Повышение качества оксидных покрытий, формируемых методами электролитического оксидирования на внутренних поверхностях длинномерных изделий

О. Е. Чуфистов^{а,*}, В. Н. Малышев^b, А. Н. Золкин^a, Е. А. Чуфистов^c

^аПензенский государственный технологический университет, г. Пенза, 440039, Россия ^bРоссийский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва, 119991, Россия ^cПензенский государственный университет, г. Пенза, 440026, Россия ^{*}e-mail: <u>tchufistov@yahoo.com</u>

> Поступила в редакцию 14.03.2023 После доработки 13.06.2023 Принята к публикации 20.06.2023

что методы электролитического оксидирования, Отмечено. включая традиционное анодирование и микродуговое оксидирование, реализуемые по классическим схемам в электролитических ваннах с механическими, пневматическими и магнитными миксерами, не обеспечивают получение качественных равномерных оксидных покрытий на внутренних поверхностях изделий из сплавов металлов вентильной группы. Обоснована принципиальная возможность получения качественных равномерных покрытий на протяженных внутренних поверхностях изделий, в том числе на поверхностях глубоких отверстий, при пропускании через них раствора электролита. Экспериментально доказано, что на основе предложенного подхода можно обрабатывать изделия с глубокими отверстиями, добиваясь соотношения минимальных и максимальных значений толщины и напряжения пробоя покрытий на внутренних и внешних поверхностях в интервале 0,85-0,93. Предложен способ формирования покрытий исключительно на внутренних поверхностях изделий без изменения состояния их внешних поверхностей и без использования электролитических ванн. Установлена корреляция между значениями толщины и напряжения пробоя покрытий. Показана возможность косвенного определения толщины покрытий по результатам измерения напряжения их пробоя.

Ключевые слова: вентильные металлы, алюминий, традиционное анодирование, микродуговое оксидирование, внутренняя поверхность, глубокое отверстие, покрытие, толщина, напряжение пробоя

УДК 620.197+621.794 https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.4.09 ВВЕДЕНИЕ

При окислении металлов вентильной группы, к числу которых относятся Al, Mg, Nb, Ti и Zr, на их поверхностях образуются тонкие оксидные асимметричной (вентильной) пленки с проводимостью [1, 2]. Методы электролитического оксидирования В растворах электролитов, включая традиционное анодирование (ТА) и микродуговое оксидирование (МДО), также известное как плазменноэлектролитическое оксидирование, позволяют увеличивать толщину этих оксидных пленок на порядки [3–5], преобразуя их в функциональные оксидные покрытия (ТА-покрытия и МДОпокрытия), обладающие уникальным набором свойств. При этом МДО-покрытия могут быть получены не только на вентильных металлах и их сплавах, но и на некоторых сплавах черных металлов и даже неметаллов. Это открывает

дополнительные возможности для более широкого применения указанных материалов в машиностроении и смежных отраслях, а также для повышения эксплуатационных свойств изделий широкого спектра применения [6–8].

В производственной практике методы ТА и МДО обычно реализуются по общепринятой схеме, показанной на рис. 1, с использованием специальных электролитических ванн, обычно изготавливаемых из коррозионностойких сталей или других металлических сплавов, химически инертных по отношению растворам К электролитов. Это позволяет электролитическим ваннам быть противоэлектродами по отношению к оксидируемым изделиям. В некоторых случаях, том числе при использовании в И электролитических ванн, изготовленных ИЗ непроводящих материалов. в качестве могут противоэлектродов использоваться

специальные пластины, решетки, спирали, стержни и т.д. из коррозионностойких сталей или других металлических сплавов, химически инертных к растворам электролитов [9–13].

Электролитические ванны должны иметь размеры. достаточные для свободного размещения в них обрабатываемых изделий и необходимого объема растворов электролитов. В то же время В ваннах должны быть предусмотрены двойные стенки или змеевики, через которые можно прокачивать холодную воду из системы водоснабжения для охлаждения растворов электролитов, которые нагреваются проходящим через них электрическим током в процессе ТА или МДО. При отсутствии таких конструктивных элементов в ваннах растворы электролитов приходится охлаждать с помощью специальных охлаждающих устройств [14, 15].

В процессе оксидирования изделий растворы электролитов в ваннах должны хорошо перемешиваться. Это необходимо для ИХ постоянного обновления вблизи оксидируемых поверхностей, а также для выравнивания температуры и химического состава растворов электролитов по всему объему ванн [16]. Для перемешивания растворов электролитов в ваннах обычно применяются механические, пневматические или магнитные миксеры (мешалки). Однако с помощью этих устройств весьма проблематично обеспечить достаточное перемешивание растворов электролитов вблизи нетехнологичных поверхностей, к числу которых относятся поверхности отверстий, канавок, пазов и т.п., вследствие чего растворы электролитов в этих местах плохо обновляются, обедняются и ухудшает нагреваются, что окисление вентильных металлов и повышает интенсивность растворения образующегося оксида. Поэтому при проведении оксидирования по классической схеме (рис. 1) на таких поверхностях образуются неравномерные ТА- и МДО-покрытия с меньшей толщиной и пониженными эксплуатационными свойствами [9].

Следует отметить, что для пазов, канавок, резьб и неглубоких отверстий разработаны схемы реализации методов ТА и МДО. обеспечивающие получение качественных ТА- и МДО-покрытий, близких толшине. по эксплуатационным свойствам и их равномерности к ТА- и МДО-покрытиям на внешних, хорошо доступных для растворов электролитов поверхностях. Эти схемы основаны на использовании жиклеров и распылителей, располагаемых около нетехнологичных участков поверхностей и одновременно являющихся противоэлектродами по отношению к обрабатываемым изделиям. Но для обработки глубоких сквозных отверстий И других

протяженных внутренних поверхностей эти технические решения не подходят. В данной весьма полезно вспомнить ранее СВЯЗИ разработанные схемы реализации методов ТА и МДО во внутренних полостях специальных противоэлектродов с течением через них растворов электролитов [9]. Эти схемы достаточно обеспечивают высокую ТА- и МДО-покрытий равномерность на компактных деталях с отверстиями и другими нетехнологичными участками. Аналогичный подход представляется целесообразным и для улучшения качества и равномерности покрытий, и МДО на методами ТА формируемых длинномерных внутренних поверхностях изделий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

С целью оценки эффективности применения предложенного подхода в производственной практике проведены исследования. В качестве обрабатываемых изделий использовали трубы длиной 1000 мм с толщиной стенок 1 мм, изготовленные из сплава АМгЗ (ENAW5754) с диаметром отверстий 23 мм и из сплава Д16 (2024) с диаметром отверстий 10 мм. После химической механической И очистки ИХ обрабатывали методами TA И МДО С использованием технологического комплекса, включающего источник питания, электролитическую ванну из коррозионностойкой стали 12X18H10T (AISI 304) с водяным охлаждением, а также насос с регулируемым расходом рабочей жидкости, гибкие соединительные шланги и механический миксер из материалов, химически стойких к воздействию раствора электролита.

Обработку труб методами ТА и МДО осуществляли согласно классической схеме, показанной на рис. 1, и предлагаемой схеме, изображенной на рис. 2.

При этом обработку труб из АМгЗ с диаметром отверстий 23 мм проводили методом ТА в течение 20 минут в анодном режиме при плотности тока на обрабатываемых поверхностях 2,5 А/дм² в растворе щавелевой кислоты при его средней температуре 15°С. Обработку труб из Д16 с диаметром отверстий 10 мм выполняли методом МДО в течение 20 минут в аноднокатодном режиме при плотности тока на обрабатываемых поверхностях в анодном полупериоде 18 А/дм² в растворе едкого кали (5 г/л) и жидкого стекла (6 г/л) при его средней температуре 20 °С. При обработке с использованием предложенной схемы расход раствора электролита, проходящего через отверстия трубных заготовок, TA для методов И ΜДΟ поддерживали соответственно в интервалах 1-2



Рис. 1. Классическая схема реализации ТА и МДО с механическим миксером: *I* – источник питания; *2* – электролитическая ванна; *3* – миксер (мешалка); *4* – обрабатываемое изделие.







Рис. 3. Схема расположения зон измерений толщины и напряжения пробоя ТА- и МДО-покрытий.

и 10–12 л/мин на 1 дм² оксидируемых поверхностей отверстий.

Визуальный контроль сформированных ТА- и МДО-покрытий на внутренних и наружных поверхностях труб проводился после их продольного разрезания на парные фрагменты. Точные измерения толщины и напряжения пробоя ТА- и МДО-покрытий выполнялись на наружных и внутренних поверхностях труб у краев и в средних зонах, как показано на рис. 3. При этом толщину ТА- и МДО-покрытий на внутренних и внешних поверхностях трубных заготовок определяли металлографическим методом с помощью микроскопа МИМ-8 на поперечных микрошлифах фрагментов труб. Напряжение пробоя ТА- и МДО-покрытий измеряли с помощью пробойной установки УПУ-1М на постоянном токе исключительно для косвенного подтверждения результатов измерения их толщины, поскольку между



Рис. 4. Фотографии участков наружной и внутренней поверхностей трубы, обработанных методом ТА по классической схеме (рис. 1).



Рис. 5. Фотографии фрагментов наружной и внутренней поверхностей трубы, обработанных ТА по предложенной схеме (рис. 3) при постоянном направлении потока электролита.



Рис. 6. Фотографии фрагментов наружной и внутренней поверхностей трубы, обработанных методом ТА по предложенной схеме (рис. 3) с переменным направлением потока раствора электролита.

толщиной и напряжением пробоя ТА- и МДОпокрытий, как правило, наблюдается устойчивая связь [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 показаны фотографии участков в шести зонах (три на внешней стороне и три на внутренней стороне) трубы (согласно рис. 3) после обработки методом ТА по классической схеме (согласно рис. 1). Визуально легко заметить, что ТА-покрытие на внешней поверхности трубы выглядит более толстым и равномерным, о чем можно судить по более насыщенному и однородному бронзовому цвету. На внутренней поверхности у ТА-покрытия наблюдается меньшая толщина и большая неравномерность – толщина в средней зоне отверстия значительно меньше, чем у краев. При обработке методом МДО наблюдаются аналогичные закономерности.

На рис. 5 показаны подобные фотографии фрагментов поверхностей труб после обработки методом ТА по предложенной схеме (согласно рис. 2) с постоянным направлением течения раствора электролита через отверстие из зоны *D* в зону *F*. Можно заметить, что ТА-покрытие

, ,		1	,	1	1	, ,	1	
Схема	Метод	Сплав	Толщина, мкм					
			Напряжение пробоя, В					
			Зона А	зона В	зона С	зона D	зона Е	зона F
Классическая (рис. 1)	МДО	Д16	78,26	78,39	78,37	52,75	15,30	52,58
			1012,93	1018,49	998,85	649,39	178,56	647,80
	TA	АМг3	44,85	45,37	43,74	28,69	7,24	27,83
			779,80	808,61	765,08	493,10	102,98	484,57
Предлагаемая (рис. 2) с	МДО	Д16	78,47	78,59	77,12	76,07	71,72	66,31
постоянным направлением			1009,10	1012,97	992,13	978,52	914,23	827,12
течения раствора	TA	АМг3	43,83	45,32	42,85	43,41	40,05	36,79
электролита			766,52	802,27	748,96	757,19	684,23	609,02
Предлагаемая (рис. 2) с	МПО	Π16	78,41	78,91	77,12	75,56	73,24	75,73

1012,93

44,13

775,24

1017,95

45,28

798,59

994,81

43,77

764,85

Таблица. Результаты измерений толшины и напряжения пробоя ТА- и МЛО-покрытий

на внешней поверхности трубы выглядит более внутренней однородным. Ha поверхности ТА-покрытие имеет некоторую неравномерность; его толщина в зоне D, через которую свежий раствор электролита поступает в отверстие, больше, чем в зоне F, через которую отработанный раствор электролита выходит из отверстия в электролитическую ванну. Важно отметить, что в местах соприкосновения со шлангом, по которому раствор электролита подается в отверстие, на внешней поверхности остается кольцевая область без трубы ТА-покрытия. Аналогичные закономерности наблюдаются при обработке методом МДО.

МДО

TA

переменным направ-

лением течения раствора

электролита

Д16

АМг3

Ha рис. 6 приведены аналогичные фотографии фрагментов поверхностей труб после обработки методом ТА по предложенной схеме (согласно рис. 2), но с переменным направлением течения раствора электролита, когда он течет из зоны D в зону F в течение первой половины времени обработки, а вторую половину времени обработки после переподсоединения шланга к противоположному концу трубы раствор электролита течет из зоны F в зону D. Можно заметить, что ТА-покрытие на внешней и внутренней поверностях трубы имеет стабильную насыщенность. Даже в местах соприкосновения шлангом co ТА-покрытие визуально выглядит довольно толстым. Примерно такая же картина наблюдается и при обработке методом МДО.

В таблице приведены результаты измерений толщины и напряжения пробоя ТА и МДОпокрытий в зонах труб, показанных на рис. 4-6, после статистической обработки.

Данные, приведенные в таблице, хорошо согласуются с результатами визуального контроля ТА- и МДО-покрытий и показывают, что по толщине и напряжению пробоя в соответствующих зонах ТА- и МДО-покрытия, полученные по предложенной схеме, по меньшей мере не уступают ТА- и МДО-покрытиям, полученным по классической схеме.

961,96

41,64

727,49

925,68

39,40

676,15

962,67

42,16

738,06

При этом на наружных поверхностях труб ТА- и МДО-покрытия, полученные по классической и предлагаемой схемам, имеют сопоставимые характеристики, а на внутренних поверхностях ТА- и МДО-покрытия, полученные по предлагаемой схеме с переменным направлением электролита, течения раствора отличаются гораздо лучшей равномерностью. Соотношения минимальных И максимальных значений толщины и напряжения пробоя ТА- и МДОпокрытий во всех зонах измерений для классической схемы находятся в диапазоне 0,12-0,20, а для предлагаемой схемы с переменным направлением течения раствора электролита – в диапазоне 0.84-0.93.

Важно отметить, что, используя предложенную схему обработки, можно получать качественные равномерные ТА- и МДО-покрытия на поверхностях отверстий без изменения состояния поверхностей других изделий. сохраняя их первоначальный внешний вид. Для этого достаточно закрепить изделие выше уровня раствора электролита в ванне и вставить противоэлектрод в виде стержня с обтекаемыми изоляторами, исключающими контакт изделия и стержня, в отверстие изделия со стороны, свободной от шланга. Также можно вообще откаэлектролитической заться ОТ использования заменив ee простым бюджетным ванны, достаточного объема, резервуаром ИЗГОТОВленным из материала, химически нейтрального по отношению к раствору электролита, создав условия для протекания раствора электролита по замкнутому циклу «резервуар – отверстие изделия - резервуар».

Результаты проведенного исследования позволяют утверждать, что методы ТА и МДО по предложенной схеме обеспечивают формирование качественных однородных ТА- и МДО-

покрытий на протяженных внутренних поверхностях, в том числе на поверхностях глубоких отверстий, изделий из вентильных металлов. Протекание раствора электролита по внутренним поверхностям способствует его постоянному обновлению, создавая условия для более интенсивного формирования ТА- и МДО-покрытий. При прохождении через отверстие раствор электролита постепенно нагревается, и его состав изменяется, следовательно, в зоне, где свежий раствор втекает в отверстие, ТА- и МДОпокрытие имеет большую толщину, чем в средней зоне, и намного большую толщину, чем в зоне, где нагретый отработанный раствор электролита вытекает из отверстия. Изменение направления течения раствора электролита на противоположное позволяет выровнять толщину ТА- и МДО-покрытий во всех зонах внутренних поверхностей. Но необходимо иметь в виду, что чем больше длина изделия, тем сложнее получить качественное ТА- или МДО-покрытие в средней части его внутренних поверхностей.

Когда свежий раствор подается на внутреннюю поверхность изделия из ванны, отработанный нагретый раствор вытекает обратно в ванну, где он охлаждается, восстанавливает свой химический состав и подается обратно в отверстие изделия, тем самым поддерживая высокую интенсивность образования ТА- и МДО-покрытий.

Важно отметить, что значения толщины и напряжения пробоя всех ТА- и МДО-покрытий устойчиво коррелируют друг с другом, о чем можно судить по небольшим колебаниям значений электрической прочности (отношение напряжения пробоя покрытия к его толщине). Если не принимать во внимание результаты, полученные в зоне Е по классической схеме, то ТА-покрытия на сплаве АМг3 и МДО-покрытия на сплаве Д16 имеют электрическую прочность, попадающую В интервалы 16.56-17.83 И 12,30–13,00 В/мкм соответственно. Таким образом, по значениям величины напряжения пробоя можно косвенно определять значения толщины ТА- и МДО-покрытий путем расчета отношения результатов измерения напряжения пробоя к среднему значению электрической прочности соответствующего покрытия.

выводы

Обработка методами ТА и МДО может обеспечить получение качественных равномерных ТА- и МДО-покрытий на протяженных внутренних поверхностях, включая поверхности глубоких отверстий, изделий, изготовленных из сплавов вентильных металлов, при условии, что раствор электролита постоянно свободно обновляется вблизи этих поверхностей, что недостижимо при использовании классических схем реализации ТА и МДО.

Обработка методами ТА и МДО может обеспечить получение качественных однородных ТА- и МДО-покрытий исключительно на внутренних поверхностях без изменения состояния внешних поверхностей и без использования электролитических ванн – внутри полостей (отверстий) изделий.

Толщина ТА- и МДО-покрытий может быть косвенно определена с достаточно высокой точностью как отношение результатов измерения напряжения пробоя к среднему значению электрической прочности для соответствующего типа покрытия вследствие хорошей корреляции между толщиной ТА- и МДО-покрытий и их напряжением пробоя.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Dyer, C.K., Electrolytic rectification and cathod dicharge reversibility of some valve metals, *J. Electrocomp. Sci. Techn.*, 1974, vol. 1, p. 121. <u>https://doi.org/10.1155/APEC.1.121</u>.
- Khalil, N.andLeach, J.S.L., The anodic oxidation of valve metals – I. Determination of ionic transport numbers by α-spectrometry, *J. Electrochem. Act.*,1986, p. 1279. <u>https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)80148-7</u>.
- El-Hameed, A.M.A., Abdel-Aziz, Y.A. and El-Tokhy, F.S., Anodic coating characteristics of different aluminum alloys for spacecraft materials, *J. Mat. Sci. Appl.*, 2017, vol. 8, no. 2, p. 197. doi:10.4236/msa.2017.82013.
- 4. Diamanti, M.V, Curto, B.D. and Pedeferri, M.P., Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications, *J. App. Biomat. Biom.*, 2011, vol. 9, no. 1, p. 55. <u>https://doi.org/10.5301/JABB.2011.7429</u>.
- 5. Markov, G.A, Mironova, M.K., Potapova, O.G. and Tatarchuk, V.V., Structure of anodic films formed by the microarc oxidation of aluminum, *Izv. Akad.naukSSSR,Neorg. Mat.*, 1983, vol. 19, no. 7, p. 1110.
- 6. Velavan, A., Saravanan, C.G. and Vikneswaran, M., The impact of formation of oxide layer on the piston crown using micro-arc oxidation on the characteristics of the spark ignition engine, *Key Eng. Mater.*, 2019, vol. 813, p. 31. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ KEM.813.31.
- Malyshev, V.N., Modification of friction knots work surfaces on the basis of microarc oxidation method, *Int. J. Sci. Res. Sci. Eng. Tech.*, 2016, vol. 2, no. 4, p. 464. <u>https://doi.org/10.32628/IJSRSET1624106</u>.

- 8. Chufistov, O.E., Chufistov, E.A. and Artemiev, V.P., Technology, structure and properties of coatings, formed by anodic oxidation methods on aluminum and its alloys, *J. Non-Ferr. Met.*, 2010, vol. 2, p. 37.
- 9. Tchufistov, O.E., Formation of coatings on details from valve metals alloys by micro-arc oxidation in internal cavities of counter electrodes, *Sol. State Phenom.*, 2020, vol. 299, p. 833. <u>https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/</u> <u>SSP.299.833</u>
- Kajánek, D., Hadzima, B., Buhagiar, J., Wasserbauer, J., et al., Corrosion degradation of AZ31 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation, *J. Trans. Res. Proc.*, 2019, vol. 40, p. 51. https://doi.org/10.1016/j.trpro.2019.07.010.
- Durdu, S., Deniz, Ö.F., Kutbay, I. and Usta, M., Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation, *J. Alloys Comp.*, 2013, vol. 551, p. 422. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.024</u>.
- Akbar, E.A., Qaiser, M.A., Hussain, A., Mustafa, R.A., et al., Surface modification of aluminum alloy 6060 through plasma electrolytic oxidation, *Int. J. Eng. Works*, 2017, vol. 4, no. 6, p. 114.
- Tarantseva, K.R. and Pakhomov, V.S., On the problem of setting a criterion for pitting resistance of stainless steels, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2010, vol. 46, p. 359. <u>https://doi.org/10.1134/S2070205110030123</u>.
- Kim, D., Sung, D., Lee, J., Kim, Y., et al., Composite plasma electrolytic oxidation to improve the thermal radiation performance and corrosion resistance on an Al substrate, *J. App. Surf. Sci.*, 2015, vol. 357, part B, p. 1396. <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.003</u>.
- Walsh, F.C., Low, C.T., Wood, R.J., Stevens, K.T., et al., Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodized coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys, *J. Surf. Eng. Coat.*, 2009, vol. 87, no. 3, p. 122. <u>https://doi.org/10.1179/174591908X372482</u>

- 16. Tarantseva, K.R., Models and methods of forecasting pitting corrosion, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2010, vol. 46, p. 139. https://doi.org/10.1134/S2070205110010211.
- Tchufistov, O.E., Tchufistov, E.A. and Zolkin, A.N., Breakdown voltage and electrical strength of oxide coatings formed on aluminum alloys by electrolytic oxidation methods, *Mater. Today: Proc.*, 2021, vol. 38, no. 4, p. 1728. https://doi.org/10.1016/j.matpr. 2020.08.237.

Summary

It is known that the methods of electrolytic oxidation, including traditional anodizing and microarc oxidation, implemented according to classical schemes in electrolytic baths with mechanical, pneumatic, and magnetic mixers. cannot provide high-quality homogeneous oxide coatings on the inner surfaces of products made from valve metal alloys. In this paper, the principal possibility of obtaining high-quality uniform coatings on the extended internal surfaces of products, including the surfaces of deep holes, when an electrolyte solution is passed through them, is revealed. It has been experimentally proved that, based on the proposed approach, it is possible to process products with deep holes, achieving a ratio of both minimum and maximum values of the thickness and the breakdown voltage of coatings on the internal and external surfaces in a range of 0.85–0.93. A possibility of forming coatings exclusively internal surfaces of products without changing on the the state of their external surfaces, moreover, without using expensive electrolytic baths - inside internal cavities of products themselves, is shown. A good correlation between the values of the thickness and of the breakdown voltage of coatings has been established. As a result, a possibility of indirectly determine the coatings thickness based on the results of their breakdown voltage measuring has been substantiated.

Keywords: valve metals, aluminum, traditional anodizing, microarc oxidation, internal surface, deep hole, coating, thickness, breakdown voltage