

## Условия существования и стадии роста покрытия при микродуговом оксидировании

А.В. Чавдаров, к.т.н.; Д.И. Скоропупов, инженер; П.Н. Першин, инженер  
ФГБНУ ГОСТИНИ, 8-495- 709-33-56, info@firma-tom.ru

**Аннотация.** *Рассмотрены и обоснованы условия существования и стадии роста покрытия при анодно-катодном микродуговом оксидировании.*

**Ключевые слова:** *микродуговое оксидирование, условия существования, стадии роста.*

### Введение

Называют этот процесс по-разному: микродуговое оксидирование (МДО), аноднодуговое оксидирование (АДО), анодноискровое оксидирование (АИО), mikroarcsoxidacion (MAO), есть и другие варианты.

Профессиональные гальваники по получению защитных покрытий на алюминиевых деталях используют процесс анодирования, т.е. принудительно создают на поверхности окисную пленку. Если это не делать, то алюминиевые детали без защитного покрытия сами начнут окисляться и получатся рыхлые белые пятна (это и есть естественные окислы алюминия), которые начнут увеличиваться и, в конечном счете, разрушат деталь. А вот процесс анодирования также является окислительным, но полученные пленки «алюминиевой ржавчины» настолько плотные, что почти не пропускают кислород для дальнейшего распространения процесса окисления. Чтобы исключить слово «почти» прибегают к дополнительным операциям, например, наносят слой краски или лака, или пропитывают окисную пленку специальными составами. И все это для «закрытия» дороги кислороду к детали: чем меньше пористость анодного покрытия с доп. защитой, тем дольше прослужит деталь.

При электроанодировании используют небольшую плотность постоянного тока на единицу площади (1-3 ампера на квадратный дециметр) при небольшом напряжении 10-20 вольт. Если повысить напряжение до 50-100 вольт, то вместо создания защитной пленки мы получим процесс мощного разрушения поверхности детали из за возникшего искрения. Лет 100 назад большинство профессионалов решило, что этот путь не пригоден.

Но большинство, это еще не все. В Новосибирске на кухне двое молодых советских ученых супруги Марковы «на коленке» собрали установку по анодированию (вместо гальванической ванны использовалась обычная трехлитровая банка) и увеличили напряжение выше 100 вольт – до 220 (в наших квартирах выше не бывает), да еще и не стали преобразовывать в постоянный ток, а подключили накапливающий энергию конденсатор. Чудо произошло!

Деталька покрылась множеством попеременно вспыхивающих мощных искр, которые не разрушали, а создавали покрытие с интересными свойствами [1]. Ну а дальше все по известному пути: лабораторные исследования в институте, научное обоснование полученного процесса, исследование свойств покрытий, защита кандидатских и докторских диссертаций и т.д.

Отсюда и произошло основное название процесса: микродуговое оксидирование (МДО) – окисление металла при воздействии микродуги.

В процессе эволюции за последние 30 лет МДО претерпел много изменений: появились очень сложные и интересные источники питания с

изменяемыми характеристиками, много новых оригинальных растворов, позволяющих получать керамические покрытия через переходные слои даже на стальных деталях. Но промышленного применения пока все это нашло очень мало. Очень подробно многие моменты в области теории и технологии описаны в монографии [2].

Все ниже изложенное относится к «не эволюционному», традиционному и наиболее успешно применяемому процессу МДО.

#### **Четыре неперенных условия для существования процесса МДО.**

Многие знают, что существуют так называемые полупроводники (диоды, вентили и множество других названий). Они проводят ток в одном направлении, например от плюса к минусу, и не проводят в другом. Чтобы «испортить» полупроводник, надо приложить большое напряжение и ток и заставить проводить в другом направлении. Это **первое условие** возникновения микродугового оксидирования: сила тока и напряжение должны быть достаточны для пробивания покрытия с полупроводниковыми свойствами.

**Второе неперенное условие** – покрытие на металле должно обладать полупроводниковыми (вентильными) свойствами. Поскольку мы ведем речь об оксидировании, т.е. окислении кислородом, то и окисные пленки на металле должны быть полупроводниками, вентилями. Металлы, оксиды которых обладают полупроводниковыми свойствами, химиками объединены в одну группу под названием вентильные. В эту группу входят алюминий, магний, титан, цирконий и еще ряд экзотических элементов.

А наиболее распространенное железо в эту группу не входит. Поэтому здесь можно получить только рыхлую ржавчину!

Пробить высоким напряжением и током полупроводник мы можем и в воздухе, только цель не будет достигнута. Нужна хорошая окислительная среда, да еще и с определенными свойствами. Самой доступной является дистиллированная вода с добавлением едкого калия или натрия для создания электропроводимости. Это **третье неперенное условие**. В эту воду можно добавить различные химические соединения, которые создадут условия для получения определенных свойств покрытия, или дадут возможность «работать» данному раствору дольше, т.е. покрыть большее количество деталей.

Самым распространенным является раствор дистиллированной воды с добавлением на один литр воды 1-2 грамма едкого калия (КОН) и 6-10 грамм обычного натриевого жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

**Четвертое неперенное условие:** источник тока должен быть переменным, импульсным. Как правило, в большинстве случаев достаточно промышленная частота 50 герц. И конечно в источнике должен быть накопитель энергии, например, конденсатор, для импульсного пробоя нашей диэлектрической окисной пленки.

#### **Три этапа роста МДО-покрытия.**

Итак, мы взяли чистую емкость из нержавеющей стали, налили туда приготовленный на дистиллированной воде раствор, деталь из алюминия подвесили в растворе на алюминиевой проволоке и соединили провод к одному выводу конденсатора, а ванну к другому.

При подаче сетевого напряжения 220 или 380 вольт начнется бурная реакция окисления. Кислород будет вступать в химическую реакцию с алюминием, а высвободившийся из воды водород частично растворится в воде, частично улетит в воздух. В первые несколько секунд, а иногда минут, микродуга не образуется, идет процесс создания окисной пленки нужной

толщины. В этот промежуток времени (**первый этап микродугового оксидирования** – создание аморфной оксидной пленки без искрового пробоя) получаемое покрытие внешне похоже на обычное анодирование, но с высокой скоростью роста и намного более плотное (низкая пористость).

Первый этап микродугового оксидирования можно смело применять для замены традиционного тонкого гальванического анодирования – это и экологически безопасно, и быстрее по скорости роста, и качество выше.

При достижении определенной толщины покрытия можно наблюдать появление сначала отдельных искр, а затем вся деталь начнет «светиться»: это миллионы микродуг пробивают наше покрытие. Начинается **второй этап микродугового оксидирования** - продолжается рост обычного оксидного покрытия в искровом режиме.

На первом и втором этапах микродугового оксидирования кристаллических оксидов не образуется. Происходит интенсивный рост аморфной оксидной пленки, даже под действием микродуги. Бесконечно это не продолжается и при достижении определенной толщины (по разным оценкам величина покрытия на этом этапе составляет 10-15 микрон) возникают условия для получения первых кристаллических форм оксида алюминия.

Задача первого и второго этапов – создать предпосылки для главного предназначения процесса МДО: создать керамические кристаллические пленки на поверхности детали.

Время существования 1-го и 2-го этапов сильно зависит от параметров источника, конфигурации детали, состава электролита и многого другого. **Но они** всегда есть! Для получения керамики нужно «мясо» - исходный материал в виде аморфного оксида алюминия.

Итак, у нас есть аморфное оксидное покрытие нужной толщины, мощные микродуговые разряды с высокой температурой, расплавляющей все на свете, сильно окислительная среда в виде воды и в придачу возможность очень быстрого охлаждения продуктов окисления (вокруг детали вода). Это и есть предпосылки для «выращивания» алюминиевой керамики.

**Третий этап микродугового оксидирования** – получение керамических покрытий. Это самый интересный и многим непонятный процесс. Его тоже нельзя рассматривать как сразу возникающий и непрерывно продолжающийся.

В первые моменты толщина пленки относительно мала, мощность микродуговых разрядов для их пробоя невелика, возникающие формы содержат низкотемпературные кристаллические оксиды алюминия, почти не связанные друг с другом из-за короткого времени жизни микродуги. Причем возникают они там, где окисная пленка наиболее толстая. На детали можно наблюдать белые очаги первой низкотемпературной керамики, причем чаще всего на острых углах детали, где и образуется наиболее толстое первоначальное покрытие. Если в этот момент вытащить деталь из ванны и попробовать абразивной шкуркой почистить покрытие, то мы без особых усилий доберемся до основного металла. Постепенно очаги разрастаются, окисная пленка становится все толще, мощность микродуговых разрядов и время их существования увеличиваются и при общей толщине оксидов порядка 30-45 микрон возникают условия для получения высокотемпературной керамики. Время выхода на этот режим при средних условиях проведения процесса составляет примерно 25-40 минут.

Различные модификации кристаллических оксидов алюминия имеют разную температуру плавления и застывания. Например, наиболее известный оксид под названием корунд (альфа модификация) самый твердый (второй после алмаза), плотный и самый тугоплавкий. Естественно, что эта фаза будет в самом низу покрытия на границе с металлом, далее как в слоеном

пироге – чем ниже температура плавления (застывания) тем ближе к поверхности будет располагаться данная оксидная модификация. Из этого следует очень важный вывод: свойства МДО-покрытия по толщине не одинаковы, чем ближе к основному металлу, тем тверже.

Получить керамическое покрытие высокого качества (твердое и износостойкое) на алюминиевой детали без выращивания обычного аморфного оксидного слоя невозможно!

Если продолжать процесс МДО примерно 60 минут, то вместе с созданием новых оксидных соединений будут перерабатываться и ранее созданные в кристаллические формы. Ориентировочно в покрытии за это время будет около 50% кристаллических соединений и 50% аморфных. Если сейчас повторить «фокус» с абразивной шкуркой, то до основного металла мы не доберемся – шкурка будет «скользить» по нашей выращенной керамике. Естественно, что это соотношение может изменяться при различных технологических ухищрениях.

Многолетней практикой установлено, что после 60 минут МДО процентное содержание керамики (кристаллических форм) в покрытии увеличивается и после 90 минут составляет примерно 65-75%.

МДО-покрытие всегда содержит на поверхности не керамические фазы. В этой «шубе» намешано довольно много различных соединений: аморфные оксиды алюминия, оксидные соединения многочисленных добавок в алюминиевый сплав, окислы кремния из раствора и т.п. Некоторые называют этот слой «муллитным» - и мы ниже также будем его называть.

А что будет, если продолжать МДО процесс дальше? Визуально можно наблюдать, что если в первые моменты микродуги были в виде мелких искр, то по мере роста толщины покрытия мощность разрядов становится больше и можно даже различить отдельные разряды. Количество одновременно горящих микродуг по мере роста покрытия уменьшается с одновременным увеличением их мощности. Микродуга «не работает» в одном месте, она возникает там, где ее мощности хватает для пробоя существующего покрытия. Причем частота ее возникновения равна частоте используемого переменного тока, например 50 герц. Если продолжать МДО-процесс более 3 часов можно увидеть редкие и очень мощные отдельные разряды. Покрытие после 90-120 минут при оптимальных режимах МДО-процесса будет содержать 70-80% высокотемпературной керамики.

На рис.1 показана типовая планировка участка микродугового оксидирования.

Рис. 2 демонстрирует реализованный проект на одном из предприятий Москвы.

### **Выводы.**

Процесс микродугового оксидирования реализуется только при соблюдении 4 неперенных условий:

- электрическая мощность источника энергии должна быть достаточной для «пробивания» покрытия с полупроводниковыми свойствами;
- покрытие на металле должно обладать полупроводниковыми свойствами;
- для осуществления процесса нужна окислительная среда с определенными свойствами;

источник электроэнергии должен быть переменным, импульсным.

Рост микродугового покрытия всегда проходит 3 стадии:

- создание оксидной аморфной пленки без искрового пробоя;
- создание аморфной пленки в искровом режиме;
- получение керамических оксидов металлов.

### **Литература**

А.с. 526961 СССР (Н01G 9/24). Способ формовки анодов электрических конденсаторов / Г.А. Марков, Г.В. Маркова (СССР); опубл. В Был. №32. 1976.

Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов и др. – М.: ЭКОМЕТ, 2005.- 368с.: ил.

### **Living conditions and stages of growth of a covering at microarc oxygenating**

A.V. Chavdarov, Cand.Tech.Sci.; D. I. Skoropupov, engineer; P. N. Pershin, engineer to FGBN GOSTINI, 8-495 709-33-56,info@firma-tom.ru

**Annotation.** *Living conditions and stages of growth of a covering at anode and cathodic microarc oxygenating are considered and proved.*

**Keywords:** *microarc oxygenating, living conditions, growth stages.*