

ГЛАДКОВА

Александра Александровна

**СОПРЯЖЕННЫЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ,
ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОКРЫТИЙ НА ЛЕГКИХ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Специальность 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2013

Работа выполнена на кафедре защиты металлов и технологии поверхности Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
РАКОЧ Александр Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
БЕЛОВ Николай Александрович
(НИТУ «МИСиС»)

г. Москва

кандидат химических наук,
КУТЫРЕВ Алексей Евгеньевич
«ФГУП «Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных
материалов»,
г. Москва

Ведущее предприятие: Институт металлургии и материаловедения
русской академии наук им. А. А.
Байкова г. Москва

Защита состоится «30» мая 2013 г. в 16.00 на заседании Диссертационного совета
Д.212.132.03 Национального исследовательского технологического университета
«МИСиС» по адресу: 119049, Москва, Ленинский просп., д.4, ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального
исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат разослан «___» апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
проф., д.ф.-м.н.



Муковский Я. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время как в России, так и за рубежом наиболее перспективным способом нанесения антикоррозионных, износостойких покрытий на изделия из легких конструкционных сплавов считается плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО). Об этом свидетельствует наблюдающийся в последнее десятилетие всплеск публикаций, посвященных исследованию механизма и кинетики роста покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов при различных технологических режимах проведения процесса ПЭО, а также изучению их свойств и структуры.

Однако, получаемые на алюминиевых сплавах покрытия имеют высокую износостойкость и микротвердость (до 2150 HV) при толщинах более 80 мкм, так как только тогда в них образуется большое (до 60 %) количество высокотемпературных модификаций оксида алюминия (α -, δ - Al_2O_3).

Нагрев внутреннего слоя покрытия, который зависит от толщины теплозащитного внешнего слоя и от температуры образца или изделия, обеспечивает существование временных интервалов, достаточных для поддержания температуры в местах реализации плазменных микрозарядов и в областях покрытия, прилегающих к ним, выше температур интенсивных фазовых превращений I рода (аморфное покрытие переходит сначала в η - (или γ -), δ -, а затем в α - модификацию оксида алюминия). По этой причине толщина образца или изделия может оказывать существенное влияние на кинетику образования α - и δ - Al_2O_3 в покрытии.

Основным недостатком процесса ПЭО является его высокая энергоемкость.

Сократить энергозатраты пытаются за счет разработки способов постепенного нанесения покрытия на различные участки поверхности

крупногабаритного изделия, в частности, плазменно-термохимическое нанесение покрытия из оксида SiO_2 (способ ПТХО) с одновременным погружением крупногабаритного изделия в электролит.

Несомненно, если для изделия из алюминиевого сплава, на котором требуется получить покрытие с высокими физико-механическими свойствами только на небольшую часть его поверхности, а на остальную (как правило, значительно большую поверхность) нанести только декоративное и антикоррозионное покрытие, то одновременная реализация двух способов (например, ПЭО и ПТХО или ПЭО и среднеслойное анодирование) на различных его участках позволила бы значительно сократить количество затрачиваемого электричества.

Целенаправленная разработка такого энергосберегающего плазменно-электрохимического способа возможна только при знании механизмов протекания процессов анодирования, ПЭО, ПТХО и коррозии металлических конструкций при воздействии на них переменного блуждающего тока.

Исследования, представленные в работе, поддержаны двумя государственными контрактами, а их результаты были использованы при выполнении хозяйственного договора с ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» и написании монографии «Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология».

Цель работы. Исследование механизма протекания сопряженных плазменно-электрохимических процессов, позволяющих практически одновременно получать различные покрытия с заданными свойствами на разных участках поверхности изделия, а также оценки корректности способов постепенного нанесения покрытий на крупногабаритные изделия и рекомендаций оптимальных технологических режимов после исследования свойств покрытий, полученных в лабораторных условиях на образцах из алюминиевого сплава с небольшими геометрическими размерами, для последующего получения multifunctional покрытий на изделиях из

этого же сплава, имеющих большую толщину или диаметр.

Для достижения поставленной цели были проанализированы, исследованы, определены и разработан:

1) имеющиеся в научной литературе представления: а) о механизмах образования покрытий на легких (Al и Mg) сплавах при проведении процесса ПЭО в различных электролитах; б) о механизме образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия в покрытии при ПЭО алюминия и сплавов на его основе;

2) запатентованные способы последовательного нанесения покрытия на различные участки поверхности изделия;

3) отличия в технологических режимах, механизмах получения покрытий на основе аморфного диоксида кремния способом ПТХО и на основе различных модификаций оксида алюминия способом ПЭО;

4) зависимость фазового состава и микротвёрдости рабочего слоя покрытий, формируемых способом ПЭО, от толщины образцов из сплава Д16;

5) максимальную плотность тока, при которой не реализуется процесс ПТХО в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, а идет растворение сплава Д16;

6) длительности инкубационных периодов, после которых происходит реализация процесса плазменно-термохимической обработки (ПТХО) алюминиевого сплава при заданных различных плотностях тока;

7) различие в количестве затраченного электричества при ПТХО относительно крупногабаритной пластины при ее полном погружении и постепенном погружении в электролит при заданной плотности тока, которую рассчитывали с учетом всей поверхности пластины при обоих способах получения покрытия;

8) эффективность применения способа ПТХО при постепенном погружении изделий из сплава АК8, магниевого сплава МЛ5, графита и

композиционных материалов на углеродной основе при различных мощностях установки;

9) энергосберегающий бесконтактный плазменно-электрохимический метод, позволяющий получать различные по свойствам покрытия на разных участках образцов из алюминиевых сплавов за счет практически одновременной реализации способов, например, ПТХО и среднеслойного анодирования или ПТХО и ПЭО.

Научная новизна. 1. Показано, что в основе бесконтактного способа одновременного получения покрытий с различным свойствами на разных участках поверхности изделия из алюминиевого сплава или автоматизированного способа получения покрытий при последовательном проведении процессов анодирования и ПЭО проволок или лент находится первоначально протекание сопряженных анодных и катодных процессов, а затем: а) анодирования и ПЭО или ПТХО, б) ПЭО и ПТХО, в) ПЭО и ПЭО или ПТХО и ПТХО на двух рабочих электродах и электрохимических процессов на двух вспомогательных электродах.

2. Выявлен механизм получения покрытий одной толщины с различным количеством в них высокотемпературных модификаций оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а следовательно, и существенно различающихся по микротвердости и износостойкости, при идентичных условиях проведения процесса ПЭО образцов из алюминиевого сплава, отличающихся друг от друга толщиной. В основе данного механизма – высокая температура в плазменных микроразрядах и нагрев внутреннего слоя покрытия.

3. Установлено, что вследствие постоянного наличия чистой поверхности части крупногабаритного образца при проведении процесса ПТХО при его постепенном погружении в электролит энергозатраты выше, а производительность процесса меньше, чем при проведении аналогичного процесса, но с предварительным полным погружением такого образца в электролит.

4. Установлено, что основными причинами необходимости быстрой реализации ПТХО (не более нескольких десятков сек.) углеродного материала, силицированного графита и силуминов являются соответственно разрушение поверхностных слоев графита интенсивно выделяющимися газами и паром, растворение кремния в щелочных растворах при анодной поляризации.

Практическая значимость работы. 1. Разработан энергосберегающий метод, в основе которого находятся сопряженные плазменно-электрохимические процессы, позволяющие практически одновременно получать различные покрытия с заданными свойствами на разных участках поверхности изделия или автоматизировать процессы последовательного анодирования и ПЭО лент или проволок из алюминиевых сплавов.

2. Показана эффективность применения способа ПТХО с одновременным погружением крупногабаритных изделий в водный раствор, содержащий 280 г/л технического жидкого стекла, для получения на их поверхности антикоррозионных покрытий только в том случае, если происходит их интенсивное разрушение или вытравливание элементов при анодной поляризации, а мощность установки не позволяет быстро реализовать процесс ПТХО (длительность реализации этого процесса в ряде случаев не должна превышать нескольких десятков секунд).

3. Рекомендовано для оптимизации технологического режима получения методом ПЭО покрытий с высокими функциональными свойствами и минимальной толщиной на изделия из алюминиевого сплава проводить предварительные исследования на образцах из этого сплава, учитывая следующее:

- а) толщина образцов должна быть практически равна толщине изделия, если она меньше 10 мм;
- б) быть не менее 10 мм, если толщина изделия также равна или превышает эту величину.

Результаты данной работы были использованы для выполнения научно-исследовательских работ в рамках: 1) государственных контрактов: а) № 02.740.11.0161 «Разработка высокопрочных сверхпластичных авиационных материалов на основе алюминия со структурой композитов, упрочненных микро- и наночастицами» (2009-2011 гг.); б) №16.740.11.0085 «Разработка авиационных материалов нового поколения на основе литейных алюминиевых сплавов и оксидно-керамических покрытий» (2010-2012 гг.); 2) научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы в рамках договора с ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» «Исследование влияния состава электролитов и электрического режима на процесс получения износостойких, антикоррозионных и декоративных наноструктурных покрытий на поверхности алюминиевых и магниевых сплавов методом микродугового оксидирования» (2010 г.).

Основные положения, выносимые на защиту. 1. Разработан бесконтактный энергосберегающий плазменно-электрохимический способ одновременного получения различных покрытий с заданными свойствами на разных участках поверхности изделия из алюминиевого сплава и автоматизированный способ получения многофункциональных покрытий при последовательном проведении процессов анодирования и плазменно-электролитического оксидирования проволок или лент.

2. Условия протекания переменного тока через образец без присоединения к нему электроконтакта и функционирования двух рабочих электродов на его поверхности.

3. Механизм получения покрытий одной толщины с различным количеством в них высокотемпературных модификаций оксида алюминия (α - Al_2O_3), а, следовательно, существенно различающихся по микротвердости и износостойкости, при идентичных условиях проведения процесса ПЭО образцов из алюминиевого сплава, отличающихся друг от друга толщиной.

4. Условия эффективности использования способа постепенного

нанесения антикоррозионных покрытий на крупногабаритные изделия из различных легких конструкционных материалов способом ПТХО в щелочно-силикатных электролитах.

5. Условия выбора образцов из алюминиевого сплава определенной толщины, чтобы после лабораторных исследований рекомендовать оптимальный режим получения покрытий способом ПЭО с высокой твердостью и износостойкостью на изделиях из этого же алюминиевого сплава.

Апробация работы. Материалы работы были представлены на следующих конференциях:

1) Международная научно-практическая конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2011», г. Одесса, 4-15 октября 2011 г.

2) Международная научно-практическая конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2010», г. Одесса, 4-15 октября 2010 г.

Публикации. По теме диссертации опубликована 1 монография, 2 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, 2 тезиса докладов, 2 патента и зарегистрировано 3 ноу-хау.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 частей, 7 глав, выводов, списка использованных источников из 173 наименований, изложена на 167 страницах, содержит 7 таблиц и 47 рисунков.

Личный вклад автора. Выполнил анализ литературных данных по теме исследования, провел основную часть экспериментов, осуществил обработку и анализ полученных экспериментальных данных, участвовал в написании публикаций и патентов. Данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии получены в Clausthal University of Technology Institute of Metallurgy (TU Clausthal, Германия) при его участии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель работы и основные задачи исследования.

I-III главы – краткий литературный обзор, в котором рассмотрены:

а) механизмы протекания процесса плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) легких конструкционных сплавов, образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия в покрытии, формируемом при проведении ПЭО алюминия и сплавов на его основе;

б) способы последовательного нанесения покрытия способом ПТХО на различные участки поверхности изделия из алюминиевых сплавов;

г) технологические режимы и механизм получения покрытий на основе аморфного диоксида кремния способом ПТХО.

В заключении критического анализа литературных данных обоснована необходимость разработки энергосберегающего бесконтактного способа, в основе которого находятся сопряженные плазменно-электрохимические процессы, позволяющие практически одновременно получать различные покрытия с заданными свойствами на разных участках поверхности изделия, а также оценки эффективности применения способов и технологических режимов, рекомендуемых исследователями для получения защитных покрытий методами ПЭО и ПТХО на крупногабаритных изделиях из различных легких конструкционных материалов.

В главах IV-V описаны образцы, изделия из легких конструкционных материалов (сплавы Д16, АК12, АК8, МЛ5, графит ГМЗ), режимы их ПЭО, ПТХО, электролиты и экспериментальные установки: 1) лабораторная емкостная установка ПЭО, позволяющая проводить процесс в анодно-катодном (АК) режиме; номинальная мощность установки – 1 кВт; 2) установка, собранная на базе инверторного источника питания, оснащённая автоматизированной системой управления и позволяющая

проводить процессы анодирования, плазменно-электролитического оксидирования и плазменно-термохимической обработки при различных формах тока. Номинальная мощность установки – 38 кВт.

Процессы проводили при различных плотностях прямого или переменного тока, стабилизированного по его средневывпрямленному значению.

Для реализации плазменно-электрохимического метода одновременного получения покрытий с заданными функциональными свойствами на разных участках поверхности легких сплавов были созданы конструкции (рис. 1): первая (1) рабочая ванна является одним из противоэлектродов; первая (3) и вторая (4) части металлического образца (изделия) – рабочие электроды с одинаковой площадью частей обрабатываемой поверхности; первая (3) и вторая (5) части металлического образца (изделия) – два рабочих электрода с различной площадью частей обрабатываемой поверхности; вторая (2) рабочая ванна, изготовленная из диэлектрического материала (политетрафторэтилена) и помещенная в первую; диэлектрическая пробка (6); рубашка водяного охлаждения (7); охлаждаемый противоэлектрод (8); устройство для барботажа (9) электролитов (10) и (11).

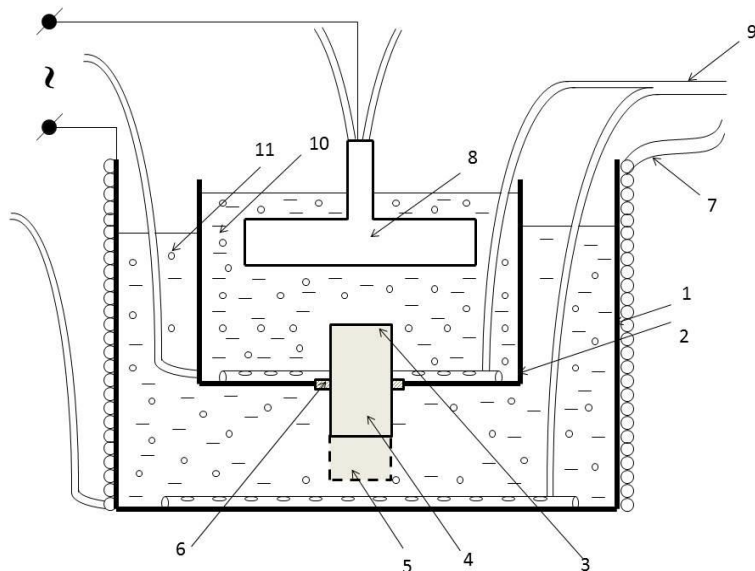


Рис. 1. Схема устройства, при помощи которого одновременно получали покрытия с различными свойствами на двух или трех участках образца без присоединении к нему электроконтакта

Геометрические размеры противоэлектродов были намного больше рабочих электродов с целью уменьшения энергозатрат, скорости коррозии противоэлектродов под действием внешнего тока.

Для оценки оптимального технологического режима нанесения равномерных по толщине и свойствам покрытий способом ПТХО на крупногабаритные образцы и изделия была использована ванна высотой 1400 мм, диаметром 600 мм. Объем цилиндрической электролизной ванны – 300 л, объем электролита – 280 л (водный раствор для проведения процесса ПТХО содержал 200 или 280 г/л ТЖС). Для проведения процесса ПТХО с одновременным первоначальным погружением крупногабаритной пластины в электролит использовали специальное устройство, позволяющее задавать различные скорости погружения и подъема (до 29 мм/мин) (рис. 2).

Одновременно с погружением пластин в электролит задавали постоянную величину переменного тока.



Рис. 2. Фотография проведения процесса ПХТО с одновременным погружением крупногабаритной пластины в электролит

Финишную плазменно-термохимическую обработку пластины при ее полном погружении в электролит проводили при той же величине переменного тока.

Измерение толщины покрытий проводили при помощи толщиномера ISOSCOPE[©] FMP10 (HELMUT FISHER). Кроме того, изготавливали поперечные шлифы из контрольных образцов и измеряли толщину покрытия, используя оптическую часть микротвердомера 402 MVD (Wilson Instruments). Определение фазового состава покрытия проводили при помощи рентгеновских дифрактометров ДРОН УМ, Siemens D5000 (TU Clausthal, Germany), Rigaku Ultima IV (TOKYO BOEKI) с использованием монохроматизированного CuK_α – излучения.

Сравнительную оценку количества различных элементов, в том числе кремния, в разных точках поверхностных слоев покрытий, а также исследование морфологии их поверхности проводили при помощи полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM–6700 F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED–2300 F фирмы JEOL (Япония). Кроме того, для исследования элементного состава покрытия и определения распределения элементов в нем использовали сканирующий электронный микроскоп модели Sphinx 133 CamScan. При этом методом Linescan определяли распределение элементов в каждой из 200-250 точек, находящихся на линии, проведенной от внешней поверхности покрытия к металлической основе. Метод Mapping позволяет увидеть на микрофотографиях интенсивность распределения элементов в покрытиях.

Антикоррозионную способность покрытий, нанесенных на алюминиевые сплавы различными методами оценивали двумя способами: а) по визуальному осмотру образцов после их выдержки в электролите 5,7 % NaCl, 0,3 % H_2O_2 в течение 10 суток; б) путем анализа поверхности образцов после их выдержки в камере соляного тумана в течение 336 ч.

Микротвердость внутреннего слоя покрытий устанавливали на

поперечных шлифах с помощью микротвердомера 402 MVD (Wilson Instruments). Размеры отпечатков индентора, а также микротвердость этого слоя покрытия определялись автоматически при помощи программного обеспечения OmniMet MHTFS в операционной системе Windows XP. Измерения проводили согласно ГОСТ 9450-76 – при статической нагрузке 0,490 Н в течение 15 сек. и увеличении $\times 600$.

Метод поперечных насечек и соответствующий международный стандарт DIN EN ISO NF 2409 были использованы для оценки адгезии к сплаву покрытий, полученных после проведения ПТХО этих сплавов в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС.

Глава VI содержит экспериментальные данные и описание: 1) отличия в механизмах протекания процессов ПЭО и ПТХО, технологических условиях их реализации, строениях, составах и свойствах сформированных покрытий на алюминиевых сплавах после проведения этих процессов;

2) по влиянию толщины образцов на количество высокотемпературных модификаций оксида алюминия в покрытиях, микротвердость их внутреннего слоя после ПЭО сплава Д16 (рис. 3, 4);

3) толщин покрытий с практически одинаковой микротвердостью, полученных при идентичных условиях (состав, температура электролита, плотность тока) проведения процесса ПЭО на образцах из сплава Д16 с различной их толщиной (рис. 5);

4) рекомендации. При оптимизации технологического режима получения методом ПЭО покрытий с высокими функциональными свойствами и минимальной толщиной на изделиях из алюминиевого сплава необходимо проводить предварительные исследования на образцах из этого сплава, учитывая следующее: а) толщина образцов должна быть практически равна толщине изделия, если она меньше 10 мм; б) быть не менее 10 мм, если толщина изделия также равна или превышает эту величину.

5) зависимости длительности инкубационного периода, необходимого

для реализации процесса ПТХО сплава Д16, от заданной плотности переменного ток (табл.);

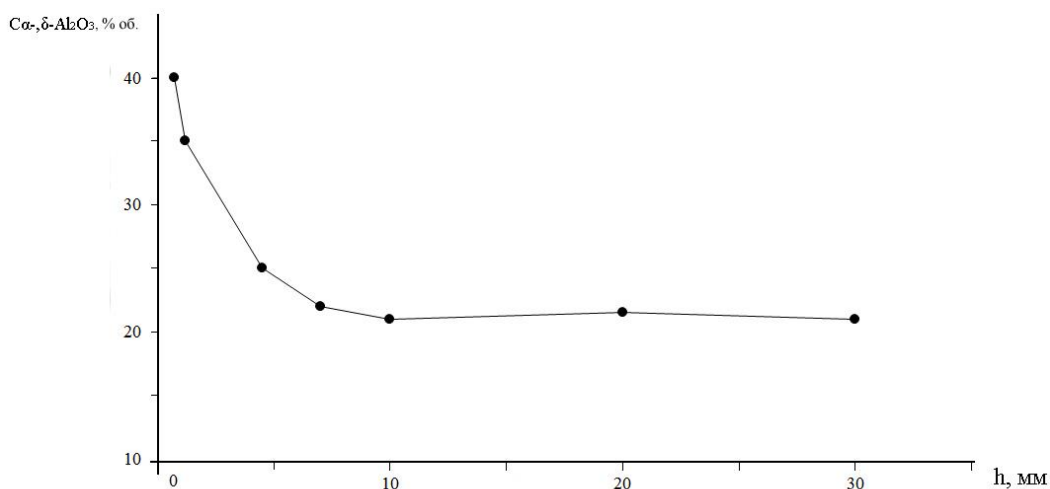


Рис. 3. Зависимость среднего количества высокотемпературных модификаций оксида алюминия ($\alpha + \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) в покрытиях, полученных методом ПЭО в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 2 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 7 ТЖС, при плотности переменного тока 15 А/дм^2 , от толщины образцов из сплава Д16

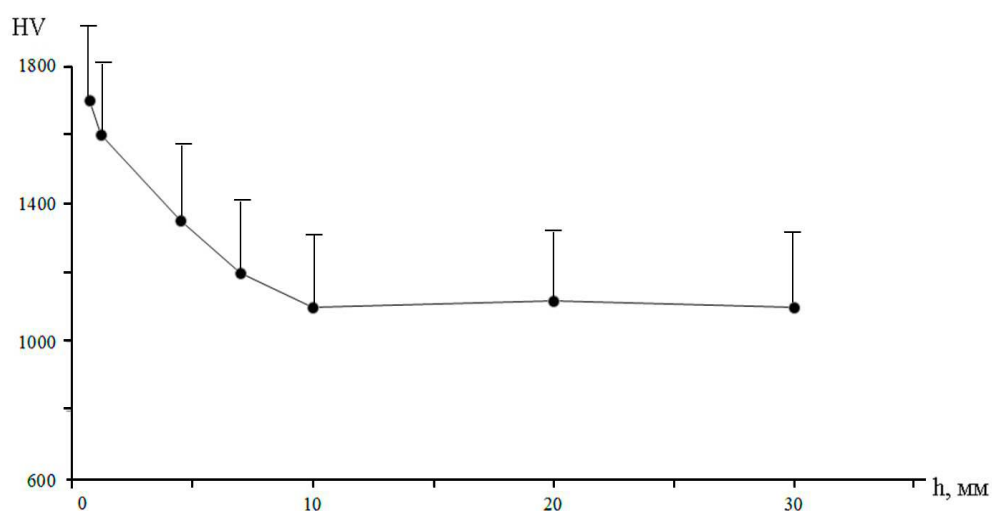


Рис. 4. Зависимости средней и максимальной микротвердости рабочего композиционного слоя покрытий, полученных способом ПЭО, проведенного в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 2 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 7 ТЖС, при плотности переменного тока 15 А/дм^2 , от толщины образцов из сплава Д16

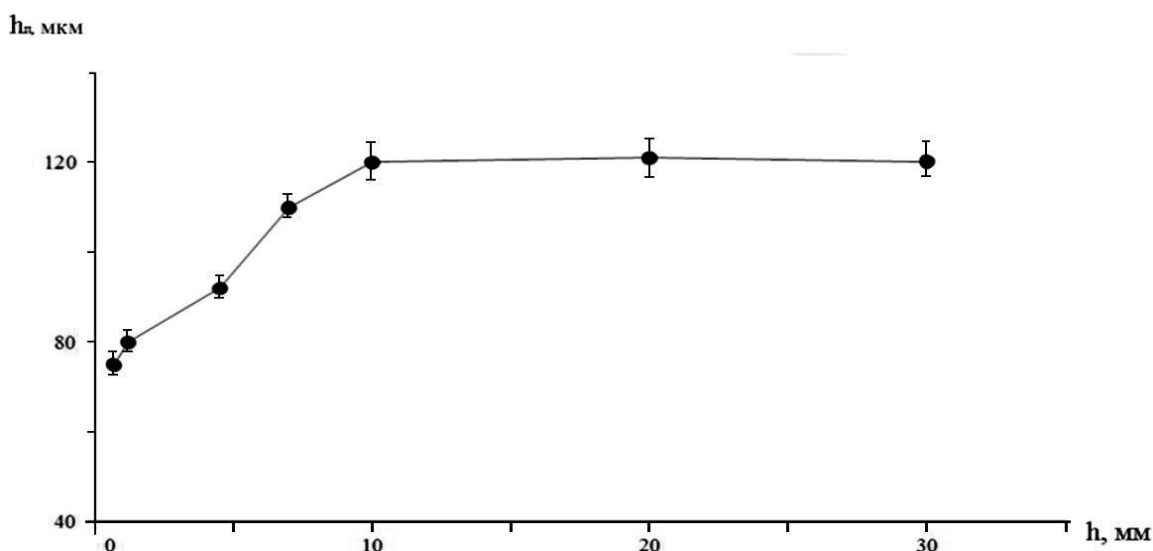
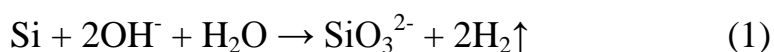


Рис. 5. Зависимость толщины покрытий ($h_{\text{п}}$) для получения практически одинаковой их средней и максимальной микротвердости (приблизительно 1700; 1900 HV соответственно) от толщины образцов после проведения ПЭО сплава Д16 в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 2 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 7 ТЖС, при плотности переменного тока 15 А/дм²

б) эффективность использования способа плазменно-термохимической обработки крупногабаритных изделий из силуминов (в частности, сплавов АК12, АК8), графита ГМЗ и из композиционных материалов на углеродной основе с одновременным их погружением в электролит, если мощность установки недостаточна для быстрой реализации этого процесса. При наличии относительно небольших инкубационных периодов происходит разрушение поверхностных слоев из углеродных материалов выделяющимися газами в анодный и катодный полупериоды, или вытравливание кремния (например, рис.6) по реакции:



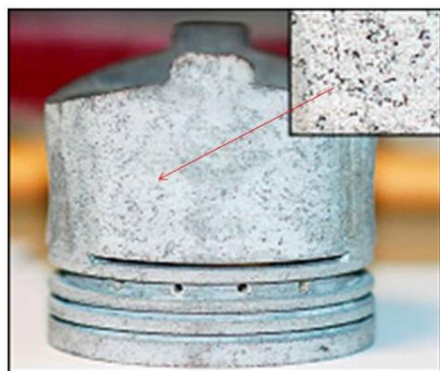
При осуществлении ПТХО крупногабаритного изделия как из сплава Д16, так и из магниевого сплава способ постепенного получения покрытия на

различных участках целесообразно применять, только если мощность установки не позволяет реализовать эту обработку на полностью погруженном изделии.

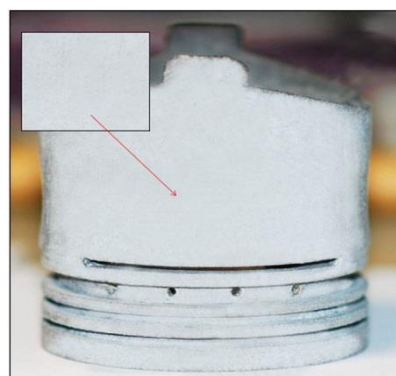
Таблица

Средние длительности инкубационного периода ($t_{\text{инк}}$) при проведении ПТХО сплава Д16 в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, при различных плотностях тока (i)

$i, \text{А/дм}^2$	$t_{\text{инк, мин}}$	Примечание
0,125	более 600	Появление видимых плазменных микрозарядов (зарядов) происходит, когда амплитудное анодное напряжение достигает приблизительно 170 В
0,15	более 600	
0,25	более 600	
0,35	245	
0,52	47	
0,75	21	
1,0	14	
2,0	2	
3,0	1,0	
4,0	0,6	



(а)



(б)

Рис. 6. Внешний вид поршней из сплава АК8 с покрытиями после инкубационных периодов 16 (а); 0,33 (б) мин. и проведения процесса ПТХО в течение 30 мин. в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС; при заданной плотности переменного тока 1 (а); 6 (б) А/дм^2

В главе VII описан энергосберегающий способ, который позволяет осуществлять на различных участках образца или изделия одновременно два

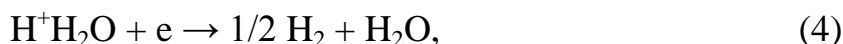
способа анодирования, ПЭО, ПТХО или анодирования и ПТХО, ПТХО и ПЭО, анодирования и ПЭО без контакта электропровода к образцу (изделию).

В основе разработанного способа лежит пропускание переменного тока между двумя рабочими электродами, которыми являются части образца (изделия), размещенные в двух рабочих ваннах, и двумя противоиэлектродами через электролиты, находящиеся в герметично разделенных друг от друга рабочих ваннах (рис. 1). Одна из рабочих ванн является вспомогательным электродом. Электролиты в рабочих ваннах могут быть одинаковыми или различными. Части изделия, расположенные в различных рабочих ваннах, могут быть одинаковыми или различными по площади.

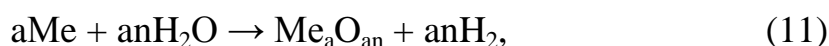
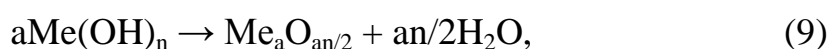
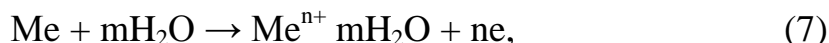
При проведении процессов получения покрытий на электропроводящем материале по данному способу, если первоначально (в течение одного полупериода протекания переменного тока) противоелектрод 8 является катодом, на поверхности которого в зависимости от pH электролита могут протекать реакции:

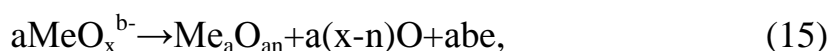
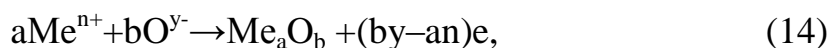


или



то рабочий электрод 3 будет являться анодом. На его поверхности в зависимости от заданного электрического режима, состава электролита и сплава могут протекать, например, следующие реакции:





где m, n, a, y, b, x, m – стехиометрические коэффициенты.

Анодирование может протекать по реакциям (7-10), ПЭО по механизму экзотермического окисления металлического дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные микроразряды – (11-14). При наличии микроплазменных разрядов на поверхности рабочего электрода вхождение оксидов в покрытие может происходить и по механизму ПТХО (15).

В этот полупериод противоэлектрод 1 является анодом и на нем в зависимости от материала, pH электролита и электродного потенциала могут, например, протекать анодные реакции (5-10), а катодные реакции (2, 3 или 4) протекают на другой (второй) части поверхности рабочего электрода.

Следовательно, между противоэлектродами 1 и 8, не контактирующими между собой, но находящимися в электролитах 10 и 11 (рис. 1), через изделие или образец ток проходит вследствие протекания сопряженных реакций: между противоэлектродом 8 и рабочим электродом 3, вторым противоэлектродом 1 и рабочим электродом 4 или 5 (реакции типа 2-7, 10, 13-15).

В следующий полупериод протекания переменного тока происходит смена полярности электродов.

Рабочий электрод 3 становится катодом и на нем протекают реакции типа 2-4, а анодные реакции типа 5-7, 10 протекают на противоэлектроде 8. В этот полупериод покрытие растет на рабочем электроде 4 или 5. На нем могут протекать реакции типа 5-15.

Таким образом, в чередующие полупериоды при пропускании переменного тока между вспомогательными электродами 1, 8 происходит

посменно модификация поверхности то одной, то другой части рабочего электрода (образца или изделия).

При установлении заданного электрического режима практически одновременно будут протекать процессы роста покрытий на поверхности двух рабочих электродов 3, 4 или 5 (минимальное различие во времени реализации процессов, приводящих к росту покрытий на поверхности двух рабочих электродов, – 10 мс). В зависимости от заданных свойств покрытия, в частности увеличения его антикоррозионной способности, твердости, износостойкости, устанавливают технологические условия, а, именно, состав и температуру электролитов, заданную величину тока, которые обеспечивают переход от процесса анодирования обоих рабочих электродов 3, 4 или 5 или одного из них на процесс ПЭО или ПТХО. Через 10-40 сек. может начинаться рост покрытия по механизму ПЭО и/или ПТХО на одном или двух рабочих электродах.

На рис. 7 приведены конкретные примеры реализации плазменно-электрохимического бесконтактного метода на образцах из алюминиевых сплавов, а именно, внешний вид покрытий, полученных на пластинах из алюминиевых сплавов (а, б, г – Д16; в – АК12) при технологических режимах: а) переменный ток – 4 А; водный раствор, содержащий (г/л): 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 7 ТЖС; длительность процессов ПЭО – 70 мин; площадь левого, правого участков пластины – 0,4; 0,2 дм² соответственно; б) переменный ток – 4 А, водные растворы, содержащие (г/л): 110 ТЖС и 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 7 ТЖС; длительность процессов ПТХО и ПЭО – 70 мин; площадь левого, правого участков пластины – 2; 0,2 дм² соответственно; в) переменный ток – 1 А, водные растворы, содержащие 20% H₂SO₄ и 110 г/л ТЖС; длительность процессов анодирования и ПТХО – 20 мин; площадь левого, правого участков пластины – 0,6; 0,2 дм² соответственно; г) переменный ток – 4,5 А, водные растворы, содержащие (г/л): 110 ТЖС и 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 7 ТЖС, 4 V₂O₅; длительность процессов ПТХО и ПЭО +

ПХТО + электрофореза – 60 мин; площадь левого, правого участков пластины – 0,65; 0,3 дм² соответственно.

Таким образом, разработанный метод позволяет получать покрытия с заданными различными свойствами и толщиной на разных участках поверхности образцов из алюминиевых сплавов (очевидно, и на других образцах и изделиях из «вентильных» металлов) без оставшихся непокрытых участков его поверхности (не были использованы электроконтакты этих частей поверхности с токоподводом). При этом использование плазменно-электрохимического метода позволяет в ряде случаев сократить энергозатраты в десятки раз по сравнению с получением твердого износостойкого покрытия на всей поверхности крупногабаритного изделия способом ПЭО.

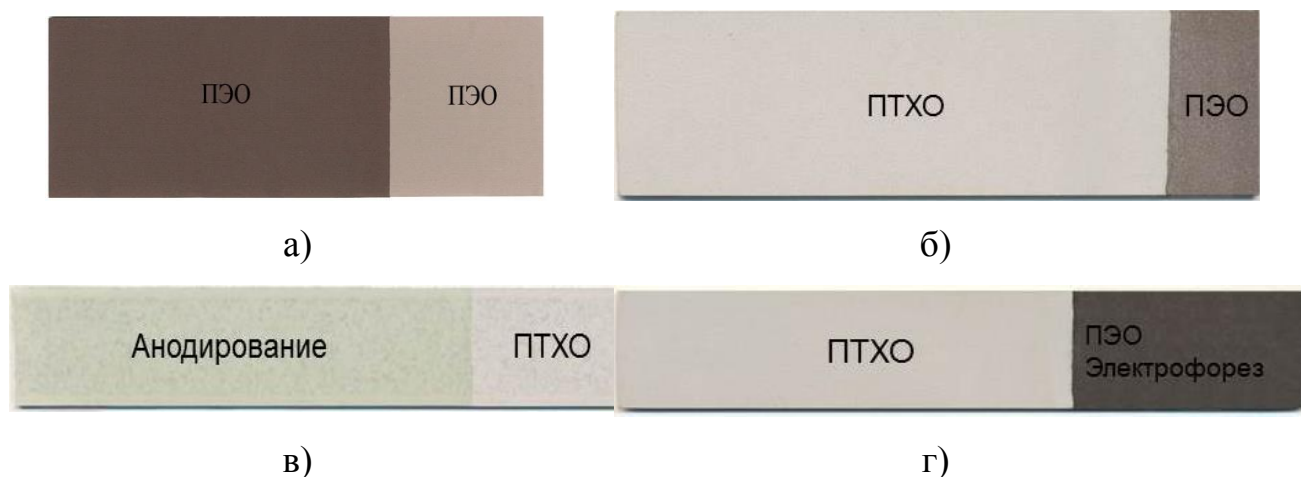


Рис. 7. Внешний вид покрытий, полученных на пластинах из алюминиевых сплавов (а, б, г – Д16; в – АК12) плазменно-электрохимическим методом

Разработанный плазменно-электрохимический метод позволит непрерывно получать с небольшими энергозатратами и многофункциональные покрытия на лентах или проволоках из алюминиевых сплавов. Энергозатраты можно существенно сократить, если предварительно (в первой ванне) проводить их анодирование (анодирование менее энергоемкий процесс, чем ПЭО), а затем ПЭО во второй ванне (рис. 8).

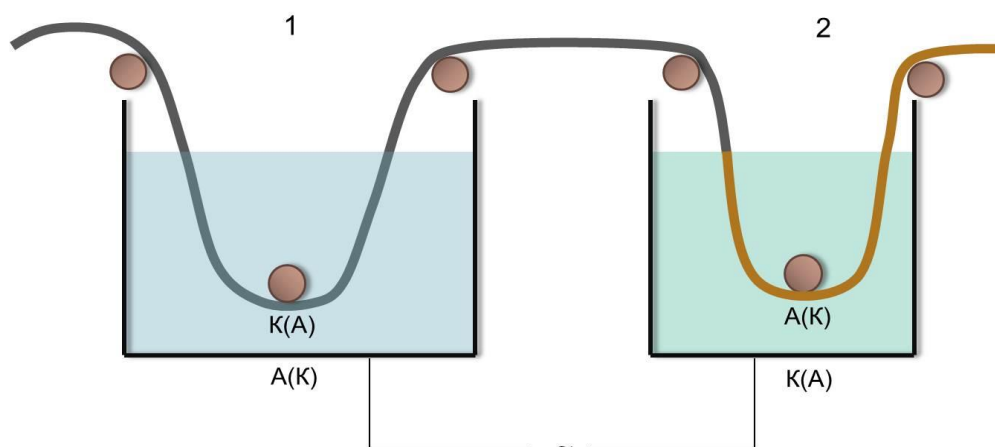


Рис. 8. Схема установки для осуществления комбинированного способа модификации поверхности проволоки или ленты: ванна для предварительного анодирования (1); ванна для последующего ПЭО (2)

ВЫВОДЫ

I. Установлен механизм протекания переменного тока через образец без присоединения к нему электроконтакта при функционировании двух противозлектродов и двух рабочих электродов на его поверхности.

II. Разработан энергосберегающий плазменно-электрохимический метод одновременного получения различных покрытий с заданными функциональными свойствами на разных участках поверхности легкого конструкционного сплава.

III. Установлено, что при оптимизации технологического режима получения плазменно-электролитическим способом покрытий с высокой твердостью, износостойкостью при минимальной их толщине на изделиях из алюминиевого сплава необходимо проводить предварительные лабораторные исследования на образцах из этого сплава, учитывая следующее:

а) толщина образцов должна быть практически равна толщине изделия, если она меньше 10 мм;

б) быть не менее 10 мм, если толщина изделия также равна или превышает эту величину.

IV. Доказана эффективность использования способа плазменно-термохимической обработки крупногабаритных изделий из силуминов (в частности, сплавов АК12, АК8) и из графита (в частности, ГМЗ) с одновременным их погружением в электролит.

V. Показана принципиальная возможность реализации автоматизированного энергосберегающего бесконтактного способа получения покрытий с высокими функциональными свойствами на лентах или проволоках из алюминия или сплавов на его основе при использовании двух рабочих ванн в качестве противоеlectродов.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1) Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Ковалев В.Л., Сеферян А.Г. Механизм образования композиционных микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах // Коррозия: Материалы, защита, 2012. № 11. С. 31-35.

2) Ракоч А.Г., Nominé A., Гладкова А.А., Ковалёв В.Л., Бардин И.В. Эффективный режим микродугового оксидирования сплава МЛ5 // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 2012. № 5. С. 9-12.

3) Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / М.: Старая Басманная, 2012. 496 с. 500 экз. - ISBN 978-5-904043-82-7.

4) Пат. Электрохимический способ получения покрытий на металлическом изделии / Ракоч А.Г., Дуб А. В., Гладкова А.А., Сеферян А. Г., Ковалев В. Л., Бардин И. В., Баутин В. А. (заявл. №2012113340/02(020161), 06.04.2012, положительное решение от 17.12.2012).

5) Пат. RU 2421536 C1 МПК: С 22 С 21/12, С 25 D 11/06. Литейный сплав на основе алюминия и способ получения защитного покрытия на его поверхности / Бокштейн Б.С., Родин А.О., Ракоч А.Г., Бардин И.В., Долгополов Н.А., Симанов А.В., Гладкова А.А., Ковалев В.Л. № 2009137837/02; заявл. 13.10.2009 (опубл. 20.06.2011 Бюл. № 17).

6) Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Сулейманов Г.А. Реализация различных электрохимических способов модификации поверхности электропроводящих компактных материалов // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции. Т. 28. – Одесса: Черноморье, 2011. С. 49-51.

7) Ковалев В.Л., Ракоч А.Г., Гладкова А.А. Влияние формы тока на формирование износостойких микродуговых покрытий на поверхности сплава Д16 в щелочном ($\text{pH} = 12-12,5$) электролите // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции. Т. 16. – Одесса: Черноморье, 2010. С. 66-67.