

**Хла Мо**

**«ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ  
АЛЮМИНИЕВЫХ И МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ».**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

МОСКВА 2007

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете).

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
ЛАХОТКИН Ю. В.  
(Институт физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН),  
г. Москва

кандидат технических наук,  
АРТЕМОВА С. Ю.  
ОАО «АРЕМЗ-1», г. Москва

Ведущее предприятие: ФГУП НИИГрафит

Защита диссертации состоится « 31 » мая 2007 г. в 15<sup>40</sup> час. на заседании диссертационного совета Д 212.132.03 при Московском государственном институте стали и сплавов (технологическом университете) по адресу: 110949, Москва, Ленинский проспект, 4, ауд\_\_\_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета).

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2007 г.

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

Я. М. Муковский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** В настоящее время относительный объем производства и потребления сплавов на основе магния и алюминия среди других конструкционных металлических материалов непрерывно возрастает вследствие их высокой удельной прочности. Однако широкое применение изделий и конструкций из этих металлических материалов требует нанесения на их поверхность защитных покрытий.

Одним из наиболее перспективных методов нанесения покрытий на изделия и конструкции из алюминиевых и магниевых сплавов является метод микродугового оксидирования (МДО).

Микродуговое оксидирование – сложный процесс получения покрытий на поверхности материала – рабочего электрода, находящегося в электролите, в режиме микродуговых разрядов, перемещающихся по его поверхности.

Данный процесс имеет существенные преимущества перед широко применяемым в промышленности методом анодирования сплавов.

Преимущества:

1) не требуется, как правило, тщательной предварительной подготовки металлической поверхности изделий или конструкций: травления, обезжиривания, осветления, промывок горячей и холодной водой; т. е. исключается ряд технологических операций, а следовательно, существенно сокращается производственная площадь, увеличивается производительность процесса и экологическая чистота получения конечной продукции, что приводит к увеличению рентабельности производства;

2) возможность получения покрытий, характеризующихся более высокой твердостью, износостойкостью, защитно-коррозионными свойствами, адгезией к металлической основе;

3) проведение процесса из электролитов, с существенно меньшей концентрацией химических компонентов в них, что увеличивает экологическую чистоту получения и снижает себестоимость конечной продукции.

Однако метод МДО алюминиевых и магниевых сплавов имеет ряд существенных недостатков:

- 1) относительно, с учетом высокой энергоемкости процесса, низкая его производительность;
- 2) длительный эмпирический поиск оптимального состава электролита для каждого алюминиевого или магниевого сплава.

Последний недостаток связан:

- 1) с отсутствием целенаправленных сравнительных исследований по кинетике роста толщины покрытий на поверхности различных литейных и деформируемых алюминиевых сплавов в одном и том же «оптимальном» электролите и магниевых сплавов в одном и том же «оптимальном» электролите при их МДО;
- 2) с некорректными представлениями о механизме протекания этого процесса.

Очевидно, что систематические исследования в этом направлении позволят установить действительно оптимальный состав электролита как для проведения МДО алюминиевых, так и магниевых сплавов. Последнее уменьшит энергозатраты и увеличит производительность МДО этих сплавов.

**Цели и задачи исследования.** Основной целью данной работы являлось увеличение производительности процесса МДО различных деформируемых и литейных алюминиевых и магниевых сплавов и снижение энергозатрат при проведении этого процесса с сохранением высоких функциональных свойств микродуговых покрытий.

В соответствии с поставленной целью в работе необходимо было выполнить следующие задачи:

- 1) провести критический анализ основной научной литературы по механизму и кинетике роста покрытий на поверхности алюминиевых и магниевых сплавов при протекании процесса МДО в различных электролитах;
- 2) исследовать кинетику роста толщины микродуговых покрытий на поверхности литейных и деформируемых как алюминиевых, так и магниевых

сплавов в электролитах, каждый из которых ранее указывался как оптимальный при получении покрытий на конкретном сплаве;

3) установить состав электролита для нанесения покрытий с высокими заданными функциональными свойствами на различные литейные и деформируемые алюминиевые сплавы с минимальными энергозатратами при проведении процесса МДО;

4) установить состав электролита для нанесения покрытий с высокими заданными функциональными свойствами на различные деформируемые и литейные магниевые сплавы с минимальными энергозатратами проведения процесса МДО;

5) провести послойный рентгенофазовый анализ, исследовать структуру и свойства различных слоев покрытий: микротвердость, защитно-коррозионное свойство, смачиваемость, адгезию к металлической основе, сопротивление усталости, напряжение пробоя.

Кроме того, была поставлена задача: экспериментально подтвердить и усовершенствовать модельные представления о механизме протекания МДО сплавов, разработанные сотрудниками кафедры Защиты металлов и технологии поверхности Московского института стали и сплавов (Технологического университета).

**Научная новизна.** Подтверждена корректность модельных представлений о механизме роста покрытий при МДО алюминиевых и магниевых сплавов, в основе которого лежит экзотермическое окисление металлической основы дна каналов микроразрядов и вхождение в состав покрытия составляющих электролита после плазмо- и термохимических преобразований солей, типа алюминатов, силикатов, ванадатов, вольфраматов.

Установлено, что скорость роста толщины покрытий пропорциональна сумме

$$\frac{dh}{dt} \sim I_{искр} \cdot [U_a(\tau, i) - U_{искр}(\tau)] \cdot S_{искр}(\tau) + I_{кр} \cdot [U_a(\tau, i) - U_{кр}(\tau)] \cdot S_{кр}(\tau),$$

где  $U_a$  – значение анодного напряжения, являющегося функцией от плотности тока и времени;

$U_{\text{искр}}, U_{\text{кр}}$  – значения напряжения искрения и образования крупных микродуговых разрядов соответственно, являющихся функцией от состава электролита и, несомненно, от толщины диэлектрического покрытия, а следовательно, от времени проведения процесса МДО;

$S_{\text{искр}}, S_{\text{кр}}$  – площадь на образце, занятая искрами и крупными микродуговыми разрядами соответственно;

$I_{\text{искр}}, I_{\text{кр}}$  – ток, проходящий через искры и крупные микродуговые разряды соответственно;

$\tau$  – время проведения МДО сплавов.

Показано, что после инкубационного периода протекания МДО сплавов скорость роста толщины покрытий не является функцией от природы и состава как алюминиевых, так и магниевых сплавов. Длительность инкубационного периода является функцией от состава электролитов и плотности задаваемого переменного тока. При этом показано, что в инкубационный период протекания процесса МДО рост покрытия происходит первоначально вследствие экзотермического окисления металлической основы дна каналов микроразрядов, а впоследствии – испаряющихся атомов металлических компонентов сплава в этом канале.

Доказано, что цвет получаемых методом МДО покрытий на поверхности сплавов зависит: а) от основных легирующих элементов сплава, когда их рост происходит преимущественно вследствие экзотермического окисления металлической основы дна канала микроразрядов; б) от состава электролита, когда внешний слой покрытия формируется за счет химических компонентов электролита, прошедших плазмо- и термохимические преобразования.

**Практическая значимость.** Основная практическая ценность данной работы заключается в установлении оптимального состава электролита для получения микродуговых покрытий, характеризующихся высокими защитно-коррозионными свойствами, адгезией к металлической основе, сопротивлением усталости и смачиваемостью различными жидкостями, на поверхности практически всех деформируемых и литейных:

а) алюминиевых;

б) магниевых сплавов.

Показано, что для получения защитно-коррозионных пленок на алюминиевых и магниевых сплавах, не ухудшающих их сопротивление усталости, следует получать покрытия методом МДО, а не анодированием этих сплавов.

При этом показано, что для получения покрытий, имеющих высокую микротвердость и, очевидно, износостойкость, МДО алюминиевых сплавов необходимо проводить в электролитах с относительно небольшим (до 30 г/л) содержанием в водном растворе технического жидкого стекла.

Результаты данной работы были использованы при выполнении договоров с ОАО «Авиационный комплекс им. С.В. Ильюшина» и EADS Deutschland GmbH Corporate Research Centre Germany, МНИИПУ.

**Апробация работы.** Материалы диссертации были изложены на международных и всероссийских конференциях: II Franc-Russian Seminar «New Achievements in Materials Science», 10-12 November 2005, Moscow, Russia; III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах», 8-14 октября 2006 г.

**Публикации.** По результатам работы опубликовано две статьи и три тезиса.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3 частей, 4 глав, списка использованных источников из 131 наименований. Диссертация изложена на 83 страницах машинописного текста, содержит 12 таблиц и 47 рисунков.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В аналитическом обзоре литературы кратко рассмотрены предлагаемые различными исследователями механизмы роста покрытий при проведении МДО алюминиевых сплавов. В большинстве работ, как обязательная стадия процесса, указывается стадия анодирования металлической основы. Диффузия реагирующих компонентов протекает на разогретых, лежащих рядом с – или

под каналами микродугового пробоя участках. При этом указывается, что происходит оплавление близлежащих к каналам микродугового пробоя участков покрытия и металлической основы, вхождение из электролита оксидов в покрытие после плазмо- и термохимических преобразований его химических компонентов, типа  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$ .

Вместе с тем, не отрицая возможность вхождения продуктов плазмо- и термохимических преобразований в состав покрытия, научные сотрудники кафедры Защиты металлов и технологии поверхности Московского государственного института стали и сплавов убедительно доказывают, что одним из основных механизмов роста покрытий при МДО сплавов является не анодирование (и электрофорез), а первоначальное экзотермическое окисление металлической основы дна каналов разрядов после выноса плазмы на поверхность покрытия и затягивания в них окислителей, входящих в состав плазмы, с последующим окислением испаряющихся атомом металлов в этих каналах.

**Методическая часть.** В работе исследовали кинетику роста толщины покрытий при МДО деформируемых и литейных как алюминиевых, так и магниевых сплавов: Д16, АД31, АМ5, В95, АК12, МА21, МА20, МЛ5.

Основные эксперименты по исследованию кинетики роста покрытий были проведены при стабилизированных плотностях переменного тока, промышленной частоты (50 Гц). Исследования проводили при помощи емкостной установки с силовым управляющим трансформатором. При проведении МДО алюминиевых и магниевых сплавов наблюдали за изменением в анодный и катодный полупериод мгновенных значений напряжения и тока при помощи осциллографа Instek GOS-620.

При нанесении покрытий на алюминиевые и магниевые сплавы методом МДО были выбраны, согласно литературным данным, оптимальные водные растворы электролитов, содержащих различные концентрации технического жидкого стекла (модуль 2,9; плотность  $1,45\text{г/см}^3$ ),  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ . Для оптимизации процесса нанесения микродуговых покрытий на алюминиевые и магниевые сплавы в широком диапазоне варьировали концентрацию



технического жидкого стекла (ТЖС), добавляя при необходимости активатор ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), который изменял электронное состояние поверхностного слоя сплавов и позволял получать уже на первоначальных стадиях процесса МДО покрытия со сквозными порами малого поперечного сечения.

Послойный рентгенофазовый состав покрытий проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Применяли как симметричную, так и асимметричную съемку.

Микротвердость различных слоев покрытий, полученных МДО алюминиевых сплавов в различных электролитах, определяли при помощи металлографического микроскопа ПМТ-3.

Измерение толщин покрытий осуществляли при помощи ультразвукового прибора DualScope MP20. На контрольных образцах толщину покрытий определяли после изготовления поперечных шлифов, используя микроскоп Neophot.

Оценку электрической прочности покрытий с порами, заполненными воздухом, проводили на специально разработанной установке по измерению напряжения пробоя. При этом задавали практически постоянную скорость возрастания напряжения на системе «сплав - диэлектрическое покрытие» (120-150 В/с).

Для сравнения энергозатрат, необходимых для получения одной и той же толщины микродуговых покрытий на алюминиевых и магниевых сплавах в различных электролитах, использовали Ватт-метр СО-505.

С целью усовершенствования представлений о механизме роста покрытий проводили МДО алюминиевых сплавов, содержащих Се или Ni, или Mn – 6 % масс. в электролитах с малым содержанием ТЖС. Эти легирующие элементы, в основном на стадии искрения, должны были придать внешнему слою покрытия характерный цвет.

Для оценки защитно-коррозионных свойств микродуговых покрытий на образцах из алюминиевых и магниевых сплавов их выдерживали в электролите 5,7 % NaCl, 0,3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3 % NaCl соответственно.

Испытания на усталость образцов из сплавов Д16, МЛ5 без -, с анодным и микродуговым покрытием проводили в испытательном центре «ЦНИИТМАШ-АНАЛИТИКА-ПРОЧНОСТЬ» и в МИСиС.

При определении смачиваемости микродуговых покрытий на их поверхность при помощи пипетки наносили капли воды или этиленгликоля.

Для определения адгезии микродугового покрытия к металлической основе использовали метод поперечных насечек, который соответствует международному стандарту DIN EN ISO NF2409.

Распределение меди по толщине микродуговых покрытий, полученных из различных электролитов и длительностях проведения МДО сплава Д16, оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа при помощи установки CAMSCAN с приставкой LinkAnalytical.

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ.**

Типичные кинетические кривые зависимости роста толщины оксидных покрытий при проведении МДО алюминиевых сплавов в электролитах, содержащих малые концентрации химических компонентов, после преобразований которых, образующиеся оксиды входят в состав покрытия, представлены на рис. 1. После определенного инкубационного периода, длительность которого является функцией от плотности задаваемого тока и состава электролита, скорость роста толщины микродугового покрытия практически перестает зависеть от природы и состава сплава.

При относительно небольших длительностях проведения МДО алюминиевых сплавов в таких электролитах рост покрытий происходит в основном по механизму экзотермического окисления – первоначально металлической основы дна каналов микроразрядов, а затем испаряющихся атомов металлических компонентов сплава в этих каналах – 1<sup>-ый</sup> механизм роста покрытий. При этом скорость роста толщины покрытий является функцией от состава металлической основы дна микроразрядов; т.к., чем

больше тепловой эффект (энтальпия) реакции взаимодействия металлических компонентов сплава с окислителями, содержащимися в плазме, тем выше скорость роста толщины покрытия.

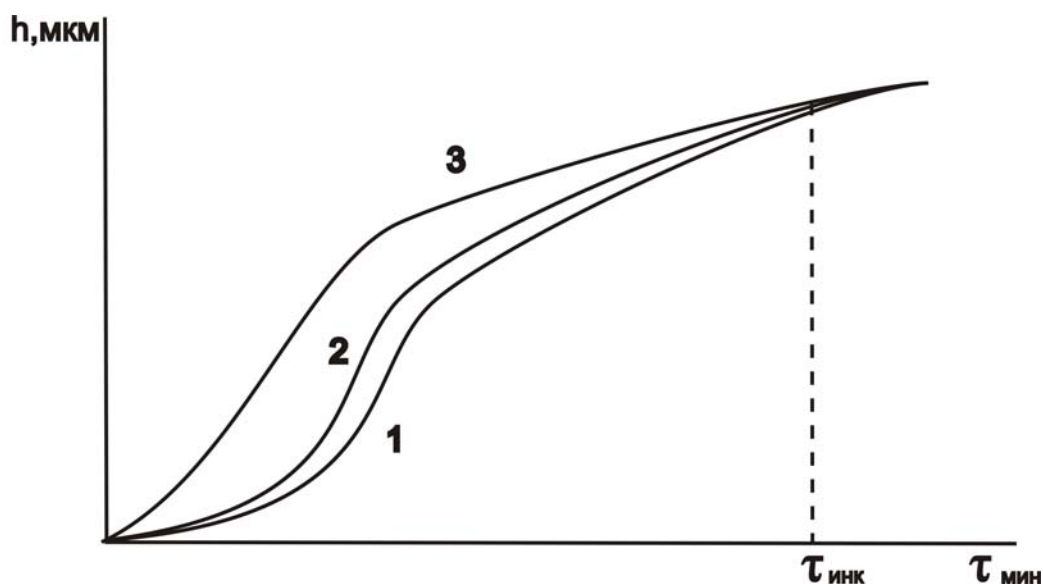


Рис. 1. Типичная кинетика роста толщины покрытий при МДО алюминиевых сплавов в электролитах, содержащих малые концентрации солей типа  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ; дно каналов микроразрядов содержит: 1) малое – 2;3) большое количество интерметаллидов или других включений.

При переходе от стадии искрения к стадии, на которой появляются и крупные микроразряды (рис. 2, 3) скорость роста толщины покрытий, когда поперечное сечение каналов разрядов существенно увеличивается (рис.2), на различных алюминиевых сплавах стремится к одной величине при прочих одинаковых условиях проведения процесса МДО.

То, что первоначальное образование сквозных пор, вследствие растрескивания оксидного покрытия, происходит в первую очередь над интерметаллидами, выходящими на границу раздела покрытие – сплав, подтверждено нами специальными экспериментами по определению: распределения меди по толщине покрытия (микрорентгеноспектральный анализ); зависимости цвета внешнего слоя покрытий от основного легирующего элемента в алюминиевом сплаве. Например, внешний вид

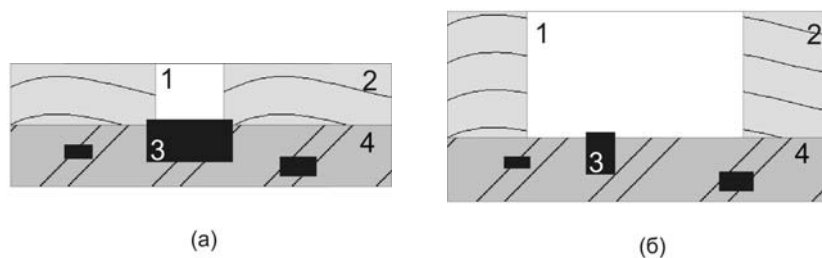


Рис. 2. Типичная морфология дна сквозных пор микродугового покрытия на различных стадиях протекания МДО: (а) искрение; (б) искрения и крупных микродуговых разрядов: 1 – сквозная пора; 2 – покрытие; 3 – включения (интерметаллиды); 4 –  $\alpha$ -Al.

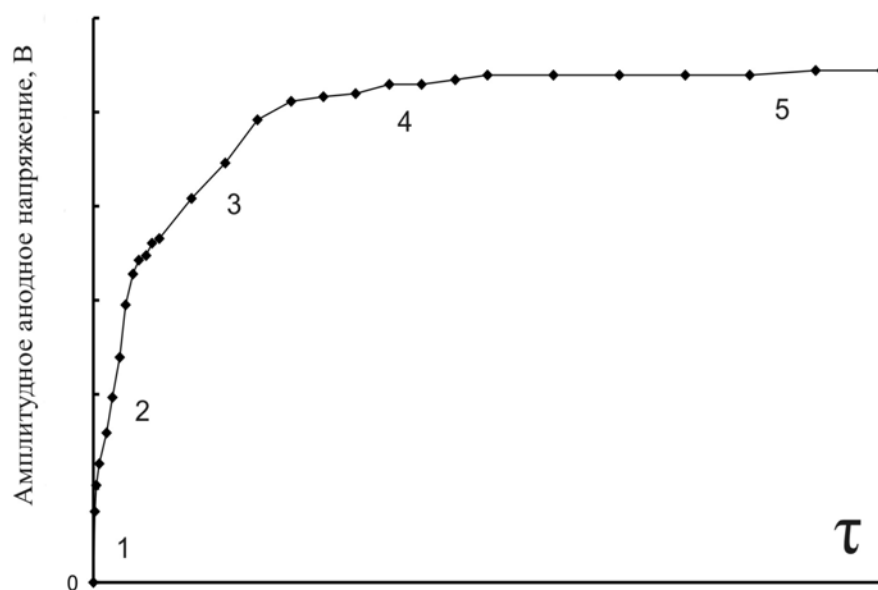


Рис. 3. Типичная зависимость амплитудного анодного напряжения от времени при МДО алюминиевых и магниевых сплавов; стадия: 1 – пассивирования; 2 – анодирования; 3 – искрения; 4 – искрения + крупных микродуговых разрядов; 5 – дуговая.

покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах, содержащих приблизительно 6 % масс. Се или Ni, или Mn имеет желтый, серо-черный и бежевый цвет соответственно.

Следует отметить, что производительность получения микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах в электролитах, содержащих небольшие концентрации ТЖС ( $\leq 10$  г/л), является неудовлетворительной с учетом высоких энергозатрат (табл. 1) при проведении этого процесса. Так, при получении покрытий, толщиной 25 мкм, на алюминиевых сплавах в электролите (г/л) 2 NaOH, 10 ТЖС и 2 NaOH, 3  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , 5 ТЖС, 1  $\text{NH}_4\text{F}$

длительность проведения процесса МДО составляет 60 и 40 минут соответственно.

Таблица 1

Энергозатраты при получении микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах, толщиной приблизительно 25 мкм, в различных электролитах.

Электролит, г/л	Энергозатраты, кВт·ч/дм <sup>2</sup>	Отношение энергозатрат – в оптимальном к – в других электролитах
2 NaOH, 10 ТЖС	3,2	12,3
2 NaOH, 3 Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> , 5 ТЖС, 1 NH <sub>4</sub> F	2,1	8,1
110 ТЖС (оптимальный электролит)	0,26	–

Учитывая, что  $U_{пр}$  существенно уменьшается с увеличением концентрации ТЖС, т.к. происходит примесный пробой – под действием высокой напряжённости электрического поля электроны полимерных ионов, типа шестичленных колец с повторяющимися радикалами  $[Si_3O_7]^{2-}$ , являются родоначальниками электронных лавин, – и в покрытие входит SiO<sub>2</sub> после плазмо- и термохимических преобразований этих полимерных ионов, то для увеличения производительности процесса и уменьшения его энергоёмкости исследовали влияние концентрации ТЖС на кинетику протекания процесса МДО алюминиевых сплавов.

Действительно, из экспериментальных данных, представленных на рис. 4, следует, что чем больше концентрация ТЖС в водном растворе, тем больше скорость роста оксидно-керамического покрытия (ОКП) на поверхности алюминиевых сплавов (Д16, АК12).

Средняя скорость роста толщины микродугового покрытия при концентрации ТЖС в водном растворе 110 г/л на сплаве Д16 составляет 2,65 мкм/мин, что в 17 раз больше этой скорости при концентрации 5 г/л ТЖС в водном растворе (рис.4).

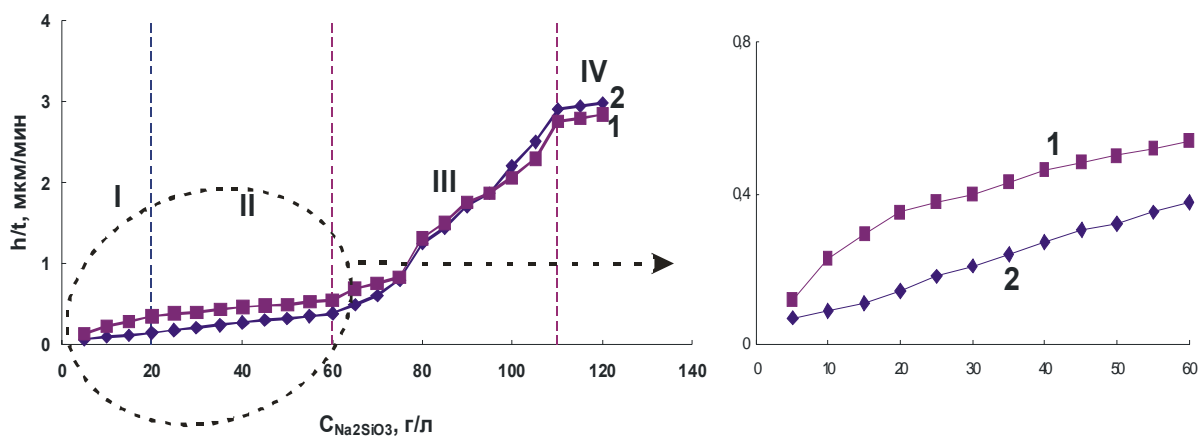


Рис. 4. Зависимость средней скорости роста ОКП от концентрации ТЖС в водном растворе;  $t=15$  мин;  $i=10$  А/дм<sup>2</sup>; 1 – Д16; 2 – АК12.

При увеличении концентрации ТЖС в водном растворе значение анодного напряжения уменьшается. Следовательно, при больших концентрациях ТЖС получили толстые ОКП при относительно низких энергозатратах (табл. 1) и высокой производительностью процесса МДО.

Высокая скорость толщины роста покрытий при проведении процесса МДО обеспечивает низкие энергозатраты при получении покрытий на различных алюминиевых сплавах из одного электролита.

Микродуговое покрытие, полученное в электролите 110 г/л ТЖС, обладает большей коррозионной стойкостью, чем микродуговые покрытия, полученные в электролитах с меньшей концентрацией ТЖС. Последнее связано с осаждением  $\text{SiO}_2$  в покрытия при протекании процесса МДО в концентрированных электролитах. Связывать высокую коррозионно-защитную способность микродуговых покрытий с большой протяженностью пор, с их сложной геометрией, как это делают ряд исследователей процесса МДО, недопустимо. Электрическая прочность покрытий со сквозными порами, заполненными воздухом, как установлено экспериментально, близка к электрической прочности последнего в однородном электрическом поле; т.е. сквозные поры являются практически прямолинейными.

После сравнительных исследований образцов из сплава Д16 было установлено, что получаемые методом МДО покрытия практически не уменьшают сопротивление усталости сплава, в отличие от анодных покрытий.

Большой микротвердостью (до 1800 HV) обладают оксидные покрытия, полученные на сплаве Д16 в электролите с концентрацией ТЖС не более 30 г/л, т.к. наибольшей микротвердостью и износостойкостью обладает оксид  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , чем другие оксиды. Согласно нашему механизму,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  должен образовываться, когда рост покрытия, в основном, протекает по 1<sup>му</sup> механизму. Это подтвердили данные рентгенофазового анализа микродуговых покрытий.

Сопротивление усталости системы «сплав Д16 – микродуговое покрытие», во всяком случае, не меньше, чем таковое для исходного сплава и намного превышает сопротивление усталости системы «сплав Д16 – анодное покрытие».

Последнее, по-нашему мнению, связано с наличием в микродуговом покрытии керметного слоя, прилегающего к металлической основе (рис. 5).

Несколько большее сопротивление усталости у образцов с микродуговым покрытием, полученным в электролите 110 г/л ТЖС, чем – в электролите 30 г/л. Последнее, очевидно, связано с более крупными микродуговыми разрядами вследствие большей разницы между амплитудным анодным напряжением и напряжением пробоя в первом, чем во втором электролите, а следовательно, и с формированием более толстого керметного слоя в первом электролите.

Таким образом, для получения покрытий, обладающих высокой коррозионно-защитной способностью, пределом выносливости, рекомендуется использование при проведении процесса МДО электролита с концентрацией 110 г/л ТЖС, позволяющего получать толстые покрытия за короткое время и с низкими энергозатратами. Для получения износостойких микродуговых покрытий – электролиты с малым содержанием ТЖС ( $\leq 30$  г/л ТЖС).

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ.**

Аналогичные кинетические зависимости, как и – при МДО алюминиевых сплавов, были получены при росте толщины покрытий на магниевых сплавах

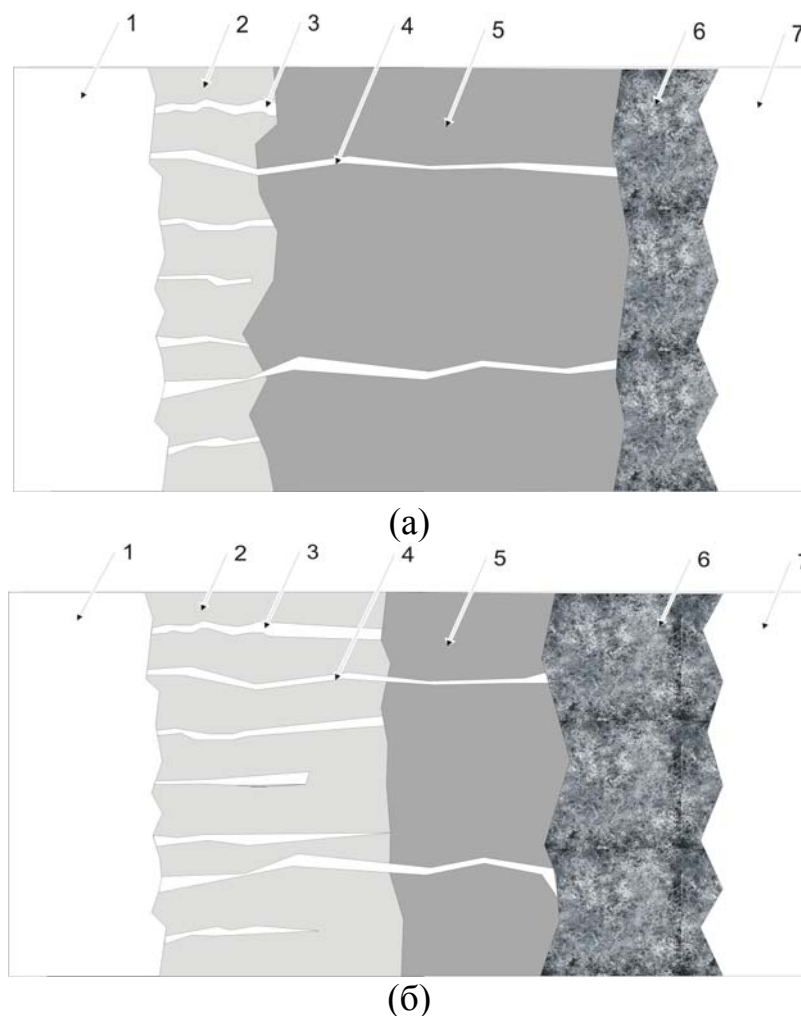


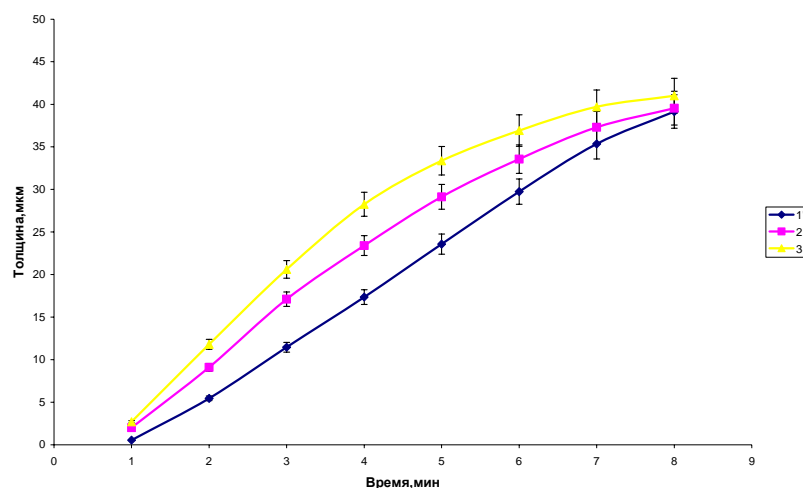
Рис. 5. Схематический вид ОКП, полученных в разных электролитах: 30 г/л (а) и 110 г/л (б) ТЖС; 1 – электролит; 2 – внешний слой ОКП; 3 – открытые поры; 4 – сквозные поры, доходящие до керметного слоя; 5 – внутренний слой ОКП; 6 – керметный слой; 7 – металлическая основа.

при проведении процесса МДО в электролитах, не содержащих соли, типа  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$ , или ТЖС (например, рис. 6).

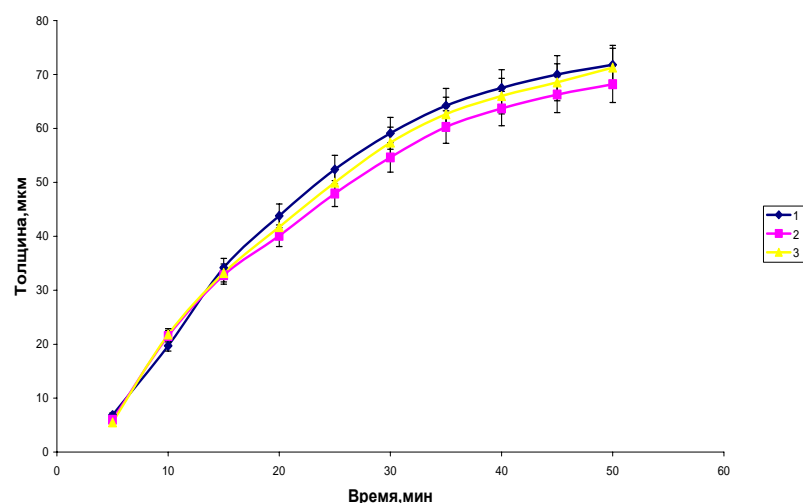
Если в покрытиях, образующихся на сплавах МА20, МА21, дно сквозных пор состоит из твердого раствора на основе магния, то на сплаве МЛ5 – в основном из интерметаллида  $\text{Mg}_4\text{Al}_5$ .

Однако при проведении процесса МДО магниевых сплавов в щелочно-фосфатно-фторидном электролите, скорость роста покрытия практически не зависит от природы (деформируемый или литейный) и состава магниевых сплавов. Последнее, очевидно, связано с изменением фазового состава покрытий, формирующихся на магниевых сплавах с введением в электролит фторида.





а)



б)

Рис 6. Кинетика роста толщины оксидных покрытий на магниевых сплавах: 1 – МА21; 2 – МА20; 3 – МЛ5 в электролите (г/л): 2 NaOH, 4 Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> без (а) и с добавлением в него 8 NH<sub>4</sub>F при плотности тока 20 А/дм<sup>2</sup>; 7 А/дм<sup>2</sup> соответственно.

Очевидно, что в щелочно-фосфатном электролите, содержащем и фторид аммония, происходит выделение одинакового количества тепла при взаимодействии различных компонентов сплава со фтор-ионами или одновременно со фтор- и фосфат-ионами при получении микродуговых покрытий.

В данных электролитах затраты электроэнергии существенно выше (более, чем в 2,5 раза), чем при получении анодных покрытий той же толщины

в щелочных электролитах, которые, как правило, не превышают 0,11 кВт·ч (табл. 2).

Таблица 2

Энергозатраты при получении микродуговых покрытий на магниевых сплавах, толщиной приблизительно 33 мкм, в различных электролитах

Электролит, г/л	Энергозатраты, кВт·ч/дм <sup>2</sup>	Отношение энергозатрат – в неоптимальном к – в оптимальном электролите
2 NaOH, 4 Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	0,6	5
2 NaOH, 4 Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> , 8 NH <sub>4</sub> F	0.26	2.17
110 ТЖС, 1,5 NH <sub>4</sub> F (оптимальный электролит)	0.12	–

В связи с этим была предпринята попытка нанесения покрытий на магниевые сплавы из силикатного электролита (110 г/л ТЖС), который являлся оптимальным при получении ОКП на алюминиевых сплавах.

Вместе с тем было установлено, что при концентрации ТЖС 110 г/л при различных плотностях тока ( $i \geq 2$  А/дм<sup>2</sup>) через небольшой интервал времени процесс переходит в дуговой режим; т.е. данный электролит, оптимальный для МДО алюминиевого сплава, оказался непригоден для нанесения ОКП на магниевые сплавы. Уменьшение концентрации ТЖС до 30 г/л также не позволило проводить процесс МДО без его перехода в дуговой режим.

Дуговой режим МДО сплавов реализуется, когда очень высокая мощность концентрируется в малом количестве слабых мест диэлектрического покрытия. При этом образуются кратерообразные нарушения сплошности покрытия.

Нами была высказана рабочая гипотеза: если увеличить количество сквозных пор и уменьшить их поперечное сечение, то процесс МДО не будет длительное время переходить в дуговой режим.

Из литературных данных известно, что с добавлением фторидов в электролит при анодировании магниевых сплавов покрытия получают более мелкокристаллическими, т.е. количество пор в покрытии становится больше, но их поперечное сечение – меньше.

Эксперименты показали (рис. 7), что введение небольшой добавки фторида в силикатный электролит приводит к возможности проведения МДО сплава МЛ5 без перехода этого процесса в дуговой режим и позволяет существенно увеличить скорость роста толщины покрытий на данном сплаве.

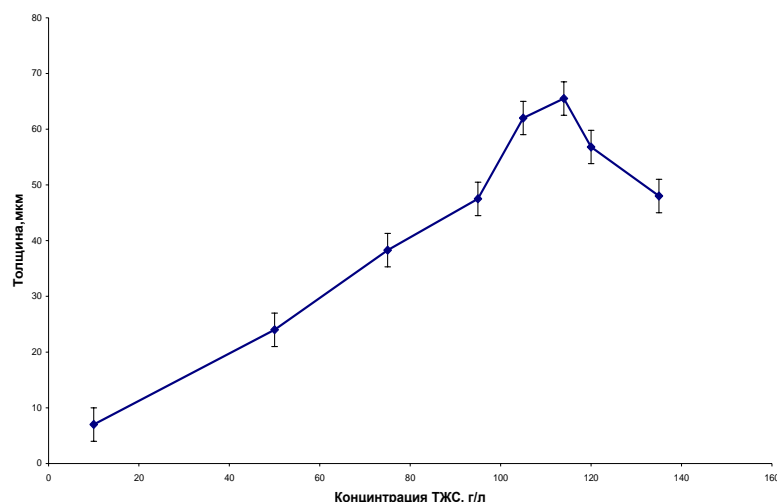


Рис. 7. Влияние концентрации ТЖС в электролите, содержащем 1,5 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$ , на среднюю толщину формируемого покрытия на сплаве МЛ5 при проведении МДО при плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$  в течение 20 мин.

Энергозатраты при получении покрытия на магниевых сплавах в оптимальном по составу электролите (110 г/л ТЖС, 1,5 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$ ), толщиной приблизительно 33 мкм, не превышают  $0,12 \text{ кВт}\cdot\text{ч/дм}^2$ , что соизмеримо с их анодированием в щелочных электролитах.

Однако эксперименты показали, что сопротивление усталости уменьшается при нанесении на сплав анодных покрытий (образцы с анодными покрытиями на магниевых сплавах были получены из ОАО «Авиакомплекс им. С.В. Ильюшина»), а микродуговые покрытия на магниевых сплавах увеличивают, во всяком случае не уменьшают сопротивление усталости, как и микродуговые покрытия на алюминиевых сплавах. Основная причина, очевидно, – наличие внутреннего керметного слоя в микродуговом покрытии.

Наибольшим защитно-коррозионным свойством характеризуются микродуговые покрытия, полученные методом МДО в оптимальном

электролите (г/л): 100 – 120 ТЖС, 1,5  $\text{NH}_4\text{F}$  по сравнению с таковыми, но полученными на магниевых сплавах в других электролитах.

Следует отметить, что все микродуговые покрытия, полученные как на магниевых, так и на алюминиевых сплавах, характеризуются высокой адгезией к металлической основе и высокой смачиваемостью, в том числе и органическими жидкостями.

## **ВЫВОДЫ**

1. Показано, что после инкубационного периода, длительность которого является функцией от природы и состава электролита, плотности заданного переменного тока, скорость роста толщины микродуговых покрытий практически не зависит от природы и состава алюминиевых и магниевых сплавов.
2. Разработан оптимальный состав электролита для получения покрытий с высоким защитно-коррозионным свойством, адгезией к металлической основе, смачиваемостью различными жидкостями, в том числе органическими, на различные литейные и деформируемые:  
а) алюминиевые; б) магниевые сплавы.
3. Установлено, что сопротивление усталости системы «алюминиевый сплав – микродуговое покрытие», «магниевый сплав – микродуговое покрытие» выше или, во всяком случае, не меньше, чем таковое, для исходных сплавов.
4. Высказано предположение, что высокое сопротивление усталости систем «алюминиевый или магниевый сплав – микродуговое покрытие» связано с формированием внутреннего керметного слоя.
5. Усовершенствован механизм роста микродуговых покрытий, в который обязательной составляющей входит и процесс экзотермического окисления металлической основы дна каналов разрядов и последующего окисления испаряющихся атомов металлических компонентов сплава. Дополнение к этому механизму: а) на стадии искрения существует большая вероятность экзотермического окисления различных включений,

в том числе интерметаллидов, сплава, а на стадии искрения и крупных микродуговых разрядов – экзотермического окисления металлической основы сплава (Al или Mg); б) скорость роста толщины оксидно-керамических покрытий на стадии искрения зависит не только от природы и состава электролита, плотности задаваемого тока или амплитудного анодного напряжения, но и от природы и состава металлической основы дна каналов разряда. Эта зависимость проявляется тем в большей степени, чем меньше рост покрытий происходит и вследствие вхождения оксидов в покрытие после плазмы – и термохимических преобразований солей или полимеров, типа  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$ , шестичленных колец с повторяющимися радикалами  $[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2-}$ ; в) скорость роста толщины микродуговых покрытий на различных деформируемых и литейных алюминиевых и магниевых сплавах во всех электролитах как на стадии искрения, так и на стадии появления крупных микродуговых разрядов является в основном функцией не от количества пропущенного электричества, а от его произведения на разницу амплитудного анодного напряжения и напряжения пробоя слабых мест диэлектрического покрытия.

6. Установлено, что цвет микродуговых покрытий, получаемых при относительно небольших длительностях проведения МДО алюминиевых сплавов в электролитах, не содержащих полимеров и солей, типа  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , шестичленных колец с повторяющимися радикалами  $[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2-}$ , зависит только от концентрации основных легирующих элементов сплава.
7. Показано, что введение в электролит фторидов, которые после хемосорбции на магниевых сплавах приводят к изменению электронного строения их поверхностного слоя, позволяет реализовать процесс МДО этих сплавов в электролитах, содержащих большую концентрацию технического жидкого стекла (до 110 г/л).
8. Установлено, что для получения покрытий на сплаве Д16 методом МДО, имеющих высокую микротвердость (до 1800 HV), очевидно и

износостойкость, концентрация технического жидкого стекла не должна превышать 30 г/л. Только в этом случае в микродуговом покрытии содержится большое количество  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (не менее 70 % масс.).

9. Показано, что защитно-коррозионная способность микродуговых покрытий тем выше, чем меньше отношение площади поперечного сечения сквозных пор к его толщине.
10. Установлено, что длина сквозных пор в микродуговых покрытиях, формируемых на различных алюминиевых и магниевых сплавах, близка к их толщинам, а электрическая прочность покрытий со сквозными порами, заполненными воздухом, практически не отличается от последнего в однородном электрическом поле.
11. Выполнена поставленная основная цель работы – увеличена производительность процесса МДО алюминиевых и магниевых сплавов, существенно снижена энергоемкость этого процесса при сохранении высоких функциональных свойств микродуговых покрытий: адгезии покрытий к металлической основе, сопротивления усталости и смачиваемости.

**Основные положения диссертационной работы полно отражены в следующих публикациях:**

1. Хохлов В. В., Ракоч А. Г., Хла Мо, Жаринов П. М., Баутин В. А., Бардин И. В. Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно-керамических при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита, 2007, №1, с. 28-33.
2. Хохлов В. В., Жаринов П. М., Ракоч А. Г., Хла Мо, Бардин И. В., Эльхаг Г. М. Коррозионная стойкость сплава Д16 с оксидно-керамическими покрытиями, полученными методом микродугового оксидирования в силикатных

- электролитах // Коррозия: материалы, защита, 2007, №4, с. 23-27.
3. Yu.V. Magurova, A.G. Rakoch, Khla Mo. Kinetics of growth oxide-ceramic coatings on aluminium alloys during microplasma oxidation // Abstr. II France-Russian Seminar "New Achievements in Materials Science", 10-12 November, 2005, Moscow, Russia, pp. 23-24.
  4. Хохлов В. В., Ракоч А. Г., Хла Мо, Лебедева Н. А. Влияние активатора на кинетику роста и свойства оксидно – керамических покрытий, формируемых методом МДО на сплаве АК12 // Тез. докл. III Всероссийской конференции "Физико химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" – ФАГРАН-2006, Воронежский государственный университет, 8-14 октября 2006 г.- Воронеж: Научная книга, 2006, с 246-248.
  5. Магурова Ю.В., Хла Мо. Сравнительный анализ кинетики роста защитных оксидных покрытий, полученных на некоторых промышленных алюминиевых сплавах методом микроплазменного оксидирования // Тез. докл. III Всероссийской конференции "Физико химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" – ФАГРАН-2006, Воронежский государственный университет, 8-14 октября 2006 г.- Воронеж: Научная книга, 2006, с 155-158.