

# Инновационная технология плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) и создание нового конструкционного материала – топокомпозита

**А.С. Шатров**, директор по исследованиям и развитию,  
**В.Н. Кокарев**, исполнительный директор, Mikrolat SIA

## Состояние вопроса

Наиболее приоритетным направлением создания продукции машиностроения с высокими потребительскими характеристиками является использование эффекта безизносности, направленного на резкое повышение эксплуатационных свойств продукции. При этом безизносность рассматривается как экономически целесообразный срок сохранения износостойкости деталей.

Огромные усилия ученых и специалистов по созданию новых компактных материалов, обладающих специальными свойствами, исчерпали себя. Новые материалы становятся все более дорогими и малоэффективными. Сегодня наиболее эффективны технологии упрочнения поверхностных слоев деталей и создание на поверхности защитных покрытий с высокими физико-механическими свойствами. Таким образом, создаются новые конструкционные материалы – топокомпозиты. Это композиционные конструкции, включающие материал поверхностного слоя и материал подложки, и обеспечивающие поверхностному слою и детали в целом техническую эффективность и экономическую целесообразность, какую не дают элементы этих конструкций в отдельности.

В настоящее время легкие сплавы, и в первую очередь алюминиевые сплавы, все шире используются в промышленности благодаря низкой плотности, высокой удельной прочности, легкости механической обработки в сочетании с практически безграничными запасами природного сырья для их получения.

Замена традиционных конструкционных материалов (сталей, чугунов, латуней, бронз, графитов, твердых сплавов и минералокерамик), используемых обычно при изготовлении ответственных быстроизнашивающихся деталей, на легкие сплавы позволяет существенно снизить вес, улучшить динамические характеристики узлов машин и тепловые режимы их работы.

Однако, легкие сплавы сами по себе обладают невысокой износо- и коррозионной стойкостью, что в основ-

ном ограничивает их применение. Поэтому нанесение защитных покрытий на поверхность деталей из легких сплавов является сегодня одной из самых актуальных задач современной техники.

Традиционно используемые в технике для защиты легких сплавов химические (хромирование) и электрохимические (анодирование и хромирование) покрытия не удовлетворяют требованиям современного производства и экологической безопасности.

Анодные покрытия, состоящие в основном из аморфных фаз оксидов, имеют недостаточную микротвердость (HV 200-400) и износостойкость, плохо противостоят коррозии и повышенной температуре. Так как в структуре анодных слоев содержится до 20% анионов электролита и более 10% связанной воды, то при нагревании деталей выше 120° С составляющие электролита и вода удаляются из покрытия, что приводит к разрывам и разрыхлениям покрытий и снижению их защитных свойств. Анодирование ведется в токсичном сернистом электролите, который требует к тому же глубокого охлаждения, что удорожает процесс.

Покрытия из твердого хрома обладают недостаточной прочностью сцепления (адгезией) с подложкой. Кроме того, процесс гальванического хромирования экологически опасен. Содержащийся в электролите канцерогенный шестивалентный хром требует дорогостоящей переработки и обезвреживания отработанных растворов и промывочных вод.

Недостатком наплавленных и плазменно-напыленных покрытий является их значительная неравномерность по толщине и высокая шероховатость поверхности, что требует проведения дополнительных трудоемких и дорогостоящих финишных операций (алмазного шлифования, доводки или притирки).

Более современные технологические процессы нанесения защитных покрытий на детали из легких сплавов (газотермическое высокоскоростное напыление, ионно-вакуумное напыление, лазерное оплавление) сложны, трудоемки, а получаемые покрытия имеют недостаточ-

но высокую прочность сцепления с подложкой. Кроме того, с помощью этих способов невозможно получить равномерные по толщине покрытия, особенно на сложнопрофильных поверхностях деталей.

Таким образом, очевидно, назрела необходимость в появлении на рынке новых ответственных деталей (роторов, рабочих колес, диффузоров, плунжеров, поршней, ползунов, шестерней, клапанов, элементов затворов, подшипников скольжения, уплотнительных колец и т.п.) с малым весом, длительным сроком службы, и обладающих оптимальным балансом критерия «цена – качество».

SIA Mikrolat предлагает изготавливать эти детали из топокомпозиата, состоящего из легкого сплава с защитным оксидно-керамическим ПЭО-покрытием, пропитанным фторполимером. Керамические покрытия формируются на алюминиевых, магниевых и титановых сплавах методом ПЭО.

## Инновационная технология ПЭО и ее преимущества

Сутью технологии ПЭО является окисление с помощью искровых разрядов (плазмы) основного металла (алюминиевого, магниевое или титанового сплава) и создание на его поверхности твердого и прочного оксидно-керамического покрытия. Процесс ПЭО ведется в слабощелочных электролитах при напряжениях 400–1000 вольт. Температура электролита не превышает 20° С. Технология ПЭО проста и экологически безопасна.

Компания SIA Mikrolat разработала, запатентовала и применяет технологию ПЭО нового поколения, которая существенно отличается от известных коммерческих технологий ПЭО (Keronite, Altim ТМ, Kerpla-Coat, Magoxid-Coat) [1-6]. Эти известные технологии имеют относительно низкую производи-

тельность процесса (0,5–1,0 мкм/мин), что сдерживает их применение в серийном производстве. Кроме того, относительно тонкие керамические покрытия толщиной 10–30 мкм при использовании этих технологий не обладают достаточной микротвердостью и износостойкостью. Например, для получения твердых и прочных покрытий на алюминиевых сплавах по известным технологиям необходимо нарастить слой толщиной 100–150 мкм, для чего требуется 2–3 часа. При этом 30–50% от общей толщины полученного покрытия будет составлять внешний дефектный слой с повышенной шероховатостью, пористостью и пониженной твердостью (рис. 1, 3). Этот слой подлежит трудоемкому удалению (шлифованию, виброобработке, полированию). Все это существенно ограничивает применение известных коммерческих технологий ПЭО.

Инновационная технология ПЭО нового поколения, разработанная SIA Mikrolat, отличается от вышеописанных технологий более высокой производительностью процесса и качеством керамического покрытия. За счет использования специальных импульсных режимов электролиза и новых рецептур электролитов новая технология ПЭО позволяет увеличить производительность оксидирования до 1,5–4,0 мкм/мин и получать относительно тонкие покрытия (10–60 мкм) с высокой микротвердостью и износостойкостью. Керамические покрытия имеют нанокристаллическую структуру и отличаются высокой плотностью, адгезионной и когезионной прочностью. На гладкой поверхности покрытий полностью отсутствует внешний дефектный слой, поэтому никакая дополнительная финишная обработка поверхности не требуется (рис. 2, 4).

Новые керамические ПЭО-покрытия формируются на окончательно механически обработанных деталях без изменения их геометрических размеров. Покрытия толщиной 10–60 мкм создаются за технологическое время

На рис. 1 представлена фотография поперечного шлифа образца из алюминиевого сплава 7075 с ПЭО-покрытием, сформированного по известной технологии (Keronite), а на рис. 2 – по технологии ПЭО нового поколения (Mikrolat). Фотографии получены на сканирующем электронном микроскопе при увеличении  $\times 650$ .

На рис. 1 отчетливо виден внешний дефектный слой ПЭО-покрытия (толщина 120 мкм), отличающийся



Рис. 1. Поперечный шлиф ПЭО-покрытия (Keronite).  
Основа, сплав 7075, толщина 120 мкм

большой шероховатостью и пористостью поверхности. На рис. 2 толщина покрытия 38,6 мкм, покрытие отличается равномерностью и однородностью по толщине и полным отсутствием внешнего дефектного слоя.

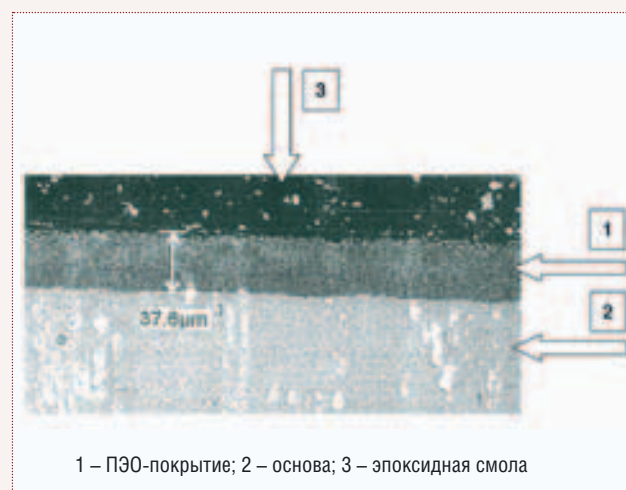


Рис. 2. Поперечный шлиф ПЭО-покрытия (Mikrolat).  
Основа, сплав 7075, толщина 37,6 мкм

На рис. 3 показана фотография ЭСН-изображения поверхности образца ПЭО-покрытия, сформированного по известной технологии (Keronite). Поверхность характеризуется крупными наплывами оплавленного оксида вокруг пор и трещинами. Шероховатость такой поверхности составляет  $R_a$  5-8 мкм.

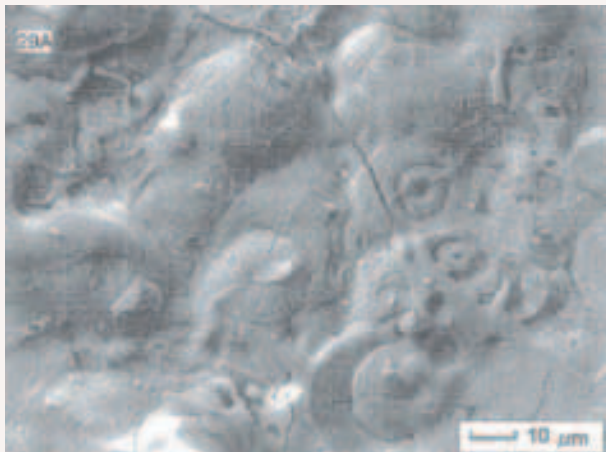


Рис. 3. Фотография поверхности ПЭО-покрытия (Keronite) с увеличением  $\times 1000$

На рис. 4 показана фотография ЭСН-изображения поверхности образца ПЭО-покрытия нового поколения (Mikrolat). Поверхность характеризуется равномерным распределением микрополусфер оксидов размером в несколько мкм с мелкими порами. Шероховатость такой поверхности не превышает  $R_a$  1,25-2,5 мкм.

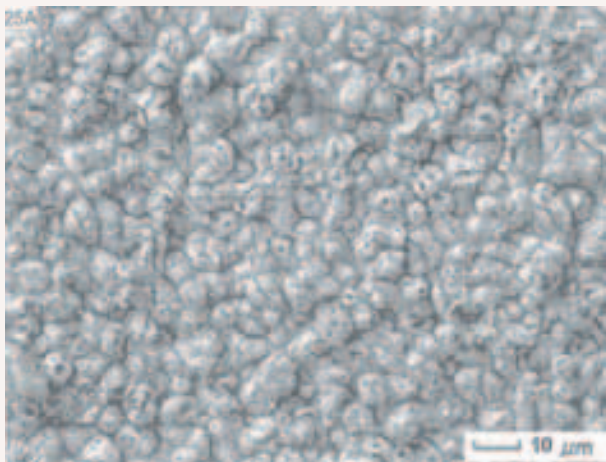


Рис. 4. Фотография поверхности ПЭО-покрытия (Mikrolat) с увеличением  $\times 1000$

5-25 минут, что удовлетворяет требованиям серийного производства.

Технология ПЭО безотходна, она не требует применения дорогостоящих и дефицитных материалов. В отличие от других электрохимических процессов нанесения защитных покрытий, в технологии ПЭО не требуются операции предварительной подготовки обрабатываемой поверхности.

Ориентировочная стоимость формирования защитных керамических покрытий на алюминиевых сплавах в зависимости от толщины покрытий составляет 1,3-2,0 \$/кв.дм.

Стоимость формирования керамических покрытий на магниевых сплавах составляет 0,15-0,20 \$/кв.дм, а на титановых – 0,3-0,5 \$/кв.дм.

## Свойства керамических ПЭО-покрытий

### Износостойкость и прочность

Структура инновационных керамических ПЭО-покрытий состоит из нанокристаллов оксидов размером 10-100 нм. Такая структура характеризуется одновременно высокой микротвердостью и повышенной прочностью.

На алюминиевых сплавах ПЭО-покрытия достигают микротвердости HV 800-1500 и имеют в своем составе высокотемпературные альфа- и гамма-фазы оксида алюминия. На магниевых сплавах ПЭО-покрытия имеют микротвердость HV 300-600 и состоят из оксидов магния и шпинели  $MgAl_2O_4$ . На титановых сплавах ПЭО-покрытия имеют микротвердость HV 400-800 и состоят из оксидов титана (рутила и анатаза) и титаната алюминия  $TiAl_2O_5$ .

Мелкие, плотно упакованные кристаллы лучше сопротивляются микро- и макроразрушениям при динамическом воздействии абразивных частиц. Поэтому керамические ПЭО-покрытия прекрасно противостоят абразивному изнашиванию (царапанию), гидроабразивному и газоэрозионному износу.

Формирование ПЭО-покрытий происходит за счет окисления металлической подложки с продвижением границы покрытие-металл вглубь металла. Поэтому ПЭО-покрытие имеет очень высокую прочность сцепления с подложкой, достигающую 80-90% от ее прочности. Кроме того, сами керамические покрытия состоят из композиции различных по твердости кристаллических модификаций оксидов. Фазы, имеющие высокую твердость и обеспечивающие высокую износостойкость покрытиям, располагаются в матрице из менее твердых фаз. Такая структура придает относительную пластичность керамическому покрытию и исключает случаи хрупкого разрушения. Благодаря высокой адгезии ПЭО-покрытия к металлу-основе и композиционной структуре оно успешно выдерживает вибрации, ударные и термоциклические нагрузки, кавитацию.

### Теплостойкость и теплопроводность

Высокая теплостойкость ПЭО-покрытий (выдерживают кратковременный нагрев до 1500° С) обеспечивает некоторую теплозащиту основному металлу при быстром нагревании. Температура слоев металла под покрытием на 30-50° ниже, чем на поверхности керамического покрытия. Таким образом, ПЭО-покрытие препятствует термическому разупрочнению легкого сплава при повышенных температурах.

С другой стороны, высокая теплопроводность легких сплавов (особенно алюминиевых) и относительно тонкое керамическое покрытие способствует быстрому

отводу тепла от зон трения и критически нагруженных поверхностей. Интенсивный отвод тепла, например, от зоны трения скольжения гарантирует стабильную работу трибоконтакта, отсутствие тепловых ударов и тепловой деформации деталей.

### **Коррозионная стойкость**

Керамические ПЭО-покрытия инертны к большинству агрессивных сред. Однако, проникновение таких сред через сквозные поры керамического слоя может привести к коррозионному воздействию на сплав-основу и даже к отслоению покрытия. Малые размеры пор (до 1 мкм) и минимальная сквозная пористость инновационных ПЭО-покрытий делает их достаточно коррозионностойкими. Коррозионная стойкость образцов с ПЭО-покрытием в 3-4 раза превышает стойкость непокрытых образцов из того же сплава-основы.

Однако для гарантированной защиты нового композиционного материала (топокомпозиата) необходимо выбирать наиболее коррозионностойкий легкий сплав и уплотнять покрытие, заполняя его поры антикоррозионными материалами.

### **Пропитывание керамических покрытий фторполимерами**

Открытая пористость керамического ПЭО-покрытия составляет 3-15% и регулируется за счет изменения режимов электролиза. Пористая структура ПЭО-покрытия является идеальной матрицей для пропитывания ее полимерами.

Пропитывание керамического слоя полимерами с последующей термической обработкой (полимеризацией) позволяет создавать на поверхности деталей из легких сплавов новое композиционное покрытие с новыми ранее недостижимыми физико-механическими характеристиками. Осаждаясь в порах, полимер блокирует и «сшивает» керамический слой по продольным и поперечным порам, образуя композиционное покрытие с повышенными коррозионной, ударной и усталостной стойкостью.

Микропористую структуру керамических покрытий пропитывают современными полимерами – фторопластом, полиамидом или полифениленсульфидом с фторопластом. Фторопласт отличается большим температурным диапазоном эксплуатации (от  $-200$  до  $+230^{\circ}\text{C}$ ), стойкостью к агрессивным средам, биостойкостью и стойкостью к старению, низким коэффициентом трения.

При пропитывании пористый керамический слой обеспечивает адгезионную прочность фторопласта к нему. При эксплуатации керамический слой воспринимает механические нагрузки, сопротивляясь изнашиванию и процарапыванию. Фторопласт защищает композиционное покрытие и подложку от воздействия агрессивных сред и выполняет функцию антифрикционной твердой смазки. При трении скольжения трибопар обеспечивается коэффициент трения ниже 0,1

и высокая задиростойкость трущихся поверхностей. В трибоконтакте под действием теплоты трения уменьшается напряжение сдвига фторопласта, что способствует его массопереносу и заполнению микронеровностей на контактных поверхностях. Снижается энергонапряженность контакта трения; практически не происходит постоянного повышения температуры на контактных поверхностях.

Поверхность, покрытая полимером, также препятствует осаждению на ней накипи и минеральных солей и обеспечивает минимальное гидравлическое сопротивление потоку жидкости, соприкасающейся с этой поверхностью.

Операции пропитки керамических покрытий не трудоемки и не требуют большого расхода полимера.

### **Применение новой технологии ПЭО и топокомпозиатов**

Применение инновационной технологии ПЭО и полученных с ее помощью новых конструкционных материалов (топокомпозиатов) на основе легких сплавов с защитным керамическим ПЭО-покрытием позволяет с успехом заменять существующие технологии упрочнения легких сплавов (анодирование, плазменное и ионновакуумное напыление, лазерное оплавление), обеспечивая при этом повышение ресурса работы изделий и экологическую безопасность при их производстве.

Но наиболее эффективна замена традиционных конструкционных материалов (закаленных и нержавеющей сталей, высокопрочных чугунов, латуней, бронз, графитов, твердых сплавов, минералокерамик), используемых при изготовлении быстроизнашивающихся ответственных деталей, на алюминиевые, магниевые или титановые с защитным керамическим ПЭО-покрытием. Это позволяет существенно снизить массу и улучшить динамические характеристики узлов машин, улучшить тепловые режимы работы узлов, значительно повысить ресурс работы деталей машин и, как следствие, повысить потребительские качества и конкурентоспособность продукции на мировом рынке.

Кроме того, такая замена принципиально меняет технологию изготовления деталей. Значительно сокращается количество технологических операций и трудоемкость изготовления деталей, снижается их себестоимость.

Так как при ПЭО нового поколения размеры деталей не изменяются (керамическое покрытие растет, в основном, вглубь металла), то это позволяет уже на стадии механообработки изготавливать детали в окончательные размеры.

Легкие сплавы легко обрабатываются механически на высокоскоростных прецизионных станках с ЧПУ с высокой точностью и низкой шероховатостью поверхности. Алюминиевые и магниевые сплавы обрабатываются резанием в 5-10 раз быстрее, чем сталь. Для изготовления деталей из легких сплавов со сложной конфигурацией требуется минимальный набор ме-

№ п/п	Наименование машин, устройств, узлов	Наименование изделий	Материалы, используемые в традиционных конструкциях и технологиях	Материалы, используемые в новых конструкциях и инновационных технологиях	Условия эксплуатации изделий	Преимущества новых изделий, выявленные в процессе испытаний
1	2	3	4	5	6	
1.	Шаровые краны нефтяных, газовых и водопаровых трубопроводов	Шаровые затворы и седла	Нержавеющие стали и ПТФЭ	Al-сплавы с ПЭО-покрытием (60 мкм), пропитанным ПТФЭ	Агрессивные среды, содержащие H <sub>2</sub> S и абразивные частицы	Износостойкость и срок службы возросли в 4-5 раз. Температурный диапазон увеличился вдвое со 150 до 300° С.
2.	Нефтяные электропогружные центробежные многоступенчатые насосы	Детали ступеней (рабочие колеса и диффузоры)	Никелевые высокопрочные чугуны (нирезисты)	Al-сплавы с ПЭО-покрытием (60 мкм), пропитанным ПТФЭ	Агрессивные среды, содержащие H <sub>2</sub> S и абразивные частицы	Износостойкость и срок службы возросли в 5-7 раз. Температурный диапазон увеличился вдвое со 130 до 260° С. Снижение вибраций из-за уменьшения веса насоса.
3.	Торцовые уплотнения вращающихся валов, насосов, компрессоров и центрифуг	Вращающиеся и неподвижные кольца	Силицированный графит и минерало-керамика (SiC)	Al-сплавы с ПЭО-покрытием (40 мкм), пропитанным ПТФЭ	Агрессивная абразивосодержащая среда, высокие скорости скольжения	Более стабильная работа уплотнения за счет интенсивного отвода тепла от зоны контакта. Стоимость колец снизилась вдвое. Легкость нанесения гидродинамических углублений.
4.	Подшипники скольжения	Вкладыши (втулки) – валы (ролики)	Бронза свинцовистая и сталь 38ХНЗМА	Al-сплавы с ПЭО-покрытием (40 мкм), пропитанным ПТФЭ	Агрессивная абразивосодержащая среда, высокие скорости скольжения	Снижение коэффициента трения и увеличение срока службы. Полное отсутствие задиrow на поверхности скольжения.
5.	Шестеренные насосы	Зубчатые колеса (шестерни), поджимные и подшипниковые обоймы	Закаленная сталь ХВГ	Al-сплавы с ПЭО-покрытием (60 мкм), пропитанным ПТФЭ	Агрессивная абразивосодержащая среда, высокие давления	Износостойкость и срок службы возрастают в 8-10 раз.

Таблица 1. Сравнительная эффективность применения новых изделий, изготовленных из легких сплавов с использованием инновационной технологии ПЭО, взамен изделий, изготовленных из традиционных материалов

таллорезушего оборудования. Относительно простая технология позволяет с минимальными затратами изготавливать из легких сплавов достаточно сложные детали различной конфигурации.

Уникальные свойства керамических ПЭО-покрытий обеспечивают широчайший спектр применения изделий с этими покрытиями. Новая технология ПЭО, сделав процесс значительно более коротким по времени и

исключив сложные и трудоемкие операции удаления дефектных слоев, существенно расширила области эффективного применения способа ПЭО.

В таблице 1 приведен перечень наиболее эффективных примеров применения изделий из нового топокомпозита, предлагаемых к широкому внедрению компанией SIA Mikrolat. Все эти примеры были опробованы в производственных условиях.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. <http://www.keronite.com>.
2. <http://www.ahc.surface.com>.
3. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людн В.Б. и др. Микродуговое окисление (теория, технология, оборудование). М. Экомет, 2005. 368 с.
4. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов. Новосибирск. Из-во СО РАН, 2005. 255 с.

5. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Издательство «Дальнаука», 1999. 232 с.
6. Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А. и др. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор. Защита металлов. 1998, т.34, №5, с. 449-484.

*«Всякая доктрина проходит три этапа: сначала ее атакуют, объявляя абсурдной, потом допускают, что она, очевидно справедлива, но незначительна. Признают, наконец, ее истинную важность, и тогда ее противники оспаривают честь ее открытия».*

Уильям Джеймс