

УДК 621.793.724 + 621.794.61

М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ, д-р техн. наук, проф.заведующий лабораторией газотермических методов упрочнения деталей машин¹

E-mail: mbelotser@gmail.com

А.В. СОСНОВСКИЙ, канд. техн. наукведущий научный сотрудник¹

E-mail: sosnovskij@inbox.ru

И.И. ТАРАНстарший научный сотрудник¹

E-mail: igoritaran@mail.ru

П.И. КОТзаместитель начальника по эксплуатации и обслуживанию общежитий²

E-mail: pash4ek@mail.ru

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь²Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь*Поступила в редакцию 15.10.2019.*

МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ АЛЮМИНИЯ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Выбраны режимы гиперзвуковой металлизации для формирования покрытий из алюминия на полимерных материалах. Получена эмпирическая зависимость между величиной распыленных частиц алюминия и температурой термоокислительной деструкции полимера. Разработано оборудование микродугового оксидирования для формирования оксидокерамических покрытий на поверхности алюминиевых газотермических покрытий. Установлено, что наибольшая толщина оксидокерамических покрытий достигается при соотношении воздуха и пропана в распыляющей воздушно-пропановой смеси металлизатора от 15:1 до 18:1. Определен материал подслоя (Ni), обеспечивающий максимальную адгезию алюминиевых покрытий на полимерах.

Ключевые слова: полимеры, гиперзвуковая металлизация, микродуговое оксидирование, оксидокерамические покрытия

Введение. Цель исследований. Метод микродугового оксидирования (МДО) заключается в формировании керамического слоя на поверхности вентильных металлов (Al, Ti, Mg, Zr и др.) путем электрохимического оксидирования [1]. Полученный оксидированный слой обладает высокими механическими, триботехническими, электро- и теплофизическими свойствами, присущими керамике. Метод МДО успешно используется в машиностроении [2, 3], нефтегазовой промышленности, строительстве, и особенно перспективно применение этого метода в авиационной и космической отраслях, где высока доля используемых вентильных металлов. В любом космическом аппарате используются механические системы, в конструкции которых предусмотрены узлы раскрытия и стопорения, работающие в условиях повышенного износа. Поэтому в качестве конструкционного материала подобных узлов обычно выбирают сталь или титан, имеющие значительный удельный вес. В работе [4] предложено заменить конструкционные материалы таких узлов на более легкие алюминиевые сплавы с МДО-покрытием.

С целью дальнейшего снижения веса элементов конструкций было предложено использовать полимерные материалы с нанесенным алюминиевым покрытием и керамическим МДО-слоем на поверхности [5]. Обоснованность использования полимерных материалов в качестве основы обусловлена тем, что большинство конструкционных полимеров имеет плотность в 1,5–2 раза меньшую, чем алюминий и его сплавы.

Одним из наиболее перспективных методов нанесения металлических покрытий на полимеры является гиперзвуковая металлизация (ГМ), которая имеет значительные преимущества перед многими другими технологиями напыления [6]. Данная работа посвящена исследованию процесса ГМ-покрытий из алюминия на полимерную подложку и их последующему оксидированию.

Оборудование, материалы и методы исследования. В качестве образцов для напыления использовались диски диаметром 50 мм и толщиной 7 мм из следующих термопластов: поливинилхлорида (ГОСТ 9639-71), полиметилметакрилата СО-95-К (ГОСТ 10667-90), полисти-

рола ПСМ-115 (ГОСТ 20282-86), полиэтилена низкого давления ПЭНД (ГОСТ 16338-85), полиэтилентерефталата (ГОСТ Р 51695-2000), полипропилена (ГОСТ 26996-86), полиамида ПА-6 (ОСТ-6-06-09-93). В дисках высверливали технологическое отверстие диаметром 6 мм для крепления при МДО-обработке (рисунок 1). Перед нанесением покрытия одну поверхность подвергали дробеструйной обработке колотой чугунной дробью ДЧК 2,0 с режимами: давление сжатого воздуха — 0,6 МПа; расход сжатого воздуха — 0,7 м³/мин; угол атаки — 70÷90°; расстояние до обрабатываемой поверхности — 60–80 мм; время обработки — не менее 2 мин.

Напыление покрытий осуществлялось с помощью установки гиперзвуковой металлизации АДМ-10 на участке газотермического напыления Объединенного института машиностроения НАН Беларуси. В качестве материала основного слоя покрытия использовали проволоку алюминиевого сплава Д16 диаметром 1,8 мм. Общая толщина покрытия составила 0,4÷0,5 мм.

Для определения прочности сцепления металлических покрытий с полимерной подложкой использовался адгезиметр PosiTest, позволяющий измерять прочность сцепления покрытий к металлу, древесине, бетону и другим материалам с усилием до 20±0,01 МПа.

МДО образцов проводили на установке, разработанной и изготовленной в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси (рисунок 2). В комплект МДО-установки входят электролитическая ванна (рисунок 3) и технологический источник тока. Основные технические характеристики установки представлены в таблице 1.

В силовой части технологического источника тока (ТИТ) применены два однофазных тиристорных регулятора с обратной связью по току, предназначенные для стабилизации тока положительной и отрицательной полярности соответственно. Выходные сигналы регуляторов поступают на входы генератора защиты, где происходит формирование импульсов управления силовыми тири-



Рисунок 1 — Образцы полиамида ПА-6 с нанесенным алюминиевым покрытием
Figure 1 — Samples of polyamide PA-6 with aluminum coating



Рисунок 2 — Установка МДО
Figure 2 — Microarc oxidation unit

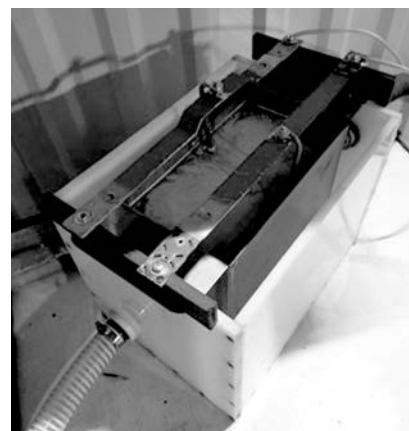


Рисунок 3 — Электролитическая ванна установки МДО
Figure 3 — Electrolytic bath of the microarc oxidation unit

торах. Это позволяет независимо регулировать анодную и катодную составляющие тока.

Состав используемого электролита для МДО: гидроксид калия КОН — 3 г/л; силикат натрия Na₂SiO₃ — 5 г/л; изопропиловый спирт — 25 г/л. При изготовлении электролита применялись ком-

Таблица 1 — Основные технические характеристики установки МДО
Table 1 — Main technical characteristics of the microarc oxidation unit

Объем электролитической ванны, л	5
Обрабатываемая площадь изделия, дм ² , не более	1
Входное напряжение 50 Гц, В (эфф.)	380
Потребляемая мощность, кВт	8
Максимальное выходное напряжение, В	500
Пределы регулирования рабочего напряжения, В	150÷500
Максимальный выходной ток, А	16
Пределы регулирования тока, А	0,1÷16
Относительная точность установки среднего значения анодного и катодного токов, %	1
Наличие защиты от тока перегрузки и короткого замыкания	+

поненты чистотой не ниже «чда» и дистиллированная вода двойной очистки. Параметром, задающим режимы МДО, является плотность тока, которая изменяется от 20 до 50 А/дм², который, в свою очередь, определяется средним значением анодного тока и фактической площадью обрабатываемого образца. Предельные отклонения от значений задаваемых токов составляли не менее ± 1 А.

Результаты и их обсуждение. На первом этапе исследований проведены испытания экспериментального образца установки МДО. Для испытаний использовался слабощелочной электролит с добавлением изопропилового спирта, который сокращает время обработки, а также увеличивает толщину оксидного слоя. Режимы работы технологического источника тока устанавливались предельными для данного объема электролитической ванны (5 л) и площади обрабатываемых образцов (0,2 дм²). Установлено, что при плотности тока до 10 А/дм² формируется аморфный слой, который легко удаляется. Начиная с плотности тока 20 А/дм², формируемое покрытие изменяло цвет от белого до светло-серого, который получен при максимальной плотности тока 50 А/дм² (рисунок 4). Результаты исследовательских испытаний обобщены на рисунке 5.

Особенностью разработанной установки МДО является то, что она позволяет формировать оксидокерамические покрытия на поверхности газотермических покрытий, нанесенных на полимерные

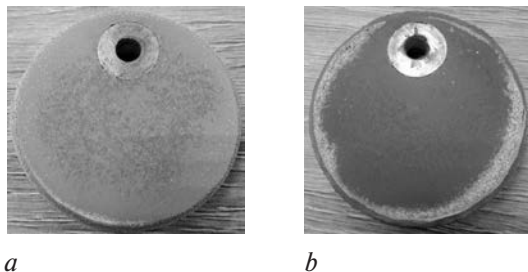


Рисунок 4 — Полимерные образцы с МДО-покрытием, полученным при плотности тока 20 А/дм² (а) и 50 А/дм² (б)
Figure 4 — Polymer samples with microarc oxidation coating obtained at a current density of 20 А/дм² (a) and 50 А/дм² (b)

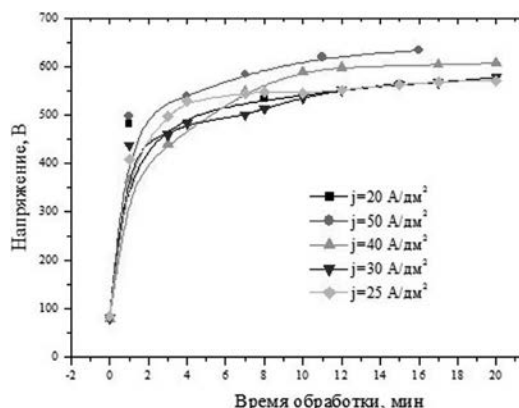


Рисунок 5 — Результаты испытаний установки МДО при различных плотностях анодного тока
Figure 5 — Test results of the microarc oxidation unit at different anode current densities

материалы методом ГМ. Согласно проведенным исследованиям, пористость, которая образуется в процессе напыления, оказывает положительное влияние и позволяет получать более качественные покрытия за более короткие промежутки времени, чем на компактном материале. Это подтверждается результатами зарубежных исследований, которые свидетельствуют, что двухслойные покрытия, сформированные напылением алюминия с последующим его МДО, обеспечивают значительно большее сопротивление коррозионному разрушению углеродистой стали, чем другие алюминий-оксидные покрытия.

В отличие от многих других способов газотермического напыления, метод ГМ позволяет изменять состав распыляющего газового факела, увеличивая или уменьшая в горючей смеси количество окислителя. Как правило, в процессе ГМ используется факел, получаемый при горении смеси стехиометрического состава (соотношение объемов воздуха и пропана равно 22÷24:1), или при избытке окислителя (25÷27:1). Однако повышение окислителя (воздуха) вызывает увеличение количества оксидов, что категорически недопустимо при МДО алюминия и его сплавов, поскольку снижается толщина оксидированного слоя и увеличивается продолжительность оксидирования.

Для определения необходимого состава газовой смеси распыляющего факела при ГМ были проведены исследования, позволившие оценить зависимость толщины и времени оксидирования покрытий от количества в них оксидов после напыления и соотношения газов в пропано-воздушной смеси.

Соотношение воздуха и пропана выбирали, начиная с 15:1 — нижний предел воспламеняемости и горения пропана. Количество оксидов Al_2O_3 оценивалось рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-3,0. Толщина оксидированного слоя определялась по поперечным шлифам. Результаты приведены в таблице 2.

Анализ данных из таблицы 2 показывает, что наилучшие результаты (максимальная толщина покрытий при минимальном количестве оксидов) обеспечиваются при соотношении воздуха и пропана в смеси от 15:1 до 18:1.

Таблица 2 — Влияние состава распыляющего факела установки ГМ на толщину оксидированного слоя
Table 2 — Effect of the spray torch composition of the hypersonic metallization unit on thickness of oxidized layer

Исследуемые параметры покрытия	Соотношение газов в смеси						
	15:1	16:1	17:1	18:1	19:1	20:1	21:1
Кол-во оксидов, об. %	2,8	3,0	3,2	3,5	4,2	6,1	7,6
Толщина оксидированного слоя после обработки в течение 1,5 ч, мкм	175	165	150	140	120	95	60

Таблица 3 — Адгезия ГМ-покрытий на полимерах
Table 3 — Adhesion of hypersonic metallization coatings on polymers

Полимер, температура деструкции, °С	Адгезия покрытий в МПа при различном максимальном размере частиц						
	10 мкм	20 мкм	30 мкм	40 мкм	50 мкм	60 мкм	>60 мкм
Поливинилхлорид, 145	3,2	2,4	2,0	1,9	1,7	1,6	1,0–1,3
Полиметилметакрилат (стекло органическое), 175	3,5	3,1	2,4	2,0	1,7	1,5	0,9–1,2
Полистирол, 220	3,6	3,2	3,0	2,4	2,0	1,7	1,1–1,4
Полиэтилен низкого давления, 250	3,5	3,3	3,2	2,9	2,4	1,9	1,2–1,7
Полиэтилентерефталат, 270	3,4	3,1	3,0	2,8	2,5	2,2	1,6–2,0
Полипропилен, 300	3,4	3,2	3,1	2,9	2,7	2,4	1,8–2,1
Полиамид ПА 6, 310	3,3	3,2	3,2	3,1	2,8	2,6	1,9–2,2

Таблица 4 — Прочность сцепления алюминиевых покрытий с различными промежуточными слоями
Table 4 — Adhesion strength of aluminum coatings with various intermediate layers

№ серии образцов	Подложка	Подслой	Основное покрытие	Толщина подслоя, мкм	Прочность сцепления, МПа
1	ПА 6	—	дюралюминий Д16П	—	3,32
2	ПА 6	—	алюминий	—	3,30
3	ПА 6	никель	дюралюминий Д16П	200	6,24
4	ПА 6	сплав цинк-алюминий ZnAl ₁₅	дюралюминий Д16П	150	4,40
5	ПА 6	цинк	алюминий	150	3,93
6	СВМПЭ	цинк	алюминий	150	4,54
7	ПП	цинк	алюминий	100	2,81

Дальнейшие исследования позволили установить зависимость адгезии ГМ-покрытий из алюминия к поверхности термопластичных полимеров от размера распыленных частиц и температуры термоокислительной деструкции полимеров.

Изменение (уменьшение или увеличение) размера распыляемых частиц алюминия осуществлялось изменением давления в камере сгорания газовой смеси установки АДМ-10 и применением инверторного источника «ESAB Varior 503», обеспечивающего пульсирующий характер тока дуги. Размер частиц оценивали по стандартной методике (распыление в воду и последующий замер). Результаты исследований приведены в таблице 3.

При математической обработке этих результатов получена эмпирическая зависимость между величиной максимального размера распыленных частиц алюминия и температурой термоокислительной деструкции (см. формулу). При этом учитывались только те результаты, которые обеспечивали прочность сцепления покрытий с основой свыше 2,5 МПа:

$$d \leq k \ln(T_d) - N,$$

где d — размер распыленных частиц, мкм; T_d — температура термоокислительной деструкции полимера, °С; k — коэффициент, численно равный 62,5 мкм; N — коэффициент, численно равный 305 мкм.

Дальнейшие исследования были посвящены выбору материала подслоя, обеспечивающего наибольшую адгезию алюминиевого покрытия с полимерной подложкой. Установлено, что максимальная прочность сцепления обеспечивается при нане-

сении промежуточного слоя никеля (таблица 4) и в 2 раза превышает прочность сцепления алюминиевого покрытия, напыленного без подслоя.

Заключение. 1. Разработана установка МДО, позволяющая формировать оксидокерамические покрытия на поверхности газотермических покрытий алюминия, нанесенных на полимерные материалы методом ГМ.

2. Выбраны режимы ГМ для формирования покрытий из алюминия на полимерных материалах. Получена эмпирическая зависимость между величиной распыленных частиц алюминия и температурой термоокислительной деструкции полимера.

3. Показано, что максимальную толщину оксидокерамического слоя на алюминиевом покрытии можно достичь при соблюдении определенных условий распыления алюминия в процессе ГМ. Максимальная толщина покрытий обеспечивается при соотношении воздуха и пропана в смеси от 15:1 до 18:1.

4. Установлено, что максимальная прочность сцепления покрытий из алюминия и его сплавов обеспечивается при нанесении подслоя никеля и достигает значений 6,2 МПа.

Работа выполнена в рамках задания 1.3.1.1 научно-технической программы Союзного государства «Технология-СГ».

Список литературы

1. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. / И.В. Суминов [и др.]; под общ. ред. И.В. Суминова. — М.: Техносфера, 2011. — Т. 2. — 512 с.

2. Коломейченко, А.В. Технологии повышения долговечности деталей машин восстановлением и упрочнением рабочих поверхностей комбинированными методами с применением микродугового оксидирования / А.В. Коломейченко. — Орел: Изд-во Орел ГАУ, 2012. — 255 с.
3. Дударева, Н.Ю. Влияние режимов микродугового оксидирования на механические свойства образцов из алюминиевого сплава [Электронный ресурс] / Н.Ю. Дударева, И.А. Бутусов, Р.В. Калышиков // Вестн. Перм. нац. исслед. политех. ун-та. Механика. — 2014. — № 4. — С. 102–117. — Режим доступа: <https://doi.org/10.15593/perm.mech/2014.4.04>. — Дата доступа: 14.10.2019.
4. Применение методов микродугового оксидирования при создании конструктивных элементов космических аппаратов [Электронный ресурс] / В.К. Шаталов [и др.] // Наука и образование. — 2014. — № 6. — С. 183–194. — Режим доступа: <https://doi.org/10.7463/0614.0712840>. — Дата доступа: 14.10.2019.
5. Формирование металлических покрытий на полимерных материалах методом гиперзвуковой металлизации / М.А. Белоцерковский [и др.] // Актуальные вопросы машиноведения: сб. науч. тр. / Объедин. ин-т машиностроения НАН Беларуси; редкол.: С.Н. Поддубко [и др.]. — 2018. — № 7. — С. 366–368.
6. Повышение ресурса трибосопряжений активированными методами инженерии поверхности: монография / П.А. Витязь [и др.]. — Минск: Беларуская навука, 2012. — 452 с.

BELOTSEKOVSKY Marat A., D. Sc. in Eng., Prof.

Head of the Laboratory of Gas-Thermal Methods of Machine Components Hardening¹

E-mail: mbelotser@gmail.com

SOSNOVSKY Aleksey V., Ph. D. in Eng.

Leading Researcher¹

E-mail: sosnovskij@inbox.ru

TARAN Igor I.

Senior Researcher¹

E-mail: igoritaran@mail.ru

KOT Pavel I.

Deputy Head of Operation and Maintenance of Dormitories²

E-mail: pash4ek@mail.ru

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

Received 15 October 2019.

MICROARC OXIDATION OF THE GAS-THERMAL ALUMINUM COATINGS DEPOSITED ON POLYMERIC MATERIALS

The modes of hypersonic metallization for the formation of coatings of aluminum on polymeric materials are selected. An empirical dependence of the sputtered aluminum particles size and the thermal-oxidative degradation temperature of the polymer is obtained. The microarc oxidation equipment has been developed for the formation of ceramic oxide coatings on the surface of aluminum gas-thermal coatings. It is found that the largest thickness of ceramic-oxide coatings is achieved when the ratio of air and propane in the atomizing air-propane mixture is from 15:1 to 18:1. The material of the sublayer (Ni) is determined, which ensures the maximum adhesion of aluminum coatings to polymers.

Keywords: polymers, hypersonic metallization, microarc oxidation, ceramic oxide coatings

References

1. Suminov I.V., Belkin P.N., Epelfeld A.V., Lyudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M. *Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i splavov. Tom 2* [Plasma-electrolytic modification of the surface of metals and alloys. Volume 2]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2011. 512 p.
2. Kolomeychenko A.V. *Tekhnologii povysheniya dolgovechnosti detalей машин vosstanovleniem i uprochneniem rabochikh poverkhnostey kombinirovannymi metodami s primeneniem mikrodugovogo oksidirovaniya* [Technologies for increasing the durability of machine parts by restoring and hardening work surfaces with combined methods using microarc oxidation]. Orel, Orel GAU Publ., 2012. 255 p.
3. Dudareva N.Yu., Butusov I.A., Kalshchikov R.V. Vliyanie rezhimov mikrodugovogo oksidirovaniya na mekhanicheskie svoystva obraztsov iz alyuminievogo splava [Influence of microarc oxidation regimes on the mechanical properties of aluminum alloy samples]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika* [Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Mechanics], 2014, no. 4, pp. 102–117.
4. Shatalov V.K., Shtokal A.O., Rykov E.V., Dobrosrovestnov K.B. *Primenenie metodov mikrodugovogo oksidirovaniya pri sozdaniі konstruktivnykh elementov kosmicheskikh apparatov* [Application of microarc oxidation methods to create structural elements of spacecraft]. *Nauka i obrazovanie* [Science and Education], 2014, no. 6, pp. 183–194.
5. Belotserkovsky M.A., Sosnovsky A.V., Taran I.I., Trusov D.I. *Formirovanie metallicheskh pokrytiy na polimernykh materialakh metodom giperzvukovoy metallizatsii* [The formation of metal coatings on polymeric materials by means of hypersonic metallization]. *Aktualnye voprosy mashinovedeniya* [Topical issues of mechanical engineering], 2018, iss. 7, pp. 366–368.
6. Vityaz P.A., Zhornik V.I., Belotserkovsky M.A., Levantsevich M.A. *Povyshenie resursa tribosopryazheniy aktivirovannymi metodami inzhenerii poverkhnosti* [Increasing the life of tribocouplings by activated surface engineering methods]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2012. 452 p.