

MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF CERAMIC-LIKE PEO-COATINGS ON Al ALLOYS

Karakurkchi A.V., Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Gorokhivskiy A.S.,
Bohdanova K.B., Stepanova I.I.

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv,
Kyrpychova Str. 2, 61002*

The results of studies the PEO of Al alloys in alkaline electrolytes are presented. It is established that the presence of alloying components in the alloys composition complicates the formation of the surface ceramic-like layer. To homogenize the surface and obtain oxide coatings, doped with Co and Mn, electrolytes based on KOH and $K_4P_2O_7$ with the addition of manganate- and cobalt(II) ions were used. PEO in these electrolytes allows to obtain mixed oxide coating $Al_2O_3 \cdot MnO_x$ and $Al_2O_3 \cdot CoO_y$. The rational modes of PEO aluminum alloys were substantiated to obtain coatings with high transition metals oxides contents. It is shown that the incorporation of MnO_x and CoO_y changes the morphology and structure of oxide layers.

Keywords: PEO; Al alloy; mixed oxides; ceramic-like coating; morphology; phase structure; catalytic activity.

МОРФОЛОГІЯ ТА СТРУКТУРА КЕРАМІКО-ПОДІБНИХ ПЕО-ПОКРИВІВ НА СПЛАВАХ АІ

Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Горохівський А. С.,
Богданова К.Б., Степанова І. І.

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний
інститут", Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Розвиток науко- і матеріалоемних галузей промисловості,

підвищення складності, точності, надійності, універсальності технічних пристроїв та їх елементів обумовлює широке використання покривів різного функціонального призначення для підвищення експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів. З цією метою широко використовуються технології інженерії поверхні, які включають методи спрямованих змін характеристик поверхневих шарів [1–3], зокрема нанесення захисних шарів, плівок та покривів; модифікування (зміна фізико-хімічних властивостей) поверхневих шарів основного матеріалу; комбіновані методи (поєднання модифікування та нанесення покривів); управління морфологією та мікротопографією поверхонь. Із використанням зазначеного підходу на даний час вирішуються питання підвищення зносостійкості, протикорозійного захисту, зменшення забруднення навколишнього середовища, а також багато інших проблем.

Тому, одним із актуальних практичних завдань є розробка високоефективних екологічно чистих способів інженерії поверхні металевих носіїв з метою підвищення їх експлуатаційних характеристик.

Перспективним комбінованим методом, що використовується для модифікування поверхні з одночасними нанесенням оксидного шару, є плазмово-електролітичне оксидування (ПЕО) у водних електролітах [4, 5]. Особливістю ПЕО є формування наноструктурованих композиційних покривів, що складаються із матриці оксиду основного металу, в яку інкорпоровані компоненти та переплави робочого розчину.

На даний час технологія ПЕО-обробки достатньо повно опрацьована для вентильних металів (алюміній, титан, магній), про що свідчить значна кількість робіт з результатами досліджень як іноземних, так і вітчизняних вчених. Сформованим ПЕО-покривам притаманні висока механічна міцність, термічна стійкість, корозійна тривкість, а також каталітичні властивості в реакціях знешкодження токсичних компонентів у рідкій та газовій фазах [6, 7].

Алюміній та сплави на його основі використовуються як конструкційні матеріали та носії для активних систем різноманітного призначення, що обумовлено комплексом їх фізико-механічних і хімічних властивостей. Легування алюмінію магнієм, манганом, залізом, кремнієм, міддю і іншими компонентами підвищує міцність, твердість, сприяє набуттю жароміцності та інших властивостей. В той же час відбуваються також і небажані зміни: неминуче знижується електропровідність, у багатьох випадках погіршується корозійна стійкість в агресивних середовищах, підвищується відносна щільність. Причиною цього є гетерогенність структури і поверхні матеріалів, зумовлена утворенням інтерметалічних сполук легувальних компонентів з основним металом і домішками. Це, в свою чергу, ускладнює процес обробки алюмінієвих сплавів, особливо з нанесенням покривів значної товщини.

Тому розробка способів поверхневої обробки складнолегованих сплавів алюмінію є актуальним завданням, розв'язанню якого і присвячено дане дослідження.

Метою роботи ставилось вивчення особливостей ПЕО алюмінієвих

сплавів у лужних електролітах з формуванням допованих манганом та кобальтом керамікоподібних покривів, а також дослідження складу, морфології та структури синтезованих оксидних систем.

1. Методика експерименту

Керамікоподібні покриви формували на зразках промислових сплавів алюмінію Д16 (ГОСТ 4784), АМц (ГОСТ 4784), АК12М2МгН (ГОСТ 1583) методом ПЕО в гальваностатичному режимі. Для нанесення покривів використовували лабораторну установку, яка включала промислове стабілізоване джерело постійного струму Б5-50 (Україна), електролітичну комірку з примусовим охолодженням і перемішуванням робочого електроліту (рис. 1).

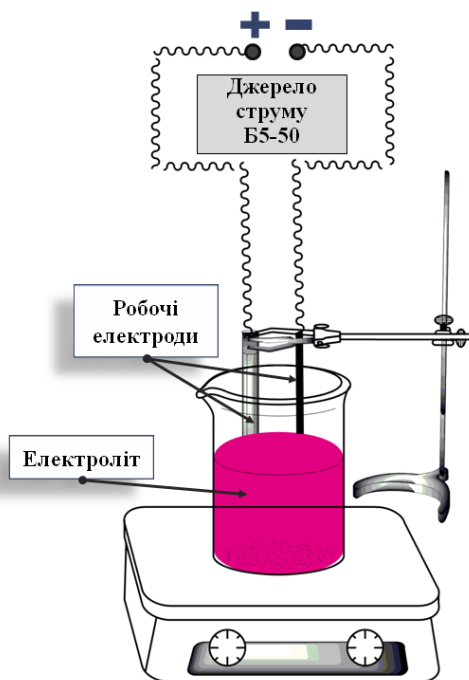


Рис. 1. Схематичне зображення лабораторної установки для формування ПЕО-покривів

Як робочі параметри процесу ПЕО фіксували хронограми струму і напруги на комірці, стадії ПЕО контролювали візуально та за показниками приладів. Густина струму поляризації становила 5–20 А/дм², кінцева напруга окиснення – 120–240 В. Температуру електроліту підтримували в межах 20–25°C.

Поверхню зразків перед нанесенням покривів шліфували наждачним папером, знежирювали, промивали водою та сушили при температурі 30°C.

Покриви формували із водних розчинів електролітів на основі КОН або K₄P₂O₇, до складу яких вводили добавки KMnO₄ і CoSO₄, відповідно. Для приготування робочих розчинів використовували реактиви марки “хч” або “чда” та дистильовану воду.

Морфологію поверхневих шарів досліджували з використанням сканівного електронного мікроскопу ZEISS EVO 40 XVP. Хімічний склад сформованих покривів визначали з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA Energy 350.

Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматизованому Co-K α випроміненні ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). Ідентифікацію фаз проводили шляхом порівняння міжплощинних відстаней (d , А) і відносних інтенсивностей експериментальної кривої з даними електронної картотеки PCPDFWIN.

2. Результати експерименту та їх обговорення

Процесу формування покривів на сплавах алюмінію в зазначених розчинах притаманні всі основні закономірності класичного ПЕО. Хронограми напруги в цьому випадку мають класичний вигляд із

поділом на характерні області: доіскрову (формування фазового оксиду), іскрову (люмінесценція та іскріння), мікродугових (запалювання мікродугових розрядів) і дугових розрядів (перехід мікродугового розряду в дуговий) [4, 8].

До складу оксидних шарів, що формуються методом ПЕО, можуть бути введені сполуки перехідних, благородних, рідкісних металів, деякі неметали. Прогнозовано, природа допантів впливатиме на функціональні властивості сформованих оксидних шарів [7, 9].

Вибір мангану та кобальту, як допуючих компонентів оксидних покривів, обумовлений їх високими каталітичними властивостями в реакціях нейтралізації токсичних компонентів [10, 11]. При цьому важливим фактором є форма існування електродноактивних частинок компонентів електроліту в електрохімічних та хімічних перетвореннях під час ПЕО.

Оброблювані матеріали містять у своєму складі значну кількість зміцнювальних фаз та інтерметалічних сполук. Відтак, поверхня сплавів характеризується високою гетерорезистивністю, що зумовлює певні відмінності в електрохімічній поведінці основного металу та легувальних компонентів.

Нами висловлено припущення, що ефективність анодного оксидування сплавів типу Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mn-Fe та Al-Si буде значно вищою, якщо в процесі анодної обробки парціальні процеси окиснення складових розпаралелити. Таку процедуру можна надати схемою (рис. 2), що враховує одночасний перебіг декількох реакцій, зокрема анодного оксидування алюмінію з основної матриці сплаву $(Al)_s$ та

його інтерметалідів $(Al-Cu-Mg)_s$ і $(SiCuAl_2)_s$, а також іонізацію сплавотвірних компонентів з утворенням комплексів, що здатні розчинятися в об'ємі електроліту.

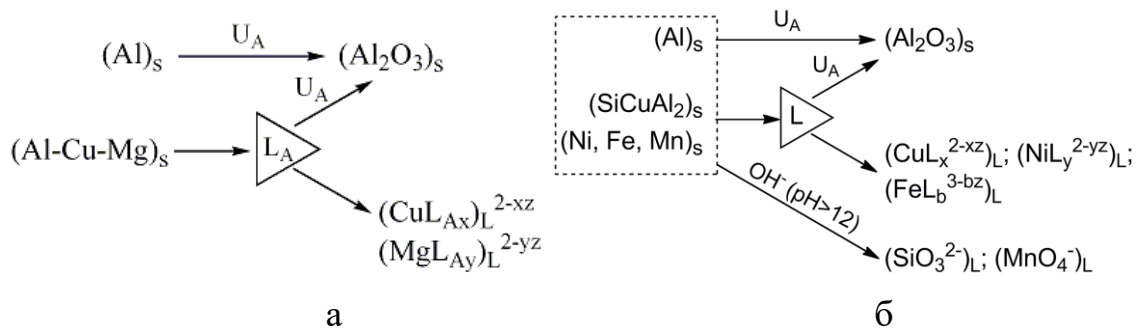


Рис. 2. Схема паралельних реакцій при анодному окисуванні сплавів алюмінію Д16 (а) та АК12М2МгН (б) при напрузі U_A в лужному розчині за присутності ліганду L

Це можливо за умови введення до складу електроліту сильного окисника або ліганда L , який повинен задовольняти ряду вимог (сумісність з компонентами електроліту, термічна і хімічна стабільність, тощо). Для окисника важливим параметром є висока окиснювальна здатність, в той же час як для ліганда – утворення міцних комплексів зі сплавотвірними компонентами та інтерметалічними сполуками.

Реалізація запропонованого підходу дозволить гомогенізувати склад поверхневого шару оброблюваних сплавів шляхом зменшення вмісту легувальних компонентів, а також створити умови для формування рівномірного шару оксиду основного металу.

Для інкорпорації мангану до складу оксидних покривів в ролі електродноактивної частинки запропоновано використовувати манганат(VII)-іон і додавати його в електроліти на основі КОН. Такий підхід ґрунтується на результатах попередніх досліджень [7]. Для інкорпорації кобальту пропонується використовувати електроліти на основі $K_4P_2O_7$ із додаванням Co^{2+} за аналогією оксидування сплавів Ті [12].

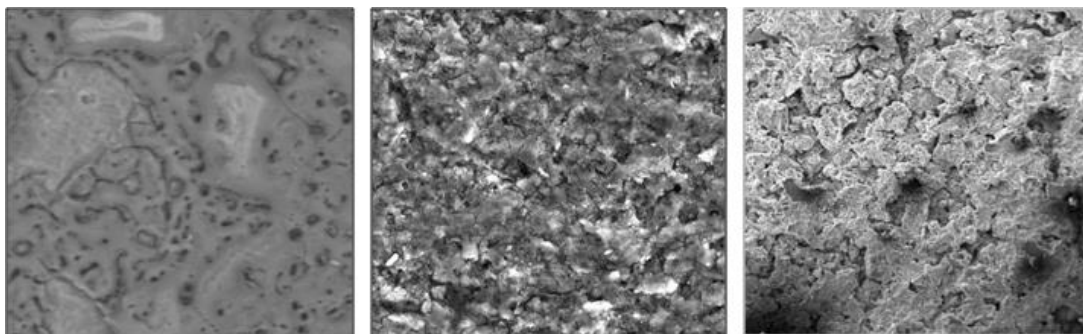
Результати ПЕО зразків сплавів Д16, АМц, АК12М2МгН підтверджують зроблені припущення.

ПЕО-покриви $Al_2O_3 \cdot MnO_x$

Встановлено, що у розчинах луґу ПЕО алюмінієвих сплавів проводити практично неможливо. Перебіг процесу відбувається з утворенням анодних оксидних плівок. Потенціали пробою та іскріння не досягаються. В той же час введення в електроліт добавок $KMnO_4$ призводить до окиснення легувальних компонентів сплавів та сприяє переходу процесу анодного оксидування в режим іскріння і мікродугових розрядів, що дозволяє сформувати оксидний покрив, допований манганом.

Для ефективного формування рівномірного оксидного шару $Al|Al_2O_3, MnO_x$ густина струму обробки повинна становити 15,0–20,0 А/дм², напруга формування 220–240 В.

В указаних режимах на всіх досліджуваних сплавах формується рівномірний коричнево-чорний покрив оксидів мангану (рис. 3).



$\omega(\text{Mn}) = 22,6 \text{ ат.}\%$

а

$\omega(\text{Mn}) = 28,1 \text{ ат.}\%$

б

$\omega(\text{Mn}) = 27,6 \text{ ат.}\%$

в

Рис. 3. Морфологія поверхні ПЕО-покривів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$:
а – Д16, б – АМЦ, в – АК12М2МгН. Збільшення $\times 500$.

Результати хімічного аналізу свідчать, що поверхневий оксидний шар містить переважно MnO_x , незначну кількість оксиду алюмінію та слідові кількості основних легувальних компонентів (не більше 1,0 ат.%). Таким чином, можна зробити висновок, що оксиди мангану інкорпорується в матрицю оксиду алюмінію і формують зовнішній шар покриву. Варіювання густин струму обробки дозволяє збільшити вміст мангану в межах 3,0–5,0 ат.%.

Рентгенограми сформованого оксидного шару (на прикладі ПЕО сплаву АК12М2МгН) підтверджують інкорпорацію змішаних оксидів мангану в матрицю Al_2O_3 (рис. 4).

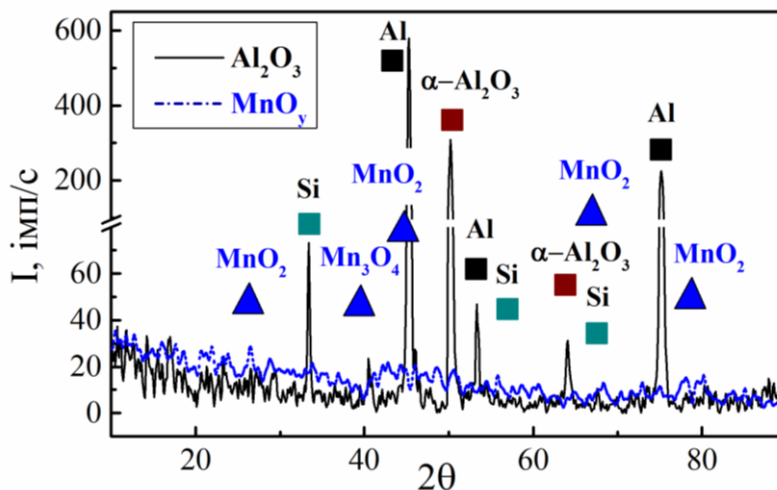


Рис. 4. Рентгенограма керамікоподібного покриття $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$, сформованого в електроліті $\text{KOH} + \text{KMnO}_4$

Формування ПЕО-покриттів відбувається в нерівноважних умовах, про що свідчить наявність аморфного гало на кутах $2\theta \sim 20^\circ$, а також утворення оксидів мангану різного ступеня окиснення. Отримані результати корелюють з даними для оксидних ПЕО-систем на сплавах алюмінію та інших вентильних металах [6].

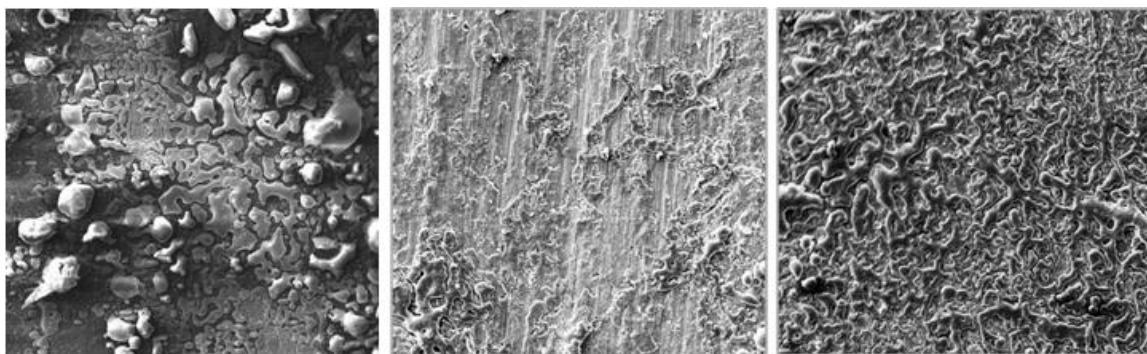
ПЕО-покритви $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$

Процес формування ПЕО-покриттів на сплавах алюмінію в лужних електролітах, що містять катіони змінного ступеня окиснення, зокрема, кобальту, відрізняється від механізму реакцій, що протікають в розчинах манганатів(VII). Це зумовлено відмінностями анодної поведінки даних електрохімічних систем: катіони перехідних полівалентних металів (наприклад, Co^{2+}) схильні до подальшого окиснення, а оксометалати вже мають максимальну ступінь окиснення центрального атома.

Технологічно зазначені відмінності проявляються у більш низьких показниках густини струму під час ПЕО оброблених сплавів ($3\text{--}10\text{ А/дм}^2$) та напрузі мікродугового режиму ($140\text{--}180\text{ В}$).

Як і для манганвмісних систем, частина анодного струму витрачається на парціальні процеси окиснення компонентів сплаву, що у підсумку призводить до формування гомогенних еквіпотенційних поверхневих оксидних структур.

В запропонованих режимах на сплавах алюмінію формуються рівномірні міцноадгезовані синьо-фіолетові мікроглобулярні покритви $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_x$ із високим ступенем розвинення поверхні (рис. 5).



$\omega(\text{Mn}) = 11,6\text{ ат.}\%$

а

$\omega(\text{Mn}) = 22,6\text{ ат.}\%$

б

$\omega(\text{Mn}) = 22,6\text{ ат.}\%$

в

Рис. 5. Морфологія поверхні ПЕО-покриттів $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}_x$:

а – Д16, б – АМЦ, в – АК12М2МГН. Збільшення $\times 500$.

Варіювання густини струму оксидування дозволяє формувати покритви з різним вмістом кобальту (рис. 6). Оптимальною густиною струму для отримання збагачених кобальтом оксидних покриттів є $5,0\text{ А/дм}^2$.

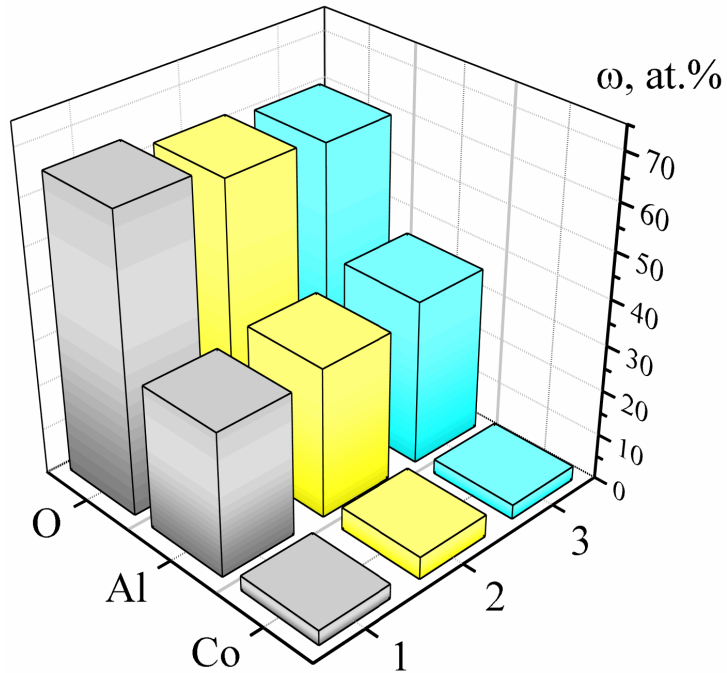


Рис. 6. Склад покриттів Al|Al₂O₃ CoO_x, сформованих в електроліті K₄P₂O₇ + CoSO₄ протягом 15 хв при густині струму, А/дм²:
1 – 3; 2 – 5; 3 – 10.

У той же час слід зазначити, що для отримання ПЕО-покриттів з вмістом кобальту понад 20 ат.% необхідно збільшити час формування до 30–60 хв [13].

Інкорпорація кобальту до складу оксидних покриттів при ПЕО в кобальто-дифосфатних електролітах підтверджується результатами рентгеноструктурного аналізу модифікованої поверхні (рис. 7).

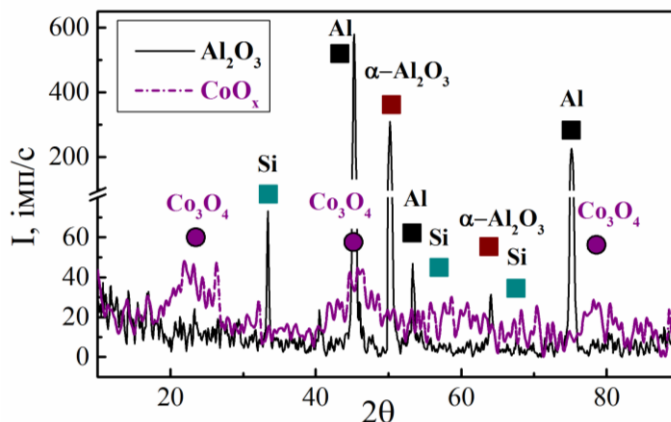


Рис. 7. Рентгенограма керамікоподібного покриття $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$, сформованого в електроліті $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CoSO}_4$

Отримані результати дозволяють визначити оптимальні технологічні параметри процесів формування оксидних покриттів на сплавах алюмінію в лужних електролітах (табл. 1).

Особливості фазової структури сформованих ПЕО-систем у сукупності із розвиненою поверхнею та значним вмістом оксидів каталітичних компонентів є передумовою високих функціональних властивостей сформованих керамікоподібних покриттів, зокрема корозійної стійкості та каталітичної активності [14].

Таблиця 1. Рекомендовані технологічні параметри ПЕО сплавів алюмінію

Електроліт		Густина струму, $\text{A}/\text{дм}^2$	Напруга, В	
компоненти	концентрація, $\text{моль}/\text{дм}^3$		іскріння	максимальна
КОН KMnO_4	0,01...0,05 0,005...0,05	15...20	150...170	220...240
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ CoSO_4	0,4...1,0 0,05...0,1	3...5	115..120	140...160

Розроблений спосіб був використаний для формування ПЕО-покривів на кришці поршнів ДВЗ. Для обробки був використаний поршень, виготовлений зі сплаву АК12М2МгН (рис. 8).



Рис. 8. Загальний вигляд поршня ДВЗ зі сформованим покривом $Al|Al_2O_3 \cdot CoO_x$

Тестування каталітичної активності сформованих оксидних покривів показало, що використання керамікоподібних покривів $Al_2O_3 \cdot CoO_x$ дозволяє знизити викиди NO_x в межах 10% та CO – 15-18%. Для системи $Al_2O_3 \cdot MnO_x$ ці показники є нижчими на 5-7%. Це пояснюється як високими теплоізоляційними властивостями сформованого оксидного шару, так і значним вмістом каталітичних компонентів у складі сформованих покривів [15]. Відмінності показників кобальто- та манганвмісних систем обумовлені різною спорідненістю кобальту і мангану до кисню, а також диференціацією термічної стабільності відповідних нестехіометричних оксидів.

3. Висновки

Запропоновано підхід до поверхневої обробки алюмінієвих сплавів методом ПЕО. Показано, що використання електролітів із добавками лігандів сприяє гомогенізації поверхні та зниженню її гетерорезистивності. ПЕО в указаних електролітах в інтервалі густин струму 5...20 А/дм² дозволяє формувати змішані оксидні покриття складу $Al_2O_3 \cdot MnO_x$ та $Al_2O_3 \cdot CoO_x$. Обґрунтовано раціональні режими ПЕО сплавів алюмінію для формування покриттів із вмістом мангану та кобальту до 25,0 ат. %.

Сформовані оксидні системи мають розвинену поверхню, високу адгезію до основного металу та є перспективним для застосування в системах повітря- і водоочищення, а також нейтралізації відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання.

Література

[1] A.G. Suslov, V.F. Bezjazychnyj, Ju.V. Panfilov, S.G. Bishutin, Inzhenerija poverhnosti detalej: Monografija [Surface engineering of details: Monograph]. M.: Mashinostroenie, 2008, 320 p.

[2] K.A. Yushchenko, Yu.S. Borysov, V.D. Kuznetsov, V.M. Korzh, Inzheneriia poverkhni: Pidruchnyk. [Surface engineering: Tutorial]. K.: Nauk. dumka, 2007, 559 p.

[3] I.V. Suminov, A.V. Epelfeld, V.B. Lyudin, B.L. Krit, A.M. Borisov, Mikrodugovoe oksidirovanie (teoriya, tehnologiya, oborudovanie). [Microarc oxidation (theory, technology, equipment)]. M.: EКОМЕТ, 2005, 368 p.

[4] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(21), 8746–8760.

[5] Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i splavov: v 2 t. I. V. Suminov (ed.) [Plasma-electrolytic modification of metals and alloys surface: in 2 vol.]. M.: Tehnosfera Publ., 2011. T. 2, 512 p.

[6] V.S. Rudnev, I.V. Lukiyanchuk, M.S. Vasilyeva, M.A. Medkov, M.V. Adigamova, V.I.Sergienko, Surface and Coatings Technology, 2016, 307(Part C), 1219–1235.

[7] M.V. Ved', M.D. Sakhnenko, Katalitychni ta zakhysni pokryttya splavamy i skladnymy oksydamy: elektrokhimichnyy syntezy, prohnozuvannya vlastyvostry: Monohrafiya [Catalytic and protective coatings by alloys and composite oxides: electrochemical synthesis, properties prediction: Monograph]. Kharkiv, Novoe slovo Publ., 2010, 272 p.

[8] M.K. Sharma, Y. Jang, J. Kim, H. Kim, J. P. Jung, Journal of Welding and Joining, 2014, Vol. 32, No. 3, p. 27–33.

[9] F.C. Walsh, C.T.J. Low, R.J.K. Wood, K.T. Stevens, J. Archer, A.R. Poeton, A. Ryder, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2009, Vol. 87, No. 3, p. 122–135.

[10] M.S. Vasilyeva, V.S. Rudnev, A.Y. Ustinov, I.A. Korotenko, E.B. Modin, O.V. Voitenko, Applied Surface Science. 2010, vol. 257, is. 4, p. 1239–1246.

[11] M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, A.V. Karakurkchi, T.Yu. Myrna, Functional materials. 2017, vol. 24, no. 2, pp. 303 – 310.

[12] N.D. Sakhnenko, M.V. Ved, A.V. Karakurkchi, In: O. Fesenko, L. Yatsenko (eds) Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics, 2017, vol 195. p. 507–531.

[13] A. Karakurkchi, M. Sakhnenko, Ved M., Galak A., Petrukhin S. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017, vol. 5/10 (89), pp. 12 – 18.

[14] G.Sh. Yar-Mukhamedova, M.V. Ved', A.V. Karakurkchi, N.D. Sakhnenko, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017, Vol.213, conference 1.

[15] I.V. Parsadanov, M.D. Sakhnenko, V.O. Khyzhniak, H.V. Karakurkchi, Internal Combustion Engines. 2016, Is. 2, p. 63–67.