

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Монахова Евгения Петровна

ВЛИЯНИЕ СТАДИЙНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ПРИ
ПЛАЗМЕННО – ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СПЛАВОВ МЛ5 И МА2
НА ИХ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
А.Г. Ракоч

Москва 2020

Введение.....	5
Часть 1 Краткий обзор литературных данных	15
Глава 1 Коррозионное поведение магния и литейного и деформируемого сплавов МЛ5 и МА2	15
1.1 Коррозия магния и сплавов МЛ5 и МА2	15
1.2 Различие в коррозионном поведении сплавов МЛ5 и МА2 в 0,1 М растворе хлорида натрия	16
Глава 2 Плазменно-электролитическая обработка магниевых сплавов	20
2.1 Особенности протекания процессов плазменно-электролитической обработки сплавов на основе магния.....	20
2.2 Стадийность формирования покрытий при плазменно-электролитической обработке сплавов на основе магния	27
2.3. Основные технологические режимы, разработанные для плазменно-электролитической обработки сплавов на основе магния	31
Часть 2 Методики, применяемые в данной работе исследований	33
Глава 3 Описание образцов, установок, электрических режимов и составов электролитов	33
3.1 Характеристики образцов из литейного и деформируемого магниевых сплавов	33
3.2 Используемые установки для проведения плазменно-электролитической обработки магниевых сплавов	34
3.3 Электрические режимы и составы электролитов, используемые при проведении плазменно-электролитической обработки магниевых сплавов.....	35
Глава 4 Методы определения строений, составов и свойств покрытий и их толщины, сформированных на сплавах на основе магния	38
4.1 Определение шероховатости и толщин покрытий	38
4.2 Изготовление шлифов.....	39
4.3 Изучение микроструктур и элементных составов покрытий с помощью сканирующей электронной микроскопии.....	40
4.4 Изучение составов покрытий с помощью рентгенофазового анализа	41
4.5 Определение напряжений пробоя покрытий, имеющих сквозные поры	41
4.6 Изучение электрохимических и коррозионных характеристик систем «сплав-покрытие»	42

4.7 Определение адгезий внешнего и внутреннего слоев и внутреннего слоя к металлической основе.....	44
Часть 3 Экспериментальные результаты и их обсуждение	45
Глава 5 Плазменно-электролитическая обработка сплавов МЛ5 и МА2 в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите	45
5.1 Зависимости роста толщины покрытий и амплитудных анодных напряжений от длительности проведения процессов ПЭО на МЛ5 и МА2	45
5.2 Составы, микроструктура покрытий после ПЭО МЛ5 и МА2.....	46
5.3 Эволюция видимых микроразрядов при плазменно-электролитической обработке сплавов МА2 и МЛ5	49
5.4 Доказательство стадийности образования покрытий при плазменно-электролитической обработке сплавов МА2 и МЛ5 в щелочно-фосфатно-алюминатном водном растворе.....	50
Глава 6 Стадийность формирования декоративных черных защитных покрытий при введении в электролит гексацианоферрата калия (II) при плазменно-электролитической обработке сплава Д16	63
6.1 Влияние гексацианоферрата калия (II), введенного в щелочной водный раствор, содержащий гексаметафосфат натрия и техническое жидкое стекло, на кинетику и механизм формирования покрытий на алюминированном сплаве Д16	63
6.2 Фазовый и элементный составы черного покрытия.....	67
Глава 7 Поэтапная плазменно-электролитическая обработка сплавов МЛ5 и МА2 с использованием различных электролитов.....	73
7.1 Обоснование выбора электролитов для поэтапной обработки сплавов МЛ5 и МА2.....	73
7.2 Механизм образования слоя покрытия, прилегающего к металлической основе, при смене электролита на водный раствор, содержащий высокую концентрацию технического жидкого стекла	74
7.3 Антикоррозионные способности покрытий после плазменно-электролитической обработки МЛ5 и МА2 в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите и поэтапной их обработки в различных электролитах	77
7.4 Электрохимические испытания сплавов МЛ5 и МА2 без покрытий, после их плазменно-электролитической обработки в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите и поэтапной обработки в различных электролитах	79
Глава 8 Получение покрытий с повышенной антикоррозионной способностью в силикатно-фторидном электролите.....	83

8.1 Теоретическое и экспериментальное обоснование введения фторида аммония в водный раствор, содержащий высокую концентрацию технического жидкого стекла	83
8.2 Строение, состав покрытий и механизм их образования при плазменно-электролитической обработке сплавов МЛ5 и МА2 в электролите: 150 г/л ТЖС, 1 г/л NH_4F	86
8.3 Антикоррозионные свойства покрытий, сформированных после плазменно-электролитической обработки МЛ5 и МА2 в электролите 150 г/л ТЖС, 1 г/л NH_4F	944
8.4 Электрохимические испытания, подтверждающие корректность коррозионных исследований	95
Глава 9 Эффективность использования акрилового полимера для увеличения антикоррозионной способности покрытий, полученных на магниевых сплавах после их плазменно-электролитической обработки	98
9.1 Обоснование необходимости устранения интенсивной локальной коррозии магниевых сплавов после их ПЭО	98
9.2 Увеличение антикоррозионных свойств покрытий, сформированных на сплавах МЛ5 и МА2 после их ПЭО в электролите (г/л): 150 ТЖС, 1 NH_4F с помощью акрилового полимера	99
Выводы	103
Список использованных литературных источников	104

Введение

Актуальность темы исследования

Вследствие высокой пластичности, способности поглощать вибрационные колебания и энергию удара, возможность обработки резанием, а самое главное, большой удельной прочности и малой плотности, магниевые сплавы начинают широко применяться для изготовления конструкций и деталей в судостроении, авиа- и ракетостроении, а также при изготовлении товаров народного потребления, в частности, корпусов компьютеров и мобильных телефонов [1-4]. Вместе с тем, вследствие недостаточной стойкости пассивной пленки, особенно в средах, содержащих хлор-ионы, высокой термодинамической активности, магниевые сплавы имеют низкую коррозионную стойкость в различных средах [2,5,6]. В связи с этим, на их поверхности необходимо получать антикоррозионные покрытия.

Получаемые различными способами анодирования оксидные покрытия на магниевых сплавах являются высокопористыми. Их применяют только в качестве подслоя для финишных покрытий, в частности, лакокрасочных и эмалевых, следовательно процессы анодирования стоит отнести к промежуточным, так как они не обеспечивают достаточной защиты от коррозии как литейных, так и деформируемых магниевых сплавов [2].

Плазменно-электролитическая обработка (ПЭО) магниевых сплавов является наиболее разрабатываемым методом их защиты от коррозии [2]. Ряд исследователей метод плазменно-электролитической обработки называют микродуговым оксидированием, другие исследователи – анодно-искровым оксидированием или плазменно-электролитическим оксидированием. Вместе с тем рост покрытий происходит как по механизму окисления металлической основы, так и по механизму электролиза и/или электрофореза. По последнему механизму формирование покрытия происходит из соединений, образующихся из солей, введенных в состав электролита. Несомненно, корректно называть данный метод плазменно-электролитической обработкой, а не плазменно-электролитическим оксидированием. Именно электролиз позволил получать декоративные с

различным цветом покрытия на алюминиевых [7-21] и титановых [21,22-29] сплавах, а также на титановом сплаве ВТ6 износостойкие покрытия. Цвет покрытий, как правило, будет зависеть от легирующих компонентов сплавов [16,17], а на титановых сплавах невозможно получить покрытия, содержащие корунд.

Впервые (1956 - 1966 гг.) были получены этим методом сложные оксидные покрытия на алюминиевых и магниевых сплавах, состоящие из прошедших окисление металлической основы и плазменно-электролитическую обработку компонентов электролита [30-36]. Таким образом, название метода – плазменно-электролитическая обработка, является корректным.

При протекании процессов ПЭО легких конструкционных сплавов происходит образование короткоживущих анодных плазменных микроразрядов, которые как бы перемещаются по поверхности образца или изделия, погруженного в электролит. Мощность, реализующаяся в плазменных анодных микроразрядах, является функцией от длительности протекания процессов ПЭО, формы тока и составов сплавов и электролитов [7,8,21,37-44].

Этот метод (ПЭО) нашел широкое применение для модификации поверхности изделий из титановых и алюминиевых сплавов в заданном направлении [2,37,44-47].

Значительно более 3000 °С составляет температура в ядре плазменных анодных микроразрядов при ПЭО легких конструкционных сплавов, находящихся в щелочных электролитах [48-50]. Последнее обеспечивает существенные преимущества этого метода по сравнению с другими способами, предназначенными для модификации поверхности изделий из сплавов на основе алюминия, титана и магния. Основные преимущества метода ПЭО: 1) отсутствие необходимости тщательной обработки поверхности сплавов перед ее модификацией, что позволяет существенно сократить площади производственных участков; 2) создание многофункциональных покрытий с заданными свойствами: декоративные, антикоррозионные, износостойкие, с высокими адгезией к

металлической основе и напряжением пробоя, а также со специальными на изделиях из магниевых, алюминиевых и титановых сплавов [21,43,44,47,51-54].

Практически на всех литейных и деформированных сплавах магния получали покрытия различными способами ПЭО [2,55,56]. В [53] установлено, что ПЭО магниевых сплавов, в том числе МА2 и МЛ5, протекает стадийно. Первоначально протекает процесс анодирования и электролиз без образования плазменных микроразрядов, а затем реализуется процесс ПЭО, при протекании которого функционируют плазменные анодные микроразряды на поверхности образцов, погруженных в электролит. В начале проведения процессов ПЭО происходит образование только внешнего пористого слоя, а с увеличением длительности их протекания образуются двух- или трехслойные покрытия. Внутренние и внешние слои покрытий формируются по различным механизмам. При увеличении длительности протекания процессов ПЭО магниевых сплавов изменяются места зажигания анодных микроразрядов и интенсивность их видимого горения на поверхности рабочих электродов [48,57].

Исследователи [58-61] также экспериментально доказали многостадийность формирования покрытий на магниевых сплавах при проведении процессов ПЭО.

Однако полученные ими [58-61] покрытия способами ПЭО как на литейных, так и деформируемых магниевых сплавах имеют низкую антикоррозионную способность. Предпринятые многочисленные попытки повысить их антикоррозионные свойства, используя различные электролиты, изменяя электрические режимы, вводя в щелочные водные растворы различные нано- и микрочастицы, не имели существенного успеха. Влияние типа частиц и их концентрации на характеристики ПЭО покрытий магниевого сплава было изучено в [62-71]. Исследователи [62-71] при проведении процессов ПЭО вводили различные оксиды и карбид кремния в щелочные водные растворы (ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , и TiO_2 , SiO_2 , SiC).

В многочисленных работах по изучению механизмов протекания ПЭО как литейных, так и деформируемых магниевых сплавов, не обращали внимания на то, что происходит нагрев покрытий и электролитов, особенно находящихся в порах

при функционировании анодных плазменных микрозарядов [57], что, несомненно, должно приводить к образованию продольных пор, расположенных между металлической основой и покрытием. Растворение магниевых сплавов происходит через их предварительное анодирование и последующее растворение MgO.

Процесс ПЭО вновь может реализоваться в продольных порах, первоначально расположенных на металлической основе. Это должно оказывать значительное влияние на кинетику роста толщины покрытия, их пористость и свойства.

Для получения покрытий с высокой антикоррозионной способностью, несомненно, необходимо глубокое понимание всех особенностей образования покрытий на магниевых сплавах при их ПЭО.

Поэтому **цель работы** заключалась в установлении механизмов роста покрытий при различных длительностях протекания процессов ПЭО магниевых сплавов МЛ5 и МА2 в щелочно – фосфатном – алюминатном электролите, которые будут являться «инструментом» для создания технологических режимов получения покрытий с высокой антикоррозионной способностью на поверхности этих сплавов.

Достижение поставленной цели было достигнуто после решения следующих **задач**:

1) установление механизмов формирования покрытий на литейном и деформируемом магниевых сплавах МЛ5, МА2, в разных временных интервалах проведения их плазменно-электролитической обработки в щелочном водном растворе с добавлением гексаметафосфата и алюмината натрия;

2) выявление различий в строении, антикоррозионной способности покрытий, полученных на сплавах МА2 и МЛ5;

3) определение возможности получения более плотных внутренних слоев покрытий и, как следствие, увеличение их антикоррозионной способности за счет перехода от протекания процессов с горением крупных интенсивных

микроразрядов на рабочих электродах к их протеканию с мелкими микроразрядами, которые функционируют под внешними слоями покрытий;

4) установление возможности интенсификации электролиза полианионов типа $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$, приводящей к значительному закрытию пор диоксидом кремния, и, как следствие, возрастанию антикоррозионных свойств покрытий;

5) оценка степени увеличения антикоррозионной способности ПЭО покрытий за счет нанесения на них акрилового полимера.

Для решения поставленных задач проводили следующие работы:

1) исследовали кинетику роста толщины покрытий при ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в щелочно – фосфатно – алюминатном и силикатно – фторидном электролитах;

2) фиксировали изменения интенсивности горения плазменных микроразрядов с ростом толщины покрытия при проведении ПЭО магниевых сплавов;

3) изучали строение, фазовый и элементный составы покрытий;

4) исследовали антикоррозионную способность покрытий в средах, содержащих хлор-ионы;

5) устанавливали влияние анодных пленок, формирующихся при ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в щелочно – фосфатно – алюминатном электролите, на растворение металлической основы и механизм влияния образующихся пор под внешним слоем покрытий на их строение и антикоррозионную способность;

6) снимали анодные поляризационные кривые в 3% растворе хлорида натрия при погружении в него магниевых сплавов без и с покрытиями различных толщин;

7) выявляли технологические режимы формирования покрытий с повышенным антикоррозионным свойством после ПЭО сплавов МА2 и МЛ5;

8) устанавливали влияние акрилового полимера, нанесенного на покрытия, сформированные методом ПЭО, на увеличение коррозионной стойкости сплавов МЛ5 и МА2.

Научная новизна работы

1. Установлено, что при ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в щелочном водном растворе, содержащем гексаметафосфат и алюминат натрия, механизм роста как внешних, так и внутренних слоев покрытий протекает в основном вследствие окисления металлической основы. Однако при их образовании на сплавах МЛ5 и МА2 реализуются микроразряды со значительно отличающейся энергией, что приводит к различному строению покрытий на этих сплавах и их антикоррозионной способности.

2. Доказано, что после реализации анодных плазменных микроразрядов в образующихся практически сферических пустотах и в поперечных порах покрытий при ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в щелочном водном растворе, содержащем гексаметафосфат и алюминат натрия, происходит образование внешних пористых слоев. Поэтапно формируется внутренний слой покрытия: а) образование пористой анодной пленки на магниевых сплавах; б) первоначальное образование парогазовой фазы в анодной пленке с последующими ее микро- и нанопробоями, что является основной причиной образования в покрытии внутреннего слоя; в) образование оксида магния и алюмината магния в продольных порах, располагающихся между внешним и внутренним слоями вследствие реализации микропробоев в этих порах. Образующиеся оксиды увеличивают толщины внутренних слоев. При этом в меньшей степени закрываются сквозные поры в покрытиях, сформированных на сплаве МА2, чем на сплаве МЛ5.

3. Установлено, что образование на магниевых сплавах покрытий в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите при их ПЭО протекает вследствие реализации трех видов микроразрядов, функционирующих в поперечных сквозных порах покрытий, сферических пустотах и в поперечных порах их внутренних слоев. Однако при ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в каждом виде микроразрядов выделяется различная энергия. При ПЭО сплава МА2 большая энергия выделяется в узких или в местах перегиба извилистых поперечных пор, впоследствии в сферических пустотах. По этой причине на сплаве МА2 формируются более пористые покрытия, чем на сплаве МЛ5.

4. Показано, что увеличивающаяся доля роста толщины покрытий вследствие интенсификации процесса электролиза полианионов типа $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ за счет увеличения их концентрации практически полностью исключает образование крупных пор, разделяющих внешние и внутренние их слои. Следствием этого является отсутствие мощных микроразрядов, приводящих к существенному снижению сплошности покрытий.

5. Выявлено, что по виду внешней поверхности ряда покрытий согласно ГОСТ 9.913-90 они обладают высокой антикоррозионной способностью. Однако локальная коррозия сплавов под покрытием протекает. Последнее подтвердило образование видимых питтингов на поверхности покрытий после длительных (более 24 ч.) выдержек сплавов с покрытиями в 3% растворе NaCl и исследования их электрохимического поведения в этом водном растворе.

Практическая значимость работы

Установлены эффективные технологические режимы ПЭО получения покрытий на сплавах МЛ5, МА2, обладающие повышенной (I) и высокой (II) антикоррозионной способностями. Технологический режим I: электролит – водный раствор, содержащий 150 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{ SiO}_2 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$, 1 г/л NH_4F ; заданная плотность переменного тока 4 А/дм²; продолжительность процессов 11 – 12; 25 – 26 мин. при ПЭО МЛ5 и МА2 соответственно. Данный технологический режим рационально использовать для защиты от коррозии конструкций и изделий из магниевых сплавов, находящихся в водных средах, практически не содержащих хлоридов. В частности, были получены покрытия по этому режиму на крупногабаритных (250×420×3 мм) крышках из магниевого сплава МА14, которые показали высокую антикоррозионную способность при условиях испытания на предприятии АО НПП «Радар ммс» (г. Санкт - Петербург): температура 65 °С; влажность 98 %, дистиллированная вода, длительность выдержки при этих условиях 240 ч. Технологический режим II: проведение ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 по I режиму с последующим нанесением на покрытия акрилового полимера. Такие покрытия имеют высокую антикоррозионную способность в водных средах, содержащих хлориды. Результаты данной работы используются при выполнении

гранта РФФИ (проект № 18-53-76008) в рамках проекта ACTICOAT (Era.Net RUS Plus Call 2017, проект 477). Кроме того, результаты данной работы будут востребованы в учебном процессе при чтении лекций, в частности, в курсе «Создание материалов нового поколения вследствие модификации поверхности легких конструкционных сплавов» для магистрантов.

Методология и методы исследования

Только при глубоком понимании механизмов и кинетических особенностей формирования покрытий на литейном и деформируемом магниевых сплавах можно разработать способы плазменно-электролитической обработки, в значительной степени увеличивающих их коррозионную стойкость. В связи с этим были исследованы процессы ПЭО литейного сплава МЛ5 и деформируемого сплава МА2. Полученные ПЭО покрытия на сплавах МЛ5 и МА2 в значительной степени отличаются по составу, структуре и антикоррозионной способности в водных растворах, содержащих хлор-ионы. Первоначально процессы ПЭО проводили, когда рост толщины покрытий происходил в основном по механизму окисления этих сплавов. Эти механизмы были выявлены при проведении ПЭО в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите литейного и деформируемого магниевых сплавов. Однако покрытия, получаемые на магниевых сплавах по механизму окисления, имели высокую пористость и, как следствие, не высокую антикоррозионную способность. Проведенные эксперименты указали на необходимость получения покрытий с высокой долей их роста по механизму электролиза. С этой целью процессы ПЭО стали проводить при высокой концентрации технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$). При этом образующийся диоксид кремния закрывал сквозные поры. Для выполнения работы исследовали кинетику роста толщин покрытий и амплитудные анодные напряжения, морфологию поперечных шлифов покрытий после различных стадий проведения процессов ПЭО, фазовые и элементные составы, используя рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы соответственно, антикоррозионные способности покрытий, которые подтверждали исследованиями электрохимических характеристик систем «сплав – покрытия - электролит».

Основные положения, выносимые на защиту

1. При ПЭО магниевых сплавов МЛ5 и МА2 формирование трехслойных покрытий протекает стадийно с первоначальным образованием на их поверхности пористых анодных слоев, а затем внешних и внутренних слоев покрытий соответственно.
2. Образование внутренних и внешних слоев покрытий при ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите протекает по различным механизмам.
3. Основными причинами образования значительно более плотных покрытий и, как следствие, более высокой их антикоррозионной способности, получаемых способами ПЭО на сплаве МЛ5, чем на сплаве МА2, является большое содержание крупных интерметаллидов в литейном сплаве.
4. Для уменьшения пористости, а следовательно увеличения антикоррозионной способности покрытий, получаемых на сплавах МА2 и МЛ5 методом ПЭО, и уменьшения энергозатрат необходимо, чтобы доля их роста по механизму электролиза была больше доли их роста по механизму окисления магниевых сплавов.
5. Акриловый полимер, нанесенный на поверхность ПЭО покрытий на магниевых сплавах МЛ5 и МА2, полученных в оптимальном по составу электролите, значительно увеличивает их антикоррозионную способность.

Степень достоверности и апробация результатов

Высокая степень достоверности результатов данной работы обусловлена использованием комплекса методов исследования и современного аналитического оборудования, многократной воспроизводимостью экспериментальных данных и сопоставимостью с данными ряда других опубликованных научных работ по механизму плазменно-электролитической обработки магниевых сплавов, например, стадийностью роста покрытий, когда процесс ПЭО в основном протекает вследствие окисления металлической основы, что приводит к образованию в них крупных пор на границе внешнего и внутреннего слоев.

Материалы диссертации были изложены на III Международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» Москва, 18-20 апреля 2016 г.; 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces. Kostroma, Russia, May 16–20, 2016; XXI Международной научно-практической конференции EUROPEAN RESEARCH, Пенза, 7 июня 2019 г.

Публикации. По результатам диссертации: 1 статья опубликована в журнале из перечня ВАК; 2 статьи - в журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science; 4 тезиса докладов опубликованы после выступления на международных конференциях; получен патент.

Объем и структура диссертации. Диссертация включает в себя введение, 3 части, 9 глав, выводы, список использованных источников из 128 наименований. Диссертация изложена на 117 страницах, содержит 14 таблиц и 48 рисунков.

Личный вклад автора. Провел основную часть экспериментов после критического анализа опубликованных данных по кинетике и механизму плазменно-электролитической обработки магниевых сплавов, разработал модельные представления о росте толщины покрытий при плазменно-электролитической обработке сплавов Д16, МЛ5 и МА2, также создал технологический режим, позволяющий на порядки увеличить коррозионную стойкость магниевых сплавов МЛ5 и МА2, принимал активное участие в написании статей, тезисов и патента.

Часть 1 Краткий обзор литературных данных

Глава 1 Коррозионное поведение магния и литейного и деформируемого сплавов МЛ5 и МА2

1.1 Коррозия магния и сплавов МЛ5 и МА2

Mg - наиболее коррозионноактивный, но наиболее легкий (плотность $1,74 \text{ г/см}^3$) из применяемых в промышленности конструкционных металлов. Особенно необходима защита от коррозии тонкостенным листовым материалам, изготовленным из магниевых сплавов.

Низкая коррозионная стойкость магния в нейтральных и кислотных растворах (исключение фтористая кислота [6]) обусловлена его высокой термодинамической активностью, непассивируемостью в кислых, а в нейтральных средах при наличии хлор-ионов в водных растворах.

На высокую термодинамическую активность магния указывает очень отрицательный стандартный его потенциал: - 2,37 В. Стационарный потенциал магния в 3% водном растворе NaCl составляет -1,45 В [6]. Столь отрицательный стационарный потенциал указывает на то, что коррозионная стойкость магния в пассивном состоянии меньше, чем у алюминия (99,99%), стационарный потенциал которого в 3% водном растворе NaCl составляет -0,75 В [72,73]. Вместе с тем авторы [2] указывают, что потенциал питтингообразования достигается только при анодной поляризации чистого магния, находящегося в этом электролите.

Магний и его сплавы стойки в щелочах. При значениях pH больше 10,5 образуется брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$. При этом влияние примесей и включений в магнии в щелочной среде маскируется за счет пленкообразования. Однако магний имеет высокую скорость коррозии в водных растворах, содержащих хлорид натрия, особенно при повышенных температурах. В частности при 35°C в 4% водном растворе NaCl скорость коррозии этого металла достигает $30 \text{ мг/дм}^2 \cdot \text{сут.}$ [2].

Однако при добавлении в этот раствор 48% NaOH скорость коррозии значительно уменьшается (1- 2 мг/дм² сут).

При растворении в щелочном (pH = 11) 1 N NaCl по скорости коррозии, выделению водорода магниевые сплавы, содержащие алюминий, располагаются в следующем порядке: AZ51 < AZ21 < AZ91. На сплавах AZ80 и AZ31 образуются большие осадки продуктов коррозии (200 и 400 мкм соответственно), состоящие из Mg(OH)₂ и интерметаллида MnAl₂ [2].

Протекание коррозии магния и сплавов на его основе с кислородной деполяризацией соизмеримо с ее протеканием с водородной деполяризацией в растворах хлористых солей вследствие того, что эти металлические материалы имеют очень отрицательный потенциал коррозии [74].

Скорость коррозии чистого магния с повышением температуры электролита растет значительно меньше, чем его сплавов. Это обусловлено наличием в них загрязнений, в первую очередь Cu, Ni, Fe. Состав сплава, его термическая обработка вносят существенные изменения в отношении влияния температуры [74].

1.2 Различие в коррозионном поведении сплавов МЛ5 и МА2 в 0,1 М растворе хлорида натрия

Различие в микроструктурах сплавов МА2 и МЛ5 [75-78] определяет и различие их коррозионного поведения в 0,1 М растворе NaCl. Микроструктура сплава МА2 (Рисунок 1а) - равноосные зерна α-Mg и небольшая по размерам фаза Al₈Mn₅. Микроструктура сплава МЛ5 (Рисунок 1б) - матрица из α-Mg и β-фаза (Mg₁₇Al₁₂).

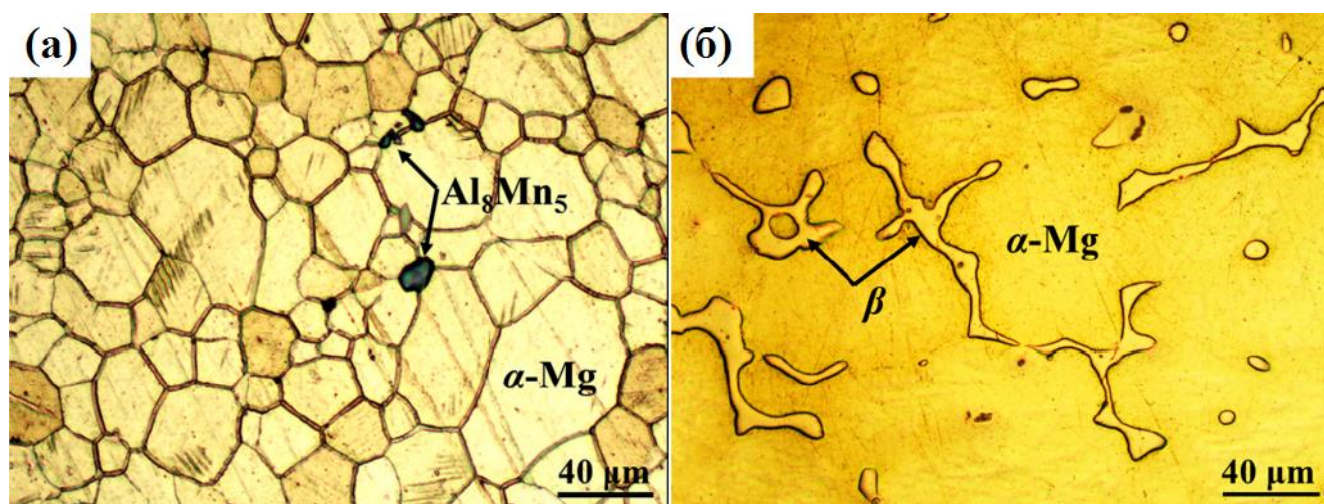


Рисунок 1 – Микрофотографии сплавов МА2 (а) и МЛ5 (б)

Виды начальной поверхностной коррозии этих магниевых сплавов приведены на рисунке 2.

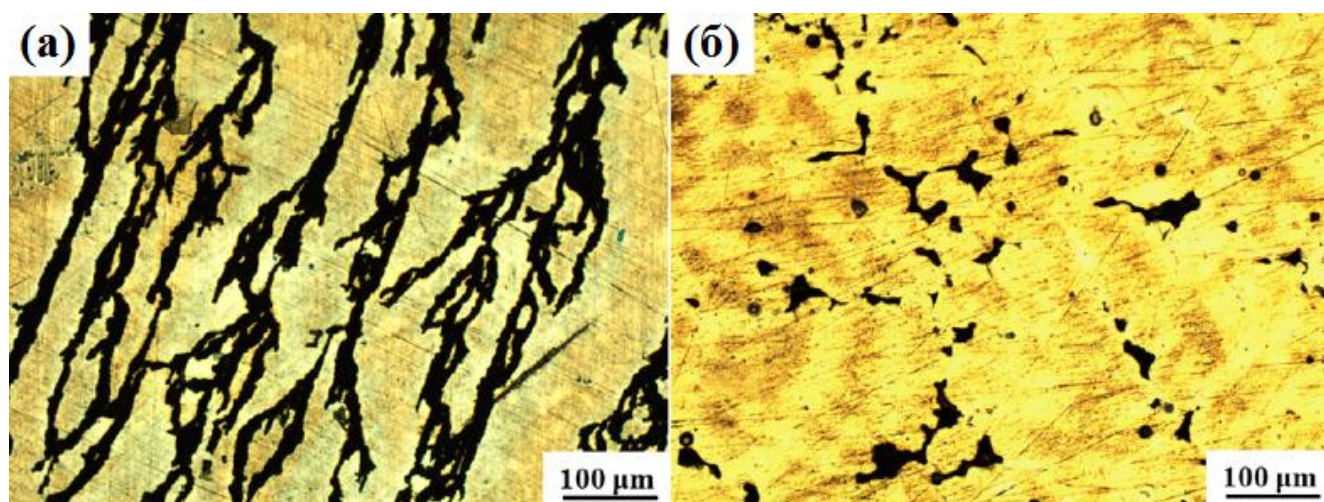


Рисунок 2 – Морфология поверхностной коррозии сплавов МА2 (а) и МЛ5 (б) после 20-минутной выдержки в 0,1 М раствор NaCl

Вид коррозии сплава МА2 значительно отличается от вида коррозии сплава МЛ5. Для сплава МА2 характерна нитевидная коррозия, а для сплава МЛ5 - микрогальваническая коррозия [75].

На рисунке 3 представлены фотографии и микрофотографии поперечных сечений и морфологий поверхностей магниевых сплавов МЛ5 и МА2 после их выдержки в течение 48 ч. в 0,1 М водном растворе NaCl. Из данных, приведенных

на рисунке 3, следует, что продукты коррозии покрывают всю поверхность образца из сплава МА2 (Рисунок 3а-3в). Глубина коррозии - от 50 до 95 мкм [75].

На сплаве МЛ5 коррозия протекала локально, распространяясь глубоко внутрь сплава (Рисунок 3г-3е). Она превышала 250 мкм [75].

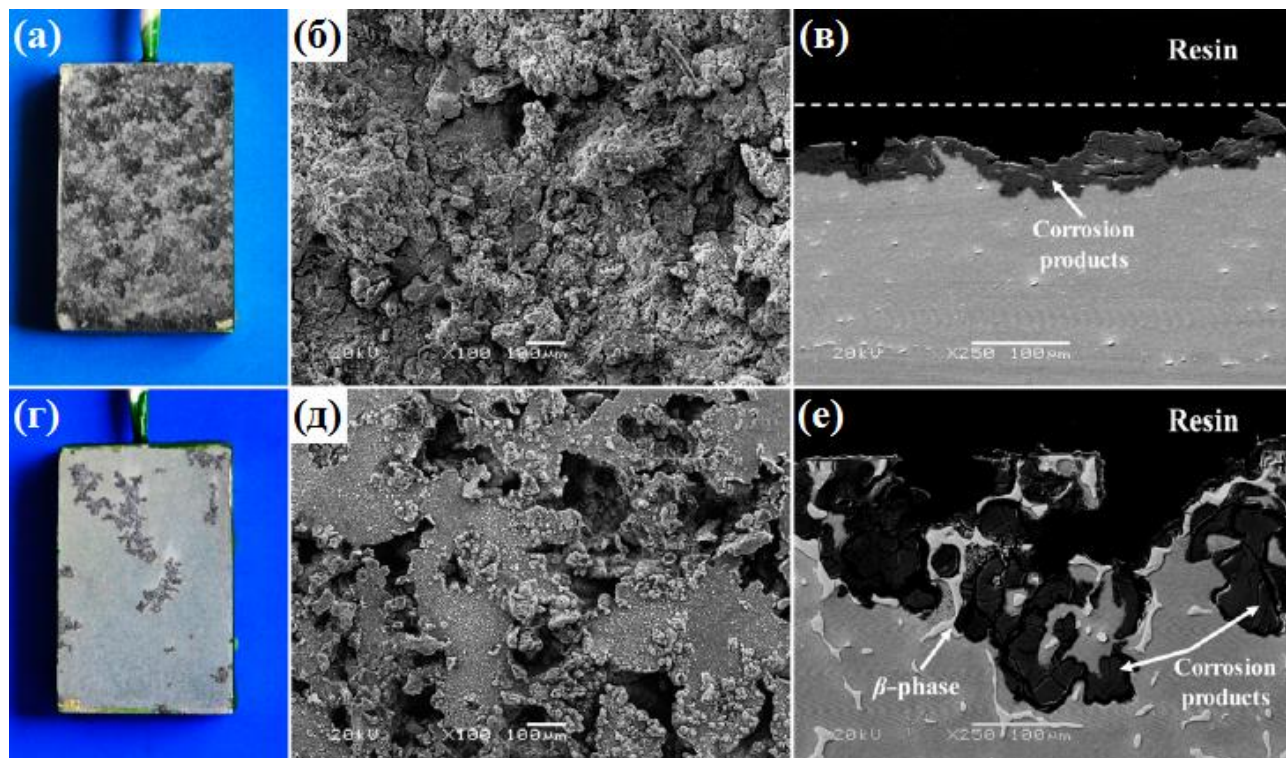


Рисунок 3 – Фотографии образцов из сплавов МА2 (а) и МЛ5 (г), микрофотографии поверхности магниевых сплавов МА2 (б) и МЛ5 (д) и соответственно их поперечных сечений (в; е) после выдержки в течение 48 ч. в 0,1 М растворе NaCl [75]

Брусит, как и следовало ожидать [6,75], основной вторичный продукт коррозии сплавов на основе магния.

Сплав МЛ5 имеет лучшую коррозионную стойкость, чем сплав МА2 [75]. Однако наиболее опасно глубинное локальное поражение металлических материалов [6].

Нитевидная коррозия, вызванная активной коррозионной ячейкой [79], быстро развивалась в виде нитей и в конце концов превратилась в плотную сетку неразличимых нитей [80].

По мнению авторов, [76,81-84], различие в коррозионном поведении магниевых сплавов определяет и различную их коррозионную стойкость после ПЭО.

Глава 2 Плазменно-электролитическая обработка магниевых сплавов

2.1 Особенности протекания процессов плазменно-электролитической обработки сплавов на основе магния

У. Нейл и Л. Грасс [30-36] первыми получили покрытия на магниевых и алюминиевых сплавах методом плазменно-электролитической обработки (ПЭО).

Плазменно-электролитическая обработка магниевых сплавов стала самостоятельной промышленной технологией получения покрытий при непрерывных плазменных анодных микропробоях [2].

В [85] установлено, что после проведения процессов плазменно-электролитической обработки магниевых сплавов в щелочных алюминатных электролитах при использовании постоянного тока, образуется покрытие, в котором содержится очень высокая концентрация алюмината магния (MgAl_2O_4). При протекании ПЭО сплавов магния с алюминием, а также интерметаллида $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, в щелочном растворе, в том числе содержащем алюминат натрия, в гальваностатическом режиме до достижения напряжения микропробоев (стадия анодирования) зависимость роста анодного напряжения от времени имеет линейный закон. На начальном временном участке протекает процесс анодирования. Только после достижения напряжения микропробоев, отчетливо видимых на рабочем электроде, скорость роста напряжения резко уменьшается (Рисунок 4) [86].

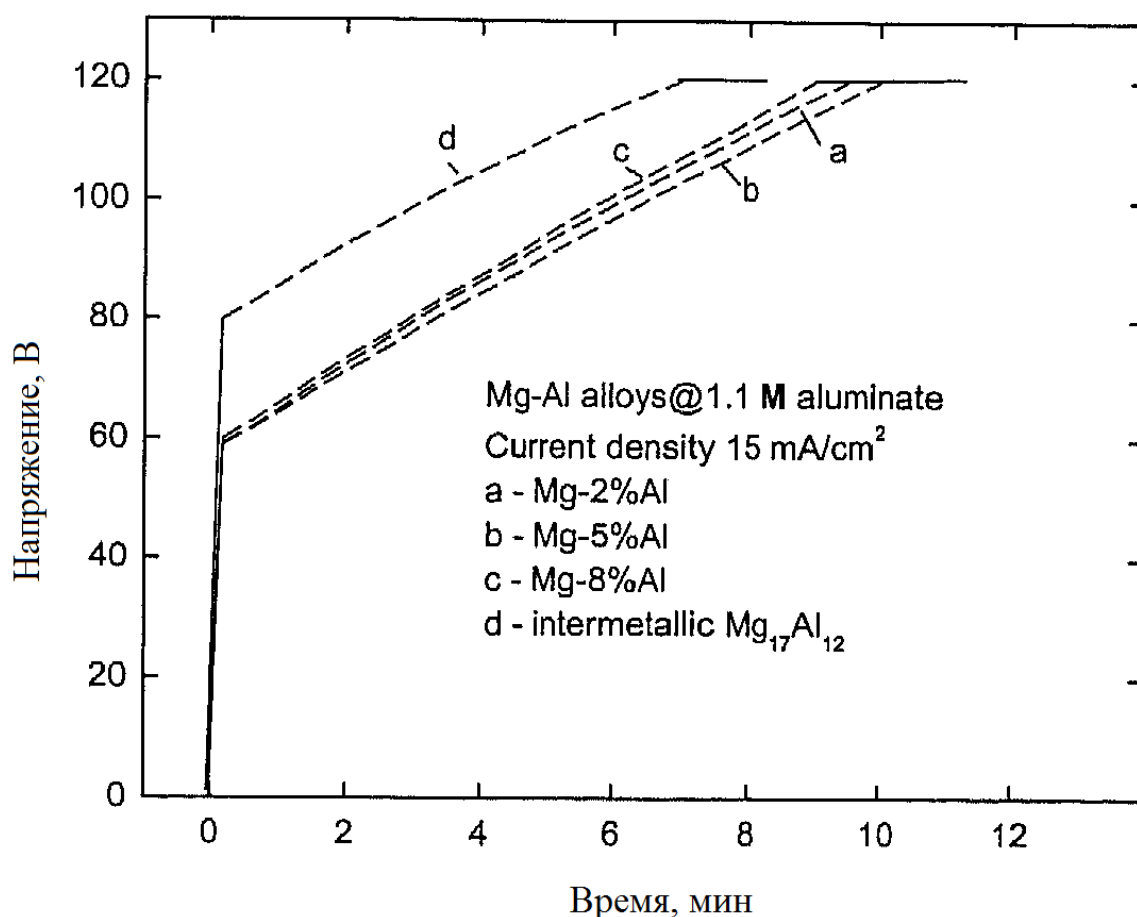


Рисунок 4 – Кинетические кривые изменения напряжения при анодировании магниевых сплавов, легированных алюминием, и интерметаллида.

Пунктирная линия - область интенсивных осцилляций напряжений [86]

В [87] при плазменно-электролитической обработке сплава МЛ5 в щелочно-фосфатном растворе также было исследовано изменение амплитудного анодного напряжения. Быстрый переход (начальный период несколько секунд) в анодно-катодном режиме при заданной плотности тока 4 А/дм² происходил от промышленного к асимметричному напряжению, т.е. уже на стадии анодирования. Только через 3,5-4 мин. на рабочем электроде зажигались мелкие с большой поверхностной плотностью анодные микроразряды (Рисунок 5).

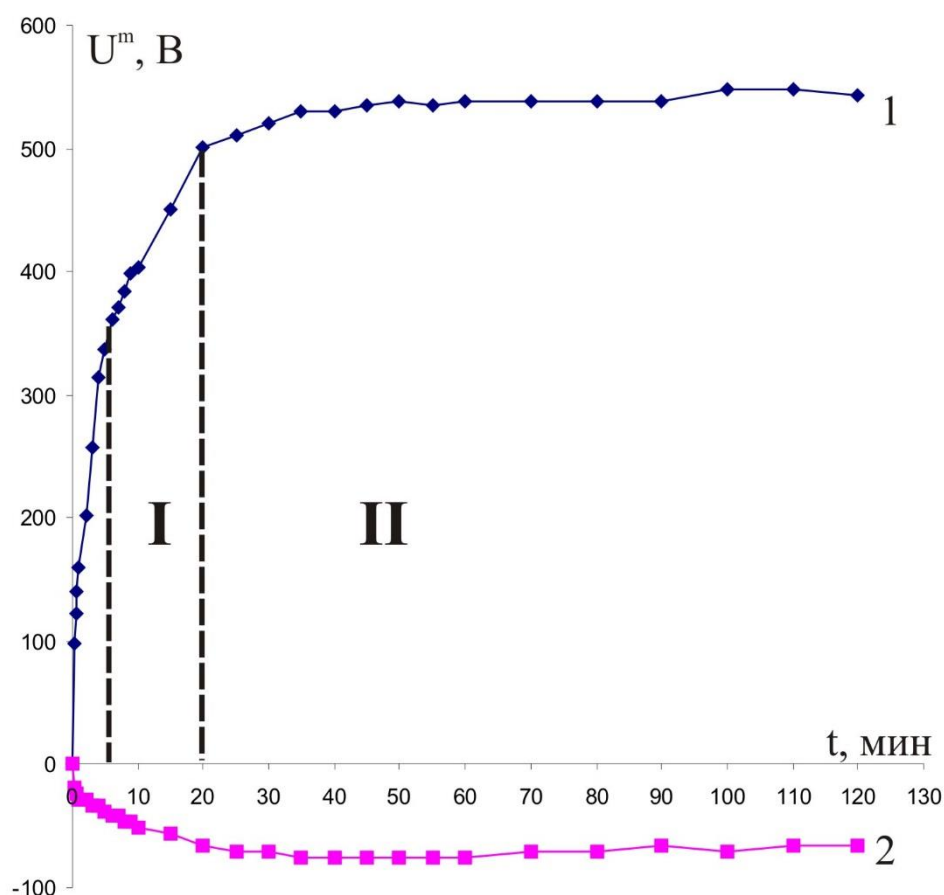


Рисунок 5 – Кинетика роста амплитудных анодного (1) и катодного (2) напряжений при ПЭО сплава МЛ5 в щелочно-фосфатном электролите (2 г/л NaOH, 4 г/л Na₆P₆O₁₈); I – стадия анодирования при наличии только мелких микроразрядов, II – стадия собственно ПЭО - анодирование при наличии и крупных мощных микроразрядов на рабочем электроде [87]

После временного интервала, длительность которого более 20 минут, происходит переход от горения мелких микроразрядов к интенсивно горящим анодным крупным плазменным микроразрядам на рабочем электроде (Рисунок 6).

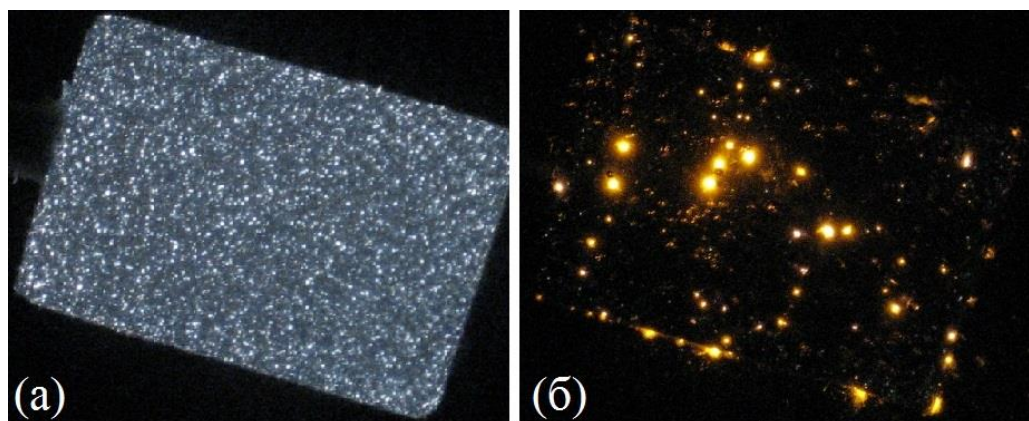


Рисунок 6 – Фотографии анодных плазменных микрозарядов, показывающие их переход от горения тусклых мелких к крупным интенсивным с одновременным уменьшением их поверхностной плотности; выдержка – 20 мс [87]

При появлении крупных интенсивно горящих плазменных микрозарядов значительно увеличиваются фото-ЭДС (Рисунок 7а) и амплитуды осцилляций на кривой мгновенных значений при анодной поляризации рабочего электрода (Рисунок 7б) [87].

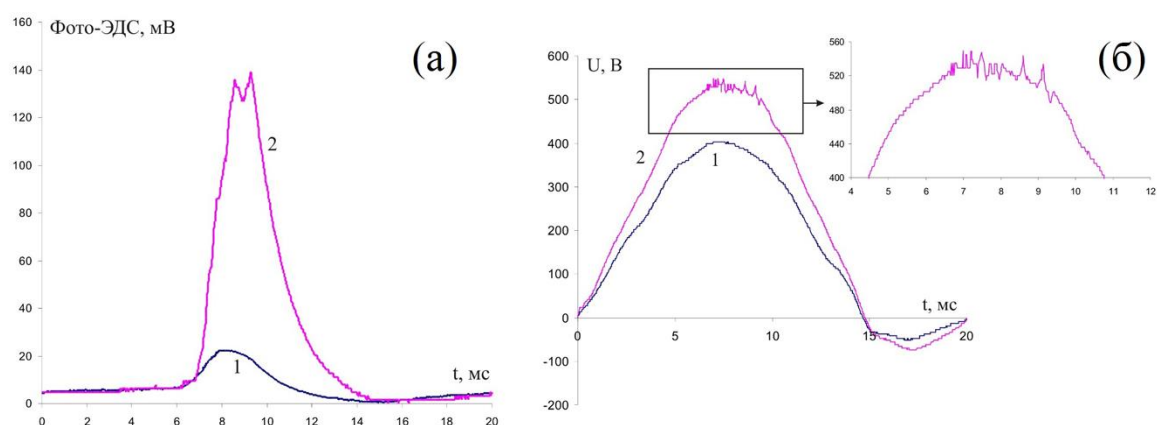


Рисунок 7 – Фото-ЭДС (а) и осцилляции на мгновенных значениях напряжения (б) при функционировании тусклых (1) и мощных (2) микрозарядов при плазменно-электролитической обработке сплава МЛ5 в щелочно-фосфатном электролите (2 г/л NaOH, 4 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) [87]

Как при горении мелких, так и крупных мощных микроразрядов, рост толщины покрытия на магниевом сплаве можно с небольшой погрешностью описать линейным законом, т.е. скорость роста толщины покрытия при всех интенсивностях горения микроразрядов и их поверхностной плотности имеет практически постоянное значение (Рисунок 8). Несмотря на то, что с переходом к крупным мощным микроразрядам, горящим на поверхности рабочего электрода, анодное напряжение незначительно возрастает, скорость роста толщины покрытия при таком переходе уменьшается практически в 3 раза (Рис. 5). Авторы [87,88] связывают это уменьшение с сокращением количества эффективных микроразрядов.

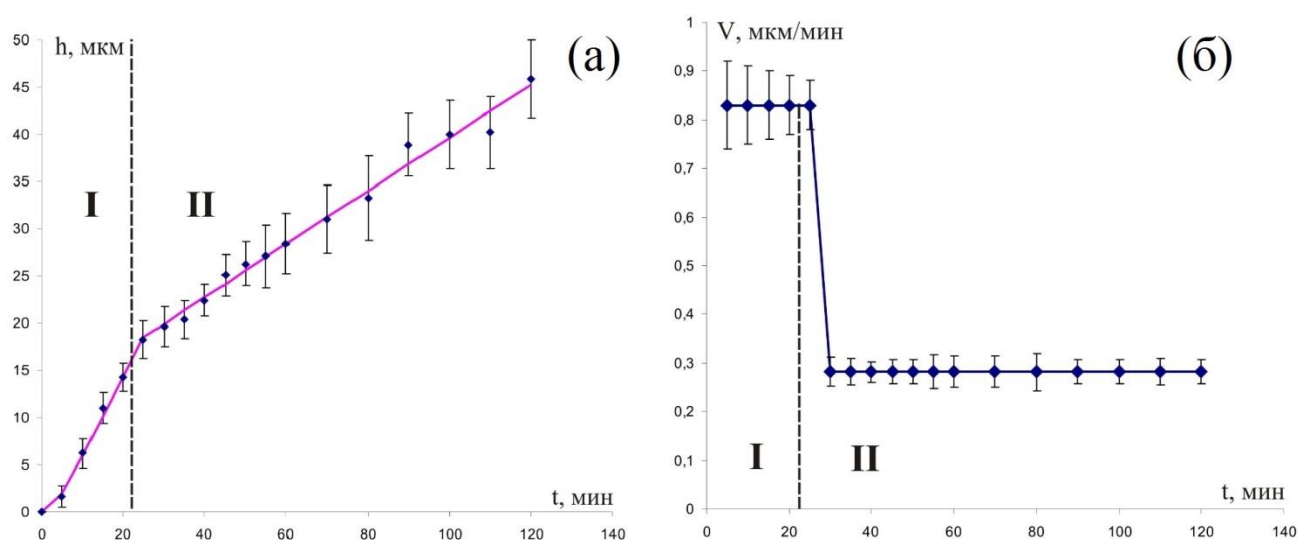


Рисунок 8 – Кинетика (а) и средние скорости роста (б) толщины покрытия при ПЭО сплава МЛ5 в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 4 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, при функционировании мелких (I) и мощных крупных (II) микроразрядов [87]

Эффективные микроразряды – анодные плазменные микроразряды, приводящие к росту покрытия, как считают авторы [39,88-90]. По их мнению [39,88-90], из-за закрытия эффективных пор в покрытиях продуктами окисления сплава, контактирующего с плазмой, и продуктами, образующимися при электролизе анионов и/или полианионов, происходит уменьшение количества эффективных микроразрядов с ростом толщины покрытия.

Однако как будет показано в данной работе (см. раздел 5.2), если одновременно с крупными интенсивно горящими появляются тусклые мелкие микроразряды на рабочем электроде, то происходит заполнение пор в покрытии; т.е. значительно уменьшается скорость роста толщины покрытия, но не скорость образования оксидов.

В [91] процессы ПЭО сплава МА2-1 проводили в потенциостатических режимах при заданных амплитудных анодных напряжениях (В): 400; 420; 460, в растворе, содержащем (г/л): 2 NaOH, 4 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 8 NH_4F . Кинетические кривые роста толщины покрытий на этом сплаве представлены на рисунке 9. Введение фторида аммония в этот электролит существенно повышало скорость роста толщины покрытий [91].

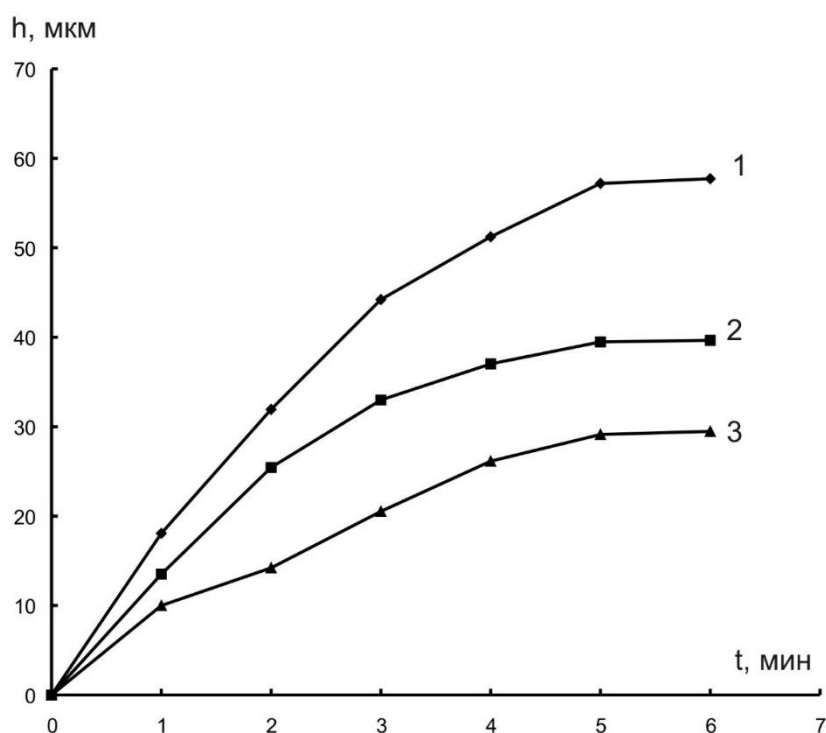


Рисунок 9 – Зависимости роста толщины покрытий на сплаве МА2-1 при заданных анодных амплитудных напряжениях от длительности проведения процессов ПЭО: 1) 460 В, 2) 420 В, 3) 400 В [91]

Скорость роста толщины покрытий значительно уменьшается и стремится к нулю с увеличением их толщин при всех заданных амплитудных напряжениях (Рисунок 10).

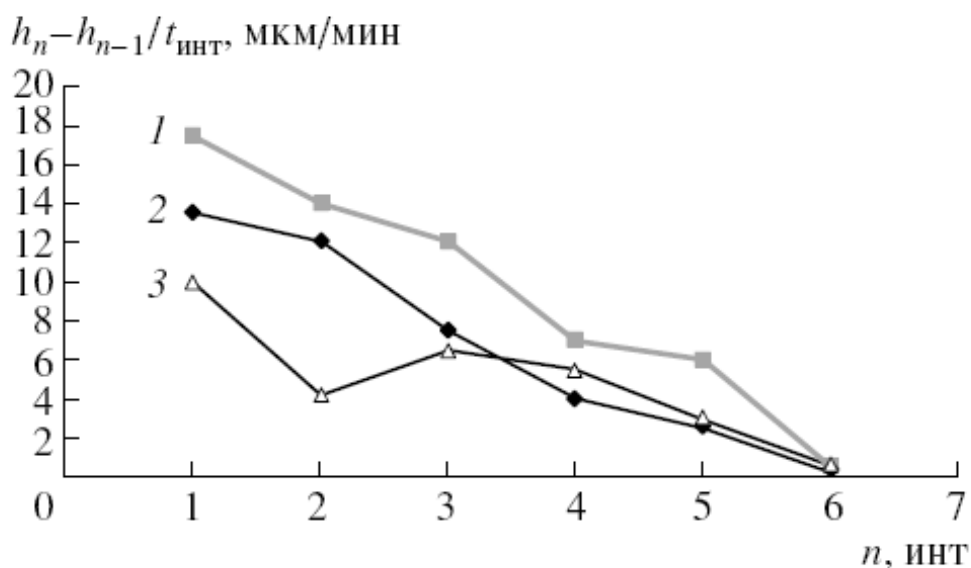


Рисунок 10 – Средние скорости роста толщин покрытий на сплаве МА2-1 при заданных анодных амплитудных напряжениях в различных временных интервалах (n); длительность интервала 1 мин. [91]

При ПЭО магниевых сплавов существенно возрастает скорость роста толщины покрытий на их поверхности с увеличением концентрации легирующих элементов (Al, Nd, Y) [92]. В частности, на сплавах магния, легированных 4 % вес. Y; 2,25 % вес. Nd, скорость роста толщины покрытий возрастает более, чем в 3,2 раза.

Авторы [39] указывают, что при таком легировании скорость экзотермического окисления магния и должна возрастать. Оксиды этих элементов входили во внутренние слои покрытий. Микротвердость покрытий находится в интервале 270 – 450 HV_{0,05} [92].

Средние скорости роста толщин покрытий при ПЭО сплава АМ50 увеличиваются только в 2 и 3 раза несмотря на то, что плотность постоянного тока исследователи [93] увеличивали в 5 и 10 раз соответственно.

Причиной этого, по нашему мнению, является быстрый переход от горения мелких к крупным плазменным микроразрядам на рабочем электроде при высоких заданных плотностях тока (7,5; 15 А/дм²).

Авторы [2,48,57-61] использовали биполярный импульсный ток при ПЭО магниевых сплавов. Однако они не доказали преимущества биполярного импульсного тока перед использованием промышленного переменного тока, в частности, по минимизации энергозатрат и возможности получения покрытий на магниевых сплавах с высокой антикоррозионной способностью.

В настоящее время стадийность формирования покрытий при плазменно-электролитической обработке магниевых сплавов была установлена в [48,57-61].

2.2 Стадийность формирования покрытий при плазменно-электролитической обработке сплавов на основе магния

Согласно литературным данным можно выделить следующие стадии: 1) анодирование; 2) ПЭО с горением плазменных разрядов, приводящих к формированию внешнего пористого слоя; 3) рост внешнего слоя с одновременным формированием, как правило, более плотного слоя покрытия. При этом приводятся [48,57-61] различные механизмы формирования двухслойных покрытий, реализации возникновения различных плазменных микрозарядов, места их зажигания в покрытиях на магниевых сплавах.

В частности, указывая [68], что ПЭО магниевых сплавов AZ91D является очень сложным процессом, авторы разделяют этот процесс на две стадии: анодное окисление и микродуговое оксидирование. В течение анодирования, по их мнению, субстрат растворяется и образуется тонкая пассивная пленка. При этом, прикладываемое напряжение увеличивается и достигает напряжения пробоя. Формируется разрядный канал, и пассивная пленка локально разрушается. Процесс ПЭО входит в стадию плазменно-электролитического оксидирования. На этой стадии катионы из металлической основы, а также полианионы и/или анионы из водного раствора входят в плазменный канал и вступают в реакции, образующие покрытие. Как правило, к возрастанию скорости образования покрытия приводит увеличение концентраций компонентов в электролите.

Вместе с тем в [57] установлено, что формирование покрытия при ПЭО сплава AZ31B происходит в 4^е стадии в электролите, содержащем (г/л): 40 NaOH, 50 Na₂SiO₃, 30 Na₂B₄O₇, 10 C₆H₅O₇Na₃, 10 HO(C₂H₄O)_nH. Для их установления авторы [57] использовали источник питания Xantrex 600-1с периодом напряжения в 1 мс. Источник питания, система Measurement Computing USB1608G и осциллоскоп GW Instek GDS-122 позволяли регистрировать мгновенные значения напряжения с высокой скоростью. Максимальная скорость регистрации данных и их сохранения – 6000 измерений/с. Кроме того, авторы проводили съемку покрытий после различной длительности протекания ПЭО сплава AZ31B.

На 1^{ой} стадии, по их мнению [57], образуется тонкая (до 0,3 мкм) практически беспористая анодная пленка (Рисунок 11а). На 2^{ой} стадии она разрушается, т.е. происходит переход от практически беспористой анодной к пористой пленке (Рисунок 11б). На 3^{ей} стадии толщина покрытия практически не увеличивается, а происходит частичное закрытие пор (Рисунок 11в, 11г). Дальнейший рост толщины покрытия происходит на 4^{ой} стадии (Рисунок 11д). При этом в [57] отмечено, что в двух местах в покрытии реализуются различные виды микроразрядов. Одни мощные микроразряды реализуются на нижней поверхности крупных пор, образованных в покрытии, а другие рождаются на дне пустот между металлической основой и покрытием. Мощные микроразряды приводят к локальным нарушениям сплошности покрытий, обнажая металлическую основу. Несмотря на обнажение металлической основы, авторы [57] считают, что реализация микроразрядов происходит как результат локальных микропробоев диэлектрических оксидных слоев.

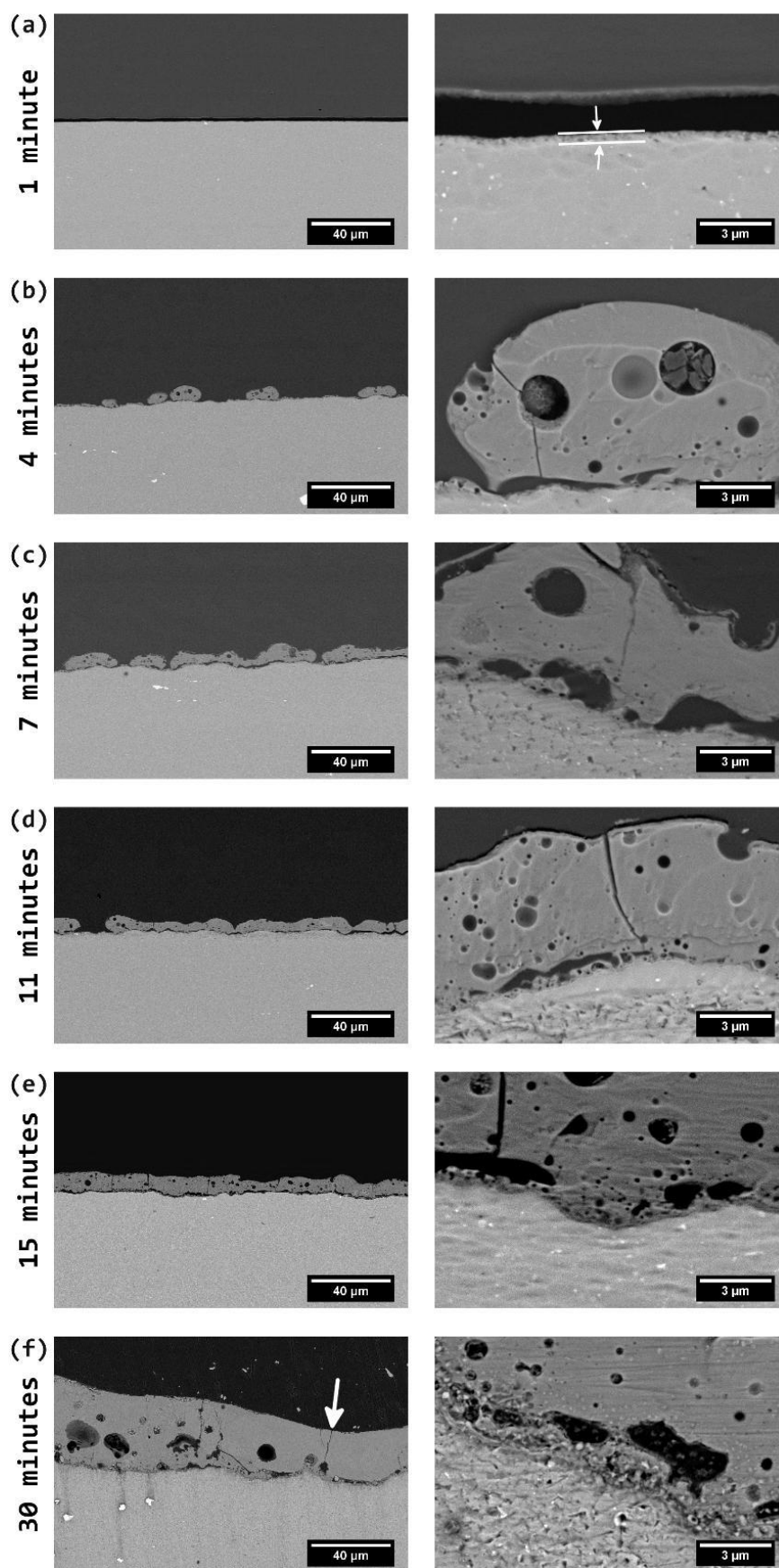


Рисунок 11 – Микрофотографии поперечных сечений ПЭО покрытий, полученных в разное время. Условия покрытия: плотность тока 10 mA/cm^2 и температура ванны 25°C ; (a) – а, (b) – б, (c) – в, (d) – г, (e) – д, (f) - е [57]

Иной механизм образования двухслойного покрытия при ПЭО AZ31 приводят авторы [48]. Они [48] считают, что происходит плавление участков покрытия под внешним его слоем вследствие высокой энергии, которая выделяется в плазменных микроразрядах. По этой причине структура внутреннего и внешнего слоев значительно отличается, а между ними образуются поры большого размера. Это позволило им утверждать, что независимо друг от друга растут внешний и внутренний слои. Расплав не выносится не только в поры внешнего слоя покрытия, но и на его поверхность [48]. Выделение большой мощности в канале микроразряда с учетом того, что плотность тока в нем достигает 10^4 А/см^2 [48], приводит к образованию большого количества ионизированного газа, являющегося причиной формирования больших пор в покрытии [48].

Следует отметить, что А. Гюнтершульце и Г. Бетц [94,95], а в последующем и другие исследователи процессов ПЭО легких конструкционных сплавов [21,37-44], указывали, что микроразряды рождаются при пробоях парогазовой фазы, сформированной в сквозных порах, в отличие от авторов [48,57-61], которые считают, что происходят пробои оксидных диэлектрических слоев, образующихся в покрытиях.

Наличие интерметаллидов (β -фаз) в твердом растворе α -Mg оказывает существенное влияние на кинетику протекания процессов ПЭО и свойства формируемых покрытий. Несомненно, в результате реакций между магнием и легирующими элементами при получении сплавов или их термообработке образуются интерметаллиды. Интерметаллиды являются причиной неравномерного роста оксидных покрытий при ПЭО сплавов на основе магния [61,62,86,96-102]. Размеры β -фаз, их количество и расположение в субстрате, несомненно, влияет на кинетику роста толщины покрытий и их свойства.

По нашему мнению, при горении плазменных микроразрядов необходимо учитывать низкую или небольшую коррозионную стойкость магниевых сплавов в концентрированных щелочных растворах при высоких температурах [57], а также наличие продольных пор особенно во внутренних слоях покрытий. К сожалению,

это не учитывали в работах, посвященных изучению процессов плазменно-электролитической обработки магниевых сплавов.

2.3. Основные технологические режимы, разработанные для плазменно-электролитической обработки сплавов на основе магния

В научной литературе приведены десятки технологических режимов получения покрытий методом ПЭО на магниевых сплавах. По основным компонентам щелочных водных растворов все их известные составы можно отнести к четырем группам: силикатные, алюминатные, фосфатные и боратные [2]. В составе каждой группы смеси компонентов в водных растворах могут изменяться, например, алюминатно-силикатные, алюминатно-фторидные, силикато-фосфатно-фторидные и др. [2,103]. Для получения, заданного pH электролитов в них регулируют концентрацию щелочи, а в ряде случаев вводят кислоту [2,103]. При попытках улучшения однородности покрытий добавляют в водные растворы органические вещества, в том числе поверхностно – активные, а для получения декоративных покрытий с заданным цветом различные соли, в частности молибдаты, фольфраматы и ванадаты.

Авторы [92,104-112] указывают, что проведение процессов ПЭО с использованием переменного импульсного биполярного, а не постоянного тока, позволяет получать менее пористые, более равномерные по толщине и свойствам покрытия на всей поверхности образцов. Однако данное сравнение эти авторы провели при различных толщинах покрытия, что, несомненно, являлось некорректным.

Эксперименты авторов [105] показали, что увеличение катодной плотности тока, частота которого 2 кГц, при ПЭО магниевого сплава в электролите (г/л): $8 \text{ Na}_3\text{PO}_4, 1 \text{ NaF}$, приводит к уменьшению скорости роста. Причиной этого, как считают авторы [105], является растворение части оксидной фазы в катодный полупериод при протекании процесса ПЭО. Однако по их мнению [105], уменьшается пористость покрытия с увеличением катодной плотности тока. Не

объясняя причины, они [105] указывают о незначительном росте катодного напряжения с увеличением асимметричности задаваемого тока ($i_k/i_a > 1$).

Вместе с тем в [2] отмечают, что при одном и том же затраченном количестве электричества ни форма, ни величина тока практически не влияют на структуру покрытия. Единственным фактором, определяющим размер пор и общую неоднородность поверхностного слоя, является конечное напряжение – чем оно меньше, тем структура тоньше. Различия гальваностатических зависимостей, полученных в силикатных и алюминатных электролитах при одних и тех же электрических режимах проведения ПЭО магниевых сплавов, состоят лишь в скорости роста толщины покрытия и величины напряжения с выходом его практически на плато – во втором случае оно выше [2].

Практика показывает, что усложнение технологического режима не всегда целесообразно, хотя импульсные режимы, высокочастотные режимы пытаются применять для получения малопористых покрытий.

При всех технологических режимах на магниевых сплавах не были получены покрытия методом ПЭО, обладающие высокой антикоррозионной способностью. Такие покрытия требуют наполнения или нанесения на их поверхность диэлектрического слоя.

Таким образом, из критического анализа опубликованных в литературе данных следует, что разработка технологических режимов получения покрытий с повышенным антикоррозионным свойством возможна только при анализе стадий формирования покрытий при ПЭО каждого магниевого сплава в конкретном электролите. При этом основную роль для получения плотных, малопористых покрытий на магниевых сплавах методом ПЭО, несомненно, играет состав электролита.

В связи с этим и была определена основная цель данной диссертационной работы - установление механизмов формирования покрытий на различных стадиях ПЭО магниевых сплавах МА2 и МЛ5 в щелочно – фосфатно – алюминатном электролите для последующей разработки технологических режимов создания антикоррозионных покрытий на поверхности этих сплавов.

Часть 2 Методики, применяемые в данной работе исследований

Глава 3 Описание образцов, установок, электрических режимов и составов электролитов

3.1. Характеристики образцов из литейного и деформируемого магниевых сплавов

Покрyтия способами ПЭО получали на литейном сплаве МЛ5 и деформируемом сплаве МА2. В таблице 1 приведены элементные составы магниевых сплавов, которые определены с помощью искрового анализа (Spectrolab M9, Ametek-Spectro, Германия).

Таблица 1 – Содержание легирующих элементов и примесей в сплавах МА2 и МЛ5

Сплав	Концентрации легирующих элементов и примесей, вес. %						
	Al	Zn	Mn	Cu	Fe	Si	Ni
МА2	3,04	1,00	0,27	0,0008	0,0028	0,020	0,0010
МЛ5	8,16	0,72	0,40	0,06	0,03	0,1	0,007

Площадь образцов, изготовленных в виде прямоугольных пластин, из сплавов МА2 и МЛ5 - приблизительно 0,5 и 0,35 дм² соответственно.

Алюминиевый провод АПВ-6В использовался как держатель и токоподвод для образцов из сплавов МА2 и МЛ5. Соединение образцов обеспечивали при помощи резьбового соединения М3 с этим алюминиевым проводом. Ленту ФУМ применяли для изолирования места контакта от электролита.

3.2 Используемые установки для проведения плазменно-электролитической обработки магниевых сплавов

Для проведения основных экспериментов по изучению протекания процессов ПЭО магниевых сплавов и алюминиевого сплава Д16 использовали лабораторную емкостную установку. На рисунке 12 приведена ее принципиальная схема.

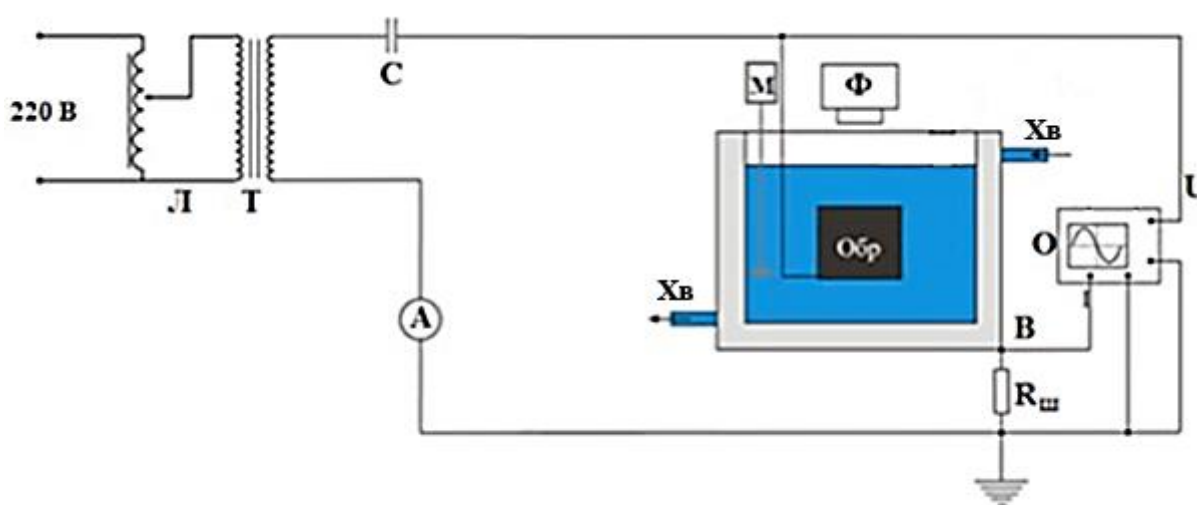


Рисунок 12 – Схема емкостной лабораторной установки: Л – лабораторный трансформатор, который подключен к первичной обмотке Т – повышающего трансформатора; А – амперметр переменного тока; С – емкость; М – электромешалка; Ф – фотоаппарат; Обр – образец; В – водоохлаждаемая ванна с двойными стенками из стали, которая является вспомогательным электродом; Хв – холодная вода; $R_{ш}$ – шунтирующее сопротивление для обеспечения измерения мгновенных значений напряжений и токов двухлучевым цифровым осциллографом – О

Кроме того в установке использованы измерительные приборы: амперметры измерения токов, вольтметры для измерения значений амплитудных анодных и катодных напряжений.

Во время проведения ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 на различных временных стадиях процессов проводили фотографирование микроразрядов, используя цифровой фотоаппарат Canon 550d, при этом выдержка составляла 10 мс.

Для получения антикоррозионного покрытия способом ПЭО на крупногабаритных крышках из сплава МА14 использовали емкостную полупромышленную установку, номинальная мощность которой 36 кВт. Ее принципиальная электрическая схема практически аналогична электрической схеме лабораторной емкостной установки. Однако в ней использован промышленный трансформатор, а регулирование тока осуществляется при помощи магнитных переключателей и емкостей.

3.3 Электрические режимы и составы электролитов, используемые при проведении плазменно-электролитической обработки магниевых сплавов

В большом ряде случаев для получения твердых износостойких антикоррозионных покрытий часто используют щелочные электролиты, содержащие алюминат щелочного металла [2,21].

Гидроксид щелочного металла нужен для: 1) повышения электропроводности водных растворов, что значительно сокращает затраты количества электричества при проведении плазменно-электролитической обработки легких конструкционных сплавов; 2) создания локальных катодов над парогазовой фазой [38,39,43,49], инжекция электронов с которых является основной причиной образования электронных лавин (реализации плазменных микроразрядов); 3) получения пористой пленки на стадии анодирования магниевых и алюминиевых сплавов. Первоначально образующаяся пассивная пленка из $\text{Mg}(\text{OH})_2$ преобразуется при анодной поляризации магниевых сплавов в пленку из MgO [85,86]. Следовательно, причинами образования пористой пленки при анодной их поляризации являются: 1) значительно меньший (приблизительно в 2,2 раза) объем MgO по сравнению с объемом $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 2) растворение MgO в тонких местах анодной пленки при ее нагреве при анодной поляризации.

Алюминат натрия (NaAlO_2), введенный в щелочные водные растворы, диссоциирует с образованием катионов натрия и анионов тетрагидроксоалюмината ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) [113,114]. Происходит осаждение анионов тетрагидроксоалюмината на нагретые участки покрытия при функционировании плазменных микрозарядов на рабочем электроде по механизму электролиза с образованием оксида алюминия. Основой покрытий являются γ - и α - Al_2O_3 , которые увеличивают износостойкость магниевых сплавов.

По этой причине первоначально ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 проводили в электролите, содержащем (г/л): 2 NaOH , 3 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 5 NaAlO_2 .

Гексаметафосфат натрия добавляют в щелочные алюминатные и силикатные электролиты, в первую очередь, для увеличения длительности работоспособности электролитов. Адсорбируясь в виде анионов $\text{p}(\text{PO}_3^-)$ на образующихся молекулах в щелочном водном растворе, в частности $\text{Al}(\text{OH})_3$, при протекании процессов ПЭО, они не дают им коагулировать. Кроме того, фосфаты магния уменьшают пористость покрытий, увеличивая вероятность зажигания плазменных анодных микрозарядов и антикоррозионную способность покрытий.

Гексацианоферрат калия (II) использовали с целью получения декоративного черного цвета покрытия на алюминиевом сплаве Д16. Черное покрытие обеспечивает наличие FeO в покрытии после плазменно-электролитической обработки этого сплава.

Проведение ПЭО магниевых сплавов в этом электролите осуществляли в гальваностатическом режиме (10 А/дм^2). Данную плотность переменного тока часто используют [2] при получении защитных покрытий как на литейных, так и на деформируемых магниевых сплавах.

При получении покрытий с повышенной антикоррозионной способностью были использованы технологические режимы: 1) поэтапная обработка – на первом этапе плазменно-электролитическую обработку магниевых сплавов МА2 и МЛ5 осуществляли в электролите, содержащем (г/л): 2 NaOH , 3 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 5 NaAlO_2 , при заданной плотности переменного тока 10 А/дм^2 . После получения средней толщины покрытия приблизительно 20 мкм переносили образцы в другую ванну,

содержащую водный раствор с 180 г/л ТЖС. Затем проводили второй этап ПЭО при заданной плотности переменного тока 1 А/дм^2 . Данный режим - попытка закрыть поры в покрытии, предварительно полученном в первом электролите; 2) в щелочных водных растворах, содержащих 100; 150; 200 г/л ТЖС и различные концентрации фторида аммония (NH_4F). Содержание NH_4F в этих растворах изменяли от 0 до 2 г/л. Заданная плотность переменного тока – 4 А/дм^2 . Последние режимы - попытка выявления оптимального состава электролита для получения покрытия с высокой производительностью процессов ПЭО, низкой шероховатостью, пористостью и повышенной антикоррозионной способностью.

Все компоненты, использованные в данной работе, были марки ХЧ, кроме технического жидкого стекла, состав которого соответствовал ГОСТ 13078-81 [115]. Для приготовления электролитов была использована дистиллированная вода.

Процессы ПЭО проводили в гальваностатических режимах. Задаваемый ток был стабилизирован по его средневывпрямленному значению [17].

Значения рН, измеренные прибором «рН 211» (HANNA Instruments), состав электролита (г/л): 2 NaOH, 3 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 5 NaAlO_2 , - 11,7; электролитов, содержащих от 100 до 200 г/л ТЖС – от 11,4 до 12,1, а при добавлении фторида аммония в щелочно – силикатные электролиты рН изменялся незначительно - максимальное уменьшение при добавлении 2 г/л фторида аммония в водный раствор, содержащий 100 г/л ТЖС на 0,3 (рН приблизительно 11,1). Объем электролита поддерживали постоянным – 2,5 л.

Глава 4 Методы определения строений, составов и свойств покрытий и их толщины, сформированных на сплавах на основе магния

4.1 Определение шероховатости и толщин покрытий

Шероховатость (R_a) покрытий оценивали с помощью контактного профилометра Surftest SJ-402 (Mitutoyo Corp., Япония) (Рисунок 14).

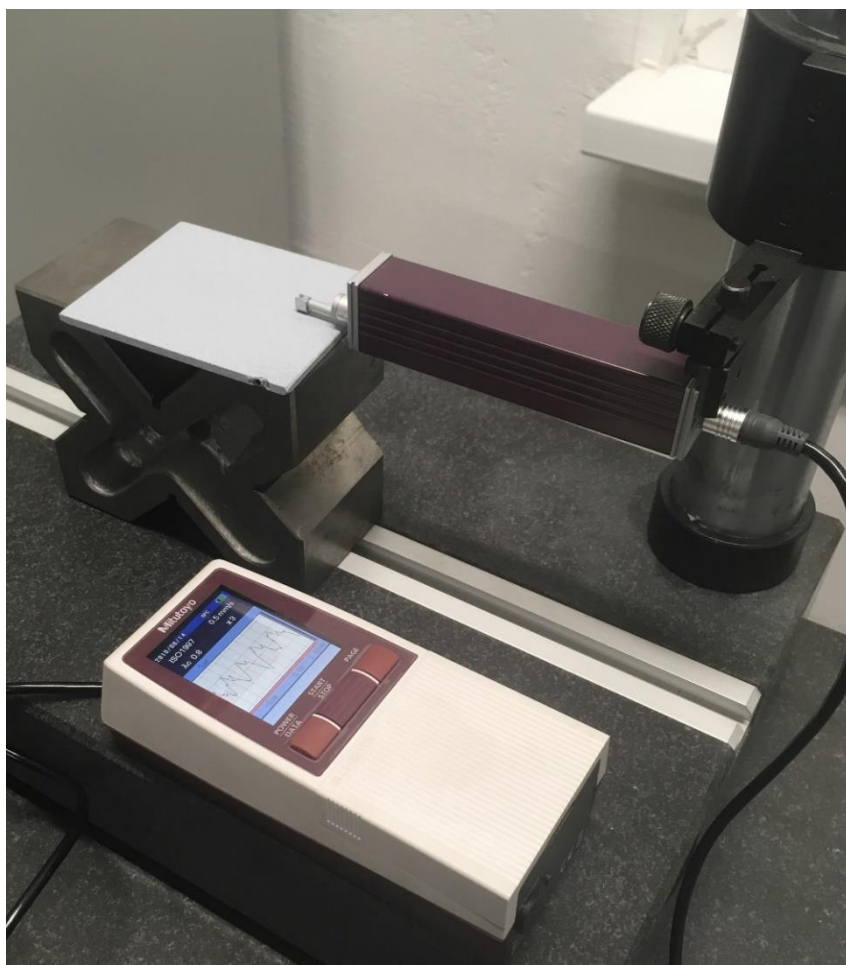


Рисунок 14 – Контактный профилометр SJ-402

Определение средних толщин покрытий, полученных способами ПЭО на алюминиевом и магниевых сплавах, проводили с помощью толщиномера ISOSCOPE[®] FMP10 (HELMUT FISHER), работающего по методу вихревых токов.

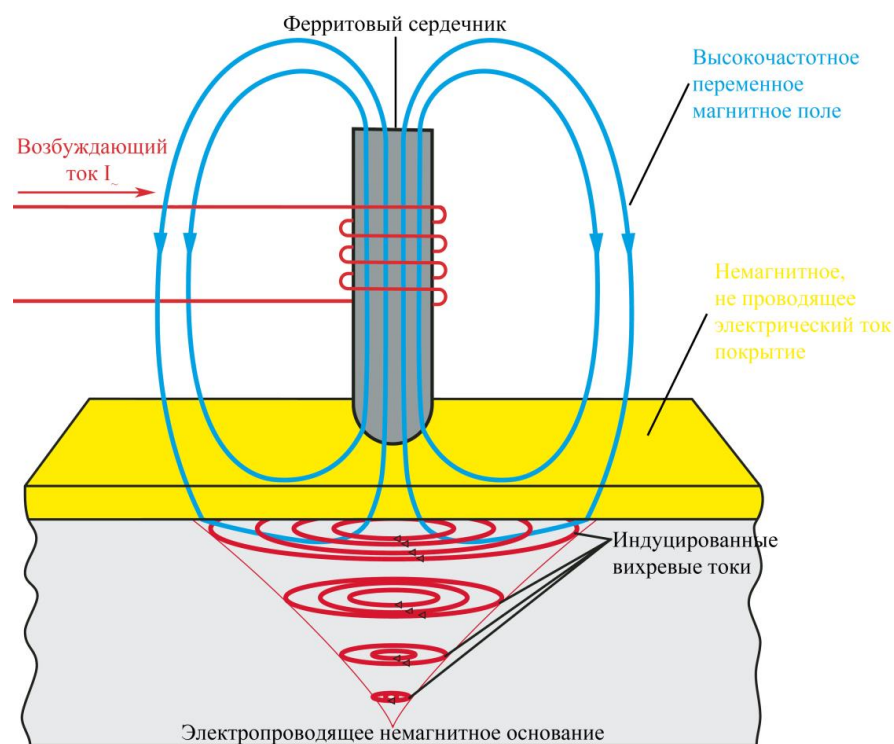


Рисунок 13 – Схема, поясняющая принцип действия толщиномера

Для калибровки прибора использовали эталоны различной толщины (24,6; 249 мкм) и отполированные образцы из магниевых и алюминиевого сплавов. Проводили не менее 20 замеров толщин покрытий на различных образцах с фиксацией среднего значения толщин и среднеквадратичные отклонения от них.

Кроме того определяли средние толщины покрытий на изготовленных поперечных шлифах из контрольных образцов при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3 SB.

4.2 Изготовление шлифов

Первоначально образцы из сплавов МА2, МЛ5 и Д16 с покрытиями разрезали на стенде для прецизионной резки Isomet 4000 Buehler. Далее осуществляли заливку образцов в смолу. Марка смолы «Epomet Molding Compound» (Buehler). Для этого был использован автоматический горячий пресс марки «SimpliMet 1000» (Buehler), представленный на рисунке 15а. Условия запрессовки: давление 29 МПа, температура 250 °С.

В последующем образцы шлифовали и полировали, используя автоматический шлифовально-полировальный станок «Vector Phoenix Beta» (Buehler) (Рисунок 15б) при заданных условиях: нагрузка – 15 Н, скорость вращения – 150 об/сек и шлифовальные бумаги с зернистостями от 320 Р до 2500 Р. Во время шлифовки продукты износа постоянно удалялись струей воды.



Рисунок 15 – Горячий пресс «SimpliMet 1000» (а) и шлифовально-полировальный станок «VectortPhoenixBeta» (б)

4.3 Изучение микроструктур и элементных составов покрытий с помощью сканирующей электронной микроскопии

Сканирующий электронный микроскоп модели Tescan VEGA3 SB с энергодисперсионным спектрометром Inca X-Act, Oxford Instruments (Рисунок 16) позволял определять концентрации различных элементов по толщине покрытий с точностью приблизительно 1 %.



Рисунок 16 – Сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA3 SB с ЭДС Inca X-Act

4.4 Изучение составов покрытий с помощью рентгенофазового анализа

Фазовый состав исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (Карлсруэ, Германия). Измерения проводились с использованием излучения Cu K α в диапазоне 2 Тета от 20 до 80 ° (время экспозиции 1 с, шаг 0,02 °). Образцы вращали со скоростью 20 об/мин.

4.5 Определение напряжений пробоя покрытий, имеющих сквозные поры

При помощи универсальной пробойной установки (УПУ – 6) были измерены напряжения пробоя воздуха в сквозных порах покрытия. Согласно показаниям цифрового термометр-гигрометра Mini Digital KAMEEL относительная влажность и температура в помещении соответствовали ГОСТ 6433.3–71.

Предварительно покрытия шлифовали до $R_a = 1,6 \pm 0,5$ мкм, затем промывали, используя дистиллированную воду, и сушили при комнатной температуре. После шлифовки толщина покрытий уменьшалась не более, чем на 6 мкм. К поверхности образцов прижимали медную пластину толщиной 0,6 мм с

помощью верхнего медного цилиндрического контакта. Нижний контакт присоединяли к магниевым сплавам.

4.6 Изучение электрохимических и коррозионных характеристик систем «сплав-покрытие»

Коррозионные испытания проводили, не нарушая, а превышая требования ГОСТ 9.913-90. Оценивали не только время до появления первых питтингов на поверхности покрытий, но и время до выделения первых пузырьков водорода. Также проводили испытания с переменным погружением образцов с покрытиями в 3% раствор хлорида натрия на 10 мин с последующей их выдержкой на воздухе в течение 50 мин в течение 24 ч. Последние условия в значительно большей степени соответствовали морской атмосфере, чем коррозионные испытания при постоянно погруженных образцах в этот электролит.

Для подтверждения антикоррозионной способности покрытий проводили и электрохимические испытания. Снимали поляризационные кривые при нахождении магниевых сплавов как без, так и с покрытиями в 3% водном растворе хлорида натрия. Данные электрохимических испытаний были получены при помощи цифрового потенциостата IPC-Pro 3A, подключенного к персональному компьютеру. Пакет программ IPC-2000 позволял управлять потенциостатом. Использовали трехэлектродную стандартную электрохимическую ячейку с вспомогательным платиновым электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Скорость развертки была низкой – 0,3 мВ/с при анодной поляризации. Анодную поляризацию осуществляли из катодной области, задавая первоначальный потенциал отрицательнее стационарных потенциалов электродов более, чем на 60 мВ. Для определения плотностей токов коррозии проводили спрямление поляризационных кривых в координатах потенциалы – логарифмы плотностей. При этом для более точной оценки плотностей токов коррозии использовали методику Штерн – Гири [116].

Для доказательства, что, несмотря на значительное уменьшения тока коррозии после получения покрытий методом ПЭО на магниевых сплавах (в ряде случаев более, чем в 10^3 раз), протекает опасная локальная коррозия, провели упрощенный расчет глубины коррозионного поражения этих сплавов по уравнению:

$$h_p = I \cdot t \cdot c / S \cdot d \cdot n, \quad (1)$$

где I – коррозионный ток, А, t – заданная длительность нахождения образцов в 3% водном растворе NaCl – 24 ч, в соответствии с требованием ГОСТ 9.913-90 при коррозионных испытаниях; c – электрохимический эквивалент магния, г/А·сек; S – заданная площадь локального коррозионного поражения, см² (выбранный радиус этого поражения – 100 мкм); d – плотность магния, г/см³; n – количество питтингов. Данный расчет не является корректным: произвольно выбрано количество питтингов, радиусы локальных коррозионных поражений, а также было сделано допущение, что скорость коррозии является постоянной величиной. Вместе с тем скорость коррозии в питтингах может как увеличиваться, так и уменьшаться. Увеличиваться вследствие понижения pH как и при питтинговой коррозии нержавеющей сталей, алюминиевых сплавов, находящихся в пассивном состоянии [43,44]. Уменьшаться вследствие образования вторичного продукта коррозии (в основном Mg(OH)₂) в питтингах, так как его объем превышает объем магния, пошедшего на его образование, в 1,78 раза. Таким образом, данный расчет позволяет исключить иллюзию о высокой стойкости магниевых сплавов к наиболее опасной локальной, а не общей, их коррозии при значительных уменьшениях токов коррозии.

В диссертационной работе для установления достоверности результатов в идентичных условиях воспроизводили эксперименты не менее чем пять раз.

4.7 Определение адгезий внешнего и внутреннего слоев и внутреннего слоя к металлической основе

Адгезию покрытий определяли с помощью гидравлического автоматического адгезиметра Elcometer 510 (Рисунок 17) методом отрыва. Оценивали адгезии покрытий толщиной 30 мкм и 60 мкм к сплавам МА2 и МЛ5. К измеряемому покрытию при помощи клея ВК-27 прикрепляли тестовый элемент (упор) диаметром 10 мм, скорость отрыва составляла 0,1 МПа/с.



Рисунок 17 – Автоматический адгезиметр Elcometer 510

Часть 3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

Глава 5 Плазменно-электролитическая обработка сплавов МЛ5 и МА2 в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите

5.1 Зависимости роста толщины покрытий и амплитудных анодных напряжений от длительности проведения процессов ПЭО на МЛ5 и МА2

Толщина ПЭО покрытий в зависимости от времени обработки магниевых сплавов МА2 и МЛ5 показана на рисунке 18.

Видно, что средняя скорость роста ПЭО-покрытия на сплаве МЛ5 в щелочном фосфатно-алюминатном электролите составляет 1,07 мкм/мин в первые 50 минут и изменяется до 0,08 мкм/мин в последующий период времени до 85 мин. Начальная скорость роста покрытия на МА2 составляет 0,99 мкм/мин в первые 25 минут и снижается до 0,76 мкм/мин в оставшийся период до 65 мин.

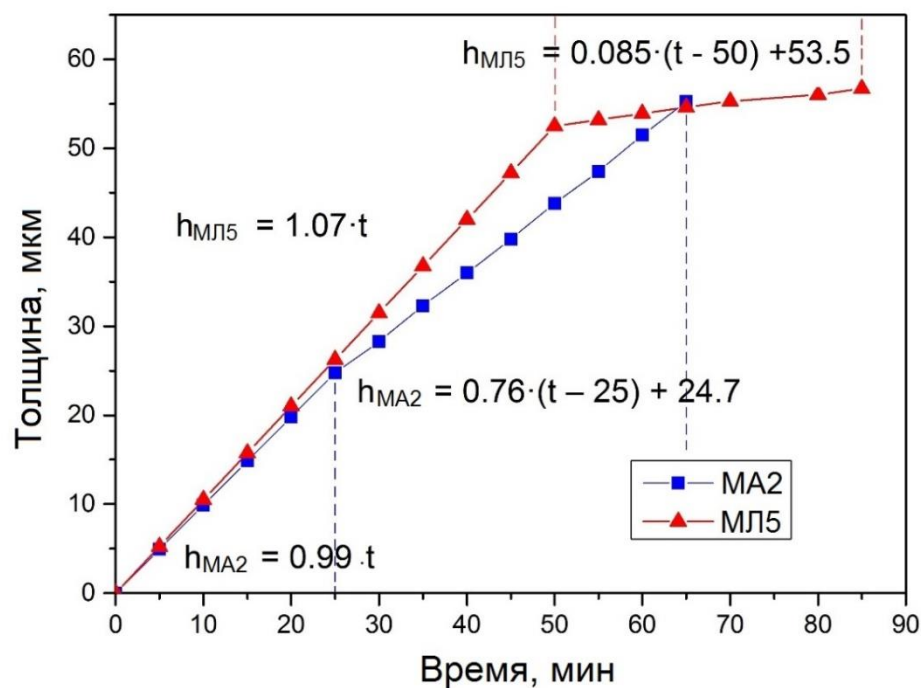


Рисунок 18 – Зависимость роста средних толщин покрытий на сплавах МА2 и МЛ5 в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите от длительности проведения ПЭО [117]

При проведении ПЭО магниевых сплавов МА2 и МЛ5 формовочные кривые [117] практически идентичны (Рисунок 19).

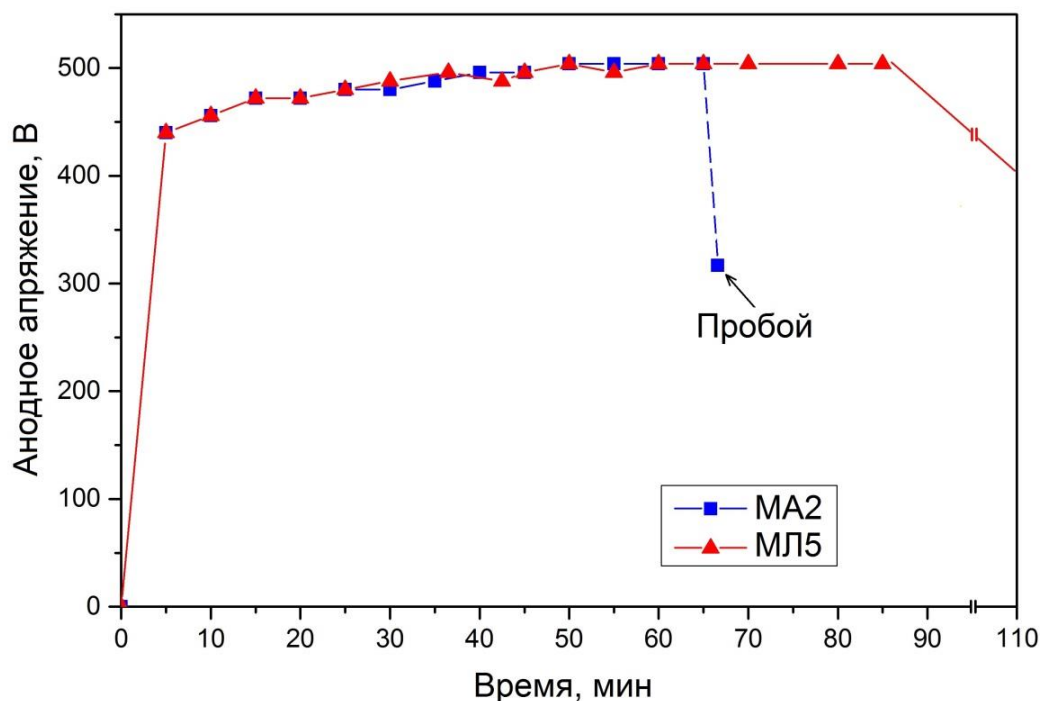


Рисунок 19 – Изменения амплитудных анодных напряжений при протекании ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите [117]

5.2 Составы, микроструктура покрытий после ПЭО МЛ5 и МА2

Несмотря на идентичный вид формовочных кривых напряжений (Рис. 19) и относительно небольшое различие в кинетике роста толщин покрытий (Рис. 18) после относительно больших длительностей протекания ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 существенно различается строение покрытий. Типичные морфологии поперечных участков покрытий, полученных способом ПЭО на этих сплавах, представлены на рисунках 20б, 20в, 20д, 20е [117].

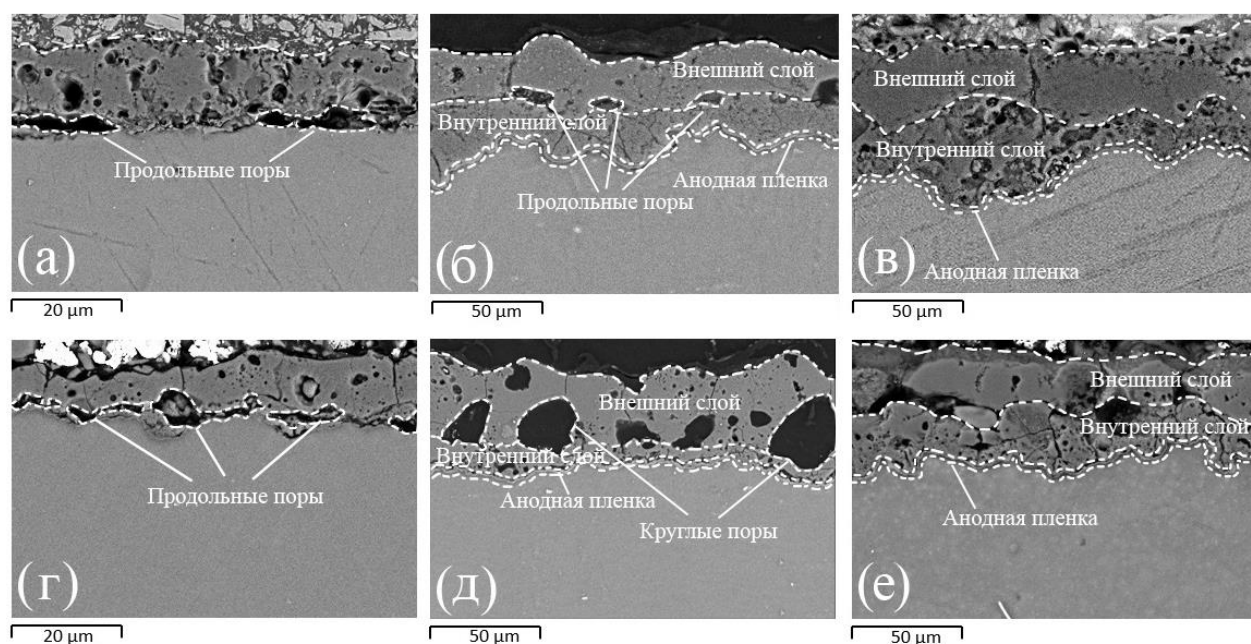


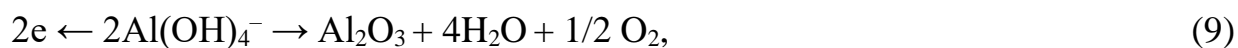
Рисунок 20 – Морфологии поперечных участков покрытий с различными толщинами (мкм): (а) - 21 ± 2 ; (б) - $50,5 \pm 5,5$; (в) - 54 ± 6 ; (г) - $18 \pm 3,5$; (д) - 48 ± 6 ; (е) - $53 \pm 4,5$, сформированных на сплавах МЛ5 (а,б,в) и МА2 (г,д,е) [117]

После ПЭО магниевых сплавов в щелочно-фосфатно-алюминатном водном растворе образовались трехслойные покрытия: анодная пленка, внешний и внутренний слои (Рис. 20). Основой покрытий являются оксид магния MgO и алюминат магния $MgAl_2O_4$ (Рисунок 21) [117]. Количество алюмината магния (алюминия - Рисунок 22, Таблица 2), как и следовало ожидать (Табл. 1), больше в покрытии, сформированном на МЛ5, чем – на МА2. Рост покрытия происходит вследствие:

1) окисления субстратов по реакциям типа:



2) электролиза анионов тетрагидроксоалюмината на участках покрытия, прилегающих к плазменным анодным микроразрядам по реакции:



3) взаимодействия оксидов при плазменно-термохимическом воздействии на покрытие:

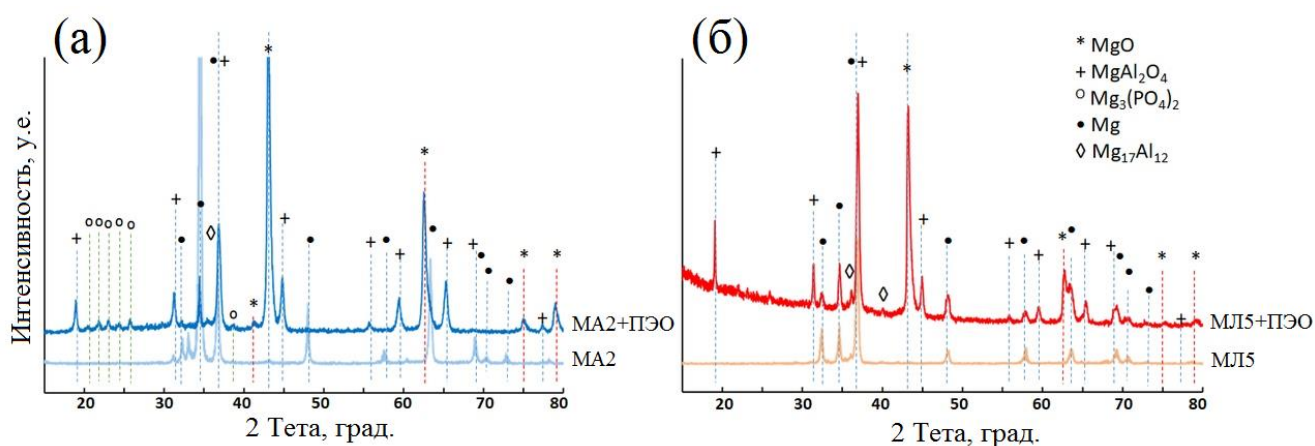


Рисунок 21 – Дифрактограммы образцов, полученных со сплавов МА2 (а) и МЛ5 (б), без покрытий и с покрытиями, средняя толщина которых приблизительно 54 мкм [117]

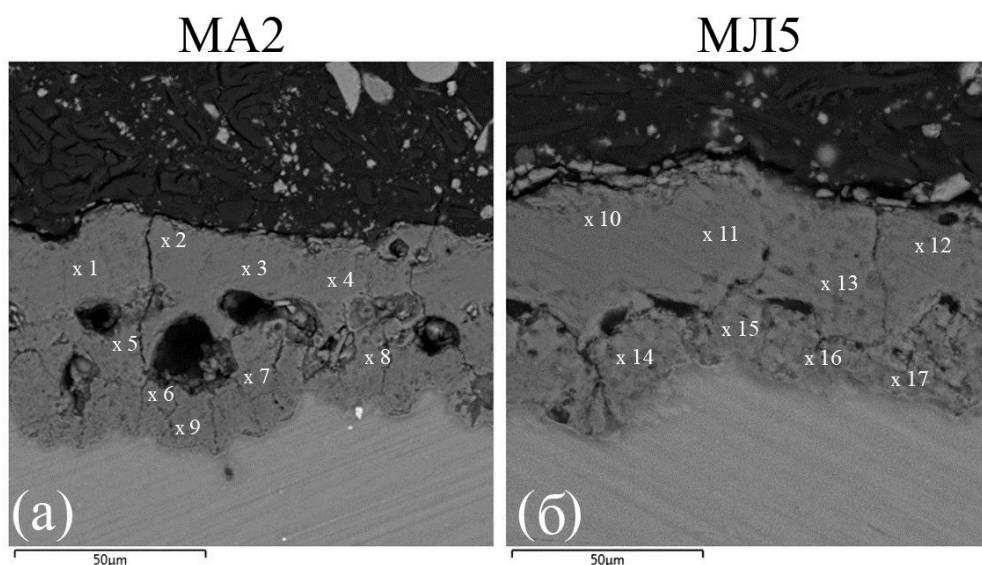


Рисунок 22 – Типичные морфологии поперечных участков покрытий на сплавах МА2 (а) и МЛ5 (б) после ПЭО в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите; средняя толщина покрытий приблизительно 54 мкм [117]

Таблица 2 – Распределение элементов по толщине покрытий в точках (Рис. 21), в которых были сняты спектры [117]

Номер спектра	Концентрации элементов, вес. %			
	Mg	O	Al	P
1	33,5	44,7	16,1	5,7
2	45,2	41	10,5	3,3
3	39,8	44,9	11,7	3,6
4	39,1	47,3	8,9	4,7
5	41,5	43,3	15,5	1,7
6	50,8	48,1	1,1	-
7	54,5	36	5,3	4,2
8	49,2	47,7	2,9	0,2
9	55,2	38,9	4,1	1,8
10	42,4	34,5	20,1	3
11	39,3	40,7	16,9	3,1
12	39,6	38,2	17	5,2
13	40,1	41	17,3	1,6
14	42,6	41,6	11,1	4,7
15	53,1	41,3	5,4	0,2
16	52,2	41	6,7	0,1
17	37,1	42,5	13,6	6,8

5.3 Эволюция видимых микрозарядов при плазменно-электролитической обработке сплавов МА2 и МЛ5

С увеличением длительности проведения процессов ПЭО в указанном выше водном растворе происходит следующая смена видимых микрозарядов (Рисунок 23): 1) после длительности, не превышающей 1 мин, загораются легко различимые микрозаряды. Поверхностная плотность этих зарядов очень высокая (Рисунок 23а); 2) яркие микрозаряды, несомненно, с большей мощностью, выделяющейся в них, зажигаются через 9 ± 2 мин. Поверхностная плотность микрозарядов уменьшается (Рисунок 23б); 3) после длительностей ПЭО МА2 и МЛ5 25 ± 2 ; 30 ± 2 мин. соответственно появляются мелкие тусклые микрозаряды с одиночными ярко горящими микрозарядами на поверхности рабочего электрода (Рисунок 23в); 4) после большей длительности ПЭО сплавов МА2 и МЛ5, чем

44 ± 3 ; 50 ± 3 мин. соответственно, горят только тусклые мелкие микроразряды на рабочих электродах (Рисунок 23г). Их поверхностная плотность очень высокая. При этом закон роста толщины покрытия на магниевом сплаве МЛ5 изменяется (Рис. 18) [117].

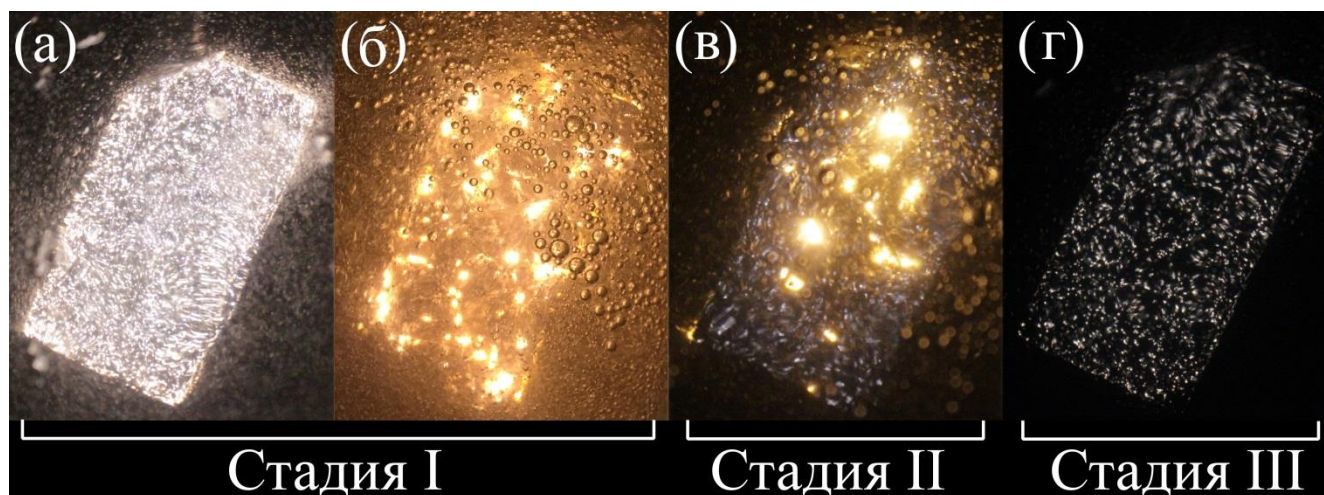


Рисунок 23 – Типичная трансформация вида анодных микроразрядов с увеличением длительности ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в щелочно-фосфатно-алюминатном водном растворе [117]

Совокупность экспериментальных данных, представленных на рисунках 20, 23 указывает не только на многостадийное образование покрытий на деформируемом и литейном магниевых сплавах при их ПЭО в щелочно-фосфатно-алюминатном водном растворе, но и на значительное отличие в их формировании и строении [117].

5.4 Доказательство стадийности образования покрытий при плазменно-электролитической обработке сплавов МА2 и МЛ5 в щелочно-фосфатно-алюминатном водном растворе

Анодирование предшествует протеканию процессов ПЭО магниевых сплавов. Именно первоначально сформированная анодная пленка приводит к значительному увеличению анодного напряжения (Рис. 19). Последнее также было

установлено в [2-5]. Если остановить процесс до загорания микроразрядов, например, при анодном амплитудном напряжении 180 ± 5 В, то пленки, толщина которых $0,26 \pm 0,04$; $0,30 \pm 0,03$ мкм, образованные на сплавах МА2 и МЛ5 соответственно, являются высокопористыми [117]. На наличие пор, на дне которых пассивная пленка, указывает отсутствие смещения стационарных потенциалов в положительную сторону при нахождении образцов в 3% водном растворе NaCl (Рисунок 24, Таблица 3). Практически при одинаковом времени выдержки в 3% водном растворе хлорида натрия (около 12 сек.) происходит выделение пузырьков водорода как на образцах без покрытий, так и с анодными покрытиями. Также практически одинаковым является время до появления видимых черных питтингов на магниевых сплавах без покрытий и с анодными покрытиями: на углах и ребрах образцов из сплавов МА2 и МЛ5 длительность до их появления 14 ± 3 ; 5 ± 2 мин., а на гранях – 135 ± 5 ; 15 ± 3 мин. соответственно. Вместе с тем после анодирования этих сплавов поверхностная плотность питтингов существенно меньше при приблизительно их одинаковой средней площади. Последнее является причиной уменьшения плотности тока при локальной коррозии магниевых сплавов вследствие их анодирования (Рисунок 24, Таблица 3) [117].

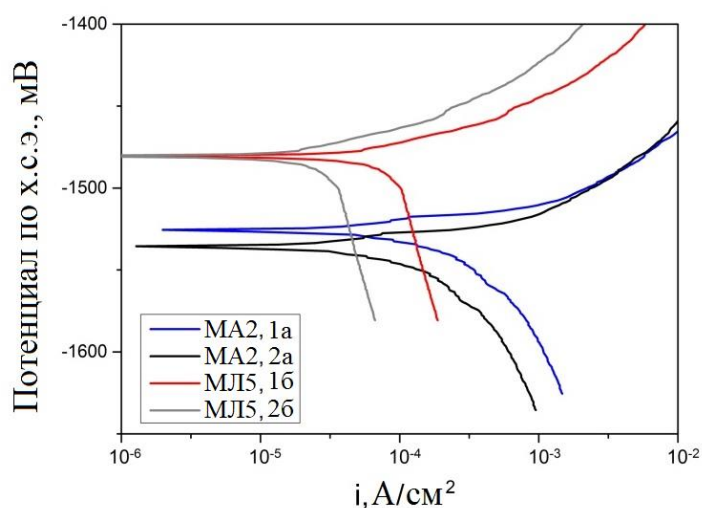


Рисунок 24 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые при нахождении сплавов МА2 (а), МЛ5 (б) без - (1а, 1б) и с анодными покрытиями со средними толщинами: 0,26 (2а); 0,30 (2б) в 3% водном растворе NaCl [117]

Таблица 3 – Стационарные потенциалы и плотности токов коррозии при нахождении сплавов МА2, МЛ5 без и с анодными покрытиями в 3% водном растворе хлорида натрия

Магниевый сплав	Толщина покрытия, мкм	i , А/см ²	$-V$, мВ
МА2	0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1525
МА2	$0,26 \pm 0,04$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1535
МЛ5	0	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1480
МЛ5	$0,30 \pm 0,03$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	1480

С увеличением длительности проведения процессов начинается собственно плазменно-электролитическая обработка магниевых сплавов (стадия I). На этой стадии реализуются анодные плазменные микроразряды в поперечных порах пленки (Рисунок 25а). Происходит нагрев участков формирующегося покрытия, расположенных вблизи этих микроразрядов. При этом реализуется электролиз анионов тетрагидроксоалюмината ($Al(OH)_4^-$) на рабочие электроды, окисление субстрата с одновременной плазменно-термохимической обработкой оксидов покрытий, т.е. рост покрытия на этой стадии протекает как и при ПЭО титановых и алюминиевых сплавов [21,43]. С увеличением длительности процессов ПЭО возрастает энергия, выделяющаяся в анодных микроразрядах. На это указывает увеличение яркости горения микроразрядов, их размеров с одновременным уменьшением их поверхностной плотности (Рис. 23б). Плазменные микроразряды постоянно загораются и гаснут в различных локальных местах на поверхности рабочих электродов, создавая иллюзию их перемещения по этой поверхности [117].

Стадия I

Стадия II

Стадия II

Стадия III

МЛ5

MA2

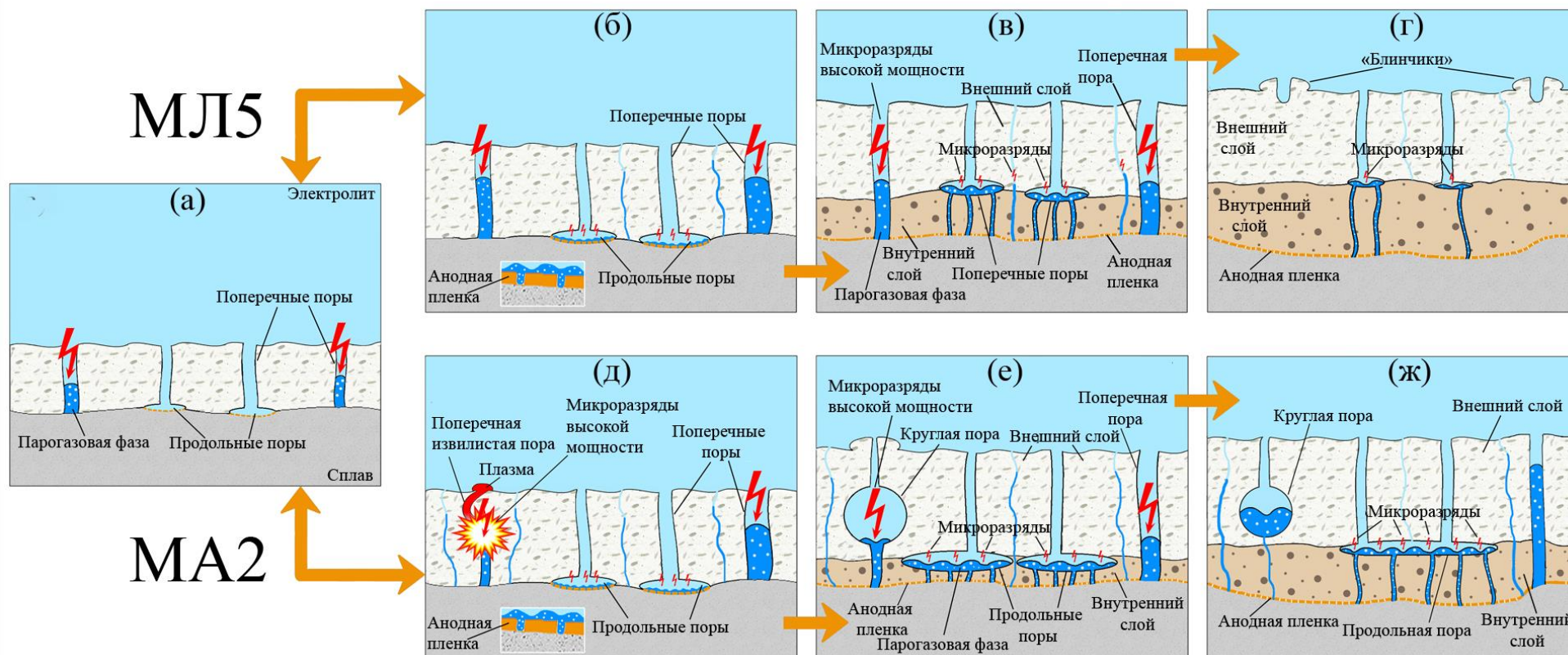


Рисунок 25 – Схема образования покрытий и различные места реализации анодных микроразрядов при ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в щелочно-фосфатно-алюминатном водном растворе [117]

Электролит проникает к субстрату через поперечные поры в покрытиях. В каждый анодный «полупериод» до зажигания плазменных микроарядов при пропускании переменного тока между электродами происходит: 1) образование анодной пленки на субстрате; 2) и ее растворение при достижении температур более 60 °С. Последнее обусловлено протеканием реакции [118]:



Следовательно, механизм образования анодной пленки в продольных порах покрытий аналогичен сернокислотному анодированию алюминия и сплавов на его основе. Одновременно протекают процессы образования анодной пленки на алюминии и сплавах на его основе с ее травлением [119].

Впоследствии происходит увеличение размеров продольных пор по причине растворения оксидов MgO и MgAl_2O_4 , прилегающих к этим порам [117].

Специально проведенные эксперименты подтвердили корректность представлений об образовании и одновременном растворении анодной пленки в нагретом растворе, содержащем (г/л): 2,5 NaOH , 4 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (Рисунок 26).

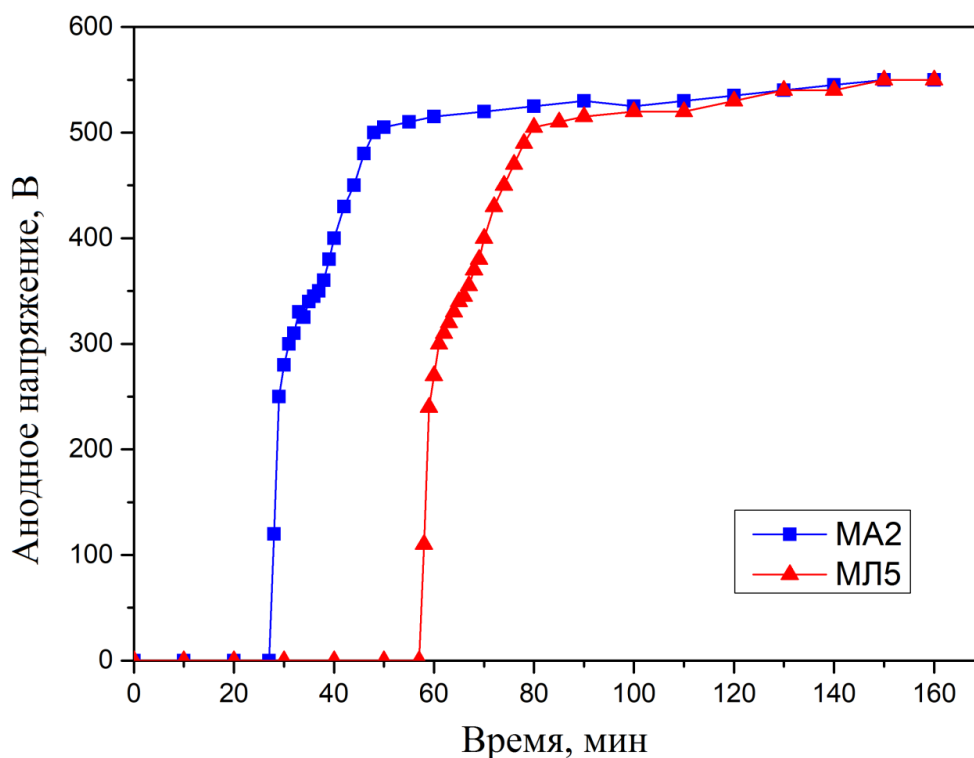


Рисунок 26 – Изменения амплитудных анодных напряжений при протекании ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в электролите, содержащем (г/л): 2,5 NaOH , 4 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, температура которого 67 ± 6 °С; плотность переменного тока 4 А/дм²

Одновременное образование и растворение формирующихся соединений на рабочем электроде является причиной того, что длительное время образующаяся пленка является высокопористой. Последнее не позволяет получить длительное время диэлектрические слои (оксидную пленку с порами, заполненными парогазовой фазой) на сплавах МЛ5 и МА2 вследствие недостаточной мощности при заданном технологическом режиме. Вероятно, что скорость образования оксида магния превышает скорость его растворения. Последнее приводит к росту анодных напряжений, закрытию пор пленки парогазовой фазой с последующей реализацией зажигания анодных микроарядов на рабочих электродах.

Длительность инкубационного периода (время до зажигания микроарядов) значительно сокращается и не превышает 40 секунд с уменьшением температуры до 21 ± 2 °С при остальных идентичных внутренних и внешних условиях протекания процессов ПЭО (Рисунок 27).

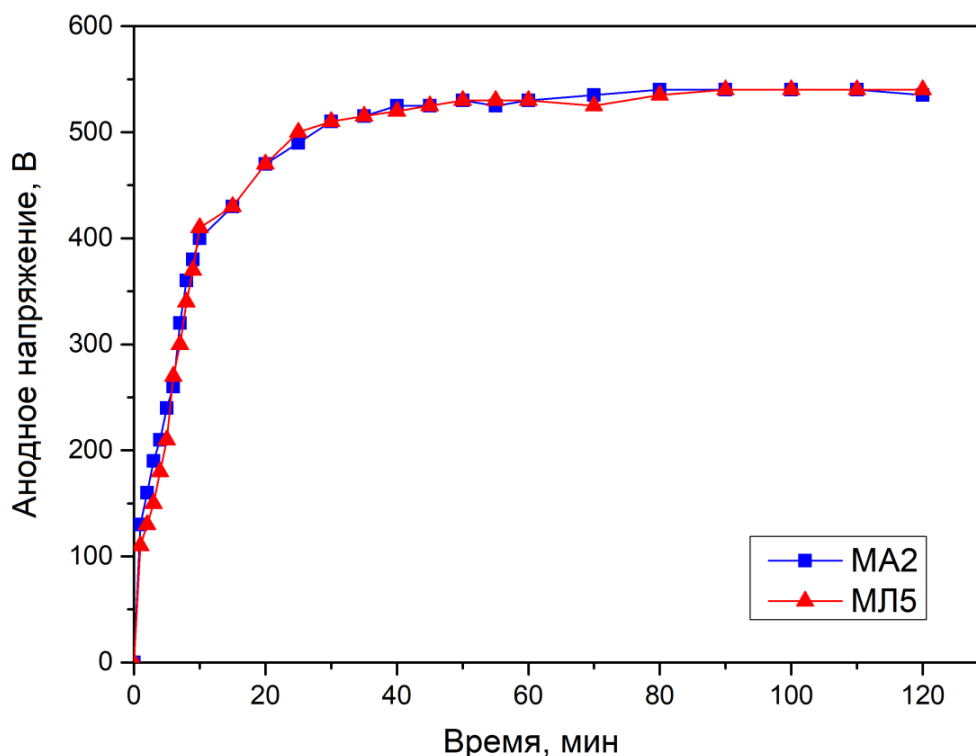


Рисунок 27 – Изменения амплитудных анодных напряжений при протекании ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в электролите, содержащем (г/л): 2,5 NaOH, 4 Na₆P₆O₁₈, температура которого 21 ± 2 °С; плотность переменного тока 4 А/дм²

С увеличением температуры электролита средние скорости формирования покрытий на сплавах МА2 и МЛ5 уменьшаются. Например, при проведении процессов плазменно-электролитической обработки магниевых сплавов МА2 и МЛ5 в течение 120 минут при температуре электролита 21 ± 2 °С средние скорости 0,39; 0,31 мкм/мин соответственно, а при температуре 67 ± 6 °С – 0,28 и 0,17 мкм/мин соответственно. Увеличение температуры электролита не изменяет амплитудные анодные напряжения на стадии ПЭО (Рис. 26, 27). Последнее обусловлено тем, что значительно большее влияние на температуру электролита, находящегося вблизи рабочего электрода и в порах покрытия, оказывает функционирование анодных микроразрядов.

Следует отметить, что рост анодного напряжения при всех условиях проведения процессов ПЭО ограничивается пробоями парогазовой фазы. Большую скорость формирования покрытий с уменьшением температуры электролита при плазменно-электролитической обработке магниевого сплава авторы [57] объясняют уменьшением скорости растворения оксидного покрытия.

Покрытия толщиной не более 20 мкм, сформированные после ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в различных щелочных водных растворах при температурах близких к комнатной, являются высокопористыми, и содержат продольные поры над анодной пленкой [52-56,120,121].

На второй стадии (Рис. 25) протекают конкурирующие процессы. Реализуется процесс ПЭО магниевых сплавов под внешними слоями покрытий при одновременном росте последних. Протекание процесса под внешними слоями покрытий происходит вследствие образования микроразрядов в порах анодной пленки и впоследствии формирующихся внутренних слоев, поры в которых продолжают поры анодной пленки (Рис. 25). Происходит вынос плазмы не только на поверхность внешних слоев покрытий, но и на их внутренние слои.

Таким образом плазменные анодные микроразряды, функционирующие под внешними слоями покрытий, вызывают окисление субстрата и вынос расплавленных оксидов (MgAl_2O_4 , MgO) на поверхность внутренних слоев покрытий, которые в свою очередь были сформированы на анодной пленке. Как

тусклые мелкие, так и крупные яркие анодные микроразряды горят на поверхности рабочих электродов на стадии II (Рис. 23в).

На данной стадии происходит или закрытие пор, располагающихся над внутренними слоями покрытий, или их смещение от субстрата к поверхности покрытия. Последнее зависит от разницы скоростей образования внутренних слоев ($V_{обр}$) и скоростей растворения $MgAl_2O_4$, MgO ($V_{раств}$), окружающих эти поры [117]. Несомненно, что растворение внутренних поверхностей внешних слоев покрытий, расположенных над порами, может являться причиной того, что поры горизонтальные не успеют заполниться оксидами, когда функционируют анодные микроразряды под внешним слоем [117].

Несмотря на кажущуюся идентичность протекания процессов ПЭО сплавов МЛ5 и МА2, отношение скоростей $V_{обр}/V_{раств}$, энергия, выделяющаяся в порах, при их ПЭО различны, что и приводит к разному строению покрытий на этих сплавах.

При ПЭО сплава МА2 на стадии II практически одновременно с образованием продольных микропустот вблизи границы сплав – покрытие в первоначальных поперечных извилистых порах, в местах их перегиба в середине покрытия реализуются микропробои, приводящие к образованию микропустот значительно большего диаметра, чем диаметр этих пор (Рис. 20д, 22а, 25е). Высвобождается большое количество газа, в том числе в ионизированном виде [48] и, как следствие, формируется внешний слой оксидного покрытия с большими порами (Рис. 20д). Образующиеся микропустоты (Рис. 20д, 22а) во внешнем слое покрытия имеют в поперечном разрезе, в большинстве случаев, круглое сечение (в дальнейшем эти микропустоты будут именоваться как сферические поры).

При дальнейшем протекании ПЭО сплава МА2 возрастает вероятность микропробоев в основании сферических пор, которые расположены во внешнем слое формирующегося покрытия (Рис. 25е) [117]. В них выделяется большая энергия. Последнее обусловлено тем, что газ, выделяющийся при анодной и катодной поляризации рабочего электрода через микропоры анодной пленки, а впоследствии через микропоры внутреннего слоя, скапливается у основания сферических пор, образуя диэлектрический газовый слой.

Рост внутреннего слоя на стадии II вследствие выделения большой энергии при реализации микроразрядов в сферических порах имеет низкую скорость. $V_{\text{раств}}$ больше $V_{\text{обр}}$, что приводит к образованию еще больших размеров пустот в покрытии на границе раздела внешнего и внутреннего слоев (Рис. 20 д, 20е).

Формирование трехслойного покрытия после ПЭО сплава МА2 также установлено в [48]. На поперечном сечении образца с покрытием при использовании относительно небольшого увеличения (Рисунок 28) авторами [48] установлена двухслойная структура с большими порами между внутренним и внешним слоями покрытия. Однако увеличение межфазной области (Рисунок 28а) показывает, что в основании покрытия имеется третий слой, который также был обнаружен другими исследователями [120,121] в покрытиях после ПЭО магния. При этом авторы [120,121] указывают (без доказательств), что они являются барьерными слоями.

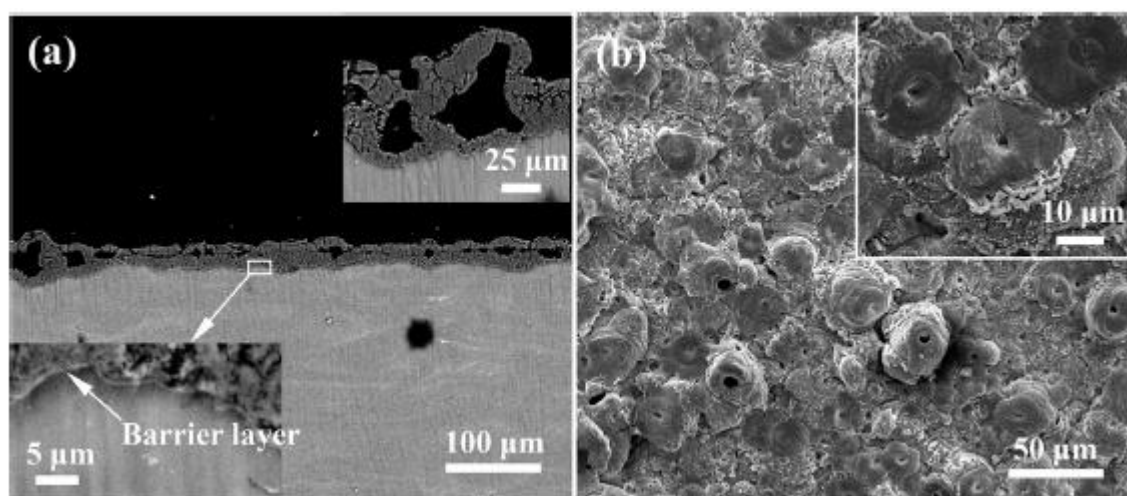


Рисунок 28 – Морфология поперечного сечения и поверхности покрытия, сформированного в течение 600 с в щелочном водном растворе, содержащем 10 г/л NaAlO_2 ; (a) – а, (b) – б [48]

Авторы [48] также указывают о реализации микроразрядов в порах, разделяющих внутренний и внешний слой. Однако авторы [48] считают, что происходят пробои диэлектрических оксидных слоев, не обосновывая их образование в пустотах.

При ПЭО сплава МЛ5, имеющего в отличие от МА2 большое количество крупных интерметаллидов $Mg_{17}Al_{12}$ [75-78,96,98,122], в покрытии образуются менее извилистые поперечные поры, чем в покрытии, формируемом на МА2 при тех же условиях проведения процессов ПЭО.

Доказательством различия в строении пор в покрытиях, сформированных на сплавах МА2 и МЛ5, является большее напряжение пробоя воздуха в порах покрытия, сформированного на деформируемом сплаве, чем в порах покрытия, сформированном на литейном сплаве МЛ5 (Таблица 4). При меньших напряжениях пробой воздуха происходит в порах с меньшей их длиной [122]; т. е. в менее извилистых порах.

Таблица 4 – Напряжение пробоя ($U_{пр.}$) воздуха в порах покрытий

Сплав	Толщина покрытия, мкм	$U_{пр.}$, В	$U_{пр.}/h^*$, В/мкм	Примечание
МЛ5	$20,2 \pm 0,5$	270 ± 15	13,40	*Условное значение средней электрической прочности, если бы поры были прямолинейными
МЛ5	$30,4 \pm 0,75$	360 ± 20	11,80	
МА2	$17,7 \pm 0,4$	305 ± 15	17,20	
МА2	$29,9 \pm 0,7$	460 ± 20	15,38	

Последнее обусловлено выходом интерметаллидов на поверхность сплава и реализацией плазменных микрозарядов над ними [123]. В результате после ПЭО сплава МЛ5 на стадии II процесса ПЭО отсутствуют сферические пустоты во внешнем слое покрытия (Рис. 20б, 22б).

Отсутствие затрат энергии на реализацию мощных микрозарядов в сферических порах покрытия, которое имело место при ПЭО сплава МА2 на этой стадии, приводит к большой скорости роста внутреннего слоя покрытия, образованного на магниевом сплаве МЛ5 при его ПЭО (Рис. 20б).

Последнее является основной причиной получения более толстого внутреннего слоя покрытия на сплаве МЛ5 на второй стадии, чем на сплаве МА2 (Рис. 20б, 20д).

Морфологии «блинчатой» [40,120] внешней поверхности (Рисунок 29) и поперечных шлифов покрытий (Рис. 20), сформированных на сплавах МЛ5 и МА2, не позволяют однозначно указать на значительное их отличие по неравномерному рельефу поверхности. Вместе с тем бóльшую шероховатость ($R_a = 14$ мкм) имеет поверхность покрытия, образованного на литейном сплаве МЛ5, а не на деформируемом сплаве МА2 ($R_a = 9$ мкм). Последнее возможно обусловлено, мощными микроразрядами, реализующимися в сферических порах покрытия при ПЭО сплава МА2. Эти разряды выносят плазму на большую площадь поверхности покрытия, а, возможно, и частично в электролит. При ПЭО магниевых сплавов в [86,97-102,123] также установлено, что присутствие в них β -фаз вызывает неравномерный рост оксидных покрытий на их поверхности.

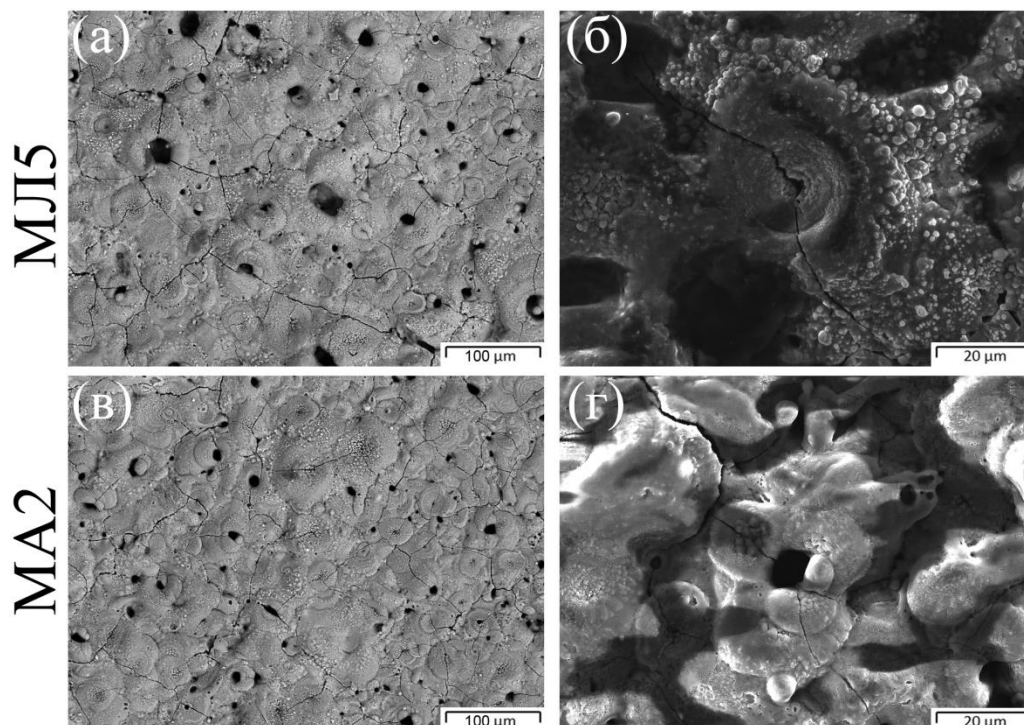


Рисунок 29 – Морфология поверхности покрытий, полученных на магниевых сплавах МЛ5 (а, б) и МА2 (в, г), со средними толщинами приблизительно 51,5; 52,5 мкм соответственно [117]

При толщинах более $37,5 \pm 5,0$; $54,5 \pm 5,5$ мкм, сформированных на сплавах МА2 и МЛ5 соответственно, на поверхности рабочих электродов горят только мелкие с незначительной интенсивностью свечения микроразряды (Рис. 23г, 25г, 25ж). Основной причиной последнего, возможно, является дальнейшее повышение температуры в системах «электролит – покрытие – магниевый сплав». Большая высота парогазовой фазы в сферических и поперечных порах покрытия обуславливает отсутствие в них пробоев [117].

Под внешними слоями покрытий протекает ПЭО магниевых сплавов на стадии III (Рис. 20, 25). Однако на этой стадии процесс образования покрытий на сплавах МА2 и МЛ5 имеет различный характер. При ПЭО сплава МЛ5 в основном происходит закрытие пор, расположенных во внутреннем слое покрытия. При ПЭО сплава МА2 протекает в основном рост внутреннего слоя покрытия. Последнее подтверждают следующие экспериментальные данные: 1) высокая средняя скорость роста толщины покрытия на сплаве МА2 0,76 мкм/мин и низкая на сплаве МЛ5 – 0,08 мкм/мин; 2) существенные различия в морфологии участков покрытий поперечного сечения, сформированных на этих сплавах (Рис. 20в, 20е) [117]. Экспериментально установленные факты трудно объяснить. Однако бóльшая коррозионная стойкость и меньший коррозионный ток сплава МЛ5 с покрытием, полученным на этой стадии, чем сплава МА2 с покрытием, также полученным на этой стадии процесса ПЭО (см. 7.3) указывают, что в больших порах образуются рыхлые продукты, а в относительно небольших порах (Рис. 20б) более компактные слои и, практически закрытие этих пор (Рис. 20в).

Однако происходит переход процесса ПЭО сплава МА2 на дуговую (IV) стадию при превышении средней толщины покрытия 55,5 мкм. При этом образуется макродефект (или макродефекты) в покрытии. Этот переход сопровождается кратковременным шумовым эффектом с последующим уменьшением напряжения (Рис. 19) и возрастанием плотности тока (от заданного значения 10 до приблизительно 14 А/дм²). Возможно, этот переход обусловлен тем, что анодное напряжение стало превышать напряжение пробоя парогазовой фазы в одной или нескольких поперечных или сферических порах. Этот пробой или

пробой в единичных поперечных или сферических порах сопровождаются большим выделением энергии.

Анодное напряжение также уменьшается при ПЭО сплава МЛ5, когда толщина покрытия становится больше 56,5 мкм. Однако анодное напряжение уменьшается плавно и не происходит его резкого падения, как на сплаве МА2 (Рис. 19). При этом не возрастает шумовой эффект при ПЭО сплава МЛ5, который характерен при дуговых пробоях. Вероятно, причиной последнего является возрастание скорости локального растворения внутреннего слоя и анодной пленки вследствие возрастания в них температуры, т.е. происходит обнажение субстрата (МЛ5) [117].

Доказательством корректности предложенного механизма образования внутренних слоев покрытий являются данные экспериментов: 1) получение антикоррозионных черных покрытий на сплаве Д16; 2) поэтапная ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в двух электролитах [117].

Глава 6 Стадийность формирования декоративных черных защитных покрытий при введении в электролит гексацианоферрата калия (II) при плазменно-электролитической обработке сплава Д16

6.1 Влияние гексацианоферрата калия (II), введенного в щелочной водный раствор, содержащий гексаметафосфат натрия и техническое жидкое стекло, на кинетику и механизм формирования покрытий на алюминиевом сплаве Д16

Средние скорости роста толщины покрытий в различных временных интервалах при протекании процессов плазменно-электролитической обработки алюминиевого сплава Д16 в щелочно-силикатных водных растворах являются постоянными величинами [43,90]. Вместе с тем нами установлено [7], что скорость роста толщины покрытий при введении в щелочной водный раствор, содержащий $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ и ТЖС, 5-10 г/л $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в гальваностатическом режиме (плотности переменного промышленного тока 10, 40 А/дм²) вначале значительно уменьшается, а затем с увеличением длительности протекания процессов до дугового режима [44,90] имеет очень низкую среднюю скорость роста толщины покрытий. В частности, при заданной плотности тока 10 А/дм² первоначальная средняя скорость (приблизительно 2,4 мкм/мин) уменьшается в более, чем в 10 раз. Эта скорость является постоянной величиной во временном интервале проведения процессов ПЭО 90-120 минут. Авторы [17] также установили аналогичную закономерность протекания процессов ПЭО сплава Д16 в аналогичном щелочном электролите. Например, ими установлено [17], что происходит значительное уменьшение скорости роста толщины покрытия не менее, чем в 11 раз при заданной плотности переменного промышленного тока 15 А/дм², а в интервале 60 – 80 минут средняя скорость роста покрытия практически остается неизменной (Рисунок 30).

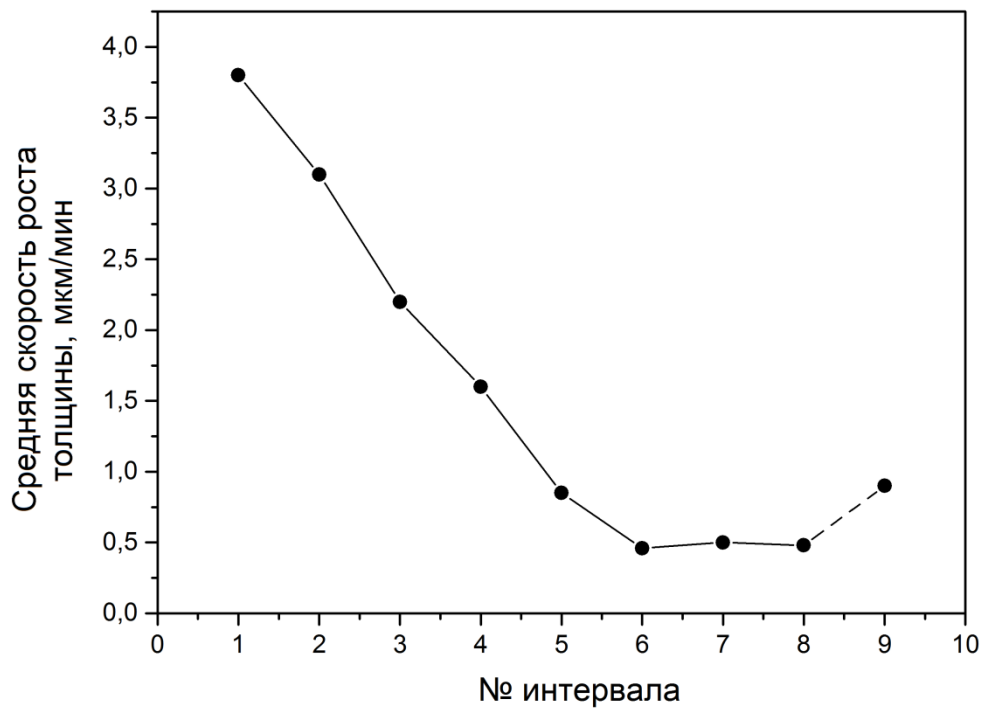


Рисунок 30 – Средние скорости роста толщины покрытия на сплаве Д16 при заданной плотности переменного тока 15 А/дм² в различных интервалах в водном растворе, содержащем (г/л): 2 NaOH, 5 Na₆P₆O₁₈, 5 ТЖС, 8 K₄[Fe(CN)₆]; длительность интервала – 10 мин. [17]

Как установлено и нами [7], впоследствии процесс ПЭО переходит в дуговой режим (Рис. 30, интервал 8-9). Последнее приводит к локальным нарушениям покрытия и его декоративного вида. Это обусловлено огромной энергией, выделяющейся в оставшихся сквозных порах покрытия, что связано с уменьшением их количества.

Считалось [43], что высокая мощность, выделяющаяся в плазменных разрядах вследствие пробоя парогазовой фазы, является причиной высокой температуры плазмы [45,124], что приводит к испарению атомов и катионов металла, процессам окисления и последующему выносу расплава на покрытия [38,39,125]. Формируются «блинчики» после остывания расплава на покрытии [40], которые имеют в центре сквозные отверстия. Однако горизонтальные поры (Рисунок 31) первоначально образуются на границе «алюминиевый сплав – покрытие», вероятно, как и при ПЭО магниевых сплавов в нагретом щелочном

растворе, в основном вследствие растворения алюминия и анодной пленки (Al_2O_3) в щелочном растворе.

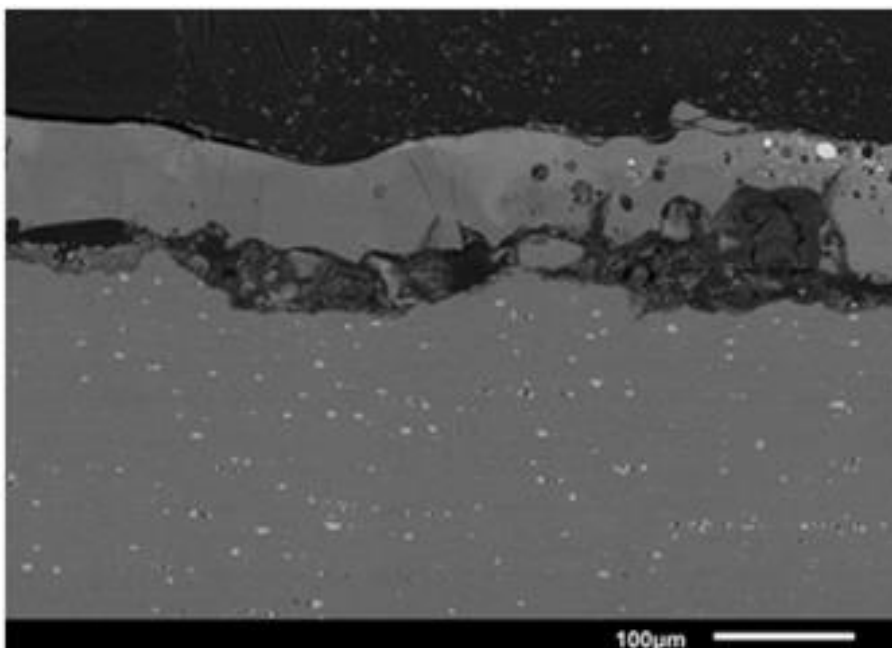


Рисунок 31 – Типичная микрофотография поперечного сечения покрытия, имеющего черный цвет, полученного на сплаве Д16 после его ПЭО до значительного уменьшения скорости роста толщины покрытия [126]

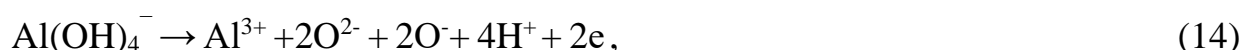
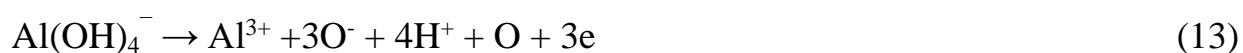
Причиной уменьшения интенсивности горения плазменных микроразрядов является переход процесса ПЭО под внешний слой покрытия, при этом значительно уменьшается скорость роста толщины покрытия с заживлением пор.

Корректность предлагаемого механизма подтверждает следующий экспериментальный факт: самопроизвольный переход от горения крупных интенсивных анодных микроразрядов на рабочем электроде к мелким тусклым. Уменьшение интенсивности горения плазменных микроразрядов обусловлено тем, что они реализуются под внешним слоем покрытия. Эти микроразряды приводят к формированию в продольных порах внутреннего слоя покрытия. Аналогичный эффект (Рис. 20, 23) наблюдается и при ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в щелочно-фосфатном электролите на стадии III при протекании процессов.

Несмотря на значительное уменьшение скорости роста покрытия, когда на поверхности электрода горят тусклые микроразряды, можно утверждать, что скорость образования покрытия незначительно уменьшается. Причиной корректности такого утверждения является то, что значительно увеличивается доля энергии образования оксидов, в основном оксида алюминия, который заполняет продольные поры. Как и при плазменно-электролитической обработке сплавов МА2 и МЛ5, первоначально реализуются микропробой парогазовой фазы в поперечных порах анодной пленки, а затем в них и в порах внутреннего слоя. Наиболее вероятный механизм заполнения оксидами продольных пор, в основном оксидом алюминия, является следующий: при катодной поляризации в сквозных порах протекает реакция:



Увеличивается щелочность электролита в продольных порах покрытия, которые расположены вблизи границы «субстрат – внутренний слой». Первоначальное растворение алюминия при высоких рН приводит к последующему образованию анионов ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$). При анодных пробоях под внешним черным слоем покрытия реализуется плазменно-термохимическое их преобразование, например, по реакциям:



и по вышеприведенным реакциям (6)-(8).

В период горения только тусклых микроразрядов происходит формирование внутренних слоев в покрытиях, которые являются достаточно плотными, что приводит к значительному уменьшению в нем продольных пор (Рисунок 32) [126].

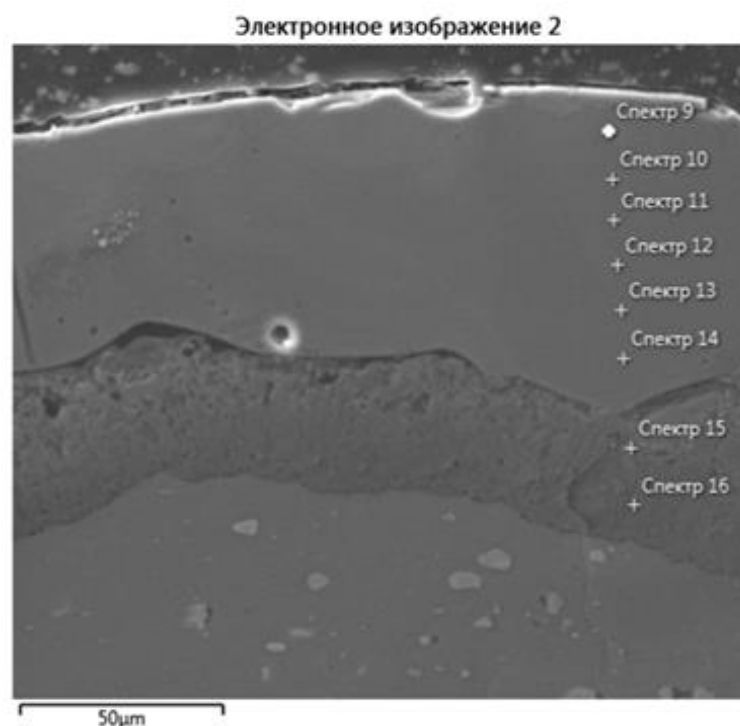


Рисунок 32 – Типичная микрофотография поперечного шлифа черного покрытия на сплаве Д16, образованного после проведения процессов ПЭО с достаточной длительностью, когда произошел переход от мощных микроразрядов к едва различимым [126]

Заполнение ранее образованных продольных пор значительно увеличивает приблизительно в 3,5 раза (до 24 МПа) адгезию покрытия к сплаву Д16, в частности, при проведении процесса ПЭО при заданной плотности.

6.2 Фазовый и элементный составы черного покрытия

Элементный состав внутреннего и внешнего слоев покрытия толщиной $120,4 \pm 6,5$ мкм, представленный в таблице 5, показывает наличие большого содержания железа (не мене 18,8 вес. %) только в черном внешнем слое.

Таблица 5 – Распределение элементов по толщине двухслойного черного покрытия на сплаве Д16 (Рис. 32)

Номер спектра	Концентрации элементов, вес. %					
	Fe	Al	O	Si	P	Mg
9	24,3	25,4	38,4	8,5	3,1	0,3
10	21,8	27,4	39,3	8,5	2,4	0,6
11	18,6	31,5	40,3	8,6	0,9	0,1
12	18,4	30,9	40,5	8,7	1,1	0,4
13	18,9	30,3	40,3	8,6	1,6	0,3
14	18,8	29,7	40,4	9,7	1,1	0,3
15	2,3	49,3	40,3	5,0	2,0	1,1
16	1,0	53,7	42,4	0,5	0,3	2,1

Очевидно, что формирование внешнего слоя покрытия протекает как по механизму электролиза анионов, так и по механизму окисления металлической основы, а также происходит плазменно-термохимическое преобразование первоначально получаемых соединений. Содержание муллита ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), оксида кремния, железа и соединений, содержащих этот элемент (FeAl_2O_4 , Fe_3P) в покрытии (Рисунок 33, Таблица 6), однозначно указывает на то, что формирование покрытия протекает и по механизму электролиза.

Доля роста внешнего слоя по механизму электролиза с последующим плазменно-термохимическим преобразованием осажденных соединений увеличивается с уменьшением поверхностной плотности анодных интенсивно горящих микроразрядов на рабочем электроде. С уменьшением поверхностной плотности микроразрядов увеличивается нагретая площадь участков, на которых протекает электролиз. При большой их поверхностной плотности большая часть поверхности образцов закрыта парогазовой фазой, образующейся над плазменными микроразрядами.

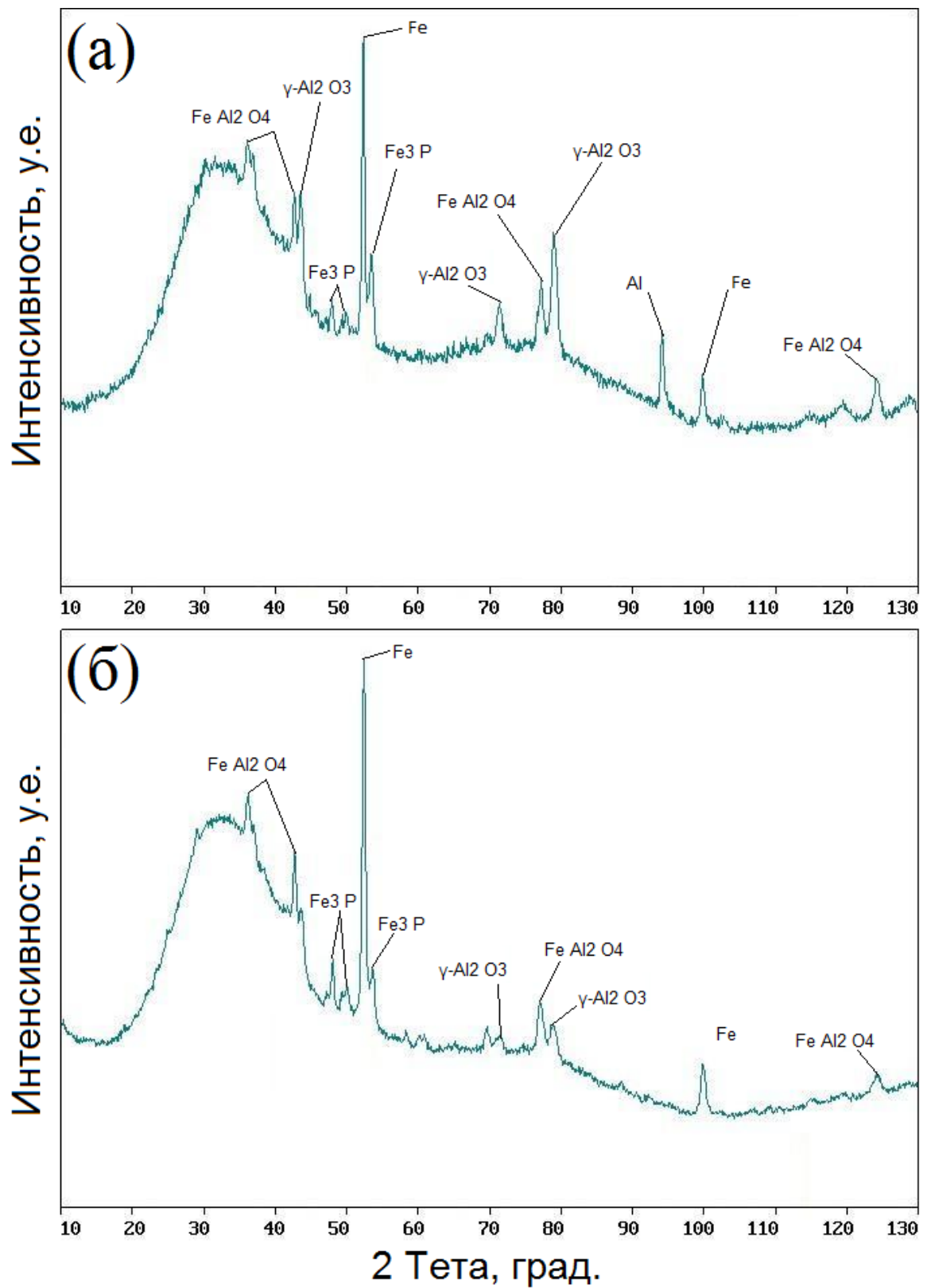


Рисунок 33 – Дифрактограммы образца с черным декоративным покрытием толщиной 120 мкм: симметричная (а) и асимметричная (б) съемки

Таблица 6 – Средние концентрации кристаллических фаз в аморфном черном покрытии толщиной 120 мкм: асимметричная (а) и симметричная (б) съемки

Фаза	Концентрация, вес. %	
	симметричная	асимметричная
α -Fe	9,5	33
FeAl_2O_4	17	25
γ - Al_2O_3	61,5	21
Fe_3P	9	14
Fe_2O_3	-	-
$2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (муллит)	3	7

По этой причине при плазменно-электролитической обработке алюминиевого сплава в электролитах на основе щелочи, гексаметафосфата натрия и ТЖС, содержащих 5-10 г/л $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при толщинах более 40 мкм внешний слой покрытия становится черным. Ответственными за черный цвет внешнего слоя покрытия, несомненно, являются соединения двухвалентного железа.

С превышением толщины покрытия более 40 мкм весь внешний слой приобретает черный цвет [7] (Рисунок 34).

В покрытии находятся не только соединения, но и чистое железо (Рис. 33, Табл. 6). Авторы [17] считают, что при воздействии плазменных микрозарядов на электролит, прилегающий к рабочему электроду, образуется монооксид углерода (CO) и азот. Образованная защитная атмосфера, находящаяся над вынесенными на поверхность покрытий расплавами, уменьшает вероятность окисления части железа до вюстита (FeO).

Вместе с тем с увеличением толщины покрытия возрастает количество двойного оксида ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), придающего покрытию черный цвет [7].

Вероятно, реализуются 2 альтернативных механизма образования оксида FeAl_2O_4 после электролиза аниона гексацианоферрата $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и последующего плазменно-термохимического преобразования осажденного соединения до оксида железа (FeO), железа, N_2 и CO : а) диффузия катионов железа через покрытие; б) их попадание в каналы плазменных микрозарядов и взаимодействие с окислителями (O^{2-} , O^- , O , O_3); в) высокотемпературное взаимодействие с оксидом алюминия в расплаве.

Вероятно протекают следующие реакции и (6) – (8):



Данные микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов подтвердили практически равномерный черный цвет покрытия внешнего слоя по толщине: концентрация железа практически одинакова на различной глубине внешнего слоя покрытия и концентрации двойного оксида $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ во внешнем слое покрытия выше (асимметричная съемка), чем во всем покрытии (симметричная съемка) (Рис. 32 - 34, Табл. 5, 6) [126].

После отжига при температуре 500 ± 15 °C в течение 4 часов черный цвет покрытия трансформировался в серо-коричневый, несомненно, вследствие доокисления FeO .

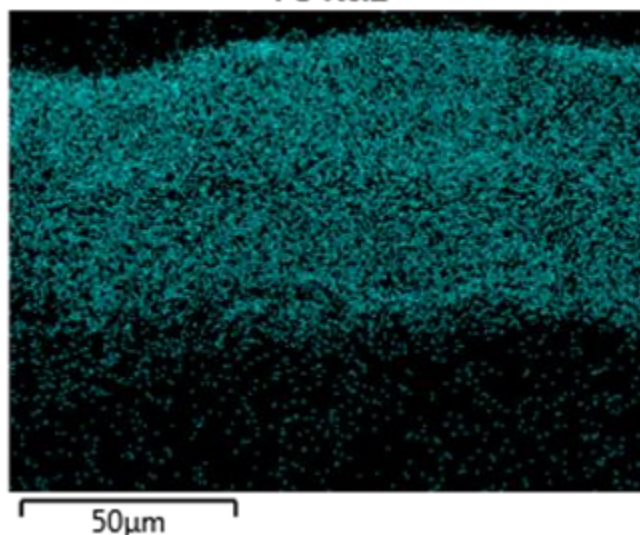
Fe K α 1

Рисунок 34 – Типичное распределение железа по толщине черного внешнего слоя покрытия на сплаве Д16 [126]

Таким образом, при разработке способа получения черных покрытий на алюминиевом сплаве Д16 [7] был подтвержден механизм формирования внутреннего слоя покрытий, который аналогичен образованию таких слоев при плазменно-электролитической обработке магниевых сплавов на стадии III протекания этого процесса (см. 5.4) – функционирование микроразрядов под их внешними слоями.

Глава 7 Поэтапная плазменно-электролитическая обработка сплавов МЛ5 и МА2 с использованием различных электролитов

7.1 Обоснование выбора электролитов для поэтапной обработки сплавов МЛ5 и МА2

С высокой производительностью процессов ПЭО и при малых плотностях переменного тока ($0,5 - 4 \text{ А/дм}^2$) в электролитах с высоким содержанием ТЖС (180 – 300 г/л) получают антикоррозионные покрытия на алюминиевых сплавах [43]. Однако при ПЭО сплавов МЛ5, МА2 в щелочном водном растворе, содержащем 180 г/л ТЖС при минимальной плотности заданного переменного тока (1 А/дм^2) через 19 мин. образуются рыхлые осадки на покрытиях вследствие перехода процессов на дуговую стадию [117]. Существенно различающиеся толщины покрытий на различных участках магниевых сплавов (5,5 – 12,3 мкм на МА2, 4,5 – 14 мкм на МЛ5) указывают, что при ПЭО этих сплавов происходит быстрое, но неравномерное закрытие поперечных пор на различных участках покрытия. Мощность, реализующаяся в оставшихся сквозных порах, интенсифицирует переход процессов ПЭО на дуговую стадию [21,43,117].

Вероятно, если предварительно (на первом этапе) получить высокопористые относительно тонкие (до 20 мкм) покрытия в водном растворе, содержащем (г/л): 2 NaOH, 3 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 5 NaAlO_2 , а затем осуществить вторичную ПЭО магниевых сплавов в электролите, содержащем 180 г/л ТЖС, то большая часть энергии будет расходоваться на образование микроразрядов под первоначально сформированным покрытием. В основе данной гипотезы находится то, что при вторичной обработке произойдет закрытие практически всех поперечных пор в сформированном покрытии на первом этапе, будет формироваться внутренний слой в продольных порах, находящихся над анодным слоем (не будет реализовываться переход на дуговую стадию).

7.2 Механизм образования слоя покрытия, прилегающего к металлической основе, при смене электролита на водный раствор, содержащий высокую концентрацию технического жидкого стекла

Действительно, после получения на первом этапе покрытия толщиной $19,5 \pm 3,5$ мкм на втором этапе при плотности переменного тока 1 А/дм^2 горят только тусклые мелкие микроразряды при ПЭО сплава МЛ5, а при ПЭО сплава МА2 кроме этих разрядов функционируют и крупные интенсивные микроразряды (Рисунок 35).

На втором этапе ПЭО средняя скорость роста толщины покрытия на сплаве МЛ5 ($0,76 \text{ мкм/мин}$) больше, чем таковая на сплаве МА2 ($0,50 \text{ мкм/мин}$) в 1,5 раза.

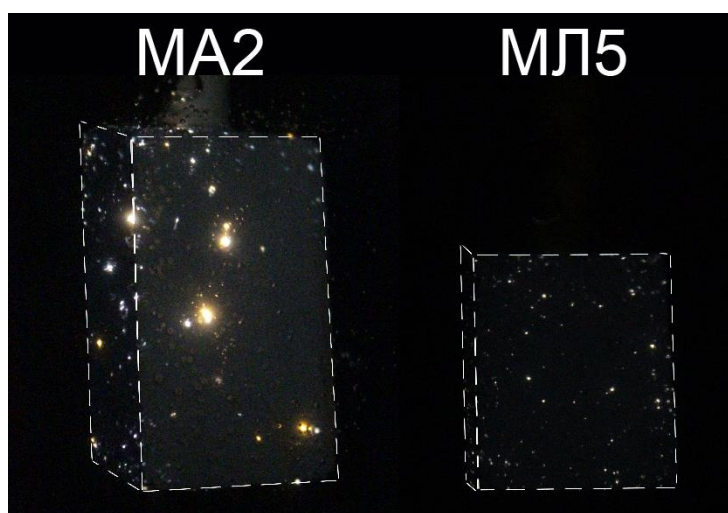


Рисунок 35 – Характерный вид микроразрядов на втором этапе ПЭО магниевых сплавов [117]

На втором этапе ПЭО магниевых сплавов амплитудные анодные напряжения значительно меньше, чем эти напряжения на первом этапе их ПЭО (Рисунок 36). Амплитудные анодные напряжения на втором этапе ПЭО магниевых сплавов первоначально возрастают (Рисунок 36). Основной причиной этого возрастания, несомненно, является увеличение температуры покрытий, что приводит к увеличению высоты парогазовой фазы в их порах. Практически не происходит

изменения высоты парогазовой фазы при длительностях проведения процессов ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 до 35; 28 мин. соответственно (Рисунок 36) [117].

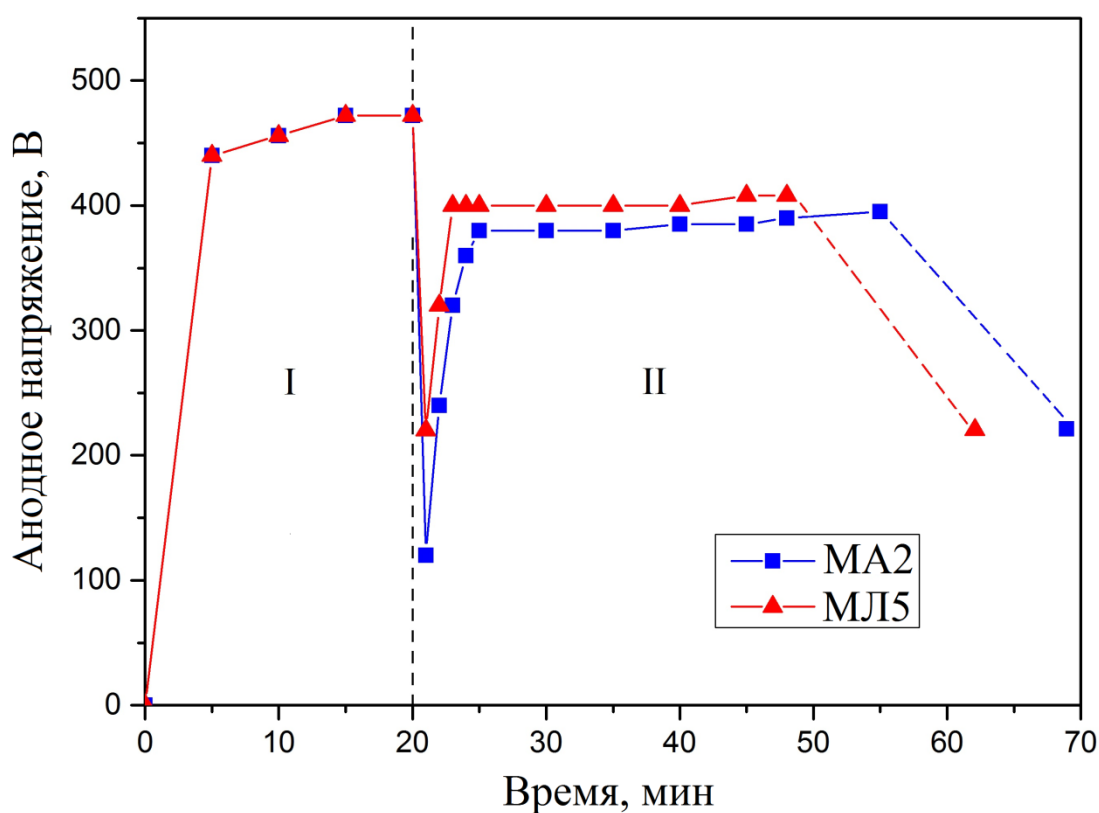


Рисунок 36 – Амплитудные анодные напряжения при поэтапной ПЭО сплавов МА2 и МЛ5: I – первый этап; II – второй этап [117]

При больших длительностях проведения процессов ПЭО по сравнению с указанными длительностями начинается травление в различных местах анодной пленки и внутренних слоев покрытий, приводящее к значительному уменьшению амплитудных анодных напряжений (Рис. 36). Причиной этого, вероятно, является дальнейшее увеличение температуры покрытий и электролита, находящегося в порах внутренних слоев покрытий.

Доказательством формирования внутренних слоев покрытий на втором этапе, когда функционируют анодные микроразряды под их внешними слоями, является низкая концентрация кремния в покрытиях (Рисунок 37, Таблица 7).

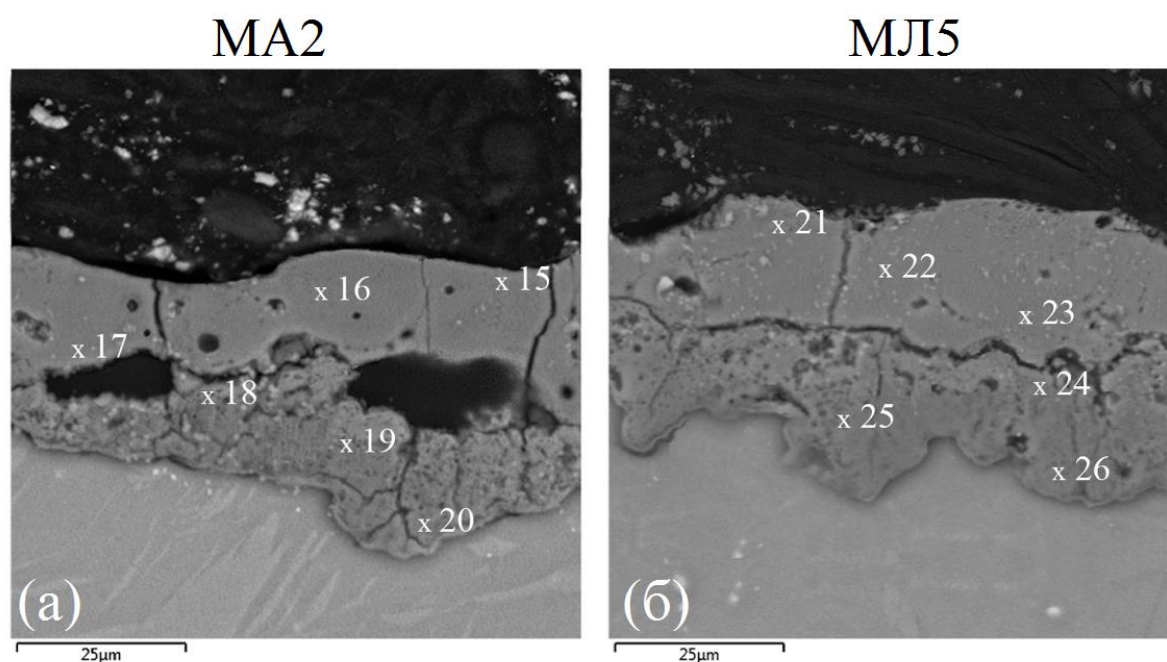


Рисунок 37 – Характерные морфологии поперечных сечений участков покрытий, полученных поэтапной ПЭО сплавов МА2 (а) и МЛ5 (б) [117]

Таблица 7 – Распределение элементов по толщине покрытий на сплавах МА2 и МЛ5 после их поэтапной ПЭО в точках, в которых были сняты спектры (Рис. 37) [117]

Номер спектра	Концентрации элементов, вес. %				
	Mg	O	Al	P	Si
15	33,6	44,6	10,6	3,9	7,3
16	36,7	41,8	13,6	4,8	3,1
17	38,4	48,6	9,5	1,5	2
18	48,8	39,7	4,6	4,9	2
19	53,9	41,4	3,2	1,5	0
20	56,4	40,3	2,4	0,9	0
21	43,1	39,1	15,9	0,8	1,1
22	42,7	40,3	15,1	1,9	0
23	40,9	42,5	13,2	2,7	0,7
24	43,3	44,1	8,7	3,6	0,3
25	49,9	43,5	6,5	0	0,1
26	45,6	40,1	10,5	3,8	0

Закрытие большой части внешней поверхности внутренних слоев парогазовой фазой при высокой плотности микроразрядов, реализующихся в порах этих слоев, практически не позволяет протекать электролизу полианионов $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ на их поверхностях (Рис. 37, Табл. 7) [117]. Относительно небольшая концентрация соединений, содержащих кремний, вероятно, оксида кремния, находится во внешнем слое покрытия, сформированном на сплаве МА2 (Таблица 8). При ПЭО этого сплава происходит электролиз и последующее плазменно-термохимическое преобразование полианионов $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ на нагретых участках покрытия вследствие функционирования микроразрядов, реализующихся в его поперечных и сферических порах.

Затраты электроэнергии вследствие реализации микроразрядов в этих микропустотах приводят к меньшей энергии, затрачиваемой на формирование внутреннего слоя покрытия. По этой причине толщина внутреннего слоя, сформированного на сплаве МА2, меньше и имеет больше пор, чем - на сплаве МЛ5 (Рис. 37).

7.3 Антикоррозионные способности покрытий после плазменно-электролитической обработки МЛ5 и МА2 в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите и поэтапной их обработки в различных электролитах

Вследствие различного строения покрытий (Рис. 20), образованных на сплавах МА2 и МЛ5 после проведения процессов ПЭО в водном растворе, содержащем (г/л): 2 NaOH, 3 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 5 NaAlO_2 , при идентичном электрическом режиме, их антикоррозионная способность в значительной степени отличается. Покрытия, сформированные на МА2, имеют значительно меньшую антикоррозионную способность, чем эта способность у покрытий, сформированных на МЛ5 (Таблица 8).

На третьей стадии проведения процессов ПЭО увеличивается толщина покрытий. После получения покрытия на этой стадии возрастает их антикоррозионная способность. Покрытия со средними толщинами 53,5 - 56,5 мкм,

сформированные после третьей стадии на сплаве МЛ5, обладают наиболее высокой по сравнению с покрытиями меньшей толщины, антикоррозионной способностью (Таблица 8). Эта способность данных покрытий, сформированных на сплаве МЛ5, превышает требования ГОСТ 9.913-90.

Только при формировании внутренних слоев покрытий значительно увеличивается их антикоррозионная способность (Рис. 20, Таблица 8) [117].

Таблица 8 – Длительность до появления первых пузырьков водорода и видимых питтингов при выдержке в 3% растворе NaCl сплавов МА2 и МЛ5 без и с покрытиями, полученными способом ПЭО в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите [117]

Сплав	Толщина покрытия, мкм	Длительность выдержки до выделения первого пузырька водорода, мин		Длительность выдержки до появления видимого питтинга, мин	
		На ребрах и углах	На гранях	На ребрах и углах	На гранях
МА2	0	До 0,02	До 0,02	5 ± 2	15 ± 4
	$17,4 \pm 2,3$	$16 \pm 1,5$	664 ± 30	27 ± 4	1050 ± 110
	$45,2 \pm 3,5$	20 ± 6	315 ± 45	45 ± 25	620 ± 150
	$53,0 \pm 4,9$	51 ± 4	936 ± 80	110 ± 20	1260 ± 120
МЛ5	0	До 0,02	До 0,02	14 ± 3	35 ± 5
	$19,5 \pm 3,1$	126 ± 28	620 ± 48	240 ± 70	820 ± 130
	$53,5 \pm 3,5$	1430 ± 59	1500 ± 30	1560 ± 58	Отсутствие питтингов в течение 1800 мин.
	$56,5 \pm 4,6$	1430 ± 50	1560 ± 90	1680 ± 150	Отсутствие питтингов в течение 1800 мин.

Последнее подтвердили исследования по существенному увеличению антикоррозионной способности покрытий после поэтапной обработки магниевых сплавов в электролите, содержащем 180 г/л ТЖС (Таблица 9) [117]. При средних толщинах покрытий около 45 мкм их антикоррозионная способность значительно выше после ПЭО сплавов МА2 и МЛ5. При этом покрытие, сформированное на магниевом сплаве МЛ5 после поэтапной его ПЭО, удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.913-90, предъявляемым к антикоррозионным свойствам покрытий (Таблица 9).

Таблица 9 – Длительность до появления первых пузырьков водорода и видимых питтингов при выдержке в 3% растворе NaCl сплавов МА2 и МЛ5 после поэтапной их ПЭО [117]

Сплав	Толщина покрытия, мкм	Длительность выдержки до выделения первого пузырька водорода, мин		Длительность выдержки до появления видимого питтинга, мин	
		На ребрах и углах	На гранях	На ребрах и углах	На гранях
МА2	$43,7 \pm 3,7$	54 ± 7	690 ± 30	140 ± 20	1320 ± 180
МЛ5	$45,4 \pm 4,7$	1420 ± 55	1560 ± 90	1740 ± 120	Отсутствие питтингов в течение 1800 мин.

7.4 Электрохимические испытания сплавов МЛ5 и МА2 без покрытий, после их плазменно-электролитической обработки в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите и поэтапной обработки в различных электролитах

Электрохимические испытания однозначно подтвердили данные по различной коррозионной стойкости сплавов МА2 и МЛ5 без и с покрытиями. Значительно более высокие токи коррозии у сплава МА2, чем у сплава МЛ5, как не

прошедших, так и прошедших ПЭО в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите (Рисунок 38, Таблица 10) [117]. Последнее согласуется с данными по их коррозионной стойкости, приведенных в [75] и в таблице 8. Коррозия сплава МА2 под покрытиями, несомненно, протекает. Даже при средней толщине покрытия 51,3 мкм ток коррозии уменьшился только в 50 раз. Однако, учитывая возрастание локальности коррозии вследствие наличия на сплаве покрытия, несмотря на такое уменьшение тока указывает на ее протекание.

Вместе с тем ток коррозии сплава МЛ5 уменьшился практически в 600 раз, когда средняя толщина покрытия составляла 55,4 мкм (Таблица 10). Покрытия обладают повышенной антикоррозионной способностью, когда их толщина близка к этой величине (Табл. 8). Она превышает требования ГОСТ 9.913-90.

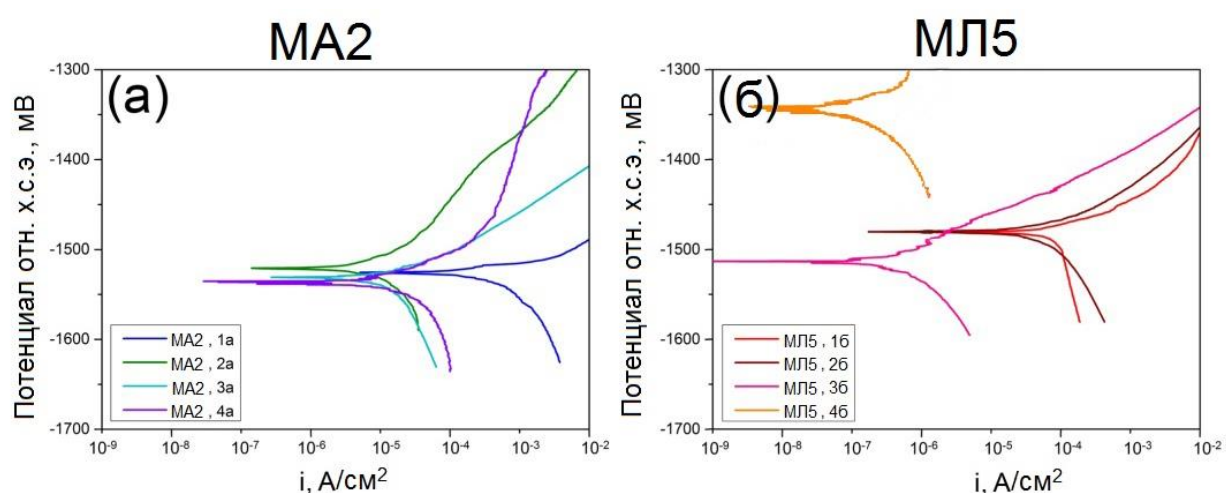


Рисунок 38 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl на сплавах МА2 (а), МЛ5 (б), без покрытий (1а, 1б) и с покрытиями со средними толщинами (h_{cp}): 21,3 (2а), 51,3 (3а); 21,2 (2б), 55,4 (3б), а также сформированными после поэтапной ПЭО этих сплавов с $h_{cp} = 44,1$ (4а); с $h_{cp} = 45,9$ (4б) [117]

Вместе с тем, нельзя утверждать, что локальная коррозия субстрата под покрытием не протекала, так как потенциал коррозии сплава МЛ5 практически не изменяется после его ПЭО в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите [117].

Таблица 10 – Плотности токов (i), рассчитанные по методике Штерн – Гири, и потенциалы коррозии (V) сплавов МА2 и МЛ5 без обработки и после их ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем гексаметафосфат и алюминат натрия, и поэтапной их ПЭО

Сплав	Толщина покрытия, мкм	i , А/см ²	$-V$, мВ
МА2	0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1525
МА2	$21,3 \pm 3,4$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	1520
МА2	$51,3 \pm 4,4$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	1530
МА2 после поэтапной ПЭО	$44,1 \pm 3,8$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	1535
МЛ5	0	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1480
МЛ5	$21,2 \pm 3,6$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	1480
МЛ5	$55,4 \pm 4,7$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	1495
МЛ5 после поэтапной ПЭО	$45,9 \pm 4,7$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	1340

Только после поэтапной ПЭО сплава МЛ5 ток коррозии уменьшается приблизительно в 1000 раз, а его потенциал смещается в положительную сторону на 140 мВ. Следовательно, поэтапная ПЭО сплава МЛ5 казалось бы исключает его коррозию. Однако выделяющийся пузырек водорода через практически одно и тоже время (на углах и ребрах в среднем через 1420 мин.), как и 2 - 3 его пузырька, выделяющихся из пор покрытий с толщинами приблизительно 53,5 - 56,5 мкм, сформированных на сплаве МЛ5 после ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем гексаметафосфат и алюминат натрия (Табл. 8), указывает на ее протекание на очень малой площади субстрата. Смещение же потенциала коррозии сплава МЛ5 (Табл. 10) после его вторичной ПЭО, возможно, обусловлено не образованием сплошного барьерного слоя в покрытии, а природой металлического дна микро - или нанопор, например, дно - из интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$.

Дно сквозных пор покрытий после ПЭО закрывается оксидной пленкой, прошедшей промывку и высушивание образцов. Однако авторы [118] еще в 1969 г. установили при коррозии магния механизм «растворения-осаждения». На магнии образуется оксид MgO , который растворяется и трансформируется в мелкие (макроскопические) осадки брусита $(Mg(OH)_2)$.

При длительных выдержках в водных растворах при наличии в них хлорида щелочного металла, через рыхлый вторичный продукт коррозии (через $Mg(OH)_2$) хлор-ионы достигают металлической основы, и протекает реакция между хлор-ионами и магнием.

Вследствие увеличения толщины покрытия до появления коррозионных очагов на их поверхности значительно увеличивается длительность выдержки в 3% растворе хлорида натрия (Табл. 8). Последнее однозначно указывает на протекание локальной коррозии под покрытиями.

Таким образом покрытия различной толщины, полученные в данной работе после ПЭО сплава МА2, не являются достаточно антикоррозионными. Такие покрытия могут являться только грунтом для наполнения их ингибиторами или нанесения на них лакокрасочных покрытий. Только на сплаве МЛ5 были получены покрытия, которые удовлетворяют требованию ГОСТ 9.913-90 по их антикоррозионной способности. Однако выделяющиеся пузырьки водорода (Табл. 8, 9) указывают на необходимость закрытия пор для исключения локального вида коррозии металлической основы.

Совокупность всех экспериментов указывает на необходимость поиска электролита, в котором значительно увеличится скорость формирования покрытия по механизму электролиза, в частности, за счет электролиза полианионов $n[Si_xO_y]^{m-}$. В этом случае при плазменно-электролитической обработке образующиеся покрытия будут содержать значительно меньшее количество пор, в том числе между внешним и внутренним слоями. При этом не будут рождаться при плазменно-электролитической обработке сплава МА2 мощные микроразряды, приводящие к существенному разрушению покрытий.

Глава 8 Получение покрытий с повышенной антикоррозионной способностью в силикатно-фторидном электролите

8.1 Теоретическое и экспериментальное обоснование введения фторида аммония в водный раствор, содержащий высокую концентрацию технического жидкого стекла

Для получения с высокой скоростью покрытий способами ПЭО на магниевых сплавах первые эксперименты были проведены в водных растворах, содержащих ТЖС (г/л): 100; 150; 200. Вместе с тем процесс переходил на дуговую стадию при небольших толщинах покрытий: 36; 33; 31 мкм на сплаве МЛ5 и 24; 21; 19 мкм на сплаве МА2. При этом на поверхности покрытий образовывались белые выпуклые микродефекты, и на различных участках сплавов покрытия имели существенно отличающуюся толщину. В частности, различие в толщинах на различных участках составляло не менее 16 мкм после ПЭО сплава МЛ5 в дистиллированной воде с растворенным в ней 200 г/л ТЖС.

Наиболее вероятным механизмом перехода процесса ПЭО в дуговой режим является быстрое закрытие сквозных пор диоксидом кремния на ряде участков покрытия. На этих участках перестают функционировать плазменные микрозаряды. Практически полное закрытие на ряде участков покрытий пор при ПЭО легких конструкционных сплавов протекает тем интенсивнее, чем выше концентрация технического жидкого стекла.

Вместе с тем известно [42], что при ПЭО в щелочно-фосфатном водном растворе (2 г/л NaOH, 4 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) после введения NH_4F возрастает как скорость роста толщины покрытия, так и длительность горения только мелких тусклых микрозарядов при большой их поверхностной плотности (стадии искрения [6,7,10]). Авторы [42,88] связывают увеличение длительности стадии искрения с активацией поверхностного слоя магниевого сплава при хемосорбции на его поверхности фтора, приводящей к образованию большого количества пор с малым поперечным сечением. При этом образование большого количества пор

происходит, по их мнению [42,88], еще на стадии анодирования. Несомненно, что введение NH_4F в щелочно-силикатный водный раствор существенно трансформирует строение полианионов $n[\text{S}_x\text{O}_y]^{m-}$ с изменением стехиометрических коэффициентов (x , y), зарядов (m -) и их размеров (n).

В [42,43] было установлено, что введение фторсодержащих соединений в электролиты после ПЭО сплавов улучшает трибологические и механические свойства покрытий. Кроме того, уменьшаются энергозатраты [127]. Активация поверхности магниевых сплавов и изменение строения полианионов $n[\text{S}_x\text{O}_y]^{m-}$ при введении фторида в электролит приводят к увеличению скорости формирования MgO , SiO_2 , MgSiO_3 в покрытии, что позволяет получать плотные покрытия, увеличивающие коррозионную стойкость магниевых сплавов. Добавление в силикатный водный раствор 5 г/л NaF позволило авторам [36] увеличить микротвердость покрытий, полученных после ПЭО магниевого сплава, практически в 8 раз и уменьшить ток коррозии сплава не менее, чем в 28 раз. Они не смогли обнаружить фториды из-за их низкой концентрации или, как они считают [36], фториды находились в аморфном состоянии. Вместе с тем, используя метод РФСЭ, было установлено [44], что фтор присутствует в слое покрытия, прилегающем к металлической основе.

Не только авторы [42], но и [36], пытаются объяснить наблюдаемые эффекты при введении различных фторидов в электролиты активацией поверхностных слоев магниевых сплавов.

К сожалению, они [36] не провели прямых, в том числе длительных, коррозионных испытаний в средах, содержащих хлор-ионы, а, следовательно, нельзя только по электрохимическим исследованиям утверждать о высокой антикоррозионной способности покрытий, полученных в силикатно-фторидном электролите.

Корректность экспериментальных результатов и теоретическое обоснование влияния фторида [36, 42, 43, 44, 127] на увеличение скорости роста покрытий и улучшение их свойств была подтверждена нами при получении покрытий на сплавах МЛ5 и МА2 способами ПЭО в водных растворах, содержащих 100, 150,

200 г/л ТЖС и от 0,5 до 2 г/л NH_4F . Были получены толстые (более 60 мкм) относительно сплошные покрытия на сплаве МЛ5 и МА2 с высокой скоростью (Рисунок 39а, 39в). Установлено, что оптимальным составом электролита является водный раствор, содержащий 150 г/л, 1 г/л NH_4F , так как при высокой скорости роста толщин покрытий шероховатость значительно меньше, чем шероховатость покрытий, полученных в электролите, содержащем 200 г/л ТЖС, 1 г/л NH_4F (Рисунок 39б, 39г).

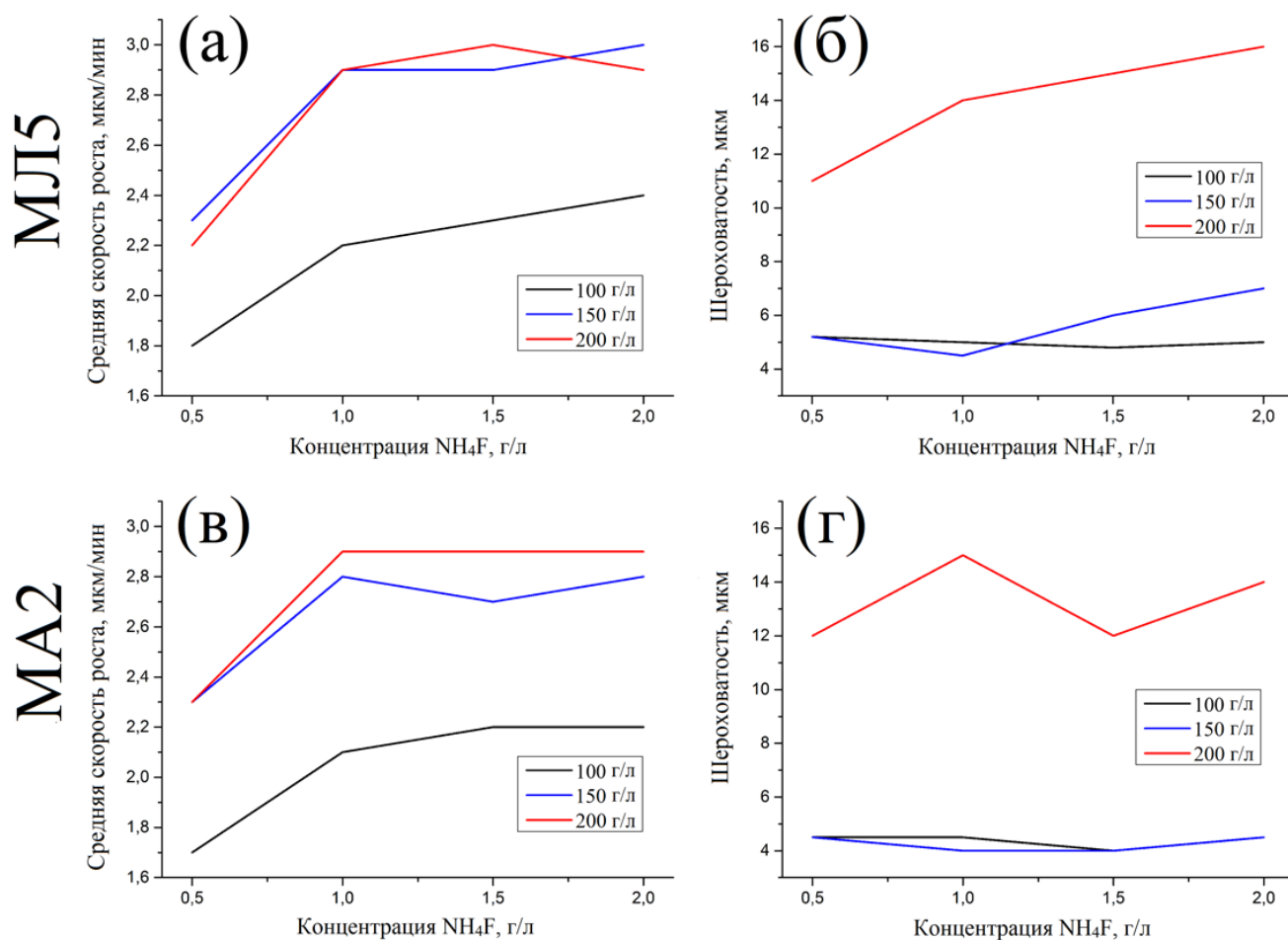


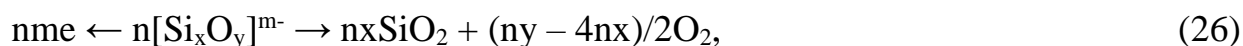
Рисунок 39 – Влияние концентрации NH_4F , введенного в водные силикатные (100, 150, 200 г/л) растворы, на средние скорости роста толщин (а, в) покрытий и их шероховатости (б, г); длительность проведения процессов ПЭО сплавов МЛ5 (а, б) и МА2 (в, г) 30 мин.

Следует отметить, что средние скорости роста толщин покрытий возрастают при увеличении в силикатных электролитах NH_4F от 0,5 до 1 г/л, а затем с ростом концентрации этой соли до 2 г/л – практически не изменяются (Рис. 39а, 39в). Также с увеличением NH_4F в силикатном растворе шероховатость покрытий изменяется незначительно (Рис. 39б, 39г).

Удовлетворительную адгезию имеют покрытия, полученные в электролите, содержащем 150 г/л ТЖС и 1 г/л NH_4F . На сплаве МЛ5 с толщинами покрытий около 30; 60 мкм при 15 ± 4 ; 22 ± 2 МПа происходит отрыв их внешних слоев, при этом остаются внутренние слои толщиной 4 ± 2 ; 15 ± 5 мкм соответственно. На сплаве МА2 происходит отрыв покрытий толщиной около 30 мкм от металлической основы при 12 ± 4 МПа, а при толщинах покрытий приблизительно 60 мкм происходит отрыв их внешних слоев при 21 ± 3 МПа, при этом остаются внутренние слои толщиной $3 \pm 2,5$; 25 ± 6 мкм. Внутренние (оставшиеся) слои покрытий имеют адгезию большую, чем у клея ВК-27.

8.2 Строение, состав покрытий и механизм их образования при плазменно-электролитической обработке сплавов МЛ5 и МА2 в электролите: 150 г/л ТЖС, 1 г/л NH_4F

Установлено [45], что в начальные периоды ПЭО в щелочных электролитах при высокой концентрации анионов и /или полианионов, содержащих Si, формируются пористые пленки на основе оксида магния, как и при анодировании. В результате зажигания плазменных микрозарядов на поверхности рабочего электрода преобразуется анодная пленка и увеличивается скорость роста толщины покрытия. Последнее происходит в результате протекания следующих процессов: 1) электролиз анионов/полианионов, содержащих Si, на участках покрытия, расположенных на небольшом расстоянии от плазменных анодных микрозарядов по реакции:



2) окисление металлической основы по реакциям типа (2) – (5) и взаимодействие оксидов при плазменно-термохимическом воздействии на покрытие:



Корректность этих механизмов формирования покрытия подтверждает распределение Mg и Si во внешнем и внутреннем слоях аморфных покрытий (Рисунок 40, 41, Таблица 11).

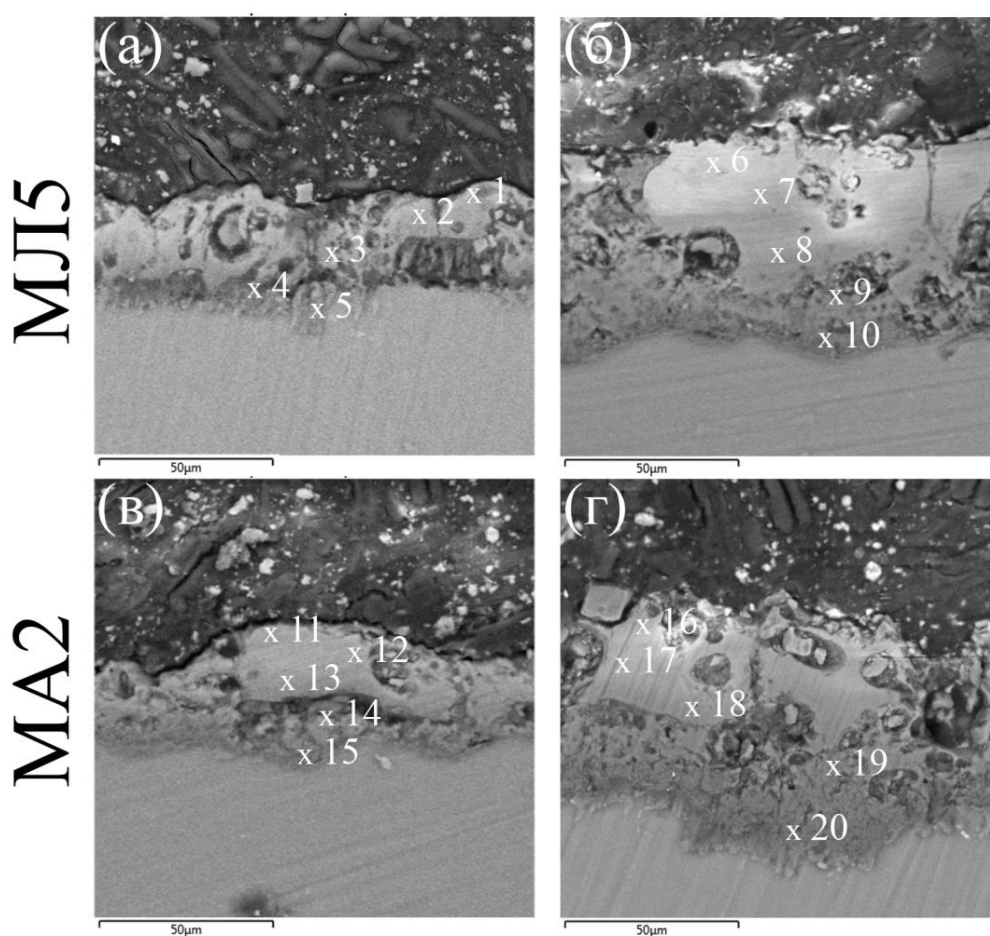


Рисунок 40 – Микрофотографии поперечных участков покрытий, сформированных способом ПЭО в электролите (г/л): 150 ТЖС, 1 NH_4F на сплавах МЛ5 (а, б) и МА2 (в, г) со средними толщинами (мкм): 33,4 (а), 62,9 (б) 29,2 (в), 63,8 (г)

Таблица 11 – Распределение элементов по толщине покрытий (Рис. 40), сформированных на сплаве МЛ5 и МА2

Сплав	Толщина покрытий, мкм	Элемент	Концентрации элементов, вес. %				
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
МЛ5	33,4	Mg	20,5	16	13,2	32,9	44,9
		Si	28,1	28,2	30,6	17,4	8,7
		O	49,8	51,1	52,0	45,3	40,6
		Al	1,2	1,8	2,2	3,9	5,8
		Na	0,4	2,9	2,0	0,5	0,0
			№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
МЛ5	62,9	Mg	16,3	15,9	17,4	26,9	43,2
		Si	29,1	29,4	26,8	21,2	8,4
		O	52,5	52,8	53,5	46,3	42,6
		Al	1,2	1,6	1,8	4,8	5,7
		Na	0,9	0,3	0,5	0,8	0,1
			№ 11	№ 12	№ 13	№ 14	№ 15
МА2	29,2	Mg	17,8	18,2	21	32,4	44,7
		Si	29,1	29,2	25,4	16,5	9,8
		O	52,5	51,3	52,3	48,4	42,9
		Al	0,4	0,6	0,9	1,7	2,3
		Na	0,2	0,7	0,4	1	0,3
			№ 16	№ 17	№ 18	№ 19	№ 20
МА2	63,8	Mg	16,3	19,8	18,1	33	48,9
		Si	28,9	27,5	27,9	20,5	8,6
		O	50,8	51,2	52,6	45,4	40,2
		Al	0,8	0,9	0,7	1,1	2,3
		Na	3,2	0,6	0,7	0	0

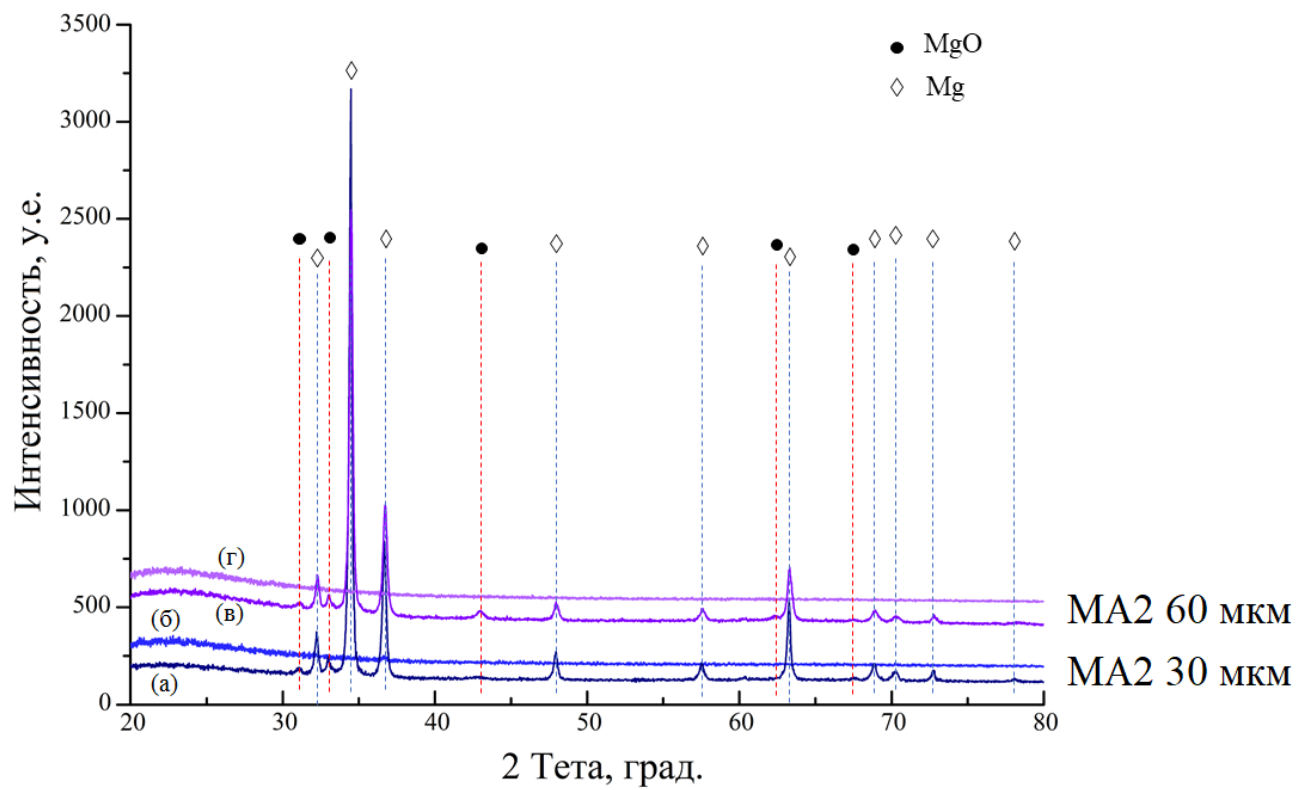
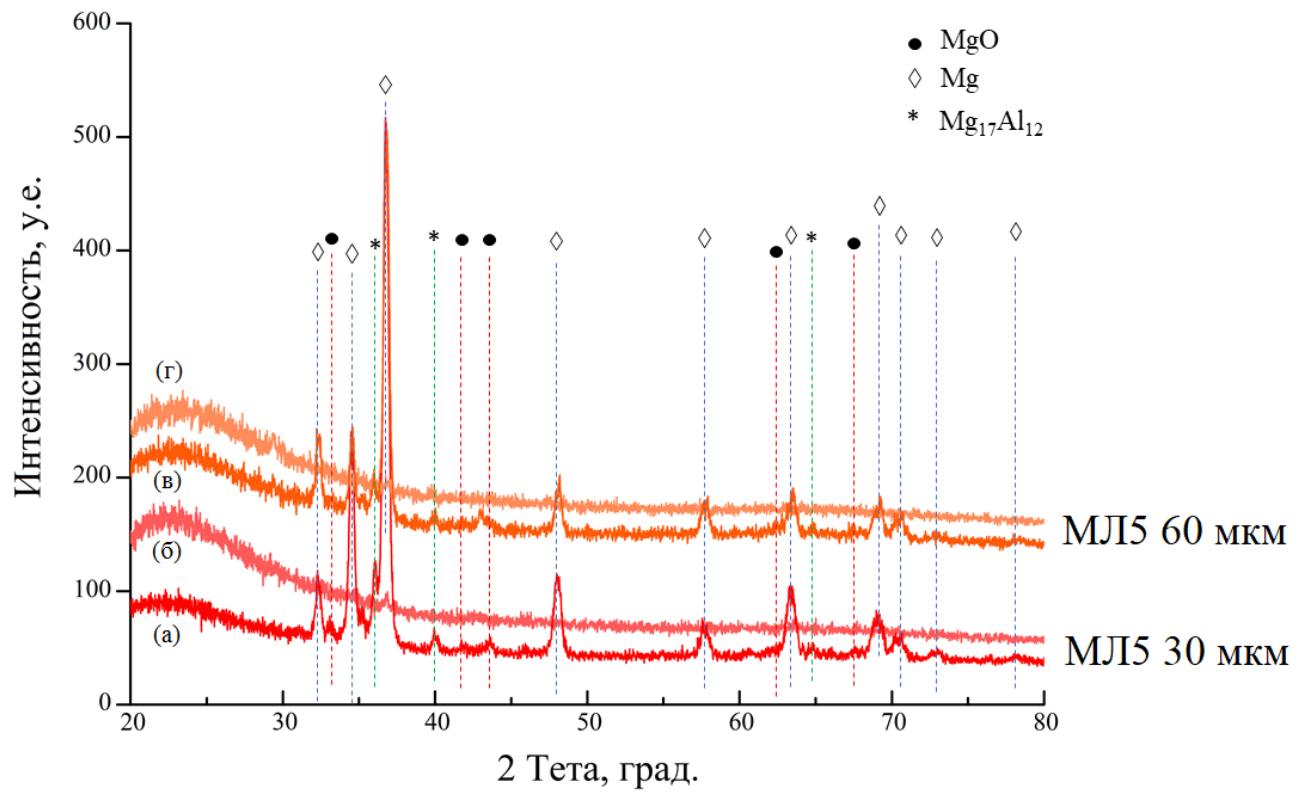


Рисунок 41 – Дифрактограммы МА2 и МЛ5 с покрытиями со средними толщинами приблизительно 30 (а, б) и 60 (в, г) мкм; (а), (в) – симметричные; (б), (г) – асимметричные съемки

После ПЭО магниевых сплавов в оптимальном по составу электролите (150 г/л ТЖС, 1 г/л NH_4F) покрытия являются двухслойными (Рис. 40, 42). Во внешних слоях покрытий больше оксидов, содержащих кремний, чем во внутренних. Однако во внутренних слоях покрытий, полученных на магниевых сплавах, концентрация Si не меньше 8 вес. %.

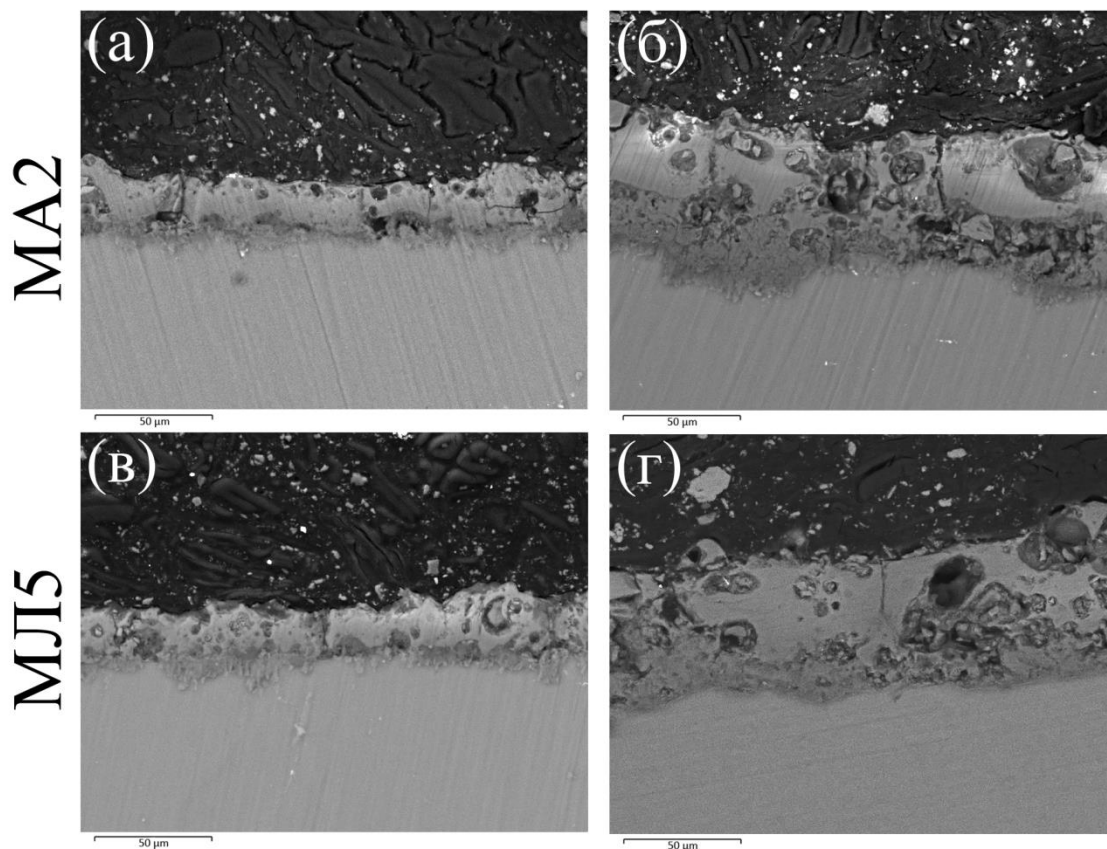


Рисунок 42 – Морфология поперечных участков покрытий различной толщины (мкм): (а) – $28,5 \pm 2,2$; (б) – $59,1 \pm 3,7$; (в) – $29 \pm 3,8$; (г) – $63,4 \pm 5,5$ мкм, сформированных на сплавах МА2 (а, б) и МЛ15 (в, г)

При ПЭО сплавов на основе магния, как и при ПЭО алюминиевых и титановых сплавов [21], первоначальное промышленное напряжение становится асимметричным (Рисунок 43) и незначительно изменяется с увеличением толщин покрытий (Рисунки 43, 44) при горении анодных микрозарядов. Как и следовало ожидать [43], реализуются микропробой парогазовой фазы, формирующейся в сквозных порах покрытия, а не вследствие пробоев оксидной пленке, или ее

наиболее плотного слоя, толщина которого должна бы изменяться или нарушаться его сплошность.

При этом кинетические законы роста средних толщин покрытий незначительно зависят от природы магниевого сплава:

$$h_{\text{МЛ5}} = -0,037 \cdot t^2 + 3,16 \cdot t,$$

$$h_{\text{МА2}} = -0,044 \cdot t^2 + 3,30 \cdot t.$$

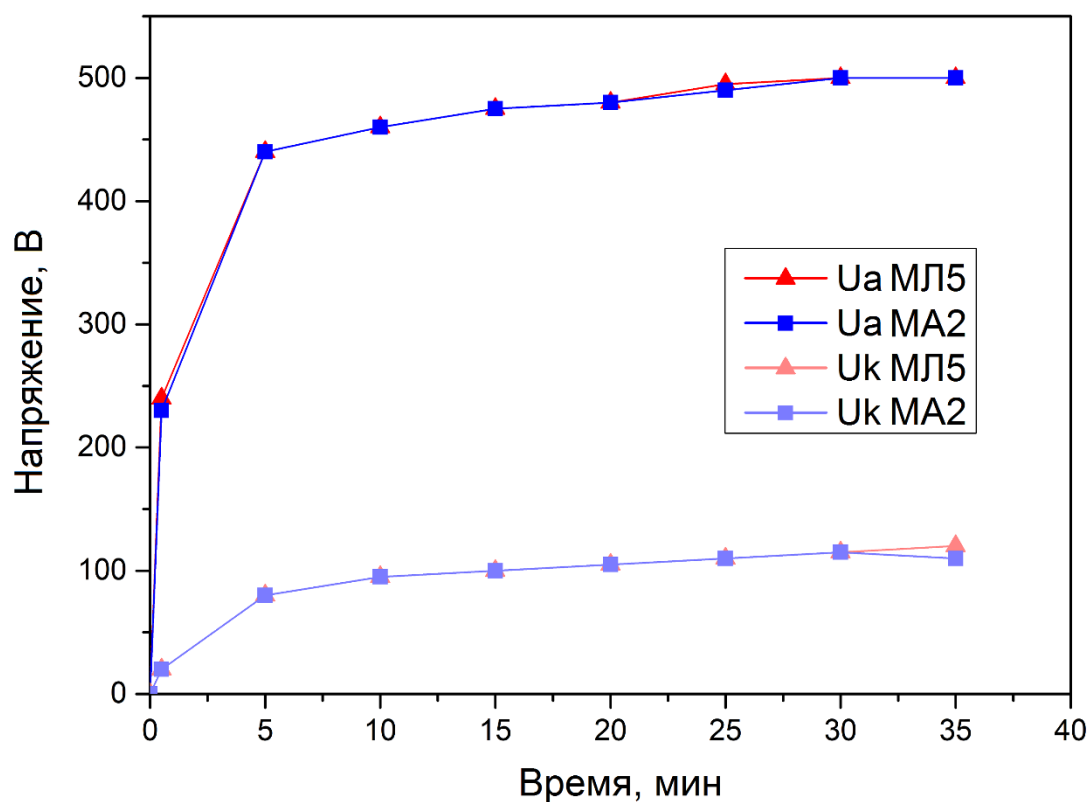


Рисунок 43 – Зависимости амплитудных анодных и катодных напряжений при ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в оптимальном электролите 150 г/л ТЖС, 1 г/л NH_4F от длительности проведения процессов; U_A – анодной напряжение, U_K – катодное напряжение

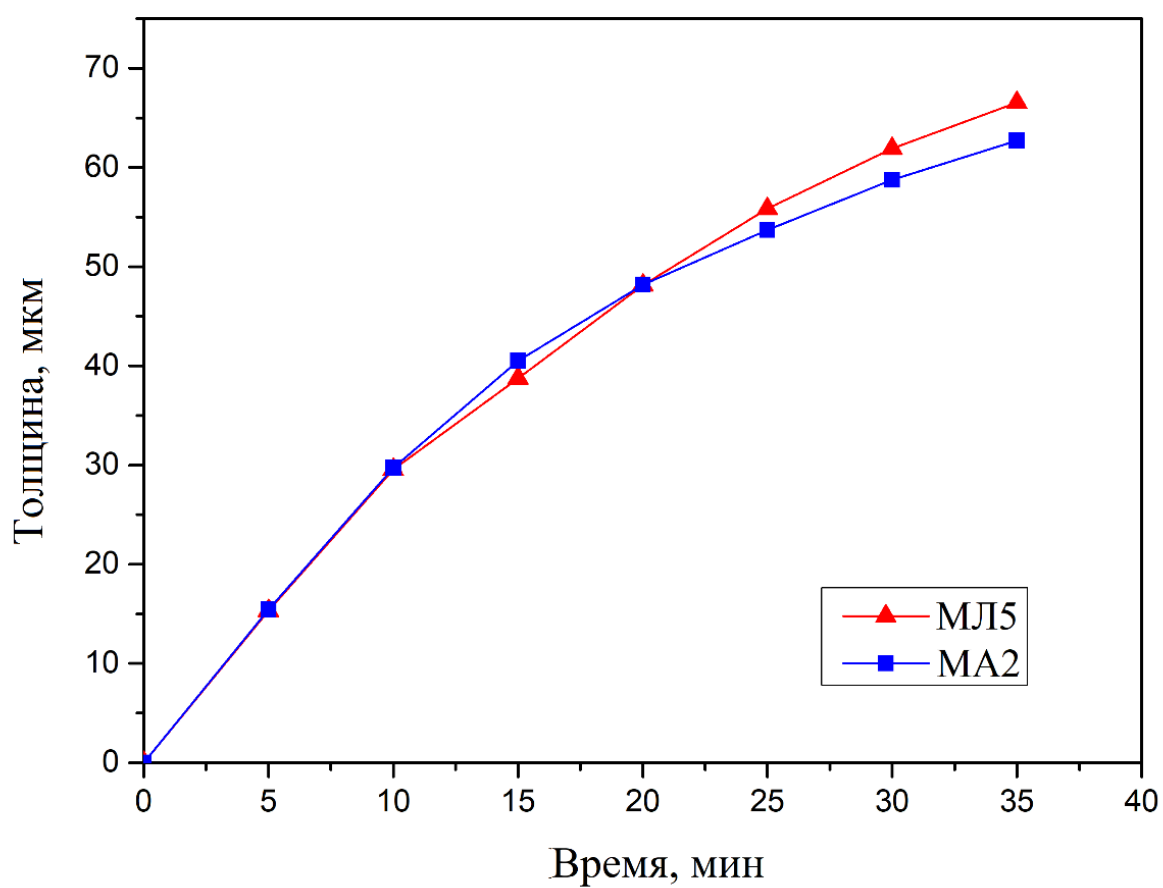


Рисунок 44 – Кинетика роста средних толщин покрытий при ПЭО магниевых сплавов в оптимальном электролите 150 г/л ТЖС, 1 г/л NH_4F

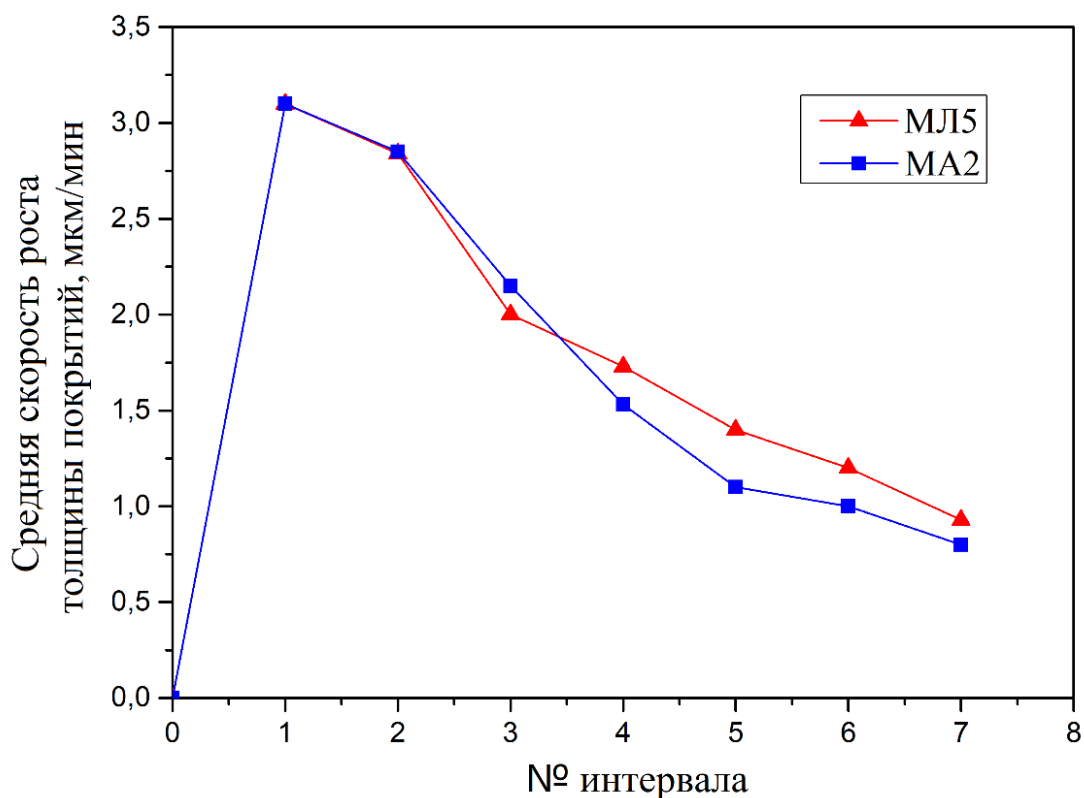


Рисунок 45 – Кривые зависимостей средних скоростей роста толщины покрытий при ПЭО магниевых сплавов в электролите 150 г/л ТЖС, 1 г/л NH_4F от временного интервала (n); длительность одного интервала 5 мин.

С увеличением длительности протекания процессов ПЭО средние скорости роста толщин покрытий существенно уменьшаются (Рис. 45).

Последнее может быть обусловлено следующими причинами: 1) увеличение доли электролиза полианионов $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ в порах покрытия, приводящего к их закрытию; 2) увеличение интенсивности растворения поверхности покрытия с увеличением ее температуры по реакции:



3) уменьшение скорости роста покрытия, реализующееся в основном на начальной стадии процесса ПЭО, по механизму диффузии и миграции. Последний механизм роста покрытий, однозначно, установлен и при ПЭО титанового сплава в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите [21,23,28,34].

Высокая скорость электролиза с образованием диоксида кремния (26) и силиката магния (27) практически исключает крупные продольные поры в покрытиях (Рис. 40, 42). Когда в основном происходит окисление металлической основы, поры, в том числе и сквозные, образуются с увеличением длительности протекания процессов ПЭО (см. Рис. 20, 22, 37 и [48,57,120,117]).

Горение мощных микроразрядов не происходит вследствие отсутствия крупных сквозных пор, что обеспечивает получение более сплошных покрытий.

8.3 Антикоррозионные свойства покрытий, сформированных после плазменно-электролитической обработки МЛ5 и МА2 в электролите 150 г/л ТЖС, 1 г/л NH_4F

Локальные дефекты на поверхности покрытий, средние толщины которых 30, 60 мкм, сформированных на сплаве МЛ5 способом ПЭО в электролите 150 г/л ТЖС, 1 г/л NH_4F , отсутствуют после проведения коррозионных испытаний в соответствии с ГОСТ 9.913-90 – выдержка в течение 24 ч. в 3% водном растворе NaCl , а также в более агрессивных условиях – переменное погружение в этот раствор в течение 24 ч. Следовательно, такие покрытия в соответствии с указанным выше ГОСТ имеют высокое антикоррозионное свойство.

На покрытиях со средней толщиной около 30 мкм, сформированных на образцах из сплава МА2 по тому же технологическому режиму ПЭО, что и при ПЭО сплава МЛ5, через 18 ± 1 ч. выдержки в 3% водном растворе NaCl и через 14,5 ч. при переменном погружении появлялись 2 или 3 точечных дефекта черного цвета, в которых происходило выделение водорода. Только покрытия со средней толщиной около 60 мкм, сформированные на сплаве МА2, удовлетворяют требованиям ГОСТ 9.913-90 и имеют высокую антикоррозионную способность после переменного погружения в течение 24 ч. в 3% водный раствор NaCl .

Однако с увеличением длительности выдержки (более 24 ч.) образцов как из сплава МА2, так и сплава МЛ5 при всех толщинах покрытий в 3% водном растворе NaCl появлялись черные точечные дефекты (питтинги).

Таблица 12 – Время (t) до появления черных точечных дефектов на магниевых сплавах с покрытиями при их выдержке в 3% растворе NaCl

Сплав	Толщина покрытия, мкм	t, ч
МЛ5	$29,6 \pm 2,3$	38 ± 3
МЛ5	$62,3 \pm 4,5$	42 ± 3
МА2	$30,1 \pm 2,6$	18 ± 1
МА2	$61,8 \pm 4,1$	33 ± 3

Эти данные (Табл. 12) однозначно указывают, что локальная коррозия металлической основы вследствие наличия микро- и нанопор [43,128] пусть и с небольшой скоростью, но протекает. О малой скорости растворения металлической основы свидетельствует то, что появление локальных следов коррозии на поверхности является функцией от толщины покрытий (Табл. 12).

Покрытие на сплаве МА2 намного быстрее теряет защитные свойства, чем покрытие, полученное при аналогичных условиях ПЭО сплава МЛ5 (Табл. 12). На этот факт указывают и другие исследователи, считая, что большое влияние на защитные свойства покрытий оказывает коррозионное поведение магниевых сплавов [75]. Электрохимические исследования магниевых сплавов МА2 и МЛ5 с покрытиями в 3% растворе хлорида натрия, однозначно, подтвердили данные коррозионных испытаний.

8.4 Электрохимические испытания, подтверждающие корректность коррозионных исследований

После снятия поляризационных кривых (Рисунок 46), полученных на сплавах МЛ5 и МА2 без покрытий и с покрытиями, находящихся в 3% водном растворе NaCl, были рассчитаны значения тока коррозии по методике Штерн – Гири [116] (Таблица 13).

С увеличением толщины покрытия на сплаве МЛ5 уменьшаются его защитные свойства. На это указывают данные электрохимических и коррозионных испытаний (Рисунок 46а, Таблица 13).

Вероятно, что увеличение мощности, выделяемой в микрозарядах с увеличением толщины покрытия на сплаве МЛ5, приводит пусть и к незначительному, но увеличению открытой поверхности металлической основы при протекании процесса ПЭО.

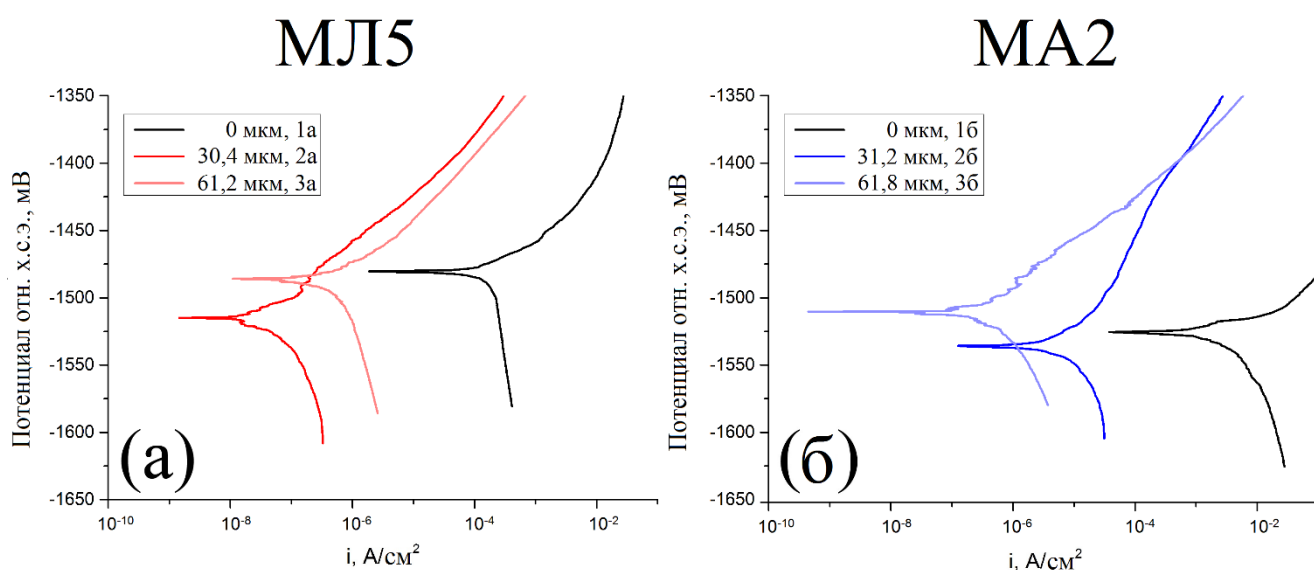


Рисунок 46 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе хлорида натрия на сплавах МЛ5 (1а) и МА2 (1б) без и с покрытиями со средними толщинами (h) приблизительно: 30 (2а, 2б); 60 (3а, 3б) мкм

Коррозия под покрытием, несомненно, протекает и для системы «сплав МА2 – покрытие». Ток коррозии уменьшился за счет получения на поверхности этого сплава покрытия толщиной $31,2 \pm 2,2$ мкм не более, чем в 91 раз. Учитывая возрастание локальности протекания коррозии вследствие наличия на сплаве покрытия, такое уменьшение тока указывает на интенсивное ее протекание. Вместе с тем покрытие толщиной 61,8 мкм уменьшает ток коррозии на сплаве МА2 в 1220 раз; т. е. увеличение толщины покрытия практически в 2 раза (от $31,2 \pm 2,2$ до $61,8 \pm 3,3$) привело к значительному уменьшению (более чем в 13 раз) тока коррозии

(Рис. 46б, Табл. 13) а, следовательно, к значительному увеличению антикоррозионной способности покрытия с увеличением его толщины.

Таблица 13 – Потенциалы (V) и плотности токов (i) коррозии в 3% растворе NaCl сплавов МЛ5 и МА2 без и с покрытиями, полученными в электролите (г/л):150 ТЖС, 1 NH₄F

Сплав	Толщина покрытия, мкм	i, A/см ²	–V, мВ
МЛ5	0	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1480
МЛ5	$30,4 \pm 2,4$	$9,05 \cdot 10^{-9}$	1515
МЛ5	$61,2 \pm 3,7$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	1485
МА2	0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1525
МА2	$31,2 \pm 2,2$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	1535
МА2	$61,8 \pm 3,3$	$8,2 \cdot 10^{-8}$	1510

Большой ток коррозии образцов из сплава МА2 по сравнению с таковым из сплава МЛ5, как не прошедших, так и прошедших ПЭО, согласуется с данными по коррозионной стойкости, приведенных в [75] и таблице 12.

Глава 9 Эффективность использования акрилового полимера для увеличения антикоррозионной способности покрытий, полученных на магниевых сплавах после их плазменно-электролитической обработки

9.1 Обоснование необходимости устранения интенсивной локальной коррозии магниевых сплавов после их ПЭО

После получения защитных покрытий методом ПЭО на сплавах МЛ5 и МА2 в силикатно-фторидном водном растворе токи коррозии значительно меньше, чем после их получения с аналогичными толщинами на этих сплавах в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите (Табл. 12, 13). В связи с этим нижеследующий оценочный расчет по возможной локальной коррозии магниевых сплавов был проведен, когда на их поверхности были сформированы покрытия способом ПЭО в силикатно-фторидном электролите.

Сделав допущения, что если бы протекала коррозия магния в сплаве МЛ5 с покрытием со средней толщиной 30,4 мкм в питтинге, диаметр которого 200 мкм, в течение 24 ч. в 3 % растворе хлорида натрия, то его глубина составила бы 1,78 мкм. Вместе с тем при тех же заданных условиях глубина локального коррозионного поражения в сплаве МА2 с покрытием со средней толщиной 31,2 мкм за сутки достигла бы 219 мкм. При двух или трех локальных коррозионных поражениях, которые визуально обнаруживаются на поверхности образцов с покрытиями на сплаве МА2 – глубина коррозионных поражений за сутки была бы 109,5; 73 мкм соответственно. Даже при средней толщине покрытия 61,8 мкм глубина коррозионных поражений в сплаве МА2 при функционировании 2 и 3 питтингов при заданных выше условиях была бы около 8,2; 4,5 мкм соответственно.

О дополнительном увеличении антикоррозионных свойств покрытий указал вышеприведенный расчет, т.е. даже при получении покрытий оптимальным разработанным способом ПЭО изделия из магниевых сплавов будут подвергаться при длительной эксплуатации в водных растворах, содержащих хлориды,

локальной коррозии. Особенно он показал необходимость увеличения антикоррозионных свойств покрытий, получаемых способом ПЭО в этом оптимальном электролите, на сплаве МА2.

Следует отметить, что допущение о постоянной скорости коррозии, сделанное выше, не является корректным. Скорость локальной коррозии металлической основы вследствие наличия в покрытиях микро- и нанопор может или существенно уменьшаться по причине образования вторичного продукта коррозии – брусита, так как объем этого гидроксида в 1,78 раз больше объема магния, пошедшего на образование этого соединения, или увеличиваться в результате снижения pH в сквозных порах. Последний механизм характерен при протекании питтинговой коррозии металлических материалов [7,46-48].

Следовательно, экспериментальные данные коррозионных и электрохимических испытаний показали, что покрытия, полученные плазменно-электролитической обработкой в оптимальном по составу электролите (г/л): 150 ТЖС, 1 NH_4F , не будут длительно защищать изделия из сплавов МА2 и МЛ5 при их эксплуатации в электролитах и влажных средах при наличии в них хлор-ионов.

Таким образом, очевидно, что необходимо увеличить антикоррозионные свойства покрытий, полученных способом ПЭО на магниевых сплавах.

9.2 Увеличение антикоррозионных свойств покрытий, сформированных на сплавах МЛ5 и МА2 после их ПЭО в электролите (г/л): 150 ТЖС, 1 NH_4F с помощью акрилового полимера

Нанесение на поверхность покрытий акрилового полимера существенно увеличивает их антикоррозионные свойства. Далее в тексте покрытия, полученные по оптимальному способу ПЭО, и с нанесением на них акрилового полимера будут именоваться «ПЭО + АП». Как при переменном погружении в 3% раствор хлорида натрия, так и при выдержке в этом растворе на поверхности покрытий «ПЭО + АП»

отсутствовали признаки коррозии, и при этом не происходило выделения пузырьков водорода, несмотря на большую длительность испытаний – 300 ч.

Установленные токи коррозии (Рисунок 47, Таблица 14) сплавов МЛ5 и МА2 с покрытиями «ПЭО + АП» доказали высокую антикоррозионную способность этих покрытий.

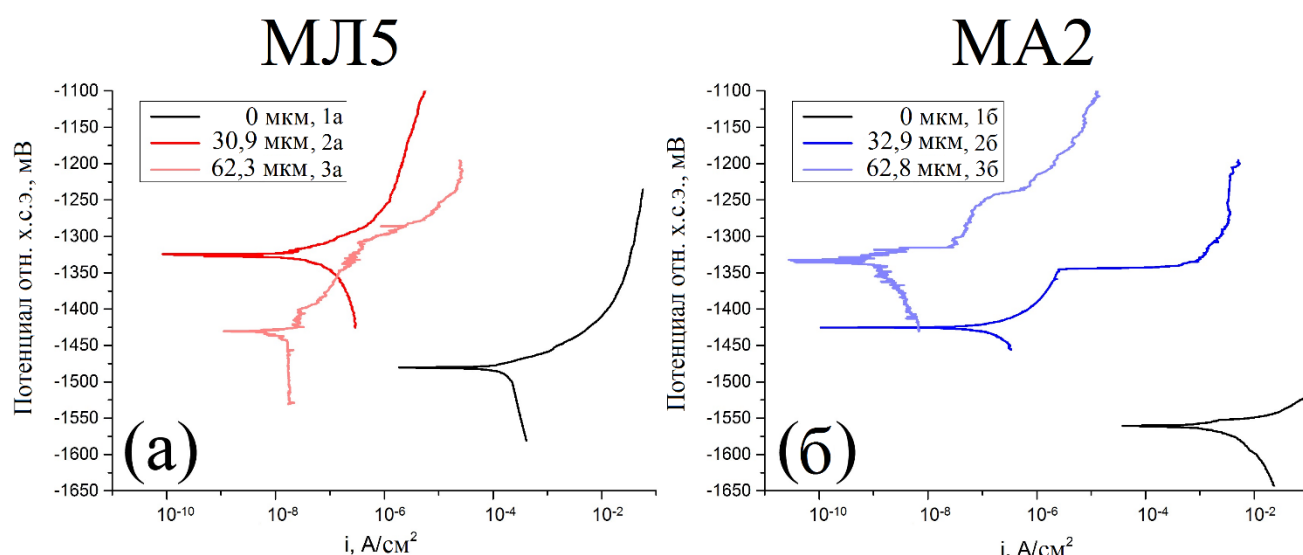


Рисунок 47 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе хлорида натрия на сплавах МЛ5 (1а) и МА2 (1б) без покрытий и с «ПЭО +АП» покрытиями; средние толщины покрытий приблизительно: 30 (2а, 2б); 60 (3а, 3б) мкм

Таблица 14 – Потенциалы (V) и плотности токов коррозии (i) в 3% растворе NaCl сплавов МЛ5 и МА2 без и с «ПЭО +АП» покрытиями

Сплав	Толщина покрытия, мкм	i , A/cm ²	$-V$, мВ
МЛ5	0	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1480
МЛ5	$30,9 \pm 2,1$	$7,0 \cdot 10^{-10}$	1325
МЛ5	$62,3 \pm 4,0$	$4,0 \cdot 10^{-9}$	1430
МА2	0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1560
МА2	$32,9 \pm 2,3$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	1425
МА2	$62,8 \pm 3,9$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	1330

Из данных Таблицы 14 следует, что токи коррозии на порядки уменьшаются, а потенциалы коррозии смещаются в положительном направлении после нанесения на магниевые сплавы «ПЭО + АП» покрытий. Следует отметить, что происходит наибольшее уменьшение токов коррозии при средних толщинах 30,9 мкм на сплаве МЛ5 и 62,8 мкм на сплаве МА2 после нанесения на них акрилового полимера – уменьшаются токи коррозии сплавов приблизительно в $4,2 \cdot 10^4$, $5,0 \cdot 10^5$ раз соответственно. Благодаря акриловому полимеру антикоррозионная способность покрытий толщиной около 30 мкм на сплаве МЛ5 и около 60 мкм на сплаве МА2 увеличивается в 13 ; $4,1 \cdot 10^2$ раз соответственно.

При использовании оценочного вышеприведенного расчета (см. 9.1) следует, что глубина даже одного точечного поражения в сплавах МЛ5 и МА2 с «ПЭО + АП» покрытиями со средними толщинами 30,9 и 32,9 мкм соответственно были бы не более 0,135 и 3,1 мкм соответственно. При увеличении толщин «ПЭО + АП» покрытий практически в 2 раза (средняя толщина 62,8 мкм) глубина питтинга в сплаве МА2, согласно этому же расчету, уменьшилась бы в 75 раз, т.е. была бы приблизительно – 0,04 мкм.

Следует отметить, что при использовании акрилового полимера без покрытия, полученного способом ПЭО, происходили его вздутия на различных участках образцов и интенсивного выделения пузырьков водорода с последующим образованием питтингов при относительно небольшой выдержке (13 ± 3 ч.) в 3% растворе хлорида натрия. Именно вхождение акрилового полимера во внешний слой покрытий обеспечивает его адгезию к ним.

Следовательно, «ПЭО + АП» покрытия позволяют на порядки увеличить коррозионную стойкость сплавов МА2 и МЛ5. «ПЭО + АП» покрытия можно рекомендовать для длительной защиты от коррозии различных изделий из магниевых сплавов в средах, содержащих хлор-ионы. В частности, по просьбе АО «НПП «Радар ммс» нами были нанесены «ПЭО + АП» покрытия на крышки корпуса (Рисунок 48) из сплава МА14, на которой отсутствовали коррозионные поражения после проведения испытаний при следующих условиях: температура

65 °С; влажность 98 %, дистиллированная вода, длительность выдержки при этих условиях 240 ч.

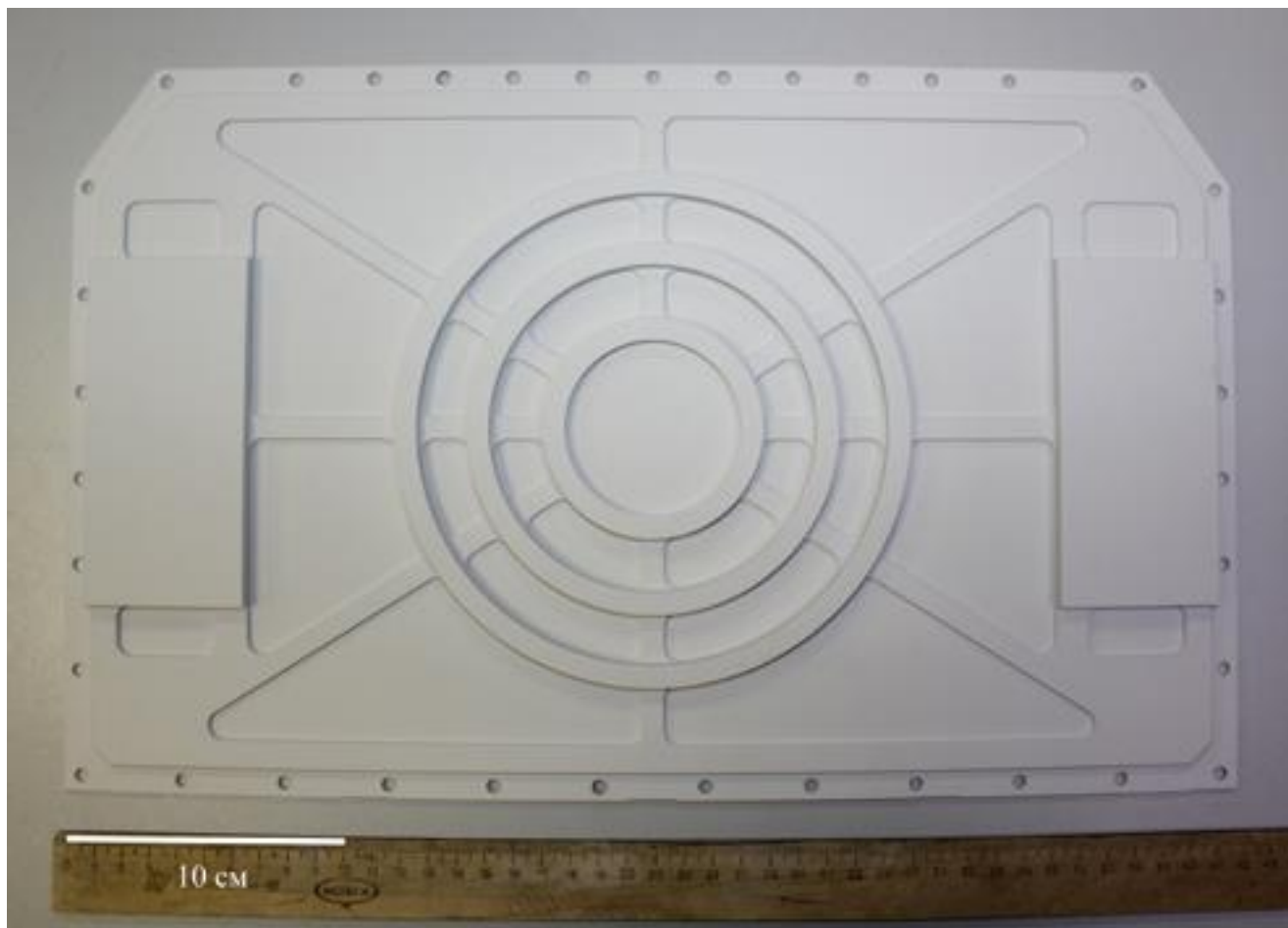


Рисунок 48 – Крышка корпуса из сплава МА14 с ПЭО-покрытием, полученном в водном растворе, содержащем 150 г/л ТЖС и 1 г/л NH_4F

Выводы

1. Разработаны модельные представления о формировании толщины покрытий при плазменно-электролитической обработке сплавов МА2 и МЛ5 в электролите (г/л): 2 NaOH, 3 Na₆P₆O₁₈, 5 NaAlO₂ и при поэтапной их плазменно-электролитической обработке – первоначальная плазменно-электролитическая обработка в этом же электролите, а затем в электролите 180 г/л ТЖС. В основе этих представлений находится первоначальное образование продольных пор в покрытиях при ПЭО магниевых сплавов с существованием анодных пленок на их дне, и только затем реализуются процессы ПЭО и под внешними слоями покрытий. Последнее приводит к формированию слоев с повышенной антикоррозионной способностью на металлической основе.

2. Доказано, что созданные модельные представления о ПЭО магниевых сплавов являются «инструментом» для разработки технологических режимов, позволяющих получать покрытия с низкой пористостью и повышенной антикоррозионной способностью.

3. Выявлено влияние интерметаллидов на строение, антикоррозионную способность покрытий, формирующихся на сплаве МЛ5.

4. Показано, что, несмотря на значительное уменьшение тока коррозии (в ряде случаев в 1000 и более раз) вследствие ПЭО магниевых сплавов, их локальная коррозия интенсивно протекает в хлоридсодержащей среде. Необходимо значительно увеличить антикоррозионную способность покрытий за счет закрытия их пор диэлектриком.

5. Разработан энергосберегающий технологический режим, позволяющий получать покрытия с высокой антикоррозионной способностью на магниевых сплавах МА2 и МЛ5: первоначальная ПЭО этих магниевых сплавов в электролите: (г/л) 150 ТЖС, 1 NH₄F, при плотности тока 4 А/дм² и длительностях ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 11 – 12; 25 – 26 мин. соответственно с последующим нанесением на покрытия акрилового полимера.

Список использованных литературных источников

1. Цимерман, Р. Металлургия и материаловедение: справочник / Р. Цимерман, К. Гюнтер ; пер. с нем. – М.: Металлургия, 1982. – 480 с.
2. Снежко, Л.А. Анодно – искровое оксидирование магния / Л.А. Снежко, В.С. Руднев. – М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2034. – 160 с.
3. Magnesium for future autos / E.A Nybeg [et al.] // Advanced Materials and Processes. – 2008. – V. 166. – P. 35–37.
4. Kulekci, M. K. Magnesium and its alloys applications is automotive industry / M.K. Kulekci // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2008. – V. 39. – P. 851 – 865.
5. Тимонова, М.А. Защита от коррозии магниевых сплавов / М.А. Тимонова. – М.: Металлургия, 1983. – 160 с.
6. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы: учеб. пособие / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.
7. Пат. 2570869 Российская Федерация, МПК С 25 D 11/06. Способ получения черного износостойкого антикоррозионного покрытия на алюминии и сплавах на его основе методом микродугового оксидирования / Раkoch А.Г., Мелконьян К.С., Монахова Е.П., Гладкова А.А., Пустов Ю.А. ; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». № 2014136735/02; заявл. 10.09.2014; опубл. 10.12.2014.
8. Раkoch А.Г., Гладкова А.А., Мелконьян К.С. Кинетика роста и строение черного декоративного покрытия, формируемого на сплаве D16 методом плазменно-электролитического оксидирования // Материалы Международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение». Современное состояние и пути развития. Одесса: ООО "НАУЧНЫЙ МИР", 2014. – Т. – 30. – № 3. – С 22–26.
9. Пат. 2285066 МПК С 25 D 11/02. Электролит для получения черного керамического покрытия на вентильных металлах и их сплавах, способ его

получения и покрытие, полученное данным способом / А.И. Мамаев, Е.В. Хохряков, П.И. Бутягин ; заявитель и патентообладатель Мамаев А.И. № 2005114806/02; заявл. 14.05.2005; опубл. 10.10.2006.

10. Пат. RU 2096534 МПК С 25 D 11/02, С 25 D 11/14. Способ получения оптически черных защитных покрытий на вентильных металлах / Т.П. Яровая, В.С. Руднев, П.С. Гордиенко, П.М. Недозоров ; заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения РАН. № 96114575/02; заявл. 18.07.1996; опубл. 20.11.1997.

11. Pat. DD299596 (A7) C 25 D 11/02. Electrolyte for the production of black conversion layers on light metals / J. Schmidt, M. Heppner, A. Hasse, D. Schmidt, U. Bayer, P. Kurze, T. Schwarz, J. Schreckenbach, H.J. Kletke, A. Klaus. Publ. 30.04.1992.

12. Pat. US5075178 (A) C 25 D 11/26. Black surface layer on light metal // J. Schmidt, T. Furche, R. Erdmann, M. Reichert, U. Bayer, P. Kurze, T. Schwarz, J. Schreckenbach, H.J. Kletke, A. Hofmann, M. Heppner, A. Hasse, D. Schmidt, A. Klaus. Publ. 24.12.1991.

13. Пат. 2000105396 МПК C25D 11/08, C25D 11/14, D06F 75/38. Керамическое покрытие, подошва утюга и способ получения керамического покрытия на изделиях из алюминия или его сплавов / Мамаев А.И., Бутягин П.И., Рамазанова Ж.М., Мирошников Д.Г., Чеканова Ю.Ю. ; заявитель и патентообладатель Мамаев А. № 2000105396/02, 2000.03.06 ;заявл. 06.03.2000; опубл. 27.09.2003.

14. Pat. US5035781 (A) C 25 D 11/26. Electrolyte for the production of black surface layers on light metals / J. Schmidt, T. Furche, R. Erdmann, M. Reichert, U. Bayer, P. Kurze, T. Schwarz, J. Schreckenbach, H.J. Kletke, A. Hofmann, M. Heppner, A. Hasse, D. Schmidt, A. Klaus. Publ. 30.07.1991.

15. Agreement of the member state committee on the identification of potassium chromate as a substance of very high concern. According to Articles 57 and 59 of Regulation (EC. 1907/2006 (REACH). Adopted on 4 June 2010

16. Особенности строения и формирования декоративных черных защитных покрытий на сплаве Д16 методом плазменно-электролитического оксидирования / А.Г. Ракоч [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 5. – С. 35–43.

17. Влияние растворенных оксидов двухвалентных металлов в покрытиях на основе оксида алюминия на их фазовый состав и износостойкость / А.Г. Ракоч [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – № 3. – С. 26–34.

18. Fabrication of multifunctional black PEO coatings on AA7075 for spacecraft applications / T.A. Arunnellaiappan [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2016. – V. 307. – P. 735–746.

19. Preparation of black PEO layers on Al-Si alloy and the colorizing analysis / Kang Li [et al.] // Vacuum. – 2015. – V. 111. – P. 131–136.

20. Formation of black ceramic layer on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in electrolyte containing Na_2WO_4 / I.J. Hwang [et al.] // Materials Transactions. – 2012. – V. 53. P. 559–564.

21. Ракоч, А.Г. Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов / А.Г. Ракоч, А.А. Гладкова, А.В. Дуб. – М.: издательский дом МИСиС, 2017. – 159 с.

22. Прожега, М.В. Влияние формы тока на износостойкость покрытий, полученных на титановом сплаве ВТ6 методом ПЭО / М.В. Прожега [и др.] // Трение и Износ. – 2019. – Т. 40 (5). – С. 581–589.

23. Стрекалина Д.М., Ракоч А.Г., Ермакова М.В. Кинетические особенности роста толщины износостойкого покрытия на сплаве Вт 6 при его микродуговом оксидировании // Тезисы III международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», ИФХЭ РАН. – 18-20 апреля 2016. – С. 51.

24. Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Суяргулова Р.И. Кинетические особенности роста толщины покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании сплава ВТ6 и Д16 // Ежемесячный научный журнал по материалам XVII

Международной научно-практической конференции "Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия". – 2015. – № 9 (16). – С.110–113.

25. Yerokhin, A.L. Kinetic aspects of aluminiumtitanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation / A.L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews // *Applied Surface Science*. – 2002. – V. 200. – P. 172-184.

26. Физико-механические свойства, структура и фазовый состав МДО-покрытий на титане / С.В. Жуков [и др.] // *Научные труды (ВЕСТНИКМАТИ)*. – 2007. – №13. – С. 60–66.

27. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α – Al_2O_3 produced by microarc oxidation on Ti–6Al–4V alloy / X.T. Sun [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 471. – P. 194–199.

28. Ракоч, А.Г. Износостойкие покрытия на титановом сплаве ВТ6, получаемые методом ПЭО / А.Г. Ракоч, Д.М. Стрекалина, А.А. Гладкова // *Цветные металлы*. – 2016. – №2. С. 80–84.

29. Gladkova A., Rakoch A., Savva V., Strekalina D. Kinetic features of wear-resistant coating growth on titanium alloy formed in alkaline-aluminate solution by plasma electrolytic oxidation // 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces. Kostroma, Russia, May 16–20, 2016. Kostroma: Nekrasov Kostroma State University, 2016. P. 47.

30. Neil, W. Effect of various polyvalent metal anion addition to an alkaline magnesium anodizing bath / W. Neil, R. Wick // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1957. – V. 104. – № 6. – P. 356–359.

31. Neil, W. The preparation of cadmium niobate by an anodic spark reaction / W. Neil // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1958. – V. 105. – № 9. – P. 544–547.

32. Gruss, L.L. Anodic Spark Reaction Products in Aluminate, Tungstate and Silicate Solutions / L.L. Gruss, W. Neil // *Electrochemical Technology*. – 1963. – V. 1. – № 9. – P. 283–287.

33. Neil, W. Anodic film growth by anion deposition in aluminate, tungstate and phosphate solutions / W. Neil, L.L. Gruss // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1963. – V. 110. – № 8. – P. 853–855.

34. Neil, W. The anodic synthesis of CdS films / W. Neil, L.L. Gruss, D.G. Husted // Journal of The Electrochemical Society. – 1965. – V. 112. – № 7. – P. 713–715.
35. Pat. US2778789A C 25 D 11/00. Electrolytic protective coating for magnesium / W. McNeill. Publ. 22.01.1957.
36. Pat. US3293158A C 25 D 11/026. Anodic spark reaction process and articles / W. McNeill, L. L. Grass. Publ. 20.12.1966.
37. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов [и др.]. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.
38. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом / А.Г. Ракоч [и др.] // Защита металлов. – 2006. Т. – 42. № 2. – С. 173–184.
39. Экзотермическое окисление дна каналов микрозарядов при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов / А.Г. Ракоч [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 12. – С. 36–40.
40. Sundararajan, G. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings technology / G. Sundararajan, L. Rama Krishna // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 167. P. 269–277.
41. Слонова, А.И. Морфология, структура и фазовый состав микроплазменных покрытий, сформированных на сплаве Al-Cu-Mg / А.И. Слонова, О.П. Терлеева // Защита металлов. – 2008. – Т. 44. – № 1. – С. 72–83.
42. Ракоч, А.Г. Механизм и кинетические особенности микродугового оксидирования магниевых сплавов МЛ5 пч. в электролитах, содержащих NH_4F / А.Г. Ракоч [и др.] // Коррозия: Материалы, Защита. – 2007. – № 9. – С. 7–13.
43. Ракоч, А.Г. Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / А.Г. Ракоч, А.В. Дуб, А.А. Гладкова. – М.: Старая Басманная, 2012. – 496 с.

44. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И.В. Суминов [и др.]; под общ. ред. И.В. Суминова. – М.: Техносфера, 2011. – Т. 2. – 511 с.
45. Гордиенко, П.С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 186 с.
46. Мамаев, А.И. Сильноточковые микроплазменные процессы в растворах электролитов / А.И. Мамаев, В.А. Мамаева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 255 с.
47. Гнеденков, С.В. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.И. Сергиенко. – Владивосток: Дальнаука, 2013. – 460 с.
48. Plasma electrolytic oxidation of AZ31 magnesium alloy in aluminate - tungstate electrolytes and coating formation mechanism / W. Tu [et al.] // Journal of alloys and Compounds. – 2017. – V. 725. – P. 199–216.
49. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium / A.L. Yerokhin [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics/ – 2003. V. 36. – P. 2110–2120.
50. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation / C.S. Dunleavy [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2009. – V. 203. – P. – 3410–3419.
51. Plasma electrolysis for surface engineering / A.L. Yerokhin [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V. 122. – P. 73–93.
52. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: mechanism, properties and applications / G.B. Darband [et al.] // Journal of Magnesium and Alloys. – 2017. V. – 5. P. 74–132.
53. Toorani, M. Review of electrochemical properties of hybrid coating systems on Mg with plasma electrolytic oxidation process as pretreatment / M. Toorani, M. Aliofkhazraei // Surfaces and Interfaces. – 2019. V. – 14. P. 262–295.
54. Research status, of magnesium alloys by micro-arc oxidation: a review / J. Dou [et al.] // Surface Engineering. – 2017. – 33. – P. 731–738.

55. Защитные оксидные покрытия на магниевых сплавах систем Mg-Mn-Ce, Mg-Zn-Zr, Mg-Al-Zn-Mn, Mg-Zn-Zr-Y и Mg-Zr-Nd / С.Л. Синебрюхов [и др.] // Физико-химические проблемы защиты материалов. – 2012. – 48. № 6. С. 579–588.

56. The influence of metallurgical state of substrate on the efficiency of plasma electrolytic oxidation (PEO) process on magnesium alloy / J. Martin [et al.] // Materials and Design. – 2019. – V. 178. – P. 107859.

57. Statistical analysis of the voltage-time response produced during PEO coating of AZ31B magnesium alloy / P.H. Sobrinho // Surface and Coatings Technology. – 2017. – V. 315. – P. 530–545.

58. Preparation and characterization of anodic films on AZ31B Mg alloy formed in the silicate electrolytes with ethylene glycol oligomers as additives / F. Zhu [et al.] // Applied Surface Science. – 2012. – 258. – P. 8985 – 8990.

59. Surface modification of ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in phosphate electrolyte / S. Yagi [et al.] // Corrosion Science. – 2012. – V. 57. – P. 74–80.

60. Plasma electrolytic oxidation of AM60 magnesium alloy: Monitoring by acoustic emission technique. Electrochemical properties of coatings / M. Boinet [et al.] // Surface and Coating Technology. – 2005. – V. 199. – P. 141–149.

61. Growth process and corrosion resistance of ceramic coatings of micro-arc oxidation on Mg-Gd-Y magnesium alloys / P. Wang [et al.] // Journal of Rare Earths. – 2010. – V. 28. – P. 798–802.

62. Role of particle type and concentration on characteristics of PEO coatings on AM50 magnesium alloy / M. Mohedano [et al.] // Surface and Coating Technology. – 2018. – V. 334. – P. 328–335.

63. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – a review / X. Lu [et al.] // Surface and Coating Technology. – 2016. – V. – 307. P. 1165–1182.

64. Plasma electrolytic oxidation of the magnesium alloy MA8 in electrolytes containing Ti Nanoparticles / D.V. Mashtalyar [et al.] // Journal of Materials Science and Technology. – 2017. – V. 33. – P. 461–468.

65. AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles / R. Arrabal [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2008. – V. 254. – P. 6937–6942.
66. Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation / K.M. Lee [et al.] // *Surface and Coating Technology*. – 2011. V. – 205. – P. 3779–3784.
67. Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles / K.M. Lee [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 67. – P. 6–11.
68. Effect of zirconia sol in electrolyte on the characteristics of microarc oxidation coating on AZ91D magnesium / M. Tang [et al.] // *Materials Letters*. – 2011. – V. 65. – P. 413–415.
69. Protective composite coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on magnesium alloy MA8 / S.V. Gnedenkov [et al.] // *Vacuum*. – 2015. – V. 120. – P. 107–114.
70. Lim, T.S. Electrochemical corrosion properties of CeO₂-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation / T.S. Lim, H.S. Ryu, S.-H. Hong // *Corrosion Science*. – 2012. – V. 62. – P. 104–111.
71. Xiong, Y. The n-MAO/EPD bio-ceramic composite coating fabricated on ZK60 magnesium alloy using combined micro-arc oxidation with electrophoretic deposition / Y. Xiong, C. Lu, C. Wang, R. Song // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 322. P. 230–235.
72. Синявский, В. С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вальков, Г.М. Будов. – М.: Металлургия, 1979. – 224 с.
73. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.
74. Рабоч, А.Г. Коррозионностойкие и жаростойкие материалы : коррозионная стойкость легких конструкционных сплавов в различных средах : курс лекций / А.Г. Рабоч, И.В. Бардин. - М. : Изд. Дом МИСиС, 2011. - 78 с.

75. Effect of severe shot peening on corrosion behavior of AZ31 and AZ91 magnesium alloys / L. Cancan [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 770. – P. 500–506.

76. Laleh, M. Effect of surface nanocrystallization on the microstructural and corrosion characteristics of AZ91D magnesium alloy / M. Laleh, F. Kargar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. 9150–9156.

77. Kim, H.S. Enhanced corrosion resistance of ultrafine-grained AZ61 alloy containing very fine particles of $Mg_{17}Al_{12}$ phase / H.S. Kim, W.J. Kim // *Corrosion Science*. – 2013. – V. 75. – P. 228–238.

78. Effect of surface mechanical attrition treatment on biodegradable Mg-1Ca alloy / N. Li [et al.] // *Materials Science and Engineering*. – 2014. – V. 35. – P. 314–321.

79. Corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coated AZ91 Mg alloy: influence of laser surface melting pretreatment / C.C. Liu [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – P. 70343–70351.

80. Corrosion behavior of Mg - 6Bi - 2Sn alloy in the simulated body fluid solution: the influence of microstructural characteristics / W.L. Cheng [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2108. – V. 731. – P. 945–954.

81. Effect of electrolyte concentration on the structure and corrosion resistance of anodic films formed on magnesium through plasma electrolytic oxidation / S. Ono [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 240. – P. 415–423.

82. Microstructure evolution of AZ91D induced by high energy shot peening / L.F. Hou [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2008. – V. 18. – P. 1053–1057.

83. Zhao, X.H. Surface characteristics and fatigue behavior of gradient nano-structured magnesium alloy / X.H. Zhao, Y.J. Zhao, Y. Liu // *Metals*. – 2017. – V. 7. – P. 1–11.

84. Grain refinement and fatigue strengthening mechanisms in as-extruded Mg-6Zn-0.5Zr and Mg - 10 Gd-3Y-0.5Zr magnesium alloys by shot peening / W. Liu [et al.] // *International Journal of Plasticity*. – 2013. – V. 49. – P. 16–35.

85. Khaselev, O. Anodizing of pure magnesium in KOH-aluminate solutions under sparking / O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom // Journal of The Electrochemical Society. – 1999. – V. 146 (5). – P. 1757–1761.

86. Khaselev, O. Structure and composition of anodic films formed on binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions under continuous sparking / O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom // Corrosion Science. – 2001. – V. 43. – P. 1295–1307.

87. Бардин И.В. Электрические режимы микродугового оксидирования алюминиевого и магниевого сплавов в щелочных электролитах : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.03 / Бардин Илья Вячеславович. М., 2009. – 187 с.

88. Механизм и кинетические особенности микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ5пч в электролитах, содержащих NH_4F / Ракоч А.Г. [и др.] // Коррозия: Материалы, Защита. – 2007. – № 9. – С. 7–13.

89. Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно-керамических при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов / Хохлов В.В. [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 1. – С. 28–33.

90. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов / Ракоч А.Г. [и др.] // Коррозия материалы, защита. – 2008. – № 11. – С. 30–34.

91. Хохлов, В.В. Влияние предварительной обработки стали 10 в насыщенном водном растворе NH_4F на процесс ее высокотемпературного окисления на воздухе / В.В. Хохлов, А.Г. Ракоч, М.Л. Костерина // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 3. – С. 1–5.

92. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys / R. Arrabal [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2009. – V. 203. – P. 2207–2220.

93. Effect of current density on the microstructure and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy / P. Bala Srinivasan [et al.] // Applied Surface Science. – 2009. – V. 255. – P. 4212–4218.

94. Gunterschulz, A. Electrolytic rectifying action / A. Gunterschulze, H. Betz // Physikalische Zeitschrift. – 1932. – V. 78. – P. 196–210.

95. Гюнтершульце, А. Электролитические конденсаторы / А. Гюнтершульце, Г. Бетц. – М.: Оборонгиз, 1938. – 200 с.
96. Role of β phase during microarc oxidation of Mg alloy AZ91D and corrosion resistance of the oxidation coating / Y.Q. Wang [et al.] // Journal of Materials Science and Technology. – 2013. – V. 29. – P. 1129–1133.
97. Influence of second phase on corrosion performance and formation mechanism of PEO coating on AZ91 Mg alloy / Y. Chen [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 718. – P. 92–103.
98. Zhang, R.F. Formation of micro-arc oxidation coatings on AZ91HP magnesium alloys / R.F. Zhang, S.F. Zhang, // Corrosion Science. – 2009. – V. 51. – P. 2820–2825.
99. Effects of tannic acid properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloy / S.F. Zhang // Surface and Coating Technology. – 2012. – V. 207. – P. 170–176.
100. Lee, K.M. Effect of icosahedral phase on growth behavior of thin oxide film on $\text{MgZn}_{12}\text{Y}_{1.7}$ alloy via micro arc oxidation / K.M. Lee, Y.G. Ko, D.H. Shin // Thin Solid Films. – 2013. – V. 531. – P. 261–265.
101. Tekin, K.C. Electrochemical behavior of plasma electrolytic oxide coatings on rare earth element containing Mg alloys / K.C. Tekin, U. Malayoglu, S. Shrestha // Surface and Coating Technology. – 2013. – V. 236. – P. 540–549.
102. Effects of beta phase on the growth behavior of plasma electrolytic oxidation coating formed on magnesium alloys / C. Liu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 784. – P. 414–421.
103. Min, Bong-Ki. Coloring of anodized AZ91D magnesium alloy / Bong-Ki Min, Soon-Don Choi, Ria Kartika // Journal of the Korean Physical Society. – 2009. – V. 54. – P. 2409 – 2414.
104. Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al_2O_3 coatings on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation process / S. Xin [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – V. 515. – P. 326–332.

105. Effects of cathode current density on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on ZK60 Mg alloy / Su Peibo [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 475. – P. 773–777.

106. Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy / J. Liang [et al.] // Applied Surface Science. – 2005. – V. 252. – P. 345–351.

107. The influences of duty cycle on the bonding strength of AZ1B magnesium alloy by microarc oxidation treatment / Y. Tang [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 205 (6). – P. 1789–1792.

108. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes / Q. Cai [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 200. – P. 3727–3733.

109. Fatigue properties of Keronite coatings on a magnesium alloy / A.L. Yerokhin [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. 182. – P. 78–84.

110. Dry sliding wear behavior of magnesium oxide and zirconium oxide plasma electrolytic oxidation coated magnesium alloy / P.B. Srinivasan [et al.] // Applied Surface Science. – 2010. – V. 256. – P. 3265–3273.

111. Characterization of calcium containing plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy / P.B. Srinivasan [et al.] // Applied Surface Science. – 2009. – V. 255. – P. 6433–6438.

112. Da Forno, A. Effect of the electrolytic solution composition on the performance of microarc anodic oxidation films formed on AM60B magnesium alloy / A. Da Forno, M. Bestetti // Surface and Coatings Technology. – 2010. – V. 205 (6). – P. 1783–1788.

113. Глинка, Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Н.Л. Глинка – Л.: Химия, 1985. – 704 с.

114. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше ; пер с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.

115. ГОСТ 13078-81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. – Взамен ГОСТ 13078-67 ; введ. 01.01.82. – М.: Стандартинформ, 2005. – 15 с.

116. Stern, M. Electrochemical Polarization: I . A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves / M. Stern, A.L. Geary // Journal of The Electrochemical Society. – 1957. – V. 104. – P. 56.

117. Plasma electrolytic oxidation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys: Comparison of coatings formation mechanism / A.G. Rakoch [et al.] // Journal of Magnesium and Alloys. – 2020. – V. 8. – P. 587–600.

118. Vermilyea, D.A. Studies of inhibition of magnesium corrosion / D.A. Vermilyea, C.F. Kirk // Journal of The Electrochemical Society. – 1969. V. 116: – P.1487–1492.

119. Томашов, Н.Д. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов / Н.Д. Томашов, Ф.П. Заливалов, М.Н. Тюкина. – М.: Машиностроение, 1968.- 220 с.

120. Cengiz, S. The characterization of the oxide based coating synthesized on pure zirconium by plasma electrolytic oxidation / S. Cengiz, Y. Gencer. // Surface and Coating Technology. – 2014. – V. 242. – P. 132–140.

121. Corrosion protection of magnesium alloy by PEO-coatings containing sodium oleate / M.L. Zheludkevich [et al.] // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2019. – V. 8. – P. 1170–1188.

122. Физические величины : справочник / А.П. Бабичев [и др.] ; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

123. Козлов И. А., Виноградов С. С., Наприенко С. А. Структура и свойства ПЭО – покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 в силикатно-фосфатном электролите / И.А Козлов, С.С. Виноградов, С.А. Наприенко // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – № 8. – С. 37–48.

124. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation / C.S. Dunleavy [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2009. – V. 203. – P. 3410–3411.

125. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys / A.L. Yerokhin [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1998. – V. 110 (3). – P. 140–146.

126. Монахова Е.П. Разработка способов получения декоративных многофункциональных покрытий на алюминии и сплаве Д16 методом МДО : дипломная работа : 150701 / Монахова Евгения Петровна. М., 2014. – 79 с.

127. Эффективный режим микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ5 / А.Г. Ракоч [и др.] // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2012. – № 5. – С. 9–14.

128. Clyne, T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings / J.A. Curran, T.W. Clyne // Acta Materialia. – 2006. – V. 54 (7). – P. 1985-1993.