

## МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-5-100-105

УДК 621.9.048.6

### МЕХАНИЗМ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ГРАНИЦЕ «МЕТАЛЛ-ПОКРЫТИЕ»

### THE MECHANISM OF CHEMICAL-MECHANICAL SYNTHESIS ON BORDER "METAL-COVERING"

**Иванов Владимир Витальевич<sup>1</sup>**

доцент, e-mail: [vivanov\\_dstu@mail.ru](mailto:vivanov_dstu@mail.ru)

**Vladimir V. Ivanov<sup>1</sup>**

assistant professor, e-mail: [vivanov\\_dstu@mail.ru](mailto:vivanov_dstu@mail.ru)

**Гальченко Галина Алексеевна<sup>1</sup>**

доцент, e-mail: [ggalchenko@inbox.ru](mailto:ggalchenko@inbox.ru)

**Galina A. Galchenko<sup>1</sup>**

assistant professor, e-mail: [ggalchenko@inbox.ru](mailto:ggalchenko@inbox.ru)

**Донцов Николай Сергеевич<sup>1</sup>**

доцент, e-mail: [ndontsov@dstu.edu.ru](mailto:ndontsov@dstu.edu.ru)

**Nikolay S. Dontsov<sup>1</sup>**

assistant professor, e-mail: [ndontsov@dstu.edu.ru](mailto:ndontsov@dstu.edu.ru)

**Останин Олег Александрович<sup>2</sup>**

старший преподаватель, e-mail: [oleg\\_ostanin@mail.ru](mailto:oleg_ostanin@mail.ru)

**Oleg A. Ostanin<sup>2</sup>**

senior lecturer, e-mail: [oleg\\_ostanin@mail.ru](mailto:oleg_ostanin@mail.ru)

<sup>1</sup>Донской государственный технический университет, 344000, Россия, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

Don State Technical University, 1, Gagarin Sq, Rostov-on-Don, 344000, Russian Federation

<sup>2</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

**Аннотация:** Приведены результаты экспериментальных исследований по возможности использования процессов вибрационной ударно-волновой технологии при получении оксидного покрытия на деталях из алюминиевых сплавов. Отработана технология формирования оксидного покрытия в процессе воздействия вибрационной ударно-волновой технологии, отражающей сущность комплексного воздействия механической и химической составляющих процесса на формирование поверхностного слоя покрытия. Установлен механизм структурно-фазовых воздействий на ресурс и качество покрытий, что позволило установить закономерности получения качественных слоев вибрационного химико-механического оксидного покрытия (ВиХМОП) на микро/наноуровне, обуславливающие получение ранее недостижимого качества и эксплуатационных свойств поверхности деталей, изготовленных из алюминиевых сплавов. Исследования морфологии поверхности ВиХМОП на нано уровне показали, что пора составляет 66 нм толщина ячейка 600 нм состоящей из 10 ростовых слоев, при этом установлено смещение профиля по ходу вращения рабочей среды. Данная структура покрытия способствует увеличению коррозионной стойкости, так как нет доступа агрессивной среды к основному металлу. Изучен механизм структурно-фазовых воздействий, влияние грануло-метрических характеристик и динамического состояния полимерных рабочих сред, используемых в качестве механического активатора химических процессов нанесения покрытий. Представлены технологичные химические растворы, адаптиро-

ванные к условиям работы при получении комбинированных химико-механических оксидных покрытий, с пониженным содержанием кремнефторида натрия и хромового ангидрида. В результате исследования поверхности покрытия с использованием сканирующего зондового микроскопа установлено, что поверхность оксидного покрытия не однородна и включает в себя элементы, находящиеся в растворе и в составе сплава алюминия.

**Ключевые слова:** комбинированные методы обработки, вибрационная обработка, оксидирование алюминиевых сплавов, вибрационные химико-механические оксидные покрытия, поверхностный слой покрытия, микро/нано профиль поверхностный слой  $Al(OH)_3$ .

**Abstract:** results of pilot studies whenever possible uses of processes of vibration shock and wave technology when receiving an oxidic covering are given in aluminum alloys details. The technology of forming of an oxidic covering in the course of influence of the vibration shock and wave technology reflecting an entity of complex impact of mechanical and chemical components of process on forming of a surface layer of a covering is fulfilled. The mechanism of structural and phase impacts on a resource and quality of coverings is installed that allowed to determine consistent patterns of receiving qualitative layers of a vibration chemical and mechanical oxidic covering (ViHMOP) on micro / a nanolevel, the causing obtaining earlier unattainable quality and operational properties of a surface of the details made of aluminum alloys. Researches of morphology of a surface of ViHMOP at the nano level showed that the time is 66 nanometers thickness a cell of 600 nanometers consisting of 10 growth layers, at the same time profile shift on the course of rotation of a working environment is set. This structure of a covering promotes increase in corrosion resistance as there is no access of an aggressive environment to base metal. The mechanism of structural and phase influences, influence of granulometric characteristics and a dynamic status of the polymeric working environments used as the mechanical activator of chemical processes of drawing coverings is studied. The technological chemical solutions adapted to working conditions when receiving the combined chemical and mechanical oxidic coverings with the lowered maintenance of a кремнефторид of sodium and chromic anhydride are presented. As a result of a covering surface research with use of the scanning probe microscope it is established that the surface of an oxidic covering is not homogeneous and includes the elements which are in solution and in aluminum alloy composition

**Keywords:** the combined processing methods, vibration processing, oxygenating of aluminum alloys, vibration chemical mechanical oxidic coverings, covering blanket, micro/nano profile a blanket of  $Al(OH)_3$ .

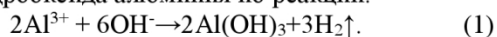
В последние годы значительное внимание уделяется формированию на ответственных металлических деталях специальных покрытий, повышающих устойчивость металла к коррозии, истиранию, механическим повреждениям. Для этого используют самые разнообразные подходы и методы. Каждый из типов покрытий обладает своими достоинствами и недостатками. Лучшие из покрытий характеризуются наличием прочных химических связей с основой, термически устойчивы, имеют близкий коэффициент термического расширения, и хорошие механические свойства [1,2]. В современных технологиях широко применяются материалы со специальными покрытиями, сочетающие высокие механические свойства недорогого материала матрицы с уникальными свойствами поверхностных слоев: высокой коррозионной стойкостью, твердостью, контролируемым коэффициентом трения и защитно-декоративными свойствами. К настоящему времени разработан ряд комбинированных методов получения такого типа покрытий различного назначения [3,4,9]. Их состав и свойства в значительной степени зависят от технологии нанесения.

Целью работы: является установление механизма образования оксидной пленки при комбинации метода вибрационной обработки и оксидирования.

Образование оксидной пленки на примере алюминия и его сплавов является результатом

взаимодействия между металлом и оксидирующим раствором. Образованию оксидной пленки предшествует снятие естественной оксидной пленки и загрязнений поверхности за счет динамических нагрузок и относительного скольжения между обрабатываемой поверхностью и рабочей средой. Одновременно происходит разрушение поверхностного слоя металла на микро/наноуровне и активация ионов раствора [5].

Первоначальный контакт среды происходит по вершинам микронеровностей поверхности, на которых адсорбируются ионы гидроксидов ( $OH^-$ ). Активный алюминий вступает в химическое взаимодействие с ионами гидроксидов с образованием гидроксида алюминия по реакции.



Эта реакция происходит на поверхности раздела между раствором и металлом и сопровождается выделением тепла 95 ккал/моль, которое отводится движущейся средой (полиэтиленовые гранулы  $\phi = 2\text{мм}$ ).

В данном случае рассматриваем явление химической адсорбции, т.е. хемосорбции, когда адсорбируемые ионы вступают с поверхностными атомами металла в химическое взаимодействие, изменяя структуру и химические свойства этих частиц [6,7].

Химическая адсорбция на поверхности деформированного металла протекает на порядок выше, чем на поверхностях, находящихся в равно-

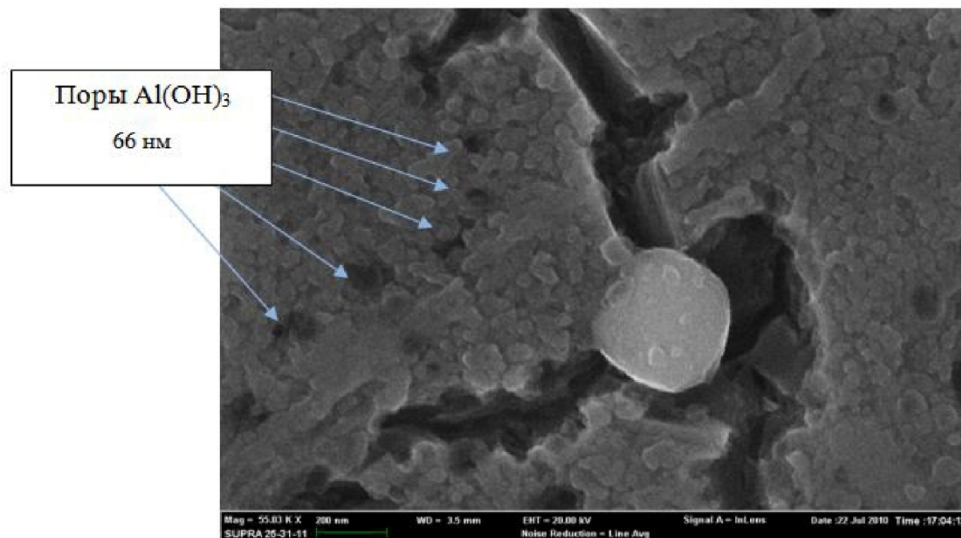


Рис. 1. Морфологии гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$ , сплав АЛ9  
 Fig. 1. Morphology гидроксидаaluminium  $Al(OH)_3$ , alloy АЛ9

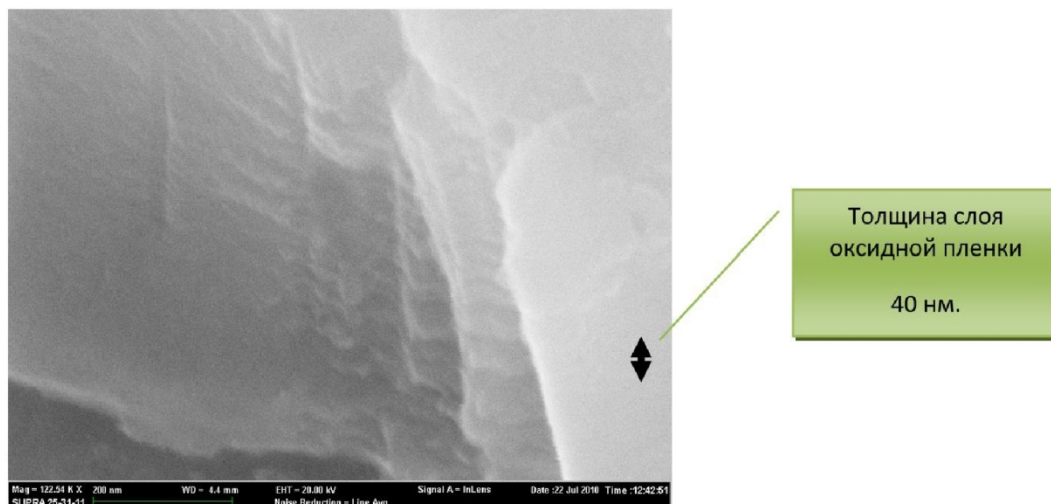


Рис. 2. Послойное изображение морфологии гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  (сплав АЛ9, под углом  $30^\circ$ , масштаб 200 нм)  
 Fig. 2. The level-by-level image of morphology гидроксидаaluminium  $Al(OH)_3$  (alloy АЛ9, at an angle  $30^\circ$ , scale of 200 nanometers)

весном состоянии.

Так как рост оксидной пленки возможен только при доступе оксидирующего раствора к поверхности металла, то наличие в покрытии пор имеет решающее значение. Поры образуются в покрытии в результате растворения оксидной пленки присутствующими в оксидирующем растворе ионами ( $SiF_6^{2-}$ ).

В результате динамического воздействия и перемещения рабочей среды происходит подача свежего оксидирующего раствора к поверхности металла и отвод отработавшего, ослабленного после реакции.

В процессе роста покрытия поры могут расширяться, сужаться, менять направление или выходить на поверхность. Под влиянием рабочего раствора, режимов обработки (времени, амплиту-

ды колебания рабочей камеры, температуры) и других факторов поры могут закрываться. Это связано с тем, что стенки поры, как и поверхность ячейки, подвержены растворению. На рис. 1 показана поверхность покрытия с пятью порами[8].

Изменения, происходящие в процессе формирования ячейки, также вызывают интерес, поскольку нет достоверных данных о параметрах и форме. Учитывая возможности современного оборудования, можно, не разрушая поверхность ячейки, определить ее толщину и количество слоев, из которой она состоит. На рис.2. видна толщина ячейки  $\approx 600$  нм и четко просматриваются отдельные слои  $Al(OH)_3$  (показано стрелкой) толщиной  $\approx 40$  нм, количеством 10.

Для определения элементного состава поверхностного слоя покрытия и его распределения на



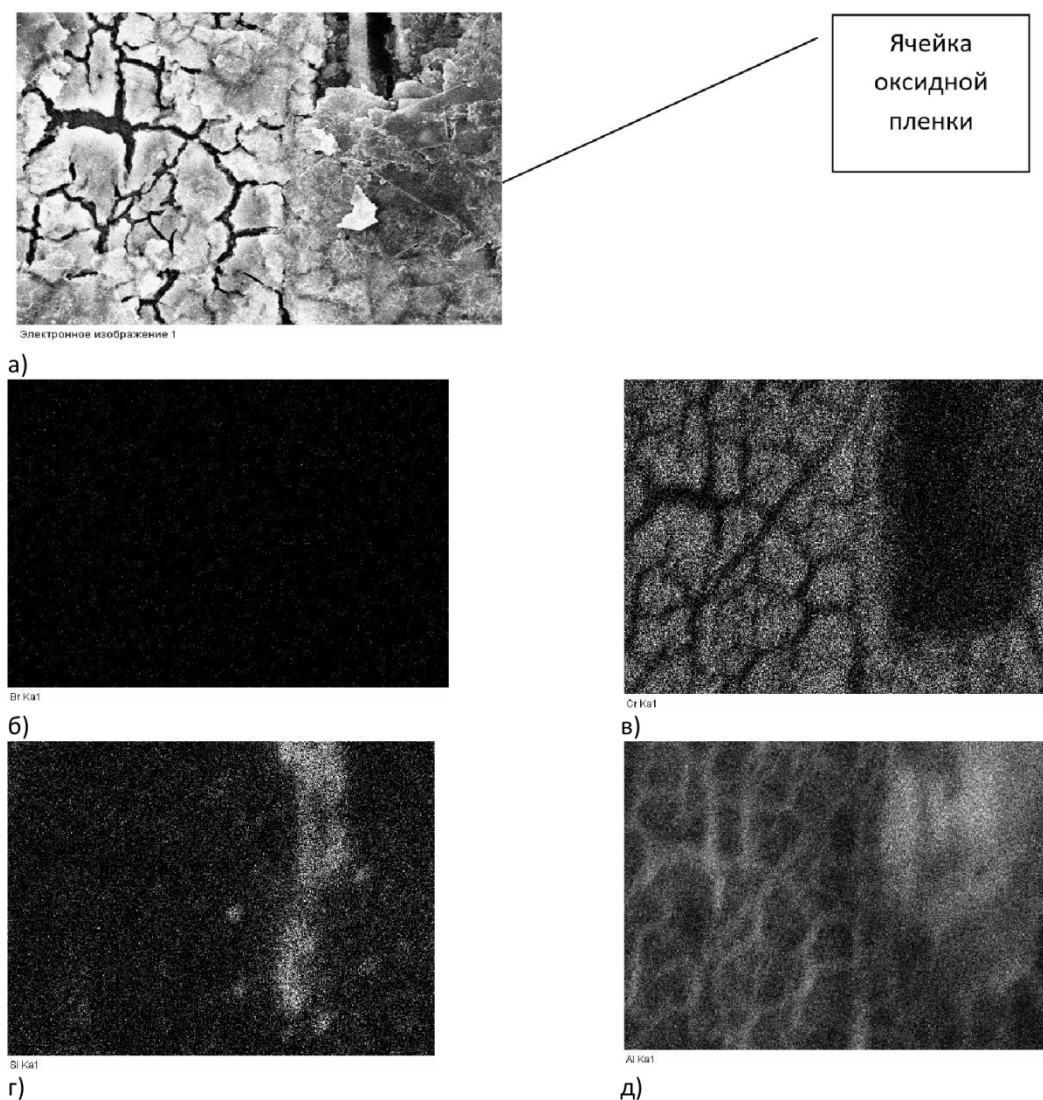


Рис. 3. Спектр поверхности покрытия после 20 мин обработки:  
 а – электронное изображение покрытия; б – спектр распределения брома Br;  
 в – спектр распределения хрома Cr; г – спектр распределения кремния Si; д – спектр распределения алюминия Al

Fig. 3. A spectrum of a surface of a covering after 20 mines of processing: a - the electronic image of a covering; b - a spectrum of distribution of bromine Br; в - a spectrum of distribution of chrome Cr; г - a spectrum of distribution of silicon Si; д - a spectrum of distribution of aluminium Al

поверхности образца был использован сканирующий зондовый микроскоп. В качестве образцов использовали сплав АЛ9 размером 10х10 мм, покрытие наносили в течение 20 мин.

На электронном изображении (рис. 3, а) отчетливо видны последствия завершения образования ВнХМОП, видны ячейки гидрооксида алюминия и промежутки между ними. Также оставлен участок без покрытия для сравнения и контрастности. Спектральный анализ показал, что поверхность оксидного покрытия включает в себя элементы, находящиеся в растворе и в составе сплава алюминия [9]. Так, на рис. 3, б видно, что бром равномерно распределён на поверхности образца. Концентрация хрома в основном присутствует в составе ячейки оксидной пленки (рис. 3, в) (выбе-

ленный участок). Кремний присутствует в основном металле (рис. 3, г), распределен равномерно, однако на непокрытом участке поверхности его концентрация значительно выше. Алюминий распределен на поверхности образца таким образом, что его концентрация выше в промежутках между ячейками гидрооксида алюминия (рис. 3, д).

Анализируя полученные результаты спектрального анализа, можно заключить, что 100% поверхности образца занимает гидрооксидная пленка. На непокрытом участке преобладает кремний и алюминий, входящий в состав сплава АЛ9. Также можно констатировать, что концентрация алюминия выше в промежутках между ячейками на 5%, следовательно, в этих местах толщина покрытия будет меньше. Ширина про-

межутков между ячейками составляет 50-100 нм. ки в некоторых случаях применяют пассивацию  
Поэтому для улучшения качества оксидной плен- (танином).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lebedev V.A. Morphological analysis of galvanized coating applied under vibrowave process system conditions / V.A. Lebedev, V.P. Fedorov // *Materials Science and Engineering* .-2016.-124. doi.10.1088/1757-899X/124/1/012160.
2. Lebedev V. Analysis of the zinc covering quality formed by the vibration chemical-mechanical synthesis. / V. Lebedev, I. Davydova, T. Atoyan // *MATEC Web of Conferences Volume 132*. doi: 10.1051/matecconf/201713201003.
3. Dontsov N.S. Mechanical Zinc Coating Procedure under Conditions of Vibration Mechanical-Chemical Impact / N.S., Dontsov, A.V. Kirichuk // *Key Engineering Materials*, Vol. 736, pp. 105-109, 2017. DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.736.105.
4. Popov S.I. Qualitative Characteristics of MoS<sub>2</sub> Solid-Lubricant Coating Formed by Vibro-Wave Impact of Free-Moving Indenters. / S.I. Popov, A.V. Kirichuk // *Key Engineering Materials*, Vol. 736, pp. 18-22, 2017. doi 10.4028/www.scientific.net/KEM.736.18.
5. Иванов В.В. Процессы формирования вибрационного покрытия в условиях комбинированного химико-механического воздействия. «Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии им. П.А. Соловьева». 2017. № 2 (41). С. 137-140.
6. Иванов В.В. Вибрационное механохимическое цинкование крепежных деталей автомобиля / В.В. Иванов, Г.А. Гальченко // *Автомобильная промышленность*. 2016. № 2. С. 30-32.
7. Смоленцев В.П., Кондратьев М.В., Иванов В.В., Смоленцев Е.В. Комбинированные методы повышения качества поверхностного слоя материалов // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*. №1 (321). 2017. С. 90-96.
8. Ivanov V.V., Babichev A.P., Pogoelov N.P. The research of technological characteristic of the vibrowave mechanical and chemical oxide coating formation. // *MATEC Web of Conferences Volume 132*, 0100413th International Scientific-Technical Conference on Dynamic of Technical Systems, DTS 2017. doi: 10.1051/matecconf/201713201004
9. Блюменштейн В.Ю. Металлоемкость, прочность и долговечность при комбинированном упрочнении валов редуктора буровой машины. Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте : Материалы 16-го Международного научно-технического семинара, 22–26 февраля 2016 г., г. Свалява. – Киев : АТМ Украины, 2016. – 300 с. С. 23-25
10. Блюменштейн В.Ю., Кречетов А.А., Махалов М.С., Останин О.А. Ролик обкатной мультирадиусный. патент на изобретение RUS 2557377 24.07.2015
11. Блюменштейн В.Ю., Махалов М.С. Механика поверхностного слоя при обработке размерным совмещенным обкатыванием // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2006. № 2 (14). С. 18-26.
12. Блюменштейн В.Ю., Махалов М.С. Влияние режимов размерного совмещенного обкатывания на механическое состояние поверхностного слоя // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2006. № 5 (17). С. 21-29.
13. Киричек А.В., Бабичев А.П., Блюменштейн В.Ю. Современные конкурентоспособные технологии отделочно-упрочняющей обработки поверхностным пластическим деформированием. // *Справочник. Инженерный журнал с приложением*. 2011. № 5 (170). С. 47-56.
14. Блюменштейн В.Ю., Кречетов А.А., Махалов М.С., Останин О.А. Ролик обкатной комбинированный. патент на изобретение RUS 2529335 30.07.2013
15. Блюменштейн В.Ю. Механика технологического наследования как научная основа проектирования сложнопрофильных инструментов для упрочняющей обработки поверхностным пластическим деформированием // *Наукоемкие технологии в машиностроении*. 2017. № 8 (74). С. 7-16.

## REFERENCES

1. Lebedev V.A. Morphological analysis of galvanized coating applied under vibrowave process system conditions / V.A. Lebedev, V.P. Fedorov // *Materials Science and Engineering* .-2016.-124. doi.10.1088/1757-899X/124/1/012160.
2. Lebedev, V. Analysis of the zinc covering quality formed by the vibration chemical-mechanical synthesis. / V. Lebedev, I. Davydova, T. Atoyan // *MATEC Web of Conferences Volume 132*, , DTS 2017; Rostov-on-Don; Russian Federation; 13; Код 131457 DOI: 10.1051/matecconf/201713201003.
3. Dontsov N.S. Mechanical Zinc Coating Procedure under Conditions of Vibration Mechanical-

Chemical Impact / N.S. Dontsov, A.V. Kirichek // Key Engineering Materials, Vol. 736, pp. 105-109, 2017 DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.736.105.

4. Popov S.I. Qualitative Characteristics of MoS<sub>2</sub> Solid-Lubricant Coating Formed by Vibro-Wave Impact of Free-Moving Indenters. / S.I. Popov, A.V. Kirichek // Key Engineering Materials, Vol. 736, pp. 18-22, 2017 DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.736.18.

5. Ivanov V.V. Prosessy of formation of a vibrating covering in the conditions of the combined himiko-mechanical influence. «The bulletin of Rybinsk state aviation technological academy of P.A.Soloveva». 2017. № 2 (41). With. 137-140.

6. Ivanov V.V. Vibratsionnoe Mechanical-Chemical Impact fixing details of the car / V.V.Ivanov, G.A.Galchenko // Motor industry. 2016. № 2. With. 30-32.

7. Smolentsev V.P. Combin methods of improvement of quality of a blanket of materials / V.P.Smolentsev, M. B.Kondratyev, V.V.Ivanov, E.V.Smolentsev // "Fundamental and applied problems of technics and technology". №1 (321). 2017. With. 90-96. r. An eagle.

8. Ivanov, V.V. The research of technological characteristic of the vibrowave mechanical and chemical oxide coating formation. / V.V. Ivanov, A.P. Babiche., N.P. Pogoelov // MATEC Web of Conferences Volume 132, 0100413th International Scientific-Technical Conference on Dynamic of Technical Systems, DTS 2017; Код 131457. DOI: 10.1051/ matecconf /201713201004

9. Blyuminshtejn V.YU. Metalloemkost', prochnost' i dolgovechnost' pri kombinirovannom uprochnenii valov reduktora burovoj mashiny. Sovremennye problemy proizvodstva i remonta v promyshlennosti i na transporte : Materialy 16-go Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo seminara, 22–26 fevralya 2016 g., g. Svalyava. –Kiev : ATM Ukrainy, 2016. – 300 s. S. 23-25.

10. Blyumenshtejn V.YU., Krechetov A.A., Mahalov M.S., Ostanin O.A. Rolik obkatnoj mul'tiradiusnyj. patent na izobretenie RUS 2557377 24.07.2015

11. Blyumenshtejn V.YU., Mahalov M.S. Mekhanika poverhnostnogo sloya pri obrabotke razmernym sovmeshchennym obkatyvaniem // Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya. 2006. № 2 (14). S. 18-26.

12. Blyumenshtejn V.YU., Mahalov M.S. Vliyanie rezhimov razmernogo sovmeshchennogo obkatyvaniya na mekhanicheskoe sostoyanie poverhnostnogo sloya // Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya. 2006. № 5 (17). S. 21-29.

13. Kirichek A.V., Babichev A.P., Blyumenshtejn V.YU. Sovremennye konkurentosposobnye tekhnologii otdelochno-uprochnyayushchej obrabotki poverhnostnym plasticheskim deformirovaniem. // Spravochnik. Inzhenernyj zhurnal s prilozheniem. 2011. № 5 (170). S. 47-56.

14. Blyumenshtejn V.YU., Krechetov A.A., Mahalov M.S., Ostanin O.A. Rolik obkatnoj kombinirovannyj. patent na izobretenie RUS 2529335 30.07.2013

15. Blyumenshtejn V.YU. Mekhanika tekhnologicheskogo nasledovaniya kak nauchnaya osnova proektirovaniya slozhnoprofil'nyh instrumentov dlya uprochnyayushchej obrabotki poverhnostnym plasticheskim deformirovaniem // Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii. 2017. № 8 (74). S. 7-16.

Поступило в редакцию 03.12.2018

Received 03 December 2018