

АНДАТПА

8D07103 - «Материалтану және инженерия» мамандығы бойынша
философия докторы (PhD) дәрежесін
алуға ұсынылған диссертациялық жұмыс

«Плазмалық электролитті оксидтеу әдісімен алюминий қорытпаларының бетіне қорғаушы қабат алу технологиясын жетілдіру» ЕШМАНОВА ГАУХАР БАУЫРЖАНКЫЗЫ

Зерттеу мақсаты. ПЭО процесінде ток көзінің импульстік режимдерін пайдалана отырып, алюминий қорытпаларының бетінде оңтайлы құрылымдық сипаттамалары бар қорғаныш жабындарын алудың энергиялық тиімді технологияларын жетілдіру.

Зерттеу міндеттері және олардың ғылыми-зерттеу жұмысын орындаудағы орны

ЭО униполярлы ток көзін қолдану арқылы АА2024 қорытпасы бетінде қорғаныш жабындардың жоғары жылдамдықпен өсуі үшін электролиттің оңтайлы құрамын анықтауға жүйелі және терең зерттеу жүргізу.

осфат негізіндегі электролитте әртүрлі өлшемдегі және типтегі кремний негізіндегі бөлшектердің (SiO_2 және Si_3N_4) қорғаныш жабындардың түзілуі мен құрамына әсерін зерттеу. Жабындардың коррозияға және үйкеліске төзімділігін зерттеу.

-Cu және Al-Si алюминий қорытпаларының бетіне қорғаныш жабындар алу. Қорытпалардың химиялық құрамының жабындардың құрылымы мен құрамына әсерін зерттеу.

ЭО биполярлық режимінде алюминий қорытпаларының беткі қабатын өңдеу параметрлерін оңтайландыру. Алынған жабындардың микроқаттылығын зерттеу.

иликат құрамды электролиттің химиялық тұрақтылығының биполярлық ток режиміндегі ПЭО технологиялық процесіне әсерін зерттеу.

Зерттеу әдістері

Диссертация тақырыбы бойынша зерттеулер Қ.И. Сәтбаев ат. ҚазҰТЗУ (Инженерлік бейіндегі зертхана) және де Гельмгольц орталығында (Беттік зерттеулер институты, (Гестахт, Германия)) сертификатталған зертханалардың заманауи аспаптары мен жабдықтарын пайдалана отырып жүргізілді. Эксперименттік-зерттеу жұмыстарын орындау барысында бірқатар озық әдістер мен жабдықтар пайдаланылды. Атап айтқанда, плазмалық электролиттік оксидтеу үшін зертханалық қондырғы, сынама дайындау кешені (тегістеу-жылтырату қондырғысы), рН өлшегіш (691, Metrohm), электр өткізгіштігін өлшеуге арналған қондырғы (SevenMulti, Mettler Toledo), қалыңдық өлшегіш (MiniTest 2100, Elektro Physik), оптикалық микроскоп (OLYMPUS BX53M), сканерлеуші электронды микроскоп (TescanVega3SB) ЭДС анализаторымен (EDS eumeX), лазерлі сканирлеуші конфокалды микроскоп (LSM 800, ZEISS) рентгендік дифрактометр (XRD, D8 Advance, BrukerAXS), жану разрядының оптикалық эмиссионды спектроскопиясы (GD-Profiler 2, HORIBA), синхротронды рентгендік талдау PETRA III (DESY),

тербелмелі триботестер (TRIBOtechnic), микроаттылықты өлшейтін қондырғы STEP-100 Anton-Paar, потенциостат (Gamry) пайдаланылды. ПЭО процесінде оксидтеу кезіндегі электрлік деректерін тіркеу және өңдеу SignaSoft 6000 (Gantner Instruments) бағдарламалық пакеті көмегімен жүргізілді. Жабындардың беттік сипаттамалары «ImageJ» бағдарламалық жасақтамасымен бағаланды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер (дәлелденген ғылыми гипотезалар және жаңа білім болып табылатын басқа тұжырымдар)

1) Құрамында гидроксидтер (2 г/л), силикаттар (12-24 г/л) және фосфаттар (12-24 г/л) бар оңтайлы электролит құрамы ұсынылды, бұл AA2024 қорытпасының бетіндегі жабындардың өсу жылдамдығының жоғарылауына және ПЭО қабаттарының тығыздығы мен біркелкілігінің жақсаруына әкеледі. Электролиттің оңтайлы құрамын пайдалану процесс кезінде 50 мА/см² төмен ток тығыздығында энергияны 31% - ға дейін үнемдеуге ықпал етеді.

2) Биполярлық ПЭО өңдеудегі жұмсақ ұшқын режимі жабындардың өсуінің жоғарылауына және процестің энергия тиімділігінің артуына әкеледі. Жұмсақ ұшқын төмендеуінен кейінгі тұрақты кернеу жағдайында 100 мА/см² ток тығыздығында құрамында 24 г/л силикаттар мен фосфаттар бар электролитте энергияны 44% - ға дейін үнемдеуге мүмкіндік береді.

3) Силикатты электролиттердің химиялық тұрақтылығы ПЭО процесіне әсер етеді. Өңдеу санының артуымен электролиттердің электр өткізгіштігі төмендейді, олардың химиялық және фазалық құрамы өзгереді.

Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы

Ғылыми зерттеу барысында келесі ғылыми нәтижелер алынды:

1) Құрамында төмен гидроксидті (2 г/л), 12-24 г/л силикат пен фосфат бар электролит құрамы оңтайландырылды, бұл жабындардың өсу қарқынын арттырады және ПЭО қабаттарының тығыздығы мен біркелкілігін жақсартады.

2) ПЭО өңдеудің униполярлы режимінде энергияны үнемдеу салыстырмалы түрде төмен ток тығыздығы (50 мА/см²) қолданылған кезде силикаттар мен фосфаттардың концентрациясы 18-24 г/л тең электролиттердің аралас құрамымен байланысты екені анықталды. Электролиттің оңтайлы құрамын пайдаланған кезде жабындардың жоғары өсу қарқыны белгілі бір қалыңдық қажет болса, өңдеу уақытын қысқартуға мүмкіндік береді. Алайда, жоғары концентрацияланған электролиттердің қоршаған ортаға әсері мен шығындарын дұрыс талдау күрделі процесс болып табылады және оны белгілі бір компоненттер/қолдану салалары үшін жүргізу керек.

3) ПЭО кезіндегі электролиттердің құрамына байланысты жабындарда түзілген фазалар, жабындардың қалыңдығы және кернеудің соңғы мәні арасындағы байланыс орнатылды. Гидроксид, силикат немесе фосфатты (2 және 6 г/л) электролиттердің төмен концентрациясында алынған жабындар үшін кернеулердің соңғы мәні 470 В-тан асады, және қорғаныш қабатының құрамында γ -Al₂O₃ кристалдық фазасы басым болады. Алайда, бұл жағдайда жабындардың өсуінің төмен тиімділігі тіркелді. Аралас электролиттердегі силикаттар мен фосфаттардың жоғары мөлшері (18-24 г/л) шамамен 360 В

төмен соңғы кернеу мәніне сәйкес болып толық аморфты қорғаныш қабатының түзілуіне және жабындардың қалыңдығының айтарлықтай өсуіне әкелді.

4) Гидроксидтер мен фосфаттар негізіндегі аралас электролиттер құрамында қорғаныш жабынның ішкі бағытқа қарай өсуі басым болады, және жабындардың төмен өсу қарқыны анықталды. Силикат негізіндегі электролиттер құрамы жабындардың сыртқы басымдықпен өсуіне ықпал етеді, және Al тотығу процестері мен электролит қосылыстардың орнығуы бір уақытта жүреді. Жабындардың қалыңдауы силикат негізіндегі электролиттегі қосылыстардың тез тұндырылуына байланысты.

5) Әртүрлі мөлшердегі және типтегі кремний негізіндегі бөлшектерін электролит құрамына қосу жабындардың түзілу процесінде разрядтардың жергілікті жоғары температурасымен байланысты екендігі анықталды. Фосфат электролитіне SiO_2 нанобөлшектерін қосу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ бірге аралас муллит фазаларын ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$) қалыптастырып аталған нанобөлшектерінің жоғары химиялық белсенді қосылуын көрсетті. Алайда, фосфат электролитінде микроөлшемді SiO_2 және наноөлшемді Si_3N_4 бөлшектерін пайдаланған кезде ПЭО кезіндегі жергілікті разряд температурасы (соңғы кернеу 485 В) бөлшектердің үлкен өлшеміне немесе химиялық тұрақтылығына байланысты силикат негізіндегі фазаларын қалыптастыру үшін жеткіліксіз болды.

6) Әр түрлі қорытпалар (Al-Cu және Al-Si) бетінде түрлі құрамы мен сипаттамалары бар жабындарды алынды. Al-Cu қорытпалары бетінде қалың қорғаныш қабатын түзілетіні анықталды. ПЭО процесі Al-Si қорытпалардың бетінде жабындардың түзілу жылдамдығының төмен болуымен сипатталды. Бірдей 480 В соңғы кернеуге қол жеткізу жоғары жергілікті температураның және ПЭО өңдеу кезінде тиімді разряд энергиясына байланысты әртүрлі қорытпаларда кремний негізіндегі фазаларды қалыптастыру үшін маңызды екені анықталды.

7) Биполярлық ПЭО өңдеудегі жұмсақ ұшқын режимі жабындардың жоғары өсу жылдамдығымен қатар процестің энергия тиімділігін арттыруға әкелетіні анықталды. Энергияның жоғары үнемделуі силикаттар мен фосфаттардың концентрациясы 24 г/л тең электролитте төмендегеннен кейін тұрақты кернеуде жұмсақ ұшқын жағдайында қол жеткізіледі.

8) Жұмсақ ұшқын режиміне өту үшін силикат электролитінде (18 г/л) алынған жабындарда 50 және 100 mA/cm^2 ток тығыздығын қолданған кезде кем дегенде 400 В разряд кернеуі қажет, ал силикатты-фосфатты электролитінде (24 г/л) алынған жабындарда кем дегенде 300 В разряд кернеуі қажет екені анықталды.

9) Құрамында $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазасы басым фосфат электролитінде (18 г/л) алынған жұқа жабындар, жұмсақ ұшқын режимінде алынған құрамында силикаттар мен силикаттар-фосфаттар (18-24 г/л) бар электролитте түзілген қалың жабындармен салыстырғанда жоғары микроқаттылыққа ие екені эксперименталды түрде анықталды.

10) Силикат құрамды электролиттердің химиялық тұрақтылығы ПЭО процесіне әсер ететіні анықталды. Өңдеу санының артуымен электролиттердің

электр өткізгіштігі төмендейді, олардың химиялық және фазалық құрамы өзгереді.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу

Ғылыми-зерттеу жұмысын жүргізу қажеттілігінің негіздемесі ПЭО процесінің жоғары энергия тұтынуына және жаппай өндірісте осы әдісті қолданудың кең ауқымын шектейтін оксидтеу өнімділігінің төмендігіне байланысты. Диссертация әзірлеуге арналған негізгі ғылыми мәселе плазмалық электролиттік оксидтеу әдісімен алюминий қорытпаларының бетін өңдеудің технологиялық және ғылыми негіздерін құру.

Тақырыптың жаңалығы процестің жоғары өнімділігін қамтамасыз ету және олардың құрылымдық сипаттамаларын жақсарту мақсатында алюминий қорытпаларының бетінде қорғаныс жабындарын алудың энергияны үнемдейтін технологияларын әзірлеу болып табылады.

Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі Диссертациялық жұмыс халықаралық FUNCOAT (функционалды жабындар) Горизонт H2020-MSCA-RISE-2018 («ПЭО әдісімен жаңа көпфункционалды жабындарын әзірлеу және жобалау», 823942) жобасы шеңберінде және Беттік зерттеулер институтында (Гестахт, Германия) шетелдік ғылыми-зерттеу тағылымдамасы барысында орындалды, сондай-ақ, ҚР БҒМ «Жас Ғалым» гранттық қаржыландыру жобасының ЖРН: AP25795409 (2025-2027) «Плазмалық электролиттік оксидтеу арқылы алюминий қорытпаларының беттік модификациясын зерттеу» жетекшісі ретінде ізденушінің зерттеу жұмыстарының жалғасы болып табылады.

Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан үлесі

Докторанттың ғылыми нәтижелерді алуға жеке қатысуы - жоспарды әзірлеу және эксперименттер жүргізу, теориялық және эксперименттік зерттеулер жүргізу, сондай-ақ алынған деректерді талқылау және жалпылау болып табылады. Диссертациялық жұмыстың материалдары бойынша 4 баспа жұмысы жарияланды, оның ішінде 2 мақала Scopus және Web of Science деректер базасына кіретін халықаралық рецензияланатын ғылыми журналдарда:

1. **G. Yeshmanova**, C. Blawert, M. Serdechnova, D.C. Florian Wieland, M. Starykevich, E. Gazenbiller, D. Höche, D. Smagulov, M.L. Zheludkevich Effect of electrolyte composition on the formation of PEO coatings on AA2024 aluminium alloy, Surfaces and Interfaces 44 (2024) 103797 (Q1, 82%, IF 6.2), <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103797>.

2. **G. Yeshmanova**, C. Blawert, M. Serdechnova, M. Starykevich, T. Wu, U. Kakimov, V. Kasneryk, T. Shulha, D. Smagulov, M.L. Zheludkevich Influence of different Si sources on plasma electrolytic oxidation coating formation, morphology and composition, Journal of Alloys and Compounds 1036 (2025) 181845 (Q1) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181845>.

ҚР ҒЖБМССҚК ұсынған басылымдарда 1 мақала:

1. **Ешманова Г.**, Смагулов Д., Блаверт К. Технология плазменного электролитного оксидирования для получения защитных покрытий

алюминиевых сплавов, Комплексное Использование Минерального Сырья 2021 2(317) 78-93. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.21>.

Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияларда:

1. **Ешманова Г.**, Смагулов Д., Получение защитных покрытий на поверхности алюминиевых сплавов методом плазменного электролитического оксидирования, Материалы II Международной конференции памяти академика Э.Г. Боос (ICHERMS – 2024), 15-16 февраля 2024, Satbayev University, Алматы.