

## ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ

УДК 621.793

DOI: 10.22213/2410-9304-2022-4-4-8

### Получение многофункциональных оксидных покрытий на сплаве ВАЛ10 в растворе полисиликатов

Д. Г. Калюжный, кандидат технических наук, доцент; ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

М. В. Палабугин, студент, ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, Ижевск, Россия

И. Н. Бурнышев, кандидат технических наук,

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

О. Р. Бакиева, кандидат физико-математических наук,

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

*Проведены эксперименты по эффективному нанесению оксидно-керамического покрытия на литейный алюминиевый сплав ВАЛ10, позволяющие быстро наносить упрочняющие покрытия, нивелирующие основные недостатки алюминиевых сплавов, такие как низкие показатели прочности и твердости поверхности. Нанесение защитных покрытий проводилось с помощью лазерной установки ЛИС-25, имеющей длину волны генерации лазерного излучения 1,06 мкм. Подложки имели размеры 10×10×3 мм. Лазерная обработка образцов велась в растворе полисиликата  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  различной концентрации. Опытным путем была выяснена оптимальная концентрация раствора. Химический состав поверхности подготовленных образцов исследовался методом электронной оже-спектроскопии. В качестве оже-микрoанализатора использовалась установка JAMP-10 S (JEOL, Япония). Для сравнения изготовлен контрольный образец, поверхность которого была обработана в воздушной среде. В состав покрытия, полученного в растворе полисиликата, кроме алюминия входят: углерод, кальций, кислород, натрий, кремний. По форме оже-линий алюминий находится в окисленном состоянии, а углерод и кремний образуют карбид. Покрытие, полученное в растворе полисиликата, имеет существенные отличия от покрытия, полученного на воздухе. Покрытие, полученное в растворе полисиликата, имеет более однородную структуру, меньшую шероховатость, отсутствуют характерные кратеры от воздействия лазерным излучением.*

**Ключевые слова:** защитные покрытия, оксидно-керамические покрытия, сплавы алюминия, лазерное излучение.

#### Введение

Замена комплектующих из черных металлов на комплектующие из алюминия и его сплавов имеет большое значение и позволяет снизить материалоемкость изделий [1, 2]. Алюминий, а также его сплавы, имеют малую плотность, высокую коррозионную стойкость, что позволило найти им применение во многих сферах промышленности [3]. Однако низкие показатели прочности и твердости поверхности у алюминиевых сплавов являются их существенными недостатками [4, 5]. Именно из-за этого новые разработки по обработке поверхности алюминиевых деталей с целью обеспечить повышенные механические характеристики актуальны и востребованы [6, 7].

Один из перспективных способов упрочнения алюминия и алюминиевых сплавов – это легирование поверхностного слоя другими металлами (Ni, Fe, Co, Cr и др.) и неметаллами

(B, Si) с помощью импульсного лазерного воздействия [8–10]. Обычно легирующие компоненты представляют из себя порошок, из которого добавлением связующего делают обмазку, наносимую на поверхность изделия и впоследствии обрабатываемую лазером [11]. Проблема заключается в существенной разнице между температурой плавления подложки (алюминия) и легирующего компонента, что не позволяет в большинстве случаев создать качественное покрытие [12, 13].

Целью работы являлось получение оксидно-керамического покрытия на алюминиевом сплаве ВАЛ10, которое позволит быстро, эффективно наносить упрочняющие покрытия, нивелирующие основные недостатки алюминиевых сплавов.

#### Описание эксперимента

Нанесение защитных покрытий осуществлялось с помощью лазерной установки ЛИС-25 на

основе Nd:YAG-лазера с длиной волны генерации 1,06 мкм.

Подложки из сплава ВАЛ10 имели размеры 10×10×3 мм. Обработка образцов проводилась в растворе полисиликата  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  различной концентрации [14, 15]. Экспериментально была установлена оптимальная концентрация раствора в 15 %. Увеличение концентрации приводило к возрастанию локальной температуры жидкости в месте воздействия лазерного излучения. В результате происходило образование пузырьков газа, который выделялся из жидкости. Это, в свою очередь, влекло за собой сильное поглощение лазерного излучения раствором [16]. Вследствие этого возникал пробой жидкой среды и сильное разбрызгивание. При меньших концентрациях  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в растворе уменьшалось содержание кремния в покрытии.

Толщина слоя жидкости над поверхностью подложки составляла порядка 1 мм. Схема нанесения защитного покрытия показана на рис. 1.

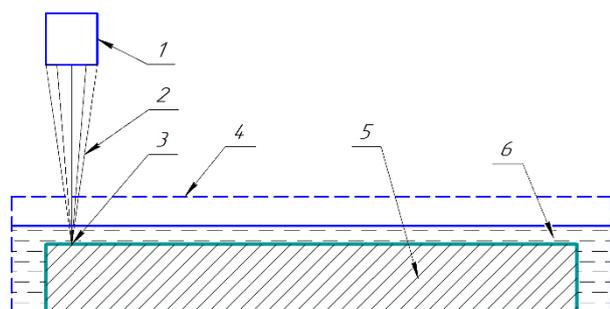


Рис. 1. Схема нанесения защитного покрытия на алюминиевый сплав ВАЛ10: 1 – источник лазерного излучения; 2 – сфокусированный лазерный пучок; 3 – область воздействия лазерного излучения; 4 – кювета для раствора полисиликата; 5 – алюминиевая подложка; 6 – раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

Fig. 1. Scheme of applying a protective coating on aluminum alloy VAL10: 1 – source of laser radiation, 2 – focused laser beam, 3 – field of action of laser radiation, 4 – cell for polysilicate solution, 5 – aluminum substrate, 6 –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution

Поверхность первой подложки обрабатывалась на воздухе при следующих параметрах излучения: энергия в импульсе 177 Дж, длительность импульса 5 мс, частота генерации импульсов 3 Гц, диаметр лазерного пучка в точке фокусировки 100 мкм.

Поверхность второй подложки обрабатывалась в растворе полисиликата. Параметры установки были следующими: энергия в импульсе 211 Дж, длительность импульса 5 мс, частота генерации лазерных импульсов 3 Гц, диаметр лазерного пучка в точке фокусировки 100 мкм. Повышение энергии лазерного импульса необ-

ходимо для компенсации поглощения части лазерного излучения раствором и микропузырьками, возникающими в результате испарения жидкости под действием мощного лазерного излучения.

Исследования химического состава поверхности подготовленных образцов проводились с помощью метода электронной оже-спектроскопии с использованием оже-микроанализатора JAMP-10 S (JEOL, Япония). Исследования проводились в камере с остаточным давлением  $10^{-9}$  Торр, энергия падающего электронного пучка  $E = 10$  кэВ. Накопление оже-спектров проводилось в энергетическом интервале 100–1800 эВ, включающем в себя как низкоэнергетические переходы легких элементов, так и область высокоэнергетических переходов алюминия (Al) и кремния (Si) [17].

На поверхности каждого образца были выбраны 12 точек, в которых получены оже-электронные спектры и проведен их количественный анализ (рис. 2).

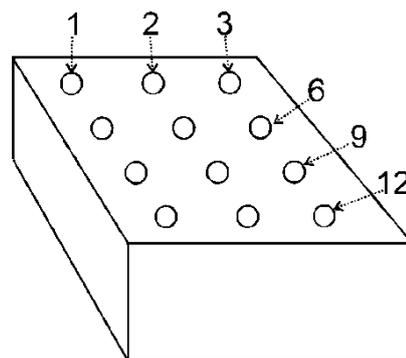


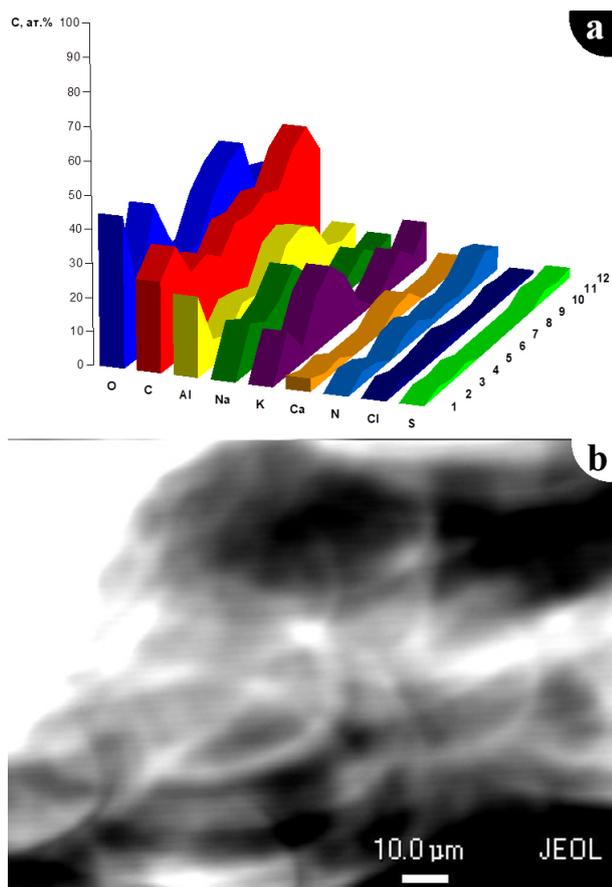
Рис. 2. Схема точек анализа поверхности образцов

Fig. 2. Scheme of sample surface analysis points

### Результаты эксперимента

Результаты анализа поверхности образца № 1 представлены на рис. 3. Обработанная поверхность образца содержит в своем составе кислород, углерод, алюминий, натрий, калий и незначительные количества кальция, азота, хлора, серы (рис. 4, а). Форма оже-линий говорит, что алюминий находится в окисленном состоянии.

Результаты анализа поверхности образца № 2 представлены на рис. 4. Химический состав покрытий включает в себя: углерод, кальций, кислород, натрий, алюминий, кремний. По форме оже-линий алюминий находится в окисленном состоянии, а углерод и кремний в карбидном состоянии.



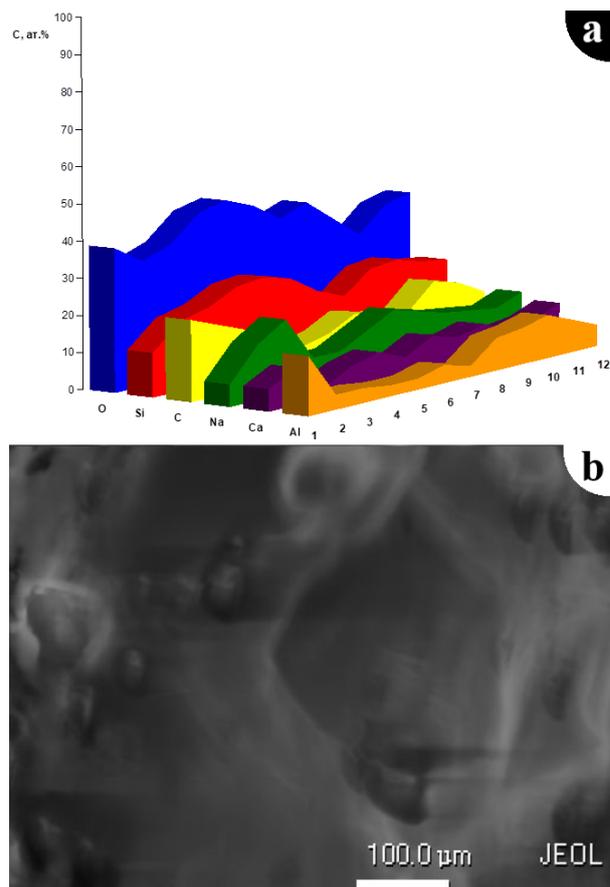
*Рис. 3.* Результаты анализа поверхностной лазерной обработки алюминиевого образца из сплава ВАЛ10 на воздухе: *а* – распределение концентраций химических элементов на поверхности в зависимости от точки анализа; *б* – изображение поверхности образца в точке № 5

*Fig. 3.* The results of the analysis of laser treatment of the surface of an aluminum sample from the VAL10 alloy in air: *a* - distribution of concentrations of chemical elements on the surface depending on the point of analysis, *b* - image of the surface of the sample at point No. 5

Покрытие, полученное на образце № 1, имеет множество кратеров и неровностей, по форме напоминающих сфокусированный лазерный пучок, что снижает общее качество лазерного покрытия. Покрытие на образце № 2 существенно отличается. Характерные кратеры отсутствуют, а поверхность имеет более однородную структуру. Это связано с рассеянием света в жидкости. Благодаря этому явлению, лазерное излучение равномерно распределяется по поверхности подложки в зоне фокусировки.

#### Выводы

Проведены эксперименты по нанесению оксидно-керамического покрытия на литейный алюминиевый сплав ВАЛ10. Покрытия, полученные в растворе полисиликата, позволяют повысить прочность поверхности исходного алюминиевого сплава.



*Рис. 4.* Результаты анализа поверхностной лазерной обработки алюминиевого образца из сплава ВАЛ10 в растворе полисиликата: *а* – распределение концентраций химических элементов на поверхности в зависимости от точки анализа, *б* – изображение поверхности образца в точке № 5

*Fig. 4.* The results of the analysis of surface laser processing of an aluminum sample from the VAL10 alloy in a polysilicate solution: *a* - distribution of concentrations of chemical elements on the surface depending on the analysis point, *b* - image of the sample surface at point No. 5

Была экспериментально определена оптимальная концентрация раствора полисиликата для нанесения покрытия. Она составила 15 %. Низкая концентрация раствора не позволяет получить качественное покрытие из-за низкого содержания кремния в растворе. Концентрация выше оптимальной приводит к сильному снижению энергии излучения, доставляемой на поверхность образца в результате рассеяния в растворе.

Определены оптимальные режимы лазерной обработки, позволяющие получать однородные оксидные покрытия. Определен химический состав поверхности образцов.

## Библиографические ссылки

1. Смирнова Н. А., Мисюров А. И. Особенности образования структуры при лазерной обработке // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. 2012. № 6 (6). С. 11.
2. Смирнова Н. А. Лазерное модифицирование поверхности алюминиевых сплавов // Технология машиностроения. 2016. № 2. С. 9–18.
3. Саврай Р. А., Малыгина И. Ю., Макаров А. В. Влияние лазерного легирования порошковыми смесями Cu-Zn-Ti и Si-Cu на структуру и свойства литейного алюминиевого сплава // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2019. Т. 21, № 4. С. 70-84. DOI 10.17212/1994-6309-2019-21.4-70-84.
4. Производство алюминиевых сплавов: состояние и перспективы / С. Е. Бельский, И. П. Волчок, А. А. Митяев, Н. А. Свидуневич // Литье и металлургия. 2006. № 2. С. 130–133.
5. Гиржон В. В., Танцора И. В. Формирование структуры поверхностных слоев алюминиевых сплавов после импульсной лазерной обработки // Металлофизика и новейшие технологии. 2005. Т. 27. № 11. С. 1519–1528.
6. Казин А. А., Белозеров Л. С., Плещев В. П. Исследование упрочнения карбидоборидом алюминиевого сплава АЛ-9 электроискровым и лазерным способами // Наука – образование – производство: опыт и перспективы развития : материалы XIV Международной научно-технической конференции / ответственные редакторы: М. В. Миронова, А. А. Пыстогов. 2018. С. 67–73.
7. Болотов А. Н., Новиков В. В., Новикова О. О. Повышение энергоэффективности технологии формирования износостойкого керамического покрытия на алюминии // Вестник Тверского государственного технического университета. 2019. № 3 (3). С. 5–13.
8. Современные тенденции анодного оксидирования алюминий-литиевых и алюминиевых сплавов (обзор) / В. А. Дуюнова, И. А. Козлов, М. С. Оглодков, А. А. Козлова // Труды ВИАМ. 2019. № 8 (80). С. 79–89. DOI 10.18577/2307-6046-2019-0-8-79-89.
9. Юров, В. М., Гученко С. А., Маханов К. М. Структура многоэлементных покрытий до и после облучения лазерным излучением // Chronos: естественные и технические науки. 2020. № 4 (32). С. 27–31.
10. Фомин В. М., Гольщев А. А., Косарев В. Ф. Создание металлокерамических структур на основе Ti, Ni, WC и B<sub>4</sub>C с применением технологии лазерной наплавки и холодного газодинамического напыления // Физическая мезомеханика. 2019. Т. 22, № 4. С. 5–15. DOI 10.24411/1683-805X-2019-14001.
11. Лазерное легирование поверхностных слоев алюминиевых сплавов с целью повышения их износостойкости / В. Д. Александров, Л. Г. Петрова, М. В. Морщилов, А. С. Сергеева // Технология металлов. 2019. № 10. С. 33–39. DOI 10.31044/1684-2499-2019-10-0-33-39.
12. Tarassova T.V., Laser Alloying of Aluminium Alloys. 12th Advanced Materials and Processes Conference and Exposition. California, USA, 2001.
13. Тарасова Т. В., Сайдумаров К. В., Кривушина О. А. Разработка научных основ процессов лазерного модифицирования поверхности сталей и сплавов // Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. Калуга. 2008. № 9. С. 371–382.
14. Болотов А. Н., Новиков В. В., Новикова О. О., Васильев М. В., Горлов М. В. Патент RU 2424381 C1, 20.07.2011.
15. Болотов А. Н., Новиков В. В., Новикова О. О., Рачишкин А. А. Патент RU 2581956 C1, 20.04.2016.
16. Андреев С. Н., Кочиев Д. Г., Шафеев Г. А., Щербаков И. А. Светогидравлический эффект Прохорова – Аскарьяна – Шипуло // Природа. 2016. № 6 (1210). С. 21–30.
17. Дорофеев С. Г., Кононов Н. Н., Бубенов С. С. Прыжковая проводимость Мотта и Эфроса-Шкловского в пленках из наночастиц Si, легированных фосфором и бором // Физика и техника полупроводников. 2022. Т. 56, № 2. С. 204–212. DOI 10.21883/FTP.2022.02.51963.9727.

## References

1. Smirnova N.A., Misyurov A.I. [Features of structure formation during laser processing]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. N.E. Baumana*, 2012. No. 6, p. 11 (in Russ.).
2. Smirnova N.A. [Laser surface modification of aluminum alloys]. *Tekhnologiya mashinostroeniya*. 2016. No. 2, pp. 9-18 (in Russ.).
3. Savraj R.A., Malygina I.Yu., Makarov A.V. [Influence of laser alloying with Cu-Zn-Ti and Si-Cu powder mixtures on the structure and properties of cast aluminum alloy]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)*. [Processing of metals (technology, equipment, tools)]. 2019. Vol. 21, no. 4, pp. 70-84 (in Russ.). DOI 10.17212/1994-6309-2019-21.4-70-84.
4. Bel'skij S.E., Volchok I.P., Mityaev A.A., Svidunovich N.A. [Production of aluminum alloys: state and prospects]. *Lit'e i metallurgiya* [Casting and metallurgy]. 2006. No. 2, pp. 130-133 (in Russ.).
5. Girzhon V.V., Tantsyura I.V. [Formation of the Structure of Surface Layers of Aluminum Alloys after Pulsed Laser Processing]. *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. 2005, vol. 27, no. 11, pp. 1519-1528 (in Russ.).
6. Kazin A.A., Belozеров L.S., Pleshchev V.P. *Issledovanie uprochneniya karbidoboridom alyuminievogo splava AL-9 elektroiskrovym i lazernym sposobami* [Investigation of hardening of aluminum alloy AL-9 with carbide boride by electrospark and laser methods]. *Nauka – obrazovanie – proizvodstvo: opyt i perspektivy razvitiya* [Proc. of the Science - education - production: experience and development prospects : materials of the XIV International Scientific and Technical Conference (eds. Mironova M. V., Pystogov A. A.)]. 2018. Pp. 67-73 (in Russ.).
7. Bolotov A.N., Novikov V.V., Novikova O.O. [Improving the Energy Efficiency of the Technology of Forming a Wear-Resistant Ceramic Coating on Aluminium]. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2019. No. 3, pp. 5-13 (in Russ.).

8. Duyunova V.A., Kozlov I.A., Oglodkov M.S., Kozlova A.A. *Trudy VIAM* [Proceedings of the RIAM]. 2019, no. 8, pp. 79-89 (in Russ.). DOI 10.18577/2307-6046-2019-0-8-79-89.
9. Yurov, V.M., Guchenko S.A., Makhanov K.M. [Structure of multi-element coatings before and after laser irradiation]. *Chronos: estestvennyye i tekhnicheskie nauki* [Chronos: Natural and Technical Sciences]. 2020. No. 4. Pp. 27-31 (in Russ.).
10. Fomin V.M., Golyshev A.A., Kosarev V.F. [Creation of ceramic-metal structures based on Ti, Ni, WC and B4C using laser cladding technology and cold gas-dynamic spraying]. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2019. Vol. 22, no. 4, pp. 5-15 (in Russ.). DOI 10.24411/1683-805X-2019-14001.
11. Aleksandrov V.D., Petrova L.G., Morshchilov M.V., Sergeeva A.S. [Laser alloying of surface layers of aluminum alloys in order to increase their wear resistance]. *Tekhnologiya metallov*. 2019. No. 10, pp. 33-39 (in Russ.). DOI 10.31044/1684-2499-2019-10-0-33-39.
12. Tarassova T.V., Laser Alloying of Aluminium Alloys. *12th Advanced Materials and Processes Conference and Exposition*. California, USA, 2001.
13. Tarasova T. V., Saidumarov K. V., Krivushina O. A. (2008). *Razrabotka nauchnykh osnov protsessov lazernogo modifitsirovaniya poverkhnosti staley i splavov* [Development of scientific foundations for the processes of laser modification of the surface of steels and alloys]. *Trudy regional'nogo konkursa nauchnykh proektov v oblasti estestvennykh nauk* [Proc. of the regional competition of scientific projects in the field of natural sciences], no. 9, pp. 371-382 (in Russ.).
14. Bolotov A.N., Novikov V.V., Novikova O.O., Vasil'ev M.V., Gorlov M.V. Patent RU 2424381 C1, 20.07.2011.
15. Bolotov A.N., Novikov V.V., Novikova O.O., Rachishkin A.A. Patent RU 2581956 C1, 20.04.2016.
16. Andreev S.N., Kochiev D.G., Shafeev G.A., Shcherbakov I.A. [Light-hydraulic effect of Prokhorov - Askaryan - Shipulo]. *Priroda* [Nature]. 2016. No. 6, pp. 21-30 (in Russ.).
17. Dorofeev S.G, Kononov N.N., Bubenov S.S. [Hopping conductivity of Mott and Efros-Shklovsky in films of Si nanoparticles doped with phosphorus and boron]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2022. Vol. 56, no. 2, pp. 204-212 (in Russ.). DOI 10.21883/FTP.2022.02.51963.9727.

\* \* \*

### Generation of Multifunctional Oxide Coatings on Surface of Val10 Alloy in a Polysilicate Solution

D. G. Kalyuzhnyi, PhD in Engineering, Assoc. Prof., Kalashnikov ISTU, Izhevsk, Russia

M.V. Palabugin, Student, Kalashnikov ISTU, Izhevsk, Russia

I. N. Burnyshev, PhD in Engineering, Assoc. Prof., Udmurt Federal Research Center of the UB RAS, Izhevsk

O. R. Bakieva, PhD in Physics and Mathematics, Udmurt Federal Research Center of the UB RAS, Izhevsk

*Experiments on the effective deposition of an oxide-ceramic coating on cast aluminum alloy VAL10 have been carried out, allowing quick application of hardening coatings that minimize main disadvantages of aluminum alloys, such as low strength and surface hardness. Protective coatings were applied using a LIS-25 laser device with a laser radiation wavelength of 1.06 μm. The substrates had dimensions of 10x10x3 mm. Laser treatment of the samples was carried out in a solution of polysilicate Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> of various concentrations. Empirically, the optimal concentration of the solution was clarified. The chemical composition of the prepared sample surface was studied by Auger electron spectroscopy. A JAMP-10 S setup (JEOL, Japan) was used as an Auger microanalyzer. A control sample with treated in air surface was made for comparison. The composition of the coating obtained in a solution of polysilicate, in addition to aluminum, includes: carbon, calcium, oxygen, sodium, silicon. In the form of Auger lines, aluminum is in an oxidized state, and carbon and silicon are in the form of carbide. The coating obtained in a polysilicate solution has significant differences from the coating obtained in air. The coating obtained in a polysilicate solution has a more uniform structure, less roughness, and there are no characteristic craters from laser radiation exposure.*

**Keywords:** protective coatings, oxide-ceramic coatings, aluminum alloys, laser radiation.

Получено: 03.09.22

#### Образец цитирования

Калюжный Д. Г., Палабугин М. В., Бурнышев И. Н., Бакиева О. Р. Получение многофункциональных оксидных покрытий на сплаве ВАЛ10 в растворе полисиликатов // Интеллектуальные системы в производстве. 2022. Т. 20, № 4. С. 4–8. DOI: 10.22213/2410-9304-2022-4-4-8.

#### For Citation

Kalyuzhnyi D.G., Palabugin M.V., Burnyshev I.N., Bakieva O.R. [Obtaining multifunctional oxide coatings on the VAL10 alloy in a solution of polysilicates]. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*, 2022, vol. 20, no. 4, pp. 4-8 (in Russ.). DOI: 10.22213/2410-9304-2022-4-4-8.