

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ІНЖЕНЕРІЇ, ТРАНСПОРТУ ТА АРХІТЕКТУРИ

Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

Пояснювальна записка

до дипломної роботи

магістра

Освітньо-кваліфікаційний рівень

Галузь знань 13 Механічна інженерія

Шифр і назва галузі знань

Напрямок підготовки (спеціальність): 132 «Матеріалознавство.
Відновлення та технічний сервіс автомобілів»

Шифр і назва напрямку підготовки (спеціальності)

на тему: **«Зміцнення поверхонь виробів з силумінів шляхом
мікродугового оксидування з додаванням нанопорошку»**

Шифр **MPTAM 2116150.000 ПЗ**

Виконав: студент 2-го курсу,
група МТВАм-20-1


Підпис

Б. В. Андрійчук
Ініціали, прізвище

Керівник к.т.н., доц. каф ТАМ.


Підпис

С. Ф. Посонський
Ініціали, прізвище

До захисту допускаю:
Зав. кафедри ТАМ д.т.н., проф.


Підпис

О. В. Духа
Ініціали, прізвище

6 12 2021 р.

Хмельницький, 2021

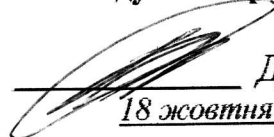
ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет *інженерії, транспорту та архітектури*
Кафедра *трибології, автомобілів та матеріалознавства*
Освітній рівень *магістр*

Спеціальність 132 «Матеріалознавство».

Спеціалізація «Відновлення та технічний сервіс автомобілів»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри ТАМ


Диха О.В.
18 жовтня 2021 року

З А В Д А Н Н Я

НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Андрійчуку Богдану Вікторовичу
Прізвище, ім'я, по батькові

1. Тема роботи: **Зміцнення поверхонь виробів з силумінів шляхом мікродугового оксидування з додаванням нанопорошку.**

керівник роботи: Посонський Сергій Феліксович, к.т.н., доцент каф. ТАМ

Прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання

Затверджено наказом університету від 25.08.2021 р. № 118 (Д 25)

2. Строк подання студентом проекту (роботи) на кафедру 7.12.2021 р.

3. Вихідні дані до проекту (роботи) *Матеріали переддипломної практики; нанопорошок диоксиду кремнію, зразки силумінів.*

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

- 1) Сучасні технології зміцнення силумінів
- 2) Методика досліджень оксидних шарів
- 3) Результати досліджень оксидних шарів
- 4) Висновки, рекомендації

5. Перелік графічного матеріалу (презентація):

Розробити презентацію у вигляді слайдів з розкриттям питань відповідно до мети роботи.

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 18 жовтня 2021 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітки
1	Сучасні технології зміцнення силумінів	30.10.21	вик
2	Методика досліджень оксидних шарів	15.11.21	вик
3	Результати досліджень оксидних шарів	23.11.21	вик
4	Висновки, рекомендації	4.12.21	вик
5	Оформлення пояснювальної записки	6.12.21	вик
6	Допуск до захисту	7.12.21	вик
7	Захист магістерської роботи	10.12.21	

Студент



Андрійчук Б. В.
Ініціали, прізвище

Керівник роботи



Посонський С. Ф.
Ініціали, прізвище

РЕФЕРАТ

Структура та обсяг пояснювальної записки. Дипломна робота на тему «Зміцнення поверхонь виробів з силумінів шляхом мікродугового оксидування з додаванням нанопорошку» складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел, який налічує 32 найменування, розміщених на 4 сторінках, та 2 додатків розміщених на 23 сторінках. Роботу викладено на 90 сторінках, з них 82 сторінки основного тексту, на яких розміщено 27 рисунків і 6 таблиць.

Одним із сучасних і широко застосовуваних способів досягнення високих експлуатаційних властивостей виробів з мінімальною вагою є використання сплавів кольорових металів. Найбільше промислове застосування серед них отримали алюмінієві, магнієві і титанові сплави. Особливо широкого поширення набули ливарні алюмінієві сплави - силуміни (алюмінієво-кремнієві сплави), частка яких доходить до 85-90 % алюмінієвих ливарних сплавів, використовуваних в енергомашинобудуванні, автомобілебудуванні, аерокосмічній галузях.

Дана робота присвячена дослідженню можливості поліпшення робочих характеристик, в першу чергу, трибологічних, шляхом застосування технології мікродугового оксидування алюмінієвих сплавів з введенням в електроліт нанорозмірних модифікаторів, зокрема, нанодисперсного діоксиду кремнію.

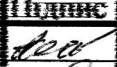
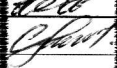


Метою роботи є поліпшення фізико-механічних властивостей оксидних шарів, а також продуктивність їх синтезу методом мікродугового оксидування, на алюмінієво-кремнієвих сплавах (силумінах).

В результаті проведених досліджень встановлено, що застосування добавки нанодисперсного діоксиду кремнію в електроліті дозволяє істотно підвищити характеристики (товщину, мікротвердість, зносостійкість) оксидних шарів, що формуються при мікродуговому оксидуванні алюмінієво-кремнієвих сплавів.

Ключові слова: СИЛУМІНИ; ДИОКСИД КРЕМНІЮ; МІКРОДУГОВЕ ОКСИДУВАННЯ; ОКСИДНИЙ ШАР; МІКРОТВЕРДІСТЬ, ЗНОСОСТІЙКІСТЬ.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗМІЦНЕННЯ СИЛУМІНІВ	8
1.1 Алюмінієво-кремнієві сплави	8
1.2 Технології зміцнення поверхні деталей алюмінієво-кремнієвих сплавів	3 13
1.3 Технологія мікродугового оксидування і її особливості	21
1.4 Електроліти для мікродугового оксидування	30
1.5 Застосування нанодисперсних добавок при мікродуговому оксидуванні	33
1.6 Вибір нанорозмірної добавки для модифікування електроліту	37
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ОКСИДНИХ ШАРІВ	43
2.1 Матеріали і зразки для проведення досліджень	43
2.2 Установка для мікродугового оксидування	45
2.3 Режими формування оксидних шарів	47
2.4 Склад електроліту	51
2.5 Швидкість формування оксидного шару	52
2.6 Дослідження структури і елементного складу оксидного шару	53
2.7 Дослідження морфології поверхні оксидного шару	55
2.8 Визначення мікротвердості оксидних шарів	56
2.9 Визначення зносостійкості оксидних шарів	58
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ОКСИДНИХ ШАРІВ	61
3.1 Вплив МДО на швидкість формування оксидних шарів	66
3.2 Вплив МДО на структуру оксидних шарів	75
3.3 Елементний склад оксидних шарів	66
3.4 Мікротвердість оксидних шарів	75
3.5 Морфологія поверхні оксидних шарів	78
3.6 Зносостійкість оксидних шарів	81
ВИСНОВКИ	84
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	86
ДОДАТКИ	90

МРТАМ 2116150.000 ПЗ			
Арк.	№ Докум.	Підпис	Дата
нав.	Андрійчук		7.12.21
вір.	Посонський		7.12.21
впр.	Бабак		
р.	Диха		
Змінення поверхонь виробів з силумінів шляхом мікродугового оксидування з додаванням нанопорошку			
		Літера	Аркуш
		4	90
ХНУ МТВАм-20-1			

ВСТУП

Актуальність роботи. Розвиток машино та автомобілебудування обумовлює все більш жорсткі вимоги до зменшення ваги та габаритних розмірів виробів при одночасному поліпшенні їх експлуатаційних властивостей. Всі зростаючі вимоги до характеристик матеріалів в поєднанні з техніко-економічними вимогами до виробів обумовлюють необхідність удосконалення існуючих і розробки нових технологій отримання нових матеріалів, сталей і сплавів, а також технологій інженерії поверхонь деталей механізмів і машин [1].

Одним із сучасних і широко застосовуваних способів досягнення високих експлуатаційних властивостей виробів з мінімальною вагою є використання сплавів кольорових металів. Найбільше промислове застосування серед них отримали алюмінієві, магнієві і титанові сплави [1]. Особливо широкого поширення набули ливарні алюмінієві сплави - силуміни (алюмінієво-кремнієві сплави), частка яких доходить до 85-90 % алюмінієвих ливарних сплавів, використовуваних в енергомашинобудуванні, автомобілебудуванні, аерокосмічній галузях [2].

Застосування цих сплавів приносить відчутні вигоди при виготовленні великих корпусних матеріаломістких деталей, зокрема, блоків циліндрів поршневих двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ), головок блоків циліндрів ДВЗ, картерів і корпусів коробок перемикачів передач і інших агрегатів. Силуміни також прекрасно зарекомендували себе в якості матеріалу рухомих і навантажених робочих деталей (поршнів ДВЗ, робочих коліс турбокомпресорів і турбонасосних агрегатів, важелів, тяг і качалок систем управління двигунами і силовими установками) завдяки високій питомій міцності, хорошою технологічністю і прекрасним ливарним властивостям [2-4].

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Основний спосіб отримання виливків з алюмінієвих сплавів - лиття під тиском або гравітаційним методом. Наприклад, в поршневому двигунобудуванні для автомобільної промисловості в даний час на частку цього способу доводиться абсолютна більшість литих блоків циліндрів силових агрегатів легкових автомобілів [6].

Однак застосовувані технології виготовлення деталей з силумінів і створення на них робочих зносостійких поверхонь не забезпечують оптимального поєднання: характеристики / технологічність / вартість / екологічність. Особливо актуальним це є для деталей, що працюють в трибологічних системах в умовах високих механічних навантажень, ерозійних та агресивних хімічних впливів, так як до цього часу не знайдено універсальне ефективне рішення по створенню зносостійкої робочої поверхні деталей, виконаних з силумінів [7-8].

Роботи в цьому напрямку ведуться протягом останніх 50–60 років.

Дана робота присвячена дослідженню можливості поліпшення робочих характеристик, в першу чергу, трибологічних, шляхом застосування технології мікродугового оксидування алюмінієвих сплавів з введенням в електроліт нанорозмірних модифікаторів, зокрема, нанодисперсного диоксиду кремнію.

Мета роботи: поліпшити фізико-механічні властивості оксидних шарів, а також продуктивність їх синтезу методом мікродугового оксидування (МДО), на алюмінієво-кремнієвих сплавах (силумінах).

Об'єкт дослідження: оксидний шар і процес його отримання методом МДО на Al-Si-сплавах, що проводиться в електроліті з добавкою нанодисперсного диоксиду кремнію SiO₂.

Предмет дослідження: макроструктура, хімічний склад, шорсткість, мікротвердість, зносостійкість оксидних шарів, а також продуктивність їх синтезу на силумінах методом МДО в електролітах з добавкою наночастинок диоксиду кремнію SiO₂.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

В роботі планується вирішити наступні завдання:

- 1) отримати зразки оксидних шарів на силумінах АК9пч і АК12пч при різних концентраціях добавки наночастинок диоксиду кремнію в електроліт;
- 2) виявити вплив добавки наночастинок диоксиду кремнію в електроліт на продуктивність процесу синтезу оксидних шарів;
- 3) встановити залежності хімічного складу і структури оксидного шару, морфологію його поверхні від добавки в електроліт наночастинок SiO_2 ;
- 4) виявити вплив добавки наночастинок диоксиду кремнію в електроліті на мікротвердість і зносостійкість оксидних шарів, сформованих на Al-Si-сплавах;
- 5) проаналізувати і узагальнити отримані результати.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗМІЦНЕННЯ СИЛУМІНІВ

1.1 Алюмінієво-кремнієві сплави

Силумін - особливий сплав металу, виготовлений на базі алюмінію, кремнію і мінімальних вмістів таких домішок, як Fe, Cu, Mn, Ca тощо. Існує ряд сплавів зі схожою структурою, припустимо, дюралюміній, у вмісті якого присутня основа з алюмінію і кремнію, але ще і лігатура міді, марганцю і магнію. Той чи інший елемент в сплаві має суттєвий вплив на його властивості, тому дуже важливо правильно вибрати лігатуру.

Сам по собі алюміній вважається досить м'яким матеріалом, тому, головним чином, для його зміцнення, в сплав додається кремній. Деякі види силумінів можуть модифікуватися додаванням натрію і літію, що дозволяє підвищити вміст кремнію в евтектиці силуміну до 14 відсотків.

Силумін - це досить міцний і надійний матеріал, який використовується для створення різних виробів, починаючи від посуду і кухонного начиння, і закінчуючи виготовленням складних і серйозних автомобільних запчастин. Відносна дешевизна і зручність для виплавки властивості зробили силумін дуже популярним і затребуваним на сучасному ринку.

Присутність кремнію в алюмінії дозволило створити універсальний матеріал, який відрізняється підвищеною міцністю, меншою вагою, ніж у сталі, відмінними ливарними властивостями [4-5].

Хімічні властивості. Описуючи хімічні властивості силуміну, необхідно зауважити, що вони схожі з характеристиками чистого алюмінію, різниця полягає лише в ступені і співвідношенні домішок. Підсумковий склад залежить від того, які вимоги висунуті до готової продукції, однак існує ряд загальних хімічних властивостей для силуміну:

- 1) Рівень кремнію в сплаві має бути від 10 до 15 %.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

2) Існують нормальні силуміни (до 12 % кремнію в складі) і зносостійкі (від 12 % кремнію), відрізняються рівнем міцності.

3) Питома вага - 2,8 одиниці.

Фізичні властивості. Силумін, по фізичним властивостям часто прирівнюють до нержавіючих сталей. Однак, він має одну незаперечну перевагу - неймовірну порівняно зі сталлю легкість. Дійсно, силумін дуже легкий матеріал, але незважаючи на низьку вагу, його міцність не поступається сталі або її "родичам". Невелика вага і підвищена міцність можливі завдяки низькій щільності сплаву (менше, ніж у сталі).

Як і алюміній, силумін не береться корозії, має спеціальну оксидну захисну плівку, яка формується на поверхні виробу навіть при самих незначних пошкодженнях. Це можливо завдяки унікальній взаємодії кисню і молекул алюмінію.

За забарвленням і зовнішнім виглядом силумін схожий на алюміній, і недосвідченій людині буде важко відрізнити один матеріал від іншого. Колір силуміну сірий, в розрізі - сріблястий.

Цікаво також те, що силумін має хорошу пластичність і плинність, що дозволяє заливати його в складні ливарні форми. А низька температура плавлення (700-730 градусів Цельсія) не тільки дозволяє зробити ливарний процес економічним і максимально зручним, а й дозволяє домогтися процесу плавки нарівні з пайкою, що дуже зручно при ремонтних роботах.

Механічні властивості в більшості своїй залежать від структури і фазового складової силуміну, що в свою чергу обов'язково буде відштовхуватися від хімічного складу, умов виплавки, подальшого процесу кристалізації і термообробки.

Серед найбільш важливих механічних характеристик силуміну, варто виділити:

1) Силумін крихкий, в процесі обробки може кришитися без формування гнучкої стружки.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

2) Щільність сплаву складає від 2,5 до 2,94 гр./см³.

3) Мікротвердість невисока, тому для її підвищення застосовується ряд механізмів: поліпшення характеристик початкових кристаликів кремнію, зменшення всіх структурних елементів силуміну, підвищення евтектики, введення легуючих елементів, наприклад, магнію або міді. Для цього використовується метод стрімкого охолодження сплаву відразу після плавки або збільшення кількості вогнищ розвитку кристалів кремнію та подрібнення частинок кремнію.

Ливарні властивості. Силумін вважається ливарним сплавом, оскільки володіє підвищеними ливарними властивостями. Його часто застосовують в машинобудуванні для відливання циліндрів, двигунів, коробок передач і інших важливих деталей.

Серед позитивних якостей силуміну, які роблять його вигідним і зручним для лиття, варто відзначити його високу питому міцність, малу вагу, невелику щільність і гарну стійкість до утворення іржі. Також матеріал відрізняється дешевизною.

Незважаючи на цілий перелік переваг, існує ряд недоліків у силумінів, наприклад, підвищена газова пористість, великі неметалеві включення і великі зерна евтектичною структури. Все це впливає на стабільність характеристик міцності можливостей готових елементів. Однак, ці проблеми вирішуються різними методиками, такими як застосування захисту рідкого сплаву від повітряної атмосфери, застосування спеціальних тиглів, рафінування, використання швидкого затвердіння виливків.

У зв'язку з тим, що силумін відрізняється низькою вартістю і підвищеною технологічністю, він дуже широко застосовується при виготовленні найрізноманітніших деталей і елементів, починаючи від побутової техніки, і закінчуючи вузлами, що використовуються в машинобудуванні і літакобудуванні, рисунок 1.1.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

В авіабудування силумін допустили завдяки тому, що його поєднання невеликої ваги і підвищеної міцності, є важливою якістю при підйомі будь-яких літальних агрегатів. Це дозволяє не тільки економити паливо, але і дає можливість робити літаки та інші апарати більш вантажопідйомними.

Крім цього, такі характеристики, як хороша текучість, мала вага і знижена схильність до формування усадкових раковин, дозволяють використовувати сплав при виробництві вузлів, що піддаються сильним ударам і термонавантаженням.

Відмінна міцність і низька вага мають велике значення і при автомобілебудуванні. Так, загальна вага машини робить істотний вплив на її ходові можливості, маневреність дорожньому полотні і рівень розтрата палива.

При виробництві авто - і мото - елементів і частин використовується марка силуміну АЛ34. Саме з нього виготовляють картери ДВЗ і інші корпусні елементи, які функціонують при підвищеному внутрішньому тиску. У мото - і автобудуванні силумін зустрічається в поршневих і циліндричних блоках.

У збройовій області силумін почали використовувати відносно недавно, проте цей матеріал вже завоював велику повагу у розробників пневматичних гвинтівок. Крім цього, сплав найчастіше беруть за основу при виготовленні реплік збройових електропневматичних примірників, виробів для страйбола, тощо. Таке поширення стало можливо тільки через дешевизну, хороших ливарних властивостей і малої ваги матеріалу.

При виготовленні техніки побутового характеру силумін береться для створення, як внутрішніх елементів (телові обмінники, запірні арматури), так і при створенні цілісних конструкцій (м'ясорубки, ключі).

Крім деталей побутової техніки, силумін також беруть для виконання кухонного начиння (каструлі, сковорідки).

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						11
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Надійні водопровідні змішувачі, фітинги водопроводу, перехідники, гайки, ніпеля - все це використовується при конструкції і створення тих чи інших сантехнічних систем.

Як правило, всі ці елементи розташовуються усередині і мають порівняно невеликі навантаження. Це пов'язано з тим, що силумін володіє істотним недоліком - підвищена пористість і великі зерна в евтектиці литих деталей. Через цей нюанс, при механічному пошкодженні або ударі, сплав може дати тріщину.



Рисунок 1.1 – Вироби з силумінів

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

Також, силумін активно використовується в суднобудуванні через свою стійкість до іржі. Зокрема, цей матеріал використовується в ролі обшивки різних конструкцій зі сталі і чавуну. В космічній сфері різні марки силуміну застосовують при виготовленні деталей, приладів і пристосувань, які потребують матеріалі з низьким коефіцієнтом лінійного розширення і низькою щільністю.

1.2 Технології зміцнення поверхні деталей з алюмінієво-кремнієвих сплавів

Відомі різні технології, що відносяться до інженерії поверхні, застосовуваними міжнародними виробниками для зміцнення поверхонь деталей з ливарних алюмінієвих сплавів, що працюють в парах тертя при екстремальних режимах. Всі вони мають певні обмеження.

Наприклад, тверде хромове покриття розроблено фірмою Mahle в 1951 р і відоме під назвою Cromal [9]. Покриття робочої поверхні деталі з алюмінієвого сплаву складається з двох шарів: перший шар - м'яке залізо, яке використовується для поліпшення адгезії, і другий шар - твердий хром. Покриття наноситься шляхом багатоетапної електрохімічної обробки поверхні в спеціальних розчинах, а потім обробляється механічною обробкою для формування необхідного мікрорельєфу. Основний недолік такої технології - покриття вимагає суворого обмеження навантаження через небезпеку його відшарування [10].

З позитивного боку себе показало покриття робочих поверхонь деталей складом «нікель - карбід кремнію» рисунок 1.2. Зміцнення робочих поверхонь покриттям Ni-SiC розроблено в 1967 р також фірмою Mahle. Комерційна назва покриття - Nikasil [8,11]. Покриття Nikasil наноситься електро-хімічним (гальванічним) способом. На попередньому етапі на

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						13
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

алюмінієву поверхню з кислотного електроліту осідає шар металевого нікелю товщиною до 70..100 мкм, після чого на другому етапі виробляють електрохімічну обробку поверхні в розчині-суспензії з введенням порошку двоокису кремнію і вуглецю. В результаті цього нікелева матриця насичується карбідом кремнію, утворюючи металокерамічне покриття «нікель – карбід кремнію». За інформацією відкритих джерел, дане технологічне рішення знайшло широке застосування такими компаніями, як Citroen, Porsche, BMW, Ferrari, VW Group і ін. Основною перевагою покриття Nikasil є його досить високі механічні характеристики. Однак вартість його отримання на робочих поверхнях деталей досить висока, а технологічний процес вкрай несприятливий з екологічної точки зору, тому що в повітря викидаються активні іони нікелю. Тому застосування даної технології скорочується кінця з 90-х років, а в даний час його, головним чином, застосовують лише для обробки блоку циліндрів двигунів дорогих цивільних або дрібносерійних гоночних автомобілів.



Рисунок 1.2 – Зміцнення робочих поверхонь покриттям Nikasil.

Широке промислове застосування як альтернатива покриттю Nikasil знайшли розроблені фірмою Kolbenschmidt способи Lokasil і DiAsil (Die Cast Aluminum Silicon), а також технологія фірми Mahle Silumali їх варіації. Активне комерційне використання таких технологій в легковому двигунобудуванні почалося з кінця 90-х - початку 2000-х років і активно триває в даний час [8,12]. За інформацією з відкритих джерел, ця технологія

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

впроваджена і застосовується такими компаніями, як Mercedes-Benz, Porsche, Rolls-Royce Group, General Electric, BMW, VW / Audi, Volvo, Jaguar, Honda і іншими. Суть технології в тому, що частинки кремнію локально оголюються в матриці ливарного алюмінієво-кремнієвого сплаву. Це досягається різними способами. Можливе застосування силумінів з вмістом кремнію від 16 мас. % і вище типу KS 284 або Reynolds 390 (AA 390, AlSi17Cu4Mg і інших), при подальшій електрохімічній обробки яких кристали кремнію (рисунок 1.3), що містяться в сплаві, оголюються у робочій поверхні і служать робочим шаром [13].

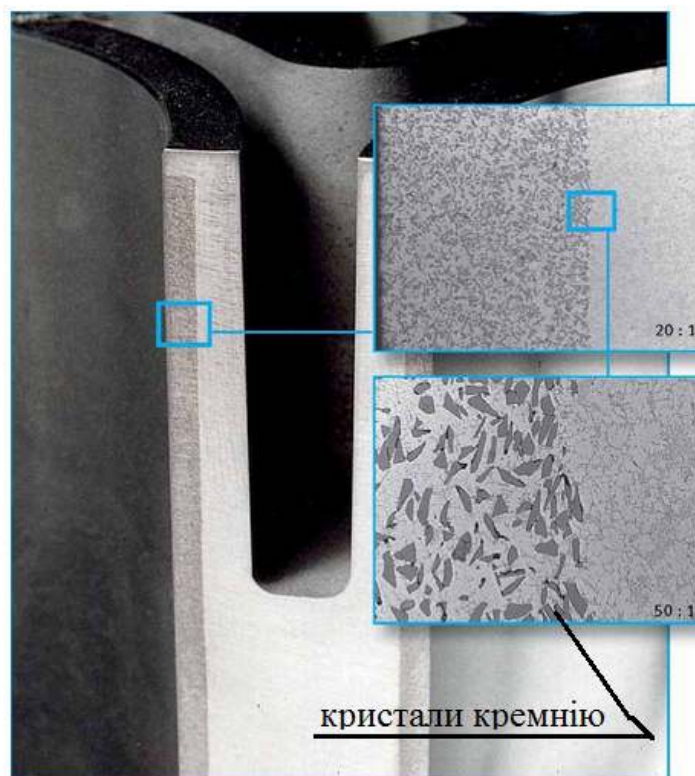


Рисунок 1.3 – Розріз блоку циліндрів, виготовленого LOKASIL®-Методом.

Іншим варіантом насичення поверхневого шару кремнієм є застосування до евтектичний або евтектичного Al-Si сплаву з вмістом кремнію 7 ... 12 мас. %, При виготовленні деталі з якого використовують високопористі фасонні кремнієві вставки, які вкладаються в ливарну форму при литті під високим тиском. Алюмінієвий сплав в процесі лиття, під тиском до 900 ... 1000 бар продавлюється крізь пори кремнієвих фасонних

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

вставок, в результаті чого насичується кремнієм в зонах їх установки. Після цього проводять обробку електрохімічним або хімічним або лазерним травленням збагачених кремнієм поверхонь відлитою деталі, видаляючи металевий алюміній і оголюючи кристали кремнію. Завдяки такому місцевому збагачення кремнієм отримують властивості робочих поверхонь, збіставні з способом Nikasil. Дана технологія вимагає високого рівня організації виробництва і застосування складного дорогого устаткування, що обумовлює її застосування у виготовленні дорогих виробів, але звужує межі застосування в масовому виробництві відносно недорогих продуктів.

Окремої згадки заслуговують технології лазерної обробки поверхні (Laser Cladding (LC); Laser Alloying (LA)) [14]. Технології полягають в тому, що для створення робочої поверхні використовують так звану «лазерну наплавку» або «лазерне легування» (рисунок 1.4): на зміцнюючих поверхнях за допомогою лазерного променя наноситься розплавлений матеріал «шихти» (наприклад, Al-Si порошок), що володіє більш високими характеристиками, ніж основний сплав деталі. При охолодженні розплавлений матеріал створює міцну металеву (біметалічну) зв'язок з алюмінієвим сплавом основи, що обумовлює хорошу адгезію матеріалу наплавки до підкладки.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						16
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

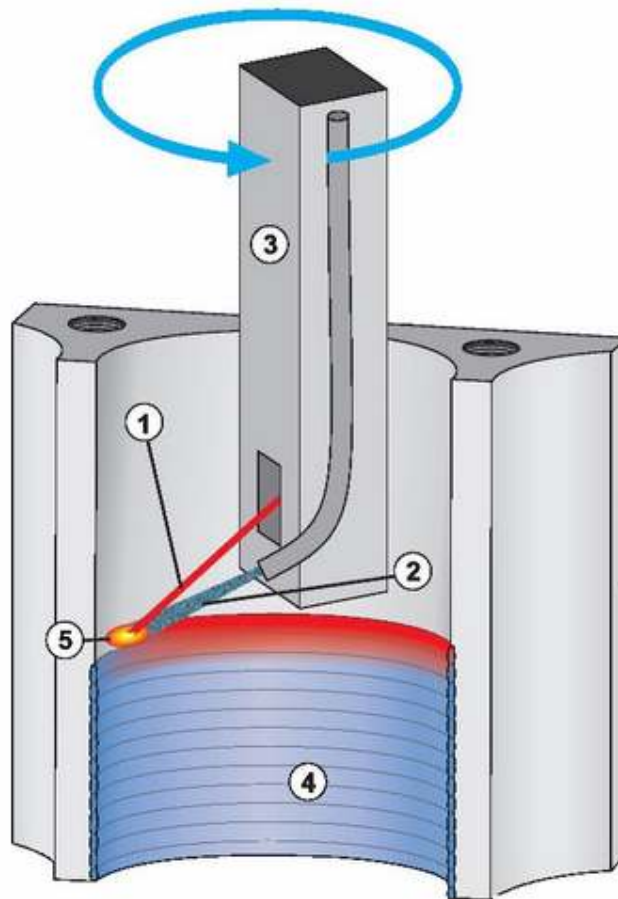


Рисунок 1.4 – Лазерне легування блоку циліндрів:

1 – лазерний промінь; 2 – струмінь порошку; 3 – лазерний оптичний пристрій; 4 – легований шар; 5 – оплавлена зона.

Кремній, що міститься в «наплавленні», рівномірно розподіляється в поверхневому шарі і може бути оголений при подальшій електрохімічній обробки, створивши зносостійкий робочий шар.

Відомі способи зміцнення поверхні алюмінієвої основи шляхом осадження покриття з газової фази - так зване Physical Vapor Deposition (PVD). За даною технологією на поверхню базового сплаву осідає найчастіше керамічний матеріал, наприклад, нітрид титану TiN або алюмонітрид титану TiAlN, який має дуже високу твердість і зносостійкість [10]. Проте, нестабільність процесу осадження кераміки з газової фази, неоднорідність властивостей отриманих покриттів, а також висока собівартість реалізації даної технології поки не дозволили їй стати масовою.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

Більш широке поширення набули технології термічного напилення або плазмового напилення покриттів -Thermal Spray або Plasma Spray [15] і їх різновиди. Загальним для цих технологій є те, що розплавлений матеріал «шихти», що отримується з порошку або дроту, за допомогою спрямованої струменя або плазмової дуги наноситься на зміцнюючу поверхню. Як шихти найчастіше використовують різні керамічні матеріали або багатокомпонентні суміші. При контакті з цією поверхнею розплавлена "шихта" різко остигає і кристалізується з формуванням зносостійкого покриття, товщина якого може досягати 50 .. 150 мкм. Подібну технологію з початку 70-х років ХХ століття використовує, наприклад, компанія Kawasaki Heavy Industries в виробництві двигунів внутрішнього згорання для мотоциклів і сільськогосподарської техніки. Одна з найсучасніших технологій плазмового напилення на поверхню з алюмінієвого сплаву була розроблена компанією Daimler AG і запатентована під комерційною назвою Nanoslide. Дана технологія - Nanoslide - почала застосовуватися при випуску двигунів внутрішнього згорання преміум автомобілів з 2006 року (двигун Mercedes-Benz M156) і протягом наступних 8-10 років отримала все більш і більш широке поширення на всю лінійку двигунів концерну Daimler, в значній мірі витіснивши технологію Lokasil. Суть технології полягає в тому, що сталевий дріт плавиться електричною дугою і в стані розплаву наноситься на робочу поверхню циліндра плазмовим струменем. При зіткненні зі стінкою циліндра розплав різко охолоджується і кристалізується у вигляді нанокристалічного покриття з найдрібнішими порами (рисунок 1.5). Технологія використовує дугове розпилення для безперервного розплавлення залізних / вуглецевих дротів і розпилення їх на циліндри за допомогою потоку газоподібного азоту. Швидкість розпилення часток коливається від 60 до 80 метрів в секунду, а температура частинок розпилення сягає 2000 ° С. У порівнянні з іншими процесами термічного покриття Нанослід вважається більш економічним, надійним і повторюваним, створюючи сприятливі умови тертя між отворами

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						18
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Зокрема, комерційне використання цих технологій почалося в кінці 2000-х років при виробництві силових агрегатів для автомобілів NissanGT-R (двигун VR38DETT) і Ford Mustang Shelby GT500. В цілому, дана технологія багато в чому схожа з традиційними технологіями плазмового напилення, але її головною відмінністю є матеріал «наплавлення». Якщо більшість традиційних плазмових технологій використовують керамічну «шихту», то РТWA-технологія створює покриття на основі заліза та його сполук FeO і Fe₃O₄, схоже за хімічним складом з низько вуглецевою сталлю. Матеріал покриття отримують при електродуговому «випаровуванні» сталевих дротів, який потім осаджують на стінках циліндрів з алюмінієво-кремнієвого сплаву. Матеріал сталевих дротів, отриманий при випаровуванні, під дією плазмової дуги і кисню окислюється і у вигляді сталі і оксиду осідає на зміцнюючій поверхні. Отримане таким чином покриття володіє високими трибологічними характеристиками - низьким коефіцієнтом тертя, високою зносостійкістю, хорошими механічними властивостями. Проте, поки дане технологічне рішення досить дороге, тому застосовується дуже обмежено.

Відомі інші методи створення зносо-, корозійно і ерозиційно стійкої робочої поверхні на деталях з алюмінієво-кремнієвих сплавів. Наприклад, метод рідкофазного просочення (лиття з пресуванням) волокон з окису алюмінію і вуглецю (Honda Motors); метод Silgraf, розроблений фірмою AE Italia-BORGO; процес Duralcan, при якому в розплав легкого металу вводяться частинки корунду або карбиду кремнію (SiC) та з отриманої заготовки методом екструзії виготовляють необхідну за формою і габаритами деталь, і багато інших [17]. Однак подібні технології ставляться скоріше до ексклюзивних і поки знаходяться на стадії локального впровадження і застосування. Основна перешкода на шляху їх поширення - складність технологічного процесу і висока собівартість реалізації.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						20
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Окремої згадки заслуговує технологія Sulzer Metco [18]. Дана технологія є різновидом технології плазмового напилення на алюмінієву підкладку, в результаті якої робоча поверхня являє собою композитний склад на основі хрому, молібдену, оксиду алюмінію, оксиду цирконію та інших компонентів. Завдяки ряду технологічних «ноу-хау», дана технологія дозволяє отримувати зносостійкі покриття, що відрізняються здатністю працювати в самих жорстких умовах, наприклад, в двигунах автомобілів гоночної серії NASCAR, а також в деяких окремих двигунах VAG у вантажних автомобілів (Scania). Проте, мабуть, вартість реалізації даної технології залишається досить високою і вона не досягла поки широкого застосування.

Незважаючи на різноманітність запропонованих технологічних рішень, до теперішнього часу велика частина перерахованих способів (LC / LA, PVD, PTWA, Silgraf, Duralcan) не досягнула масовості, близькою до рішень типу Lokasil / Alusil в силу не найпривабливішого балансу вартості / одержуваних характеристик, а також технологічної складності реалізації і підвищеним вимогам до культури виробництва.

Таким чином, можна зробити висновок, що широкий спектр та інтенсивність ведення робіт з пошуку способу зміцнення робочої поверхні виробів з алюмінієво-кремнієвих сплавів свідчать про актуальність цього напряму досліджень.

1.3 Технологія мікродугового оксидування і її особливості

Мікродугове оксидування (МДО) або плазменно-електролітичне оксидування (ПЕО) - це різновид електрохімічної і одночасно хіміко-термічної обробки металів. При МДО поверхня вентильних металів перетворюється за допомогою електричних (мікродугових) розрядів в оксидний шар, який відрізняється від базового матеріалу значно вищими

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						21
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

характеристиками [19]. Вентильними називають метали, оксиди яких мають асиметрію провідності, тобто володіють вентильними властивостями. Основні застосовувані в промисловості вентильні метали - це алюміній, магній, титан, цирконій, тантал і деякі інші, а також їх сплави. МДО дозволяє синтезувати робочі шари на основі оксидної кераміки і мінералів складного складу, які досить складно отримати іншими способами [19].

В основі процесу МДО лежить процес анодного окислення (анодування) металів. Однак МДО відрізняється підвищеними напруженнями процесу (в діапазоні 300 ... 1000 В) і використанням змінного струму (анодно-катодного процесу). Головна особливість анодно-катодного процесу полягає в тому, що катодні розряди, зберігаючи температуру, горять при менших напругах, так як оксидний шар, сформований в анодному розряді, має уніполярну провідність. Дослідники відзначають, що в більшості випадків тривалість горіння мікродугового розряду може становити від декількох мікросекунд до десятків мілісекунд при температурах від 3000 К до 15000 К [35]. При цьому виникають активні процеси масообміну і масопереносу, що призводить до осадження в оксидний шар компонентів електроліту. Застосування підвищених напруг і змінного струму призводить до підвищення температури формування оксидного шару. У разі МДО алюмінієвих сплавів, завдяки підвищених температур, в оксидному шарі утворюється високоміцна фаза оксиду алюмінію - α -Al₂O₃ (корунд), що забезпечує високі функціональні характеристики оксидних шарів.

Дослідження властивостей оксидних шарів [1, 7, 19] показують, що МДО може застосовуватися для обробки поверхні деталей, що працюють в умовах екстремальних навантажень і агресивних впливів. Досягається твердість оксидних шарів, що доходить до 1500 ... 2000 МПа (за шкалою Віккерса), товщина - до 300 мкм, пористість варіюється від 5 до 50 %. Властивості оксидних шарів, що формуються МДО, регламентуються ДСТУ

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						22
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ГОСТ 9.101:2004 Єдина система захисту від корозії та старіння. Основні положення

Основними перевагами методу МДО порівнянні з традиційними способами зміцнення поверхні виробів з алюмінієвих сплавів (газотермічним напиленням, Nikasil, Locasil і ін.) є:

1. відносна простота і невисока вартість обладнання для реалізації процесу МДО;
2. низька вартість і доступність хімічних реактивів-компонентів електролітів для здійснення процесу;
3. екологічна чистота процесу;
4. відсутність спеціальних вимог до попередньої підготовки поверхні перед здійсненням процесу МДО;
5. можливість обробки деталей з прихованими, складно спрофільованими і важкодоступними поверхнями завдяки проникаючій здатності електроліту. Основним обмеженням в застосуванні МДО обумовлені низькою продуктивністю процесу (особливо при обробці ливарних алюмінієво-кремнієвих сплавів), високими енергетичними затратами на реалізацію процесу і труднощами в підтримці його стабільності при обробці великої кількості деталей (через деградацію електроліту), що призводить до неоднорідності властивостей одержуваних оксидних шарів.

Технологія мікродугового оксидування досить добре відпрацьована, в першу чергу, для алюмінієвих сплавів, що піддаються деформуванню [19]. Разом з тим, шляхи розвитку та широкого промислового впровадження технології МДО саме алюмінієво-кремнієвих сплавів з вмістом кремнію від 5 % і вище, які широко застосовуються в автомобілі - і двигунобудуванні [6,7] для виготовлення блоків циліндрів, поршнів, головок блоків циліндрів і інших деталей, існує ряд проблем.

Відомі дослідження [19-21] показують, що силуміни проявляють ряд специфічних особливостей при їх обробці методом МДО не властивих

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						23
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

алюмінієвим сплавів. Основною особливістю і суттєвою проблемою, що ускладнює обробку силумінів методом МДО, є вміст в сплаві кремнію. Включення кремнію на кордоні «сплав - оксидний шар» супроводжуються локальними дефектами оксидного шару. В результаті оксидний шар на силумінах в значній мірі складається з муліту, силіманіту і низькотемпературних фаз оксиду алюмінію, а вміст високотемпературної фази корунду, якій властиві високі твердість і зносостійкість, порівняно невелика. Оксидування силумінів методом МДО при параметрах процесу, аналогічних параметрах оксидування сплавів, що деформуються, показує, що отримані в результаті оксидні шари на силумінах мають невисоку товщину і дуже посередніми механічними характеристиками, а їх структура має множинні дефекти і викришування [21]. Наприклад, що досягається швидкість росту оксидного шару на сплавах Д16 і Д16Т і їх аналогах становить до 10 мкм/хв [1,19] при твердості оксидного шару HV0.1 1200...1500 МПа, в той час як для силумінів при умовно «оптимальних» відомих параметрах процесу МДО показники продуктивності досягаються на рівні до 1,5 мкм/хв при середній твердості оксидних шарів HV0.1 200...700 МПа [20-21].

Зносостійкість і здатність навантаження таких оксидних шарів також поступається оксидним шарам, одержуваних на алюмінієвих сплавах.

На даному етапі розвитку технології МДО силумінів в відкритих джерелах пропонується кілька шляхів вирішення означеної проблеми. Відомі варіанти попередньої обробки поверхні силумінів різними методами [21-22] для поліпшення якості оксидних шарів, одержуваних методом МДО. Наприклад, в роботі [22] пропонується попередньо активувати поверхні деталей з силумінів за допомогою азотної і плавикової кислот, а вже після цього виконувати оксидування. В результаті такої попередньої обробки поверхонь у оксидних шарів, сформованих на них, відзначається більший вміст корунду, муліту і гамма-оксиду алюмінію, а вміст аморфної фази

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						24
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

зменшується. Крім того, така обробка сприяє підвищенню товщини оксидних шарів приблизно в 1,5 рази (при незмінних параметрах МДО процесу) і підвищення енерго ефективності процесу. Однак застосування операції хімічного травлення збільшує тривалість технологічного ланцюжка, а використовувані реактиви (розчини сильних кислот) небезпечні і накладають підвищені вимоги в галузі охорони праці та подальшої утилізації цих розчинів. В роботі [23] в якості можливого варіанту вирішення проблеми МДО силумінів запропоновано проводити їх попереднє анодування, а сам процес МДО реалізовувати після нього при дуже високій щільності струму - близько 50 А / дм. В результаті з допомогою такої технології можливе отримання досить товстих оксидних шарів (50 ... 70 мкм і більше), що складаються з корунду, муліту, гамма-оксиду алюмінію і оксиду кремнію, а їх середня мікротвердість досягає значень 500..600 МПа за шкалою Віккерса. Незважаючи на порівняно непогані характеристики, структура оксидних шарів, показана в роботі [23], рясніє численними дефектами (пори, тріщини, розшарування), а зафіксовані характеристики мають істотний розкид. Крім того, попереднє анодування і наступна обробка МДО при щільності струму близько 50 А / дм призводять до суттєвих енергетичним витратам, що не дозволяє говорити про ці рішення як про перспективних для масового виробництва.

Відомі спроби застосування цирконієвих компонентів електролітів [24] для МДО силумінів. Дослідники виявили, що продуктивність обробки в такому електроліті трохи вище, ніж в традиційних лужно-силікатних розчинах, - швидкість формування оксидного шару становить близько 1-1,5 мкм / хв. Крім того, в оксидному шарі виявлені різні фази оксиду цирконію, які володіють хорошими механічними властивостями. Однак цей досвід швидше одиничний і масових даних про практичні ефекти такого підходу не виявлено.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						25
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

В ході дослідження МДО силумінів досить яскраво проявився ефект «заліковування» дефектів сплаву оксидним шаром. Цей ефект полягає в заповненні ливарних пір сплаву при формуванні оксидного шару (рис. 1.6).

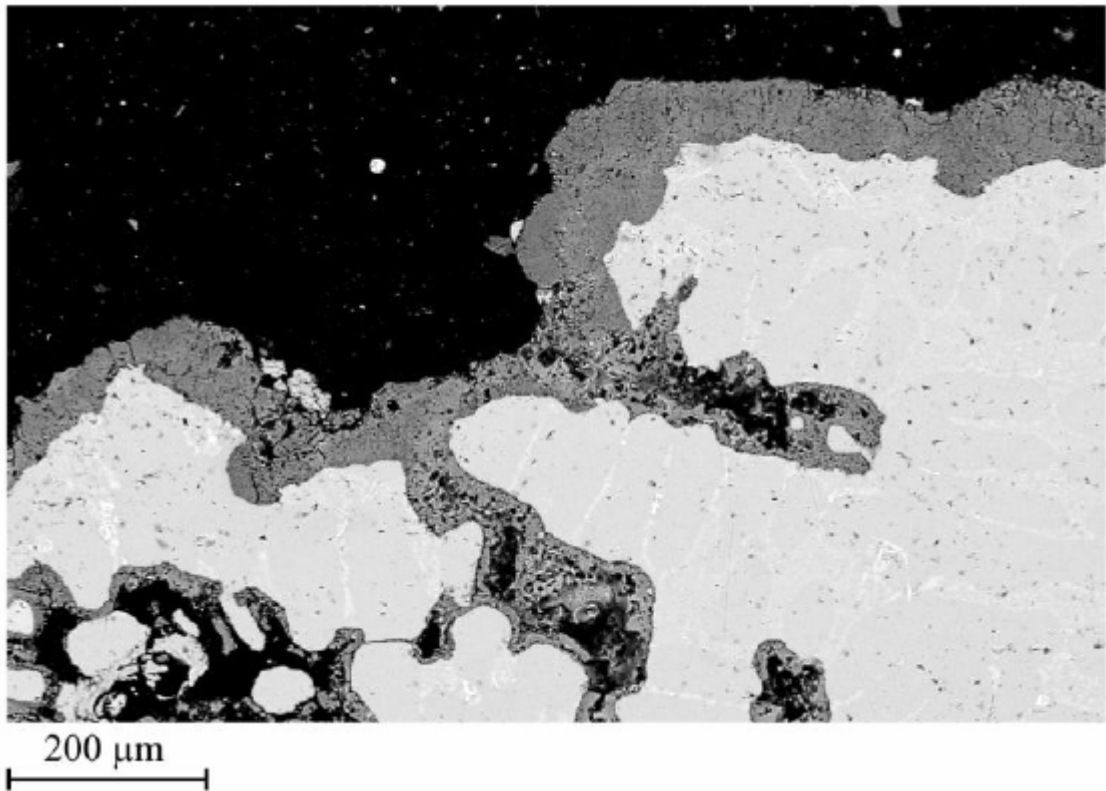


Рисунок 1.6 – Ефект «заліковування» ливарних дефектів сплаву АК9 оксидним шаром при МДО

Інтерес до даного ефекту обумовлений його практичним використанням.

По-перше, силуміни, будучи основним типом ливарних алюмінієвих сплавів, найчастіше відливаються з дефектами. Ефект «заліковування» пор при МДО дозволяє в деяких випадках не підвищувати вимоги до якості виливки, а застосувати МДО. Це може дати економічний ефект, пов'язаний з дорожнечою модернізації ливарного процесу.

По-друге, ефект «заліковування» забезпечує ремонтпридатність деталей, оброблених МДО.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						26
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

На рисунку 1.7 наведені приклади такого заліковування (лінійний розмір пір - до 300 мкм) при мікродуговому оксидуванні алюмінієвих сплавів В124 (фото №1) та АК6М2 (фото №2, №3 і №4). Твердість оксидованих ділянок в порах становить величину 627 .. 762 $HV_{0,1}$, що близько до значень твердості на поверхні 762 ... 894 $HV_{0,1}$ (дані по твердості отримані для сплаву АК6М2).

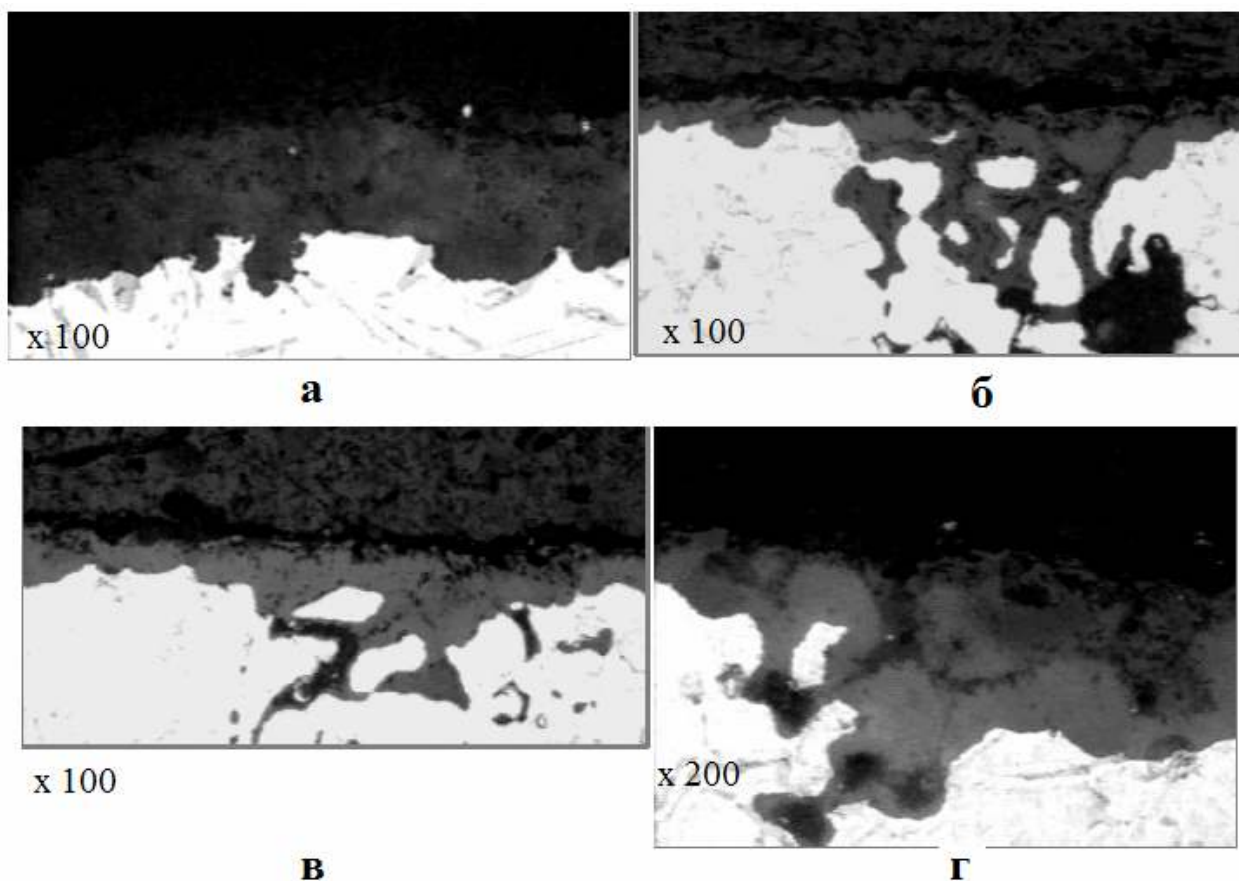


Рисунок 1.7 – Приклади заліковування складних при поверхневих пір при мікродуговому оксидуванні алюмінієвих сплавів В124 (а) та АК6М2 (б,в,г)

Цей ефект робить процес отримання МДО - шарів стійким до такого виду дефектів. Дійсно, при наявності пористості з розміром пір до 300 мкм суцільність МДО - шару не порушується, а його адгезія буде не гірше, ніж на зразках без пір. Відзначимо, що складний профіль кордону розділу «основа -

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						27
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

оксидний шар» навіть підвищує механічне зчеплення оксидного шару з підкладкою.

Таким чином, технологія МДО забезпечує утворення якісних оксидних шарів при пористості принаймні до 2 балів (діаметр пір 100-200 мкм, 8 пір на см²), а існуючі вимоги до якості алюмінієвих виливків по пористості для утворення якісних МДО шарів є достатніми.

Також процес МДО використовується для зміцнення поверхні лопаток промислових вентиляторів, що виготовляються з алюмінієво-кремнієвих сплавів, що працюють в умовах корозійного і ерозійного зносу.

Лопатки вентиляторів зміцнюють для продовження терміну служби в умовах корозійних і ерозійних впливів навколишнього середовища, а також температурних перепадів.

Корозійна стійкість отриманих на лопатці оксидних шарів в соляному тумані як мінімум не поступається стійкості нержавіючої сталі Х18Н10Т.

Лопатки з МДО - шаром, виготовлені зі сплаву АК9 і використовуються в серійному виробництві вентиляторів, показані на рис. 1.8.

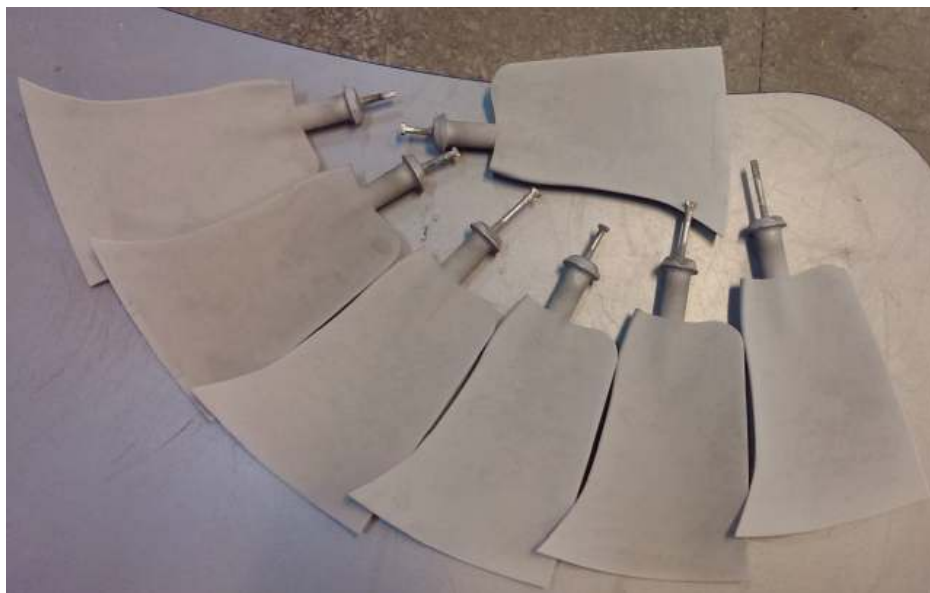


Рисунок 1.8 – Лопатки вентилятора зі сплаву АК9 з зносостійким і корозійностійким МДО - шаром

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						28
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

В цілому, необхідно відзначити, що результати відомих досліджень не дозволили кардинально вирішити проблему недостатньої продуктивності технології МДО силумінів при одночасному підвищенні їх якості і властивостей. Службові характеристики оксидних шарів на силумінах не досягнули значень, одержуваних на деформуємих алюмінієвих сплавах. Тобто, простим підбором електричних параметрів і оптимізацією складу традиційних електролітів, а також застосуванням попередньої обробки сплавів перед оксидуванням проблему МДО силумінів дозволити не вдалося. Для успішної конкуренції технології МДО з застосовуваними способами зміцнення поверхні силумінів потрібні нові підходи до вирішення проблеми.

Одним з таких підходів є управління структурою алюмінієво-кремнієвого сплаву, так як саме кремній сплаву є причиною поганої якості оксидних шарів на силумінах. Саме при реалізації даного підходу вперше виявлені ефекти, що виникають при МДО силумінів, і обумовлюють якість оксидного шару.

Такі дослідження протягом останніх 15 років проводилися як вітчизняними вченими, так і зарубіжними фахівцями, головним чином, в Китаї [10,15,22]. В результаті проведених досліджень було встановлено, що, керуючи структурою алюмінієво-кремнієвих сплавів в широкому діапазоні вмісту кремнію (від 5 до 24 %) за допомогою термічної обробки, можна істотно підвищити якість і властивості оксидних шарів [10,15,22].

Однак ні управління структурою оксидованого силуміну, ні оптимізація складів електролітів і електротехнічних параметрів процесу МДО не дозволили до теперішнього моменту досягти продуктивності обробки алюмінієво-кремнієвих сплавів і властивостей одержуваних на них оксидних шарів аналогічних тим, які досягаються на деформуючихся алюмінієвих сплавах і ливарних сплавах з малим вмістом кремнію (Д16 і

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						29
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Д16Т, В95, АМг5, АМг6, 6061, що 7005, 7075, АЛ1, АЛ21, АМг10, АМг11 ін.).

На поточний момент справедливо стверджувати, що традиційні рішення в області технології МДО для обробки силумінів (підбір електротехнічних параметрів, складу електроліту і концентрації його компонентів) вичерпали свої можливості і не дозволили отримати необхідні продуктивність синтезу, якість і службові характеристики оксидних шарів, тому потрібен новий підхід в цьому питанні.

Можливим підходом до вирішення означених проблем є використання електролітів-суспензій з введенням добавок нанорозмірних частинок в електроліт при МДО силумінів на основі базових відомих електролітів.

1.4 Електроліти для мікродугового оксидування

Застосовувані при МДО електроліти мають ключове значення для промислового застосування, тому що від складу електроліту і концентрації його компонентів залежить весь комплекс характеристик утворених оксидних шарів [19,25].

Загальні принципи складання рецептур електролітів полягають в наступному. Перш за все, для стабільності електроліту необхідне лужне середовище, необхідний рН якої створюють зазвичай за допомогою гідроксиду калію КОН або натрію NaOH. Крім того, для отримання якісних оксидних шарів необхідні аніони, здатні утворювати нерозчинні сполуки з металом підкладки і одержувані з розчинних у електроліті неорганічних речовин. Найбільш технологічними виявилися такі речовини, як силікати, алюмінати, вольфрамати, молібдати, фосфати лужних металів. Ці речовини часто використовуються для приготування електролітів. Крім того, нерідко електроліти містять такі екологічно небезпечні та шкідливі речовини, як

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						30
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

фториди, солі важких і перехідних металів, кислоти, ангідриди, фосфати, борати і інші [19,25].

Відомі технічні рішення, які використовують при МДО прості за складом, так звані «лужно-силікатні» електроліти, які складаються з лугу (їдкого калію або їдкого натрію) і силікату лужного металу (силікату натрію або силікату калію). Такі електроліти дозволяють формувати досить якісні оксидні шари на алюмінієвих сплавах, є екологічно чистими і недорогими, але, тим не менш, не знайшли поки широкого застосування в масовому виробництві [19]. Основною перешкодою цьому є їх недовговічність і необхідність частих змін. При електрохімічному окисненні алюмінію в лужних електролітах, коли концентрація OH^- іонів висока, основною реакцією, що поставляє кисень в шар є окислення OH^- іонів. Лужно силікатні електроліти на початку своєї роботи забезпечують отримання якісних оксидних шарів, але потім швидко засмічуються продуктами електрохімічних реакцій, що призводить до падіння якості формованих оксидних шарів. Причому додавання лугу в такі електроліти з метою відновлення на колишньому високому рівні концентрації OH^- іонів не дозволяє досягти вихідної працездатності і зберегти якість одержуваних оксидних шарів [19,25].

Експерименти з вивчення впливу компонентів електролітів показали, що при концентрації гідроксиду калію або гідроксиду натрію в електроліті менш 3 г/л не забезпечується достатня розсіювальна здатність електроліту, що призводить до збільшення енергоємності процесу. При утриманні гідроксиду калію або натрію більше 6 г/л електроліт має високу агресивність, що призводить до травлення поверхні і зменшення товщини оксидного шару [25].

При високих концентраціях в електролітах силікатів лужних металів (від 25-30 г/л і вище), у анода відбувається накопичення полімерних кремнекислих аніонів, внаслідок чого виникають труднощі для доступу

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						31
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

гідроксильних іонів в зону формування оксидного шару. При пробі осілі на оксидний шар силікатні іони дегідратуються і «зварюються» з поверхнею анода з утворенням склоподібної фази. Крім того, при високій температурі протікає хімічна реакція металу підкладки з силікатом з утворенням оксидів і лугу. В результаті в електроліті утворюється надмірна кількість вільного лугу, яка призводить до процесу травлення вже створеного оксидного шару, тим самим погіршуючи його якість. Тому зазвичай вміст силікату лужного металу в електроліті становить від 1 до 20 г/л, а найчастіше знаходиться в діапазоні 3-15 г/л [25].

Відомі спроби використання для МДО електролітів, що включають фосфатовмісні речовини. Ці спроби можна розділити на дві основні групи: групу технічних рішень, що використовують солі ортофосфорної кислоти (аніон PO_4) і групу рішень, що використовують солі мета фосфорної кислоти (аніон PO_3). Введення в електроліти, зокрема, в електроліт лужно-силікатного типу, піро фосфатних іонів надає на електроліт стабілізуючу дію шляхом рівноважного розподілу основних стадій електрохімічного процесу формування оксидного шару, сприяючи електрохімічній реакції спільного розряду на аноді гідроксильних і силікатних іонів [19,25].

Відомо [25], що введення в лужно-силікатний електроліт конкретно пірофосфат-іонів P_2O_7 , наприклад, у вигляді пірофосфату натрію, істотно покращує експлуатаційні характеристики електроліту. Такий електроліт показує високу працездатність протягом тривалого періоду без зміни своїх експлуатаційних якостей і не вимагає проведення спеціальних підготовчих операцій перед обробкою виробів методом МДО. Отримувані в ньому оксидні шари володіють досить високою однорідністю, стійкістю до термоциклічних навантажень, хорошою твердістю і адгезією до алюмінієвій підкладці.

Виходячи з розглянутого матеріалу, в роботі в якості базового електроліту для обробки силумінів вважаємо доцільним використовувати

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						32
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

один з найбільш часто вживаних електролітів: лужно-силікатного типу на основі гідроксиду натрію або калію (NaOH або KOH) і метасилікат натрію Na_2SiO_3 - з додаванням пірофосфату (дифосфата) натрію $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ як джерела пірофосфат-іонів P_2O_7 .

1.5 Застосування нанодисперсних добавок при мікродуговому оксидуванні

В останні півтора десятиліття вченими всього світу проводяться дослідження по синтезу нанорозмірних порошкових матеріалів, їх вивчення і промислового застосування. Значний інтерес до цієї області обумовлений специфічними властивостями нанорозмірних порошоків відомих матеріалів і їх поведінки в різних середовищах, при різному фізичному або хімічному впливі [26,27].

Застосуванню добавок нанорозмірних порошоків в електроліти при МДО алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавів в останні роки також приділяють величезну увагу [26,27].

Дослідження показують, що завдяки застосуванню добавок нанорозмірних речовин в електроліти можливе поліпшення структури і зниження пористості, підвищення якості і однорідності оксидних шарів на алюмінієвих сплавах, підвищення їх корозійної стійкості та інших характеристик [26,27].

Наприклад, відомий спосіб обробки алюмінію та титану методом МДО з додаванням порошку політетрафторетилену розмірністю до 1 мкм [19]. Технологія складається з декількох етапів, на одному або декількох з яких (в залежності від вимог до оксидних шару) в водний лужний електроліт вводять частинки нанорозмірного або субмікронного (1 мкм) порошку політетрафторетилену (ПТФЕ). В результаті досягається підвищення зносостійкості і гідрофобних властивостей формується з його допомогою

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						33
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

оксидного шару. За допомогою введення в електроліт нанорозмірного порошку різних металів можна отримувати каталітично активні оксидні шари. Так, відомий спосіб отримання оксидних каталітично активних шарів значної товщини [20], що володіють зносостійкістю і термостійкістю. Спосіб полягає в тому, що для отримання оксидного шару використовують процес окисної обробки в електроліті непористої підкладки, виконаної з вентильного металу або його сплаву, переважно з алюмінію. Як окисна обробка використовується процес мікродугового оксидування в лужному електроліті з добавками ультрадисперсних порошоків оксидів алюмінію і / або цирконію і солей перехідних металів, вибраних з групи, що включає Mn, Cr, Cu, Co, Fe або їх суміші з питомою поверхнею не менше 100 м/г. Як солі перехідних металів використовують, наприклад, нітрат кобальту, хромат калію або натрію, перманганат калію, амоній залізо дігідроцітрат цитрат гідрат або їх суміш.

Введення порошкових різних добавок в електроліт можливо не тільки з метою надання особливих властивостей синтезованих оксидних шарів, а й для підвищення продуктивності і техніко-економічних показників процесу. Наприклад, з метою збільшення швидкості формування оксидного шару на алюмінієвих сплавах і скорочення часу обробки деталей можливе застосування добавки в електроліт нанодисперсного порошку оксиду алюмінію [20]. Процес отримання оксидного шару в електроліті, що містить оксид алюмінію, на відміну від звичайних електролітів має інший механізм. Завдяки наявності в електроліті зважених часток оксиду алюмінію різко інтенсифікується процес утворення оксидного шару, оскільки в його складі присутній введений в електроліт оксид алюмінію. Як показали дослідження, оксидні шари на алюмінії, синтезовані в електроліті з добавкою нанопорошків оксиду алюмінію, володіють поліпшеним комплексом властивостей і формуються швидше.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						34
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Вплив добавки в силікатно-фосфатний електроліт нанорозмірних частинок SiO_2 і ZrO_2 розмірністю до 100 нм на процес оксидування магнієвого сплаву МА8 і властивостей одержуваних на ньому оксидних шарів розглянуто дослідниками [28]. В результаті досліджень було встановлено, що корозійна стійкість оксидних шарів, отриманих в електролітах з добавками наночастинок SiO_2 і ZrO_2 , покращилася в 2-3 рази в порівнянні з базовим варіантом. Крім того, дослідники відзначають поліпшення структури і зниження пористості оксидних шарів, отриманих в електролітах з добавками наночастинок SiO_2 і ZrO_2 , в порівнянні з базовим варіантом. Автори резюмують, що оксидні шари на магнієвому сплаві МА8, отримані в електролітах з добавками наночастинок SiO_2 і ZrO_2 , мають значні переваги в порівнянні з базовими варіантами, які отримуються в найбільш поширених електролітах.

Підвищений інтерес до розвитку технології МДО за рахунок застосування добавок нанорозмірних частинок в електроліти спостерігається у зарубіжних дослідників.

Ряд робіт присвячений вивченню впливу добавок нанопорошку ZrO_2 в електроліт на процес формування, морфологію, склад і властивості оксидних шарів, які формуються методом МДО на алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавах [19-21].

Значна увага приділяється можливостям застосування добавок в електроліти нанорозмірного вуглецю в різному вигляді і нанорозмірних вуглецево вмісних сполук при МДО магнієвих і алюмінієвих сплавів [19-21]. Відомий досвід застосування в якості нанорозмірних добавок в електроліт вуглецевих нанотрубок, нанорозмірного графіту і карбіду кремнію SiC в нанорозмірному вигляді [28]. В результаті проведених досліджень виявлено позитивний вплив вуглецю та вуглецевих компонентів (зокрема, карбіду кремнію SiC) на морфологію, структуру та антикорозійні властивості оксидних шарів, сформованих методом МДО.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						35
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Ряд досліджень присвячений вивченню впливу добавки оксидів Al_2O_3 , SiO_2 і TiO_2 на властивості оксидних шарів на алюмінієвих і титанових сплавах [21,28]. Узагальнюючим підсумком цих досліджень є підтвердження факту істотного позитивного впливу додавання в електроліт нанорозмірного порошку речовини на процес формування і досліджувані характеристики оксидних шарів, в тому числі механічні, трибологічні, антикорозійні.

Узагальнюючи досвід вітчизняних і зарубіжних дослідників, можна зробити висновок, що застосування добавок наночастинок в електроліті дозволяє істотно впливати на процес формування, морфологію, склад і властивості оксидних шарів, що формуються на вентильних металах і їх сплавах. Відзначається істотне поліпшення структури і корозійної стійкості оксидних шарів, підвищення їх фізико-механічних характеристик. При цьому в сучасних дослідженнях не відмічено будь-яких ускладнень або проблем в реалізації процесу МДО при введенні в електроліт наночастинок різних речовин, що дозволяє говорити про перспективність даного підходу з точки зору його промислового застосування.

Результати відомих досліджень дозволяють припустити, що можливий варіант подолання обмежень методу МДО стосовно силуміну полягає в застосування електролітів-суспензій з функціональними добавками різних нерозчинних сполук в нанорозмірному вигляді. За рахунок незначної кількості застосовуваних добавок нанорозмірних речовин в електроліті подібні рішення можуть мати вдалий баланс по співвідношенню «ціна / результат». З огляду на технологічної простоти (введення в електроліт будь-яких нанопорошків стабільних хімічних сполук не вимагає значної перебудови технологічного процесу) і високої ефективності реалізації подібні рішення дозволяють розраховувати на більш високий рівень продуктивності технології МДО та поліпшені фізико-механічні властивості синтезованих оксидних шарів на силумінах. При цьому в якості базового електроліту можливе застосування простого дешевого лужного водного

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						36
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

розчину на основі їдкою калію або натрію, силікатів лужних металів і простих фосфатних сполук лужних металів.

1.6 Вибір нанорозмірної добавки для модифікування електроліту

Виходячи з відомого досвіду МДО вентильних металів із застосуванням добавок в електроліти нанорозмірних частинок різних речовин [28], найбільш вдалим за співвідношенням «ціна / результат» варіантами удосконалення технології МДО силумінів можна вважати способи з використанням в якості модифікуючої добавки в електроліт простих оксидів - Al_2O_3 , SiO_2 і ZrO_2 .

На наш погляд, оптимальним речовиною, яке може застосовуватися для інтенсифікації процесу МДО та поліпшення фізико-механічних і теплотехнічних характеристик оксидного шару, є диоксид кремнію SiO_2 . Позитивний ефект від застосування добавки наночастинок SiO_2 в електроліт при МДО алюмінієвих сплавів був виявлений, в тому числі, китайськими вченими [28]. Речовина SiO_2 є екологічно нешкідлива, нерозчинна, володіє високою температурою плавлення, високою твердістю і міцністю. Даний оксид належить до групи кислотних оксидів, при нагріванні взаємодіє з основними оксидами і лугами, розчиняється в плавикової кислоті, відноситься до групи скло утворюючих оксидів, тобто схильний до утворення переохолодженого розплаву - скла. Є одним з кращих діелектриків (електричний струм не проводить, якщо не має домішок і не нагрівається).

Вибір даної речовини в якості модифікуючої добавки обумовлений двома причинами: дана речовина може брати участь в екзотермічної реакції алюмініотермії [28], а вільний кремній, що з'явився в ході цієї реакції, може стабілізувати мікродуговий розряд за рахунок підвищення електропровідності прикордонного шару і реакційної зони при МДО.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						37
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Алюмінотермія (від алюміній і греч. Therme - теплота) - процес отримання металів і сплавів відновленням оксидів металів алюмінієм [28].

В даному випадку диоксид кремнію SiO_2 , що знаходиться у вигляді зваженого порошку в електроліті, потрапляючи в зону хімічних реакцій під час МДО процесу, може вступати в реакцію: $\text{Al} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si} + \text{Q}$.

Дана реакція проходить при високих температурах з виділенням значної кількості тепла [28].

Таким чином, крім синтезу оксидного шару за допомогою хімічної реакції окислення алюмінію в електроліті під дією мікродугового розряду [19], можлива додаткова інтенсифікація утворення оксиду алюмінію при відновленні кремнію в ході реакції високотемпературного заміщення і за рахунок підвищення температури в реакційній зоні.

Таким чином, введення в електроліт наночастинок SiO_2 може позитивно позначитися на процесі МДО силумінів.

З точки зору промислового застосування, важливою перевагою наночастинок SiO_2 перед Al_2O_3 і ZrO_2 є більш низька вартість наночастинок SiO_2 , особливо для нанопорошків з дисперсністю 15-75 нм. [28,29].

Розглянемо два види диоксиду кремнію - обложений (біла сажа) і пірогенний (аеросил), що випускаються на території СНД.

Біла сажа є диоксид кремнію, який виходить осадженням з розчину силікату натрію (рідкого скла) кислотою (соляної або сірчаної), з подальшою фільтрацією, промиванням і сушінням. Хімічна формула речовини - $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Біла сажа - тонко дисперсний гідратований двоокис кремнію, що містить 85-95% SiO_2 , а також домішки оксидів заліза, алюмінію, магнію і натрію.

Біла сажа - активний мінеральний наповнювач, який використовується в шинній, гумотехнічній, хімічній та інших галузях промисловості.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						38
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Основними недоліками білої сажі, що обмежують її застосування в гумової промисловості, є більша, ніж у вуглецевої сажі, щільність і найгірша змочуваність каучуками. Для поліпшення змочуваності вуглеводнями (каучуками) сажу піддають карбофілізації (гідрофобізації) - обробці поверхнево-активними речовинами (ПАР), які адсорбуються полярними групами на поверхні кремнезему.

Силікагель є висушений гель кремнієвої кислоти пористого будови з сильно розвиненою внутрішньою поверхнею. Технічний силікагель отримують взаємодією розчину силікату натрію з сірчаною кислотою або сірчаноокислим алюмінієм, що містить вільну сірчану кислоту, з наступним промиванням і сушінням утворився продукту.

Твердий гідрофільний сорбент - силікагель випускають у вигляді зерен або кулястих гранул розміром від 5-7 мм. Різні марки силикагелей мають середній ефективний діаметр пір 20-150 А і питому поверхню 102-103 м² / г.

Активация адсорбенту відбувається при видаленні адсорбованої на його поверхні води шляхом нагрівання гелю до 150-200 ° С. При нагріванні до температур 200-400 ° С активність втрачається в результаті утворення зв'язків Si-O, що відбувається з відщепленням води. Ця стадія оборотна. При нагріванні вище 400 ° С розмір поверхні силікагелю зменшується необоротно.

Основне застосування силикагелі знаходять при осушенні повітря, промислових газів і рідин. Також силикагелі добре сорбують пари багатьох органічних речовин, що дозволяє їх використовувати в промисловій очищенні різних масел, при знесірчення нафтових відганяючи і видаленні з нафти високополімерних смолистих речовин. Адсорбційні властивості продукту знаходять застосування в хроматографії, для поглинання водяної пари і органічних розчинників. Великопористі силикагелі застосовуються як носії каталізаторів. Також силікагель добре адсорбує ядра радону-222 (і його ізотопів).

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						39
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Пірогенний діоксид кремнію (аеросил) - дуже легкий високодисперсний високоактивний аморфний екстремально дрібнозернистий порошок колоїдного діоксиду кремнію SiO_2 , з розміром частинок від 5 до 40 нм, з вираженими адсорбційними властивостями. Отримують взаємодією газоподібного чотирихлористого кремнію з парами води. Пірогенний двоокис кремнію випускається під торговими назвами Аеросил, HDK, Орісіл, Асил, Осил.

Пірогенний діоксид кремнію - поширений наповнювач для каучуків (особливо силіконових). При додаванні пірогенного кремнезему в рідкі системи спостерігається ефект загущення, що має велике значення у виробництві такої продукції як мастила, лаки, фарби, клеї і т.п. Загущаючу здатність аеросилу використовують при отриманні гелів для мазевих основ. Адсорбційні властивості використовують з метою стабілізації сухих екстрактів (зменшується їхня гігроскопічність). У порошках застосовують при виготовленні гігроскопічних сумішей і як диспергатор. У фармацевтичній промисловості застосовується в якості антифрикційного (опудрювальні) речовини.

Мікрокремнезем (мікросіліка) являє собою ультрадисперсний матеріал, що складається з частинок сферичної форми розміром 0,1-0,3 мкм, що отримується в процесі газоочистки технологічних печей при виробництві сплавів, що містять кремній. Основним компонентом матеріалу є діоксид кремнію аморфної модифікації.

Залежно від способу отримання та обробки діоксид кремнію містить більше або менше зв'язаної води, причому змінюється і форма зв'язку води з SiO_2 - від міцної хімічної та координаційної до слабкої адсорбційної. Діоксид кремнію отримують двома основними методами: Рідкофазним і газофазним.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						40
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

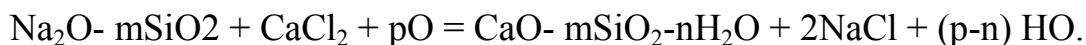
Більше застосовується технологія, заснована на взаємодії силікату натрію з розчином хлористого кальцію і кислотами (так званий рідиннофазний метод отримання).

Технологія виробництва білої сажі включає кілька основних стадій:

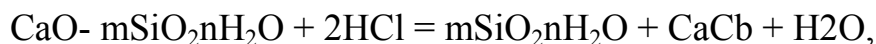
1. Приготування водних розчинів силікату натрію. При розчиненні силікату натрію в гідротермальних умовах відбувається його гідратація, тобто приєднання води до його складових частин.

Далі йде процес гідролізу і розщеплення силікату під дією води, після чого слідує процес пептизації - розпад агрегатів і колоїдне розчинення діоксиду кремнію в водних розчинах гідроксиду натрію і електролітична дисоціація перейшли в водний розчин молекул силікатів.

2. Отримання суспензії напівпродукту - силікату кальцію:



3. Отримання суспензії білої сажі:



У ряді випадків замість соляної кислоти на даному етапі застосовують сірчану кислоту.

4. Фільтрація і відмивання осаду білої сажі від іонів кальцію, натрію і хлору.

5. Сушка білої сажі.

Провідні світові виробники обложеного діоксиду кремнію Evonik Degussa (Німеччина) і Rhodia (Франція) використовують для його виробництва метод періодичного сірчано-кислотного осадження кремнезему з розчину силікату натрію.

На стадії осадження кислотою кінцеві властивості продукту (питома поверхня адсорбції, щільність, рН, оптичні властивості і т.д.) можуть бути змінені за рахунок варіювання складу і концентрації реагентів, часу реакції, температури, тощо.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						41
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Далі слідуєть операції фільтрації, сушки та подрібнення. На першій з них з отриманого осаду вимиваються утворилися в ході реакції солі. Відфільтрована суспензія з вмістом 15-30 % твердої речовини піддається сушінню. У зв'язку з низьким вмістом твердого компонента, сушка є енерговитратним етапом технологічного процесу отримання обложеного диоксиду кремнію. На останньому етапі отримана продукція може піддаватися подрібненню для зменшення розмірів сформованих в процесі сушіння агломератів частинок кремнезему.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ ОКСИДНИХ ШАРІВ

2.1 Матеріали і зразки для проведення досліджень

Особлива увага приділяється оксидуванню ливарних алюмінієво-кремнієвих сплавів, тому що це найбільш застосовувані в машинобудуванні ливарні алюмінієві сплави, з яких виготовляють найвідповідальніші деталі. Тому створення зносостійких поверхонь деталей з цих сплавів є актуальним для машинобудування та двигунобудування, особливо для умов, коли істотну роль грає зносостійкість обох деталей пари тертя (наприклад, такі пари тертя двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ), як «поршневі кільця - алюмінієвий поршень», «поршневі кільця - алюмінієвий блок циліндрів»). У даній роботі для досліджень використовується два силуміну алюмінієво-кремнієвих сплаву - АК9пч і АК12пч, які відрізняються вмістом кремнію.

Дані сплави широко застосовуються практично у всіх галузях двигунобудування і машинобудування при виготовленні деталей різного призначення. З цих сплавів виготовляють блоки циліндрів, поршні, головки блоків циліндрів, кришки головок блоків циліндрів, картери зчеплення, корпусу коробок передач і багато інших. При цьому в силу специфіки умов роботи перерахованих деталей необхідно їх поверхневе зміцнення і створення функціональних теплостійких, корозійностійких і зносостійких покриттів на робочих поверхнях деталей з даних сплавів. Це обумовлює вибір саме цих матеріалів для досліджень. Хімічний склад сплавів згідно ДСТУ 2839-94 «Сплави алюмінієві ливарні» наведено в таблиці 2.1.

З цих сплавів виготовляли зразки у формі бруска прямокутного паралелепіпеда зі сторонами (60 x 20 x 6) мм.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						43
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 2.1 – Хімічний склад силумінів, мас. %

Елемент	АК9пч	АК12пч
Al	87,6...90,5	86,3...90
Si	9...10,5	10...13
Fe	< 0,3	< 0,35
Mn	0,2...0,35	< 0,08
Ti	0,08...0,15	< 0,08
Cu	< 0,1	< 0,02
Zr	< 0,1	-
B	< 0,1	-
Mg	0,23...0,3	-
Zn	< 0,3	-
Ca	-	< 0,08
Zn	-	< 0,06
домішки	< 0,6	-

Перед проведенням МДО зразки піддавалися термічній обробці за режимом Т6: гомогенізований відпал 8 годин при 515 ± 5 °С, після нього від 515 ± 5 °С гартували в воду, нагріту до $T > 80$ °С, потім проводили старіння протягом 4 годин при 235 ± 5 °С. Даний режим термообробки є оптимальним для створення структури силуміну з найкращого для оксидування [28,29]. Після термообробки (перед МДО) проводили шліфування зразків до Ra 1,25...2,5 мкм.

2.2 Установа для мікродугового оксидування

Мікродугове оксидування виконували на технологічній установці МДО розташованій в цеху ДП «Катіон-Машбуд» м. Хмельницький. Загальний зовнішній вигляд установки і робочого місця показаний на рис. 2.1.

Установа включає в себе джерело живлення (див. розділ 2.3); комплекс електрохімічних ванн; оригінальну систему збору даних.

Для оксидування використовували електрохімічну ванну, розраховану на 15 літрів електроліту і виконану з нержавіючої сталі 12Х18Н9Т. Ванна має зовнішню сорочку охолодження. В процесі оксидування зовнішня технологічна ванна заповнюється проточною водопровідною водою з температурою 8...12 °С, що забезпечувала рівномірне охолодження електроліту по всьому периметру ванни. З метою виключення перегріву зони оксидування виконували вирівнювання температури електроліту по об'єму шляхом перемішування.



Рисунок 2.1 – Технологічна ділянка МДО

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						45
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Технологічна схема електрохімічного ванни для реалізації процесу МДО представлена на рисунку 2.2.

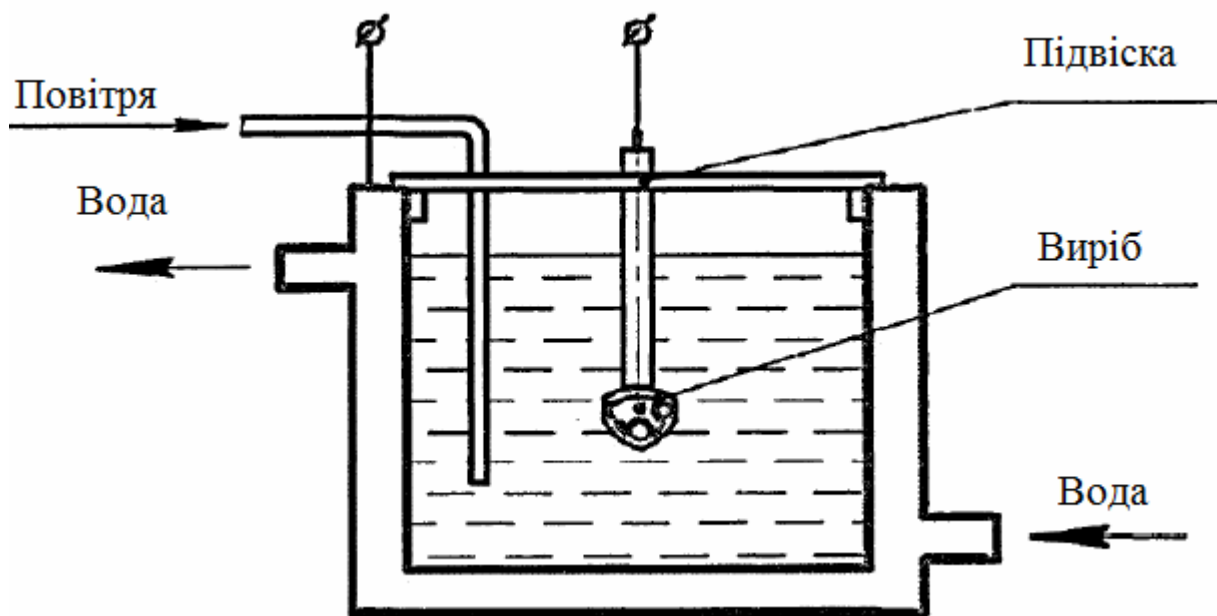


Рисунок 2.2 – Схема ванни для реалізації процесу МДО

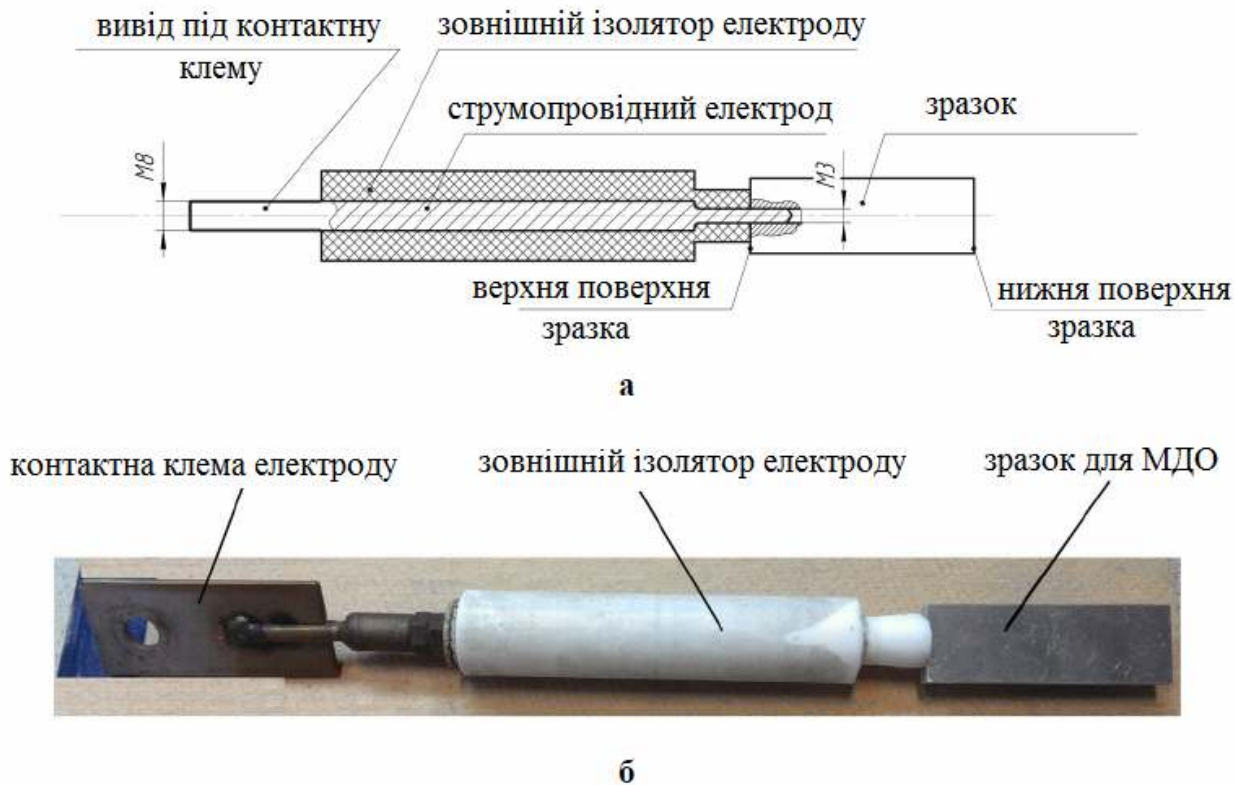


Рисунок 2.3 – Схема закріплення зразка на електроді (а) і загальний вигляд в зборі зразка і оснащення для МДО (б).

										Арк.
										46
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	МРТАМ 2116150.000 ПЗ					

Зразок закріплювали на струмопровідному електроді за допомогою внутрішньої різьби МЗ в зразку (з боку верхнього торця) і відповідної (зовнішньої) різьблення МЗ на електроді (рис. 2,3, а). Струмопровідний електрод ізолювали від електроліту і електрохімічної ванни за допомогою зовнішньої фторопластової втулки (зовнішнього ізолятора електрода) (рис. 2.3, а). Для запобігання шунтування місця роз'єму зразка і електрода на стик наносили діелектричний силіконовий герметик. Загальний вигляд зразка в зборі з електродом для МДО представлений на рис. 2.3, б.

Електрод зі зразком в зборі встановлювали в технологічне оправлення і закріплювали на підвіс, після чого запускали процес оксидування. Контактна клема електрода (рис. 2,3, б) з'єднувалася з анодної лінією джерела живлення силовим кабелем через підвіс.

Крім джерела живлення, установка включає в себе систему збору даних на базі АЦП L-Card E-140М і системи виміру температури ОВЕН-УКТ-38-Щ4-ТС з термоопором типу ОВЕН ДТС ХХ5 ТСП. Система збору даних дозволяє реєструвати, аналізувати і зберігати дані про електричні параметри і тепловий режим технологічного процесу МДО.

2.3 Режими формування оксидних шарів

Живлення установки МДО здійснювалося від промислової (трифазного) мережі змінного струму 380 В частотою 50 Гц з нульовим проводом.

Для обробки деталей задіяли дві фази, в результаті чого ЕРС джерела живлення формується за рахунок різниці амплітуд синусоїд цих фаз.

Принципова електрична схема технологічного джерела живлення установки представлена на рис. 2.4.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						47
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

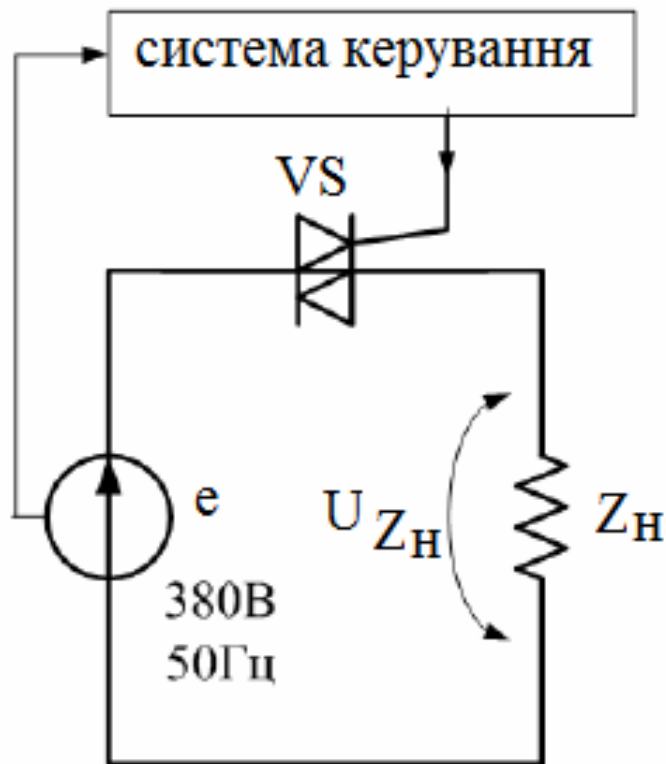


Рисунок 2.4 – Принципова схема технологічного джерела струму

Для збільшення амплітуди вихідної ЕРС промислової мережі використовували підвищуючий / понижуючий трансформатор потужністю 100 кВА з підвищувачими обмотками на 550 В і 660 В і знижувальними на 127 В і 220 В, що дозволяє змінювати струм в ланцюзі в широкому діапазоні. При виконанні окисування задіяли підвищуючий контур трансформатора 380/550 В.

Після підвищення напруги в трансформаторі вихідна ЕРС подається на мікропроцесорну систему управління. Система управління перетворює вихідну ЕРС з трансформатора в формуючі імпульси певної ширини, амплітуди і різної полярності, що подаються на оброблюваний зразок (рис. 2.5).

Ширина і амплітуда імпульсів визначається електричними кутами відкриття тиристорів (АА і АК) в системі управління (рис. 2.5).

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		48

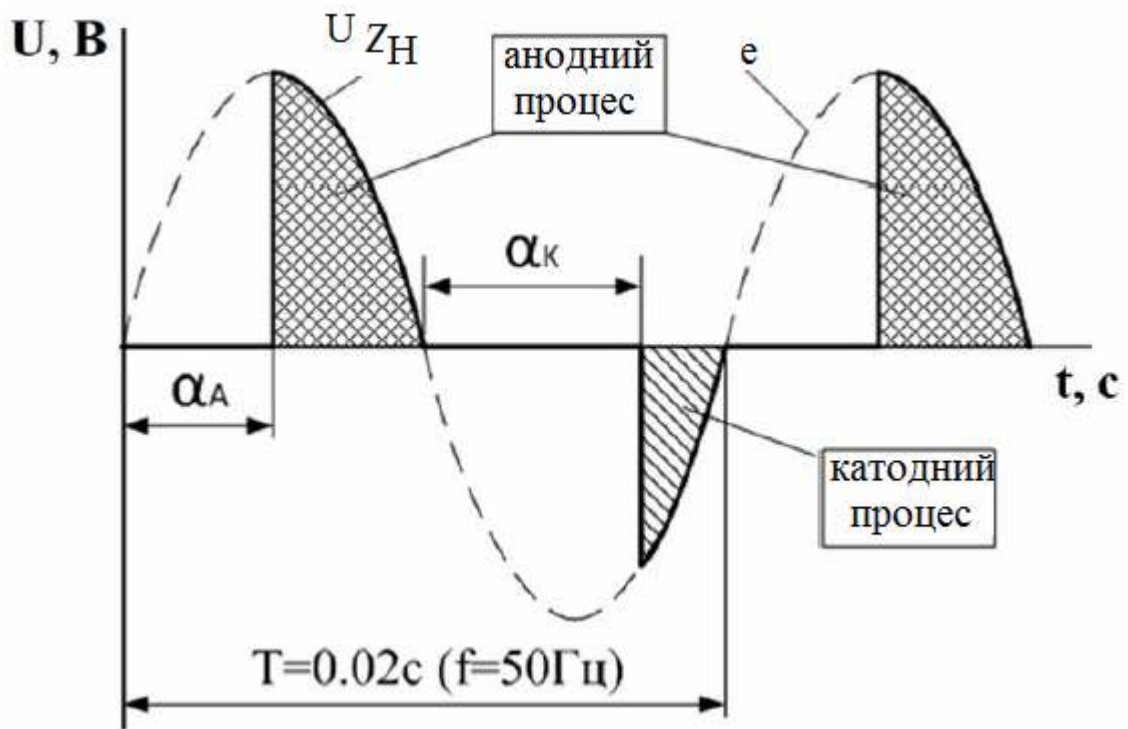


Рисунок 2.5 – Діаграма управління технологічним струмом джерела живлення

Система управління дозволяє в ручному режимі варіювати електричні параметри процесу МДО з метою встановлення і підтримки постійного необхідного режиму оксидування.

Для схеми характерно, що швидкість росту і якість одержуваного оксидного шару не залежить безпосередньо від кутів α_A і α_K відкриття тиристорів (в межах ефективного робочого діапазону управління), але в більшій мірі визначається складом електроліту, значеннями амплітудних напруг і діючих струмів анодного і катодного напів періодів процесу МДО.

Технологічні параметри роботи джерела живлення і системи управління установки МДО наведені в таблиці 2.2.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						49
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 2.2 – Параметри роботи джерела живлення установки МДО при формуванні зразків оксидних шарів

Параметр	значення	Одиниця виміру	Розшифрування параметру
Цф/Цвих	380/550	В	Цф — фазова напруга мережі; Цвих — вихідна фазова напруга з трансформатора
Ua MAX	550...850	В	Амплітудна анодна напруга
Uk MAX	250...550	В	Амплітудна катодна напруга
К/А	1,05±0,05	—	Співвідношення катодного і анодного струмів відповідних напів періодів
Ід	30...35 =const	А/дм ²	Діюча полярність струму

Процес МДО здійснювали протягом 120 хвилин. Для визначення динаміки змін товщини оксидного шару кожні 10 хвилин переривали процес, виконували замірювання товщини оксидного шару (докладніше в розділі 2.5), після чого знову запускали процес МДО.

Наступні електротехнічні параметри процесу МДО підтримували незмінними протягом всієї тривалості обробки:

- діючу щільність струму J_d ;
- співвідношення діючих струмів катодного і анодного напів періодів K / A .

Ці параметри підтримували постійними шляхом регулювання кутів відкриття керуючих тиристорів α_A і α_K (рис. 2.5).

2.4 Склад електроліту

Мікродугове оксидування проводили в лужно-фосфатно-сілікатному розчині на основі дистильованої води, що містить:

- луг NaOH (ДСТУ 2263-79, марка ЧДА) - 3 г / л;
- рідке натрієве скло Na_2SiO_3 (щільність $\rho = 1,45 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, силікатний модуль $m = 3$, ГОСТ 13078-81) - 10 г / л;
- натрій фосфорнокислий $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x10\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 342-77, марка Ч) - 10 г / л.

Варійованим фактором в експерименті була добавка в електроліт наночастинок діоксиду кремнію (SiO_2) в концентрації від 0 до 7 г/л (ряд концентрацій добавки нанопорошку SiO_2 в електроліт: 0 г/л; 1 г/л; 3 г/л; 5 г/л; 7 г/л).

Використовували нанорозмірний порошок діоксиду кремнію марки «Аеросил 150». Пірогенний діоксид кремнію - колоїдний діоксид кремнію (SiO_2), дуже легкий мікронізований порошок з вираженими адсорбційними властивостями. «Аеросил» це торгова назва початкового розробника - німецької хімічної компанії «Evonik Degussa AG». За рахунок свого хімічного складу суміш має високі показники стійкості до впливу великого переліку різних хімічних реагентів. Він володіє унікальною особливістю: при змішуванні з водою або іншими подібними за щільністю рідинами відбувається реакція, внаслідок якої відбувається хороше запусіння суміші.

Кількісною характеристикою, що визначає марку Аеросилу, є величина питомої поверхні. Між розмірами первинних частинок і величиною питомої поверхні існує закономірний зв'язок: чим менше розмір часток, тим більше величина питомої поверхні. В залежності від призначення випускають: діоксид кремнію - Аеросилу марки 100, Аеросилу 150, Аеросила175, Аеросилу 200, Аеросилу 300, Аеросилу 380.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		51

Нанопорошок «Аеросил 150» - має середню дисперсність частинок 20 ... 23 нм., величина питомої поверхні 420-450 м²/г [30]. За хімічним складом порошок складається з 99,8 % SiO₂ і <0,2 % Cl₂ (% мас.).

2.5 Швидкість формування оксидного шару

Для оцінки динаміки формування шару використовували експрес - аналіз товщини оксидного шару, синтезованого в процесі МДО.

Середню товщину оксидних шарів оцінювали товщиноміром «Константа К6» з датчиками-перетворювачами ИД0 і ПД1 і уточнювали на поперечних шліфах за допомогою електронного мікроскопа CarlZeissSigma 02-09.

Виміри проводилися багаторазово. Кількість точок вимірювання товщини оксидного шару становив не менше десяти вимірів з кожної зі сторін досліджуваного зразка. Для обчислення статистичної похибки δ_c визначення середньої товщини оксидного шару використовувався критерій Стьюдента при довірчій ймовірності 0,9:

$$\delta_c = \pm tS \text{ мкм}, \quad (2.1)$$

де δ_c - статистична похибка визначення товщини оксидного шару, мкм; t - коефіцієнт Стьюдента для заданих умов вимірювань; S - середньоквадратичне відхилення товщини оксидного шару, мкм.

Інструментальна похибка вимірювань для датчиків перетворювачів ПД1 і ИД0 відповідно до технічних характеристик, наведених в паспортах, визначалася за формулою:

$$\delta_l = \pm 0,01T + 1 \text{ мкм}, \quad (2.2)$$

де T - виміряна товщина оксидного шару, мкм.

Загальну похибка визначення товщини оксидного шару розраховували за формулою:

$$\Delta = \pm \delta_c + \delta_l \text{ мкм}, \quad (2.3)$$

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						52
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

За товщину оксидного шару на зразку в цілому брали середнє значення товщини за результатами всіх вимірювань.

Вимірювання товщини оксидного шару виконували з інтервалом в 10 хвилин. Час обробки контролювалося мікропроцесорною системою управління технологічної установки.

2.6 Дослідження структури і елементного складу оксидного шару

Структура оксидного шару досліджувалася на предмет пористості і тріщинуватості методом електронної скануючої мікроскопії. Вміст різних хімічних елементів в оксидному шарі досліджувався методом рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА).

В роботі застосовувався скануючий (растровий) автоемісійний електронний мікроскоп (ЕРСЕМ) Carl Zeiss Sigma 02-09.

Дослідження проводилися в режимі емісії вторинних електронів SEM (Second Emission Method, в якості детектора вторинних електронів використовується детектор Еверхарт-Торнлі) і в режимі детектування назад-розсіяних електронів AbS (4QBSD). ЕРСЕМ Carl Zeiss Sigma 02-09 оснащений блоком для рентгеноспектрального мікроаналізу на основі енергоспектрометра EDAX TEAM EDS.

Макроструктуру оксидних шарів вивчали на поперечних шліфах, провівши попередньо їх підготовку за рекомендаціями фірми Struers для алюмінієвих сплавів.

На цих же шліфах виконували вивчення елементного складу оксидних шарів і отримували кількісні оцінки вмісту в оксидному шарі хімічних елементів.

Аналіз елементного складу оксидного шару проводили за такою методикою:

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						53
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

1) оксидний шар в поперечному перерізі умовно ділили на дві зони - внутрішній прошарок (innersublayer) і зовнішній шар ("шуба", outersublayer) - в співвідношенні товщини 1 до 1 (рис. 2.6);

2) в поперечному перерізі оксидного шару уздовж лінії, перпендикулярній поверхні оксидування, вибирали області сканування, такі одна за одною так, щоб кордони обраних областей стикалися (рис. 2.6);

3) в кожній області сканування оцінювали вміст (мас.%) Наступних елементів: O, Al, Si;

4) групували дані вмісту елементів за належністю до внутрішньої і зовнішньої зон оксидного шару;

5) за отриманими груповим даними змісту елементів O, Al, Si визначали середній вміст і неоднорідність розподілу (мас.%) цих елементів у внутрішній і зовнішній зонах оксидного шару:

C - середня концентрація елемента в оксидному шарі, мас. %;

S - середньоквадратичне відхилення концентрації елемента в оксидному шарі, мас. %;

ΔP - коефіцієнт варіації, що характеризує неоднорідність елементного (хімічного) складу оксидного шару, визначається по формулі:

$$\Delta P = \frac{S}{C} 100\%. \quad (2.4)$$

Для кожного із зразків кількість областей сканування оксидного шару вибирали індивідуально, виходячи з його товщини, але так, щоб кількість областей сканування становило не менше 15, але не більше 30. Розміри областей сканування вибирали так, щоб мінімальна площа кожній області була не менше 9 мкм.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						54
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

2.8 Визначення мікротвердості оксидних шарів

З зразків з оксидним шаром виготовляли поперечні шліфи. Потім виконували виміри твердості на твердомірі ПМТ-3.

Твердість HV1 підкладки визначали по ISO 6507-1-2007, використовуючи алмазний наконечник у формі чотиригранної піраміди, вдавлюють в підкладку при навантаженні 9,81 Н. Задане навантаження витримували не менше 10 секунд.

Мікротвердість оксидних шарів HV0,1 визначали відповідно до ISO 6507-1-2007, використовуючи алмазний наконечник, який вдавлювався в досліджуваний шар під навантаженням 0,98 Н і витримувався не менше 15 секунд.

Значення твердості обчислювали відповідно до ISO 6507-1-2007, шляхом ділення навантаження F на квадрат середньоарифметичного значення діагоналі відбитка:

$$HV = 0,189 \frac{F}{d^2}, \quad (2.5)$$

де: F - навантаження на индентор, Н; d - середнє арифметичне значення довжин діагоналей d_1 і d_2 відбитка пірамідки на досліджуваному об'єкті, мм.

Вимірювання твердості підкладки HV1 проводили не менше 3 разів, мікротвердості оксидного шару HV0,1 - не менше 15 разів.

Потім визначали середнє значення мікротвердості за результатами всіх вимірювань.

Похибка визначення середнього значення мікротвердості визначали за допомогою критерію Стюдента для багаторазових вимірювань при довірчій ймовірності $\alpha = 0,9$.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						56
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Розраховували величини:

$HV_{0,1}$ - середнє арифметичне значення мікротвердості оксидного шару, МПа;

S - середньоквадратичне відхилення мікротвердості оксидного шару;

$\Delta HV_{0,1}$ - статистична похибка вимірювання мікротвердості оксидного шару, МПа;

ΔP - коефіцієнт варіації, % - величина, яка характеризує неоднорідність мікротвердості оксидного шару, визначається як:

$$\Delta P = \frac{S}{HV_{0,1}} 100\%, \quad (2.6)$$

$\Delta HV_{0,1_B}$ - коефіцієнт впливу, % - це величина, яка показує зміну мікротвердості оксидного шару завдяки добавці в електроліт нанодіоксиду кремнію щодо базового варіанту оксидного шару, отриманого без добавки в електроліт нанодисперсного діоксиду кремнію, визначається як:

$$\Delta HV_{0,1_B} = \frac{HV_{0,1_{X4150}} - HV_{0,1_0}}{HV_{0,1_0}} 100\%, \quad (2.7)$$

де: $HV_{0,1_{X4150}}$ - середня мікротвердість зразка оксидного шару, отриманого при добавці в електроліт X г/л нанодіоксида кремнію «аеросіл 150», МПа; $HV_{0,1_0}$ - середня мікротвердість оксидного шару, отриманого в базовому електроліті без добавки нанодіоксида кремнію, МПа.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						57
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

2.9 Визначення зносостійкості оксидних шарів

Дослідження виконували на універсальному трибометр Nanovea TRB 50N з індентором типу куля. Трибометр Nanovea TRB-50N призначений для оцінки зносостійкості і сумісності матеріалів пар тертя; визначити втрати на тертя і граничні силові і теплові навантаження; встановити критичні точки, за силою тертя або зі зміни зносу при кімнатній і підвищених температурах за стандартами: ASTM G 99, ASTM G 133, DIN 50324, ISO 20808, ГОСТ 17367-71 та ін. відповідних під технічні можливості моделі

Основні технічні характеристики:

- Можливі схеми випробувань: лінійний тест (по прямій і зворотно-поступальний рух), обертальний рух (вертіння, рух по радіусу, рух по спіралі)
- Діаметри стандартних індентором: сфера 3 - 10 мм, плоский торець до 6 мм
- Розмір робочого столу для кріплення зразків: 65x75 мм для лінійного тесту, діаметр 80 мм для обертального тесту
- Діапазон зміни навантаження (Q): 1 - 40 Н з кроком 1Н
- Діапазон вимірювання сили тертя (F): 0,01 - 50 Н з точністю $\pm 0,02\%$
- Діапазон вимірювання глибини зносу (L): 0,0001- 2,0 мм з точністю $\pm 0,01\%$
- Діапазон нагріву зразків: до $+300^{\circ}\text{C}$ з точністю $\pm 10\%$ похибки вимірювання використовуваної термопари
- Діапазон зміни оборотів приводу: до 300 об / хв в режимі лінійного тесту, до 500 об / хв в режимі обертального тесту
- Діапазон амплітуди ходу індентора в режимі лінійного тесту: 0-34 мм
- Діапазон зміни радіуса індентора в режимі обертального тесту: 0-38 мм

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						58
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- Можливі режими змащування: зануренням в ванну / струменевий, пульверизаційному модулем / крапельна, пульверизаційному модулем

Зносостійкість оксидних шарів досліджували за схемою зворотно-поступального руху індентора по плоскому зразку в режимі сухого тертя по ASTM G133-95 (Type A): сухе тертя; зворотно-поступальний рух; індентор - куля діаметром 6,35 мм; навантаження 25 Н; амплітуда руху індентора - 10 мм; шлях тертя - 100 м.

Кожен зразок оксидного шару перед трибологічним тестом піддавали механічному шліфуванню до шорсткості Ra 0,1...0,2 мкм і видалення верхньої частини (шуби) на величину 30...40 % від загальної товщини.

Матеріал індентором - підшипникова сталь ШХ15 ГОСТ 801-78 (Rz 0,02 мкм, HRC 62...65).

Вимірювання бічної сили здійснювалося за допомогою тензOMETричного датчика Interface MBI-50N, глибини зносу - LVDT-датчиком переміщення консолі трибометр Macro Sensors CD 375 025 006. Масовий знос вимірювали за допомогою аналітичних ваг Sartorius ED-224S.

На кожному зразку проводилося 4 випробування.

У трибологічних випробуваннях оцінювали наступні параметри: масовий знос, приведений до шляху тертя і навантаженні W [г/(м·Н)]; сумарний лінійний знос, приведений до шляху тертя - лінійну інтенсивність зношування I_h [31].

Масовий знос, приведений до шляху тертя і навантаження W і сумарний лінійний знос, приведений до шляху тертя - лінійну інтенсивність зношування I_h , розраховували за формулами:

$$W = \frac{1}{i} \frac{\Delta m_{CP}}{L(t_i) Q}, \quad (2.8)$$

$$I_h = \frac{1}{i} \frac{1}{N} \frac{h(T)}{L(T)}, \quad (2.9)$$

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						59
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

де: T - інтервал часу усереднення даних, що дорівнює періоду ходу індентора ($T = 0,3$ с); $L(t_i)$, $L(T)$ - відповідно загальний шлях тертя за час t_i і T (м); Δm_{CP} - середній масовий знос (мг); $h(T)$ - глибина зносу на момент часу запису T (мкм); t_1, t_2 - час початку і кінця зносу оксидного шару, визначене за показаннями LVDT-датчика ($I_h(t)$ і $h(t)$); N - кількість періодів ходу індентора, $N = f(t_i)$ - кількість експериментів на зразку, $i = 4$.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		60

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ОКСИДНИХ ШАРІВ

3.1 Вплив МДО на швидкість формування оксидних шарів

Залежності товщини оксидних шарів на сплавах АК9пч і АК12пч від часу оксидування і концентрації нанопорошку SiO_2 в електроліті представлені на рис. 3.1 - 3.2.

Встановлено, що для сплавів АК9пч і АК12пч застосування нанорозмірного SiO_2 в якості добавки в електроліт значно підвищує продуктивність процесу МДО. При цьому найбільший ефект спостерігається для сплаву АК12пч.

Для досягнення товщини оксидного шару 100 мкм на сплаві АК9пч необхідна тривалість процесу МДО становить 45 ... 100 хвилин в залежності від концентрації нанодисперсного SiO_2 в електроліті. У базовому електроліті при таких тривалостях обробки методом МДО досягаються товщини оксидного шару 18.65 мкм (рис. 3.1). При цьому товщина шару в 100 мкм в базовому електроліті, мабуть, недосяжна.

Сплав АК12пч володіє гіршою здатністю до оксидування. У базовому електроліті середня товщина оксидного шару склала близько 40 мкм після 120 хв оксидування. Застосування нанорозмірного порошку SiO_2 дозволило отримати на сплаві АК12пч оксидний шар товщиною 100 мкм всього за 45. 100 хвилин оксидування (рис. 3.2).

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						61
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

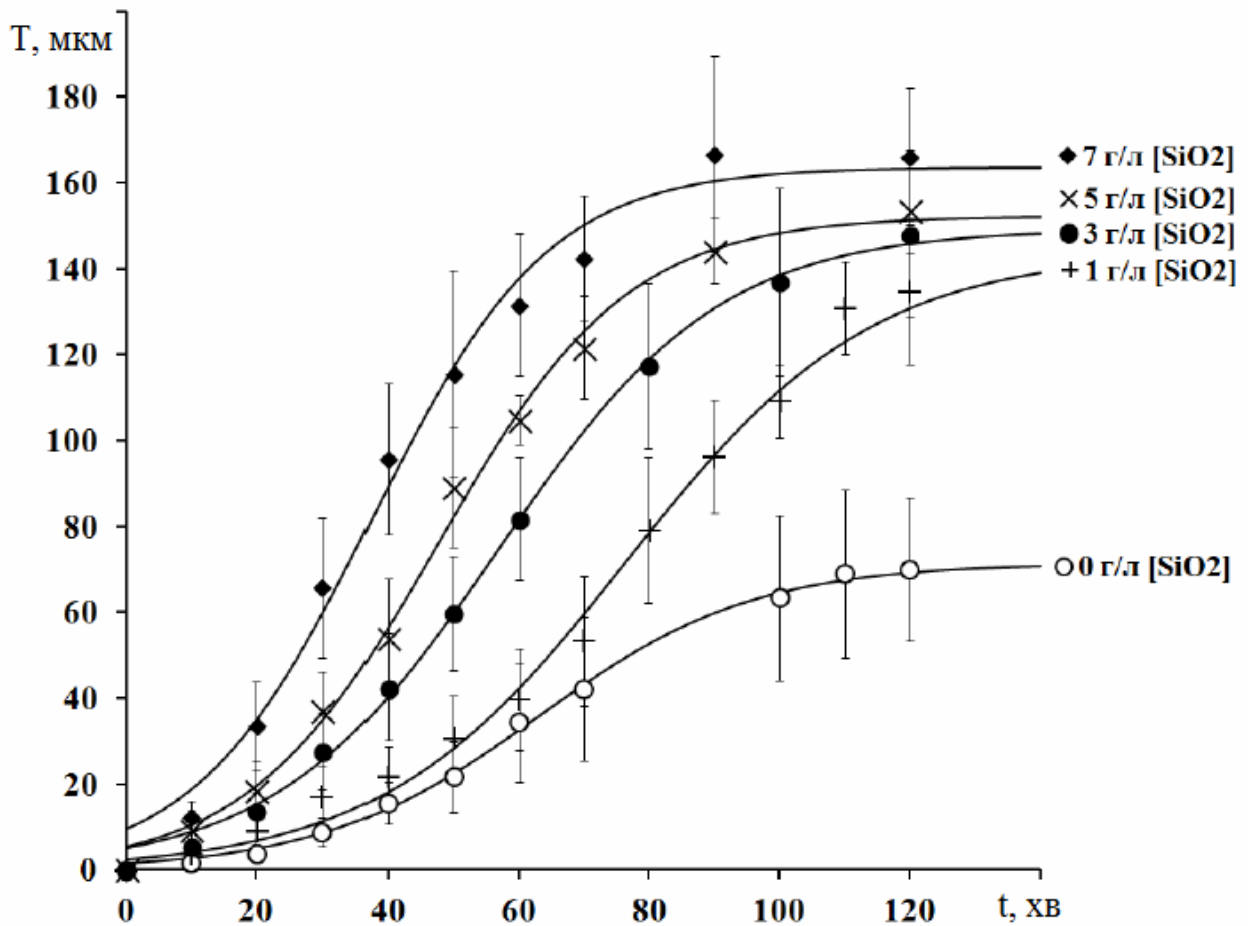


Рисунок 3.1 – Залежність середньої товщини оксидного шару на сплаві АК9пч від тривалості процесу МДО при різних концентраціях нанопорошку в електроліті.

Таким чином, встановлено, що застосування добавок в електроліт нанорозмірного SiO₂ позитивно позначається на продуктивності процесу, істотно скорочуючи необхідну тривалість МДО для досягнення необхідних товщини оксидних шарів. Також збільшується максимально досяжна товщина оксидного шару при постійних електротехнічних параметрах процесу.

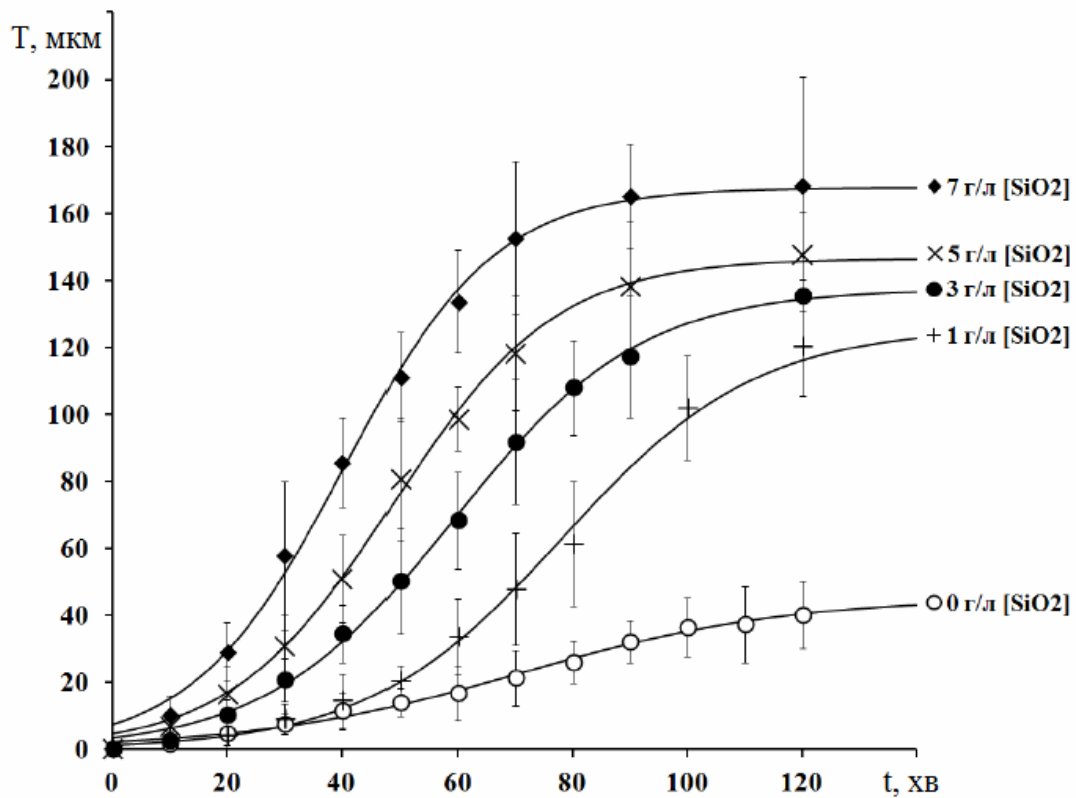


Рисунок 3.2 – Залежність середньої товщини оксидного шару на сплаві АК12пч від тривалості процесу МДО при різних концентраціях нанопорошку

На рисунках 3.1-3.2 для розглянутих силумінів можна відзначити загальну закономірність зростання оксидного шару, схематично зображену на рисунку 3.3, і виділити три характерні фази процесу МДО силумінів:

а) початкову фазу МДО - процесу або фазу формування бар'єрного шару [19], що характеризується невеликими значеннями приросту товщини оксидного шару (зона I та проміжок часу t_1)

б) основну фазу МДО - процесу, що характеризується практично лінійним і значно більш протяжним, в порівнянні з першою фазою, приростом товщини оксидного шару за час оксидування (зона II і проміжок часу t_2).

в) завершальну фазу МДО - процесу, коли з плином часу при незмінних параметрах процесу приросту товщини оксидного шару практично не спостерігаються (зона III).

Це є наслідком зміни характеристик мікродугових розрядів (МДР) - інтенсивності їх горіння і поверхневої густини.

МДО - процес супроводжується іскрінням і горінням мікродугових розрядів як результат пробою формуючогося оксидного шару, газового розряду на кордоні розділу «оксидний шар - електроліт», горінням так званого контактнo-тліючого розряду (на поверхні оксидного шару, але без пробою до підкладки) і будь-який їх комбінації, що є унікальною особливістю МДО - процесу [19]. Протягом всього процесу МДО колір, інтенсивність і щільність МДР на поверхні постійно змінюється, що добре спостерігається візуально. Єрохін і співавтори [32] припускають, що, швидше за все, причина зміни кольору мікро розрядів в залежності від тривалості процесу пов'язана з іонної емісією з розплаву оксидного шару. Коли оксидний шар потовщується, менше тепла передається на алюмінієву підкладку, а більше поглинається самим шаром. Високі швидкості нагріву і подальшого охолодження, що розвиваються на аноді (зразку), дозволяють оксидному шару частково плавитися, в результаті чого виникає іонна емісія. Ймовірно, зміни характеристик МДР під впливом наночастинок SiO_2 в електроліті пов'язані також з додатковою іонною емісією від дисоціації наночастинок SiO_2 в області пробою. На зміни характеристик мікродуговим розрядів вказують зміни мікрорельєфу поверхні оксидних шарів.

Характерно нелінійний вплив концентрації наночастинок SiO_2 в електроліті на зростання оксидного шару: при збільшенні її до певних значень, інтенсивність синтезу оксидного шару зростає майже пропорційно підвищенню концентрації, це особливо характерно для другої фази зростання оксидного шару. Але потім інтенсивність його формування збільшується непропорційно підвищенню концентрації нанопорошку SiO_2 в електроліті. Зміна впливу нанодобавки на приріст продуктивності процесу МДО дозволяє припустити існування деякої концентрації наночастинок диоксиду кремнію в електроліті і, отже, в реакційній зоні, відповідної насиченню цієї зони і

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		65

досягнення граничного впливу наночастинок на мікродуговий розряд. Тобто максимально можливому впливу наночастинок диоксиду кремнію на реакцію окислення під дією МДР. Перевищення цієї концентрації призводить до посилення масо обмінних процесів і процесів осадження компонентів електроліту і продуктів їх дисоціації в оксидний шар, але негативно позначається саме на процесах хімічного окислення базового сплаву, про що свідчать дані рентгенофазового аналізу і рентгеноспектрального мікроаналізу.

Крім того, можливе більш тривалий тепловий впливом від мікродугових розрядів, що виникають під впливом наночастинок диоксиду кремнію в електроліті, призводить до збільшення часу протікання хімічних реакцій окислення підкладки при підвищених і високих температурах. Це обумовлює більш інтенсивне утворення бар'єрного шару і більш інтенсивне зростання оксидного шару під час I і II фаз процесу МДО (рис. 3.3).

Таким чином, зміна динаміки зростання оксидного шару пов'язана зі зміною характеристик мікродугових розрядів і умов формування оксидного шару під впливом наночастинок SiO_2 в електроліті.

Механізм впливу наночастинок SiO_2 на процеси запалювання і горіння мікродугових розрядів однозначно не виявлено і вимагає додаткових досліджень.

3.2 Вплив МДО на структуру оксидних шарів

Для сплавів АК9пч і АК12пч структура оксидних шарів в поперечному перерізі представлена на панорамних знімках, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа (рис. 3.4-3.5).

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						66
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

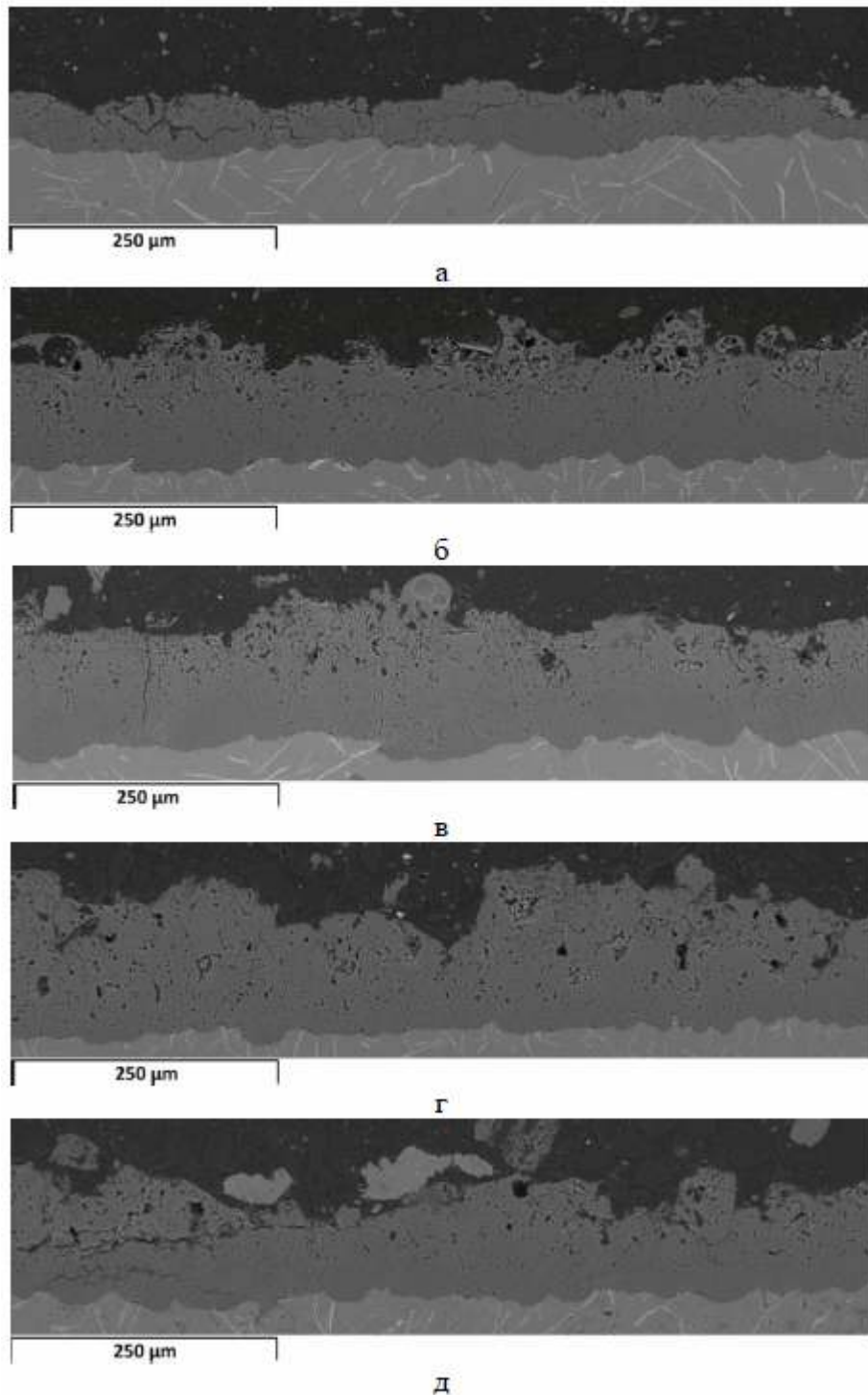


Рисунок 3.4 – Поперечна макроструктура оксидних шарів на сплаві АК9пч, отриманих в електроліті:

а - без добавки нано порошку; б - з добавкою 1 г/л; в - з добавкою 3 г/л; г - з добавкою 5 г/л; д - з добавкою 7 г/л

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						67
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

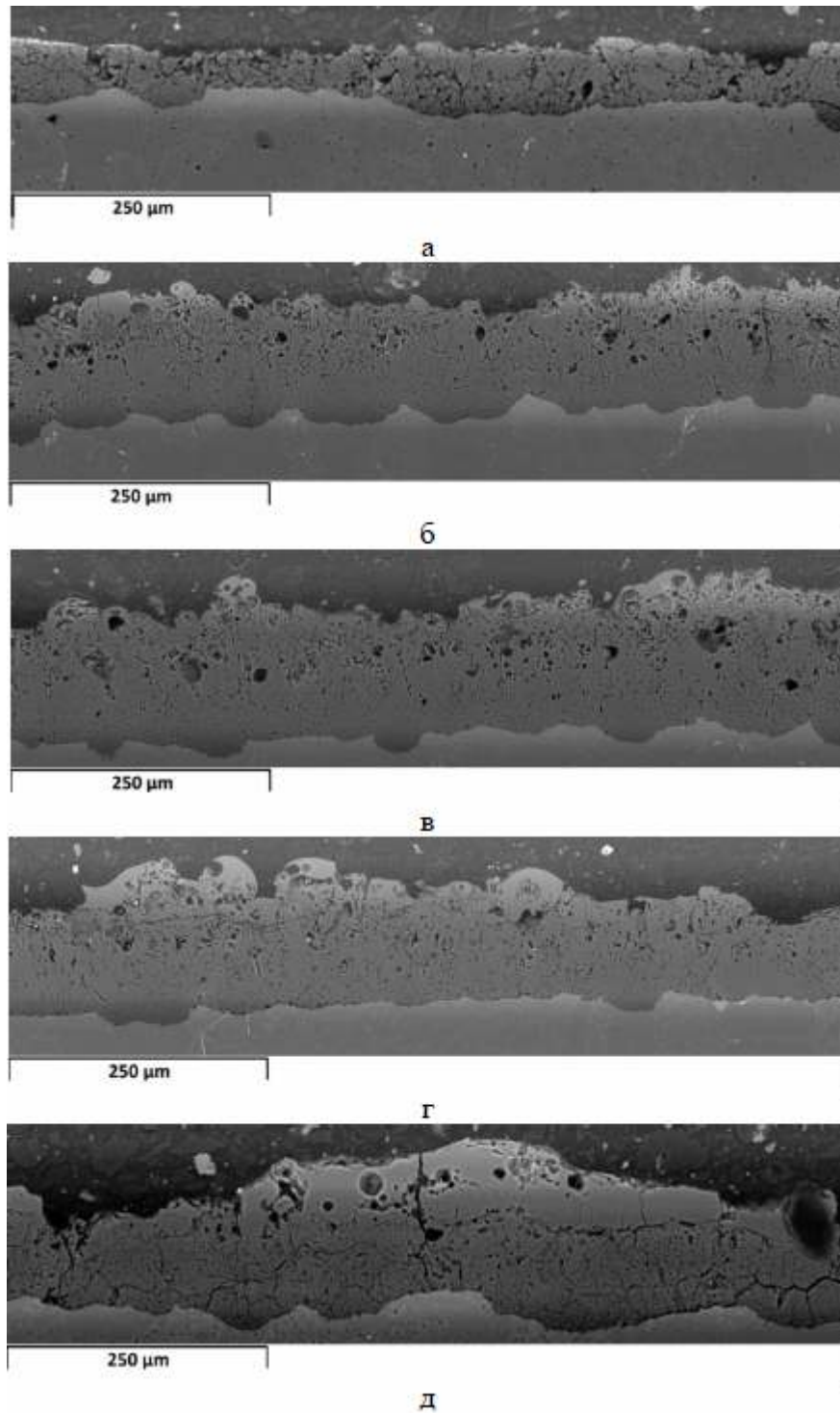


Рисунок 3.5 – Поперечна макроструктура оксидних шарів на сплаві АК12пч, отриманих в електроліті:

а - без добавки нано порошку; б - з добавкою 1 г/л; в - з добавкою 3 г/л; г - з добавкою 5 г/л; д - з добавкою 7 г/л

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		68

Встановлено [19], що оксидний шар умовно складається з двох зон. Поверхнева (зовнішня) зона товщиною 30 - 50% від товщини всього шару має явно виражену неоднорідну пористу структуру. Внутрішня зона має меншу пористість і більш однорідна.

Виявлено поліпшення макроструктури в частині зменшення кількості і розмірів пор та мікротріщин при концентрації добавок наночастинок SiO_2 в електроліті 1 і 3 г / л.

Підвищення вмісту нанопорошку в електроліті до 5...7 г/ л призводить до збільшення тріщиноутворення і пористості оксидного шару, спостерігаються зони його розшарування і викришування.

3.3 Елементний склад оксидних шарів

Для первинного аналізу характеру розподілу елементів були побудовані карти розподілу елементів на поперечному шліфу.

Встановлено, що оксидні шари, сформовані в електролітах з добавкою нанодисперсного SiO_2 , відрізняються розподілом елементів в шарі від базового варіанту (синтезованого в електроліті без наночастинок). На рис. 3.6 і 3.7 наведено порівняння розподілу кремнію (а і б), алюмінію (в і г) і кисню (д і е) для оксидних шарів, отриманих в базовому електроліті і в електроліті з добавкою 3 г/л наночастинок на сплавах АК9 і АК12пч.

У зовнішній і внутрішній частині оксидних шарів після добавки наночастинок в електроліт спостерігається підвищення концентрації кремнію (рис 3.6, а і б і рис. 3.7, а і б), причому кремній найбільше осідає в зовнішній, більш пористої зовнішньої зоні оксидного шару. Також видно, що при добавці наночастинок в електроліт, поряд із загальним «фоновим» зростанням концентрації кремнію в оксидному шарі, в зовнішній частині шару з'являється безліч зон, багатих кремнієм, що чергуються з зонами,

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						69
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

багатими алюмінієм (рис. 3.6, г і 3.7, г). Тобто зростає хімічна неоднорідність оксидного шару.

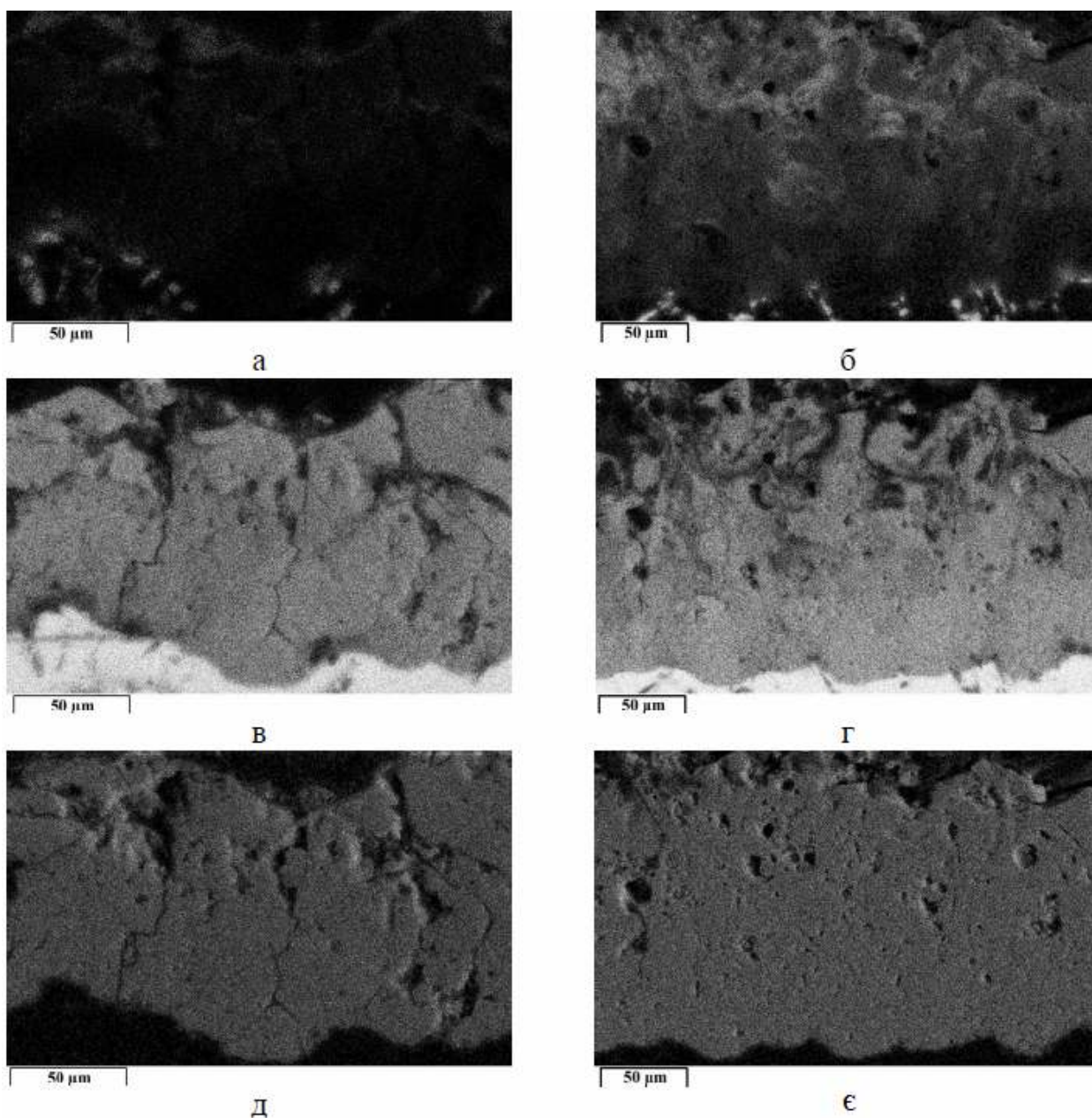


Рисунок 3.6 – Розподіл кремнію (а і б), алюмінію (в і г) і кисню (д і є) в поперечному шліфу оксидного шару на сплаві АК9пч:

а, в, д - сформованого в базовому електроліті; б, г, є - сформованого з добавкою 3 г/л наночастинок SiO_2 в електроліт

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						70
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

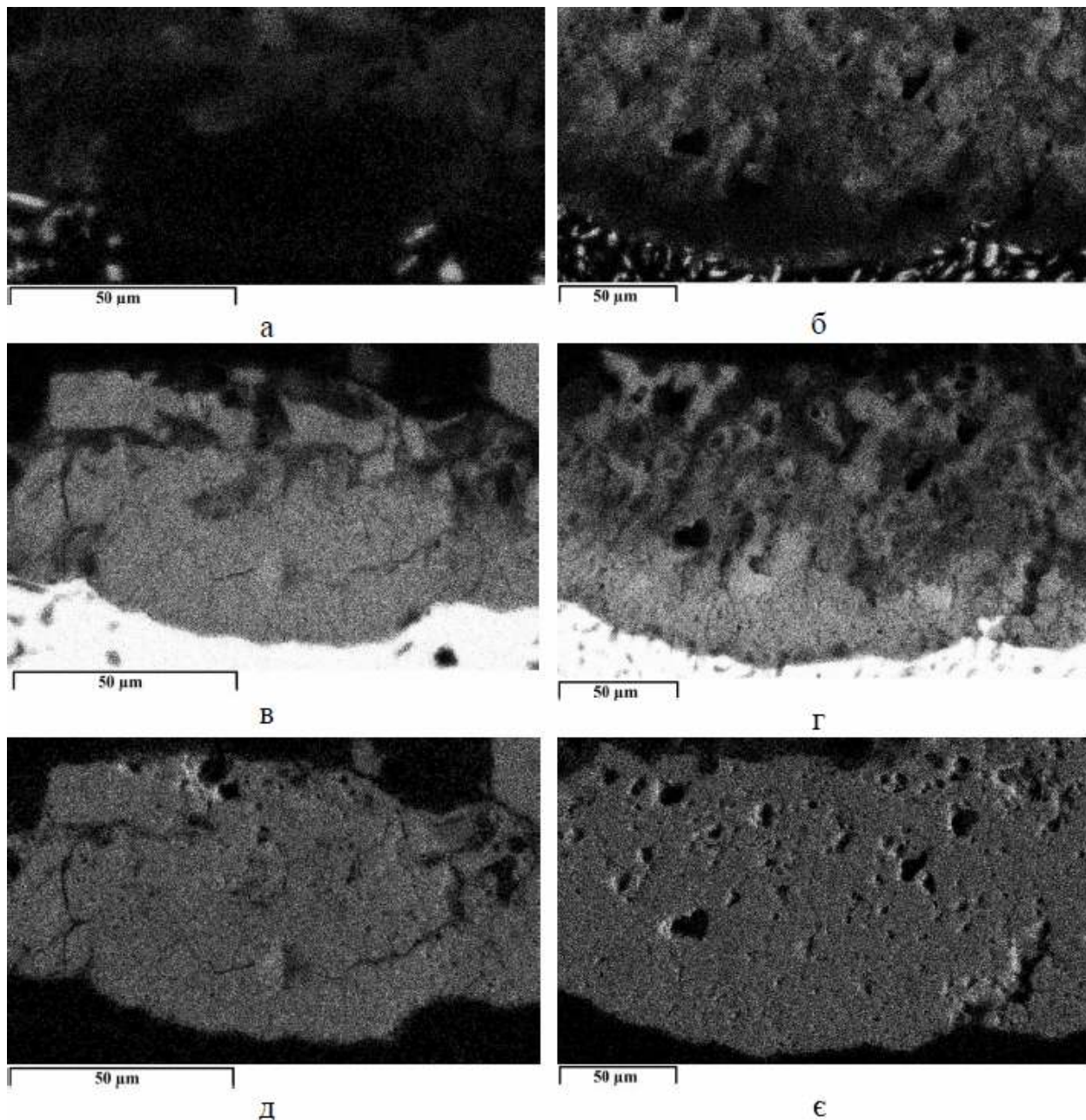


Рисунок 3.7 – Розподіл кремнію (а і б), алюмінію (в і г) і кисню (д і е) в поперечному шліфу оксидного шару на сплаві АК12пч:

а, в, д - сформованого в базовому електроліті; б, г, е - сформованого з добавкою 3 г/л наночастинок SiO_2 в електроліт

Даний ефект характерний для обох вивчених сплавів саме для концентрації добавки 3 г/л наночастинок SiO_2 в електроліт. На відміну від кремнію і алюмінію, розподіл кисню практично не залежить від добавки наночастинок в електроліт і ідентично - випадках варіанти складу

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						71
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

електроліту - без добавки наночастинок SiO_2 і з введенням добавки наночастинок SiO_2 в електроліт (рис. 3.6, д і е і 3.7, д і е).

Отримані результати збігаються з результатами відомих досліджень, в яких також відзначений факт осадження компонентів електроліту в оксидний шар.

Для аналізу характеру осадження речовини наночастинок в оксидний шар виконаний кількісний аналіз змісту елементів Si, Al і O в оксидних шарах. Результати представлені в таблицях 3.1-3.2.

На всіх досліджених сплавах встановлено, що введення добавки наночастинок в електроліт призводить до насичення оксидного шару кремнієм, особливо в зовнішній зоні оксидного шару. Вміст кремнію у внутрішній і зовнішній зонах оксидних шарів при введенні наночастинок в електроліт зростає в 2 ...5 разів щодо базового варіанту.

Введення добавки наночастинок в електроліт призводить до заміщення алюмінію на кремній в оксидному шарі і підвищенню неоднорідності розподілу цих елементів в шарі. Вміст кисню при цьому в оксидному шарі практично постійний і не залежить від добавки наночастинок діоксиду кремнію в електроліт. Крім того, на всіх сплавах виявлено екстремум (максимум) вмісту кремнію в оксидних шарах при концентрації добавки наночастинок діоксиду кремнію 3 г/л.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						72
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 3.1 – Концентрації $C_i \pm \Delta C$ (мас.%) елементів і неоднорідність їх розподілу в оксидних шарах на сплаві АК9пч в залежності від добавки наночастинок в електроліті

[SiO ₂], г/л ,	Внутрішня зона МДО-шару (innersublayer)			зовнішня зона МДО-шару (outersublayer)			МДО-шар в цілому		
	Si	Al	O	Si	Al	O	Si	Al	O
0	4,6±	51,4±	43,2±	8,3±	47,5±	43,8±	6,4±4	49,4±	43,5±
	2,1	3,2	1,6	2,6	5,5	1		5,6	1,4
1	8,4±	43,4±	46,8±	16,5±	33,4±	47,5±	12,4±	38,5±	47,1±
	6,6	8,1	1,6	7,2	9	2,4	9,6	11,9	2,1
3	18,3±	34±	44,8±	23,3±	26,7±	45,5±	20,8±	30,4±	45,2±
	12,4	14,7	7,2	12,5	14,2	7,6	12,8	15,4	7,3
5	12,5±	43,4±	44,4±	18,6±	34,3±	44,1±	15,4±	38,9±	44,3±
	16,8	16,9	2,3	17,1	14,4	7,8	17,1	17	5,5
7	6,6±1	48,2±	44,3±	10,1±	43,2±	45,1±	8,3±	45,7±	44,7±
	1,4	9,7	5,3	10,8	12,9	1,8	11	11,7	3,8

Таблиця 3.2 – Концентрації $C_i \pm \Delta C$ (мас.%) елементів і неоднорідність їх розподілу в оксидних шарах на сплаві АК12пч в залежності від добавки наночастинок в електроліті

[SiO ₂], г/л ,	Внутрішня зона МДО-шару (innersublayer)			зовнішня зона МДО-шару (outersublayer)			МДО-шар в цілому		
	Si	Al	O	Si	Al	O	Si	Al	O
0	5,1±	50,9±	43,5±	9,2±	44,7±	44,8±	7,1±	47,9±	44,1±
	3,5	2,9	3,5	4,5	5,9	1,9	5,3	6,9	3
1	10,7±	43,1±	45,2±	19,4±	32,1±	44,7±	15±	37,8±	44,9±
	7,7	7,9	4,1	11,9	6,3	12,7	12,2	11,5	9
3	14,4±	38,3±	46,7±	24,3±	24,6±	48,7±	19,3±	31,5±	47,7±
	16,5	16,1	2,4	5,9	7,5	2,7	14,8	16,9	3
5	12,6±	40,7±	46±	24,1±	26,2±	47,9±	18,4±	33,4±	46,9±
	13	15,7	4,1	13,3	15,6	2,8	23,9	28,7	3,7
7	11,1±	39,6±	47±2,	23,1±	24,8±	48,1±	17,1±	32,2±	47,5±
	8,5	11,8	3	12,4	14,5	1,7	14,4	17,9	2,2

З підвищенням температури в області формування оксидного шару інтенсифікуються процеси масообміну і осадження компонентів електроліту в оксидних шар. Про зростання ролі масо обмінних процесів і насичення оксидного шару рекомбінованими продуктами електроліту і речовиною наночастинок свідчать дані рентгеноспектрального мікроаналізу (табл. 3.1-3.2), з яких видно, що зі збільшенням концентрації наночастинок SiO_2 в електроліті зростає вміст кремнію в оксидному шарі. Показово, що при підвищенні концентрації наночастинок в електроліті більше 3 г/л триває тенденція збільшення граничної товщини оксидного шару і швидкості його формування, але спостерігається зворотне зміщення фазового складу в більш низькотемпературну область. Це свідчить про зміну домінуючого механізму впливу наночастинок SiO_2 на мікродугові розряди і процес формування оксидного шару. Результати рентгеноспектрального і рентгенофазового аналізу показали, що при концентраціях наночастинок SiO_2 5-7 г/л в електроліті значно зростає вміст кремнію і його метастабільних сполук в оксидному шарі в порівнянні з базовим варіантом з одночасним зменшенням корунду і трідіміта. У свою чергу, ці процеси призводять до більш суттєвого і швидкого насичення оксидного шару саме тугоплавкими і електроізоляційними фазами (сілліманітом, муллітом і іншими алюмосилікатами), що дає значний приріст товщини і збільшення швидкості росту оксидного шару і скорочує час формування шару граничної товщини.

Більш швидке закінчення процесу МДО та перехід в область дугових розрядів при концентраціях добавки SiO_2 в електроліт 5-7 г/л, при якому не відбувається значне збільшення товщини МДО - шару, але погіршується якість шару і утворюються численні поверхневі дефекти, мабуть, пов'язано з переважанням діелектричних метастабільних фаз в оксидному шарі, наприклад, мулліта. Ці фази істотно підвищують опір пробою і призводять до

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						74
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

зниження ефективності впливу МДР на оброблювану поверхню, а також провокують їх перехід в дугову область [19].

Поліпшення поперечної макроструктури і підвищення цілісності оксидних шарів під впливом наночастинок в електроліті (розділ 3.2) не дивлячись на утворення в оксидних шарах додаткових фаз з різними питомими обсягами говорить про те, що мають місце не тільки процеси осадження речовини наночастинок в оксидний шар, але і зміна температурних умов формування оксидного шару в бік підвищення ефективних температур. Причому наявність оптимуму (екстремуму) якості структури при концентрації добавки наночастинок SiO_2 3 г/л говорить про два механізми впливу наночастинок на процес формування оксидного шару і про зміну домінуючого механізму впливу наночастинок при перевищенні певної концентрації наночастинок в електроліті.

Таким чином, встановлено, що добавки наночастинок SiO_2 в електроліті значно впливають на процес мікродугового оксидування, елементний і фазовий склад, структуру формуються при МДО оксидних шарів на алюмінієво-кремнієвих сплавах, аж до появи умов для утворення фаз надвисокого тиску.

3.4 Мікротвердість оксидних шарів

Результати вимірювань мікротвердості $HV_{0,1}$ оксидних шарів, отриманих при різних концентраціях нанопорошку в електроліті, представлені в таблицях 3.3-3.4. Середні значення і похибки визначені по 15 вимірам при довірчій ймовірності 0,9.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						75
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Таблиця 3.3 – Мікротвердість оксидних шарів, сформованих при різних концентраціях добавки диоксиду кремнію в електроліті, на сплаві АК9пч

Параметр [SiO ₂], г/л	0	1	3	5	7
Мікротвердість, <i>HV</i> _{0,1} МПа	437	597	725	583	572
СКО, МПа	94,9	86,5	85,1	146,2	153,4
$\Delta HV_{0,1}$, МПа	129	117	115	198	208
Коефіцієнт варіації ΔP , %	21,7	14,5	11,7	25,1	26,8
Коефіцієнт вплив $\Delta HV_{0,1_B}$ %	—	36,5	66,3	33,3	30,9

Таблиця 3.4 – Мікротвердість оксидних шарів, сформованих при різних концентраціях добавки диоксиду кремнію в електроліті, на сплаві АК12пч

Параметр [SiO ₂], г/л	0	1	3	5	7
Мікротвердість, <i>HV</i> _{0,1} МПа	450	621	711	495	510
СКО, МПа	99	124,1	101,7	101	189,1
$\Delta HV_{0,1}$, МПа	134	168	138	137	256
Коефіцієнт варіації ΔP , %	22	20	14,3	20,4	37,1
Коефіцієнт вплив $\Delta HV_{0,1_B}$ %	—	37,9	58,0	10,1	13,3

Вплив добавки наночастинок SiO_2 в електроліті на мікротвердість формованого оксидного шару нелінійний рисунок 3.8.

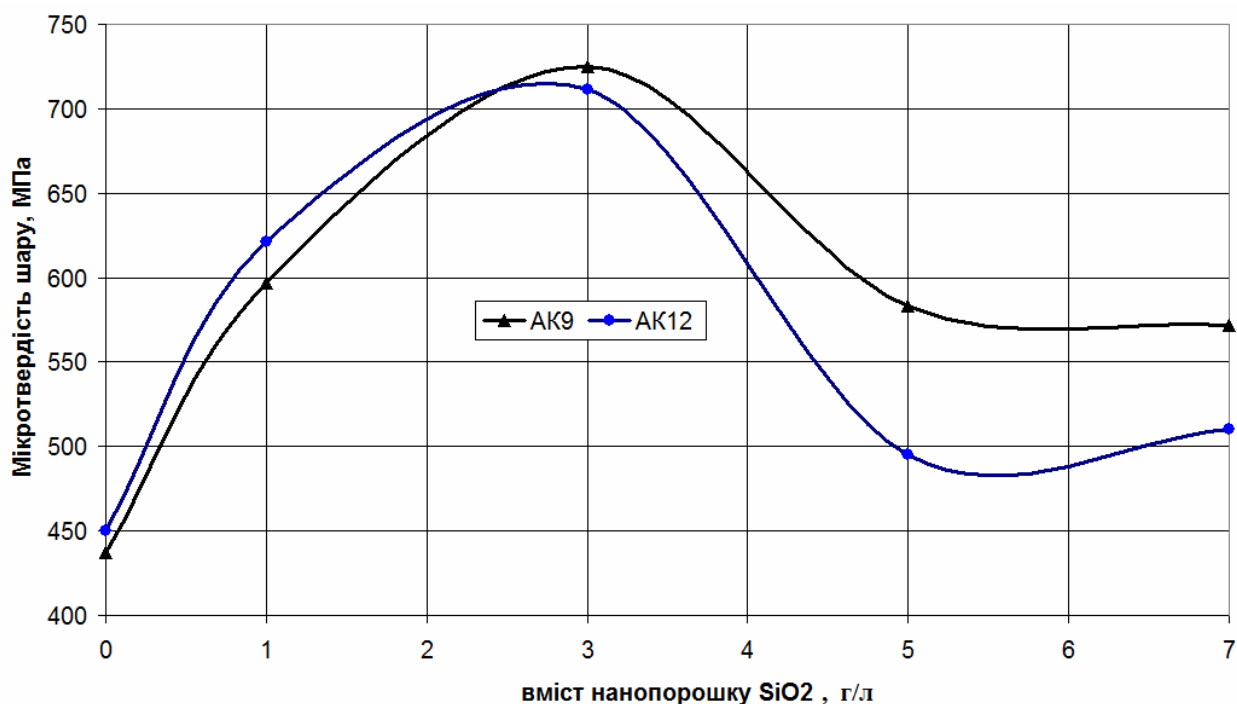


Рисунок 3.8 – Мікротвердість оксидного шару

На всіх зразках зафіксовано підвищення мікротвердості при концентраціях нанопорошку в електроліті в діапазоні концентрацій 1-3 г/л.

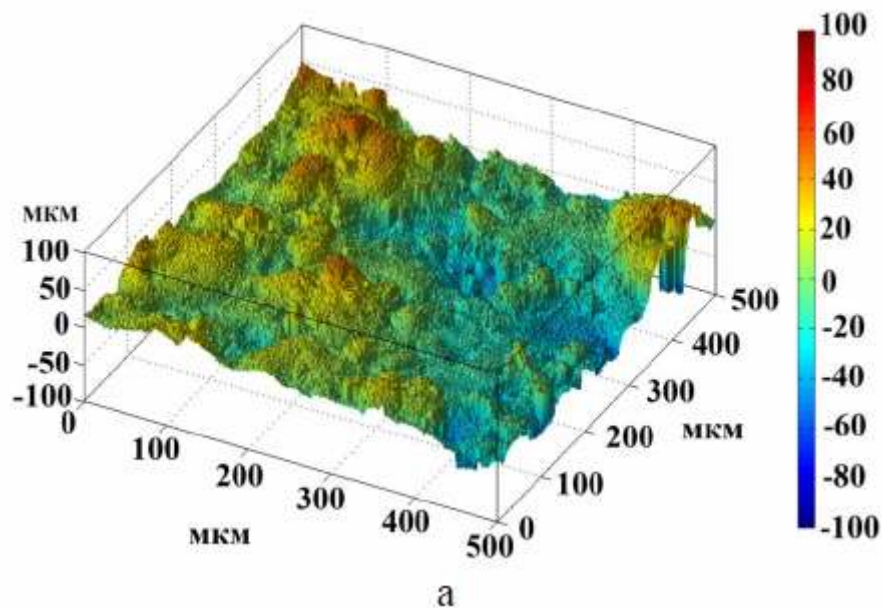
Максимальні значення мікротвердості оксидних слів досягаються при концентрації наночастинок в електроліті 3 г/л. При цій же концентрації добавки в електроліт наночастинок для всіх досліджених сплавів досягаються найменші значення коефіцієнта варіації мікротвердості оксидних шарів, що свідчить про підвищення однорідності їх механічних властивостей. При синтезі оксидних шарів в електроліті з концентрацією наночастинок SiO_2 1-3 г/л підвищення мікротвердості досягає 25...70 % в залежності від алюмінієво-кремнієвого сплаву підкладки.

Збільшення концентрації наночастинок SiO_2 в електроліті вище значення 3 г/л (до 5,7 г/л) призводить до зниження мікротвердості оксидного шару.

3.5 Морфологія поверхні оксидних шарів

Результати досліджень з використанням лазерного конфокального скануючого мікроскопа Olympus IMS LEXT OLS4000 показали, що морфологія поверхні оксидних шарів, сформованих в електролітах з різним вмістом нанопорошку SiO_2 , сильно відрізняється.

Вплив добавки нанопорошку в електроліт на шорсткість має нелінійний характер - на всіх сплавах спостерігається виражений екстремум (мінімум) шорсткості поверхні оксидних шарів при концентрації 3 г/л наночастинок в електроліті. Порівняння профілів поверхні оксидних шарів, сформованих на сплаві АК9пч з різною кількістю наночастинок в електроліті, наведено на рис. 3.9. Характер зміни шорсткості поверхні для АК12пч аналогічний.



					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		78

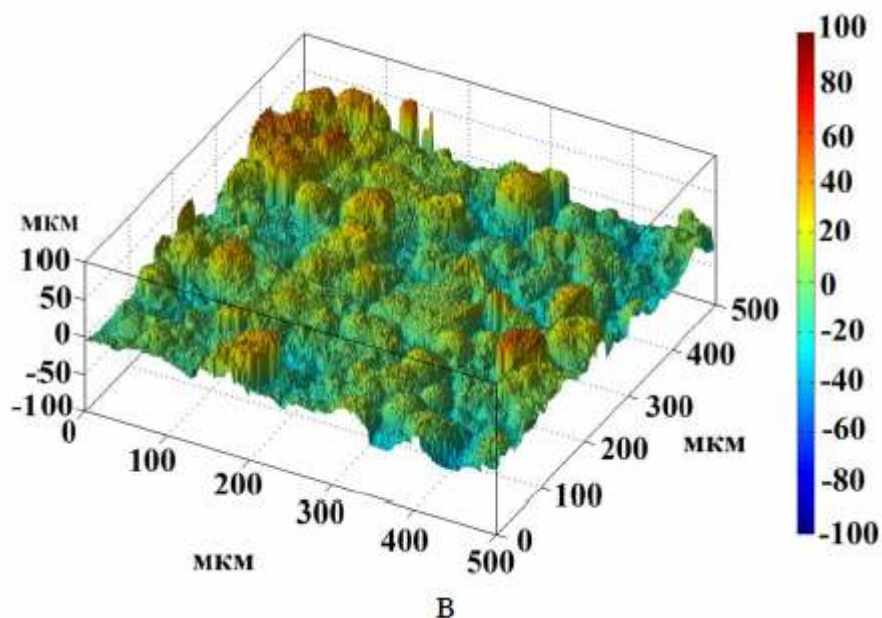
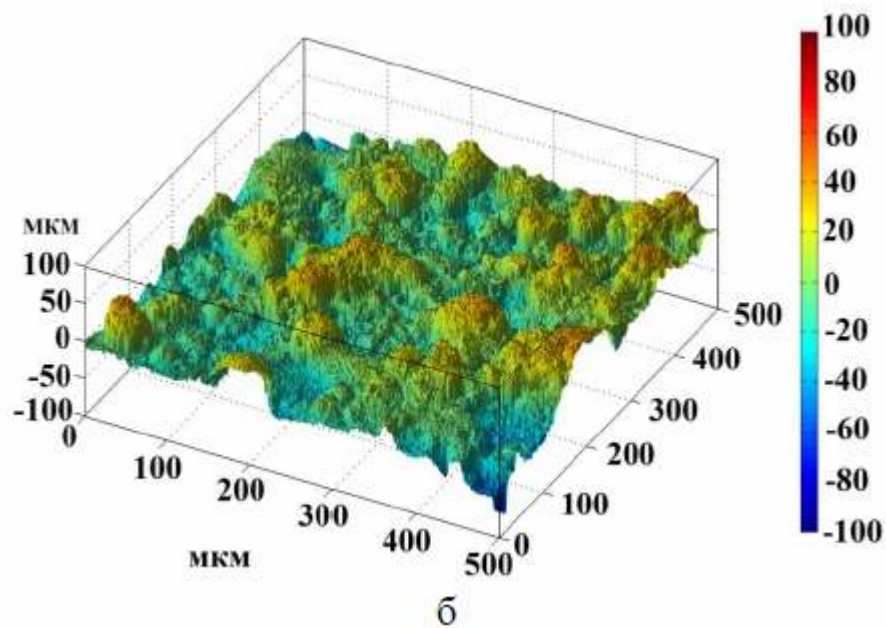


Рисунок 3.9 – Профіль поверхні оксидних шарів на сплаві АК9пч отриманих в електроліті: а - без добавки нанопорошку; б - з добавкою 3 г/л нанопорошку; в - з добавкою нанопорошку 7 г/л

Для кількісного порівняння мікропрофілю досліджених оксидних шарів використовували стандарт ISO 25178 для визначення шорсткості поверхні по всьому майданчику сканування. Визначено

середньоарифметичне (R_a , мкм) значення висоти мікропрофілю поверхні, результати наведені на рис. 3.10.

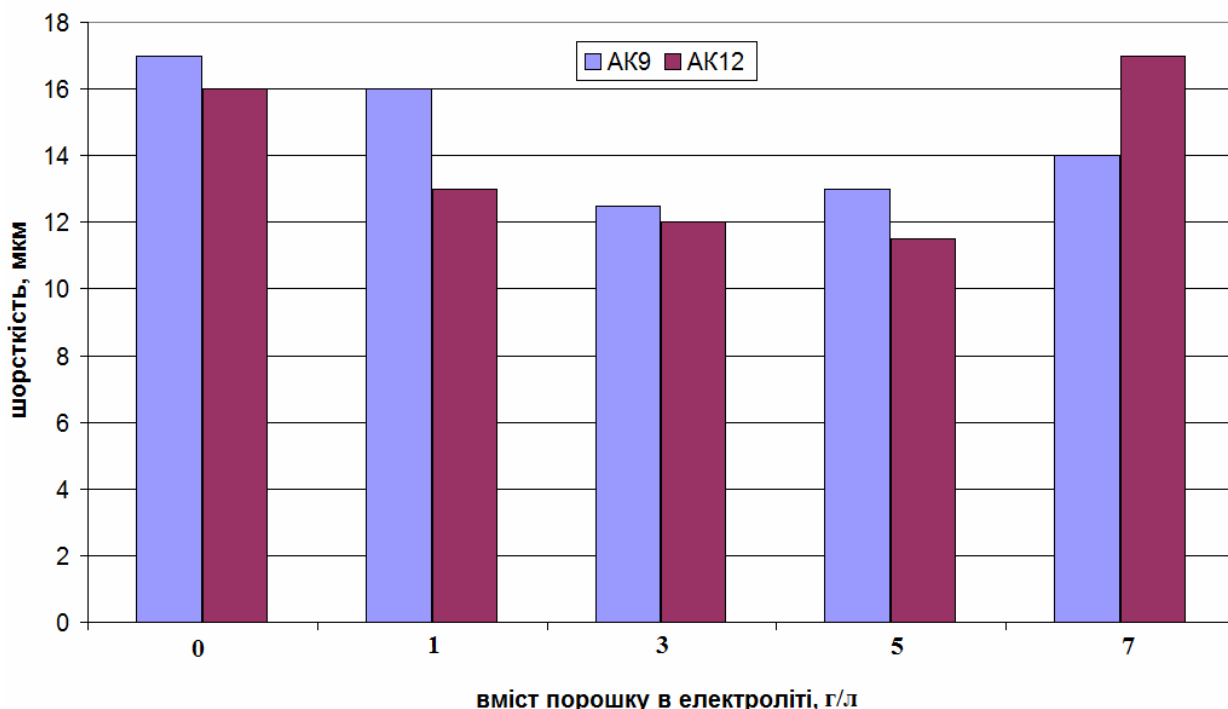


Рисунок 3.10 – Середньоарифметичне значення висоти профілю поверхні (R_a , мкм) оксидних шарів на сплавах АК9пч і АК12пч в залежності від концентрації наночастинок SiO_2 в електроліті

Шорсткість оксидного шару має екстремум (мінімум) при утриманні наночастинок SiO_2 в електроліті 3-5 г/л для обох силумінів. Збільшення або зменшення вмісту нанопорошку в електроліті щодо цих значень призводить до збільшення шорсткості поверхні оксидних шарів на розглянутих сплавах.

Мінімум шорсткості поверхні оксидних шарів виявлений при концентрації наночастинок в електроліті 3 г/л і збігається з максимумом мікротвердості, а також найкращою поперечною структурою оксидного шару.

3.6 Зносостійкість оксидних шарів

Результати трибологічних випробувань наведені на рисунках 3.11-3.12. При концентраціях 1 г/л і 3 г/л наночастинок SiO₂ в електроліті досягнута найкраща зносостійкість пари тертя «індентор - оксидний шар». Однак при добавках 1 г/л і 3 г/л пара тертя має різне лімітуєче тіло. При добавці 1 г/л наночастинок SiO₂ в електроліт досягнута найменша інтенсивність зношування індентора в серії, а при добавці 3 г/л спостерігається мінімальна інтенсивність зносу оксидного шару. Але при добавці 3 г/л знос індентора збільшився в порівнянні з базовим варіантом приблизно на 40 % (і приблизно в 2 рази в порівнянні з добавкою 1 г/л). Тобто в даному досліді лімітуючим елементом пари тертя є індентор.



Рисунок 3.11 – Наведений знос оксидного шару, індентора і лінійна інтенсивність зношування на сплаві АК9пч в залежності від вмісту нанодисперсного порошку в електроліті

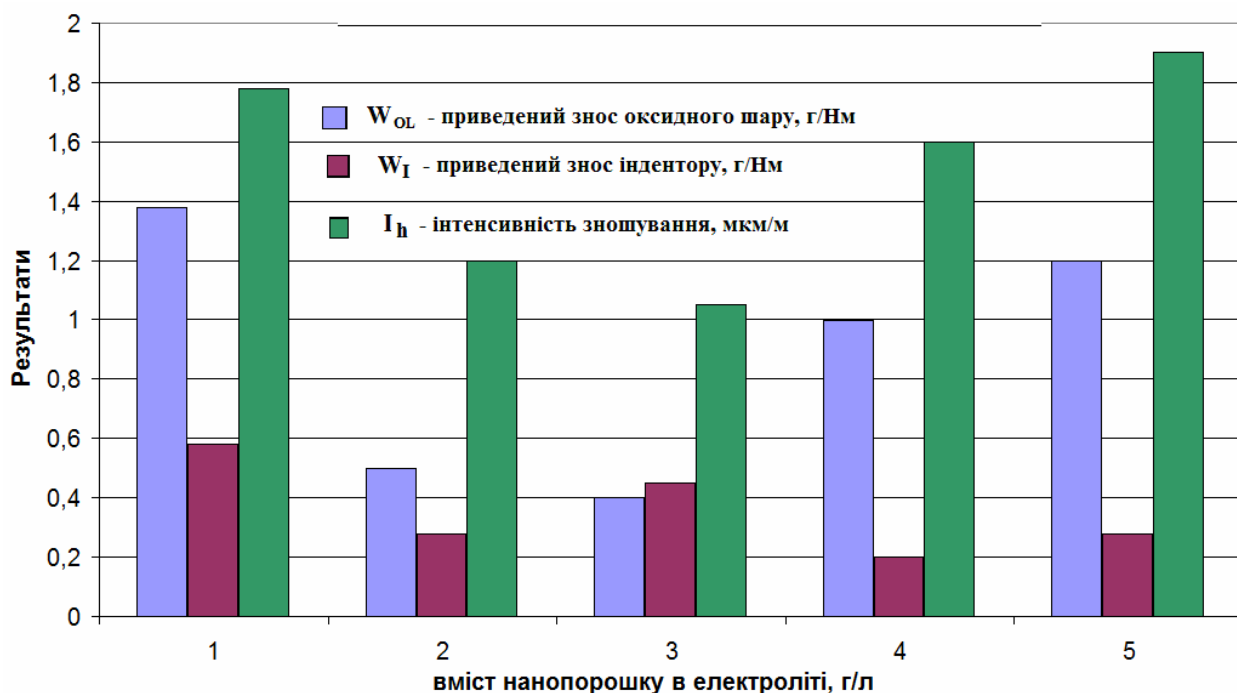


Рисунок 3.12 – Наведений знос оксидного шару, індентора і лінійна інтенсивність зношування на сплаві АК12пч в залежності від вмісту нанодисперсного порошку в електроліті

З огляду на, що твердість поверхні індентора становить 62...65 HRC, що відповідає \sim HV 700 ... 800 МПа, то мікротвердість МДО-шару повинна бути порівнянною або перевищувати цю величину, так як в такій парі тертя знос індентора вище, ніж оксидного шару. Проте, загальна зносостійкість пари значно покращилася, про що свідчить мінімальне значення лінійної інтенсивності зношування I_h .

Підвищення концентрації наночастинок SiO_2 до 5-7 г/л в електроліті не дає поліпшення трибологічних характеристик, а, навпаки, призводить до погіршення зносостійкості оксидного шару. Вищеописані закономірності змін зносостійкості пари тертя «оксидний шар-електроліт» є спільними для обох сплавів.

Поліпшення поперечної макроструктури і підвищення мікротвердості складу оксидних шарів пояснює істотне підвищення механічних і трибологічних властивостей модифікованих оксидних шарів, тому що саме ці

параметри, в значній мірі, обумовлюють здатність матеріалу працювати в парах тертя.

Мікротвердість оксидних шарів, отриманих в електролітах з концентрацією наночастинок SiO_2 1-3 г/л, підвищилася, що, можливо, пов'язано з позитивним впливом ромбічної фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, тому що відомо, що ромбовидна фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покращує механічні та трибологічні властивості, а кубічна γ - і кубічна гранецентрована γ' - фази Al_2O_3 , а також мулліт - погіршують [19]. При підвищенні концентрації добавки наночастинок SiO_2 понад 3 г/л в електроліт, судячи з даних випробувань, зменшується вміст $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, що очікувано негативно позначається на мікротвердості оксидного шару.

Таким чином, можна стверджувати, що виявлене після модифікування електроліту наночастинками диоксиду кремнію підвищення зносостійкості оксидного шару і сталевого індентору є наслідком підвищення мікротвердості оксидного шару і поліпшенням його структури, а саме, зниженням кількості різних структурних дефектів. Це, в свою чергу, призводить до зменшення кількості утворюються абразивних частинок в зоні тертя і, отже, зменшує абразивний знос обох тіл пари тертя.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						83
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ВИСНОВКИ

1. Для зміцнення поверхонь виробів з силумінів запропоновано технологію мікродугового оксидування з додаванням в електроліт нанопорошку діоксиду кремнію, що призводить до підвищення вмісту кремнію в оксидних шарах. В результаті проведених досліджень встановлено, що застосування добавки нанодисперсного діоксиду кремнію в електроліті дозволяє істотно підвищити характеристики (товщину, мікротвердість, зносостійкість) оксидних шарів, що формуються при МДО алюмінієво-кремнієвих сплавів.

2. В досліджених сплавах АК9пч і АК12пч максимальне підвищення вмісту кремнію в оксидному шарі досягається при концентрації 3 г/л добавки наночастинок діоксиду кремнію в електроліт.

3. Введення в електроліт наночастинок діоксиду кремнію призводить до зміни макроструктури і морфології поверхні оксидних шарів. При цьому знижується пористість, кількість тріщин і шорсткість Ra з досягненням мінімумів при концентрації добавки 3 г/л наночастинок діоксиду кремнію в електроліт для всіх сплавів. Для АК9пч - з 19 до 12,6 мкм, для АК12пч - з 16 до 12,1 мкм. Для всіх сплавів поверхня оксидних шарів являє собою сукупність безлічі бульбашок зі слідами виходу гарячих газів і гладких оплавлених ділянок.

4. Введення наночастинок діоксиду кремнію в електроліт призводить до підвищення зносостійкості, мікротвердості і зниження шорсткості оксидних шарів з досягненням екстремумів при концентрації добавки наночастинок в електроліт 3 г/л. Наведений знос оксидного шару при добавці в електроліт 3 г/л наночастинок знизився для АК9пч - в 7 разів, для АК12пч - в 3,5 рази. Мікротвердість оксидних шарів збільшилася при добавці в електроліт 3 г/л наночастинок діоксиду кремнію в 1,7 рази для АК9пч (3

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						84
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

*HV*0,1 440 до *HV*0,1 725 МПа) і в 1,6 рази для АК12пч (*HV*0,1 440 до *HV*0,1 711 МПа).

5. Введення наночастинок диоксиду кремнію в електроліт призводить до підвищення продуктивності процесу оксидування до 2,5 раз для АК9пч і до 4,5 разів для АК12пч. Максимально досяжна товщина оксидних шарів (за 120 хв) збільшується з 70 мкм до 177 мкм для АК9пч і з 40 мкм до 170 мкм для АК12пч.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						85
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гапонова О. П. Сталі та сплави з особливими властивостями : Навч. посібник / О. П. Гапонова, А. Ф. Будник. — Суми : СумДУ, 2014. — 240 с. — ISBN 978-966-657-507-7.
2. Гуреева М. А. Алюминиевые сплавы в сварных конструкциях современных транспортных средств / М. А. Гуреева, О. Е. Грушко. // Машиностроение и инженерное образование. – 2009. – С. 27–41.
3. Дубовий О. М. Інженерне матеріалознавство : підручник / О. М. Дубовий, Ю. О. Казимиренко, Н. Ю. Лебедева та ін. – Миколаїв : НУК, 2009. – 444 с.
4. Okada A. Innovative materials for automotive industry / A. Okada. – New York: Nova Science Publishers, 2010. – 122 p.
5. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. - М. :МИСИС, 2005. – 432 с.
6. Beer S. Aluminum Cylinder Blocks / S. Beer, J. Klodt, H. Moding, B. Sommer, O. Vogt, H.Kohler, U. Bredenbreuker, J. Niehues // Munich, Germany: Verlag Moderne Industrie, – 2006. – pp. 70-90.
7. Шатров А. С. Технология серийного изготовления деталей ДВС из алюминиевых сплавов с упрочнением рабочих поверхностей методом ПЭО // 2-4 Междунар. науч.-практ. конф. "Проблемы развития автомобилестроения.", Тольятти, 1996-1998: Сб. избр. докл.- Тольятти, 1999, с. 162-164.
8. Широкобокова Н.В. Поверхневе зміцнення вторинних силумінів методом лазерної обробки : автореф. дис. .. канд. техн. наук : 05.02.01 / Н. В. Широкобокова; Запоріж. нац. техн. ун-т. - Запоріжжя, 2013. - 19 с. - укр.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		86

9. Maier Kurt. Zylinder-laufflachen im modernen Motorenbau / K. Maier, Galvanotechnik. – 1996 , v. 87 , № 5 , p. 1566-1572.

10. М. Хокинг. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение / Хокинг М., Васантасри В., Сидки П., Пер. с англ. -М.: Мир,2000. - 518 с., ил.

11. Funatani K. Improved engine performance via use of nickel ceramic composite coatings (NCC coat) / K. Funatani, L. Kurosawa, P. Fabiyi and M. Puz, // SAE Technical Paper, 1994. – 98 p.

12. Kurita H.. Hypereutectic Al-20 %Si Alloy Engine Block Using High-Pressure Die-Casting / H. Kurita, H. Yamagata, H. Arai and T. Nakamura, SAE Technical Paper, 2004.- 56 p.

13. Электронный ресурс: <https://focusello.ua/blok-cilindrov/vidy-i-tekhnologii-rab.html>

14. Гиржон В.В. Формирование структуры поверхностных слоев алюминиевых сплавов после импульсной лазерной обработки / В.В. Гиржон, И.В. Танцюра // Металлофиз. Новейшие технологии. – 2005. – т.27. - № 11. – с. 1519-1528.

15. Rao V.D.N. Material Systems for Cylinder Bore Applications - Plasma Spray Technology / V.D.N. Rao, D. M. Kabat, H. A. Cikanek, C. A. Fucinari and G. Wuest // SAE Transactions Vol. 106, Section 5: JOURNAL OF MATERIALS & MANUFACTURING (1997), pp. 99-124

16. Villafuerte J. Plasma Transferred Wire Arc Process Fortifies Aluminum Engine Blocks / J. Villafuerte. – ADVANCED MATERIALS & PROCESSES . – AUGUST 2014, pp. 37-38

17. Macke A. Metal matrix: Composites offer the automotive industry an opportunity to reduce vehicle weight, improve performance / A. Macke, B. Schultz and P. Rohatgi // Advanced materials & processes, 2012, vol. 170, no. 3, pp. 19-23,

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						87
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

18. Ernst, P. The successful use of plasma spray cylinder coatings in a NASCAR application to achieve friction reduction and cost benefits / P. Ernst, Ch. Jenckes, : Engine Expo 2010, Stuttgart. – 58 p.

19. Суминов И.В. Плазменноэлектролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И.В. Суминов, П.Н. Белкин, А.В. Эпельфельд В 2х томах. Т. 2. М.: Техносфера, 2011. – 512 с.

20. Киселева С. К. Микродуговое оксидирование высококремнистого алюминиевого сплава АК12Д / С. К. Киселева, Л. И. Зайнуллина, М. М. Абрамова, Н. Ю. Дударева, И. В. Александров / Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана, электрон. журн. 2015. № 07. С. 115-128. DOI: 10.7463/0715.0779403.

21. Дударева Н. Ю. Структура плазменно-электролитического покрытия, сформированного на Al-Si сплавах методом микродугового оксидирования / Н. Ю. Дударева, М. М. Абрамова // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2016, том 52, № 1, с. 1-5.

22. Zhang G. Influence of surface etching pretreatment on PEO process of eutectic Al-Si alloy / Li K., Zhang G., Wang M., Tang P. // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2015. Volume 23, Issue 9, Pages 1572-1578.

23. Mohedano M. PEO of preanodized Al-Si alloys: Corrosion properties and influence of sealings / M. Mohedano, E. Matykina, R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo // Applied Surface Science, 2015, v. 346, p. 57-67.

24. Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування [Електронний ресурс] : підр. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології», спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів» / М. В. Бик, О. І. Букет, Г. С. Васильєв – Електронні текстові дані. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 318 с.

25. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П. С. Мельников – М.: Машиностроение, 1979. – 296 с.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						88
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

26. Мартыненко Ю.В. Наночастица в плазме / Ю.В. Мартыненко, М.Ю. Нагель, М.А. Орлов // Физика плазмы, 2009, т. 35 №6, с. 542-546.

27. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б.Г. Ершов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. XIV, № 3, с. 20-30.

28. Криштал М.М. Влияние добавок наноразмерных частиц SiO₂ в электролит на состав и морфологию оксидных слоев, формируемых при микродуговом оксидировании сплава АК6М2. / М.М. Криштал, П.В. Ивашин, И.С. Ясников, А.В. Полуниин // Металловедение и термическая обработка металлов, 2015, №7, с. 62-69.

29. Криштал М.М. Влияние исходной структуры Al-Si сплавов на свойства получаемых методом микродугового оксидирования оксидных слоев и торможение частицами кремния роста оксидного слоя / М.М. Криштал, М.О. Рюмкин // Материаловедение, 2008, № 12, с. 50-61.

30. Электронный ресурс: <https://oqema.com.ua/by-type/dvookys-kremniyu>

31. А.В. Чичинадзе. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / А.В. Чичинадзе, Э.М. Берлинер, Э.Д. Браун и др. - М.: Машиностроение, 2003. – 576 с.

32. Yerokhin A.L. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process / Yerokhin A.L., Shatrov A., Samsonov V., Shashkov P., Pilkington A., Leyland A., Matthews A // Surface and coatings Technology, 2005, v. 199, p. 150-157.

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						89
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ДОДАТКИ

					МРТАМ 2116150.000 ПЗ	Арк.
						90
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

