

УДК 539.216.2: 537.52

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.290920.53.669

КІНЕТИКА РОСТУ, ФАЗОВО-СТРУКТУРНИЙ СТАН ТА ТВЕРДІСТЬ МІКРОДУГОВИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА ЛИВАРНИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВАХ АЛ2, АЛ9, АЛ25

СУББОТИНА В. В.¹, канд. техн. наук, доц.,БІЛОЗЕРОВ В. В.², канд. техн. наук, доц.,СОБОЛЬ О. В.^{3*}, докт. ф.-м. наук, проф.

¹ Кафедра матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, 61002, Харків, Україна, тел. +38 (067) 933-20-68, e-mail: subbotina.valeri@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-3882-0368

² Кафедра матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, 61002, Харків, Україна, тел. +38 (067) 575-29-14, e-mail: belozarov.valerii@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-7623-3658

^{3*} Кафедра матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, 61002, Харків, Україна, тел. +38 (099) 772-18-07, e-mail: sool@kpi.kharkov.ua, ORCID ID: 0000-0002-4497-4419

Анотація. Мета дослідження – вивчення впливу умов електролізу при мікродуговому оксидуванні в лужно-силікатному електроліті на закономірності кінетики росту, структурно-фазового стану й твердість МДО-покриттів на ливарних сплавах різного складу. **Методологія.** Для досліджень застосовано методики мікродугового оксидування з різним складом лужно-силікатних електролітів і за різних щільностей струму. Дослідження формованої поверхні проводилося методом растрової електронної мікроскопії, фазово-структурний аналіз – рентгендифракційним методом, дані якого зіставлялися з результатами вимірювання мікротвердості. **Основні результати.** Визначено можливість формування високощільних МДО-покриттів на ливарних сплавах з умістом кремнію 9...13 %. Виявлено закономірності кінетики зростання МДО-покриттів на ливарних сплавах АЛ2, АЛ9 і АЛ25 залежно від щільності струму й складу електроліту. Показано, що фазовий склад МДО-покриттів на ливарних сплавах включає: γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 і фаза муліт ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Початкова стадія росту покриття характеризується переважним формуванням γ - Al_2O_3 і $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ фаз. У разі збільшення тривалості оксидування відбувається формування фази α - Al_2O_3 , вміст якої не перевищує 20 % за найбільшої (120 хв) тривалості оксидування. Твердість покриттів підвищується зі збільшенням вмісту α - Al_2O_3 і досягає величини 17 000 МПа за найбільшого вмісту (18 %). **Наукова новизна.** Установлено, що за тривалості процесу понад 60 хвилин кінетичні залежності зміни товщини покриттів від часу МДО-процесу мають характер близький до лінійного зі швидкістю росту близько 0,5 мкм/хв. Така швидкість більша, ніж удічі нижча, ніж швидкість росту покриттів на деформованих алюмінієвих сплавах (наприклад, Д16 і АМг6) в аналогічних умовах оксидування. При часі формування менше 60 хвилин швидкість росту залежить як від типу сплаву, так і складу електроліту. Найбільша швидкість росту 0,7 мкм/хв досягається на сплаві АЛ25 в електроліті 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 . Виявлено зміну періоду ґратки γ - Al_2O_3 фази зі збільшенням тривалості оксидування, від значень менше табличних (0,790 нм) при часі оксидування менше 60 хвилин до величини, що значно перевищує табличне при великому часі оксидування (понад 120 хв). Запропоновано модель, відповідно до якої зменшення періоду ґратки пов'язане із заміщенням іонів Al на Si, а збільшення періоду визначається різною валентністю іонів, замінних, і утворюванням у зв'язку із цим додаткових вакансій. **Практичне застосування.** Проведене дослідження показало можливість формування надтвердого ($HV \approx 17\ 000$ МПа) покриття на ливарному алюмінієвому сплаві, що є умовою забезпечення високої зносостійкості для більшості видів зношування.

Ключові слова: мікродугове оксидування; алюмінієвий сплав; електроліт; щільність струму; товщина покриття; фазовий склад; твердість

КИНЕТИКА РОСТА, ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ТВЕРДОСТЬ МИКРОДУГОВЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ АЛ2, АЛ9, АЛ25

СУББОТИНА В. В.¹, канд. техн. наук, доц.,БЕЛОЗЕРОВ В. В.², канд. техн. наук, доц.,СОБОЛЬ О. В.^{3*}, докт. ф.-м. наук, проф.

¹ Кафедра материаловедения, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,

ул. Кирпичева, 2, 61002, Харьков, Украина, тел. +38 (067) 933-20-68, e-mail: subbotina.valeri@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-3882-0368

² Кафедра материаловедения, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичева, 2, 61002, Харьков, Украина, тел. +38 (067) 575-2914, e-mail: belozarov.valerii@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-7623-3658

^{3*} Кафедра материаловедения, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичева, 2, 61002, Харьков, Украина, тел. +38 (099) 772-18-07, e-mail: sool@kpi.kharkov.ua, ORCID ID: 0000-0002-4497-4419

Аннотация. *Цель исследования* – изучение влияния условий электролиза при микродуговом окислении в щелочносиликатном электролите на закономерности кинетики роста, структурно-фазового состояния и твердость МДО-покрытий на литейных сплавах разного состава. *Методология.* Для исследований использованы методики микродугового окисления с разным составом щелочносиликатных электролитов и при разных плотностях тока. Исследование формируемой поверхности проводилось методом растровой электронной микроскопии, фазово-структурный анализ – рентгендифракционным методом, данные которого сопоставлялись с результатами измерения микротвердости. *Основные результаты.* Определена возможность формирования высокоплотных МДО-покрытий на литейных сплавах с содержанием кремния 9...13 %. Выявлены закономерности кинетики роста МДО-покрытий на литейных сплавах АЛ2, АЛ9 и АЛ25 в зависимости от плотности тока и состава электролита. Показано, что фазовый состав МДО-покрытий на литейных сплавах включает: γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 и фаза муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Начальная стадия роста покрытия характеризуется преимущественным формированием γ - Al_2O_3 и $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ фаз. При увеличении длительности окисления происходит формирование фазы α - Al_2O_3 , содержание которой не превышает 20 % при наибольшей (120 мин.) длительности окисления. Твердость покрытий повышается с увеличением содержания α - Al_2O_3 и достигает величины 17 000 МПа при наибольшем содержании (18 %). *Научная новизна.* Установлено, что при длительности процесса более 60 минут кинетические зависимости изменения толщины покрытий от времени МДО-процесса имеют характер близкий к линейному со скоростью роста около 0,5 мкм/мин. Такая скорость роста более чем в два раза ниже чем скорость роста покрытий на деформированных алюминиевых сплавах (например, Д16 и АМг6) при аналогичных условиях окисления. При времени формирования меньше 60 минут скорость роста зависит как от типа сплава, так и состава электролита. Наибольшая скорость роста 0,7 мкм/мин. достигается на сплаве АЛ25 в электролите 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 . Выявлено изменение периода решетки γ - Al_2O_3 фазы с увеличением длительности окисления, от значений меньше табличных (0,790 нм) при времени окисления менее 60 минут до величины, значительно превышающей табличное при большом времени окисления (более 120 мин). Предложена модель, в соответствии с которой уменьшение периода решетки связано с замещением ионов Al на Si, а увеличение периода определяется разной валентностью замещающих ионов и образованием в связи с этим дополнительных вакансий. *Практическое применение.* Проведенное исследование показало возможность формирования высокотвердого ($HV \approx 17\ 000$ МПа) покрытия на литейном алюминиевом сплаве, что является условием для обеспечения высокой износостойкости при большинстве видов изнашивания.

Ключевые слова: микродуговое окисление; алюминиевый сплав; электролит; плотность тока; толщина покрытия; фазовый состав; твердость

GROWTH KINETICS, PHASE-STRUCTURAL STATE AND HARDNESS OF MICRO-ARC OXIDE COATINGS ON CAST ALUMINUM ALLOYS AL2, AL9, AL25

SUBBOTINA V.V.¹, *Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.*,
BILOZEROV V.V.², *Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.*,
SOBOL O.V.^{3*}, *Dr. Sc. (Phys.-Math.), Prof.*

¹ Department of Materials Science, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 2, Kirpichova Str., 61002, Kharkiv, Ukraine, tel. +38 (067) 933-20-68, e-mail: subbotina.valeri@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-3882-0368

² Department of Materials Science, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 2, Kirpichova Str., 61002, Kharkiv, Ukraine, tel. +38 (067) 575-2914, e-mail: belozarov.valerii@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-7623-3658

^{3*} Department of Materials Science, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 2, Kirpichova Str., 61002, Kharkiv, Ukraine, tel. +38 (099) 772-18-07, e-mail: sool@kpi.kharkov.ua, ORCID ID: 0000-0002-4497-4419

Abstract. Purpose. The aim of the research was to study the effect of electrolysis conditions during microarc oxidation in an alkaline silicate electrolyte on the regularities of the growth kinetics, structural-phase state, and hardness of MAO coatings on casting alloys of different compositions. *Methodology.* To achieve the goal of the research,

microarc oxidation techniques were used with different compositions of alkali silicate electrolytes and at different current densities. The study of the formed surface was carried out by the method of scanning electron microscopy, the phase-structural analysis was carried out by the X-ray diffraction method, the data of which were compared with the results of measuring the microhardness. **Findings.** The possibility of forming high-density MAO coatings on cast alloys with a silicon content of 9...13 % has been determined. The regularities of the kinetics of the growth of MAO coatings on casting alloys AL2, AL9, and AL25 are revealed depending on the current density and the composition of the electrolyte. It is shown that the phase composition of MAO coatings on casting alloys includes: γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ and the mullite phase (3Al₂O₃ • 2SiO₂). The initial stage of coating growth is characterized by the predominant formation of γ -Al₂O₃ and 3Al₂O₃ • 2SiO₂ phases. With an increase in the duration of oxidation, the formation of the α -Al₂O₃ phase occurs, the content of which does not exceed 20 % at the longest (120 min) oxidation duration. The hardness of the coatings increases with an increase in the content of α -Al₂O₃ and reaches 17 000 MPa at the highest content (18 %). **Originality.** It was found that for a process duration of more than 60 minutes, the kinetic dependence of the change in the coating thickness on the time of the MAO process is close to linear with a growth rate of about 0,5 μ m/min. This growth rate is more than two times lower than the growth rate of coatings on deformed aluminum alloys (for example, D16 and AMg6) under similar oxidation conditions. With a formation time of less than 60 minutes, the growth rate depends on both the alloy type and the electrolyte composition. The highest growth rate of 0.7 μ m/min is achieved on the AL25 alloy in electrolysis 2 g/L KOH + 12 g/L Na₂SiO₃. A change in the lattice period of the γ -Al₂O₃ phase with an increase in the oxidation duration was revealed, from values less than the tabulated values (0,790 nm) with an oxidation time of less than 60 minutes to a value significantly higher than the tabulated value with a long oxidation time (more than 120 min). A model is proposed in accordance with which a decrease in the lattice period is associated with the replacement of Al ions by Si, and an increase in the period is determined by the different valences of the replacing ions and the formation of additional vacancies in this connection. **Practical value.** The study has shown the possibility of forming a high-hardness (HV \approx 17 000 MPa) coating on a cast aluminum alloy, which is a condition for ensuring high wear resistance in most types of wear.

Keywords: *microarc oxidation; aluminum alloy; electrolyte; current density; coating thickness; phase composition; hardness*

Постановка проблеми. Мікродугове оксидування (МДО) – складний багатофакторний процес. Вплив окремих факторів на властивості і якість покриттів досліджується досить широко, при цьому особливу увагу приділяють анодно-катодному режиму МДО-процесу, який забезпечує одержання покриттів із поліпшеними фізико-механічними характеристиками, такими як адгезія, мікротвердість, міцність і зносостійкість [1; 2]. Характеристики МДО-покриттів значною мірою залежать від технологічних режимів, складу і концентрації електролітів та низки інших факторів.

Аналіз публікацій. Наразі технологія МДО найбільш ефективно застосовується для зміцнення поверхонь деталей з алюмінієвих сплавів [3; 4]. Однак, незважаючи на велику кількість публікацій, практично всі з них мають дослідницько-прикладний характер і не пропонують структурно-фазових моделей формування матеріалу оксидного покриття.

Тому в цей час щодо мікроплазмових процесів ще немає цілісної картини, яка описує весь процес МДО, у тому числі й з

погляду структурних змін, що відбуваються [5]. Хоча залежності від режимів для ряду алюмінієвих сплавів описані досить повно [6; 7]. Однак це не стосується високо крем'янистих алюмінієвих сплавів, число праць із мікродугового оксидування яких досить невелике [8], а висновки в них стосовно оптимізації режимів – досить суперечливі [9; 10].

Як основні висновки з отриманих у цих працях результатах необхідно зазначити, що оксидувальна здатність ливарних алюмінієвих сплавів (силумінів) набагато гірша, ніж інших сплавів на алюмінієвій основі [11; 12]. Низька оксидувальна здатність сплавів системи Al – Si, очевидно, пов'язана з більшою кількістю кремнію й характером його розподілення [13]. Так, кремній має низьку електро- і теплопровідність, що не забезпечує швидкого розсіювання теплового імпульсу розряду, а також спричинює низьку рухливість розрядів на оброблюваній поверхні й погіршення її оксидувальної здатності. Після режиму іскріння настає режим мікродугових розрядів, однак кількість мікродуг значно менша в

порівняно, наприклад, з МДО-процесом на деформованих алюмінієвих сплавах (Д16, АК6) [14], що утруднює перебіг процесу в мікродуговому режимі.

Однак збільшення сфер використання ливарних алюмінієвих сплавів у машинобудуванні (що відбувається в наш час завдяки відмінній ливарній здатності, низькому коефіцієнту теплового розширення, високому співвідношенню міцності до маси для таких сплавів) вимагає вирішення основних проблем таких сплавів шляхом підвищення твердості поверхні й збільшення корозійної стійкості. Для цього одним із найбільш перспективних методів постає МДО-технологія. Тому її розвиток для таких сплавів – дуже актуальне питання.

Мета статті – вивчення впливу умов електролізу при мікродуговому оксидуванні в лужно-силікатному електроліті на закономірності кінетики росту, структурно-фазового стану і твердість МДО-покриттів на ливарних сплавах різного складу.

У зв'язку із цим необхідно було виконати такі завдання:

- вивчити вплив типу сплаву і складу лужно-силікатного електроліту на кінетику росту МДО-покриттів на ливарних сплавах;
- установити залежність кінетики росту покриття від щільності струму;
- вивчити вплив умов електролізу на фазово-структурний стан покриттів і період гратки γ - Al_2O_3 фази;
- визначити вплив фазово-структурного стану на твердість покриттів.

Методика дослідження. Дослідження проводилися на алюмінієвих ливарних сплавах АЛ2, АЛ9, АЛ25 різного складу. Хімічний склад сплавів наведено в таблиці 1.

Мікродугове оксидування проводили у ванні об'ємом 100 л. Під час МДО-процесу забезпечували охолодження й барботування електроліту [15]. Корпус ванни використовували як протиелектрод. Застосовували джерело живлення конденсаторного типу потужністю 40 кВт, оксидування проводили в анодно-катодному режимі. Середнє значення напруги становило 380 В. Для виходу процесу на

стадію мікродугових розрядів використовували щільність струму 13...30 А/дм².

Таблиця 1

Хімічний склад ливарних сплавів АЛ2, АЛ9, АЛ25

Легувальні компоненти, %	Тип сплаву		
	АЛ2	АЛ9	АЛ25
Al	Основний	Основний	Основний
Si	10...13	6...8	11...13
Fe	1,0	1,0	0,8
Mg	–	0,2...0,4	0,8...1,3
Cu	0,8	0,2	1,5... 3,0
Ni	–	–	0,8...1,3
Zn	0,3	0,3	0,5
Mn	0,5	0,5	0,6
Sn	–	0,01	–

Найбільш ефективний електроліт для мікроплазмового оксидування алюмінієвих сплавів – лужно-силікатний електроліт, який має високу екологічність, низьку вартість, що дозволяє утворювати основи шпінелей з високою твердістю і хімічною інертністю [15; 16]. Тому для формування МДО-покриттів використовувалися лужно-силікатні електроліти трьох типів, склад яких вибирали відповідно до результатів попередніх досліджень [15; 16]. Для приготування електролітів використовували їдке калі КОН, натрієве рідке скло Na_2SiO_3 та дистильовану воду. Склад електролітів наведено в таблиці 2.

МДО-процес проводили в лужно-силікатному електроліті різного складу на установці конденсаторного типу в анодно-катодному режимі.

Фазовий склад МДО-покриттів визначали за результатами рентгенофазового аналізу. Дослідження проводили на установці ДРОН-3 (Буревісник, Росія) у монохроматизованому $K_{\alpha-Cu}$ випромінюванні. Дифракційні спектри знімали за схемою Бреґга – Брентано на відбиття. Знімання здійснювали як у безперервному, так і в поточковому режимі із кроком $2\theta = 0,1^\circ$. Мінімальна виявлюваність структурних складових близько 1 об. %. Така точність виявлення

визначена шляхом порівняння реперних ліній фаз із базовими сумішами.

Для проведення кількісного фазового аналізу застосовано метод еталонних сумішей [17]. Для цього побудовано градувальні графіки залежності інтенсивностей ліній порівняння від складу суміші.

Для дослідження рельєфу

використовували растрову електронну мікроскопію на установці РЕМ МА 101

Товщину покриття визначалася на вихровому товщиномірі ВТ-10 НЦ. Похибка у вимірюванні товщини покриття становить не більше 5 % за найменшої товщини покриття (близько 10 мкм). Мікротвердість визначали на приладі ПМТ-3.

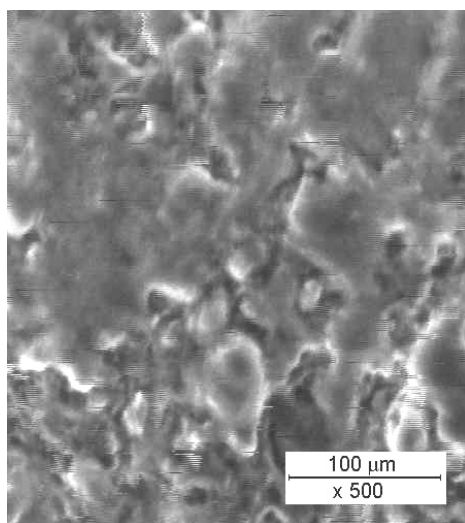
Таблиця 2

Склад електролітів і параметри МДО-процесу

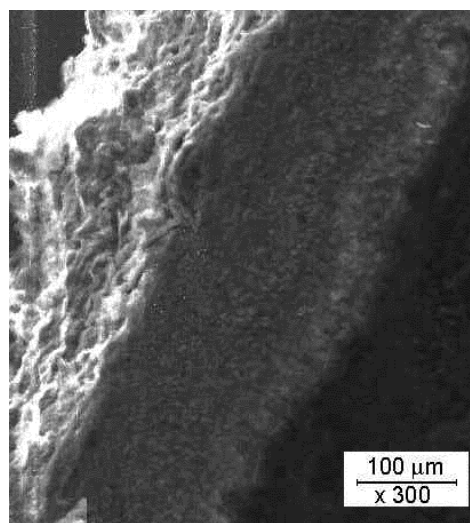
№№ з/п	Склад електроліту, г/л		Щільність струму, А/дм ²	Тривалість процесу, хв	рН	ρ, Ом/см
	КОН	Na ₂ SiO ₃				
1	1	6	13...20	30...180	11,60	254
2	2	6	13...20	30...180	12,14	130
3	2	12	13...20	30...180	11,90	150

Результати досліджень. Виходили з перспектив подальшого застосування ливарних матеріалів для виготовлення деталей двигунів, де потрібна висока адгезійна міцність і малі допуски зміни розмірів, тому максимальна товщина

покриттів не перевищувала 150 мкм. Загальний вигляд поверхні та бічного перетину МДО-покриття на ливарних сплавах, які досліджуються, наведено на рисунку 1.



а



б

Рис. 1. РЕМ-знімки ливарного сплаву АЛ9 після мікродугового оксидування в електроліті № 2 протягом 2 годин: а – загальний вигляд поверхні; б – бічний перетин

Як видно із наведених на рисунку 1 РЕМ-знімків, на поверхні після МДО-оброблення формуються оплавлені ділянки з характерною неоднорідністю 10...15 мкм по глибині. Це технічний шар, який віддаляється при доведенні деталі із МДО-покриттям. Як видно з РЕМ-знімка бічного

перетину (рис. 1 б), базовий шар покриття щільний з одиночними малими порами розміром до 5 мкм. Як показали наші дослідження така, структура покриттів властива для досліджених у роботі МДО-покриттів на ливарних сплавах. Однак товщина покриттів за однакових режимів

оброблення відрізнялася для різних сплавів і використовуваних електролітів.

У зв'язку із цим були досліджені кінетичні характеристики росту базового шару покриття для трьох типів електролітів на різних типах ливарних сплавів.

Установлено, що залежності товщини покриттів від часу МДО-процесу близькі до лінійних за тривалості процесу понад 60 хв. За меншої тривалості МДО-процесу спостерігається нелінійність залежності товщини покриття від часу МДО-процесу, що можна пояснити впливом домішкового складу сплаву (типу сплаву) на МДО-процес.

Швидкість формування оксидних покриттів на ливарних сплавах за тривалості процесу понад 60 хв близька до 0,5 мкм/хв, що більш ніж удвічі нижча, ніж на деформованих сплавах (Д16, АМг6 і ін. [18]).

На рисунку 2 наведено порівняльні гістограми кінетики нарощування покриттів на ливарних сплавах АЛ2, АЛ9 і АЛ25 в електролітах трьох типів (1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 , 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 і 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3) за часом процесу 60, 120 і 180 хв.

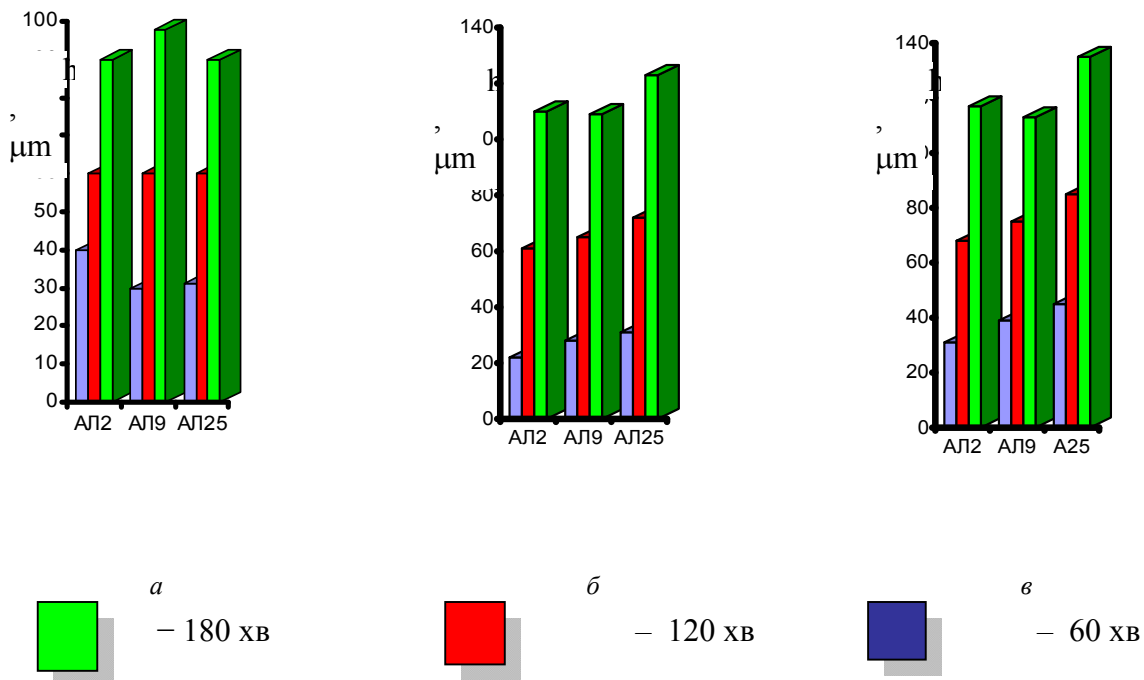


Рис. 2. Кінетика нарощування МДО-покриття на сплавах АЛ2, АЛ9 і АЛ25 залежно від типу електроліту та часу МДО-процесу: а – електроліт 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; б – електроліт 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 ; в – електроліт 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3

Видно, що для всіх типів сплавів товщина понад 80 мкм досягається тільки за тривалості процесу не менше 120 хв. Найбільша товщина (близько 150 мкм) досягається тільки в електроліті з більшим питомим вмістом рідкого скла (2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3).

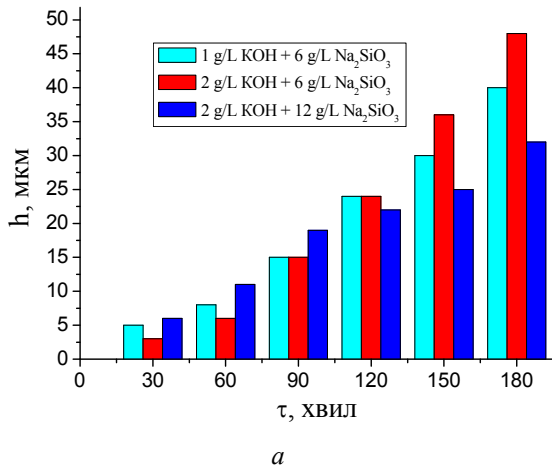
Для сплаву АЛ2 на початковому етапі формування (до 60 хв) найбільша товщина (а, відповідно, і швидкість зростання $v = 0,65$ мкм/хв) спостерігається в

електроліті першого типу (табл. 2), що видно з рисунка 2 а. Для сплавів типу АЛ9 і АЛ25 найбільша швидкість зростання (близько 0,7 мкм/хв) властива МДО-покриттям за їх формування в електроліті з найбільшим вмістом рідкого скла (2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3).

Причиною цього, імовірно, різний вихідний елементний склад цих сплавів: в АЛ2 – найбільший вміст Si, а в сплаві АЛ25 крім великого вмісту кремнію,

присутній до 3 % Си, що значно впливає на кінетику процесу.

Важливим технологічним параметром, що визначає швидкість росту покриття, постає щільність потужності струму [5]. Аналіз впливу цього параметра детально проведений на прикладі формування МДО-покриття на сплаві АЛ9.



На рисунку 3 наведено порівняльні результати дослідження впливу цього параметра на товщину оксидного покриття в електролітах різного складу. Для цього було використано дві величини щільності струму 13 і 20 А/дм².

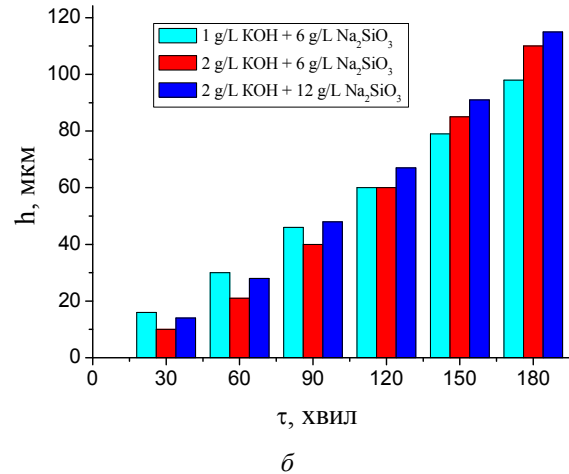


Рис. 3. Товщина оксидного покриття після МДО сплаву АЛ9 за струму формування $j = 13 \text{ A/dm}^2$ (а) і $j = 20 \text{ A/dm}^2$ (б): 1 – електроліт 1 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3 ; 2 – електроліт 2 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3 ; 3 – електроліт 2 г/л KOH + 12 г/л Na_2SiO_3

Видно, що в разі зменшення j від 20 до 13 A/dm^2 швидкість зростання знижується більше ніж удвічі (рис. 3 а, б). У найменшому ступені вплив щільності струму позначився під час формування протягом 180 хв покриття в електроліті 2 г/л KOH + 6 г/л Na_2SiO_3 . Найбільш істотне зменшення швидкості росту покриття в початковий час формування. Це, ймовірно, пов'язано з посиленням нестійкості мікродугового розряду зі зменшенням щільності струму в сплавах з більшим вмістом Si.

За більших товщин покриттів збільшується товщина діелектричного шару, що супроводжується збільшенням потужності розряду та інтенсифікацією МДО-процесу. На цій стадії меншою мірою позначається вплив щільності струму на швидкість росту покриття. Великою мірою на цій стадії ріст МДО-покриттів визначається високою температурою в області плазмохімічних реакцій [5].

Такий механізм МДО-процесу припускає формування різного фазового

складу на різних стадіях (зі збільшенням товщини) росту МДО-покриттів.

Аналіз фазового складу МДО-покриттів, проведений методом рентгенівської дифрактометрії, показав, що оксидні покриття мають кристалічну будову й основними фазами є $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і фаза муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Співвідношення між фазами залежить від складу електроліту і тривалості формування оксидного покриття.

Загальним для початкових стадій формування покриттів постає переважний вміст у його складі двох фаз: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Типовий рентгендіфракційний спектр для цієї стадії наведено на рисунку 4.

Як видно з таблиці 3, за тривалості оксидування 60 хв фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у МДО-покриттях на ливарних сплавах практично відсутня. Зі збільшенням тривалості процесу спостерігається збільшення кількості як $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Цим і слід пояснити зростання твердості за збільшення тривалості процесу. Максимальний вміст $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не перевищує 20 % і досягається при тривалому процесі (більш 120 хв) оксидування. Також як

загальну закономірність можна зазначити тенденцію до зниження мікротвердості покриття зі збільшенням вмісту в ньому муліту.

Найбільша твердість 17 000 МПа досягається в покриттях, отриманих в електроліті № 1 (1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3). Збільшення щільності струму від 20 до 30 А/дм² за оксидування сплаву АЛ2 в

електроліті 1-го типу (1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3), де була отримана найвища твердість, не викликає її підвищення через збільшення вмісту при цьому муліту в покритті. Така особливість, напевне, пов'язана з наявністю великого вмісту кремнію, який за високих температур стимулює утворення силіцидної фази – муліту.

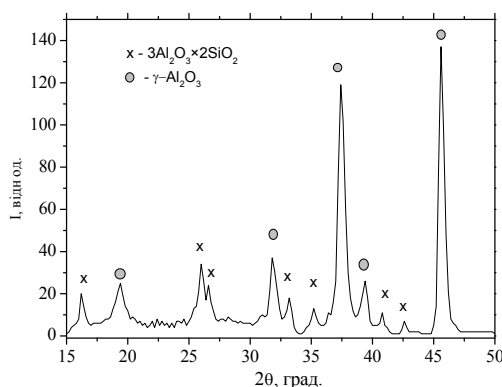


Рис. 4. Ділянка типового рентгендифракційного спектра МДО-покриття на ливарному сплаві АЛ2, отриманого в електроліті 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 за відносно невеликого (60 хв) часу оксидування

Слід також зазначити, що в низці випадків (табл. 3) при близькому фазовому складі спостерігається істотна відмінність по твердості. Такий ефект спостерігався й раніше і як одна з причин розглядалася зміна в структурному стані метастабільної $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19]. При цьому важливою структурною характеристикою постає період ґратки базової $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. На рисунку 5 наведено залежність періоду ґратки від часу процесу мікродугового оксидування для трьох типів ливарних сплавів.

Видно, що в початковий момент часу період ґратки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази менше, чим табличне значення 0,790 нм, характерне для цієї фази. Це пов'язано з тим, що ливарні алюмінієві сплави містять відносно велику кількість атомів кремнію, тому під час плазово-хімічних реакцій утворення МДО-покриття слід очікувати заміщення в кристалічній ґратці іонів Al на іони Si, які мають значно менший радіус.

Обговорення результатів. Отримані в роботі закономірності свідчать, що в процесі оксидування відбувається легування $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази компонентами матеріалу – основи

(ливарні сплави) з утворенням твердого розчину заміщення на основі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази. У цьому випадку зміна періоду ґратки буде визначатися, з одного боку відмінністю іонних радіусів, а з іншого – відмінністю валентності.

Другий фактор (відмінність валентності) проявляється через те, що під час МДО-процесу в сплавах (коли вміст легувальних атомів досить великий) у ґратці сформованої $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фази відсутній ізовалентний ізоморфізм (тобто, коли атоми, що заміщають один одного, мають однакову валентність). У даному ж випадку реалізується гетеровалентний ізоморфізм, коли замінні атоми мають іншу валентність. При цьому необхідно, щоб ґратка в цілому була нейтральною, тобто, щоб відбувалася компенсація валентності (заряду). Роль компенсаторів заряду можуть виконувати вакансії. Утворення таких додаткових вакансій повинне викликати збільшення періоду ґратки, що й спостерігається у разі збільшення товщини діелектричного покриття й, відповідно, потужності виділюваної енергії в плазмохімічній реакції утворення МДО-покриття.

Таким чином, проведене дослідження показало можливість формування надтвердого ($HV \approx 17\ 000$ МПа) покриття на ливарному алюмінієвому сплаві. Отримана в МДО-покриттях на ливарних алюмінієвих сплавах висока твердість поверхні – необхідна умова забезпечення їх високої

зносоустійкості для більшості видів зношування.

Висновки. Визначено можливість формування високощільних МДО-покриттів на ливарних сплавах зі вмістом кремнію 9...13 %.

Таблиця 3

Характеристика МДО-покриттів на ливарних алюмінієвих сплавах

Сплав	Параметри МДО			Фазовий склад			Микротвердість HV, МПа
	Електроліт (табл. 2)	Щільність j, А/дм ²	Тривалість τ , хв	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ × ×2SiO ₂	
АЛ9	№ 1	20	60	0	66	34	12 500
			120	13	46	41	14 200
			180	14	34	52	14 700
	№ 2	20	60	2	96	2	9 800
			120	8	39	53	11 000
			180	12	25	63	12 500
	№ 3	20	60	5	92	3	10 300
			120	13	47	40	12 500
			180	15	40	45	13 000
АЛ25	№ 1	20	60	3	25	72	7 950
			120	7	37	56	9 400
			180	17	27	56	10 100
	№ 2	20	60	0	60	40	9 300
			120	0	41	59	10 800
			150	3	39	58	10 200
			180	5	57	38	10 000
	№ 3	20	120	0	40	60	9 600
			180	0	19	81	11 000
АЛ2	№ 1	20	60	0	27	73	9 900
			120	3	25	72	12 000
			180	18	47	35	17 000
	№ 1	30	60	3	25	72	7 950
			120	7	37	56	9 400
			180	17	27	56	9 100
			240	18	16	76	11 900
	№ 2	20	120	0	41	59	6 300
			180	2	13	85	6 650
	№ 3	20	120	0	19	81	11 000

Установлено, що за тривалості процесу понад 60 хв кінетичні залежності зміни товщини покриттів від часу МДО-процесу мають характер близький до лінійного зі швидкістю росту близько 0,5 мкм/хв. Така швидкість більше ніж удічі нижча ніж швидкість росту покриттів на деформованих

алюмінієвих сплавах (наприклад, Д16 і Амгб) за аналогічних умов оксидування. При часі формування менше 60 хв швидкість росту залежить як від типу сплаву, так і складу електроліту. Найбільша швидкість росту 0,7 мкм/хв досягається на сплаві АЛ25 в електроліті 2 г/л КОН + +12 г/л Na₂SiO₃.

Виявлено, що зниження щільності струму під час МДО-процесу від 20 до 13 А/дм² зумовлює зменшення швидкості росту більше ніж удвічі (до 0,22 мкм/хв).

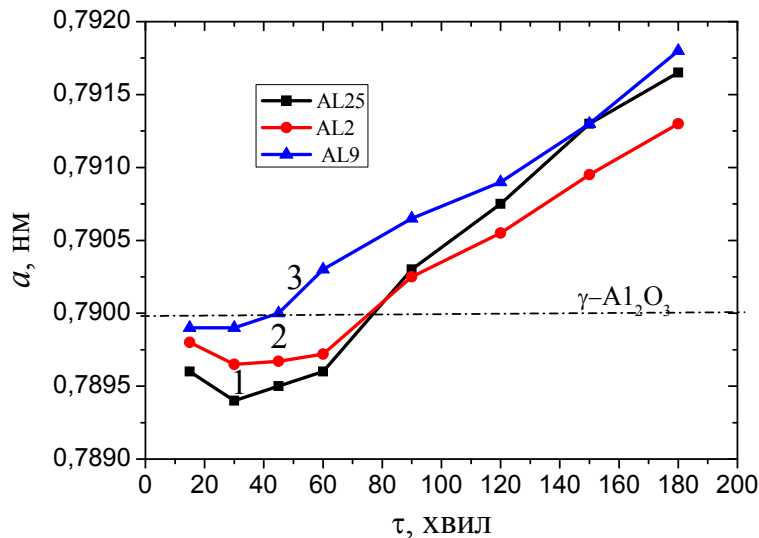


Рис. 5. Залежності періоду ґратки γ - Al_2O_3 фази в МДО-покриттях, отриманих за різного часу окисдування ливарних сплавів АЛ2, АЛ9 і АЛ25

Показано, що фазовий склад МДО-покриттів на ливарних сплавах включає: γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 і фазу муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Початкова стадія росту покриття характеризується переважним формуванням γ - Al_2O_3 і $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ фаз. У разі збільшення тривалості окисдування відбувається формування фази α - Al_2O_3 , вміст якої не перевищує 20 % за найбільшої (120 хв) тривалості окисдування.

Твердість покриттів підвищується зі збільшенням вмісту α - Al_2O_3 і досягає величини 17 000 МПа за найбільшого вмісту (18 %).

Виявлено зміну періоду ґратки γ - Al_2O_3 фази зі збільшенням тривалості окисдування, від значень менше табличних (0,790 нм) при часі окисдування менше 60 хв до величини, яка значно перевищує табличне за великого часу окисдування (понад 120 хв). Запропоновано модель, відповідно до якої зменшення періоду ґратки пов'язане із заміщенням іонів Al на Si, а збільшення періоду визначається різною валентністю замінних іонів, що заміщають, і утворенням у зв'язку із цим додаткових вакансій.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Lesnevskiy L. N., Lyakhovetskiy M. A., Ivanova S. V., Nagovitsyna O. A. Structure and properties of surface layers formed on zirconium alloy by microarc oxidation. *Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques*. 2016. Vol. 10, iss. 3. Pp. 641–647.
2. Shen Y., Sahoo P., Pan Y. A study of micro-arc oxidation coatings on aluminum alloy drill pipe for offshore platform. *Marine technology society journal*. 2017. Vol. 51, № 3. Pp. 16–22. URL : https://www.researchgate.net/profile/Prasanta_Sahoo3/publication/318096567_A_Study_of_Micro-Arc_Oxidation_Coatings_on_Aluminum_Alloy_Drill_Pipe_for_Offshore_Platform/links/5989e84da6fdcc7cf91c4d1b/A-Study-of-Micro-Arc-Oxidation-Coatings-on-Aluminum-Alloy-Drill-Pipe-for-Offshore-Platform.pdf
3. Zhu Q. J., Wang B. B., Zhao X., Zhang B. B. Robust micro arc oxidation coatings on 6061 aluminum alloys via surface thickening and microvoid reducing approach. *Solid state phenomena*. 2018. Vol. 279. Pp. 148–152.
4. Yanga W., Xua D., Chena J., Liua J., Jiang B. Characterization of self-sealing MAO ceramic coatings with green or black color on an Al alloy. *RSC Advances*. 2017. Vol. 7, iss. 3. Pp. 1597–1605. URL : https://www.researchgate.net/publication/312099513_Characterization_of_self-sealing_MAO_ceramic_coatings_with_green_or_black_color_on_an_Al_alloy/fulltext/587d93e808ae4445c06b7d69/Characterization-of-self-sealing-MAO-ceramic-coatings-with-green-or-black-color-on-an-Al-alloy.pdf
5. Clyne T. W., Troughton S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International materials reviews*. 2018. Vol. 64, iss. 3. Pp. 127–162. URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09506608.2018.1466492?scroll=top&needAccess=true>

6. Xue W., Wang C., Tian H., Lai Y. Corrosion behaviors and galvanic studies of microarc oxidation films on Al – Zn – Mg – Cu alloy. *Surface & coatings technology*. 2007. Vol. 201, iss. 21. Pp. 8695–8701.
7. Ovundur M., Muhaffel F., Cimenoglu H. Characterization and tribological properties of hard anodized and micro arc oxidized 5754 quality aluminum alloy. *Tribology in industry*. 2015. Vol. 37, № 1. Pp. 55–59. URL : <http://www.tribology.rs/journals/2015/2015-1/7.pdf>
8. Xue W., Shi X., Hua M., Li Y. Preparation of anti-corrosion films by microarc oxidation on an Al – Si alloy. *Applied surface science*. 2007. Vol. 253, iss. 14. Pp. 6118–6124.
9. He J., Cai Q. Z., Luo H. H., Yu L., Wei B. K. Influence of silicon on growth process of plasma electrolytic oxidation coating on Al – Si alloy. *Journal of alloys and compounds*. 2009. Vol. 471, iss. 1–2. Pp. 395–399.
10. Kim Y. M., Hwang D.Y., Lee C.W., Yoo B. Surface modification of high Si content Al alloy by plasma electrolytic oxidation. *Journal of the Korean institute of metals and materials*. 2010. Vol. 48, iss. 1. Pp. 49–56.
11. Xu F., Xia Y., Li G. The mechanism of PEO process on Al – Si alloys with the bulk primary silicon. *Applied surface science*. 2009. Vol. 255, iss. 23. Pp. 9531–9538.
12. Li K., Li W., Zhang G., Wang M., Tang P. Influence of surface etching pretreatment on PEO process of eutectic Al – Si alloy. *Chinese journal of chemical engineering*. 2015. Vol. 23, iss. 9. Pp. 1572–1578.
13. Zhu B. W., Seifeddine S., Persson P. O. Å., Jarfors A. E. W., Leisner P., Zanella C. A study of formation and growth of the anodised surface layer on cast Al – Si alloys based on different analytical techniques. *Materials & design*. 2016. Vol. 101. Pp. 254–262.
14. Forn A., Picas J. A., Baile M. T., Martin E., García V. G. Microstructure and tribological properties of anodic oxide coating formed on Al – Si alloy produced by semisolid processing. *Surface and coatings technology*. 2007. Vol. 202, iss. 4. Pp. 1139–1143.
15. Суминов И. В., Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Борисов А. М., Крит Б. Л. Микродуговое оксидирование (обзор). *Приборы*. 2001. № 9. С. 13–23. URL: <https://www.twirpx.com/file/1023501/>
16. Belozero V., Sobol O., Mahatlova A., Subbotina V., Tabaza T. A., Al-Qawabeha U. F., Al-Qawabah S. M. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. Vol. 5, iss. 12–89. Pp. 52–57. URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/download/112065/108195>
17. Subbotina V. V., Al-Qawabeha U. F., Sobol' O. V., Belozero V. V., Schneider V. V., Tabaza T. A., Al-Qawabah S. M., Increase of the α -Al₂O₃ phase content in MAO-coating by optimizing the composition of oxidated aluminum alloy. *Functional materials*. 2019. Vol. 26, iss. 4. Pp. 752–758. URL: <http://functmaterials.org.ua/contents/26-4/fm264-752.pdf>
18. Клопотов А. А., Абзаев Ю. А., Потекаев А. И., Волокитин О. Г. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении. Томск : ТГАСУ, 2012. 275 с. URL: <https://www.twirpx.com/file/1251095/>
19. Subbotina V., Sobol O., Belozero V., Al-Qawabeha U. F., Tabaza T. A., Al-Qawabah S. M., Shnyder V. A study of the electrolyte composition influence on the structure and properties of MAO coatings formed on AMG6 alloy. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2020. Vol. 3, iss. 12 (105). Pp. 6–14. URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/download/205474/207197>
20. Subbotina V., Al-Qawabeha U. F., Belozero V., Sobol' O., Subbotin A., Tabaza T. A., Al-Qawabah S. M. Determination of influence of electrolyte composition and impurities on the content of α -Al₂O₃ phase in mao-coatings on aluminum. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2019. Vol. 6, iss. 12 (102). Pp. 6–13. URL : <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/185674/189792>

REFERENCES

1. Lesnevskiy L.N., Lyakhovetskiy M.A., Ivanova S.V. and Nagovitsyna O.A. Structure and properties of surface layers formed on zirconium alloy by microarc oxidation. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2016, vol. 10, iss. 3, pp. 641–647.
2. Shen Y., Sahoo P. and Pan Y. A study of micro-arc oxidation coatings on aluminum alloy drill pipe for offshore platform. *Marine Technology Society Journal*. 2017, vol. 51, no. 3, pp. 16–22. URL: https://www.researchgate.net/profile/Prasanta_Sahoo3/publication/318096567_A_Study_of_Micro-Arc_Oxidation_Coatings_on_Aluminum_Alloy_Drill_Pipe_for_Offshore_Platform/links/5989e84da6fdcc7cf91c4d1b/A-Study-of-Micro-Arc-Oxidation-Coatings-on-Aluminum-Alloy-Drill-Pipe-for-Offshore-Platform.pdf
3. Zhu Q.J., Wang B.B., Zhao X. and Zhang B.B. Robust micro arc oxidation coatings on 6061 aluminum alloys via surface thickening and microvoid reducing approach. *Solid State Phenomena*. 2018, vol. 279, pp. 148–152.
4. Yanga W., Xua D., Chena J., Liua J. and Jiang B. Characterization of self-sealing MAO ceramic coatings with green or black color on an Al alloy. *RSC Advances*. 2017, vol. 7, iss. 3, pp. 1597–1605. URL: https://www.researchgate.net/publication/312099513_Characterization_of_self-sealing_MAO_ceramic_coatings_with_green_or_black_color_on_an_Al_alloy/fulltext/587d93e808ae4445c06b7d69/Characterization-of-self-sealing-MAO-ceramic-coatings-with-green-or-black-color-on-an-Al-alloy.pdf

5. Clyne T.W. and Troughton S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International Materials Reviews*. 2018, vol. 64, iss. 3, pp. 127–162. URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09506608.2018.1466492?scroll=top&needAccess=true>
6. Xue W., Wang C., Tian H. and Lai Y. Corrosion behaviors and galvanic studies of microarc oxidation films on Al – Zn – Mg – Cu alloy. *Surface & Coatings Technology*. 2007, vol. 201, iss. 21, pp. 8695–8701.
7. Ovundur M., Muhaffel F. and Cimenoglu H. Characterization and tribological properties of hard anodized and micro arc oxidized 5754 quality aluminum alloy. *Tribology in Industry*. 2015, vol. 37, no. 1, pp. 55–59. URL : <http://www.tribology.rs/journals/2015/2015-1/7.pdf>
8. Xue W., Shi X., Hua M. and Li Y. Preparation of anti-corrosion films by microarc oxidation on an Al – Si alloy. *Applied Surface Science*. 2007, vol. 253, iss. 14, pp. 6118–6124.
9. He J., Cai Q.Z., Luo H.H., Yu L. and Wei B.K. Influence of silicon on growth process of plasma electrolytic oxidation coating on Al – Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, vol. 471, iss. 1–2, pp. 395–399.
10. Kim Y.M., Hwang D.Y., Lee C.W. and Yoo B. Surface modification of high Si content Al alloy by plasma electrolytic oxidation. *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*. 2010, vol. 48, iss. 1, pp. 49–56.
11. Xu F., Xia Y. and Li G. The mechanism of PEO process on Al – Si alloys with the bulk primary silicon. *Applied Surface Science*. 2009, vol. 255, iss. 23, pp. 9531–9538.
12. Li K., Li W., Zhang G., Wang M. and Tang P. Influence of surface etching pretreatment on PEO process of eutectic Al – Si alloy. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2015. vol. 23, iss. 9, pp. 1572–1578.
13. Zhu B.W., Seifeddine S., Persson P.O.Å., Jarfors A.E.W., Leisner P. and Zanella C. A study of formation and growth of the anodised surface layer on cast Al – Si alloys based on different analytical techniques. *Materials & design*. 2016, vol. 101, pp. 254–262.
14. Forn A., Picas J.A., Baile M.T., Martin E. and García V.G. Microstructure and tribological properties of anodic oxide coating formed on Al-Si alloy produced by semisolid processing. *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 202, iss. 4, pp. 1139–1143.
15. Suminov I.V., Epelfeld A.V., Lyudin V.B., Borisov A.M. and Krit B.L. *Mikrodugovoe oksidirovanie (obzor) [Microarc oxidation (overview)]. Pribory [Devices]*. 2001, no. 9, pp. 13–23. URL : <https://www.twirpx.com/file/1023501/> (in Russian).
16. Belozherov V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T.A., Al-Qawabeha U.F. and Al-Qawabah S.M. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017, vol. 5, iss. 12–89, pp. 52–57. URL : <http://journals.uran.ua/eejet/article/download/112065/108195>
17. Subbotina V.V., Al-Qawabeha U.F., Sobol' O.V., Belozherov V.V., Schneider V.V., Tabaza T.A. and Al-Qawabah S.M., Increase of the α -Al₂O₃ phase content in MAO-coating by optimizing the composition of oxidated aluminum alloy. *Functional Materials*. 2019, vol. 26, iss 4, pp. 752–758. URL : <http://functmaterials.org.ua/contents/26-4/fm264-752.pdf> (in Ukrainian).
18. Klopotov A.A., Abzaev Yu.A., Potekaev A.I. and Volokitin O.G. *Osnovy rentgenostrukturnogo analiza v materialovedenii [Fundamentals of X-ray structural analysis in materials science]*. Tomsk : TGASU, 2012, 275 p. URL : <https://www.twirpx.com/file/1251095/> (in Russian).
19. Subbotina V., Sobol O., Belozherov V., Al-Qawabeha U.F., Tabaza T.A., Al-Qawabah S.M. and Shnyder V. A study of the electrolyte composition influence on the structure and properties of MAO coatings formed on AMG6 alloy. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020, vol. 3, iss. 12 (105), pp. 6–14. URL: <http://journals.uran.ua/eejet/article/download/205474/207197>
20. Subbotina V., Al-Qawabeha U.F., Belozherov V., Sobol' O., Subbotin A., Tabaza T.A. and Al-Qawabah S.M. Determination of influence of electrolyte composition and impurities on the content of α -Al₂O₃ phase in mao-coatings on aluminum. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019, vol. 6, iss. 12 (102), pp. 6–13. URL : <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/185674/189792>

Надійшла до редакції: 02.09.2020.