

СЕФЕРЯН

Александр Гарегинович

**ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ КОМБИНИРОВАННЫЕ РЕЖИМЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ЗАЩИТНЫХ МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ Д16**

Специальность 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2012

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 химических наук,
АСТАХОВ Михаил Васильевич
(НИТУ «МИСиС»)
г. Москва

кандидат технических наук,
АРТЕМОВА Светлана Юрьевна
ОАО «АРЕМЗ-1»,
г. Москва

Ведущее предприятие: ОАО НПО "ЦНИИТМАШ"
г. Москва

Защита состоится «___» октября 2012 г. в _____ на заседании
Диссертационного совета Д.212.132.03 Национального исследовательского технологического
университета «МИСиС» по адресу: 119049, Москва, Ленинский просп., д.4, ауд. _____

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

Автореферат разослан «___» сентября 2012 г.

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



Муковский Я.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Разработка новых способов получения многофункциональных покрытий на широко применяемых в различных отраслях промышленности алюминиевых сплавах является одной из важнейших задач современной науки и техники.

Широкое применение находят различные способы анодирования изделий и конструкций из этих сплавов в водных растворах: тонкослойное, обычное (среднеслойное), толстослойное, высоковольтное (микродуговое оксидирование – МДО). Каждый способ анодирования имеет свои существенные преимущества и недостатки.

Затраты электроэнергии при получении защитных покрытий на алюминиевых сплавах уменьшаются в следующем порядке: МДО, толстослойное, тонкослойное, обычное (среднеслойное) анодирование. Вместе с тем большинство свойств покрытий (твердость, износостойкость, адгезия к металлической основе, сопротивление усталости, теплозащитная, антикоррозионная способности и др.) при указанных способах анодирования алюминиевых сплавов, как правило, увеличиваются в обратной последовательности.

Несомненно, что использование комбинированных способов анодирования позволит получать покрытия с высокими функциональными свойствами на алюминиевых сплавах со значительно меньшими затратами электроэнергии по сравнению с их получением только способом МДО.

Кроме того, зная кинетические особенности роста покрытий на поверхности алюминиевого сплава при различных технологических режимах его анодирования в серной кислоте, их МДО в щелочно-силикатных электролитах, а так же при комбинировании этих способов, очевидно, можно получать многофункциональные покрытия на поверхности изделий из этого сплава практически без изменения их геометрических размеров или одновременно с их анодированием проводить размерную обработку изделий.

Целенаправленная разработка комбинированных способов возможна только при знании механизмов роста покрытий при МДО алюминиевого сплава с предварительно нанесенными на его поверхность высокопористыми оксидными покрытиями другими энергосберегающими электрохимическими способами. Такие способы востребованы в различных отраслях промышленности, в частности авиа-, судостроении, транспортном машиностроении, что подчеркивает актуальность и значимость данной работы.

Исследования, представленные в работе, поддержаны четырьмя государственными контрактами, а их результаты были использованы при выполнении хозяйственного договора с ОАО НПО «ЦНИИТМАШ».

Цель работы. Установление кинетических особенностей и механизмов роста покрытий при микродуговом оксидировании сплава Д16 с предварительными оксидными пленками, полученными различными способами при анодной поляризации рабочего электрода.

Для достижения поставленной цели решали ряд задач:

1) анализировали современные представления о механизме анодирования алюминиевых сплавов, чтобы в дальнейшем рассматривать процесс МДО, как один из основных способов этого метода; 2) исследовали влияние дополнительного нагрева сплава Д16 на количество высокотемпературной модификации (α - Al_2O_3) в покрытии, формируемом при его МДО в щелочном водном растворе, содержащем небольшое количество технического жидкого стекла (7 г/л) – горячее МДО; 3) устанавливали причину перехода процесса МДО сплава Д16, проводимого в водном растворе, содержащем 280 г/л технического жидкого стекла (ТЖС), на дуговую стадию; 4) исследовали влияние асимметричности ($I_K/I_A > 1$) тока при проведении МДО сплава Д16 в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, на кинетику роста и фазовый состав покрытия, формирующегося на сплаве Д16, его антикоррозионную способность и микротвердость; 5) исследовали кинетические особенности роста покрытия на сплаве Д16 при переходе от сернокислотного анодирования к его МДО при разработке энергосберегающего способа получения толстых (приблизительно 60 мкм) многофункциональных покрытий практически без изменения геометрических размеров образцов; 6) выявляли наиболее энергосберегающие комбинированные способы и оптимальные режимы получения антикоррозионных покрытий на основе: а) аморфного SiO_2 ; б) муллита ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) и низкотемпературной модификации (η - Al_2O_3) с повышенной микротвердостью его внутреннего слоя (до 850 HV); в) низкотемпературной (η - Al_2O_3) и высокотемпературной (α - Al_2O_3) модификаций оксида алюминия с высокой микротвердостью его внутреннего слоя (до 2050 HV); 7) устанавливали неразрушающий метод контроля свойств покрытия при проведении МДО сплава Д16 без и с предварительной анодной пленкой на его поверхности в водном растворе, содержащем 7 г/л ТЖС.

Научная новизна.

I. Выявлено, что основными причинами: 1) перехода процесса МДО на дуговую стадию является заполнение большей части сквозных пор рыхлыми продуктами, образующимися после плазмо – термического преобразования компонентов электролита и/или после анодного растворения алюминия с последующим образованием его гидроксида; 2) влияния катодной составляющей переменного тока на увеличение предельной толщины микродуговых покрытий и изменения их состава и свойств являются увеличение

температуры и pH электролита в сквозных порах покрытия и в слое, прилегающем к рабочему электроду.

II. Экспериментально подтвержден механизм формирования на алюминиевом сплаве Д16 твердого антикоррозионного внутреннего (рабочего) слоя микродугового покрытия, содержащего высокотемпературные модификации оксида алюминия вследствие: а) протекания процесса МДО по механизму экзотермического окисления металлической основы дна каналов сквозных пор, в которых реализовались эффективные микроразряды с высокой, более 2080 °С, температурой в них; б) нагрева этого слоя;

III. Установлены механизмы и кинетические особенности изменения толщины покрытий и их состава при МДО сплава Д16 при плотности переменного тока 15 А/дм² в щелочном водном растворе, содержащем 7 г/л ТЖС (базовый электролит), с предварительными оксидными пленками, полученными на этом сплаве различными способами при анодной поляризации рабочего электрода: 1) из – за заполнения рыхлыми продуктами из SiO₂ сквозных пор покрытия после проведения МДО сплава Д16 в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, первоначально не происходит рост покрытия при последующем проведении процесса МДО в базовом электролите, несмотря на наличие короткоживущих микроплазменных разрядов на рабочем электроде. Рост покрытия при последующем МДО сплава продолжается только после частичного растворения продуктов в его сквозных порах при периодичной катодной поляризации рабочего электрода, приводящей к увеличению температуры и pH в этих порах. При этом на поверхности рабочего электрода загораются эффективные микроплазменные разряды. Вследствие нагрева покрытия в локальных местах, где реализовались микроплазменные разряды, и на участках, прилегающих к ним, при МДО алюминиевого сплава с пленкой на основе SiO₂ происходит взаимодействие этого оксида с основным продуктом окисления металлического дна каналов сквозных пор (Al₂O₃); 2) вследствие спекания анодной пленки, полученной при предварительном обычном сернокислотном анодировании сплава Д16, и одновременного удаления воды, серосодержащих химических соединений из нее при последующем проведении процесса МДО происходит первоначальное значительное уменьшение толщины покрытия и геометрических размеров образца (их изменение до 36 мкм); 3) при интенсивном формировании высокотемпературных модификаций в микродуговом покрытии при росте его толщины геометрические размеры образцов, практически, не изменяются за счет интенсивного выноса алюминия в электролит и в сквозные поры покрытия.

IV. Установлено, что вследствие увеличения асимметричности (I_K/I_A) заданного тока до 1.5 при проведении процесса МДО в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, реализуется большая скорость растворения высокопористого внешнего слоя покрытия при

достижении pH приблизительно 14 в слое электролита, контактирующего с покрытием и находящегося в его порах. При этих условиях проведения процесса МДО предельная толщина покрытия, его состав и свойства в значительной степени зависят от заданной плотности анодной составляющей переменного тока.

Практическая значимость. 1. Разработаны энергосберегающие комбинированные экологически чистые способы, позволяющие получать с высокой производительностью антикоррозионные покрытия: а) твердое (микротвердость внутреннего слоя покрытия до 2050 HV) при проведении МДО образцов из сплава Д16, предварительно прошедших обычное сернокислотное анодирование, в базовом электролите, – энергозатраты могут быть уменьшены за счет предварительного обычного анодирования сплава Д16 в 1,58 раза; б) на основе аморфного SiO_2 за счет проведения процесса МДО в водном растворе, содержащем 280 г/л, при плотности заданного переменного ($I_K/I_A = 1$) тока 3 А/дм^2 с промежуточными катодными обработками сплава с покрытием в том же растворе при плотности тока 9 А/дм^2 – энергозатраты составляют $0,96 \text{ кВт}\cdot\text{ч/дм}^2$, что приблизительно в 12 раз меньше по сравнению с таковыми при получении твердых покрытий в базовом электролите; в) относительно твердое покрытие (микротвердость внутреннего слоя покрытия до 870 HV) на основе низкотемпературной модификации оксида алюминия (γ - Al_2O_3) и муллита ($2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) за счет пропуска асимметричного ($I_K/I_A = 1.5$) тока, плотность которого 15 А/дм^2 , между электродами при проведении МДО сплава Д16 в водном электролите, содержащем 280 г/л ТЖС – энергозатраты приблизительно $5 \text{ кВт}\cdot\text{ч/дм}^2$, что меньше приблизительно в 2,4 раза по сравнению с получением твердых покрытий на сплаве Д16 в базовом электролите.

2. Показано, что получать твердые относительно тонкие (не более 40 мкм) микродуговые покрытия на алюминиевом сплаве можно, если проводить дополнительный нагрев изделий при их МДО.

3. Установлено, что эффективным дистанционным критерием, позволяющим при протекании МДО алюминиевого сплава или сплава с предварительными оксидными пленками, нанесенными на его поверхность, определять минимальную длительность процесса, которая необходима для получения покрытия с высокими функциональными свойствами. Таким критерием является различное изменение скорости роста амплитудного катодного напряжения на разных временных участках проведения процесса МДО.

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.); в) № 02.518.11.7132 «Исследование структуры и свойств наноструктурных микродуговых покрытий, полученных на лёгких конструкционных сплавах при помощи установки локализации процесса микродугового оксидирования и плазменно-электролитического контакта (УЛиПЭК)» (2009-2010 гг.); г) №7295p/10132 «Разработка новой технологии получения оксидно-керамических покрытий с многократно повышенными функциональными свойствами на изделиях из алюминиевых сплавов методом микродугового оксидирования» (2009-2010 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. Механизмы: а) влияния катодной составляющей переменного, в том числе ассиметричного, тока на увеличение предельной толщины микродуговых покрытий и изменения их состава и свойств; б) перехода процесса МДО алюминиевого сплава на дуговую стадию при его проведении в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС.

2. Необходимость нагрева внутреннего слоя микродугового покрытия для образования в нем высокотемпературных модификаций оксида алюминия.

3. Разработанные энергосберегающие комбинированные экологически чистые способы, позволяющие получать с высокой производительностью процесса антикоррозионные покрытия с высокой адгезией к металлической основе:

а) на основе аморфного SiO_2 с микротвердостью до 380 HV; б) на основе низкотемпературной модификации оксида алюминия (γ - Al_2O_3) и муллита ($2\text{SiO}_2 \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$) с микротвердостью внутреннего слоя покрытия до 870 HV; в) на основе низкотемпературной (γ - Al_2O_3) и высокотемпературных модификаций (δ - и α - Al_2O_3) оксида алюминия с микротвердостью внутреннего слоя покрытия до 2050 HV.

4. Дистанционный критерий, позволяющий при протекании МДО алюминиевого сплава или сплава с предварительными оксидными пленками определять минимальную длительность процесса, необходимую для получения покрытия с высокими функциональными свойствами.

Апробация работы. Материалы диссертации обсуждали на следующих конференциях:

1. Международная научно-практическая конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2010», г. Одесса, 4-15 октября 2010. 2. Международная научно-практическая конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2011», г. Одесса 4-15 октября 2011. 3. Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых ФИЗХИМИЯ-2010 по тематическому направлению национальной нанотехнологической сети «Композитные наноматериалы», г. Москва 2010.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, 3 тезиса докладов, 2 ноу-хау.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 частей, 10 глав, выводов, списка использованных источников из 153 наименований, изложена на 157 страницах, содержит 12 таблиц и 56 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. Часть экспериментальных данных было получено при участии аспирантов кафедры защиты металлов и технологии поверхности НИТУ «МИСиС», данные рентгенофазовых анализов и электронной микроскопии получены на кафедре Физического материаловедения НИТУ «МИСиС» и Dpt. Chimie et Physique des Solides et Surfaces Institut Jean Lamour (France).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

1 - 5 главы – краткий литературный обзор, в котором рассмотрены: а) современные модельные представления о механизмах протекания обычного (среднеслойного), толстослойного анодирования и МДО алюминия и сплавов на его основе, в том числе механизмы установления предельных (максимальных) толщин покрытий при их анодировании в серной кислоте, МДО в щелочно-силикатных электролитах; б) строение и состав анодных и микродуговых покрытий; в) комбинированные технологические режимы получения покрытий на алюминии и сплаве Д16 - первоначальное их анодировании в водных растворах при заключительном процессе их МДО в щелочно-силикатном водном растворе или в расплаве солей.

В заключении критического анализа литературных данных обоснована необходимость дальнейшей разработки комбинированных энергосберегающих способов получения твердых антикоррозионных покрытий на алюминиевом сплаве.

В главах 6-7 описаны образцы, электролиты, режимы анодирования, МДО

алюминиевого сплава Д16 и экспериментальные установки: 1) лабораторная емкостная установка МДО, позволяющая проводить процесс в анодно-катодном (АК) режиме при $I_A/I_K = 1$; номинальная мощность установки – 1 кВт; 2) установка МДО материалов, собранная на базе инверторного источника питания, оснащённая автоматизированной системой управления и позволяющая проводить процесс МДО с различной асимметричностью тока; номинальная мощность установки – 28 кВт; 3) установка для анодирования металлических материалов при различных температурах; номинальная мощность установки анодирования – 1 кВт.

Процесс МДО проводили в щелочных водных растворах с различным содержанием технического жидкого стекла (ТЖС -7; 280г/л) при различных плотностях переменного (с отношением I_K/I_A от 1 до 2) тока (от 3 до 25 А/дм²), стабилизированного по его средневыпрямленному значению.

При разработке энергосберегающих способов получения защитных покрытий на сплаве Д16 использовали следующие комбинированные режимы: 1) МДО в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, при плотности переменного ($I_A/I_K = 1$) тока 3 А /дм² с промежуточной обработкой в щелочном водном растворе (рН → 14) или с промежуточными катодными обработками сплава с покрытием в том же электролите при плотностях тока от 3 до 15 А/дм²; 2) МДО в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, при плотности заданного переменного ($I_K/I_A = 1$) тока 3А/дм² с последующим МДО сплава с покрытием на основе SiO₂ в базовом электролите, при плотности переменного ($I_K/I_A = 1$) тока 15 А/дм², 3) обычное сернокислотное анодирование сплава Д16 при плотностях постоянного тока 2; 5 А/дм² с различной длительностью его проведения после достижения предельной толщины покрытия с последующим МДО сплава с анодной пленкой в базовом электролите, при плотности переменного ($I_K/I_A = 1$) тока 15 А/дм².

Кроме того, при разработке энергосберегающих способов исследовали влияние асимметричности (I_K/I_A от 1.1 до 2) тока, при плотностях его анодной составляющей 1,5; 7,5; 10 А/дм² на скорость роста покрытия, его предельную толщину, состав и микротвердость.

Для установления механизма образования высокотемпературной модификации оксида алюминия ($\alpha - Al_2O_3$) была изготовлена специальная ячейка, позволяющая проводить МДО трубок из сплава Д16 с дополнительным их нагревом (рис 1).

Исследование влияния дополнительного нагрева сплава Д16 на морфологию внешней поверхности микродуговых покрытий и количественную оценку содержания кремния в поверхностных слоях проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа Philips XL30 с модулем для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Измерение толщины анодных и микродуговых 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.

Определение фазового состава покрытия проводили при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН УМ и Rigaku Ultima IV (TOKYO BOEKI) с использованием монохроматизированного CuK_α – излучения.

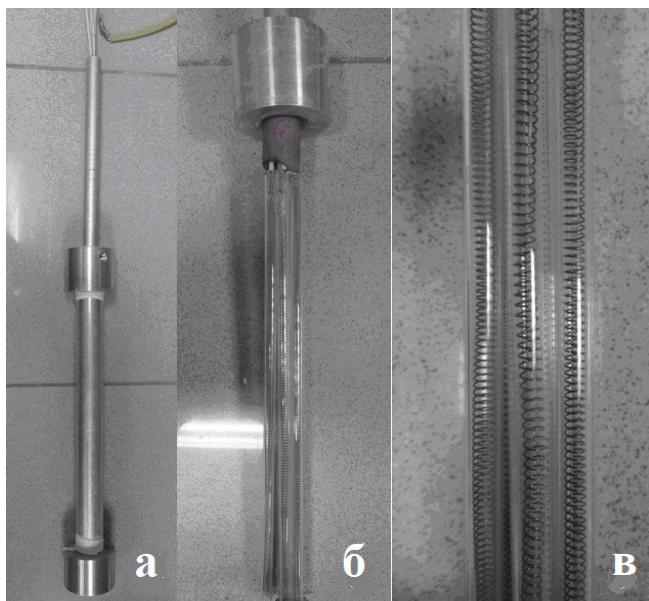


Рис. 1. Ячейка: а) трубка из алюминиевого сплава с токоподводами; б) нагреватели с токоподводами, расположенными внутри нее; в) нагреватели

Антикоррозионную способность покрытий, нанесенных на алюминиевый сплав Д16, оценивали путем осмотра поверхности образцов после 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.

Для количественной оценки адгезии покрытий к сплаву Д16, полученных по комбинированному режиму (сернокислотное анодирование и последующее МДО), были проведены испытания на универсальной машине Cortest CERT-50kN/DCPD-2,2AC. Метод поперечных насечек и соответствующий международный стандарт ISO 2409 были использованы для оценки адгезии к сплаву Д16 покрытий, полученных после проведения МДО этого сплава водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС.

Испытания на стойкость образцов из сплава Д16 с покрытием, полученным при использовании комбинированного режима (сернокислотное анодирование и последующее МДО), к тепловым ударам (термостойкость) проводили в печи сопротивления по циклическому режиму: нагрев до температуры $500 \pm 10^\circ\text{C}$, выдержка при этой температуре в течение 30 мин и последующее охлаждение до комнатной температуры на воздухе. Фиксировали количество циклов до момента растрескивания покрытия или его отслаивания от металлической основы.

8 глава содержит экспериментальные результаты, позволяющие однозначно подтвердить ранее высказанные рабочие гипотезы о механизмах образования высокотемпературной модификации оксида алюминия и перехода процесса МДО на дуговую стадию: 1) чем выше температура внутреннего слоя покрытия, тем больше скорость образования в нем высокотемпературной модификации оксида алюминия ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$), когда рост покрытия в основном протекает по механизму окисления дна сквозных пор (рис.2); 2) с увеличением концентрации ТЖС или плотности тока увеличивается доля роста покрытия по механизму плазмо-термохимической обработки, приводящей к увеличению содержания SiO_2 в нем, закрытию большей части сквозных пор этим оксидом и, как следствие, к увеличению энергии, выделяющейся в оставшихся сквозных порах. Последнее приводит к переходу процесса МДО на дуговую стадию, на которой происходят локальные нарушения защитной способности покрытия и его декоративного вида.

Кроме того, в данной главе показано, что дополнительный нагрев трубки из сплава Д16 при ее МДО приводит к изменению морфологии и элементного состава поверхности, так как увеличивается: а) диаметр оплавленных устьев микропор на внешней стороне покрытия и поперечное сечение этих микропор (рис. 3); б) количество кремния, очевидно, его оксида, расположенного на некотором расстоянии (на фотографиях белый цвет) от оплавленных устьев микропор (рис 4, 5)

В главе 9 описаны комбинированные режимы получения антикоррозионного микродугового покрытия на основе аморфного SiO_2 и влияние асимметричного тока на скорость роста и состав покрытия. При этом выявлен механизм увеличения предельной толщины покрытия на основе SiO_2 и, как следствие, увеличение его антикоррозионной способности за счет промежуточных обработок сплава Д16 с покрытием: 1) в водном растворе щелочи ($\text{pH} \rightarrow 14$); 2) с применением только катодной поляризации рабочего электрода в электролите (водный раствор, содержащий 280 г/л ТЖС), в котором проводили МДО этого сплава.

При промежуточных обработках происходит растворение рыхлых осадков из аморфного SiO_2 в сквозных порах покрытия по реакции:



Растворение осадков из диоксида кремния приводит к переходу «неэффективных» пор в «эффективные»; т.е. увеличивается количество сквозных пор, в которых происходит пробой парогазовой фазы. Однако, происходит существенное уменьшение энергии, выделяющейся в каждом эффективном микроплазменном разряде, что и приводит к увеличению предельной толщины микродуговых покрытий.

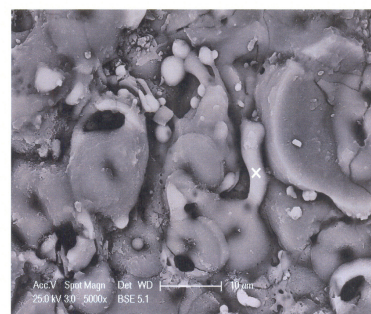
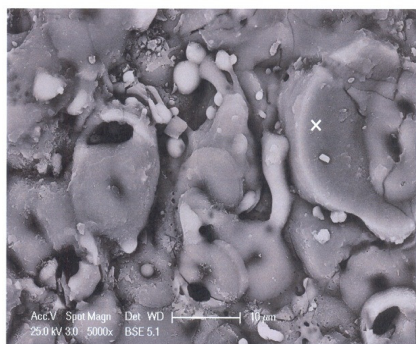
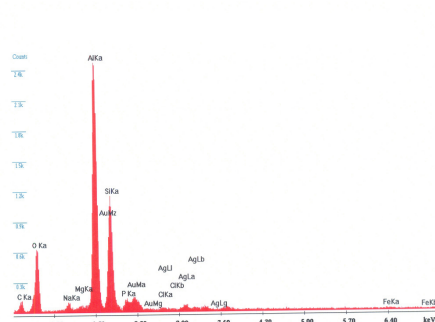
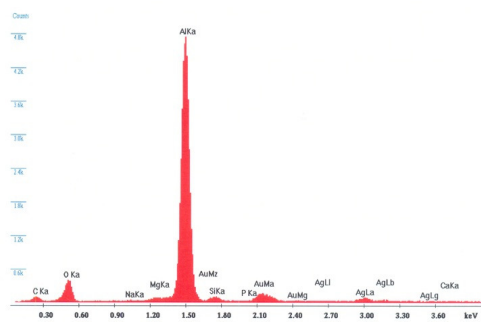


Рис. 4. Данные ЭДС различных участков поверхности покрытия толщиной приблизительно 40 мкм, сформированного на сплаве Д16 при его температуре 16°C после его МДО в базовом электролите, крестиками указаны проанализированные участки поверхности покрытия

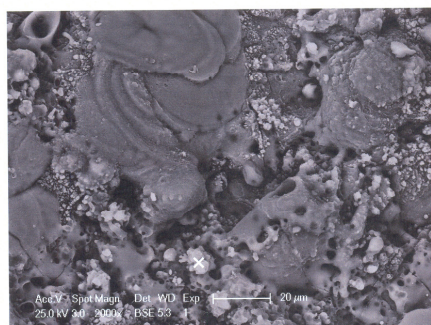
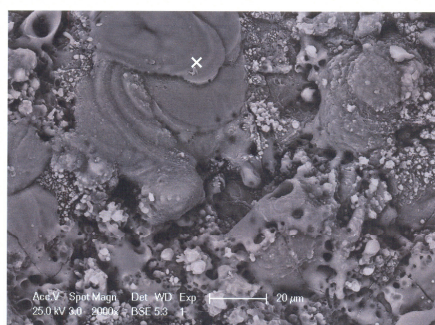
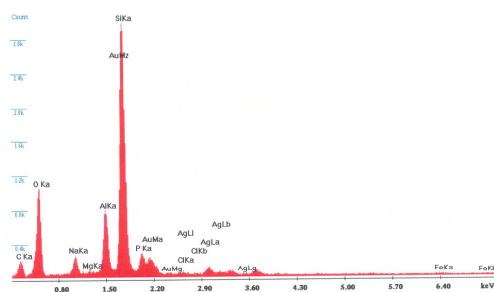
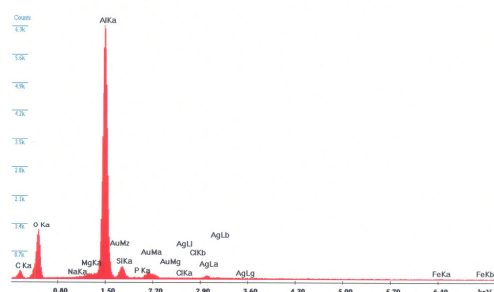


Рис. 5. Данные ЭДС различных участков поверхности покрытия толщиной приблизительно 40 мкм, сформированного на сплаве Д16 при его температуре 150°C после его МДО в базовом электролите, крестиками указаны проанализированные участки поверхности покрытия

После выдержки в камере соляного тумана в течение 336 часов образцов из сплава Д16 с микродуговым покрытием, толщина которых превышала 45 мкм, отсутствовали видимые коррозионные поражения на их поверхности. Применение первого метода позволяет получать антикоррозионное покрытие на алюминиевом сплаве с очень низкими энергозатратами – приблизительно $0,24 \text{ кВт} \cdot \text{ч/дм}^2$. По сравнению с получением твердых антикоррозионных покрытий на этом же сплаве при проведении процесса МДО в базовом электролите энергозатраты при нанесении антикоррозионных покрытий по первому разработанному способу уменьшаются практически в 50 раз.

При исследовании влияния асимметричности ($I_K/I_A > 1$) тока на предельную толщину покрытий, получаемых на алюминиевом сплаве при проведении процесса МДО в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, было установлено, что только при переходе от значения отношения I_K/I_A от 1 к 1,5 происходит изменение этой толщины (табл.). При этом, если плотность анодной составляющей переменного тока $1,5 \text{ А/дм}^2$, то предельная толщина покрытия не превышает 21 мкм, т.е. приблизительно в 2,15 раз меньше, чем при получении покрытия пропусканием переменного ($I_K/I_A = 1$) тока между электродами при прочих одинаковых условиях проведения процесса МДО. Однако, при плотностях анодной составляющей асимметричного ($I_K/I_A = 1.5$) тока 7,5; 10 А/дм^2 толщина покрытия превышает 79 мкм.

Вследствие увеличения асимметричности (I_K/I_A) тока до 1,5 при проведении процесса МДО в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, рН в слое электролита, прилегающем к рабочему электроду, и - в сквозных порах покрытия стремится к 14. Это приводит к большой скорости растворения высокопористого внешнего слоя покрытия. При небольшой плотности анодной составляющей асимметричного тока ($1,5 \text{ А/дм}^2$) скорость вхождения SiO_2 в покрытие становится практически равной скорости его растворения. Вместе с тем с увеличением плотности анодной составляющей тока до 7,5; 10 А/дм^2 при его асимметричности 1,5 скорость роста покрытия по механизмам окисления дна каналов сквозных пор и плазмо-термохимической обработки становится больше скорости растворения его внешнего слоя (табл.). При этом, вследствие высокой скорости растворения внешнего слоя покрытия и протекания процесса окисления металлического дна его сквозных пор, оно после проведения процесса МДО по этому режиму, в основном, состоит из низкотемпературной модификации оксида алюминия ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$) и муллита ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$). Подтверждением корректности данного механизма является практическое отсутствие возрастания толщины покрытия при дальнейшем увеличении асимметричности тока ($I_K/I_A \geq 1.8$) при прочих одинаковых условиях проведения процесса МДО (табл.).

Таблица

Зависимость толщины антикоррозионного микродугового покрытия, полученного в электролите, содержащем 280 г/л ТЖС, от плотности анодной составляющей тока и его асимметрии

I_a	i_k/i_a	h , мкм
1,5	1	$42,5 \pm 2,5^*$
1,5	1,1	$42,1 \pm 2,3^*$
1,5	1,2	$42,0 \pm 2,1^*$
1,5	1,5	$20,1 \pm 1,2^*$
7,5	1,5	$76,5 \pm 3,4$
7,5	1,8	$79,1 \pm 4,1$
7,5	2	$75,4 \pm 4,7$
10	1,5	$78,5 \pm 4,4$
*предельные толщины		

Покрyтия, полученные при плотности анодной составляющей тока 7,5; 10 А/дм² при $I_k/I_a = 1,5$, имеют повышенную микротвердость (до 870 НВ), которая практически в 2,3 раза превышает максимальную микротвердость покрытия из аморфного SiO₂, и имеют высокую антикоррозионную способность. После выдержки в камере соляного тумана в течение 336 ч образцов из сплава Д16 с покрытием, полученным по выше описанному способу, отсутствовали коррозионные поражения на их поверхности.

Энергозатраты при получении покрытия на основе низкотемпературной модификации оксида алюминия и муллита, средняя толщина которого около 76 мкм, не превышает 5 кВт·ч/дм², т.е. снижаются приблизительно в 2,4 раза по сравнению с получением твердых (микротвердость до 2050 НВ) антикоррозионных покрытий после проведения процесса МДО в базовом электролите.

В главе 10 описаны разработки комбинированных режимов получения твердых антикоррозионных покрытий на сплаве Д16:

1) предварительная плазма – термохимическая обработка сплава Д16 в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, с последующим его микродуговым оксидированием в щелочном водном растворе, содержащем 7 г/л ТЖС;

2) предварительное сернокислотное анодирование сплава Д16 с последующим его микродуговым оксидированием.

Первоначально была высказана рабочая гипотеза, что применение предварительных обработок по указанным выше способам должно приводить к существенному уменьшению энергозатрат при последующем получении твердых антикоррозионных покрытий методом МДО сплава Д16. Однако, из экспериментальных данных, представленных на рис. 6, следует, что при МДО сплава Д16 с предварительно полученным на нем покрытием на основе

аморфного SiO_2 в течение первых 20 мин практически не происходит дальнейшего роста покрытия. Вместе с тем на поверхности рабочего электрода (сплав Д16 с покрытием на основе SiO_2 , толщина которого около 45 мкм) отчетливо были видны «перемещающиеся» микродуговые разряды.

Микроразряды, «перемещающиеся» по поверхности рабочего электрода в анодный полупериод протекания тока между электродами, практически не приводят к росту покрытия вследствие того, что они реализуются в отдалении от металлической основы дна сквозных пор, заполненных рыхлым осажденным диоксидом кремния, при проведении предварительного МДО сплава Д16 в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС.

Вместе с тем при протекании переменного тока, плотность которого 15 А/дм^2 , происходят увеличение температуры покрытия, pH в его сквозных порах, приводящие к растворению рыхлого осадка из SiO_2 (1) – реализуются эффективные микроразряды на II участке (рис 6). При проведении процесса на временных участках II и III рост покрытия происходит за счет образования муллита ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) и низкотемпературной модификации оксида алюминия (γ - или η - Al_2O_3). Внешний слой покрытия состоит в основном из аморфной фазы, а микротвердость внутреннего слоя покрытия не превышает 830 HV. Применять такой способ для получения твердых антикоррозионных покрытий не рационально, так как усложняется технологический процесс получения на них защитного покрытия, увеличивается площадь производственного участка, энергозатраты уменьшаются не более чем на 31% по сравнению с получением твердых (до 2050 HV) антикоррозионных покрытий после проведения процесса МДО только в базовом электролите.

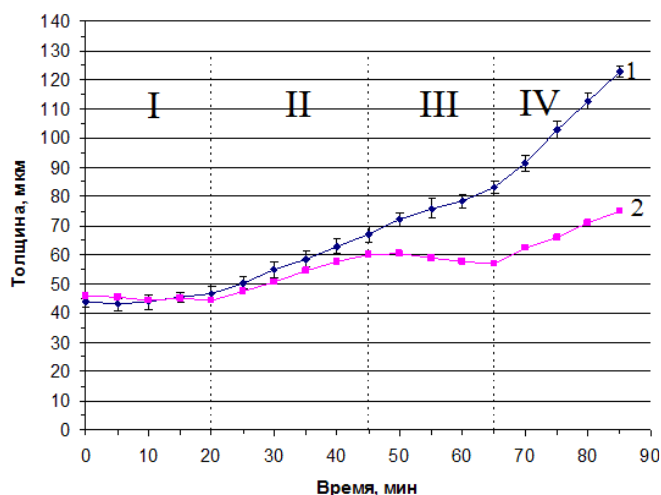


Рис. 6. Кинетика изменения толщины покрытия (1) и половины толщины образца (2) при МДО сплава Д16 с предварительно нанесенным на него покрытием на основе SiO_2 толщиной приблизительно 45 мкм в базовом электролите, при заданной плотности переменного тока 15 А/дм^2 .

Очевидно, что для снижения энергозатрат при получении твердого антикоррозионного микродугового покрытия (с микротвердостью покрытия не меньшей, чем таковая у покрытия, полученного при проведении процесса МДО только в базовом

электролите) на сплаве Д16 необходимо, например, проводить его предварительное среднеслойное анодирование.

Предварительное сернокислотное (20% H_2SO_4) анодирование сплава Д16 проводили и после достижения предельной толщины покрытия, что позволяло осуществлять размерную обработку образцов при последующем получении твердых антикоррозионных микродуговых покрытий (рис 7). При этом была показана возможность получать толстые (до 60 мкм) антикоррозионные твердые (микротвердость до 2050 HV) микродуговые покрытия на сплаве Д16 практически без изменения геометрических размеров образца.

При исследовании данного комбинированного режима получения покрытий на сплаве Д16 установлены следующие кинетические закономерности роста их толщины на различных временных участках и предложены основные причины вызывающие их:

1) при переходе от обычного анодирования сплава Д16 при плотности постоянного тока 2 А/дм^2 к его МДО в щелочном водном растворе, содержащем 7 г/л ТЖС при плотности переменного тока 15 А/дм^2 в первые 5 мин резко уменьшаются как толщина пленки, так и геометрические размеры образцов (рис.7, участки БВ на кривых ОАБВГДЕ). Такой эффект, вероятно, связан с уплотнением аморфного покрытия вследствие его спекания с одновременным удалением воды и серосодержащих химических соединений из него;

2) при дальнейшем проведении процесса МДО рост толщины покрытия (участки ВГ на кривых ОАБВГДЕ) сопровождается увеличением геометрических размеров образца - до участков ГД (рис.7). На этих временных участках продолжается рост толщины покрытия, но практически не изменяются геометрические размеры образца. Учитывая, что объем оксида алюминия при любых его модификациях больше объема металла, пошедшего на образование этого оксида, эффект отсутствия изменения геометрических размеров образца при росте толщины покрытия, несомненно, вызван большим уменьшением толщины металлической основы, чем ее уменьшение вследствие только окисления металлической основы. Последнее, очевидно, происходит вследствие интенсивного выноса алюминия в покрытие, что приводит к увеличению его плотности, и в электролит вследствие уменьшения количества сквозных пор, эффективных микроразрядов и, как следствие, возрастания энергии в них;

3) еще большая длительность проведения процесса МДО в базовом электролите (рис. 7, участки ДЕ на кривых ОАБВГДЕ) приводит к большей скорости роста толщины покрытия. Последнее связано с тем, что с укрупнением микроразрядов и увеличением интенсивности их горения существенный вклад в рост покрытия оказывает и осаждение на его поверхность аморфного диоксида кремния после плазмо- и термохимических преобразований кремнийсодержащих полианионов и выпарки растворителя. В связи с этим вновь возрастает скорость увеличения геометрических размеров образца.

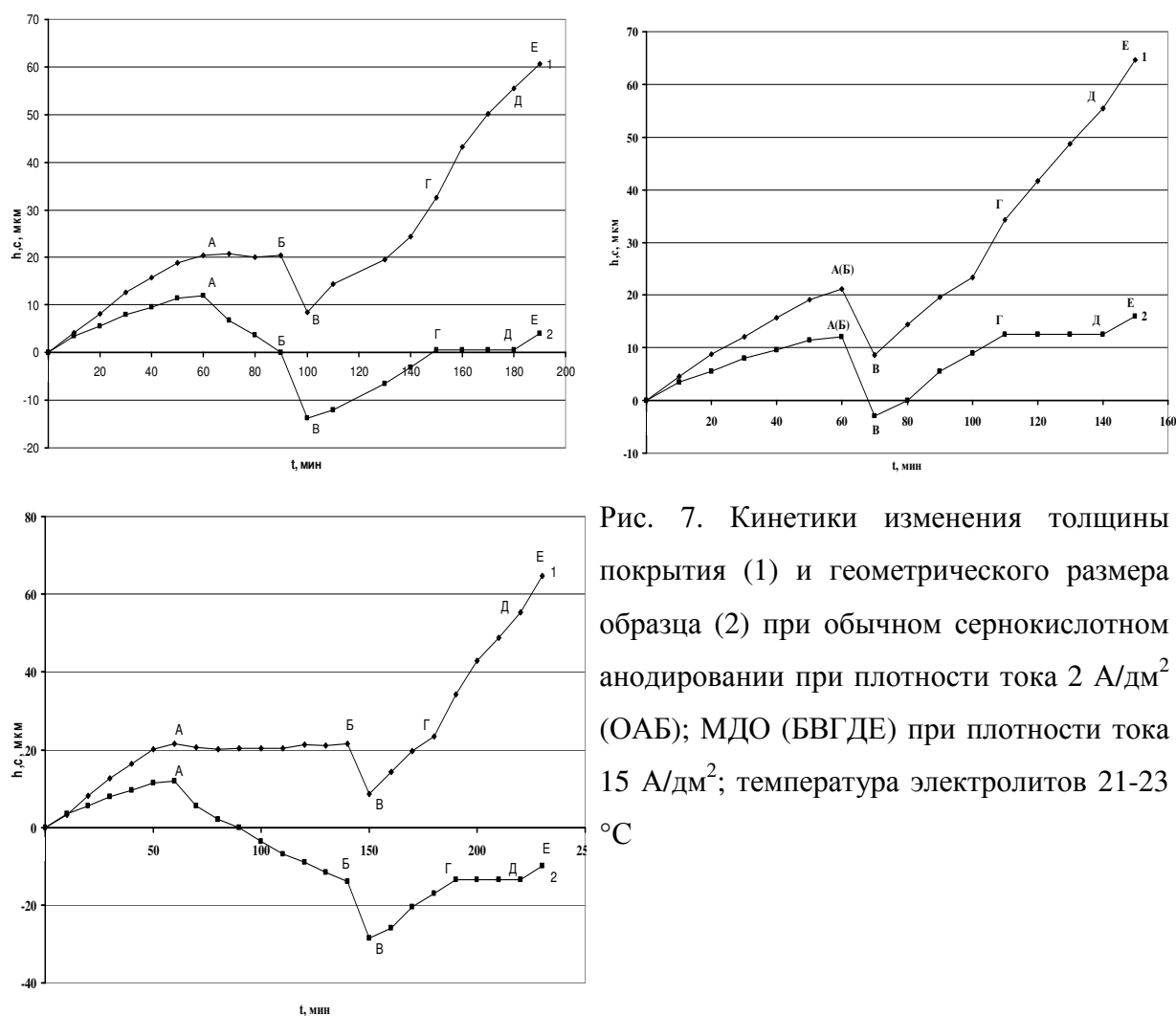


Рис. 7. Кинетики изменения толщины покрытия (1) и геометрического размера образца (2) при обычном сернокислотном анодировании при плотности тока 2 А/дм² (ОАБ); МДО (БВГДЕ) при плотности тока 15 А/дм²; температура электролитов 21-23 °С

Только при длительностях проведения процесса МДО, соответствующих временному интервалу ВГД (рис 7) или больше его, формируются покрытия на сплаве Д16, максимальная микротвёрдость внутренних слоев которых достигает значения 2050 НV (рис. 8), т.е. превышает микротвердость внутреннего слоя покрытий, сформированных только при проведении процесса МДО при аналогичных условиях и их толщинах (рис. 9).

Высокая микротвёрдость покрытий, сформированных по окончании временного интервала ГД (рис. 7), обусловлена высоким объемным содержанием высокотемпературных модификаций оксида алюминия (до 37% δ -, α -Al₂O₃).

Эти экспериментальные данные подтвердили (см главу 8), что для получения высокотемпературной модификации оксида алюминия необходимо, чтобы не происходило быстрого охлаждения оксида алюминия. Нагрев внутреннего слоя покрытия, слоя сплава, прилегающего к нему, – тот фактор, который приводит к относительно медленному охлаждению оксида алюминия с температуры его плавления в локальных местах этого слоя, в которых реализовались микродуговые разряды, и на участках покрытия, прилегающих к ним. Это является причиной фазовых переходов первого рода – низкотемпературных

модификаций оксида алюминия в высокотемпературные, которые интенсивно протекают при температурах превышающих 850°C (до δ - Al_2O_3); 1200°C (до α - Al_2O_3). Только при толщинах покрытия более 35 мкм (рис. 7) происходит достаточный нагрев его внутреннего композиционного (рабочего) слоя, обеспечивающий этот фазовый переход при наличии микроплазменных разрядов в поверхностных слоях рабочего электрода.

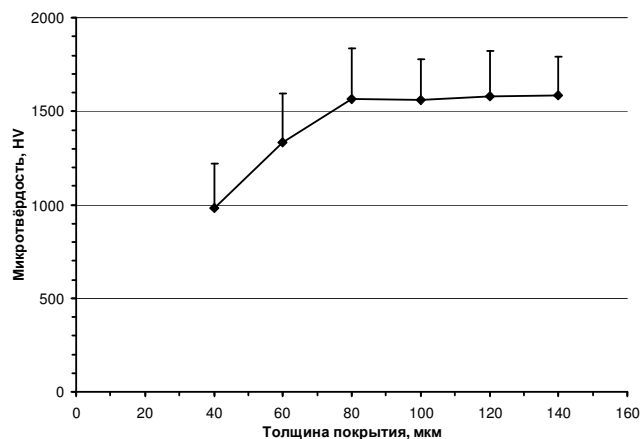
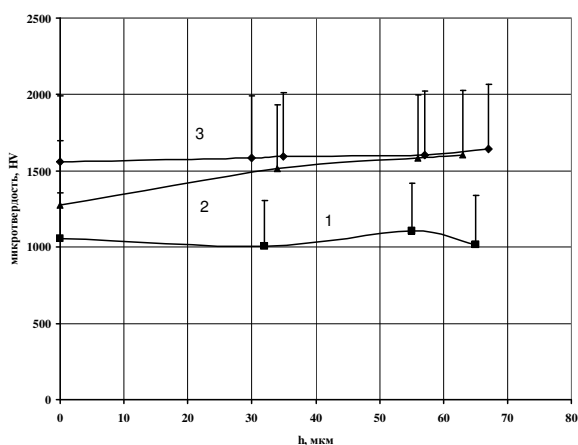


Рис. 8. Зависимости средней и максимальной микротвердости рабочего слоя микродуговых покрытий различной средней толщины: 45 (1), 60 (2), 80 (3) мкм, полученных после микродуговой обработки сплава Д16 с анодной пленкой (обычное предварительное анодирование), от толщины последней (h).

Рис. 9. Зависимости средней и максимальной микротвердости рабочего композиционного слоя микродугового покрытия от его толщины на сплаве Д16.

По сравнению с количеством электричества ($12 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{дм}^2$), затраченного на получение твердого антикоррозионного покрытия толщиной 80 мкм на образце из сплава Д16 только способом МДО, энергозатраты при получении практически аналогичного по свойствам покрытия, сформированного на поверхности этого сплава той же площадью, данным комбинированным способом существенно уменьшаются. Например, после предварительного получения анодных пленок толщиной приблизительно 20; 67 мкм при сернокислотном анодировании сплава энергозатраты при получении твердых антикоррозионных микродуговых покрытий были уменьшены приблизительно на 33; 58% соответственно.

Антикоррозионная способность покрытий, получаемых по данному комбинированному способу, является высокой. После выдержки в камере соляного тумана в течение 336 ч образцов из сплава Д16 с микродуговыми покрытиями толщиной $60 \pm 3,5$ мкм, полученными после проведения МДО сплава Д16 с аморфным анодным покрытием, на их

поверхности соответственно отсутствовали коррозионные поражения. Адгезия к металлической основе у покрытий, полученных по данному комбинированному режиму, такая же, как и у покрытий полученных только лишь при МДО – 80 ± 10 МПа. Термостойкость покрытий, полученных по данному комбинированному способу также высокая – более 30 циклов нагрева до 540 ± 10 °С и охлаждения до комнатной температуры.

В этой же главе описан установленный эффективный дистанционный критерий (скорость роста амплитудного катодного напряжения), позволяющий при протекании МДО алюминиевого сплава с предварительными анодными пленками определять начало и конец временного интервала, в котором происходит интенсивное образование высокотемпературных модификаций оксида алюминия во внутреннем слое покрытия, приводящее к увеличению микротвердости этого слоя. В указанном временном интервале реализуется большая скорость роста катодного напряжения вследствие интенсивного уменьшения количества сквозных пор в покрытии.

Выводы I. Установлены механизмы кинетических особенностей изменения толщины покрытий и их состава при МДО сплава Д16 в водном растворе, содержащем 7г/л ТЖС, при плотности переменного тока 15 А/дм^2 с предварительными оксидными пленками, полученными на этом сплаве различными способами при анодной поляризации рабочего электрода.

II. Экспериментально подтверждено, что основными причинами: 1) формирования на алюминиевом сплаве Д16 твердого антикоррозионного внутреннего (рабочего) слоя микродугового покрытия на основе низко – и высокотемпературных модификаций оксида алюминия при протекании процесса МДО по механизму экзотермического окисления металлической основы дна каналов сквозных пор, в которых реализовались эффективные микрозаряды является его нагрев; 2) перехода процесса МДО, протекающего в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, на дуговую стадию является заполнение большей части сквозных пор рыхлыми продуктами из SiO_2 , образующимися после плазмо – термического преобразования полианионов типа $x[\text{Si}_n\text{O}_m]^{2-}$; 3) влияния катодной составляющей переменного тока на увеличение предельной толщины микродуговых покрытий и изменения их состава и свойств являются увеличения температуры и pH электролита в сквозных порах и в слое прилегающем к покрытию.

III. Разработаны энергосберегающие комбинированные экологически чистые способы, позволяющие получать с высокой производительностью:

1) твердое композиционное покрытие (микротвердость внутреннего слоя стремится к теоретической микротвердости корунда) на основе низко – и высокотемпературных модификаций оксида алюминия при проведении МДО образцов из сплава Д16 с анодной

пористой пленкой в щелочном водном растворе, содержащем 7 г/л ТЖС; 2) антикоррозионное покрытие на основе аморфного SiO_2 за счет проведения процесса МДО в водном растворе, содержащем 280 г/л, при плотности заданного переменного ($I_K/I_A = 1$) тока 3 А/дм² с промежуточной катодной обработкой в том же растворе при плотности тока 9 А/дм² или с выдержкой в водном растворе щелочи ($\text{pH} \rightarrow 14$); 3) антикоррозионное, относительно твердое покрытие (микротвердость внутреннего слоя покрытия до 870 НВ) на основе низкотемпературной модификации оксида алюминия (γ - Al_2O_3) и муллита ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) за счет заданного асимметричного ($I_K/I_A = 1.5$) тока, плотность анодной составляющей которого 7,5 А/дм².

IV. Выявлен эффективный дистанционный критерий (скорость роста амплитудного катодного напряжения), позволяющий при протекании МДО алюминиевого сплава или сплава с предварительными оксидными пленками определять минимальную длительность процесса, необходимую для получения покрытия с высокой микротвердостью и антикоррозионной способностью.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1) Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Сеферян А.Г., Щедрина И.И. К вопросу о влиянии комбинированных режимов на предельную толщину микродуговых покрытий // Коррозия: Материалы, Защита, 2009, № 11, с. 32-36.

2) Rakoch A.G., Dub A.V., Bardin I.V., Kovalev V.L., Seferyan A.G., Shchedrina I.I. On the effect of combined welding modes on unlimite thickness of microarc coatings // Protection of metals and physical chemistry of surfaces, 2010, vol. 46, N 7, pp. 828-832.

3) Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г., Сеферян А.Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 2. Влияние формы тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов в щелочных ($\text{pH} \leq 12,5$) электролитах // Известия ВУЗов Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011, № 3, с. 59-62.

4) Ракоч А.Г., Сеферян А.Г., Номинэ А. О кинетических особенностях роста покрытия на поверхности сплава Д16 при смене технологических режимов анодирования // Коррозия: Материалы, Защита, 2012, № 7, с. 38-46.

5) Ноу-хау Способ получения антикоррозионных микродуговых покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов / Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Белов Н.А., Щедрина И.И., Сеферян А.Г. №6-023-2009 ОИС от 16 марта 2009 г.

6) Ноу-хау Способ получения антикоррозионных микродуговых покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов / Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А., Ковалев В.Л., Сеферян А.Г., Щедрина И.И. № 25-023-2009 ОИС от 27 октября 2009 г.

7) Щедрина И.И., Сеферян А.Г. Управление процессом микродугового оксидирования сплава Д16 // Тез. докл Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых ФИЗХИМИЯ-2010 по тематическому направлению национальной нанотехнологической сети «Композитные наноматериал», - Москва: Росинтал, 2010, с41-43.

8) Щедрина И.И., Ракоч А.Г., Сеферян А.Г. О влиянии катодной составляющей переменного тока на предельную толщину микродуговых покрытий // Тез. докл. Международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2011», Том 4. – Одесса: Черноморье, 2010, с. 6-8.

9) Ракоч А.Г., Сеферян А.Г., Сулейманов Г.А. Влияние предварительного традиционного сернокислотного анодирования на микродуговое оксидирование сплава Д16 // Тез. докл. Международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2011», Том 28. – Одесса: Черноморье, 2011, с. 56-59.