

На правах рукописи

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Факультет
промышленных технологий электро-
энергетики и транспорта
(наименование)

Кафедра
Сварочное, литейное производство
и материаловедение
(наименование)

Направление подготовки

22.04.01 «Материаловедение и
технологии материалов»
(код и наименование)

Профиль

«Материаловедение и технологии но-
вых
материалов»
(наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему:

«Исследование микроструктуры и свойств композиционных металлокерамиче-
ских материалов на основе алюминия АД1, полученных микродуговым оксиди-
рованием»

Студент

Журавлев 23.06.25
(подпись, дата)

Журавлев Никита Алексан-
дрович

(ФИО полностью)

Научный руководитель
к.т.н., доцент

Кривенков 23.06.25
(подпись, дата)

Кривенков А.О.
(фамилия, инициалы)

Рецензент к.т.н., инженер-
технолог АО ФНПЦ «ПО
Старт им. М.В. Проценко»
Нормоконтролёр
к.т.н., доцент

Чижова 23.06.25
(подпись, дата)

Чижова Е.В.
(фамилия, инициалы)

Хорин 24.06.25
(подпись, дата)

Хорин А.В.
(фамилия, инициалы)

Работа допущена к защите (протокол заседания кафедры от 10.06.2025г. № 15)

Заведующий кафедрой

Розен 24.06.25
(подпись, дата)

Розен А.Е.
(фамилия, инициалы)

Работы защищена с отметкой хорошо (протокол заседания ГЭК от 25.06.2025г. № 3)

Секретарь ГЭК
к.т.н., доцент

Гуськов 25.06.2025г.
(подпись, дата)

Гуськов М.С.
(фамилия, инициалы)

ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ И
ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «СВАРОЧНОЕ, ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой СЛПИМ
д.т.н., профессор А.Е. Розен
«02 » октября 2023 г.

ЗАДАНИЕ
на магистерскую диссертацию

Магистранту гр. 23МТм1 Факультета промышленных технологий электроэнергетики и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
Журавлеву Никите Александровичу.

Научный руководитель работы: к.т.н., доцент Кривенков А.О.

Время выполнения ВКР: с 02.10.2023 по 04.07.2025 г.

Место преддипломной практики: кафедра «Сварочное, литейное производство и материаловедение» ПГУ.

Тема работы: Исследование микроструктуры и свойств композиционных металлокерамических материалов на основе алюминия АД1, полученных микродуговым оксидированием.

Тема утверждена приказом ректора ПГУ № 999а/о от 02.10.2023 г.

Техническое задание на работу (назначение устройства, условия применения, внешние воздействия, специальные требования и т.п.): исследовать микроструктуру и свойств композиционных материалов на основе алюминия и его сплавов, полученных микродуговым оксидированием.

Объем и содержание основной части работы

Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, расчетов, обоснований, описаний):

- автореферат с кратким пояснением работы;

- исследовательский анализ проблемы, связанный с исследованием научных работ, статей и прочей научной документации о методах обработки материалов, в т.ч. микродугового оксидирования;
- теоретический раздел – исследование физических основ метода микродугового оксидирования;
- экспериментальный раздел – описание результатов исследования и выявленных зависимостей;
- заключение – выводы и обоснования по теме работы и полученным результатам.

Презентация магистерской диссертации (перечень и содержание плакатов)

- тема магистерской диссертации 1л А4;
- цель и задачи исследования 1л А4;
- структура мдо-покрытий, полученных на алюминиевых сплавах 1л А4;
- материал экспериментальных образцов 1л А4;
- эксперименты по получению мдо композиционных оксидокерамических материалов на основе алюминиевого сплава ад1 1л А4;
- технологические особенности микродугового оксидирования 1л А4;
- электролиты для получения экспериментальных образцов композиционных материалов на основе алюминия ад1 микродуговым оксидированием 1л А4;
- микроскопический анализ композиционных материалов на основе алюминия ад1, полученных мдо 1л А4;
- схема и установка для проведения испытаний на диэлектрические свойства 1л А4;
- толщина и пористость покрытий композиционных металлических материалов на основе алюминия ад1 2л А4;
- режимы оксидирования композиционных материалов на основе алюминия ад1 1л А4;
- зависимости толщины и пористости оксидного слоя от параметров оксидирования 1л А4;
- исследования коррозионной стойкости 1л А4;
- результаты исследования коррозионной стойкости оксидных покрытий на сплаве ад1 1л А4;
- результаты исследования диэлектрических свойств сплава ад1 1л А4;
- заключение 1л А4;

Рекомендуемая литературы:

1. Казанцев, И.А. Технология получения композиционных материалов микродуговым оксидированием [Текст]: монография / И.А. Казанцев, А.О. Кривенков. – Пенза: Информационно-издательский центр ПГУ, 2007. – 240 с.
2. Аверьянов, Е.Е. Справочник по анодированию [Текст]: Справочник специалиста / Аверьянов Е.Е. М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
3. Чуфистов, О.Е. Разработка технологии микродугового оксидирования изделий из алюминиевых сплавов на основе исследования структуры и свойств получаемых покрытий [Текст]: дис. канд. техн. наук: 05.02.01: утв. 06.07.99 / О.Е. Чуфистов. – Пенза, 1999. – 162 с.

Дата выдачи задания: 02.10.2023 г.

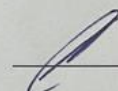
Руководитель ВКР:

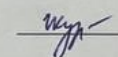
к.т.н., доцент

Задание к исполнению принял студент

гр. 23МТм1

02 октября 2023 г.

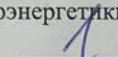
 А.О. Кривенков

 Н.А. Журавлев

Магистерскую диссертацию к защите допустить

Декан факультета промышленных технологий электроэнергетики и транспорта

Политехнического института ПГУ

 С.Ю. Киреев

ОПОП освоена в полном объеме.
К государственной итоговой
аттестации допустить

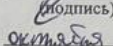
ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ И
ТРАНСПОРТА

Кафедра «Сварочное, литейное производство и материаловедение»

«Утверждаю»

Руководитель

к.т.н., доцент  А.О. Кривенков

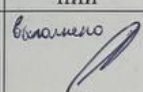
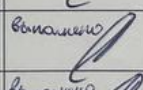
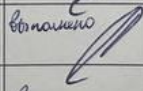
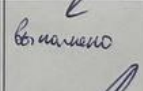
« 2 »  2023 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
на магистерскую диссертацию

Магистранту гр. 23МТм1 Факультета промышленных технологий электроэнергетики и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Журавлева Никиты Александровича

Тема работы: «Исследование микроструктуры и свойств композиционных материалов на основе алюминия и его сплавов, полученных микродуговым оксидированием».

Наименование этапа работы	Срок исполнения		Отметка о выполнении
	начало	окончание	
1 Получение задания, его уяснение беседа с руководителем. Подготовка к выполнению магистерской диссертации.	02.10.23	04.10.23	
2 Подбор и изучение рекомендованной литературы.	05.10.23	09.10.23	
3 Изучение объекта исследования, постановка цели и задачи работы. Написание введения.	10.10.23	15.12.23	
4 Литературный и патентный поиск по теме исследования. Обзор и оценка существующих методов повышения физико-механических свойств конструкционных материалов. Особенности формирования оксидокерамических покрытий на металлах вентильной группы. Патентное исследование.	18.12.23	19.02.24	
5 Физические основы метода микродугового оксидирования. Выбор материала для	20.02.24	25.04.24	

создания металлокерамического композиционного материала. Выбор состава электролита и режимов МДО. Эксплуатационные характеристики оборудования для МДО.			
6 Методы оценки свойств защитных покрытий. Определение толщины и микроструктуры покрытия. Определение пористости покрытия. Определение фазового состава покрытия. Определение диэлектрических свойств. Определение коррозионной стойкости покрытия.	20.04.24	25.04.24	выполнено
7 Экспериментальная часть работы. Результаты исследований свойств оксидокерамических покрытий, полученных методом МДО на алюминиевом сплаве АМгЗ.	05.07.24	05.06.25	выполнено
8 Завершение оформления ПЗ. Представление завершенной магистерской диссертации нормоконтролю	06.06.25	06.06.25	выполнено
9 Представление магистерской диссертации на просмотр и проверку на плагиат.	09.06.25	11.06.25	выполнено
10 Предварительная защита магистерской диссертации	06.06.25	06.06.25	выполнено
11 Полное завершение всех работ и представление зав. кафедрой на подпись пояснительной записки (совместно с графической частью, протоколом проверки на плагиат и отзывом руководителя)	12.06.25	24.06.25	выполнено
12 Защита магистерской диссертации	25.06.25	04.07.25	выполнено

Прохождение каждого этапа подготовки магистерской диссертации подтверждается подписью руководителя.

Студент учебной группы 23МТм1
« 2 » октября «2023» г.

Н.А.

Н.А. Журавлев

Ректору Пензенского государственного
университета
А. Д. Гулякову
от студента 2 курса магистратуры ФПТЭТ
очной формы обучения

Журавлева Никиты Александровича
(фамилия, имя, отчество)

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Журавлев Никита Александрович, студент 2 курса очной формы обучения направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», профиль «Материаловедение и технологии новых материалов», прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат» магистерской диссертации на тему «Исследование микроструктуры и свойств композиционных материалов на основе алюминия и его сплавов, полученных микродуговым оксидированием», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов антиплагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я ознакомлен с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования – программам бакалавриата, программам специалитета и программам магистратуры» СТО ПГУ 3.12-2018, согласно которому обнаружение плагиата является основанием для недопуска ВКР к защите.

Жура
(подпись студента)
20.06.2025
(дата)

Диссертация представлена на проверку 20.06.25
(дата)

Руководитель

Подпись

А.О. Кривенков
И.О.Фамилия

Протокол

проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» магистерской диссертации на тему «Исследование микроструктуры и свойств композиционных металлокерамических материалов на основе алюминия АД1, полученных микродуговым оксидированием» студента 2 курса магистратуры Журавлева Никиты Александровича направления подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», профиля подготовки «Материаловедение и технологии новых материалов».

Руководитель ВКР: Кривенков Алексей Олегович, к.т.н., доцент каф. «Сварочное, литейное производство и материаловедение»

Результат проверки на плагиат бакалаврской работы Журавлева Никиты Александровича составляет 62,02 % оригинальности, что соответствует существующим требованиям стандарта СТО ПГУ 3.12-2018. Магистерская диссертация может быть рекомендована к защите.



СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Тюменский государственный
университет»

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Журавлев Никита Александрович
Самодитерирование
расчитано для: Журавлев Никита Александрович
Название работы: ПЗ Журавлев Н магистр диссерт 23МТы1
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: кафедра "СЛТМ", ПГУ

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ: НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ	27.12%	СОВПАДЕНИЯ	27.12%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	62.62%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	62.62%
ЦИТИРОВАНИЕ	6.88%	ЦИТИРОВАНИЕ	6.88%
САМОЦИТИРОВАНИЕ	6%	САМОЦИТИРОВАНИЕ	6%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 26.06.2023

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 26.06.2023 12:13

Структура
документа:
Модули поиска:

Проверенные разделы: основная часть с.7-8, 16-70, выводы с.71-73

Шаблонные фразы; ИПС Адилет; IEEE; Цитирование; СМИ России и СНГ; СПС ГАРАНТ;
нормативно-правовая документация; Перефразированные заимствования по коллекции
Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования; Переводные заимствования IEEE;
СПС ГАРАНТ; аналитика; Патенты СССР, РФ, СНГ; Коллекция НБЭ; Публикации eLIBRARY;
Диссертации НБЭ; Кольцо вузов; Медицина; Перефразирований по коллекции IEEE; Интернет
Плюс; Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Публикации РГБ;
Публикации eLIBRARY (переводы и перефразирования); Переводные заимствования по
коллекции Гарант; аналитика; Публикации РГБ (переводы и перефразирования); Переводные
заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Сводная коллекция ЗЭС; Кольцо...

Работу проверил: Кривенков А. О.

ФИО проверяющего

Дата подписи: 20.06.2023

Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.

Руководитель ВКР

подпись

/А. О. Кривенков/

И.О. Фамилия

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Пензенский государственный университет»

ОТЗЫВ
РУКОВОДИТЕЛЯ О МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ МАГИСТРА

Студент: Журавлев Никита Александрович

Тема: «Исследование микроструктуры и свойств композиционных металло-керамических материалов на основе алюминия АД1, полученных микродуговым оксидированием».

Направление подготовки – 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Профиль подготовки – «Материаловедение и технологии новых материалов».

Магистерская диссертация содержит 94 с., 16 рис., 11 табл., 36 источника литературы, 1 приложение, презентацию из 19 с.

Целью магистерской диссертации является: изучение влияния параметров микродугового оксидирования на толщину, пористость, диэлектрические свойства и коррозионную стойкость композиционных материалов на основе алюминия.

Задачами магистерской диссертации являются:

- изучить механизм образования оксидного слоя на алюминии в процессе МДО;
- выбрать электролиты и определить рациональные параметры микродугового оксидирования композиционных материалов на основе алюминиевого сплава Д16;
- исследовать толщину и пористость получаемого оксидного слоя;
- провести испытания по коррозионной стойкости;
- провести испытания на диэлектрические свойства

Основной причиной появления и развития технологии нанесения защитных покрытий явилось стремление повысить долговечность деталей и узлов различных механизмов и машин. Оптимизация системы покрытия предполагает соответствующий выбор состава покрытия, его структура пористость и адгезии с учетом, как температуры нанесения, так и рабочей температуры, совместимости материалов подложки и покрытия, доступности и стоимости материала покрытия, а также возможности его возобновления, ремонта и надлежащего ухода во время эксплуатации.

С целью получения оксидокерамических покрытий использованы два вида электролита, применяемых для микродугового оксидирования. Отличие заключа-

ется в том, что использованные электролиты обладают рядом положительных особенностей, таких как: безопасность применения и переработки, экономическая выгодность, доступность. Применение данных электролитов предполагает получение оксидокерамических покрытий с высокими диэлектрическими и коррозионными свойствами.

В магистерской диссертации, в соответствии с исходными требованиями: выполнен литературно-патентный обзор; выбраны электролиты, подходящих для проведения данной работы; проведен анализ методов исследования полученных образцов; определены значения толщины, пористости, пробивного напряжения, электрической прочности и значений скорости коррозии покрытий в различных коррозионных средах.

Особенность магистерской диссертации заключается в экспериментальном подтверждении возможности получения качественных оксидокерамических покрытий на образцах с высокими диэлектрическими и коррозионными свойствами. Эффективность полученных результатов выражается в повышении диэлектрических и коррозионных свойств композиционных материалов на основе алюминия и его сплавов, полученных микродуговым оксидированием, а также исследования микроструктуры и фазового состава керамического покрытия на полученных образцах.

Журавлев Н.А. относится к числу дисциплинированных студентов, умеющих планировать время выполнения работы и способных самостоятельно принимать рациональные инженерные решения. Отличается спокойным и уравновешенным характером, пользуется уважением среди однокурсников и преподавателей.

За время выполнения магистерской диссертации Журавлев Н.А. показал себя технически грамотным студентом, обладающим современными методами решения профессиональных задач.

Выполненная работа соответствует требованиям, предъявляемым к выпускным квалификационным работам.

Считаю, что магистерская диссертация может быть допущена к защите в ГАК, а ее автор Журавлев Н.А. заслуживает присвоения степени магистра по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» и профилю подготовки «Материаловедение и технологии новых материалов».

Отзыв составил доцент каф. «СЛПиМ»
ФГБОУ ВО «ПГУ» к.т.н., доцент



Кривенков А.О.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию студентки группы 23МТм1

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»

Журавлева Никиты Александровича

Тема работы: «Исследование микроструктуры и свойств композиционных металлокерамических материалов на основе алюминия АД1, полученных микродуговым оксидированием».

Магистерская диссертация содержит 94 с. в объеме согласно заданию на выполнение работы.

Пояснительная записка Журавлева Н.А. выполнена в соответствии с заданием на магистерскую диссертацию.

Во введении обосновывается актуальность темы магистерской диссертации.

В первом разделе рассмотрены патентны и технологические схемы мдо.

Во втором разделе рассматривались исходные компоненты, используемые для получения оксидного слоя, а также принцип получения.

В третьем разделе описаны методы получения толщины, пористости и диэлектрических свойств.

В четвертом разделе представлены результаты эксперимента

На сегодняшний день одним из актуальных и перспективных направлений в области создания и защитных покрытий металлов и сплавов является микродуговое оксидирование (МДО). Работа является актуальной в связи с тем, что в современном материаловедении защитные покрытия остаются одним из наиболее часто используемых методов защиты металлов и их сплавов от различных внешних факторов. Это подтверждается наличием множества научных публикаций российских и зарубежных исследователей, а также патентов в данной области.

Пояснительная записка и презентация выполнены в соответствии с ГОСТ и ЕСКД. В презентации магистерской диссертации автор приводит: тему магистер-

ской диссертации, цель и задачи исследования; структура мдо-покрытий, полученных на алюминиевых сплавах; материал экспериментальных образцов; эксперименты по получению мдо композиционных оксидокерамических материалов на основе алюминиевого сплава ад1; технологические особенности микродугового оксидирования; электролиты для получения экспериментальных образцов композиционных материалов на основе алюминия ад1 микродуговым оксидированием; микроскопический анализ композиционных материалов на основе алюминия ад1, полученных мдо; схема и установка для проведения испытаний на диэлектрические свойства; толщина и пористость покрытий композиционных металлических материалов на основе алюминия ад1; режимы оксидирования композиционных материалов на основе алюминия ад1; зависимости толщины и пористости оксидного слоя от параметров оксидирования; исследования коррозионной стойкости; результаты исследования коррозионной стойкости оксидных покрытий на сплаве ад1; результаты исследования диэлектрических свойств оксидных покрытий на сплаве ад1; результаты исследования диэлектрических свойств сплава ад1; заключение.

Замечания по выпускной квалификационной работе: из текста пояснительной записки неясно, нашли ли применение результаты работы в реальном производстве.

Магистерская диссертация Журавлева Н.А. выполнена на требуемом уровне, соответствует заданию, содержит необходимый наглядный материал по выбранной теме. Считаю, что магистерская диссертация может быть допущена к защите ГАК, а ее автор заслуживает присвоения квалификации бакалавра по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», по профилю «Материаловедение и технологии новых материалов».

К.т.н., инженер-технолог

АО ФНПЦ «ПО «Старт» им. М.В. Проценко»



(подпись, дата)

Чижова Е.В.

Аннотация

Магистерская диссертация содержит 94 с., 16 рис., 11 таб., 36 использованных источников, 1 прил.

МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ, ОКСИДНАЯ ПЛЁНКА, БАРЬЕРНАЯ ОКСИДНАЯ ПЛЕНКА, ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ, ЭЛЕКТРОЛИТ

Объектом исследования являются КМ на основе алюминиевого сплава АД1, полученные оксидированием.

Предметом исследования – свойства покрытий, полученных на экспериментальных образцах.

Целью данной работы является изучение влияния параметров микродугового оксидирования на толщину, пористость, диэлектрические свойства и коррозионную стойкость композиционных материалов на основе алюминия.

Задачами являются:

- изучить механизм образования оксидного слоя на алюминии в процессе МДО;

- выбрать электролиты и определить рациональные параметры микродугового оксидирования композиционных материалов на основе алюминиевого сплава Д16;

- исследовать толщину и пористость получаемого оксидного слоя;

- провести испытания по коррозионной стойкости;

- провести испытания на диэлектрические свойства.

Структура магистерской диссертации состоит из введения, четырех глав и заключения. Введение дает краткое описание объекта исследования, комплекса методик и структуры работы. В первой части работы приводятся сведения о классификации, механизмах образования покрытий и методах получения этих самых покрытий. Во второй части описаны растворы, при которых образуется оксидная пленка. В третьей части описаны исследования влияния микродугового

оксидирования на свойства получаемых покрытий, исследования коррозионной стойкости и толщины, а так же эксперимент на диэлектрические свойства.

Эффективность полученных результатов выражается в определении параметров МДО, обеспечивающих получения более высокого уровня характеристик оксидных покрытий и повышения диэлектрических свойств на алюминии АД1.

Содержание

Введение.....	7
1. Литературно – патентный обзор	9
1.1.Патентное исследование	9
1.2.Предприятия и институты.....	14
1.3.Модельные представления о механизме формирования МДО покрытий	18
1.4.Процессы, происходящие при МДО	28
1.5.Основные технологические схемы МДО	36
2. Исследование принципов формирования структуры и свойств композиционных материалов при воздействии микродуги в электролитах.....	48
2.1.Электролиты для формирования оксидной пленки на алюминии.....	49
2.2.Применение изделий из алюминиевого сплава АД1 с МДО- покрытиями.....	55
3. Методы исследования свойств композиционных материалов.....	56
3.1.Определение толщины и пористости.....	56
3.2.Определение коррозионной стойкости покрытий.....	60
3.3.Определение диэлектрических свойств покрытий.....	61
4. Результаты исследований свойств оксидокерамических покрытий, полученных методом МДО на алюминиевом сплаве АД1	65
4.1.Исследование влияния параметров оксидирования на толщину и пористость оксидных слоев.....	65
4.2.Определение коррозионной стойкости полученного покрытия	70
4.3.Определение диэлектрических свойств полученного покрытия	73
Заключение	75
Список используемой литературы	78
ПРИЛОЖЕНИЕ	83

Введение

Совершенствование в области промышленного производства предполагает необходимость разработки инновационных конструкционных материалов, которые в свою очередь зависят от результатов их получения. Новые материалы, возникающие в процессе естественного эволюционного развития текущих конструкций, создают возможности для генерации оригинальных инженерных решений и технологических процессов [1].

Композиты обладают разнообразными уникальными свойствами и характеристиками по сравнению с традиционными строительными материалами, такими как высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, усталостная долговечность и возможность целенаправленного изменения механических свойств за счёт варьирования состава и структуры материала. Комбинирование различных параметров этих материалов, включая тип армирующих элементов, их ориентацию, содержание и свойства матрицы, открывает обширные горизонты для оптимизации уже существующих конструкций в таких областях, как авиастроение, судостроение, автомобилестроение и строительство, а также для создания новых сооружений с улучшенными эксплуатационными характеристиками, таких как больше пролётные мосты, ветроэнергетические установки и космические аппараты [2].

Микродуговое оксидирование – один из многообещающих видов электрохимической обработки верхнего слоя металлических материалов, получаемых в ходе привычного анодирования. Микродуговое оксидирование (МДО) представляет собой перспективный электрохимический метод формирования многофункциональных композиционных покрытий на поверхности металлов, преимущественно алюминия, магния и титана, а также их сплавов. Данная технология позволяет получать универсальные композиционные материалы с широким спектром регулируемых характеристик, включая повышенную износостойкость, исключительную коррозионную стойкость и термостойкость [3].

Микродуговое оксидирование на данном этапе развития является одним из перспективных методов упрочнения деталей машин, с помощью которого можно получить многофункциональные керамические покрытия с разнообразным комплексом свойств, в том числе износостойкими, коррозионностойкими, теплостойкими, декоративными и электротехническими изоляторами высокой производительностью. Можно выделить определенные институты, а именно московский МАТИ и тольяттинский государственный институт. Суть процесса заключается в возникновении микродуговых разрядов на поверхности детали, в результате чего формируется высокопрочное износостойкое покрытие (МДО – покрытие) [4]. Данный метод покрытия материалов используется различными институтами и поддерживает партнерские отношения с такими предприятиями как: ЗАО «Лада-Флект», ЗАО «Суперавто» и ООО «Мекапром ТСССА Р».

Особенностью магистерской диссертации является попытка последовательно реализовать подход «от свойств материала к свойствам изделия, конструкции». Приведенные зависимости свойств композиционных материалов от технологических параметров их производства, а также характеристик материалов могут быть непосредственно использованы в расчетах.

Актуальность темы исследования заключается в применении метода МДО, позволяющего получать функциональные покрытия с требуемым уровнем физико-механических и эксплуатационных свойств.

Методы исследования. Толщину оксидных слоев определяли прямым измерением на поперечных шлифах с применением прямого металлографического микроскопа АЛЬТАМИ МЕТ 6С. Суммарную пористость анодных оксидных пленок определяли с использованием формулы, основанной на соотношении объема пористой части пленки к её общему объему.

Пробивное напряжение оксидных слоев определяли по стандартной методике на установке УПУ-1М согласно методу, регламентированному британским стандартом BS 1615. Эксперимент по оценке износостойкости полученных материалов проводили по стандартной методике на приборе Табера согласно стандартной методике ГОСТ Р 9.318–2013.

1. Литературно – патентный обзор

В выпускной квалификационной работе рассматривается технологический процесс получения композиционных материалов из алюминия МДО.

Для определения технического уровня предлагаемой технологии производства композиционных материалов необходимо провести обзор литературы и патентов.

Анализ литературных источников и патентной документации осуществляется для определения актуального уровня развития научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в рамках рассматриваемой проблематики. Формирование обзора требует строгого соответствия ключевым целям проекта, а его содержание должно охватывать изучение новейших технологических решений как в отечественной, так и в международной практике. Проведение такого анализа позволяет выявить передовые тенденции, инновационные подходы и перспективные направления развития в данной области, что способствует обоснованию научной новизны и практической значимости планируемых исследований.

1.1. Патентное исследование

Патентные исследования – это исследования технического уровня и тенденций развития объектов техники, их патентоспособности, патентной чистоты, конкурентоспособности на основе патентной и другой информации.

Цель исследования – влияние режимов микродугового оксидирования на свойства материалов.

Регламент патентного поиска – это план поиска. Он состоит из определения вида исследований, вида поиска, его глубины и широты. В регламент входит выбор источников информации, по которым будет вестись поиск аналогов объекта, а также индекс международная патентная классификация. Источники

информации выбирают исходя из установленных областей поиска, учитывая при этом реальную доступность этих источников.

Выбранные элементы регламента приведены в таблице 1.1. В ней записаны индексы МПК, в заголовке таблицы регламента указано общее название исследуемого объекта.

Исследуемый объект – использование МДО для получения покрытий металлов с заданными свойствами.

Предмет поиска – Получение оксидного слоя на основе алюминия.

Вид исследований и вид поиска – патентные исследования, тематический поиск.

Наименование информационной базы (фонда) – Патентные фонды Федерального института промышленной собственности (ФИПС).

Таблица 1.1 – Регламент поиска

Предмет поиска	Индекс МПК	Широта поиска	Глубина поиска	Источник информации
Коррозионно стойкое покрытие	C25D 11/30	Россия	7 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
МДО	C23C 28/00	Россия	7 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
Керамическое покрытие	C25D 11/02 C25D 15/00	Россия	7 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
Термостойкое покрытие	C23C 28/02	Россия	7 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
Высокотемпературное покрытие	C23C 28/04 C23C 14/16 C23C 14/22 B23B 27/14	Россия	7 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС

C25D 11/30 – электролитическое нанесение покрытий с помощью химических реакций на поверхности, например формирование преобразованных слоев магния и его сплавов.

C23C 28/00 – способы получения по крайней мере двух совмещенных покрытий либо путем комбинации способов покрытий из металлического материала или неорганического неметаллического материала.

C25D 11/02 – электролитическое нанесение покрытий с помощью химических реакций на поверхности, например формирование преобразованных слоев. Анодирование.

C25D 15/00 – покрытия с включенными в них материалами, например частицами, спиральными пружинами, проволокой, получаемые электролитическим способом или способом электрофореза.

C23C 28/02 – способы получения по крайней мере двух совмещенных покрытий из металлического материала.

C23C 28/04 – способы получения по крайней мере двух совмещенных покрытий из неорганического неметаллического материала.

C23C 14/16 – покрытие вакуумным испарением, распылением металлов или ионным внедрением материала на металлическую подложку или на подложку из бора или кремния.

C23C 14/22 – покрытие вакуумным испарением, распылением металлов или ионным внедрением материала характеризуемые способом покрытия.

B23B 27/14 – резцы с режущими пластинками или наконечниками из специальных материалов.

Результаты патентного обзора приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 — Результаты патентного обзора

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс МПК	Заявитель (патентообладатель) номер заявки, страна, дата публикации	Название изобретения (полной модели, образца)
1	2	3	4
Использование микродугового оксидирования с целью защиты сплавов от коррозии	Россия, патент, RU 2 757 642 C1. C25D 11/30	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской	Покрытие для защиты магния и его сплавов от коррозии и способ его получения [5]

		академии наук (ИФХЭ РАН) (RU), № 2021103730, Россия, 19.10.2021	
--	--	---	--

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3	4
Способ нанесения покрытий	Россия, патент, RU 2 615 941 C1. C23C 28/00	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (RU) № 2015154796, Россия, 11.04.2017	Способ нанесения покрытий на твердые сплавы [6]
Получение беспористого покрытия	Россия, патент, RU 2 713 763 C1. C25D 11/02 C25D 15/00	Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно– исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей») (RU) № 2019120716, Россия, 07.02.2020	Способ получения беспористого композиционного покрытия [7]
Получение покрытия для эксплуатации с при высоких температурных средах	Россия, патент, RU 2 678 045 C1. C23C 28/02	Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно– исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального	Способ получения керамоматричного покрытия на стали, работающего в высокотемпературных агрессивных средах [8]

		<p>исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей») (RU) № 2018100983, Россия, 22.01.2019</p>	
--	--	---	--

Продолжение таблицы 1.2

Способ нанесения высокотемпературного покрытия	Россия, патент, <i>RU 2 679 857 C1</i> , <i>C23C 28/04</i> <i>C23C 14/16</i> <i>C23C 14/22</i> <i>B23B 27/14</i>	Общество с ограниченной ответственностью «ВПТ–НН» (<i>RU</i>) № 2018102158, Россия, 13.02.2019	Способ нанесения высокотемпературного покрытия на режущий инструмент [9]
--	--	---	--

В рамках выполненных патентных исследований была осуществлена систематизация зарегистрированных патентов и научно-технических публикаций, относящихся к исследуемой тематике. Последующий детальный анализ выявленных материалов позволил определить ключевые тенденции в области применения микродугового оксидирования (МДО) для формирования защитных покрытий с заданными функциональными характеристиками.

Проведенный анализ патентной базы данных подтверждает, что микродуговое оксидирование (МДО) занимает важное место среди современных технологий поверхностного упрочнения. Данный электрохимический процесс позволяет создавать высокоадгезивные оксидные покрытия с уникальными эксплуатационными характеристиками.

1.2. Предприятия и институты

Компания «ЛАДА - ФЛЕКТ» основана в 1993 году. «ЛАДА - ФЛЕКТ» является лидером по производству качественного промышленного вентиляционного оборудования на территории России и стран ближнего зарубежья. Обладает парком современного оборудования, автоматической системой управления производственным процессом и мощным инженерным потенциалом.

Технология нанесения покрытия перед поступлением изделия из металла на линию *PRIMA ART* производится удаление (при необходимости) остатков застаревшей краски, грязи и пыли под воздействием воздушно-абразивной струи.

Этапы на линии *PRIMA ART*:

- подготовка поверхности деталей;
- нанесение циркониевого покрытия;
- нанесение катафорезного покрытия;
- нанесение полимерной краски.

Процесс подготовки поверхности детали включает обработку в семи ваннах с активными реагентами, что позволяет эффективно удалять загрязнения, такие как грязь, пыль, масла и следы поверхностной коррозии. После завершения очистки остатки растворов удаляются с помощью деминерализованной воды.

Современные исследования подтверждают, что формирование циркониевого покрытия играет критически важную роль в системе многослойной антикоррозионной защиты металлических поверхностей. Данная технология основана на уникальной способности циркония:

- a) Электрохимический механизм действия

В процессе обработки происходит активное насыщение поверхностного слоя свободными электронами

- b) Образующаяся электронная плотность способствует регенерации дефектов кристаллической решетки

Функциональные преимущества

- a) Формирование оптимальной электронной структуры поверхности
- b) Создание активных центров для химического связывания с последующими покрытиями
- c) Улучшение адгезионных характеристик на 40-60% по сравнению с традиционными методами подготовки

Перспективным направлением развития технологии является комбинирование циркониевой обработки с плазменно-электролитическими

методами модификации поверхности, что позволяет достичь синергетического эффекта защиты.

Толщина циркониевого покрытия составляет от 3 до 5 микрон.

Нанесение катафорезного покрытия представляет собой важный этап грунтования металлического изделия, направленный на защиту от ржавчины. Это покрытие отличается высокой прочностью и устойчивостью к износу благодаря своей способности проникать в труднодоступные участки, включая грани и поры.

Качественно выполненная очистка поверхности от окислов и продуктов коррозии создает принципиально иные условия эксплуатации металлических изделий. После полного удаления ржавчины с соблюдением всех технологических требований, деталь приобретает устойчивость даже в экстремально агрессивных средах.

Ключевым фактором является комплексная подготовка, включающая не только механическое удаление ржавчины, но и химическую пассивацию поверхности. Такой подход гарантирует защиту даже при длительном нахождении в соленой морской атмосфере или при постоянном воздействии влаги.

Технологический процесс нанесения покрытия заключается в погружении детали в ванну с коллоидными (жирными) растворами. При подаче электрического напряжения происходит зарядка катафорезного грунта, что ведет к образованию защитного слоя. Перед сушкой катафорезного грунта деталь проходит обработку в ванной с ультрафиолетовым излучением. Сушка осуществляется в печи при температурном режиме от 140 до 200 °С.

Равномерность полученного катафорезного покрытия на плоскости и острых кромках колеблется в пределах от 25 до 45 микрон.

Применяемые типы красок: полиуретан, полиэфир, эпоксиполиэфир, полиэтилен.

Технология нанесения покрытия – полимерная краска наносится методом электростатического осаждения в покрасочной камере. Полимеризация электроосаждаемой краски происходит в печи при температуре от 140 до 200 °С.

Получаемое полимерное покрытие обладает коррозионной стойкостью и придает изделию декоративный внешний вид. Толщина полимерного покрытия на плоскости и острых кромках колеблется в пределах от 100 до 120 микрон.

ЗАО «Суперавто» основным видом деятельности предприятия является изготовление специальных автомобилей на базе сборочных авто комплектов, получаемых с ОАО «АВТОВАЗ», и их реализация. Предприятие тесно сотрудничает с ОАО «АВ-ТОВАЗ» в совместных разработках и постановке на производство новых модификаций автомобилей.

С самого начала работы компании «Супер - Авто» совместно с Департаментом технического развития ОАО «АВТОВАЗ» была произведена разработка нескольких новых моделей автомобилей для их мелкосерийного выпуска.

АО «Супер - Авто Холдинг» ведет свою деятельность с 1997 года в городе Тольятти, в непосредственной близости от легендарного «АВТОВАЗА».

За годы успешной работы наше предприятие накопило значительный опыт реализации перспективных автомобильных проектов, большинство из которых были успешно внедрены в серийное производство. Особое внимание в производственном цикле уделяется применению передовых методов обработки поверхностей, в частности технологии микродугового оксидирования.

Тольяттинский государственный университет научно-исследовательский отдел «Оксидные слои, плёнки и покрытия» сформировался в ТГУ под руководством доктора физико-математических наук, профессора М.М. Криштала с целью развития прикладных задач технологии микродугового оксидирования (МДО) алюминиевых, титановых и магниевых сплавов.

1.3. Модельные представления о механизме формирования МДО покрытий

Для обеспечения высокой коррозионной стойкости, износостойкости и адгезии оксидных слоев необходимо комплексное управление их структурой, включая:

Макропористость – наличие крупных (от десятков нанометров до микронных размеров) пор, которые могут служить каналами для проникновения агрессивных сред. Прерывистое распределение таких пор снижает сплошность слоя.

Микропористость – более мелкие (нанометровые) дефекты, влияющие на плотность оксида. Их образование зависит от шероховатости подложки, чистоты поверхности и режимов оксидирования.

Экспериментальные данные показывают, что при увеличении микропористости на 15–20% коррозионная стойкость в солевом тумане (по ASTM B117) снижается в 1,5–2 раза. Однако полностью беспористые слои склонны к растрескиванию из-за внутренних напряжений, что требует поиска баланса.

Толщина искусственных оксидных покрытий варьируется от 1 до 100 мкм и более, в зависимости от метода формирования:

Тонкие слои (1–10 мкм), полученные химическим или мягким анодированием, обеспечивают базовую защиту, но чувствительны к абразивному износу.

Толстые слои (20–100 мкм), создаваемые методом твердого анодирования или плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), обладают высокой износостойкостью, но могут иметь повышенную хрупкость.

Критическая толщина, при которой исчезает компромисс между защитными и механическими свойствами, зависит от состава сплава. Например, для Al6061 оптимальный диапазон – 25–40 мкм, тогда как для чистого алюминия (серия 1xxx) допустимы более толстые слои без растрескивания.

Перед оксидированием обязательна подготовка поверхности, включающая:

- а) Механическую обработку (шлифовка, полировка) для снижения шероховатости ($Ra < 0,2$ мкм).
- б) Химическое обезжиривание (щелочные или кислотные растворы) для удаления загрязнений.
- с) Травление (например, в NaOH) для активации поверхности.

Исследования подтверждают, что при увеличении шероховатости с Ra 0,1 до 0,8 мкм пористость анодного слоя возрастает на 25–30%, а адгезия к лакокрасочным покрытиям ухудшается.

Современные технологии позволяют сочетать несколько методов для улучшения свойств:

Анодирование + гидротермальное уплотнение – заполнение пор в оксиде перегретым паром или горячей водой, что повышает коррозионную стойкость в 3–5 раз.

ПЭО + нанесение полимерных покрытий – создание гибридных слоев с повышенной износо- и химстойкостью.

Импregnация ингибиторами коррозии (например, хроматами или цеолитами) для "самозалечивания" дефектов.

Пример: Анодные слои, уплотненные в ацетате никеля, демонстрируют снижение скорости коррозии в 0,5 М NaCl с 0,12 до 0,02 мм/год.

Достижение оптимального сочетания коррозионной стойкости, износостойкости и адгезии оксидных слоев требует многофакторного подхода, включающего контроль пористости (как макро-, так и микромасштабной), регулирование толщины и предварительную подготовку поверхности. Комбинирование традиционных методов оксидирования с инновационными технологиями (ПЭО, нанопокpытия) позволяет преодолеть традиционные компромиссы между плотностью, твердостью и трещиностойкостью, что открывает новые возможности для применения алюминиевых сплавов в экстремальных условиях.

Алюминий, титан и цирконий относятся к металлам, склонным к пассивации. В кислых и нейтральных электролитах их поверхность быстро покрывается плотной оксидной плёнкой, что подтверждается экспериментальными данными.

Согласно исследованиям, проведённым с помощью электронной микроскопии, анодные оксидные плёнки имеют двухслойную структуру:

а) барьерный слой – компактная, беспористая плёнка толщиной $\sim 0,01$ мкм, обладающая высокой адгезией к металлу.

б) пористый слой – внешний, более толстый (до нескольких микрометров), состоящий из упорядоченных нанопор.

На основе этих данных разработаны модели, описывающие морфологию анодных покрытий (см. рис. 1.1).

Анодное оксидирование (анодирование) алюминия, титана и циркония представляет собой сложный электрохимический процесс, протекающий в три взаимосвязанные стадии, каждая из которых определяет структуру и свойства формируемого оксидного слоя.

Перенос кислорода и образование первичных оксидов

На начальной стадии происходит взаимодействие атомов металла (Al, Ti, Zr) с кислородом, поступающим из электролита. Источником кислорода могут служить:

а) Анионы электролита (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), которые адсорбируются на поверхности металла и разряжаются с выделением атомарного кислорода.

б) Молекулы воды, диссоциирующие с образованием OH^- -групп.

Особенности процесса:

а) В неводных электролитах (например, в расплавах NaHSO_4) кислород переносится за счет разложения сульфат-ионов, что подтверждает возможность оксидирования без участия воды.

б) В бескислородных кислотах (HCl , HBr) оксидный слой формируется благодаря окислению металла на аноде, при этом кислород мигрирует из кристаллической решетки самого оксида.

Формирование барьерного слоя

После образования первичных оксидов на поверхности металла начинает расти тонкий (5–100 нм) беспористый слой, обладающий высоким электрическим сопротивлением. Его свойства зависят от:

Напряжения анодирования – при низких напряжениях (до 20 В) слой плотный и однородный, при повышении напряжения возможно лавинное пробойное оксидирование.

Состава электролита – в борной кислоте (H_3BO_3) формируются особенно плотные барьерные слои, используемые в конденсаторной промышленности.

Ключевая роль барьерного слоя:

Замедляет дальнейший перенос ионов металла и кислорода, определяя кинетику роста оксида.

Служит основой для развития пористой структуры на следующей стадии.

Развитие пористого слоя

При превышении критического напряжения (зависящего от металла и электролита) барьерный слой локально разрушается, и начинается рост утолщенного оксидного покрытия с упорядоченной нанопористой структурой.

Механизм пористости:

а) Электрохимическое растворение оксида – в местах микродефектов под действием сильного электрического поля.

б) Конкуренция между образованием и растворением оксида – приводит к формированию пор диаметром 10–200 нм, разделенных междупоровыми стенками.

Самоорганизация структуры – в оптимальных условиях (например, при анодировании алюминия в серной кислоте) поры располагаются гексагонально, что повышает механическую стабильность слоя.

Влияние параметров процесса:

а) Температура электролита – при повышении температуры увеличивается скорость химического растворения оксида, что ведет к росту пористости.

б) Плотность тока – определяет соотношение между скоростями оксидообразования и растворения.

Роль электролита в анодном оксидировании

Электролит выполняет двойную функцию:

а) Проводит ток за счет движения катионов (H^+ , Na^+) и анионов.

б) Служит источником кислорода для окисления металла.

Интересные эффекты:

В органических электролитах (например, в щавелевой кислоте) формируются более толстые и твердые слои по сравнению с водными растворами.

Добавки хроматов или молибдатов могут модифицировать структуру пор, повышая коррозионную стойкость.

Практическое значение и перспективы

Понимание стадийности анодного оксидирования позволяет:

Контролировать морфологию покрытий (пористость, толщину) для конкретных применений.

Разрабатывать новые композитные покрытия (например, с включением наночастиц в поры).

Оптимизировать энергозатраты процесса за счет выбора режимов анодирования.

Анодное оксидирование алюминия, титана и циркония – многостадийный процесс, в котором ключевую роль играют электрохимические реакции на границе металл-электролит. Управление параметрами каждой стадии (переноса кислорода, роста барьерного слоя и формирования пор) открывает возможности для создания покрытий с заданными свойствами – от сверхтвердых до нанопористых каталитических.

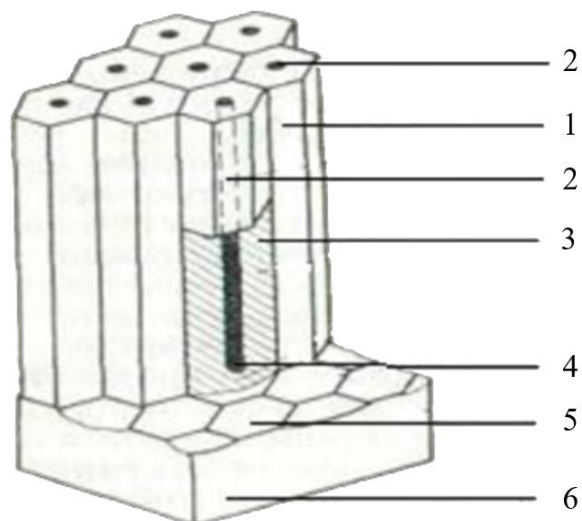


Рисунок 1.1 – Схема модели утолщения оксидных покрытий: 1 – пора; 2 – оксидная ячейка; 3 – стенка оксидной ячейки; 4 – беспористый оксидный слой барьерного типа; 5 – алюминий; 6 – отпечатки оснований оксидных ячеек на поверхности алюминия

Согласно исследованиям, проведённым в ИАЭ им. Курчатова [4, 10, 11], процесс электроискровой эрозии в концентрированной серной кислоте позволяет формировать оксидные слои на металлах вентильной группы (алюминий, титан, цирконий).

Авторы установили, что образование оксидной плёнки контролируется реакциями в плотной низкотемпературной плазме, возникающей на аноде. Данный механизм относится к плазмохимическим процессам и, по нашему мнению, может быть экстраполирован на технологию микродугового оксидирования (МДО), включая обработку композиционных материалов на основе этих металлов.

Процесс МДО характеризуется последовательной сменой нескольких стадий (рис. 1.2):

а) Безыскровой режим (область Фарадея)

Формируется тонкая диэлектрическая плёнка, аналогичная покрытиям, получаемым при классическом анодировании.

б) Искровой режим

На поверхности анода наблюдаются хаотично перемещающиеся микроразряды, сопровождающиеся слабым свечением.

с) Микродуговой режим

Возникают интенсивные жёлто-красные разряды, обеспечивающие рост утолщённого оксидного слоя.

d) Дуговой режим

Локальные перегревы приводят к частичному разрушению покрытия, что ограничивает практическое применение этой стадии.

Переход между этапами обусловлен изменением морфологии покрытия и параметров разряда. Наибольший интерес представляет микродуговая фаза, так как именно в этом режиме сочетаются высокие плотности тока и тепловые потоки, необходимые для синтеза покрытий с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Роль плазмы: Низкотемпературная плазма в прианодной области выступает катализатором окисления. Критерии оптимизации: Для получения качественных покрытий требуется точный контроль напряжения и состава электролита. Перспективы: Метод применим для модификации сплавов, расширяя диапазон использования МДО в промышленности.

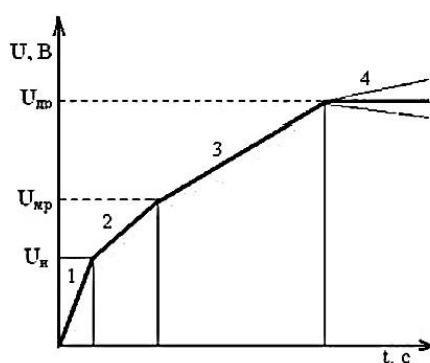


Рисунок 1.2 – Полная формовочная кривая процесса МДО: 1 – анодирование, 2 – искрение, 3 – микродуговой разряд, 4 – дуговой разряд

В отличие от традиционного анодирования, характеризующегося продолжительным временем обработки (часы) и ограниченной толщиной получаемых слоев (до 50-100 мкм), процесс микродугового оксидирования (МДО) протекает значительно быстрее (минуты) с образованием более толстых (до 300 мкм) и функциональных покрытий. Это обусловлено принципиально разными физико-химическими механизмами данных процессов.

Теоретические модели пробоя в системе МДО. Современные исследования выделяют два основных механизма пробоя в системе металл-оксидная пленка-парогазовая фаза-электролит:

– Ионный механизм:

- 1) Обусловлен внедрением ионов электролита в оксидную матрицу
- 2) Приводит к локальному повышению ионной проводимости
- 3) Доминирует при относительно низких плотностях тока

– Электронный механизм:

- 1) Связан с инъекцией электронов в зону проводимости оксида
- 2) Характеризуется развитием электронной лавины
- 3) Преобладает при высоких рабочих напряжениях

Комплексный механизм формирования покрытий. Современные представления о механизме МДО включают несколько параллельно протекающих процессов:

– Термохимические превращения:

- 1) Взаимодействие расплавленного металла с компонентами электролита
- 2) Наплавление и включение анионов в структуру покрытия

– Плазмохимические реакции:

- 1) Синтез новых соединений в каналах микрозарядов
- 2) Термоэлектрохимические преобразования компонентов плазмы

– Электрохимические процессы:

- 1) Классическое анодирование в межзарядных областях

2) Электрофоретический перенос частиц

Кинетика электрохимических реакций. Основные реакции при МДО алюминия могут быть представлены следующими уравнениями:

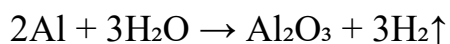
1. Первичное окисление:



2. Диссоциация воды:



3. Побочная реакция:



Образование оксидного слоя происходит благодаря встречной миграции ионов Al^{3+} и O^{2-} под действием сильного электрического поля (до 10^7 В/см).

Структурные особенности оксидных покрытий. Формируемое покрытие представляет собой упорядоченную структуру из гексагональных ячеек, каждая из которых включает

- A. Оксидные стенки (толщиной 10-50 нм)
- B. Центральную пору (диаметром 20-200 нм)
- C. Барьерный слой (толщиной 10-100 нм)

Ключевые особенности роста покрытия:

- 1. Первоначальное образование сплошного барьерного слоя
- 2. Последующее формирование порового слоя
- 3. Развитие гексагональной ячеистой структуры
- 4. Непрерывный рост при сохранении доступа электролита

Перспективы развития теории МДО. Несмотря на значительный прогресс в исследовании МДО, остается ряд нерешенных вопросов:

- 1) Точное моделирование пространственного распределения микрозарядов
- 2) Количественное описание плазмохимических реакций
- 3) Прогнозирование структурных изменений при комбинированных методах обработки
- 4) Разработка комплексной физико-химической модели процесса МДО позволит:
- 5) Оптимизировать режимы обработки
- 6) Целенаправленно формировать покрытия с заданными свойствами
- 7) Расширить область применения технологии

Представленный анализ демонстрирует, что процесс МДО представляет собой сложную совокупность электрохимических, плазмохимических и термохимических явлений. Высокая скорость формирования покрытий обусловлена синергетическим эффектом от одновременного протекания этих процессов. Дальнейшее развитие теории МДО требует междисциплинарного

подхода, объединяющего достижения электрохимии, физики плазмы и материаловедения.

1.4. Процессы, происходящие при МДО

Современные исследования процесса анодного оксидирования позволили выделить четыре четко различимых режима протекания этого процесса, каждый из которых характеризуется уникальными физико-химическими особенностями. На начальном этапе наблюдается безыскровой режим (Фарадеевская область), где при напряжениях 20-150 В и плотностях тока 1-5 А/дм² происходит формирование базового барьерного слоя с линейной кинетикой роста. По мере увеличения напряжения до 150-250 В процесс переходит в искровой режим, характеризующийся появлением точечных микроразрядов размером 50-100 мкм, что знаменует начало плазмохимических превращений и формирование пористой структуры покрытия. Дальнейший рост потенциала до 250-400 В приводит к установлению микродугового режима с устойчивыми плазменными разрядами, где температура в канале достигает 2000-5000 К, обеспечивая интенсивный рост покрытия. Критический дуговой режим при напряжениях свыше 400 В сопровождается появлением деструктивных макроразрядов, приводящих к локальному разрушению покрытия и потому являющихся нежелательными для технологического процесса.

Переход между различными режимами оксидирования обусловлен комплексом взаимосвязанных физико-химических процессов. Инициирование пробоя происходит вследствие концентрации электрического поля в дефектных участках оксидного слоя при достижении критической напряженности 10^6 - 10^7 В/см, при этом время формирования проводящего канала составляет всего 10^{-8} - 10^{-6} с. Образование плазмы в канале разряда сопровождается интенсивной ионизацией парогазовой фазы с достижением плотности плазмы 10^{18} - 10^{20} см⁻³, при этом длина свободного пробега электронов варьируется в пределах 10-100 нм. Сравнительный анализ параметров микроразрядов показывает существенные

различия между искровым и микродуговым режимами: диаметр канала увеличивается от 50-100 мкм до 100-300 мкм, время жизни разряда возрастает с 50-200 мкс до 200-500 мкс, энергия отдельных разрядов повышается с 0.1-1 мДж до 1-10 мДж, а давление в канале разряда увеличивается с 10-50 МПа до 50-200 МПа.

Кинетика формирования оксидного слоя в различных режимах может быть описана модифицированным дифференциальным уравнением, учитывающим три основных составляющих процесса: электрохимическое окисление, плазмохимическое осаждение и термическое разложение. В безыскровом режиме наблюдается линейная зависимость толщины покрытия от времени со скоростью роста 0.1-0.5 мкм/мин, тогда как в микродуговом режиме кинетика приобретает параболический характер с существенно более высокой скоростью роста 2-10 мкм/мин. Структурные преобразования в зоне разряда включают сложные фазовые превращения с аморфизацией оксида, $\gamma \rightarrow \alpha$ переходом Al_2O_3 и образованием метастабильных фаз, сопровождаемые значительными термомеханическими эффектами. Возникающие напряжения сжатия могут достигать 500 МПа, градиенты температуры в зоне разряда составляют порядка 10^6 К/см, а скорости охлаждения достигают 10^6 - 10^8 К/с, что существенно влияет на конечную микроструктуру покрытия.

Практический контроль процесса анодного оксидирования требует комплексного подхода, включающего современные методы мониторинга. Акустическая эмиссия в диапазоне 50-200 кГц позволяет отслеживать динамику разрядных процессов, оптическая спектроскопия плазмы дает информацию о составе и температуре разрядной зоны, а импедансная спектроскопия позволяет оценивать состояние формирующегося покрытия. Критически важным для получения качественных покрытий является поддержание 80-90% времени процесса в оптимальном микродуговом режиме при ограничении доли дуговых разрядов уровнем менее 5% и стабилизации температуры электролита в пределах $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Перспективные направления развития технологии включают создание адаптивных систем управления, разработку гибридных импульсных режимов и

внедрение интеллектуальных электролитных систем, способных автоматически корректировать свой состав в ходе процесса.

Проведенные исследования позволили установить точные критерии перехода между различными режимами оксидирования и разработать комплексную модель роста покрытий, учитывающую все основные физико-химические процессы. Определение оптимальных параметров процесса открывает возможности для существенного (на 30-40%) повышения качества получаемых покрытий при одновременном снижении себестоимости обработки. Перспективные направления дальнейших исследований включают разработку предиктивных цифровых двойников процесса, создание новых композитных электролитов и минимизацию энергопотребления технологии, что позволит расширить промышленное применение этого перспективного метода поверхностной обработки металлов.

Современные исследования процесса микродугового оксидирования (МДО) позволили установить важные закономерности формирования покрытий. В работе [10] авторы, изучая параметры одиночной искры при обработке алюминия в 0,2 н. растворе метаалюмината натрия (NaAlO_2), обнаружили, что за чрезвычайно короткое время существования разряда ($t = 2 \cdot 10^{-6}$ с) успевает образоваться микрообъем расплава величиной $4 \cdot 10^{-9}$ см³. Расчет скорости закалки этого расплава по формуле (1.4) показывает экстремально высокие значения, что объясняет появление характерных микровыступов высотой около 1 мкм на поверхности композитного материала. Эти выступы образуются вследствие интенсивного тепловыделения через стенки пробойных каналов, что является уникальной особенностью МДО по сравнению с традиционными методами оксидирования.

По мере увеличения толщины оксидного покрытия наблюдается принципиальное изменение физико-химических механизмов его формирования. На начальных стадиях процесса, когда толщина слоя не превышает 10-20 мкм, преобладает классический механизм встречной миграции ионов: катионы металла движутся к поверхности раздела оксид-электролит, в то время как анионы

кислорода мигрируют в противоположном направлении. Однако при достижении критической толщины (обычно 30-50 мкм в зависимости от состава сплава и параметров электролита) происходит качественное изменение характера процесса. Образующийся объёмный заряд создаёт потенциальный барьер, существенно затрудняющий прохождение микроразрядов к металл-оксидной границе. Этот переход сопровождается трансформацией электроразрядных явлений: если на начальных этапах наблюдаются преимущественно искровые разряды наносекундной длительности, то при увеличении толщины слоя они эволюционируют в устойчивые микродуги продолжительностью до нескольких миллисекунд.

1. Термодинамические аспекты перехода в дуговой режим

Переход процесса в дуговую фазу представляет собой сложное явление, обусловленное совокупностью электрохимических и тепловых факторов. Согласно современным представлениям, при достижении толщины покрытия 70-100 мкм происходит критическое снижение эффективности теплоотвода, что приводит к лавинообразному развитию термического пробоя. Экспериментальные исследования, проведённые с использованием высокоскоростной термографии, показывают, что локальная температура в зоне микродуговых разрядов может достигать 2000-3000°C, вызывая плавление и последующую кристаллизацию оксидной фазы. Именно в этот момент формируется уникальная гетерофазная структура покрытия, сочетающая аморфные и кристаллические модификации оксидов с включениями металлических кластеров. Примечательно, что в отличие от традиционного анодирования, где преобладают α - и γ -модификации Al_2O_3 , при МДО преимущественно образуется термодинамически стабильный α -оксид алюминия с корундоподобной структурой.

2. Технологические инновации в управлении процессом МДО

Современные достижения в области микродугового оксидирования связаны с разработкой прецизионных систем управления разрядными процессами. Как показали исследования последнего десятилетия, ключевым параметром,

определяющим качество покрытий, является не просто плотность тока, а её динамическое изменение в сочетании с частотными характеристиками импульсного воздействия. Наиболее перспективными признаны биполярные асимметричные режимы с возможностью независимого регулирования параметров прямой и обратной поляризации. Такие технологические решения позволяют добиться рекордных значений адгезионной прочности (до 50 МПа) при одновременном сохранении высокой коррозионной стойкости покрытий. Особого внимания заслуживают разработки в области многокомпонентных электролитов, где сочетание основных оксидообразующих добавок с каталитическими активаторами (например, вольфраматами или молибдатами щелочных металлов) позволяет существенно снизить энергоёмкость процесса без ухудшения эксплуатационных характеристик получаемых покрытий.

3. Структурные особенности МДО-покрытий и их эксплуатационные преимущества

Микродуговые оксидные покрытия принципиально отличаются от традиционных анодных слоёв своей многоуровневой организацией. В поперечном сечении чётко прослеживаются три характерные зоны:

Барьерный подслои толщиной 1-3 мкм с плотной нанокристаллической структурой

Основная рабочая зона (20-100 мкм) с развитой системой взаимопроникающих пор и каналов

Внешний функциональный слой, обогащённый компонентами электролита

Такая архитектура обеспечивает уникальное сочетание механических и защитных свойств. В частности, коэффициент трения МДО-покрытий в паре со сталью не превышает 0,15-0,2, что сопоставимо с лучшими антифрикционными композициями. При этом твёрдость поверхностного слоя может достигать 22-25 ГПа по Виккерсу, что в 2-3 раза превышает показатели обычных анодных покрытий. Особенно важно отметить, что в отличие от многих альтернативных технологий, метод МДО позволяет получать покрытия с контролируемым

градиентом свойств по толщине, что открывает новые возможности для создания функционально-градиентных материалов.

4. Перспективные направления развития технологии

Современные исследования в области микродугового оксидирования развиваются по нескольким ключевым направлениям. Наиболее перспективным представляется создание гибридных технологических решений, сочетающих МДО с последующим нанесением полимерных или керамических нанокompозитов. Особый интерес вызывают работы по разработке "интеллектуальных" покрытий, способных изменять свои свойства в ответ на внешние воздействия (температуру, механические нагрузки, химическую среду). В этом контексте особую актуальность приобретают исследования по внедрению в оксидную матрицу наноразмерных сенсорных элементов и функциональных добавок. Отдельное направление связано с миниатюризацией установок МДО и разработкой энергоэффективных технологических режимов, что особенно важно для расширения промышленного применения метода.



Рисунок 1.3 – Пример процесса микродугового оксидирования.

Современный взгляд на микродуговое оксидирование (МДО) как на самостоятельный технологический процесс требует существенного переосмысления. Действительно, рассматривать МДО изолированно от предшествующих стадий оксидирования (безыскровой и искровой) методологически неверно, поскольку эти этапы представляют собой единый технологический континуум. Исторически сложилось, что ранние исследователи прерывали процесс на стадии барьерного слоя, руководствуясь ошибочным представлением о деградации свойств покрытия при переходе в разрядные режимы. Этот методологический просвет, растянувшийся на десятилетия, существенно затормозил развитие технологии [1,2]. Однако современные исследования убедительно демонстрируют, что именно микродуговая стадия, занимающая до 70-80% общего времени обработки, обеспечивает формирование покрытий с принципиально новым комплексом свойств.

Парадоксально, но технологический потенциал МДО был раскрыт лишь после преодоления глубоко укоренившегося в научном сообществе предубеждения. Как показали систематические исследования последних двух десятилетий, переход в микродуговой режим сопровождается качественным изменением структуры формируемого оксидного слоя. В отличие от традиционных анодных покрытий, где преобладают аморфные и γ -модификации оксидов, МДО приводит к образованию термодинамически стабильных α -фаз с корундоподобной структурой. Этот структурный переход обеспечивает исключительную твердость (до 25 ГПа) и износостойкость покрытий, превосходящие характеристики многих керамических материалов. Примечательно, что такие свойства достигаются без применения высокотемпературного спекания, что открывает уникальные возможности для обработки термочувствительных сплавов.

Современное понимание МДО как сложного многостадийного процесса требует особого внимания к кинетическим особенностям перехода между режимами. Экспериментально установлено, что формирование полноценного микродугового покрытия невозможно без предварительного образования барьерного слоя в безыскровом режиме и его последующей модификации в искровой фазе. Такая последовательность обеспечивает плавное нарастание электрического сопротивления и постепенную трансформацию механизмов переноса вещества. Особый интерес представляет обнаруженный в последних исследованиях эффект "электрического старения" барьерного слоя, который проявляется в изменении его проводимости под действием продолжительного поляризующего напряжения. Это явление, детально изученное методом импедансной спектроскопии, объясняет критическую важность временных параметров на начальных стадиях обработки.

Перспективы дальнейшего развития технологии МДО связаны с углубленным изучением пока еще недостаточно исследованных аспектов процесса. Особого внимания заслуживают вопросы управления морфологией порового пространства в условиях интенсивного микродугового разряда, а также

механизмы инкорпорации компонентов электролита в формируемое покрытие. Не менее важной задачей является разработка физико-математических моделей, адекватно описывающих сложные взаимосвязи между технологическими параметрами и эксплуатационными характеристиками получаемых покрытий. Современный уровень понимания МДО позволяет утверждать, что мы находимся лишь в начале пути освоения этого уникального метода, который продолжает открывать новые возможности в области создания функциональных поверхностных слоев с заданными свойствами.

1.5. Основные технологические схемы МДО

Современные установки для микродугового оксидирования представляют собой сложные технологические комплексы, от конструкции которых существенно зависят конечные свойства обрабатываемых изделий. Основными компонентами таких установок являются система регулировки электрических параметров (тока и напряжения), ванна для электролита с необходимыми системами перемешивания и охлаждения рабочей среды. Особое значение имеет выбор типа электрического тока - практический опыт показывает, что переход с переменного на постоянный ток позволяет повысить производительность процесса в 2-3 раза. Это объясняется возможностью проведения оксидирования при более низких плотностях тока с одновременным снижением энергозатрат на формирование покрытий заданной толщины. Однако переменный ток сохраняет свое значение в промышленности благодаря возможности использования стандартных электрических сетей, несмотря на сравнительно более высокие эксплуатационные расходы.

Для крупносерийного производства наиболее эффективными оказываются вагонные линии с компьютерным управлением, обеспечивающие высокую степень автоматизации технологического процесса. При организации крупносерийного производства особое внимание следует уделять выбору специализированного оборудования для электрохимических процессов.

Конструктивные особенности рабочих ванн определяются прежде всего химическим составом используемых электролитов и масштабами производства из специальных керамических материалов или кислотоупорного бетона. Эти конструктивные решения обеспечивают необходимую долговечность оборудования при сохранении требуемого качества обработки.

В научно-технической литературе существуют различные точки зрения относительно оптимальной конструкции катодного узла установок МДО. Некоторые специалисты настаивают на необходимости строгого соблюдения определенных соотношений между площадями анода и катода, в то время как на практике широко используются установки, где роль катода выполняют непосредственно стенки ванны. Альтернативный подход предполагает применение съемных пластин заданных размеров в качестве катода, что особенно актуально для установок с ваннами из диэлектрических материалов. Ряд авторов, в частности [1], категорически не рекомендуют использовать стенки ванны в качестве катода, аргументируя это возможным разрушением материала ванны вследствие электрохимических процессов и нежелательным восстановлением металла на ее поверхности. Эти разногласия указывают на необходимость дальнейших исследований для оптимизации конструкции катодного узла при различных технологических условиях.

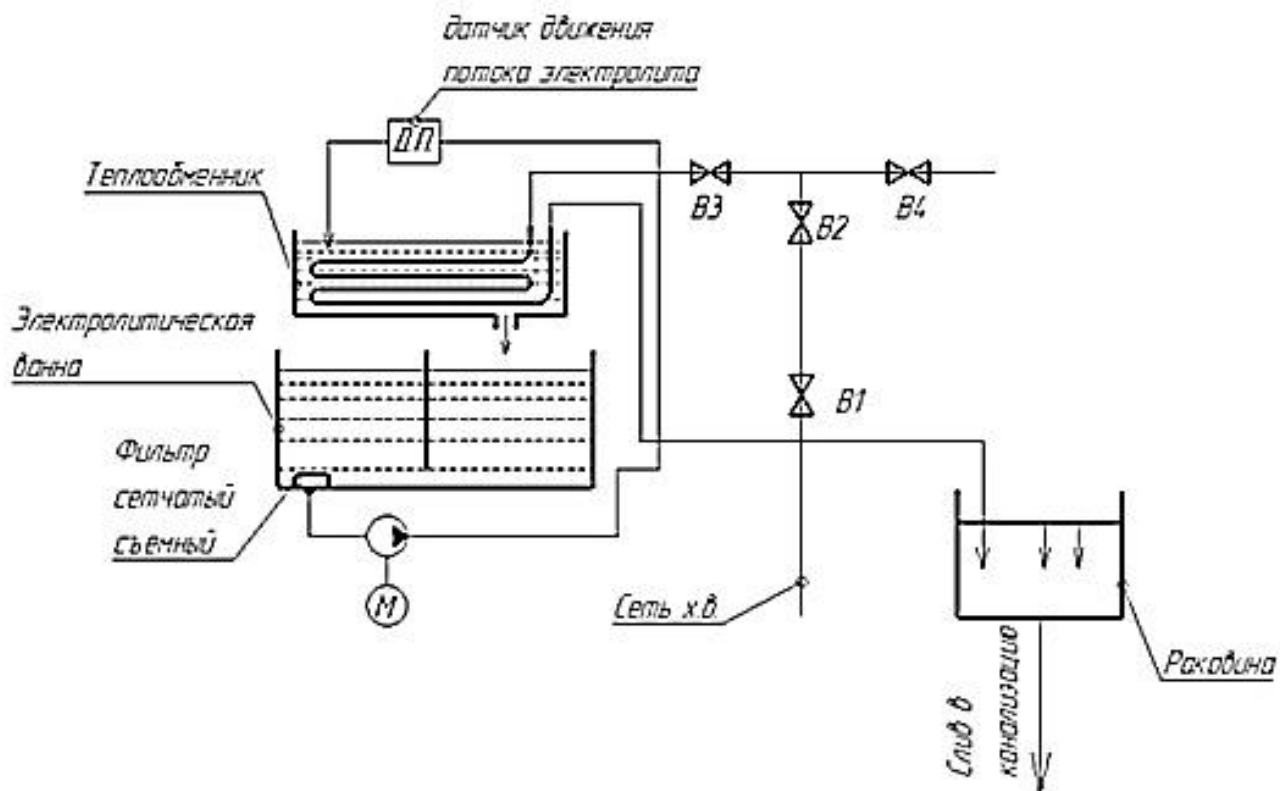


Рисунок 1.4 – Схема системы охлаждения установки МДО; М – насос системы охлаждения электролита; B1, B2, B3, B4 – вентили сети холодной воды

Ванна в микродуговых установках нуждается в наличии системы охлаждения, так как в процессе обработки электролит нагревается рисунок 1.3. При использовании корпуса электрохимической ванны в качестве рабочего электрода применяется специальная конструкция из нержавеющей стали марки или аналогичных коррозионностойких сплавов. Такое техническое решение предусматривает изготовление сдвоенных стенок, образующих замкнутую охлаждающую магистраль.

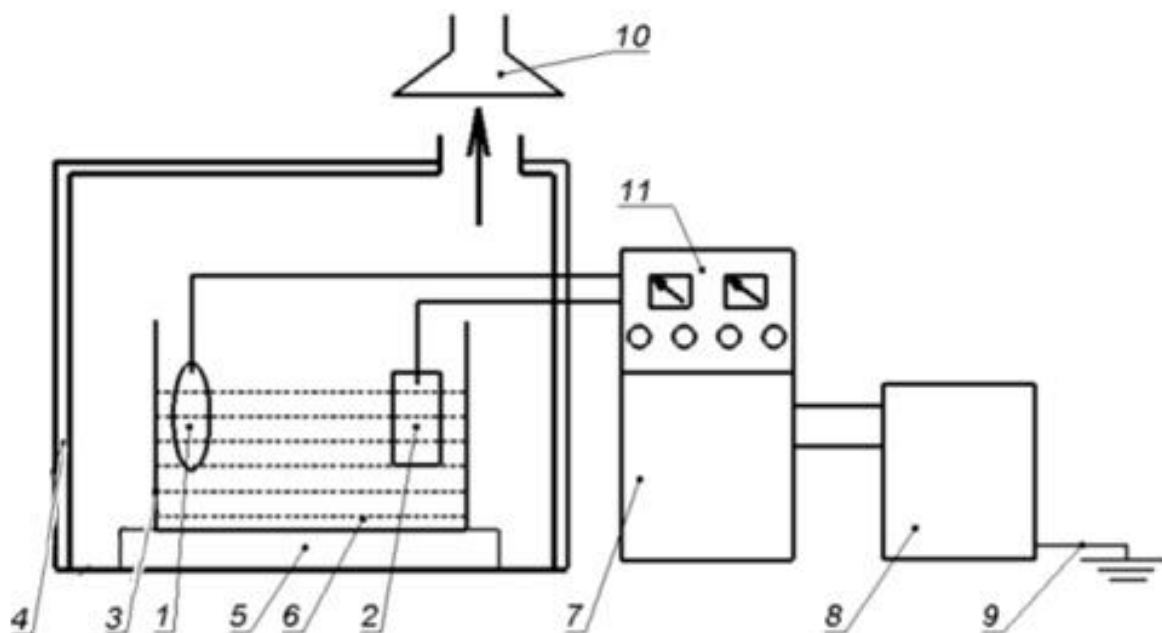


Рисунок 1.5 – Типовое расположение оборудования для установки МДО:
 1 – деталь (заготовка); 2 – электрод; 3 – электролитическая ванна; 4 – вытяжной шкаф; 5 – подставка; 6 – электролит; 7 – источник технологического тока;
 8 – трансформатор; 9 – заземление; 10 – вытяжная вентиляция; 11 – пульт управления

Деталь и электрод необходимо подключить к источнику питания, а переместить его в электролитическую ванну. Параметры режима МДО контролируются с пульта управления, так же на нем осуществляется контроль за ходом процесса. Пульт управления и источник технологического тока могут быть выполнены в виде единого блока рисунок 1.4.

Ключевым условием эффективного проведения процесса МДО является поддержание стабильного температурного режима электролита. Для обеспечения равномерного теплообмена в рабочей зоне применяется комплекс технических решений, направленных на принудительную циркуляцию охлаждающей жидкости.

Принудительная конвекция в электролитной ванне решает несколько технологических задач:

- 1) интенсивный отвод тепловой энергии от зоны анодной обработки
- 2) предотвращение образования локальных перегревов на поверхности обрабатываемой детали
- 3) поддержание однородности химического состава рабочей среды
- 4) стабилизацию электрохимических параметров процесса

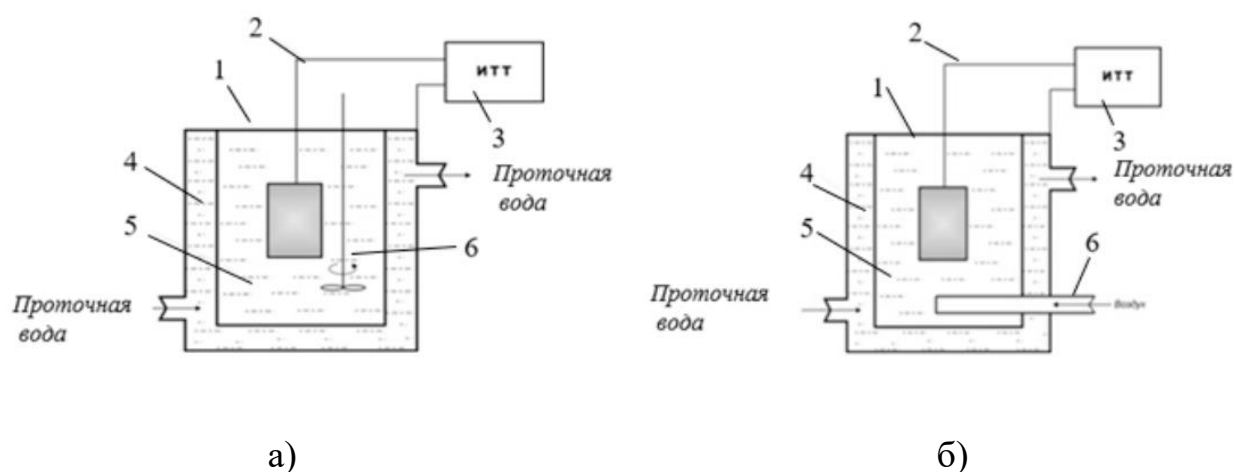


Рисунок 1.6 – Схемы перемешивания и охлаждения 1 – ванна, 2 – токопроводящая шина, 3 – источник тока, 4 – система охлаждения, 5 – электролит, 6 – система перемешивания, а – перемешивание механической мешалкой, б – перемешивание сжатым воздухом

Температурный фактор при проведении микродугового оксидирования (МДО) выступает ключевым параметром, определяющим качество формируемого покрытия. Оптимальный температурный диапазон электролита составляет 20-40°C, причем даже кратковременное превышение верхнего предела приводит к существенному ухудшению характеристик оксидного слоя. Для поддержания стабильного теплового режима в промышленных условиях применяют многоуровневую систему охлаждения, включающую как традиционные, так и инновационные решения. Наиболее эффективными признаны комбинированные

системы, сочетающие проточное водяное охлаждение стенок ванны с криогенными модулями точечного охлаждения. Особое внимание следует уделить равномерности теплоотвода по всему объему электролита, так как локальные перегревы вызывают неоднородность свойств покрытия.

1. Физико-химические основы процесса микродугового оксидирования

Технология МДО представляет собой сложный электрохимико-плазменный процесс, в ходе которого на поверхности металла последовательно протекают несколько взаимосвязанных стадий. Под действием приложенного напряжения сначала формируется тонкий барьерный слой оксида, который затем трансформируется в пористую структуру под воздействием микродуговых разрядов. Эти разряды, имеющие температуру 3000-5000 К, создают условия для плазмохимического синтеза сложных оксидных соединений. Важно отметить, что состав и структура конечного покрытия определяются не только параметрами электрического воздействия, но и химическим составом электролита, который выступает одновременно средой для проведения тока и источником кислородсодержащих ионов.

2. Преимущества алюминиевого сплава АД1 как базового материала

Выбор алюминиевого сплава АД1 в качестве основы для создания металлокерамических композитов обусловлен уникальным сочетанием его физико-механических свойств с технологическими возможностями метода МДО. Данный сплав характеризуется оптимальным балансом прочностных характеристик и пластичности, что обеспечивает хорошую адгезию формируемого оксидного слоя. Особенностью сплава АД1 является его химический состав, содержащий легирующие добавки, которые существенно влияют на кинетику роста оксидного покрытия и его конечные свойства. При этом сплав демонстрирует прекрасную технологичность при обработке методом МДО, позволяя получать покрытия толщиной до 200 мкм с контролируемой пористостью и градиентом свойств по сечению.

3. Перспективные области применения композитных материалов

Металлокерамические материалы на основе алюминиевых сплавов с МДО-покрытиями находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря своему уникальному комплексу свойств. В авиационной и космической технике такие материалы используются для создания износостойких покрытий ответственных узлов, работающих в экстремальных условиях. В автомобилестроении они применяются для защиты цилиндропоршневых групп и других трущихся деталей. Особый интерес представляют возможности использования этих материалов в электротехнической промышленности, где сочетание хороших диэлектрических свойств с высокой теплопроводностью открывает новые перспективы для создания эффективных теплоотводящих элементов.

4. Факторы, влияющие на качество МДО-покрытий

Качество формируемого оксидного слоя определяется множеством взаимосвязанных факторов, среди которых особое значение имеют: состав и температура электролита, параметры электрического воздействия, подготовка поверхности и особенности базового сплава. При этом каждый из этих факторов требует индивидуального подхода к оптимизации. Например, состав электролита должен подбираться с учетом требуемых свойств покрытия - так, силикатные электролиты способствуют повышению твердости, а фосфатные улучшают антифрикционные характеристики. Не менее важным является правильный выбор режимов обработки, включая плотность тока, частоту импульсов и продолжительность процесса, которые в совокупности определяют морфологию и фазовый состав формируемого покрытия.

Алюминий и его сплавы действительно являются одними из самых востребованных конструкционных материалов благодаря уникальному сочетанию свойств. Вот основные преимущества и область применения алюминия.

Преимущества алюминия:

а) Лёгкость – плотность ($\sim 2,7$ г/см³) примерно в 3 раза меньше, чем у стали, что делает его идеальным для авиации, транспорта и космической техники.

- b) Коррозионная стойкость – благодаря образованию оксидной плёнки (Al_2O_3) алюминий устойчив к атмосферной и водной коррозии.
- c) Высокая электропроводность (~60% от меди) – применяется в ЛЭП, электротехнике, микроэлектронике.
- d) Теплопроводность – используется в радиаторах, системах охлаждения, теплообменниках.
- e) Пластичность и обрабатываемость – легко штампуется, прокатывается, режется, сваривается (TIG, MIG, FSW).
- f) Экологичность – нетоксичен, подходит для пищевой промышленности (упаковка, посуда).
- g) Доступность – дешевле титана, магния, циркония, при этом обладает хорошим балансом прочности и веса.

Основные сплавы и их применение:

- Дюралюмины (Al-Cu-Mg, например, Д16) – высокая прочность, применяются в авиации.
- Силумины (Al-Si, например, АК12) – хорошее литьё, используются в двигателях, корпусах.
- Алюминий-магниевые сплавы (АМг6) – высокая коррозионная стойкость, судостроение.
- Алюминий-цинковые сплавы (7075) – сверхпрочные, для космической техники.

Характеристики основных физико-механических свойств алюминия представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Основные физико-механические свойства алюминия

Характеристика металла	Значение
Плотность, ρ , кг/м ³ ×10 ⁻³	2,7
Температура плавления, $T_{пл}$, °C	658
Теплопроводность λ , Вт/м·К (при 293 К)	16,76

Теплоемкость C_p , Дж/кг·К (при 273–373 К)	880
Удельное электросопротивление $R \times 108$, Ом·мм ² /м (при 293 К)	от 0,0262 до 0,0295
Предел прочности, σ_b , МПа	от 300 до 450
Относительное удлинение, %	от 35 до 50
Твердость по Бринеллю, НВ	от 24 до 32
Модуль нормальной упругости, Е, ГПа	70

Алюминий и его сплавы действительно занимают ключевое место в современных высокотехнологичных отраслях благодаря уникальному сочетанию свойств. Рассмотрим основные аспекты: малое удельное вес (2,7 г/см³) при высокой удельной прочности (особенно у сплавов); пластичность: коэффициент удлинения чистого Al достигает 40%, что важно для обработки (прокатка, штамповка); теплопроводность (до 220 Вт/(м·К)) и электропроводность (60% от меди) сохраняются даже у некоторых сплавов.

Особый интерес представляют системы легирования, позволяющие получать материалы с заданным комплексом механических и технологических характеристик.

1. Классификация и особенности деформируемых алюминиевых сплавов

Современная металлургия алюминиевых сплавов предлагает широкий выбор композиций, оптимизированных для различных условий эксплуатации. Среди деформируемых сплавов особого внимания заслуживают:

Система Al-Mg (АМг) - характеризуется исключительной коррозионной стойкостью и хорошей свариваемостью, сохраняя пластичность при криогенных температурах. Эти сплавы находят применение в судостроении и химическом машиностроении.

Система Al-Cu-Mg (Д1) - классические дюралюмины, демонстрирующие высокую удельную прочность после термического упрочнения. Широко используются в силовых элементах авиационных конструкций.

Система Al-Zn-Mg-Cu - рекордсмены по прочностным характеристикам среди алюминиевых сплавов. Их применение в ракетостроении ограничивается

склонностью к коррозионному растрескиванию и охрупчиванием при сверхнизких температурах.

2. Специфика сплава АД1 и его технологические преимущества

Алюминиевый сплав АД1 занимает особое место в линейке деформируемых материалов благодаря уникальному сочетанию технологических и эксплуатационных характеристик. Как представитель системы Al-Mg-Si, он сочетает:

- a) Высокую пластичность (относительное удлинение до 25%)
- b) Отличную коррозионную стойкость
- c) Хорошую обрабатываемость давлением
- d) Удовлетворительную свариваемость

Эти свойства делают АД1 идеальным материалом для получения сложнопрофильных полуфабрикатов методом холодной штамповки. Однако относительно низкие прочностные характеристики (предел прочности 120-150 МПа) ограничивают его применение в силовых элементах конструкций.

Перспективы развития алюминиевых сплавов для специальных применений

Современные тенденции в материаловедении алюминиевых сплавов направлены на создание материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками:

- a) Повышение жаропрочности за счет введения скандия и редкоземельных элементов
- b) Улучшение свариваемости путем оптимизации системы легирования
- c) Снижение склонности к коррозионному растрескиванию через контроль микроструктуры
- d) Повышение ударной вязкости при криогенных температурах

Особый интерес представляют наноструктурированные сплавы, получаемые методами интенсивной пластической деформации, которые демонстрируют уникальное сочетание прочности и пластичности.

Химический состав сплава АД1 регламентирован ГОСТ 4784-97 и приведен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Химический состав сплава АД1, % (ГОСТ 4784-97)

Массовая доля элементов, %								
<i>Fe</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Mg</i>	<i>Zn</i>	Примесей
до 0.3	до 0.3	до 0.025	до 0.15	<i>Min</i> 99.3	до 0.05	до 0.05	до 0.1	0,05

Механические свойства АД1 представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Механические свойства сплава АД1 (ГОСТ 4784-97)

Сортамент	Предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{в}}$, МПа	Относительное удлинение при разрыве δ , %
Трубы, ГОСТ 18482-79	60	20
Прутки, ГОСТ 21488-97	60	25
Лента, ГОСТ 13726-97	135-145	3-5
Профили, ГОСТ 8617-81	59	20
Плита, ГОСТ 17322	98	-

В рамках проведенного исследования выполнено комплексное обоснование применения алюминиевого сплава АД1 в качестве матричной основы для создания перспективных металлокерамических композиционных материалов.

Ваше замечание о коррозионной стойкости алюминия и его сплавов в агрессивных условиях совершенно верно. Действительно, несмотря на естественную защиту оксидной пленкой (Al_2O_3), алюминий может подвергаться коррозии в ряде сред. Вот основные аспекты, которые стоит подчеркнуть:

Уязвимость оксидной пленки. Толщина естественной оксидной пленки составляет всего 2–10 нм, что делает её уязвимой в кислых и щелочных средах ($\text{pH} < 4$ или > 9); Галогенсодержащих средах (хлор, бром, фтор); Высокотемпературных условиях (особенно выше 100°C).

Влияние примесей. Фтор (F), калий (K), натрий (Na) ускоряют коррозию, нарушая структуру оксидного слоя; Железо (Fe) и кремний (Si) могут снижать коррозионную стойкость, особенно в сплавах серии 1xxx (технический алюминий).

Агрессивные среды. Растворы хлоридов (морская вода, антиобледенительные реагенты) – вызывают питтинговую коррозию; Цемент и известь (щелочная среда) – разрушают оксидный слой; Бром и хлор (в жидком или газообразном состоянии) – приводят к быстрой деградации.

Методы повышения коррозионной стойкости. Анодирование – создание толстого оксидного слоя (до 25 мкм); Лакокрасочные покрытия и порошковые напыления; Легирование (магнием, марганцем, цинком) – улучшает стойкость сплавов (например, 5xxx и 6xxx серии); Катодная защита (в комбинации с покрытиями); Исключение контакта с медью, сталью и другими металлами (во избежание гальванической коррозии).

Алюминий действительно обладает хорошей коррозионной стойкостью в нейтральных и слабоагрессивных средах, но в экстремальных условиях (высокие температуры, кислоты, щелочи, галогены) требует дополнительной защиты. Выбор метода зависит от конкретных условий эксплуатации.

Если у вас есть конкретный случай – можно подобрать оптимальное решение.

2. Исследование принципов формирования структуры и свойств композиционных материалов при воздействии микродуги в электролитах

В технологии микродугового оксидирования принципиальное значение имеют специально разработанные электролитные составы, представляющие собой водные растворы с уникальными электрохимическими характеристиками. Эти растворы выполняют несколько ключевых функций в процессе формирования оксидных слоев: обеспечение стабильного протекания микроразрядных процессов; регулирование интенсивности образования газовой фазы; контроль кинетики роста оксидного слоя; формирование заданных структурно-фазовых характеристик покрытия:

- электролиты, не содержащие элементов, способных образовывать нерастворимые окислы;
- электролиты, содержащие катионы, способные образовывать нерастворимые окислы (последние входят в состав оксидных слоев);
- электролиты, содержащие простые и комплексные анионы на основе металлов и неметаллов, способных образовывать нерастворимые окислы

(последние входят в состав оксидных слоев в соотношении, зависящем от их концентрации в электролите);

– электролиты, содержащие мелкодисперсные порошки, например, окислы металлов (последние являются основным компонентом формируемых слоев).

2.1. Электролиты для формирования оксидной пленки на алюминии

Анодное оксидирование алюминия (анодирование) – это электрохимический процесс, который приводит к образованию на поверхности металла плотного оксидного слоя (Al_2O_3). Этот слой улучшает коррозионную стойкость, износостойкость, адгезию лакокрасочных покрытий и может придавать декоративные свойства (цвет, текстуру).

Множественные результаты использования анодирования и МДО указали на нужду кропотливого подбора пары металл–электролит. По [19] нельзя однозначно определить пригодность электролита для успешного осуществления процесса по показателю рН водорода, электропроводности, удельной теплоемкости и вязкости. Однако существуют классификации электролитов, применяемых для анодирования, по характеру их действия на оксид алюминия:

– растворы борной кислоты, бура, бикарбонаты, фосфаты, нитраты объединены в I группу – не растворяют или почти не растворяют оксид – в этих электролитах можно получить плотные оксидные пленки;

– щавелевая, серная, фосфорная, хромовая, сульфатная, квасцы относятся ко II группе, так как их растворы характеризуются умеренным растворением оксида алюминия – в электролитах этой группы можно получать оксиды в широком диапазоне толщин от 1 до 300 мкм;

– растворы соляной кислоты, хлоридов, едких щелочей, сильно растворяющих оксид алюминия, отнесены к III группе – возможно получение тонких пленок до 1 мкм.

На производстве, анодирование в растворах серной кислоты применялось в основном для получения плотных покрытий с высокими физико–механическими

свойствами. При этом опускается факт высоких эксплуатационных расходов и ущерб здоровью рабочих. Для получения диэлектрических покрытий использовали растворы щавелевой кислоты и растворы борной кислоты [20, 24].

В технологии МДО особое место занимают кислотные электролитные системы, включающие растворы неорганических кислот различной концентрации. При использовании щавелевой, серной, борной или хромовой кислот процесс формирования оксидных слоев демонстрирует следующие особенности:

- a) Механизм пленкообразования
- b) Функциональные особенности
- c) Влияние типа кислоты

Вторая группа электролитов представлена растворами на основе едких оснований с различными добавками, в качестве которых часто используют некоторые органические кислоты, соли фосфорной кислоты, жидкое стекло. В работе авторов [22] исследованы химические реакции, протекающие в растворах второй группы, и их влияние на качество получаемых покрытий.

Третья группа, к которой относятся электролиты на основе солей кремниевой кислоты (силикаты)

Современные методы поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов включают формирование керамических слоев методом микродугового оксидирования (МДО) в силикатно-щелочных электролитах. Данная технология обеспечивает принципиальное улучшение эксплуатационных характеристик материала.

Технология микродугового оксидирования (МДО) открывает новые возможности в области поверхностной модификации металлов, принципиально отличаясь от традиционных электрохимических методов. В отличие от стандартных процессов анодного окисления, МДО позволяет создавать принципиально новые классы композитных материалов с уникальными эксплуатационными характеристиками.

Метод МДО действительно является очень перспективным способом формирования многофункциональных композитных покрытий на металлах и сплавах. Он открывает широкие возможности в формировании многофункциональных КМ на основе различных металлов и сплавов. В отличие от известных электрохимических процессов нанесения оксидных пленок на металлы и сплавы, таких как анодирование, процесс МДО позволяет получать слои оксидов, в состав которых входят не только самородные оксиды металлов, но и химические соединения из электролитических компонентов. В результате получаемые слои имеют свойства, близкие к свойствам керамики, а в некоторых случаях даже превосходящие их.

На практике видно, что традиционное анодирование уступает по свойствам МДО [25]. К ним относятся коррозионная стойкость в различных средах, микротвердость, толщина, диэлектрические характеристики, прочность сцепления с основанием (высокое сцепление с основанием) и износостойкость.

Для увеличения области применения материалов вентильной группы (например, алюминия, магния, титана и их сплавов) при использовании микродугового оксидирования (МДО) можно применять следующие стратегии:

Оптимизация состава электролита. Электролит играет ключевую роль в формировании оксидного слоя. В зависимости от задач можно варьировать: Щелочные электролиты (силикатные, фосфатные, алюминатные) – обеспечивают высокую скорость роста покрытий и хорошую адгезию; Кислотные электролиты (боратные, сульфатные) – дают более плотные и коррозионно-стойкие слои; Добавки модификаторов (нанопорошки оксидов, карбидов, графена) – улучшают механические и трибологические свойства покрытий.

Контроль параметров МДО. Напряжение и плотность тока – влияют на пористость и толщину слоя; Частота импульсов – высокие частоты способствуют формированию более плотных и однородных покрытий; Температура электролита – влияет на скорость процесса и качество оксидного слоя.

Получения композиционных материалов с заданными свойствами. Включение в покрытие наночастиц (Al_2O_3 , SiC , TiO_2 , MoS_2) – повышает твердость,

износостойкость или антифрикционные свойства; Гибридные покрытия (МДО + полимерные пропитки) – улучшают герметичность и коррозионную стойкость; Функциональные покрытия (каталитические, термостойкие, биосовместимые) – позволяют адаптировать материал под специфические применения (медицина, аэрокосмос, энергетика).

Применение постобработки. Импрегнация маслами, полимерами – снижает трение и повышает коррозионную защиту; Лазерная обработка – уменьшает пористость и увеличивает твердость.

Таким образом, комбинируя состав электролита, режимы МДО и дополнительные модификации, можно получать материалы с расширенными функциональными возможностями под конкретные инженерные задачи.

Разработка технологии получения защитных оксидных слоев на алюминии методом электрохимической обработки (включая микродуговое оксидирование — МДО, но без учета его режимов) требует тщательного подбора электролита, учитывающего свойства алюминия и целевые характеристики покрытия.

Ключевые аспекты выбора электролита. Природа электролита; Кислотные электролиты (например, серная, хромовая, фосфорная кислоты) обеспечивают формирование плотных барьерных или пористых оксидных слоев; Серная кислота (H_2SO_4) — классический вариант для анодирования, дает пористые слои с хорошей адгезией и возможностью окрашивания.; Хромовая кислота (H_2CrO_4) — создает менее пористые, коррозионно-стойкие покрытия (используется в аэрокосмической отрасли); Щелочные электролиты (например, гидроксид натрия NaOH) реже применяются для защитных оксидов, но могут использоваться для предобработки или тонких пассивирующих слоев; Органические кислоты (щавелевая, малеиновая) — улучшают твердость и износостойкость покрытий; Смешанные электролиты (например, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$) комбинируют преимущества разных кислот, позволяя регулировать пористость и толщину слоя.

Добавки в электролит. Ингибиторы коррозии (бораты, молибдаты) — снижают побочное растворение металла; Пластификаторы (глицерин, этиленгликоль) — уменьшают внутренние напряжения в оксидном слое;

Наполнители (наночастицы Al_2O_3 , SiO_2) — повышают твердость и термостойкость покрытия.

Оптимальный электролит выбирается исходя из:

- а) Состава алюминиевого сплава,
- б) Требований к покрытию (толщина, пористость, твердость),
- с) Экологических и экономических ограничений (например, замена хромовых электролитов на более безопасные аналоги).

При выборе электролитов для микро-дугового оксидирования (МДО) алюминия необходимо учитывать несколько ключевых факторов, среди которых экологическая безопасность, доступность и стоимость компонентов, а также простота эксплуатации. Однако главным требованием остается способность электролита формировать композитные материалы (КМ) с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками:

- экологическая безопасность;
- доступность и стоимость;
- простота эксплуатации;
- формирование качественного покрытия.

Наиболее перспективными с этой точки зрения являются силикатные электролиты, не содержащие вредных для здоровья добавок, таких как соли тяжелых металлов [27]. В процессе МДО можно менять свойства КМ. Достаточно изменить режим МДО. Силикатные электролиты обычно имеют рН около 10, поэтому сбрасываемые отработанные растворы должны быть достаточно разбавлены, чтобы соответствовать требованиям санитарных норм. При этом одновременно снижается концентрация примесей, перешедших в ванну с катода.

Используемые в выпускной квалификационной работе электролиты представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Электролиты для оксидирования

Электролит	Концентрация компонентов электролита, г/л
------------	--

	Na_2SiO_3	$NaOH$	H_2SO_4
Силикатно–щелочной	3-5	4-5	-
Сернокислотный	-	-	4—5

При использовании именно этого соотношения компонентов в электролите, получают покрытия с рациональными сочетания пористости и толщины. Для эксперимента использовались режимы оксидирования, представленные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Режимы оксидирования образцов электролитах

№ образца № варианта обработки		1	2	3	4
Na_2SiO_3 $NaOH$	$j, A/дм^2 \pm 1$	15	15	15	15
	$T, ^\circ C \pm 5$	20	20	20	20
	$\tau, мин$	10	20	30	40
H_2SO_4	$j, A/дм^2 \pm 1$	5	5	5	5
	$T, ^\circ C \pm 5$	20	20	20	20
	$\tau, мин$	30	60	90	120

Исходя из задач, а именно обеспечения целостности оксидного слоя, был выбран диапазон исследуемых параметров процесса МДО во всех экспериментах. Чтобы исключить кипение и парообразования электролита была выбрана высокая плотность.

Исходя из выше приведенной информации можно сделать вывод, что использовании электролитов на основе Na_2SiO_3 и H_2SO_4 можно получить достаточно толстый слой с минимальной пористостью. Задачей магистерской диссертации является исследование влияния времени оксидирования на толщину, пористость и коррозионную стойкость оксидных покрытий на сплаве АД1 при постоянной (рациональной) плотности тока и температуре электролита.

2.2. Применение изделий из алюминиевого сплава АД1 с МДО-покрытиями

В рамках диссертации планируется провести оценку коррозионной стойкости в выше указанных электролитах и диэлектрических свойств покрытий. Данные характеристики позволят расширить область применения получаемых композиционных материалов МДО, повысить их надежность и долговечность.

Применение алюминиевого сплава АД1 после микродугового оксидирования (МДО) возможно в различных отраслях промышленности.

Например, МДО-покрытия на алюминиевой фольге АД1 могут использоваться для защиты элементов космических аппаратов от эрозионного воздействия струй стационарных плазменных двигателей. Также модифицированные МДО-покрытия на деталях из алюминиевых сплавов позволяют увеличить износостойкость восстановленной детали и ресурс ответной детали подвижного соединения, а следовательно, и долговечность всей сборочной единицы.

Диэлектрические свойства алюминиевого сплава АД1 действительно можно значительно улучшить с помощью микродугового оксидирования (МДО). Этот метод позволяет создавать на поверхности прочное керамическое покрытие, состоящее преимущественно из α - и γ -оксида алюминия (корунда и его модификаций), которое обладает высокими электроизоляционными характеристиками.

Улучшенные диэлектрические свойства позволяют применять алюминий АД1 в различных областях, где требуются изоляторы, например, в машиностроении и приборостроении.

Некоторые примеры изделий из алюминия АД1 с улучшенными диэлектрическими свойствами:

а) Диэлектрический слой конденсаторов. Анодированная плёнка, нанесённая на поверхность алюминия, используется для улучшения электроизоляции.

б) Изолирующий слой в электрооборудовании. Например, в корпусах машин и лампах.

Применение алюминиевого сплава АД1 после микродугового оксидирования (МДО) возможно в различных отраслях промышленности.

В машиностроении МДО-покрытия на деталях из алюминиевых сплавов позволяют увеличить износостойкость восстановленной детали

В космической сфере алюминиевая фольга АД1 с односторонним микродуговым оксидированием поверхности используется в качестве защитного покрытия на элементах космических аппаратов, чтобы защитить их от эрозионного воздействия струй стационарных плазменных двигателей.

В медицине используют в качестве искусственных суставов, зубных имплантов и других медицинских устройств.

3. Методы исследования свойств композиционных материалов

3.1. Определение толщины и пористости

Определение толщины оксидного слоя на образцах определяют прямым измерением на поперечных шлифах, на световом микроскопе (АЛЬТАМИ МЕТ 6С) с помощью окуляр микрометра.

Пористость оксидных плёнок определяют с помощью метода пропитки маслом. Вот как это обычно делается:

1) Подготовка образцов – Оксидированные металлические образцы очищают от загрязнений.

2) Пропитка маслом – Образцы погружают в нагретое до 105 °С авиационное масло (например, МС-20 или аналогичное) на 20 минут. Высокая температура снижает вязкость масла, улучшая его проникновение в поры.

3) Удаление избытка масла – После извлечения образцы выдерживают для стекания излишков масла и протирают фильтровальной бумагой.

4) Взвешивание – Образцы взвешивают до и после пропитки.

По массе тела, содержащегося в порах, определяют их объём по формуле:

$$\beta = \frac{m \times 10^6}{\rho \times h \times S}, \quad (3.1)$$

- где
- β – отношение объема пористой части пленки к общему объему, %;
 - m – масса масла, адсорбированной порами пленки, г;
 - ρ – плотность масла, равна 0,9 г/см³;
 - S – площадь поверхности образца, см².
 - h – толщина покрытия, мкм.

Исследование микроструктуры и толщины покрытий на образцах композиционных материалов на основе АД1 проводили на прямом металлографическом микроскопе модульной конструкции с цифровой камерой, с планахроматической оптикой «на бесконечность» АЛЬТАМИ МЕТ 6С представленном на рисунке 3.1.

Микроскоп укомплектован программным обеспечением «*AltamiStudio*» для управления цифровыми камерами, проведения измерений и автоматического анализа изображений с выводом на персональный компьютер.

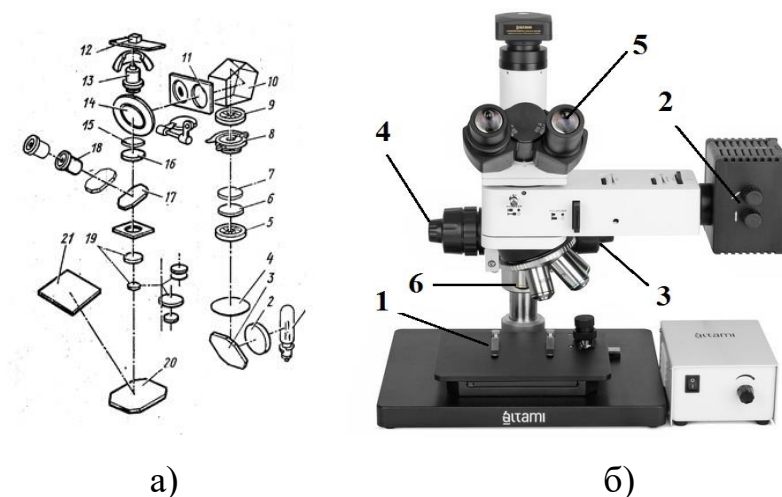


Рисунок 3.1 – Металлографический микроскоп АЛЬТАМИ МЕТ 6С. а) схема хода световых лучей: 1 – лампа; 2 – коллектор; 3, 18 – зеркала; 4 – светофильтр; 5 – апертурная диафрагма; 6 – линза; 7 – фотозатвор; 8 – полевая диафрагма; 9 – пентапризма; 10 – линза; 11 – отражательная пластинка; 12 – объектив; 13 – предметный столик; 14 – линза; 15 – фотоокуляр; 16 –

зеркало; 17 – матовая пластинка; 18 – призма; 19 – окуляр; 20 – анализатор; 21 – поляризатор; 22 – диафрагма; б) общий вид: 1 – предметный столик; 2 – винты для перемещения предметного столика; 3 – макровинт; 4 – микровинт; 5 – окуляр; 6 – объектив.

Технические характеристики металлографического микроскопа АЛЬТАМИ МЕТ 6С представлены в таблице 3.1 [26]

Таблица 3.1 – Технические характеристики металлографического микроскопа АЛЬТАМИ МЕТ 6С

Параметр	Значение
Методы исследований	В отраженном свете: светлое поле и поляризация
Увеличения, крат	25, 50, 62, 100, 125, 200, 250, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1250, 1500, 1600, 2000, 2500
Дополнительная комплектация	Цифровая камера с программным обеспечением « <i>AltamiStudio</i> »

Внешний вид обоймы с микрошлифами композиционных металлокерамических материалов на основе сплава АД1, полученных МДО, приведен на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2 - Микрошлифы композиционных металлокерамических материалов на основе сплава АД1, полученных МДО

За результат измерения толщины покрытия принимали среднее арифметическое значение не менее трех измерений на поверхности одного образца.

Таким образом, изучена методика изготовления микрошлифов с дальнейшим анализом микроструктуры и толщины покрытий на металлографическом микроскопе АЛЬТАМИ МЕТ 6С

3.2. Определение коррозионной стойкости покрытий

Композиционные материалы испытывают на коррозионную стойкость согласно ГОСТ 9.040-74 и ГОСТ 13819-68. Испытаниям подвергались образцы - пластины толщиной 2,0 мм, размером 30×30 мм с оксидными слоями и без. Подготовка образцов, выбор реактивов и условий проведения испытаний проводились согласно ГОСТ 9.905-82. Скорость коррозии КМ оценивали количественно по стандартной методике по убыли массы единицы поверхности материала в единицу времени – весовой показатель скорости коррозии в г/м²·ч (К):

$$K = \Delta m / S \cdot \tau, \quad (3.2)$$

где – Δm – убыль (или прибыль) массы материала за время испытания, г;
– S – общая поверхность испытуемого образца, м²;
– τ – продолжительность испытания, ч;

Для определения потери массы образцов в ходе испытния использовались весы ВМ510Д.

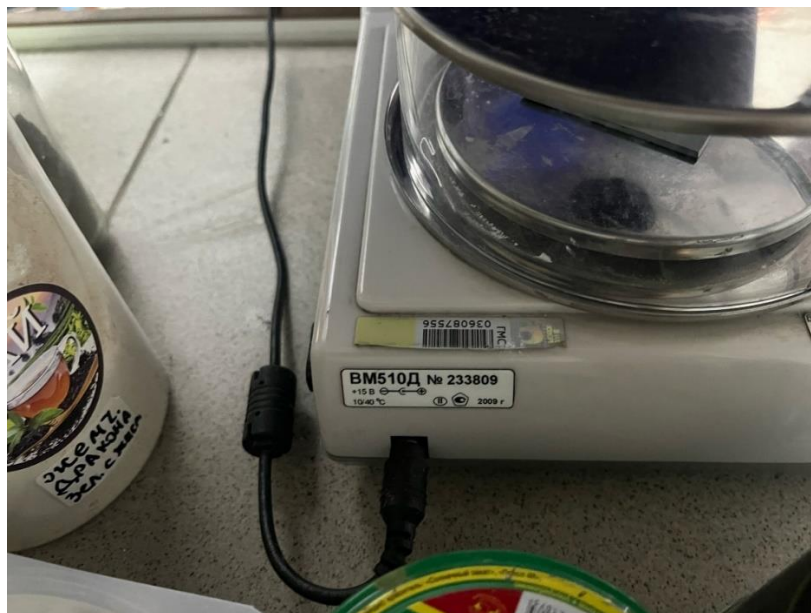


Рисунок 3.3 – Используемые весы BM510Д

На рисунке 3.3 представлены лабораторные весы с классом точности II. Точность взвешивания равна 0,001г., а максимальная масса равна 510 граммам.

Таким образом, изучены технологические особенности методик определения микроструктуры, толщины, пористости, коррозионной стойкости покрытий, полученных МДО на алюминиевом сплаве АД1.

3.3. Определение диэлектрических свойств покрытий

Некоторые свойства, которые важны для диэлектрических покрытий:

- а) Устойчивость к внешним факторам. Например, при температуре 10 °С однокомпонентные материалы (нитроуритановые и синтетические каучуки) не могут достичь качественной сушки, что может привести к отслаиванию поверхности. 2
- б) Толщина покрытия. Чем она меньше, тем больше вероятность пробоя покрытия электрическим током. 2
- с) Качество поверхностного слоя (шероховатость поверхности). При низкой шероховатости влага задерживается на поверхности в форме водяных шариков, при высокой шероховатости влага не задерживается на покрытии и стекает. 2

д) Экологичность материала. Например, материалы на акриловой основе обладают практически нулевой токсичностью, они считаются оптимальными для внутренних работ и практически не обладают испарением. 2

е) Прозрачность диэлектрического слоя. Это необходимо для исключения воздушных пузырей, для контроля качества нанесения, а также для визуального контроля деталей.

Одними из важнейших характеристик диэлектриков являются пробивное напряжение и электрическая прочность. Электрической прочностью E называют напряженность электрического поля при пробое изоляции в однородном электрическом поле:

$$E = U_{пр} / h \quad (7)$$

где E – электрическая прочность, кВ/мм;

$U_{пр}$ – пробивное напряжение, кВ;

h – толщина диэлектрика, мм.

Пробивное напряжение оксидных слоев определялось при помощи универсальной установки УПУ-1М на постоянном токе.

Установка предназначена для генерирования напряжения постоянного и переменного тока синусоидальной формы частотой 50 Гц, а также измерения напряжения и силы переменного и постоянного токов при проведении испытаний и диагностировании изоляции силовых кабелей, изоляции электрооборудования, ограничителей перенапряжений, твердых диэлектриков, средств защиты.

Схема замера пробивного напряжения на установке УПУ-1М изображена на рисунке 3.9.

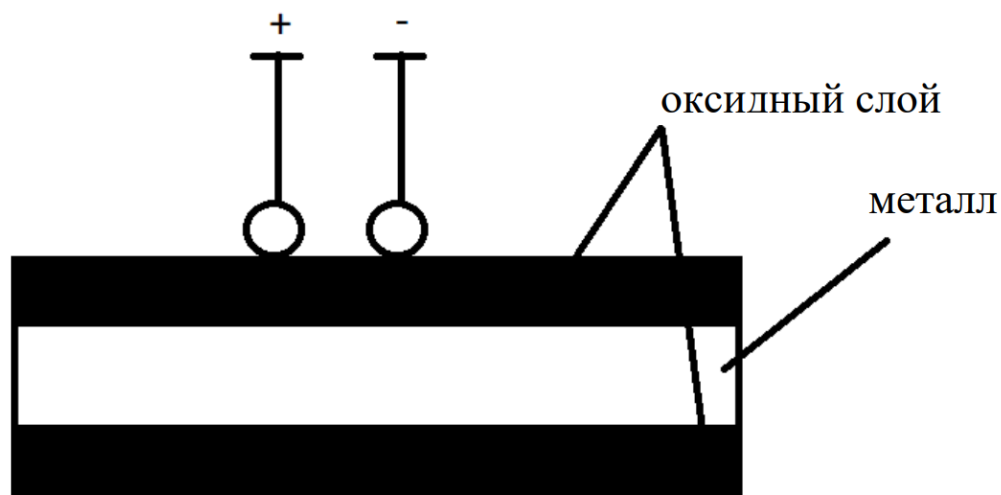


Рисунок 3.4 – Схема замера пробивного напряжения на УПУ-1М

В таблице 3.4 представлены результаты измерения пробивного напряжения и значения электрической прочности 1 и 2 группы в силикатно-щелочном и сернокислом электролитах, соответственно.

Одними из главных характеристик диэлектриков являются электрическая прочность и пробивное напряжение [36, 37].

Измерение пробивного напряжения, учитывая рекомендации, проводятся согласно методу, регламентированному британским стандартом *BS 1615* [12, 25]. В качестве электрода, контактирующего с оксидным слоем, используют стальной шарик диаметром 1,5 мм шероховатостью $Ra \leq 1,25$ мкм. Контакт обеспечивается под действием силы – 0,7 Н. Пробивное напряжение оксидных слоев определяется при помощи универсальной установки УПУ-1М на постоянном токе, представленной на рисунке 3.5.

Установка предназначена для генерирования напряжения постоянного и переменного тока синусоидальной формы частотой 50 Гц, а также измерения напряжения и силы переменного и постоянного токов при проведении испытаний и диагностировании изоляции силовых кабелей, изоляции электрооборудования, ограничителей перенапряжений, твердых диэлектриков, средств защиты.

Технические характеристики установки приведены в таблице 3.2.



Рисунок 3.5 – пробойная установка УПУ-1М

Таблица 3.2 – Технические характеристики пробойной установки УПУ-1М

Показатели	Значения
Основной предел выходного напряжения	0...10000 В
Вспомогательные пределы	0...3000 В и 0...1000 В
Питание	220±22 В, 50±0,5 Гц
Потребляемая мощность	не более 600 Вт

Таким образом, были выбраны и изучены электрическая прочность и пробивное напряжение, а так же установка для проведения испытаний.

4. Результаты исследований свойств оксидокерамических покрытий, полученных методом МДО на алюминиевом сплаве АД1

4.1. Исследование влияния параметров оксидирования на толщину и пористость оксидных слоев

Пористость и толщина оксидных слоев действительно играют критическую роль в их функциональных и защитных свойствах. Вот основные аспекты, которые стоит учитывать:

а) Макропористость (структурная, прерывистая): характерна для толстых оксидных слоев (например, анодных оксидных покрытий на алюминии). Может снижать механическую прочность, но улучшает адгезию покрытий или пропитывающих составов.

б) Микропористость (постоянная, мелкодисперсная): влияет на коррозионную стойкость: высокая плотность микропор может ускорять проникновение агрессивных сред. Важна для функциональных применений (например, катализ, сорбция).

Для конкретных применений (авиация, медицина, микроэлектроника) баланс между пористостью, толщиной и механическими свойствами подбирается индивидуально.

На микропористость оказывает влияние шероховатость поверхности образца и чистота поверхности. Чем больше последнее, тем ниже пористость и, следовательно, тем выше микротвердость оксидных слоев.

Высокая шероховатость создаёт больше дефектов и неровностей, которые могут служить центрами образования пор при формировании оксидного слоя (например, при анодировании или термическом оксидировании).

Низкая шероховатость (гладкая поверхность) способствует более равномерному росту оксидного слоя, уменьшая количество пор и дефектов.

Загрязнения (органические остатки, пыль, оксидные плёнки) нарушают однородность оксидного слоя, увеличивая пористость.

Тщательная очистка (химическая, механическая, ультразвуковая) улучшает адгезию и плотность оксида, снижая микропористость.

Пористость снижает механическую прочность и твёрдость оксидного слоя, так как поры выступают концентраторами напряжений.

Плотные оксидные слои (с низкой пористостью) обладают более высокой микротвёрдостью из-за отсутствия дефектов и однородной структуры.

Для достижения высокой микротвёрдости оксидных слоёв необходимо:

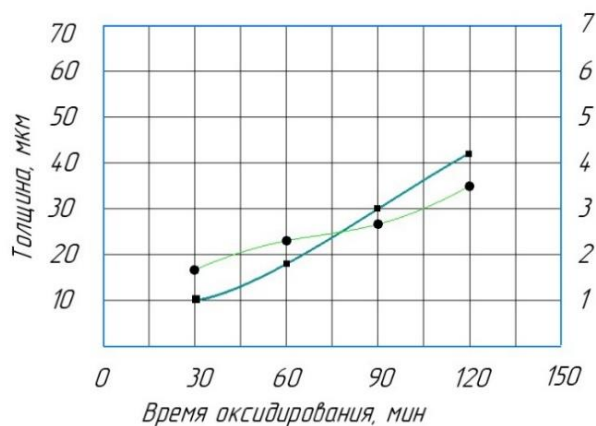
- а. Минимизировать шероховатость поверхности (например, полировкой).
- б. Обеспечить высокую чистоту (обезжиривание, травление).
- с. Оптимизировать параметры оксидирования (температуру, время, состав электролита для анодирования).

Макропористость чаще всего связана с несовершенством структуры материала или нарушением технологии окисления. Для её минимизации важно оптимизировать состав сплава и режимы термообработки/окисления.

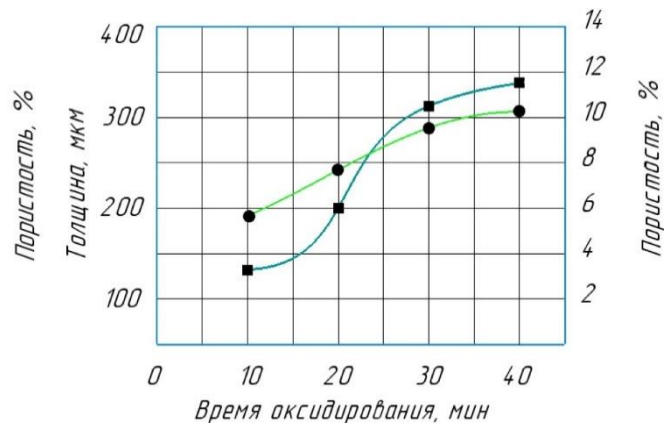
В проводимых экспериментах по получению оксидных слоев методом МДО и анодирования в качестве электролитов использовали сернокислый и силикатно-щелочной.

Эксперименты были направлены на установление влияния разных значений базовых характеристик МДО. Исследования проводили на алюминии АД1.

На рисунке 3.6 представлены кривые зависимости толщины и пористости от плотности тока. После оксидирования измеряли толщину и пористость покрытий.



а)

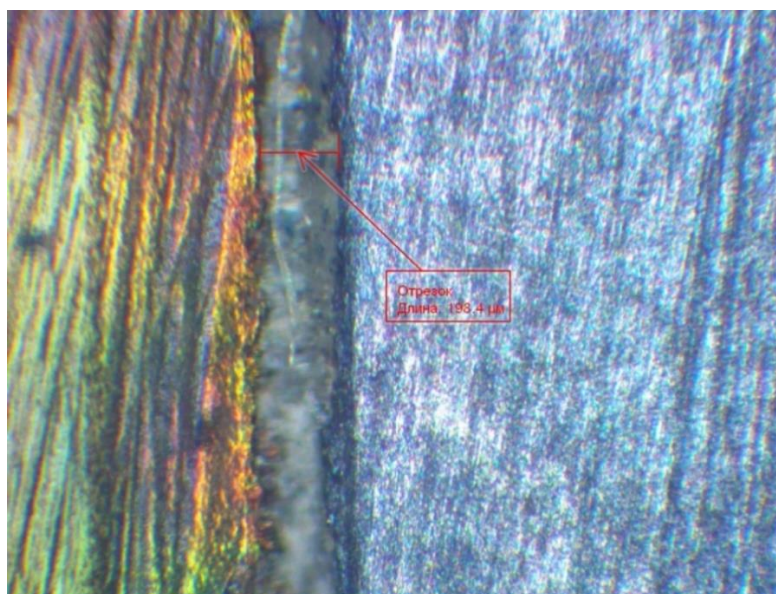


б)

Рисунок 3.6 – Зависимости толщины и пористости от параметров оксидирования различных электролитах ●—●—●— — толщина, ■—■—■— — пористость

а) сернокислый б) силикатно-щелочной

В случае изменения толщины слоя с течением времени эта зависимость экспоненциальна. По мере увеличения толщины оксидного слоя скорость роста толщины покрытия постепенно уменьшается. В то же время пористость также со временем увеличивается. Увеличение пористости покрытия связано с тем, что с увеличением толщины покрытия увеличивается энергия, необходимая для разрушения оксидного слоя, в сочетании с тенденцией к увеличению толщины оксидных слоев при разрыве, напряжение увеличивается.



×100

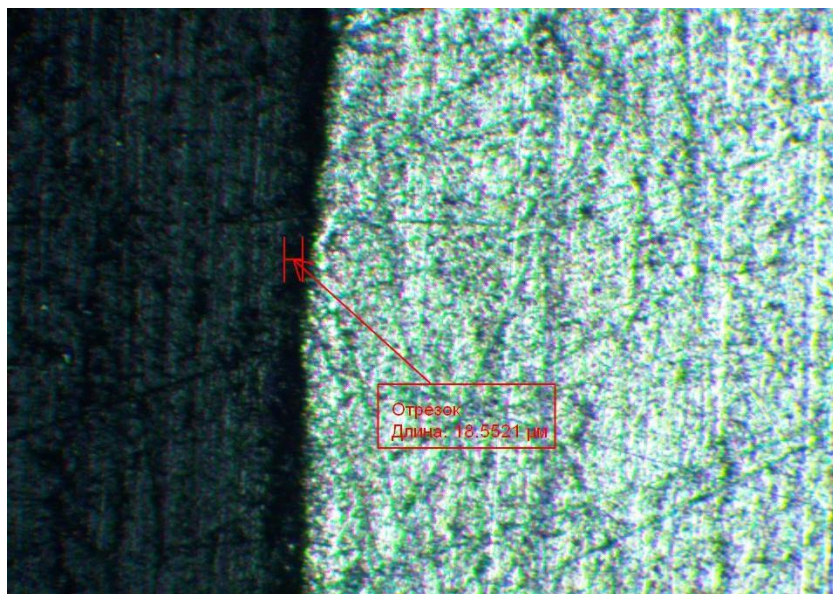
а)



×100

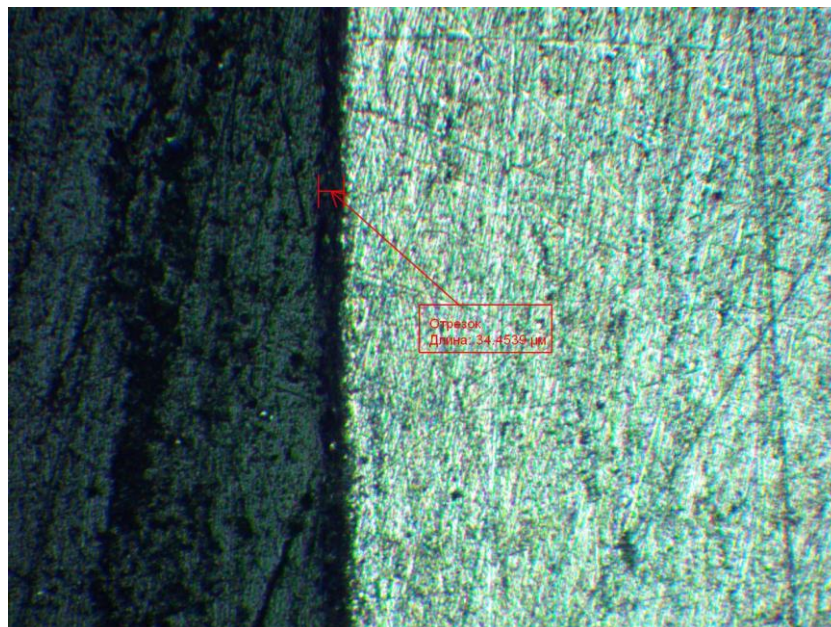
б)

Рисунок 3.7 – Толщина оксидного слоя, полученного в силикатно – щелочном электролите при различном времени обработки: а – время 10 минут, б – время 40 минут



×200

а)



×200

б)

Рисунок 3.8 – Толщина оксидного слоя, полученного в электролите на основе H_2SO_4 при различном времени обработки: а – время 30 минут, б – время 120 минут

На рисунке 3.7 представлены образцы после обычного анодирования. Как видно из графика 3.1, при обычном анодировании необходимо в разы больше времени для образования оксидного слоя.

Использование МДО для получения оксидной пленки в разы лучше стандартного анодирования. В ходе микродуговой обработки можно получить очень толстые покрытия с лучшими коррозионными свойствами.

Микродуговое оксидирование (МДО) действительно превосходит стандартное анодирование по ряду параметров, особенно для получения толстых и высококачественных оксидных покрытий

Преимущество мдо перед обычным аннодированием:

1. Толщина покрытия – МДО позволяет получать слои в десятки и даже сотни микрон (до 200–300 мкм), тогда как традиционное анодирование обычно ограничено 10–25 мкм.

2. Коррозионная стойкость – Покрытия, полученные методом МДО, обладают высокой плотностью и низкой пористостью, что значительно улучшает защиту от коррозии.

3. Механическая прочность – Оксидные слои, сформированные в режиме микродугового разряда, отличаются высокой твёрдостью (до 2000 HV и более).

4. Термостойкость – Покрытия МДО устойчивы к высоким температурам и термическим циклам.

5. Адгезия – Оксидная плёнка интегрирована в металлическую подложку, что обеспечивает отличное сцепление с основным материалом.

6. Диэлектрические свойства – МДО-покрытия могут использоваться как электроизоляционные слои.

4.2. Определение коррозионной стойкости полученного покрытия

Алюминий и его сплавы в естественных условиях покрыто активной пленкой толщиной порядка от 4 до 5 микрон. Эта пленка сообщает металлу некоторую пассивность, однако в следствии малой толщины высокой пористости она не в состоянии обеспечить надежную защиту основы от внешних неблагоприятных воздействий. Этот недостаток может быть в той или иной мере устранен созданием на поверхности алюминия искусственных активных пленок, нанесенный при помощи метода МДО.

В данной работе проведены экспериментальные исследования влияния природы электролита на коррозионную стойкость защитных покрытий (силикатно-щелочной и сернокислый электролит).

Испытание коррозионной стойкости проводили в водном растворе: гидроксида натрия (NaOH) концентрацией 4...5 г/л.

Были созданы искусственные, лабораторные условия, чтобы провести испытания на коррозионную стойкость. Испытания состояли из эксперимента и его оценки. Эксперимент длился 100 часов. В емкость с коррозионной средой

были помещены образцы. Далее выдерживались в течении указанного времени, а после чего промывались водой. Следующим шагом была сушка образцов и прохождение стадии оценки результатов коррозионных испытаний.

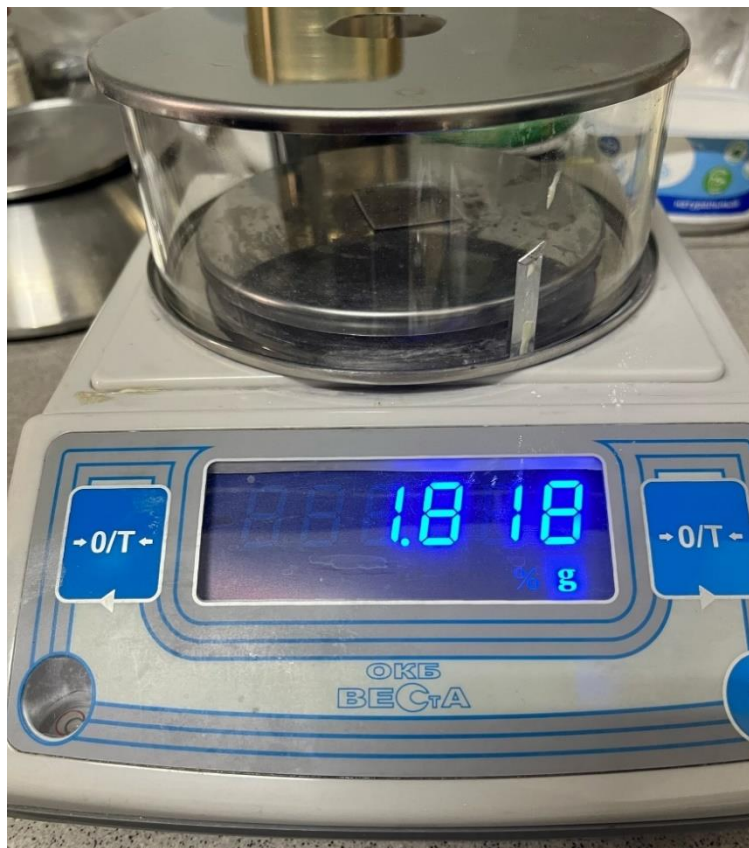


Рисунок 3.9 – Весы VM510Д с испытуемым образцом

На рисунке 3.9 представлены испытуемые образцы. Эксперимент продолжался длительное время, заранее заготовленные детали помещались. Данные пластинки алюминия АД1 помещались в водный раствор гидроксида натрия и оставлялись на длительное время. Согласно эксперименту, каждые несколько часов образцы доставались, просушивались и взвешивались для определения потери массы.

Согласно указанной в работе [31] методике, проводились испытания на коррозионную стойкость, предварительно измерив массу образцов до и после испытаний, определив тем самым коррозионные потери. В таблице 3.3 приведены значения скорости коррозии для различных образцов, а именно: МДО, анодирование и без покрытия.

Таблица 3.3 – Скорость коррозии образцов в различных средах

Вид испытываемого раствора	Масса до испытаний, г	Потеря массы после испытаний, г				Масса после испытаний, г	Скорость коррозии К	Потеря, %
		25 часов	50 часов	75 часов	100 часов			
Без покрытия	1,818	0,284	0,566	0,851	1,134	0,684	12,6	66,0
Анодирование	1,995	0,157	0,403	0,512	0,838	1,157	9,3	44,0
МДО	2,013	0,083	0,255	0,383	0,510	1,503	5,6	25,5

Как видно из таблицы 3.3, процент потери массы в ходе коррозии образцов подвергнутых МДО составляет 25,5 процентов, в то время как при анодировании составляет 44 процента, а без покрытия потеря массы от изначальной составляет 66 процентов. Это указывает на то, что использование оксидных покрытий, в качестве защиты металла основы от неблагоприятных влияний окружающей среды, является весьма эффективным и перспективным.

Для наглядности, потери массы представим в виде графика. На нем хорошо видно, что при МДО происходит почти в 2,5 раза меньшая потеря массы при воздействии коррозии нежели без покрытия. Данный факт обусловлен тем что защитный оксидный слой имеет большие значения толщины и плохо поддается коррозии.

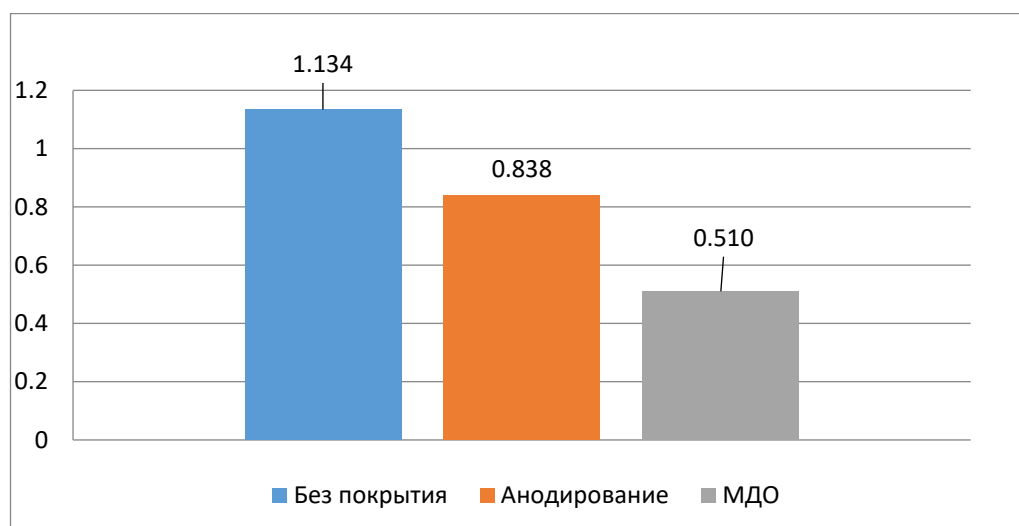


График 3.1 – Общая потеря массы после испытания на коррозионную стойкость

4.3. Определение диэлектрических свойств полученного покрытия

В работе эксперимент проводился на основе двух электролитов, значение пробивного напряжения получали с момента получения электрического разряда и результат записывался в таблицу 3.4.

Таблица 3.4 – Значения пробивного напряжения и электрической прочности образцов 1 и 2 группы

Характеристика	Электролит силикатно-щелочной				Электролит сернокислотный			
	1 группа				2 группа			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Пробивное напряжение $U_{пр}$, В	500	850	1250	1600	300	550	800	1000
Электрическая прочность E , кВ/мм	2,52	4,29	6,31	8,08	8,82	16,17	23,53	29,41

Экспериментально установлено, что $U_{пр}$ для образцов 1 группы составляет от 500 до 1600 В, в зависимости от толщины и пористости покрытия, а для образцов 2 группы – от 300 до 1000 В. Большие значения $U_{пр}$ образцов группы 2 обусловлены фазовым составом формируемых покрытий.

Это объясняется тем, что оксидный слой образцов группы 1 имеет большую толщину 198мкм, и при данном соотношении компонентов в электролите (см. таблицу 2.1 состоит из оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), который имеет высокие диэлектрические свойства (его пробивное напряжение ~ 2000 В). При содержании силиката натрия более 10...15 г/л формируется оксидный слой, содержащий преимущественно оксид кремния (SiO_2) и стеклофазы, а также комплексные

соединения – силикаты алюминия (муллиты), которые имеют меньшие значения диэлектрических свойств по сравнению с оксидом алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и ухудшают их. Оксидный слой образцов группы 2 имеет существенно меньшую толщину 20...35 мкм и соответственно имеет меньшие значения диэлектрических свойств по сравнению с покрытиями группы 1.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что диэлектрические свойства оксидных слоев зависят от пористости и толщины, которые в свою очередь зависят от параметров МДО, а так же состава электролита. Установлено, что большими значениями диэлектрических свойств обладают композиционные материалы группы 2, что обуславливается их значительной толщиной и образованием корунда в оксидном слое.

Заключение

В рамках научного исследования был изучен перспективный метод формирования защитных покрытий – микродуговое оксидирование (МДО). Эта технология отличается высокой эффективностью, поскольку обеспечивает формирование слоёв с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Микродуговое оксидирование (МДО) представляет собой перспективный электрохимический метод формирования защитных покрытий на металлических поверхностях, обладающий значительными преимуществами по сравнению с традиционными технологиями. В ходе проведённого исследования был выполнен комплексный анализ данного метода, включающий изучение влияния различных параметров процесса на формируемые характеристики покрытий. Особое внимание уделялось сравнительному анализу двух типов электролитов - сернокислого и силикатно-щелочного, что позволило выявить принципиальные различия в механизмах формирования оксидных слоёв и их конечных свойствах. Полученные результаты демонстрируют, что МДО обеспечивает создание покрытий с уникальным сочетанием физико-механических и эксплуатационных характеристик, что открывает широкие перспективы для промышленного применения данной технологии.

Экспериментальные исследования позволили установить чёткую зависимость между временем обработки и основными характеристиками формируемых покрытий. Увеличение продолжительности процесса микродугового оксидирования приводит к существенному изменению морфологии и структуры оксидного слоя. В частности, при использовании силикатно-щелочного электролита было зафиксировано увеличение толщины покрытия с 50 мкм до 340 мкм при продолжительности обработки 40 минут, что свидетельствует о высокой скорости роста оксидного слоя в данных условиях.

Параллельно с этим наблюдалось увеличение пористости покрытия с 4% до 10%, что является закономерным следствием особенностей процесса микродугового оксидирования. Сравнительный анализ с сернокислым электролитом показал существенное преимущество силикатно-щелочной системы: полученные покрытия характеризовались в 5 раз большей толщиной, в 2 раза меньшей пористостью и формировались в 3 раза быстрее, что делает данный электролит предпочтительным для промышленного применения.

Одним из ключевых аспектов исследования являлась оценка коррозионной стойкости полученных покрытий. Проведённые испытания продемонстрировали значительное преимущество МДО-покрытий перед традиционными методами защиты. Композиционные материалы на основе алюминиевого сплава АД1 с МДО-покрытием показали трёхкратное увеличение коррозионной стойкости по сравнению с базовыми образцами. При этом анодированные образцы, несмотря на свою распространённость в промышленности, обеспечивали лишь 1,5-кратное улучшение защитных свойств, что связано с наличием сквозной пористости в таких покрытиях. Полученные результаты убедительно доказывают, что микродуговое оксидирование представляет собой более эффективный и энергетически выгодный метод создания защитных покрытий на алюминиевых сплавах, особенно для эксплуатации в агрессивных средах, характерных для нефтегазовой отрасли и трубопроводного транспорта.

Особый интерес представляют исследования диэлектрических свойств полученных покрытий. Установлено, что оксидные слои, сформированные в силикатно-щелочном электролите, обладают пробивным напряжением в диапазоне 500-1600 В и электрической прочностью 2,5-8,0 кВ/мм, что свидетельствует об их высоких изоляционных характеристиках. Примечательно, что при сравнении с покрытиями, полученными в сернокислом электролите, наблюдаются существенные различия в свойствах: первые превосходят по пробивному напряжению в 1,5 раза, однако уступают по показателю электрической прочности в 3 раза. Эти данные имеют важное значение для потенциального применения МДО-покрытий в электротехнической

промышленности, где требуются материалы с определёнными диэлектрическими характеристиками.

Проведённые исследования позволяют сделать ряд значимых выводов, имеющих как научное, так и практическое значение. Во-первых, установлено, что силикатно-щелочной электролит обеспечивает наиболее оптимальные условия для формирования защитных покрытий методом МДО, сочетая высокую скорость процесса с отличными конечными характеристиками получаемых слоёв. Во-вторых, доказана высокая эффективность МДО-покрытий в плане коррозионной защиты, что делает их перспективными для применения в различных отраслях промышленности, работающих в агрессивных средах. В-третьих, выявленные диэлектрические свойства открывают возможности для использования данной технологии в электротехническом производстве. Важно отметить, что правильный подбор режимов микродугового оксидирования позволяет получать покрытия с заданными свойствами, что обеспечивает широкие возможности для адаптации технологии под конкретные производственные задачи. Дальнейшие исследования в этом направлении могут быть связаны с оптимизацией состава электролитов и разработкой промышленных технологий нанесения МДО-покрытий на изделия сложной конфигурации.

Список используемой литературы

1. **Францевич, И.Н. Анодные окисные покрытия на легких сплавах** [Текст]: учеб. – метод, пособие / И.Н. Францевич, В.А. Лавренко Киев.: Наук. Думка, 1977. – 259 с.: ил.;
2. **Аверьянов, Е.Е. Справочник по анодированию** [Текст]: Справочник специалиста / Аверьянов Е.Е. М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
3. **Вайнер, Я.В. Технология электрохимических покрытий** [Текст]: [Учебник для учащихся техникумов] / Я. В. Вайнер, М. А. Дасоян. – Москва; Ленинград: Машгиз. [Ленингр. отд-ние], 1962. – 468 с.: ил.;
4. **Тепловой пробой диэлектрических анодных пленок** [Текст]: Учебное пособие/Костров Д.В., Мирзоев, Р.А. Электрохимия. 1987. Т. 23. 5. С.595 – 605.
5. **Покрытие для защиты магния и его сплавов от коррозии и способ его получения** [Электронный ресурс]: пат. 2757642 Рос. Федерация: МПК C25D 11/30/ Герасимов М.В., Жуликов В.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).2021103730; заявл. 15.02.2021; опубл. 19.10.2021, Бюл. 29 – 3 с. [сайт]: URL: <https://www1.fips.ru/> (дата обращения: 17.04.2022).
6. **Способ нанесения покрытий на твердые сплавы** [Электронный ресурс]: пат. 2615941 Рос. Федерация: МПК C23C 28/00/ Аникин В.Н., Аникин Г.В., Блинков И.В., [и др]; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».; заявл. 21.12.2015; опубл. 11.04.2017, Бюл. 11 – 5 с. [сайт]: URL: <https://www1.fips.ru/> (дата обращения: 17.04.2022).
7. **Получение беспористого покрытия** [Электронный ресурс]: пат. 2713763 Рос. Федерация: МПК C25D 11/02, C25D 15/00/ Марков М.А., Красиков А.В., [и др]; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное

предприятие «Центральный научно–исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»). – 2019120716; заявл. 01.07.2019; опубл. 07.02.2020, Бюл. 4 – 4 с. [сайт]: URL: <https://www1.fips.ru/> (дата обращения: 17.04.2022).

8. Получение покрытия для эксплуатации с при высоких температурных средах [Электронный ресурс]: пат. 2757642 Рос. Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно–исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»). – 2018100983; заявл. 10.01.2018; опубл. 22.01.2019, Бюл. 3 – 2 с. [сайт]: URL: <https://www1.fips.ru/> (дата обращения: 17.04.2022).

9. Способ нанесения высокотемпературного покрытия [Электронный ресурс]: пат. 2679857 Рос. Федерация: МПК C23C 28/04, C23C 14/16, C23C 14/22, B23B 27/14/ Кужненко А.А., Пьянов А.И., Монастырский В.З. заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ВПТ–НН». – 2018102158; заявл. 19.01.2018; опубл. 13.02.2019, Бюл. 5 – 4 с. [сайт]: URL: <https://www1.fips.ru/> (дата обращения: 17.04.2022).

10. Артемова, С.Ю. Формирование микроплазменными методами защитных оксидных покрытий из водных электролитов различного химического состава и степени дисперсности [Текст]: автореферат дис. кандидата технических наук / 05.17.14 / Моск. ин–т стали и сплавов. – Москва, 1996. – 22 с.

11. Холодов, Ю. А. Микродуговое оксидирование. Наука и человечество [Текст]: Международный ежегодник/ М.: Знание, 1981, с. 341 – 342.

12. Хрисанфова, О.А. Влияние ионного состава электролита и режима оксидирования на фазовый и элементный состав покрытий, полученных на

металлах [Текст]: ДВО АН СССР. Ин-т химии / Гордиенко П. С., – Владивосток. 1989. 70 с. Рук. деп. в ВИНТИ 6.05.89. 2986–889.

13. Ханина, Е.Я. Физика окисных пленок [Текст]: / Одынец Л.Л., Петрозаводск: Изд-во ПГУ, 1979. Ч.І – 80 с. 1981. Ч.ІІ – 74 с.

14. Снежко, Л.А. Получение анодных покрытий в условиях искрового разряда и механизм их образования [Текст]: Автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук. /Снежко, Л.А. – Днепропетровск, 1982. – 16 с.

15. Томашев, Н.Д. Анодная защита металлов [Текст]:/ Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова; Акад. наук СССР. Ин-т физ. химии. – Москва: Наука, 1965. – 208 с.: черт.;

16. Тимошенко, А.В. Исследование свойств оксидных покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах методом микродугового оксидирования [Текст]: Материалы республ. научн. –техн. конф. / А.В. Тимошенко, Б.К. Опара, Анод–88: – Казань, 1988. – С. 43–45.

17. Баковец, В.В. Оксидные покрытия, полученные микродуговой обработкой титанового сплава в кислых электролитах [Текст]: Диссертация кандидата химических наук /Баковец, В.В. Неорганические материалы. 1987. Т. 23, 7. – С.1226 – 1228.

18. Чернышев, Б.Н. Формирование износостойких покрытий на титане [Текст]: Гордиенко П.С., Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Коньшин В.В., Вострикова Н.Г., Электронная обработка материалов. – 1990. – 5 (155). – С.

19. Казанцев, И.А. Перспективы применения технологии микродугового оксидирования для деталей автомобиле и тракторостроения [Текст]: учеб. – метод, пособие /Кривенков А.О., Косолапов А.И., Труды Всероссийской научно–технической конференции «Наука. Промышленность. Оборона». – Новосибирск, 2005. – С.

20. Казанцев, И.А. Влияние параметров микродугового оксидирования на фазовый состав и свойства покрытий алюминия [Текст]: учеб. – метод,

пособие/И.А. Казанцев, О.Е. Чуфистов, Н.В. Голованова, А.А. Уткин, В.В. Симцов4–е собрания металловедов России: Сб. материалов. – Пенза. – 1998. – ч. 1. – С. 105–107.

21. **Кривенков, А.О. Влияние параметров микродугового оксидирования на свойства многофункциональных композиционных материалов на основе титановых и циркониевых сплавов** [Текст]: учеб. – метод, пособие/ V Всеросс. научн. – техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука XXI века». – Красноярск, 2004. – С. 309 – 310 с.

22. **Казанцев, И.А. Влияние состава алюминиевого сплава на характеристики покрытий, формируемых микродуговым оксидированием** [Текст]: учеб. –метод,пособие/Скачков В.С.,Чуфистов О.Е. Сб. статей Всероссийской научн.–практ. Конф»Инновации в машиностроении–2002». Пенза. – 2002. –С.85–88.

23. **Томашов, Н.Д. Получение и свойства толстослойных анодных окисных пленок на алюминии и его сплавах** [Текст]: учеб. – метод, пособие / Н.Д. Томашов, М.Н. Тюкина, Ф.П. Заливалов, Н.Н. Игнатов// М.: ВИНТИ, 1959. – 252 с.

24. **Горелик, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ** [Текст]: учеб. – метод, пособие / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, Практическое руководство. – М.: Металлургия, 1970. – 234 с.

25. **Гуляев, А.П. Металловедение** [Текст]: учеб. – метод, пособие / М.: Металлургия, 1978. – 648 с.

26. **Иванкин, Ю.Н. Статистические законы случайных величин в технологии машиностроения** [Текст]: учеб. пособие/ Иванкин Ю.Н. Петров Э. Н., Пермь, 1982. – 127 с.

27. **Мирзоев, Р.А.** [Текст]: Электрохимия. 1987. Т. 23. 5. С. 676 – 679.

28. Ваграмян, Т. А. Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий [Текст]: учеб. – метод, пособие /Цупак Т.Е., Новиков В.Т., Начинов Г.Н., под ред. Т.Е. Цупак. М.: Химия, 1980. С. 178.

29. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [Текст]: учеб. – метод, пособие /М.: Физматгиз, 1961. – 235 с.

30. Порай–Кошиц, М.А. Основы структурного анализа химических соединений [Текст]: учеб. – метод, пособие / М.:Высшая школа,1989. – 344 с.

31. Ваграмян, Т. А. Лабораторный практикум по технологии электрохимических покрытий [Текст]: учеб. – метод, пособие /Цупак Т.Е., Новиков В.Т., Начинов Г.Н., под ред. Т.Е. Цупак. М.: Химия, 1980. С. 178.

32. Баранова, Л.В. Металлографическое травление металлов и сплавов [Текст]: учеб. – метод, пособие /Справ. изд. Демина Э.Л. М.: Металлургия, 1986. 256 с.

33. Чуфистов, О.Е. Разработка технологии микродугового оксидирования изделий из алюминиевых сплавов на основе исследования структуры и свойств получаемых покрытий [Текст]: Дисс. канд. техн. наук. /Пенза, 1999.–162 с.

34. Получение композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов различного функционального назначения микродуговым оксидированием [Текст]: Дисс. канд. техн. наук. /Изд. Симцов, В.В.– Пенза, 2001. – 187 с.

35. Чуфистов, О.Е. Разработка технологии микродугового оксидирования изделий из алюминиевых сплавов на основе исследования структуры и свойств получаемых покрытий [Текст]: дис. канд. техн. наук: 05.02.01: утв. 06.07.99 / О.Е. Чуфистов. – Пенза, 1999. – 162 с.

36. Симцов, В.В. Получение композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов различного функционального назначения

микродуговым оксидированием : дис. канд. техн. наук [Текст]: дис. канд. техн. наук: 05.02.01: утв. 10.12.01 / В.В. Симцов. – Пенза, 2001. – 187 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ



Министерство образования и науки РФ

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»

Кафедра « Сварочное, литейное производство и материаловедение »

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ АД1, ПОЛУЧЕННЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ»

Выполнил: ст. гр. 23МТм1 Журавлев Н.А.

Руководитель: к.т.н., доцент Кривенков А.О.

Пенза, 2025 г.

Целью данной работы является изучение влияния параметров микродугового оксидирования на толщину, пористость, диэлектрические свойства и коррозионную стойкость композиционных материалов на основе алюминия.

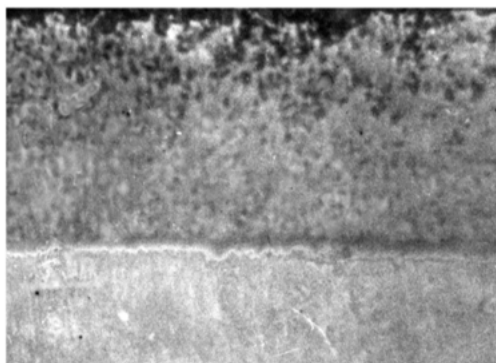
Задачами являются:

- изучить механизм образования оксидного слоя на алюминии в процессе МДО;
- рассмотреть основные технологические схемы МДО;
- исследовать толщину и пористость получаемого оксидного слоя;
- провести испытания покрытий на коррозионную стойкость;
- провести испытания на диэлектрические свойства.

Объектом исследования являются КМ на основе алюминиевого сплава АД1, полученные МДО, а **предметом исследования** – свойства покрытий, полученных на экспериментальных образцах.

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «С.П.И.М.»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТд1

СТРУКТУРА МДО-ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ



← 4 - наружный слой

← 3 - основной рабочий слой

← 2 - переходный слой

← 1 - материал подложки

Микрофотография оксидного покрытия (поперечный срез), сформированного
МДО на сплаве АД1 в силикатно-щелочном электролите

1-материал подложки; 2-переходный слой; 3-основной рабочий слой;
4-наружный (технологический) слой

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «С.П.и.М.»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТул

Химический состав сплава АД1, % (ГОСТ 4784-97)

Fe	Si	Mn	Ti	Al	Cu	Mg	Zn	Примесей
До 0.3	До 0.3	До 0.025	До 0.15	Min 99.3	До 0.05	До 0.05	До 0.1	До 0.05

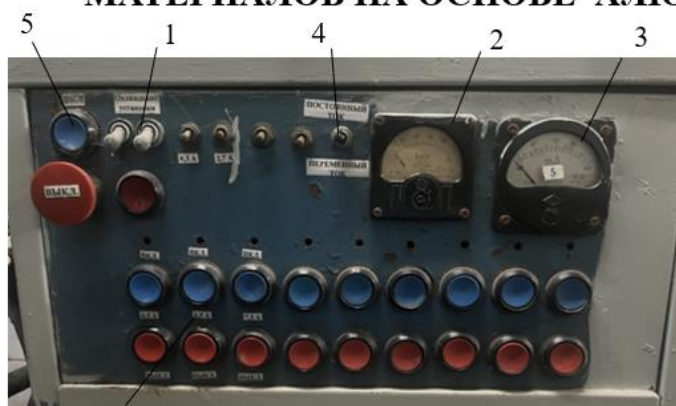
Механические свойства сплава АД1 (ГОСТ 4784-97)

Сортамент	Предел прочности при растяжении σ_B , МПа	Относительное удлинение при разрыве δ , %
Трубы, ГОСТ 18482-79	60	20
Прутки, ГОСТ 21488-97	60	25
Лента, ГОСТ 13726-97	135-145	3-5
Профили, ГОСТ 8617-81	59	20

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «С.П.И.М.»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТМ

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ МДО КОМПОЗИЦИОННЫХ ОКСИДОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД1

5



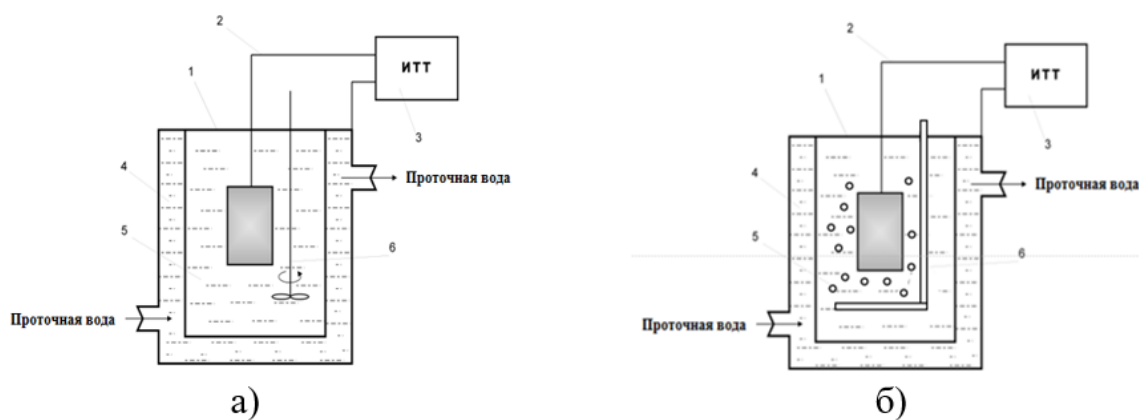
6
Установка для микродугового оксидирования
металлов и сплавов

1 – переключатели системы охлаждения,
2 – вольтметр, 3 – амперметр, 4 - переключатель
режима МДО переменный/постоянный ток, 5 –
кнопка пуска и остановки процесса
оксидирования, 6 – переключатель тока
оксидирования.



Электролитическая ванна с
водяным охлаждением для эксперимента

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «СЛПМ»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТМ



Схемы перемешивания и охлаждения электролита

1 – ванна; 2 – токопроводящая шина; 3 – источник тока; 4 – система охлаждения; 5 – электролит; 6 – система перемешивания.

а – перемешивание механической мешалкой; б – перемешивание сжатым воздухом.

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «СПиМ»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23Мгм

**ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
АЛЮМИНИЯ АД1 МИКРОДУГОВЫМ
ОКСИДИРОВАНИЕМ**

Электролиты для получения покрытий

Электролит	Концентрация компонентов электролита, г/л		
	Na_2SiO_3	NaOH	H_2SO_4
Силикатно-щелочной	3-5	4-5	-
Сернокислый	-	-	4-5

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «СЛПМ»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТМ

РЕЖИМЫ ОКСИДИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ АД1

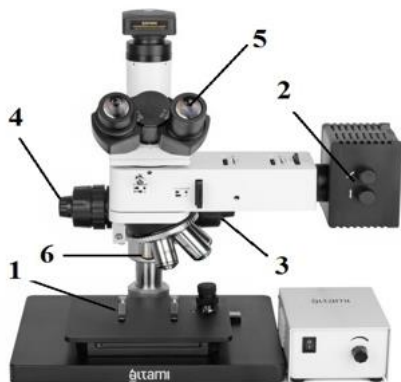
Режимы оксидирования образцов в электролитах

№ варианта обработки № образца		1	2	3	4
Na ₂ SiO ₃ NaOH	j, А/дм ² ± 1	15	15	15	15
	T, °C ± 5	20	20	20	20
	τ, мин	10	20	30	40
H ₂ SO ₄	j, А/дм ² ± 1	5	5	5	5
	T, °C ± 5	20	20	20	20
	τ, мин	30	60	90	120

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «СЛПМ»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТМ1

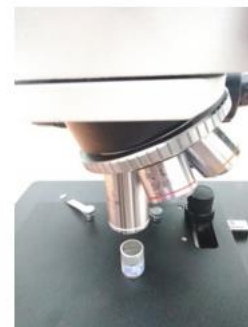
МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ АД1, ПОЛУЧЕННЫХ МДО

9



Металлографический микроскоп
АЛТАМИ МЕТ 6С

- 1 - предметный столик; 2 - винты
для перемещения предметного
столика; 3 - макровинт;
4 - микровинт; 5 – окуляр;
6 – объектив.

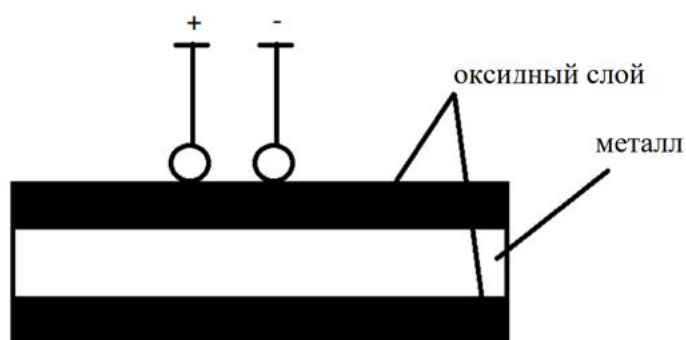


Исследование микрошлифов экспериментальных
образцов КМ, полученных оксидированием

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «СЛПМ»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТМ

СХЕМА И УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

10



Установка предназначена для генерирования напряжения постоянного и переменного тока синусоидальной формы частотой 50 Гц



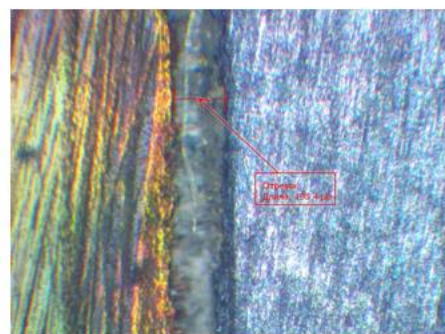
Пробойная установка УПУ-1М

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «С.П.и.М.»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТд1

ТОЛЩИНА И ПОРИСТОСТЬ ПОКРЫТИЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ АД1

11

Установлено, что толщина покрытий, полученных в силикатно-щелочном электролите в зависимости от режимов МДО составляет 190-200 мкм, пористость покрытия – 4...5 % ($\tau=10$ мин)



x100

Установлено, что толщина покрытий, полученных в силикатно-щелочном электролите в зависимости от режимов МДО составляет 335-345 мкм, пористость покрытия – 10...12 % ($\tau=40$ мин)



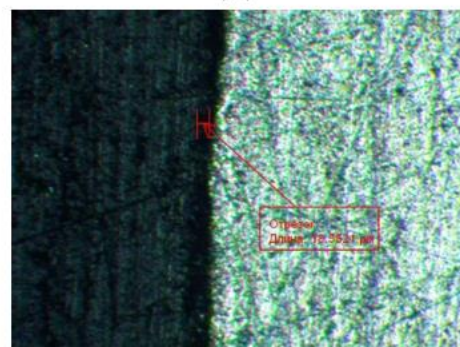
x100

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «С.П.и.М.»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МГыл

ТОЛЩИНА И ПОРИСТОСТЬ ПОКРЫТИЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ АД1

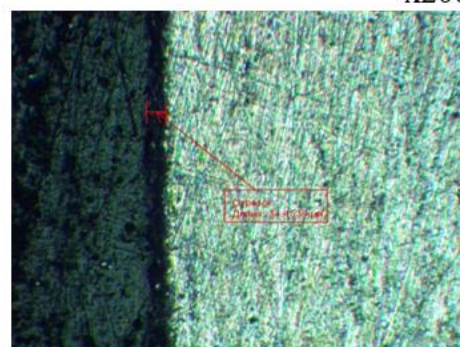
12

Установлено, что толщина покрытий, полученных в силикатно-щелочном электролите в зависимости от режимов МДО составляет 15-20 мкм, пористость покрытия – 1...2 % ($\tau=30$ мин)



x200

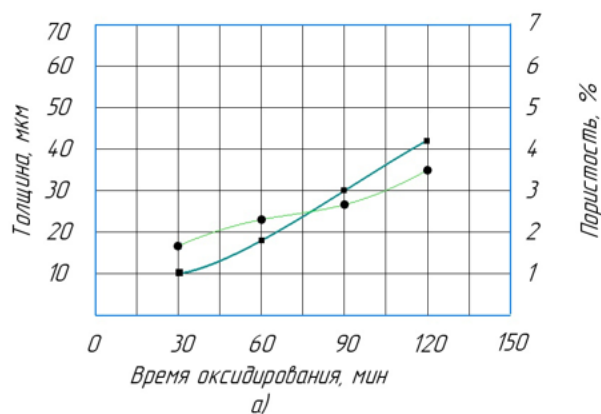
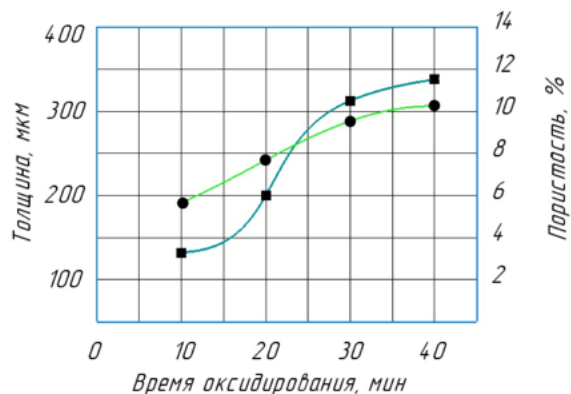
Установлено, что толщина покрытий, полученных в силикатно-щелочном электролите в зависимости от режимов МДО составляет 30-35 мкм, пористость покрытия – 3...4 % ($\tau=120$ мин)



x200

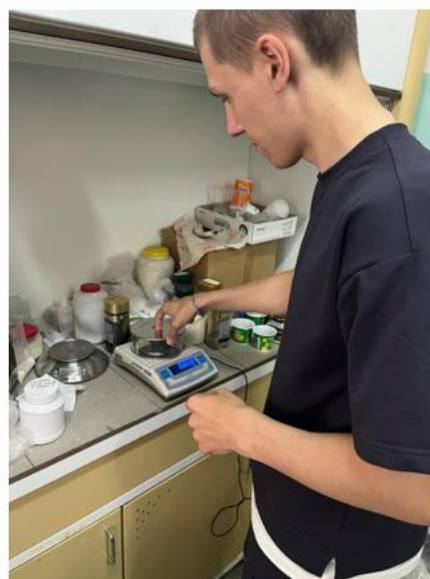
Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «С.П.И.М.»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТыд

ЗАВИСИМОСТИ ТОЛЩИНЫ И ПОРИСТОСТИ ОКСИДНОГО СЛОЯ ОТ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДИРОВАНИЯ



Зависимость толщины и пористости от параметров оксидирования различных электролитах — толщина, — пористость
а) сернокислый б) силикатно-щелочной

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «С.П.И.М.»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТэл

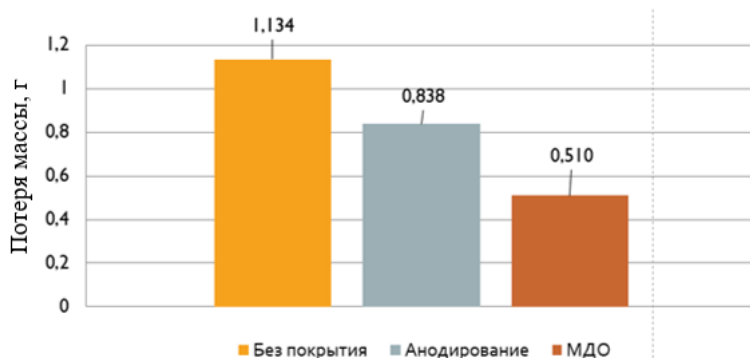


Взвешивание экспериментальных образцов КМ
на измерительных весах BM510D

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «СЛПМ»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТМ1

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ АД1

№ образца	Масса до испытаний, г	Потеря массы после испытаний, г				Масса после испытаний, г	Скорость коррозии $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	Потеря, %
		25 часов	50 часов	75 часов	100 часов			
Без покрытия	1,818	0,284	0,566	0,851	1,134	0,684	12,6	66,0
Анодирование	1,995	0,157	0,403	0,512	0,838	1,157	9,3	44,0
МДО	2,013	0,083	0,255	0,383	0,510	1,503	5,6	25,5



Общая потеря массы образцов после испытания на коррозионную стойкость.

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «СПиМ»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТм1

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ АД1

16



Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «СЛТиМ»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТч1

17

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА АД1

Характеристика	Электролит <u>силикатно-щелочной</u>				Электролит сернокислотный			
	1 группа				2 группа			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Пробивное напряжение $U_{пр}$, <u>В</u>	500	850	1250	1600	300	550	800	1000
Электрическая прочность E , <u>кВ/мм</u>	2,52	4,29	6,31	8,08	8,82	16,17	23,53	29,41

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «С.П.Т.и.М.» гр. 23МТэл
Руководитель	Кривенков А.О.	

В результате выполнения работы изучен механизм образования оксидного слоя на алюминии в процессе МДО, рассмотрены основные технологические схемы МДО, исследована толщина и пористость получаемого оксидного слоя, проведены испытания покрытий на коррозионную стойкость, а так же на диэлектрические свойства (пробивное напряжение и электрическая прочность).

Выявлено, что коррозионная стойкость композиционных материалов, сформированных в силикатно-щелочном электролите, возросла примерно в 2,2 раз по сравнению с образцами без покрытий и в 1,3 раза по сравнению с образцами в сернокислом электролите.

Проведены исследования диэлектрических свойств (пробивного напряжения, электрической прочности). Установлено, что большими значениями диэлектрических свойств обладают оксидные покрытия, сформированные в силикатно-щелочном электролите. Данные образцы в зависимости от параметров МДО имеют значения пробивного напряжения от 500 до 1600 В, а электрическую прочность – от 2,5 до 8,0 кВ/мм.

Проведенные исследования подтвердили эффективность применения МДО для повышения коррозионной стойкости изделий, а так же улучшения диэлектрических свойств из алюминия и его сплавов.

Таким образом, **цель магистерской диссертации достигнута, все поставленные задачи выполнены в полном объеме.**

Разработал	Журавлев Н.А.	Каф. «СПиМ»
Руководитель	Кривенков А.О.	гр. 23МТэл

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!