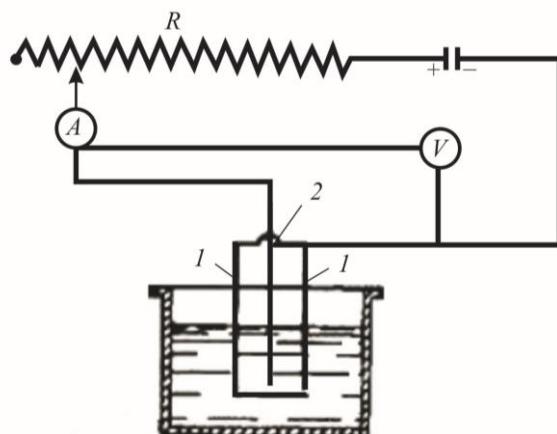


Рис. 2. Электрическая схема процесса анодного оксидирования: 1 – катод; 2 – анод

Процесс идет при более низкой температуре (до 65–80 °C) и требует меньшего расхода химикатов, чем при химическом оксидировании. Пленки получаются черного цвета с синим оттенком, более стойкие против коррозии, чем полученные химическим путем матовые пленки черного цвета.

В настоящее время в промышленности наиболее часто применяют следующие способы оксидирования стали:

- щелочное – в кипящем растворе щелочи с добавками окислителей;
- электрохимическое – в нагретом растворе щелочи анодной обработкой;
- бесщелочное – в растворах, содержащих соли фосфорной кислоты с добавками азотнокислого бария или кальция;

- в расплаве солей нитрата и нитрита натрия;
- в среде перегретого пара при температуре 450–650 °С и давлении 0,3 атм.

Рядом исследований была определена эффективность защиты стали от коррозии различными методами оксидирования (табл. 1) [1, 3, 8].

Конструкторы на машиностроительных заводах выбирают тот метод, который обеспечивает заданные свойства. Например, если деталь работает на трение, лучше всего использовать оксидирование с максимальным количеством пор. Такой вариант бесщелочного оксидирования позволяет «удерживать» масло в порах. Если деталь работает в среде морской воды и требуется высокая коррозионная стойкость, необходимо выбирать вариант «в среде перегретого пара».

Таблица 1

Результаты оксидирования различными методами

№ п/п	Способы оксидирования	Толщина оксидной пленки, мкм	Пористость (число пор, приходящихся на 1 см ² поверхности)	Коррозионная стойкость (1 – max, 5 – min)
1	Щелочное	0,5–0,8	3	3
2	Электрохимическое	2,0–2,5	150	2
3	Бесщелочное	–	200	5
4	В расплаве солей	0,1	75	4
5	В среде перегретого пара	9–10	0	1

Для защиты металлов разработан новый эффективный метод электрохимической обработки поверхности – микродуговое оксидирование (МДО). Особенность микродугового оксидирования – участие в процессе модификации поверхности микроразрядов, оказывающих весьма специфическое и существенное воздействие на фазо- и структурообразование. В результате строение и состав получаемых пленок существенно отличаются, а их свойства значительно выше по сравнению с традиционным электрохимическим оксидированием. Микродуговым оксидированием получают многофункциональные керамикоподобные слои с широким комплексом свойств: коррозионной стойкостью, износостойкостью, электроизоляционностью, теплостойкостью и декоративностью. Другими положительными чертами процесса МДО являются его экологичность, а также отсутствие необходимости тщательной предварительной подготовки поверхности в начале технологической цепочки [4].

Упрощенная схема технологических операций при микродуговом оксидировании представлена на рис. 3.

Микродуговое оксидирование проводят на оборудовании, схожем с гальваническим. Например, оборудование для МДО конструктивно похоже на оборудо-

вание для анодирования алюминия. Различия – в растворе ванны и источнике подачи напряжения. При МДО не требуется предварительной обработки за счет более высокого напряжения, скорость нанесения покрытия выше, чем у анодирования, по той же причине. В качестве электролита обычно используют слабощелочные растворы, что является более экологичным вариантом по сравнению с анодированием.



Рис. 3. Упрощенная схема технологических операций при МДО

Свойства МДО-покрытий определяются их структурой и составом, которые зависят от материала основы, состава электролита и режима обработки. Например, для МДО-покрытий, получаемых на алюминиевых сплавах, характерны следующие показатели[4]:

- толщина, мкм – до 400;
- микротвердость, кг/мм² – до 2500;
- пробойное напряжение, В – до 6000;
- теплостойкость – выдерживает тепловой удар до 2500 °С;
- коррозионная стойкость – 1 балл по десятибалльной шкале;
- износостойкость – на уровне твердых сплавов;
- пористость – от 2 до 50 % (регулируемая) [4].

Кроме того, МДО-покрытия оценивают по результатам испытаний на растяжение. Покрытие несколько снижает показатели механических свойств. Это обусловлено тем, что МДО-покрытие уменьшает площадь живого металлического сечения образца (табл. 2) [4].

Таблица 2

Результаты механических испытаний образцов из алюминиевого сплава Д16И с МДО-покрытием (числитель) и без него(знаменатель)

№ п/п	Характеристика	Отношение с МДО/без МДО	Значение характеристики
1	σ_B , МПа	392/445	0,88
2	$\sigma_{0,2}$, МПа	320/336	0,95
3	δ , %	12,6/14,3	0,88
4	Ψ , %	23/25,7	0,89

Результатом МДО является формирование поверхностных слоев, обладающих высоким уровнем разнообразных характеристик. Этот факт свидетельствует о многофункциональности подобных покрытий и делает возможным использование модифицированных деталей во многих отраслях промышленности (детали приборов, двигателей, насосов и компрессоров, запорная арматура и др.) (рис. 4) [5, 6, 7].



Рис. 4. Области применения МДО

В автомобильной и авиационной промышленности МДО-покрытие деталей цилиндро-поршневой группы, в частности поршней двигателей внутреннего сгорания (рис. 5), позволяет защитить их от высокотемпературной газовой эрозии и снизить температуру металла основ в 1,5 раза. Это относится также к соплам двигателей и лопаткам турбин [4].



Рис. 5. Поршни двигателей внутреннего сгорания с МДО-покрытиями

В машиностроении как примеры применения МДО-технологий можно привести детали высокопроизводительных измельчателей-дезинтеграторов, изготавливаемых из алюминиевых и титановых сплавов с последующим окси-

дированием для работы в тяжелых триботехнических условиях; быстровращающиеся детали вакуумных безмасляных насосов и компрессоров. Помимо кратного увеличения износостойкости и наработки на отказ, использование алюминиевых сплавов с МДО-покрытиями существенно улучшает динамические характеристики движущихся деталей узлов [4].

В Пермском крае хорошо отработана технология МДО титана на ОА «Пермский завод «Машиностроитель»». Ее применяют для различных сплавов титана, для защиты поверхности от морской воды, а также создания электроизоляционной «прослойки» между деталями. Данный метод оксидирования заменяет некоторые виды оксидирования в печи, так как существенно сокращает время изготовления изделия, не снижая требуемых свойств оксидируемой пленки. Микродуговое оксидирование по сравнению с печным оксидированием титана является экологически чистым этапом изготовлением деталей. Это положительный фактор для машиностроительных предприятий, которые собираются или уже внедряют данный метод оксидирования, так как с каждым годом ужесточаются правила экологической безопасности производственной деятельности.

Помимо перечисленных преимуществ, метод микродугового оксидирования имеет ряд ограничений. Например, на титановых сплавах невозможно получить слои больше 10 мкм по причине доступных линий подачи тока в ванну с напряжениями, превышающими 3000 В. Кроме того, этот метод является одним из самых дорогих. Только на одну линию МДО титана с размерами ванн $1000 \times 1000 \times 1000$ мм требуется около 10 млн рублей, в то время как стоимость оборудования для химического оксидирования не превышает 500 тыс. рублей (по ценам 2020 года).

На основании проведенного исследования способов оксидирования можно сделать вывод, что метод микродугового оксидирования является высокоеффективным и надежным способом защиты и упрочнения металлических изделий.

Список литературы

1. Грилехес С.Я. Оксидирование и фосфатирование металлов. – М.: Машиностроение, 1971. – 121 с.
2. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
3. Лаворко П.К. Оксидные покрытия металлов. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во машиностроит. лит., 1963. – 102 с.
4. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов. – М.: Экомет, 2005. – 368 с.

5. Электрохимические микроплазменные процессы в производстве защитных покрытий // Сб. науч. тр. ИНХ СО АН СССР. – Изд. 2-е. – Новосибирск, 1990. – 32 с.
6. Микродуговое оксидирование (обзор) / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, А.М. Борисов [и др.] // Приборы. – 2001. – № 9. – С. 13–23.
7. Микродуговое оксидирование (окончание) / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, А.М. Борисов [и др.] // Приборы. – 2001. – № 10. – С. 26–36.
8. Vyas B., Preece C.M. Proc.Int. Conf. Rain Eros. 4th. Eds. A.A. Payall, R.B. King. – Royal Establishment, Farnborough (UK), 1974. – P. 77.

Получено 12.08.2020

Аптекарь Виталий Владимирович – магистрант, гр. МТО-19-1м, механико-технологический факультет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: v-aptekar@bk.ru.

Силина Ольга Валентиновна – кандидат технических наук, доцент, механико-технологический факультет Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: silina-olga@mail.ru.