

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

На правах рукописи

Чан Ван Туан

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ДЕКОРАТИВНЫМИ
ЧЕРНЫМИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Специальность 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва 2023

Оглавление

Введение.....	4
Часть 1 Критический анализ литературных данных	13
Глава 1 Плазменно-электролитическая обработка легких конструкционных сплавов и способы получения декоративных покрытий на их поверхности.....	13
1.1 Механизмы формирования ПЭ покрытий на легких конструкционных сплавах	13
1.2 Опубликованные способы формирования черных ПЭ покрытий, в которые входят соединения, содержащие ванадий или двухвалентное железо, на алюминиевых сплавах	26
1.3 Заключение по литературному обзору	33
Часть 2 Методика исследования.....	36
Глава 2 Характеристики образцов из алюминиевых сплавов, химических компонентов электролитов, описание работы лабораторной емкостной установки и электрического режима проведения процессов ПЭО	36
2.1 Характеристика образцов из алюминиевых сплавов	36
2.2 Состав использованных в работе электролитов и назначение в них различных химических компонентов	37
2.3. Принцип работы использованной в данной работе лабораторной емкостной установки и электрический режим.....	39
Глава 3 Методики исследования толщин, строения, состава, цвета и оттенков ПЭ покрытий	42
3.1 Методика оценки средних толщин ПЭ покрытий и шероховатости их поверхности	42
3.2 Методика изготовления шлифов.....	43
3.3 Методика определения фазового, элементного состава покрытий и их строения	43
3.4 Методика определения светлости и цветовых оттенков покрытий	44
3.5 Методика определения антикоррозионной способности покрытий	45
3.6 Методика исследования микротвердости ПЭ покрытий	46
3.7 Методика оценки адгезии внешних слоев ПЭ покрытий к внутренним и последним к алюминиевым сплавам	47
Часть 3 Результаты опытов и их обсуждение	48
Глава 4 Разработка состава электролита и определение светлости и оттенков получаемых в нем черных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т	48

4.1 Разработка состава электролита на основе щелочно-силикатного водного раствора для получения черных покрытий на сплаве Д16Т.....	48
4.2 Толщина покрытий и их цвет после ПЭО сплава Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л Na ₂ O·2,9 SiO ₂ ·18 H ₂ O, до и после введения в него 1,5 г/л CoOОН·Н ₂ O	49
Глава 5 Строение и состав ПЭ покрытий, сформированных на сплаве Д16Т.....	53
5.1 Строение ПЭ покрытий, сформированных на сплаве Д16Т и морфология их поверхности	53
5.2 Фазовый и элементный состав ПЭ покрытий, в том числе черных, полученных после ПЭО сплава Д16Т.....	55
Глава 6. Модельные представления о формировании двухслойных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т	61
Глава 7 Электрохимическое и коррозионное поведение сплава Д16Т в водных средах, содержащих хлор-ионы.....	69
7.1 Экспериментальные данные электрохимических исследований систем «сплав Д16Т – ПЭ покрытия» в 0,5 % водном растворе NaCl	69
7.2 О механизме зависимости антикоррозионной способности ПЭ покрытий, сформированных на сплаве Д16Т, от их толщины и длительности нахождения в 0,5 % растворе NaCl.....	75
Глава 8 Технологический режим и применимость основных модельных представлений, разработанных при получении черных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т, при получении таковых на сплавах В95Т1, АМг6М, и влияние основных легирующих элементов на микроструктуру и антикоррозионную способность черных покрытий	82
8.1 Идентичность технологического режима получения черных ПЭ покрытий на деформируемых алюминиевых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М.....	82
8.2 Электрохимическое поведение сплавов В95Т1 и АМг6М без и с черными покрытиями при различных длительностях их нахождения в водном растворе, содержащем NaCl, и антикоррозионная способность этих покрытий.....	88
8.3 О вероятных механизмах влияния легирующих элементов в деформируемых сплавах на строение, фазовый и элементный состав ПЭ покрытий.....	92
Выводы	100
Список использованных источников	102

Введение

Актуальность темы исследования

Деформируемые алюминиевые сплавы находят широкое применение в различных областях промышленности после получения на их поверхности защитных декоративных покрытий. Необходимость получения на деформируемых алюминиевых сплавах таких покрытий обусловлена низкой или недостаточной коррозионной стойкостью изделий из этих сплавов в большом ряде сред, в том числе, в водных средах, содержащих хлор-ионы [1-6], и приданием им требуемого цвета, в частности, черного. Черный цвет является необходимым при получении широкого ряда корпусов различных приборов, спортивного оружия, инвентаря, медицинских и других изделий из деформируемых алюминиевых сплавов. Кроме того, их применяют в аэрокосмической и электронной промышленности, так как они обладают высокой степенью поглощения света, ультрафиолета, инфракрасного излучения, интенсивным рассеиванием тепла [7, 8].

В большинстве случаев изделия из алюминиевых сплавов подвергают предварительным тщательным поверхностным обработкам, включающим промывки водой, обезжиривание, травление, осветление, а затем их анодируют и ингибируют или наносят лакокрасочные покрытия, придавая им требуемый цвет и повышенную коррозионную стойкость [9-11].

Применение способов плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) позволяет избежать многочисленных операций тщательной предварительной подготовки поверхности перед основными операциями получения на их поверхности защитных декоративных покрытий, в том числе под их окраску. Это обусловлено высокой температурой анодных плазменных микрозарядов [12-14], «перемещающихся» по поверхности рабочего электрода, и с введением в состав электролита специальных компонентов. Этот метод ряд российских исследователей называют микродуговым оксидированием [14-30] или анодно-искровым оксидированием [31, 32], другие исследователи, в основном зарубежные, – плазменно-электролитическим оксидированием [33-59].

Вместе с тем рост плазменно-электролитических (ПЭ) покрытий при функционировании в системах «поверхностный слой металлической основы – пористое покрытие» анодных плазменных микроразрядов происходит не только из-за окисления вентильных металлов и сплавов на их основе, но и вследствие электролиза анионов и/или полианионов, а также электрофореза диполей, реализующихся под действием высокой напряженности электрического поля. Кроме того, протекает и плазменно-термохимическая обработка водного раствора, приводящая к образованию соединений на поверхности покрытий. Следовательно, покрытия растут и из соединений (в большинстве случаев оксидов), которые образуются из специально введенных в электролит компонентов. Л. Грасс и У. Нейл первыми получили ПЭ покрытия из сложных оксидов на алюминиевых и магниевых сплавах, которые образовались как из компонентов металлической основы, так и электролитов [60-67]. Именно возможность образования соединений из компонентов электролита, их взаимодействие с оксидами, получаемыми вследствие окисления металлической основы при функционировании плазменных микроразрядов в системе «поверхностный слой металлической основы – покрытие», позволит получать широко востребованные в промышленности антикоррозионные твердые с различным цветом, в том числе черным, декоративные ПЭ покрытия на алюминиевых сплавах.

В [68-83] описаны способы получения декоративных с различным цветом, в большинстве случаев черным, покрытия способами ПЭО на алюминиевых сплавах. Однако они обладают рядом недостатков, а, именно: 1) в рамках серийного получения на алюминиевых сплавах черных покрытий трудно корректировать предлагаемые в [70, 71, 73, 74, 79, 80] сложные составы электролитов. Следовательно, предлагаемые способы не обеспечивают необходимое качество получаемых покрытий и воспроизводимость ПЭО процессов; 2) используют экологически недопустимые водные растворы, которые содержат токсичные соединения: ванадаты, бихроматы, ферроцианиды, молибдаты щелочных металлов [70-74, 77, 79-84] или проводят процессы ПЭО в несколько стадий, применяя

различные электролиты в каждой стадии [79]. При этом декоративные покрытия, полученные по технологическим режимам, разработанным в [68-73, 75-83], не приводят к высокой коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в водных растворах, содержащих хлор-ионы.

Вместе с тем в [85, 86] был разработан способ ПЭО, который позволил получать износостойкие, обладающие повышенной антикоррозионной способностью черные ПЭ покрытия на сплаве Д16. При этом обязательно в щелочно-силикатный водный раствор вводили оксид ванадия (V_2O_5), который чрезвычайно токсичен (первый класс опасности [87]). Кроме того, авторы [85, 86]: 1) не смогли получить относительно тонкие (менее 60 мкм) черные матовые покрытия на сплаве Д16; 2) не исследовали изменение строения ПЭ покрытий различной толщины, сформированных на деформируемом сплаве Д16 после его ПЭО в щелочно-силикатном электролите (2 г/л NaOH, 10 г/л ТЖС – технического жидкого стекла) без введения и с введением в этот электролит небольших добавок гидроксида кобальта и оксида ванадия (не более 1 г/л каждого соединения); 3) не провели электрохимические испытания сплава Д16 без покрытий и с декоративными покрытиями. «Высокая антикоррозионная способность покрытий толщиной не менее 60 мкм» [85], была оценена по изменению внешнего вида покрытий [85]. Только совокупность исследований электрохимического и коррозионного поведения алюминиевого сплава без покрытий и с декоративными ПЭ покрытиями может дать объективную оценку антикоррозионной способности последних; 4) не предложили наиболее вероятный механизм образования внутреннего слоя ПЭ покрытий и закрытия пустот, которые первоначально образуются [88-90] между внутренними и внешними слоями покрытий; 5) не опробовали разработанный ПЭО способ для получения износостойких декоративных ПЭ покрытий, в том числе визуально черных, на других деформируемых алюминиевых сплавах. Следовательно, не могли установить причины зависимости микростроения, фазового и элементного состава, защитной способности декоративных ПЭ покрытий, когда образцы находятся в водной среде,

содержащей хлор-ионы, от природы и концентрации легирующих элементов в деформируемых алюминиевых сплавах.

В связи с вышеизложенным, **целью данной работы** являлось разработать экологический чистый состав электролита для получения на деформируемых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М антикоррозионных декоративных черных двухслойных ПЭ покрытий, а также модельные представления их формирования, и установить наиболее вероятные причины зависимости микростроения, фазового состава, защитной способности черных ПЭ покрытий при нахождении образцов в растворе, содержащем хлор-ионы, от природы и концентрации легирующих элементов в деформируемых алюминиевых сплавах.

Для достижения поставленной цели в работе решали следующие **задачи**:

1) устанавливали состав водного раствора для получения черных ПЭ покрытий различной толщины на сплаве Д16Т;

2) определяли цвета и оттенки ПЭ покрытий различной толщины после их получения в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, до и после введения в него 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;

3) исследовали строение, фазовый и элементный состав ПЭ покрытий различной толщины, полученных на сплаве Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, до и после введения в него 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;

4) разрабатывали модельные представления формирования двухслойных, в том числе черных, ПЭ покрытий на сплаве Д16Т;

5) проводили электрохимические исследования для установления влияния толщины ПЭ покрытий и введенного $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в водный раствор, содержащий 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, на их защитные свойства;

6) устанавливали зависимости антикоррозионной способности ПЭ покрытий различной толщины, в том числе черных, от длительности нахождения в водной среде, содержащей хлор-ионы;

7) разрабатывали эквивалентную электрическую схему после получения данных при использовании метода электрохимического импеданса для черных покрытий, сформированных на сплаве Д16Т;

8) устанавливали применимость разработанного технологического режима получения черных покрытий после ПЭО сплава Д16Т для формирования практически аналогичных по цвету покрытий этим методом на других деформируемых сплавах: В95Т1, АМг6М;

9) сравнивали кинетики роста толщин ПЭ покрытий и напряжений при проведении процессов ПЭО, строения черных покрытий, сформированных на различных деформируемых сплавах;

10) оценивали применимость модельных представлений, разработанных после исследования формирования и строения черных ПЭ покрытий различной толщины на сплаве Д16Т, для их образования на деформируемых алюминиевых сплавах В95Т1 и АМг6М;

11) выявляли наиболее вероятные причины зависимостей фазового состава, микростроения, микротвердости, антикоррозионной способности внутренних слоев черных ПЭ покрытий от природы и концентрации легирующих элементов в деформируемых алюминиевых сплавах.

Научная новизна работы

1. Разработаны модельные представления образования внутренних рабочих слоев в двухслойных ПЭ покрытиях и закрытия продольных пустот с увеличением толщины покрытий. Продольные пустоты первоначально образовались между металлической основой и покрытиями, а затем между внутренними и внешними их слоями вследствие повышения температуры и рН электролита в их сквозных порах. Если рост толщины ПЭ покрытий происходит вследствие реализации анодных плазменных микрозарядов в их поперечных порах, пронизывающих всю их толщину, то образование и дальнейший рост их внутренних слоев происходит вследствие: а) реализации микрозарядов в порах под внешними слоями покрытий, в том числе в порах, над которыми располагаются продольные пустоты; б) диффузии и конвективного переноса алюминия через расплавленные локальные

участки внутреннего слоя покрытия в местах, где функционировали микропоры и прилегающих к ним. С увеличением энергии, выделяемой в микропорах, что реализуется с увеличением доли закрытых поперечных пор с возрастанием длительности протекания процессов ПЭО, происходит интенсивный рост внутренних слоев, и практически закрываются продольные пустоты.

2. Установлен основной механизм роста двухслойных ПЭ покрытий при небольшой концентрации $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (5 г/л) в щелочном электролите (рН $\approx 12,6$). Формирование как внешних, так и внутренних слоев при ПЭО деформируемых алюминиевых сплавов протекает в основном по механизму окисления металлической основы. Черный цвет ПЭ покрытий обусловлен небольшой концентрацией в них оксидов, содержащих кобальт, вследствие электрофореза гидроксида этого металла, введенного в электролит, и плазменно-электрохимического преобразования его слоя, расположенного вблизи рабочего электрода при протекании тока в анодный «полупериод».

3. Предложены механизмы: а) более высокой антикоррозионной способности черных ПЭ покрытий со средней толщиной приблизительно 17 мкм, чем у значительно более толстых ПЭ покрытий, сформированных на деформируемых сплавах (Д16Т, В95Т1) и практически независимости этой способности у черных покрытий от их толщины, сформированных на сплаве АМг6М, при небольших (до 24 ч) длительностях выдержки в 0,5 % водном растворе NaCl. Большой антикоррозионной способности у толстых ПЭ покрытий, в том числе черных, чем у относительно тонких при длительной (не менее 168 ч) выдержке в этом водном растворе; б) влияния основных легирующих элементов в деформируемых сплавах на микростроение, состав, микротвердость и антикоррозионную способность черных ПЭ покрытий.

Практическая значимость работы

Установлен экологически чистый состав водного раствора (3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), позволяющий получать декоративные черные покрытия на деформируемых сплавах: Д16Т, В95Т1, АМг6М. При средних толщинах черных ПЭ покрытий приблизительно 82 мкм

внутренние слои имеют высокие микротвердость, а, следовательно, износостойкость, адгезию к металлической основе, и обеспечивают высокую коррозионную стойкость алюминиевых сплавов при длительных выдержках в жидких средах, содержащих хлор-ионы, от коррозии. Основные результаты диссертационной работы были: 1) включены в научные статьи и отчеты при выполнении гранта РФФИ (проект № 18-53-76008) в рамках проекта АСТІСОАТ (Era.Net RUS Plus Call 2017, проект 477); 2) использованы в учебных курсах для магистрантов при чтении лекций: «Модификация поверхности конструкционных сплавов для создания материалов нового поколения»; «Защитные покрытия на металлопродукции».

Методология и методы исследования

Только понимание механизмов образования покрытий при ПЭО деформируемых алюминиевых сплавов позволяет разрабатывать состав экологически чистого электролита для получения черных антикоррозионных покрытий на этих сплавах. В связи с этим первоначально исследовали строение и состав, антикоррозионную способность ПЭ покрытий, образованных на сплаве Д16Т, который имеет очень низкую коррозионную стойкость, в том числе в нейтральных водных средах, содержащих хлор-ионы. При помощи электрохимических исследований было установлено, что ПЭО сплава Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, значительно увеличивает его коррозионную стойкость. На основе полученных результатов были разработаны модельные представления: а) формирования двухслойных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т; б) зависимости антикоррозионной способности покрытий от их толщины и длительности выдержки в водных средах, содержащих хлор-ионы. Разработанный состав водного раствора (3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) для образования черных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т позволил получать черные декоративные покрытия и на других деформируемых алюминиевых сплавах: В95Т1, АМг6М. При этом созданные модельные представления оказались корректны для объяснения формирования на деформируемых сплавах ПЭ покрытий, зависимостей их антикоррозионной

способности от толщины и длительности выдержки в водных средах, содержащих хлор-ионы. При проведении работы были использованы емкостная лабораторная установка, следующие приборы и методы исследования строения, состава и свойств ПЭ покрытий: спектрофотометрия, рентгенофазовый анализ, рентгеновский фотоэлектронный анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, потенциодинамический метод и электрохимическая импедансная спектроскопия, толщиномер Dualscope FMP20, микротвердомер Buehler Micromet 5101, адгезиметр Elcometer 510.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Состав электролита, позволяющий получать на деформируемых сплавах черные антикоррозионные покрытия с твердыми внутренними слоями и высокой их адгезией к металлическим основам.

2. Модельные представления роста двухслойных, в том числе черных, покрытий при ПЭО деформируемых алюминиевых сплавов. В них обосновано, что формирование внешних слоев покрытий происходит при реализации микроразрядов, пронизывающих всю толщину покрытий, а внутренних и при их функционировании под внешними слоями.

3. Механизмы наиболее высокой антикоррозионной способности относительно тонких (менее 20 мкм) черных ПЭ покрытий при небольших выдержках (до 24 ч) в 0,5 % растворе NaCl и большей коррозионной стойкости этих сплавов после получения на их поверхности толстых (приблизительно 82 мкм) черных ПЭ покрытий при длительных выдержках в этом растворе.

4. Наиболее вероятные причины зависимостей фазового состава, микростроения, микротвердости и антикоррозионной способности внутренних слоев черных ПЭ покрытий от природы и концентрации легирующих элементов в деформируемых алюминиевых сплавах.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов этой работы несомненна, так как при ее выполнении использован комплекс методов исследования, включающих современное оборудование. Экспериментальные результаты многократно

воспроизводились и они не противоречат данным других исследователей по кинетике роста толщины ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах. Материалы диссертации были апробированы на международных конференциях: IX International Scientific Conference “ACTUAL PROBLEMS OF SOLID STATE PHYSICS”, Minsk, 22-26 November 2021, International conference “Materials science of the future: research, development, scientific training”, Lobachevsky University, Nizhny Novgorod, 5-7 April 2022, XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке», ТПУ, Томск, 16-19 мая 2022 г., IX Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С.П. Распопина «ФИЗИКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ.», УрФУ, Екатеринбург, 16-20 мая 2022 г. По результатам диссертационной работы опубликованы: 1) в журналах, входящих в базы данных Scopus, WoS 3 статьи; 2) 4 тезиса докладов; получено НОУ-ХАУ.

Объем и структура диссертации

Диссертация включает в себя введение, 3 части, 8 глав, выводы, список использованных источников из 149 наименований. Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 10 таблиц и 48 рисунков.

Личный вклад автора

После критического анализа литературных данных по механизмам ПЭО титановых (ВТ6, ВТ1-0), магниевого (МЛ5) и алюминиевого (Д16) сплавов, способов получения черных ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах, участвовал в постановке цели исследования, провел основные эксперименты, разработал экологически чистый состав электролита, позволяющий получать черные антикоррозионные покрытия на деформируемых алюминиевых сплавах, принял активное участие в создании модельных представлений: а) формирования двухслойных ПЭ покрытий на этих сплавах; б) зависимости антикоррозионной способности ПЭ покрытий от их толщины и длительностей выдержек в водных средах, содержащих хлор-ионы, участвовал в написании 3 статей, 4 тезисов и НОУ-ХАУ.

Часть 1 Критический анализ литературных данных

Глава 1 Плазменно-электролитическая обработка легких конструкционных сплавов и способы получения декоративных покрытий на их поверхности

1.1 Механизмы формирования ПЭ покрытий на легких конструкционных сплавах

Плазменно-электролитические обработки (ПЭО) – процессы формирования покрытий на электропроводящих материалах, в большинстве случаев на легких конструкционных сплавах (на основе Al, Mg, Ti), находящихся в электролите, при функционировании анодных плазменных микрозарядов, «перемещающихся» по поверхности рабочего электрода. Высокая температура в анодных плазменных микрозарядах, которая может достигать 7000 °С и более в их ядрах [12, 13], определяет преимущества ПЭО вентильных металлов и сплавов на их основе [91-93] перед другими промышленными способами получения многофункциональных покрытий.

Данный метод позволяет [10, 14, 94, 95]: 1) получать композиционные оксидные покрытия с заданным фазовым составом, в частности, содержащих корунд, которые обладают высокими физико-механическими и физико-химическими свойствами, в частности: износо- и эрозионной стойкостью, сопротивлением усталости, адгезией к сплавам, термостойкостью, теплозащитной и антикоррозионной способностью, удельным электрическим сопротивлением и напряжением пробоя; 2) значительно уменьшить площадь производственных участков (в большинстве случаев не менее, чем в 8 раз) вследствие отсутствия необходимости в тщательной предварительной обработке (травлении, обезжиривании, осветлении, промывках горячей и холодной водой после каждой выше указанных операций) изделий и конструкций из сплавов, которая обязательно присутствует перед нанесением покрытий на их поверхность другими

способами, в частности, анодированием [9, 11, 97-99]; 3) обеспечить экологическую чистоту при модификации поверхности сплавов; 4) получать одинаковые по свойствам покрытия на заданной поверхности изделий, имеющих самые разнообразные формы; 5) не изменять свойства металлической основы изделий, в том числе прошедшей предварительную термическую или термо-механическую обработку; 6) проводить с низкими энергозатратами (длительность до 1 мин при плотности переменного тока 4 А/дм² или постоянного тока 2 А/дм²) предварительные модификации поверхности изделий и конструкций из алюминиевых и магниевых сплавов под окраску.

Формирование ПЭ покрытий на легких конструкционных сплавах может протекать по трем основным механизмам: 1) окисление атомов или катионов, сублимирующих с металлического дна пор при функционировании высокоэнергетических анодных микроразрядов. После угасания анодных микроразрядов заполнение этих сквозных пор расплавом оксидов с частичным их выносом на поверхность покрытия и последующим затвердеванием; 2) образование оксидов после диффузии и миграции катионов металла и анионов кислорода к границам раздела фаз: «ПЭ покрытие – водный раствор»; «сплав – ПЭ покрытие» соответственно на участках, близко расположенных к высокоэнергетическим анодным микроразрядам; 3) плазменно-термохимические преобразования: а) слоя электролита, прилегающего к рабочему электроду с осаждением на него соединений; б) осажденных ионов и/или полианионов, или диполей в результате их электролиза или электрофореза соответственно на сплав и покрытие с последующим взаимодействием соединений, как правило, оксидов, в покрытии.

В зависимости от составов электролитов и покрытия, его толщины и пористости, от которой зависит поверхностная плотность плазменных микроразрядов и мощность, выделяемая в них, при одних и тех же заданных условиях протекания процессов может реализоваться преимущественный рост ПЭ покрытий по одному или двум из приведенных выше механизмов на различных их временных интервалах.

Несомненно, что для управления процессами ПЭО с целью получения покрытий с заданными функциональными свойствами на конструкционных сплавах необходимо иметь представление о росте покрытий по одному, двум или трем механизмам, а также их «долей» в различных временных интервалах их протекания, так как их строение, элементный и фазовый составы, которые определяют свойства покрытий, в значительной степени зависят не только от состава покрытий и их толщины, но и от механизмов и их «долей».

В частности, рост ПЭ покрытий на сплаве Д16 в щелочных ($\text{pH} > 10,8$) электролитах при относительно небольших концентрациях силикатов, кислотный модуль ($C_{\text{SiO}_2}/C_{\text{Na}_2\text{O}}$) которых не более 3,3, или алюмината щелочных металлов (не более 40 г/л) протекает по 2 механизмам: первому и третьему [10]. При этом первоначально рост ПЭ покрытий протекает преимущественно по первому механизму и только при относительно большой длительности процесса ПЭО, когда значительно уменьшается поверхностная плотность микроразрядов, рост покрытия интенсивно протекает и по третьему механизму.

При больших концентрациях силиката щелочного металла формирование покрытий происходит преимущественно по третьему механизму.

При этом кинетику роста толщины покрытий, когда их рост протекает по первому и/или третьему механизмам, можно описать практически линейными законами (рис. 1); т.е. средние скорости их роста в различных временных интервалах протекания процессов ПЭО являются практически постоянными величинами (рис. 2).

Проводят такие процессы, как правило [10, 94], для получения на деформируемых алюминиевых сплавах двухслойных ПЭ покрытий, внутренние слои которых (рабочие [14, 95]), имеют высокие защитные свойства (износостойкость и эрозионную стойкость, антикоррозионную способность).

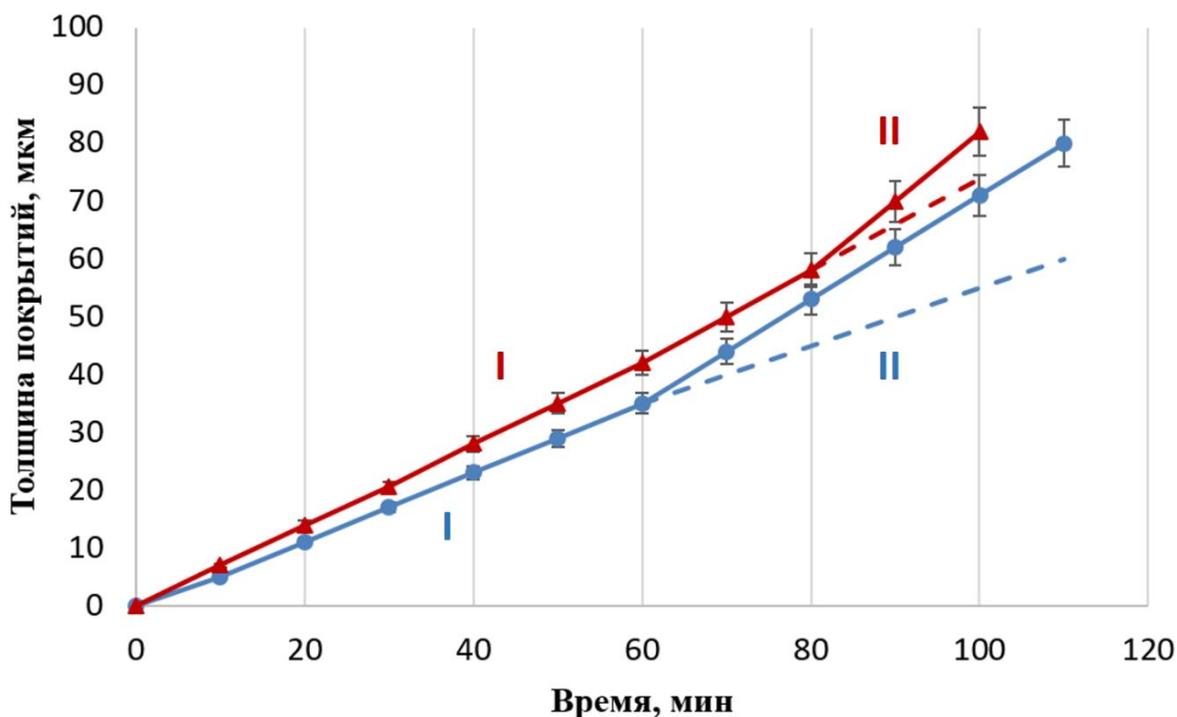


Рисунок 1 – Зависимость роста толщины покрытий от длительности проведения ПЭО алюминиевого сплава Д16 при плотности переменного тока 10 А/дм^2 в щелочных ($\text{pH} \approx 12,2$) электролитах с: 1) $10 \text{ г/л Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 2) $40 \text{ г/л NaAlO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

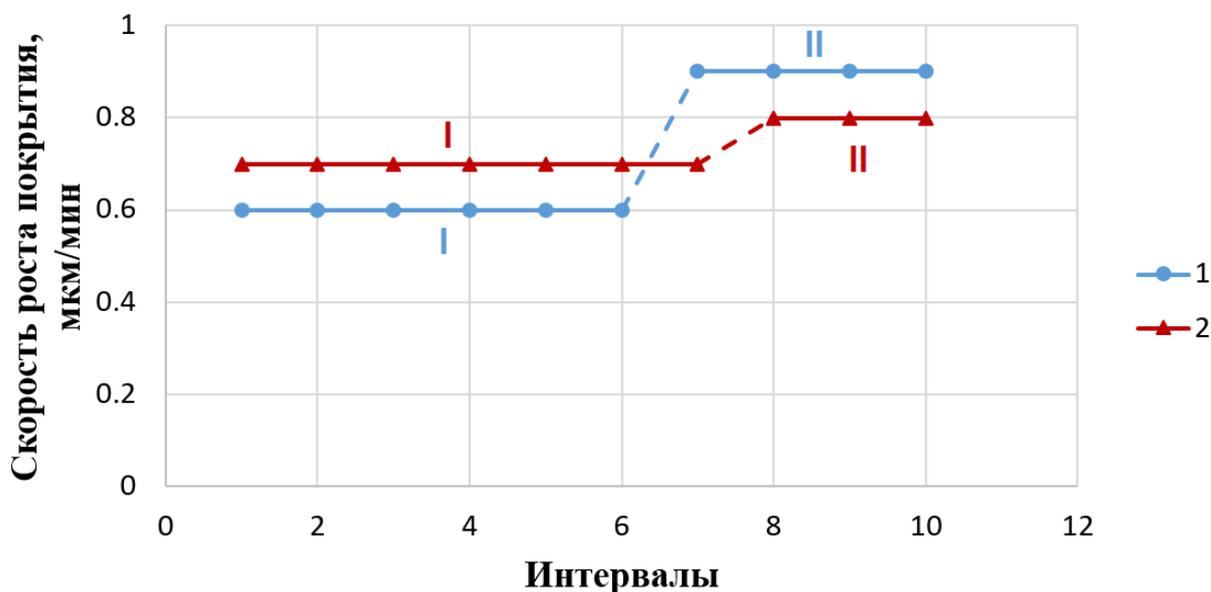


Рисунок 2 – Средние скорости роста толщины покрытий в интервалах I и II при ПЭО алюминеого сплава Д16 в щелочных ($\text{pH} \approx 12,2$) электролитах с: 1) $10 \text{ г/л Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{ SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 2) $40 \text{ г/л NaAlO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

ПЭО алюминиевых сплавов ведут при большой концентрации силикатов натрия, когда получают при низких энергозатратах антикоррозионные покрытия на основе аморфного диоксида кремния. В частности используют и техническое жидкое стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) при его концентрации в растворе более 200 г/л [31, 14, 94]. Основной механизм роста покрытий – третий. ПЭО покрытие формируется практически по линейному кинетическому уравнению (рис. 3а); т. е. практически с постоянной средней скоростью (рис. 3б).

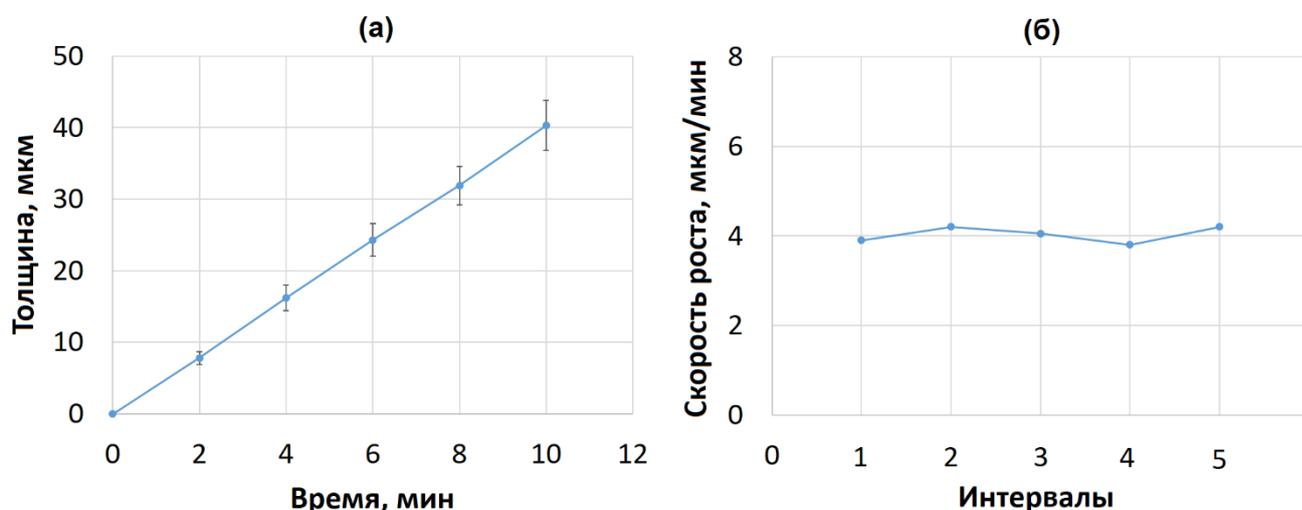


Рисунок 3 – Зависимости толщины (а) и скорости ее роста (б) от длительности ПЭО сплава Д16 при плотности переменного тока 4 A/дм^2 в щелочном ($\text{pH} \approx 12,4$) электролите, содержащем 280 г/л ТЖС

Вероятно, вследствие низкой точечной дефектности покрытий в основном из Al_2O_3 практически не происходит их рост по второму механизму – высокие сопротивления диффузии и миграции ионов.

Вместе с тем первоначальный рост ПЭ покрытий, имеющих большую концентрацию точечных дефектов, происходит по трем механизмам со значительным преимуществом его формирования по второму механизму. С ростом толщины покрытий возрастание в них пустот и количества соединений из оксидов легирующих элементов увеличивает сопротивление диффузии и миграции, что приводит к значительному уменьшению скорости их формирования.

Например, в [100-103] было установлено, что при протекании ПЭО титанового сплава ВТ6, проводимой в гальваностатическом режиме (плотность переменного тока 10 А/дм²) в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л алюминат натрия, первоначально протекает с очень высокой, но убывающей скоростью роста покрытия с увеличением длительности протекания процесса, а затем практически не изменяется (рис. 4). В кинетическом уравнении $h^n=kt$ показатель степени до приблизительно 40 мин имеет значения 1,54, а при дальнейшем проведении процесса (40-80 мин) – практически единица.

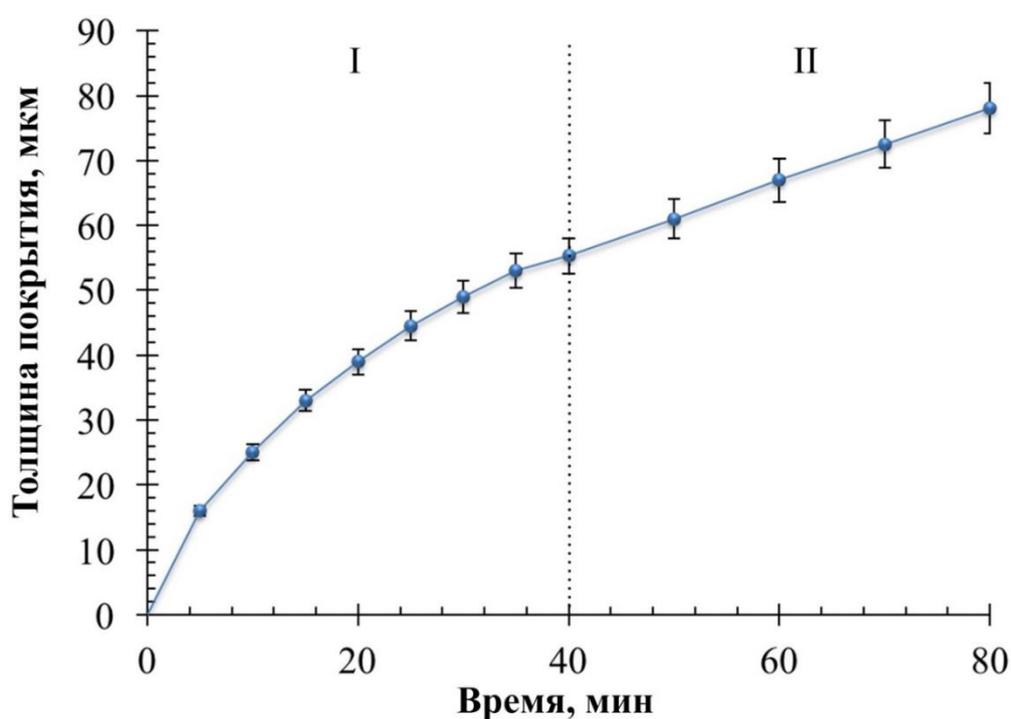


Рисунок 4 – Зависимость роста толщины покрытия на сплаве ВТ6 от длительности проведения его ПЭО при плотности переменного тока 10 А/дм²

Приблизительно в 6 раз (от 3,3 мкм/мин до 0,55 мкм/мин) уменьшается скорость роста толщины покрытия при начальном проведении процесса ПЭО в течение 40 мин (рис. 5).

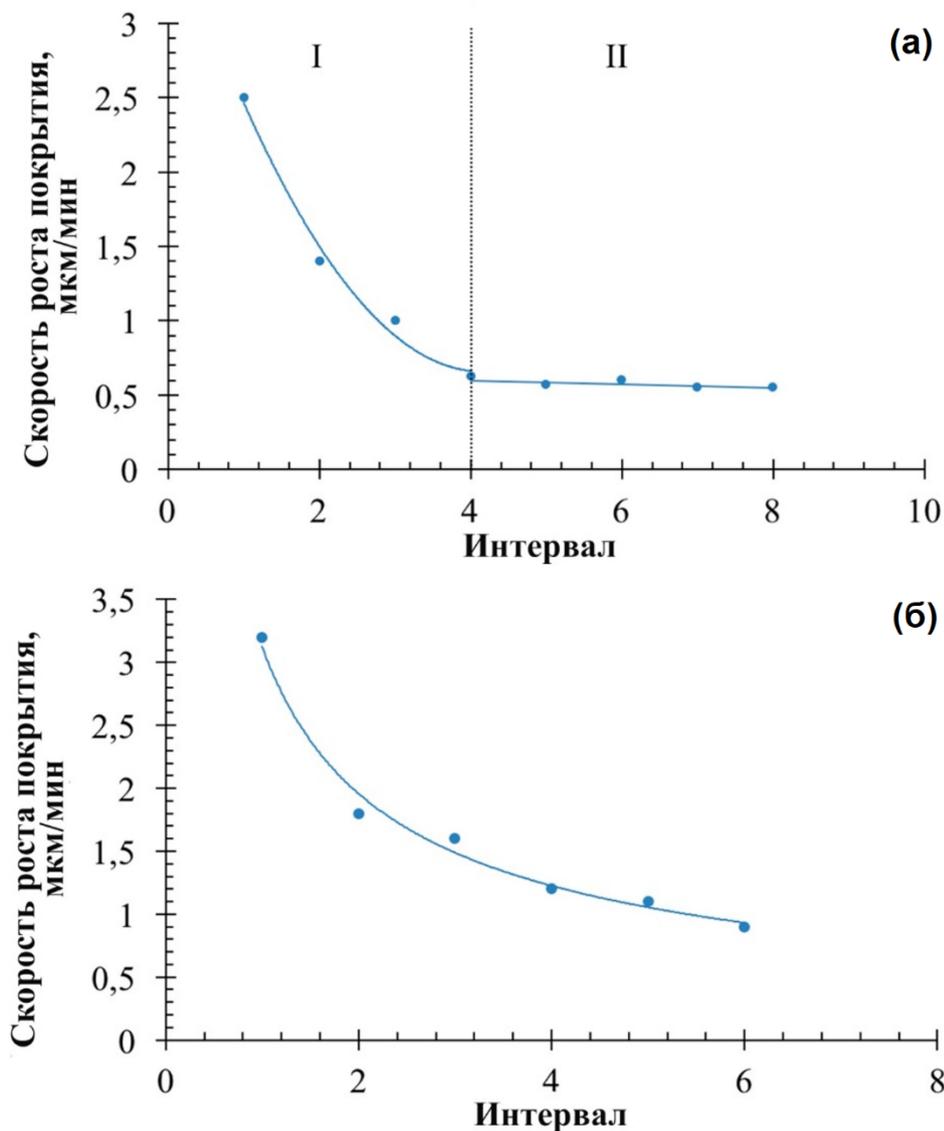


Рисунок 5 – Средние скорости формирования покрытия в различных интервалах при ПЭО сплава ВТ6, интервалы: а) – 10 мин, б) – 5 мин

При этом анодное и катодное напряжения незначительно увеличиваются (рис. б). Их увеличение при постоянном значении плотности переменного тока (гальваностатический режим) зависит от суммарной площади сквозных пор в покрытии [10]. С увеличением длительности протекания процессов ПЭО рост толщины покрытия происходит в значительной степени, чем возрастание анодного напряжения. Последнее обусловлено тем, что его рост ограничен пробоями парогазовой фазы, формирующейся в сквозных порах вследствие выделения джоулевого тепла и газов при протекании анодных и катодных реакций. Высота парогазовой фазы изменяется незначительно, несмотря на существенное

уменьшение количества сквозных пор с увеличением длительности проведения процессов ПЭО [10]. Возрастание катодного напряжения также обусловлено этой причиной.

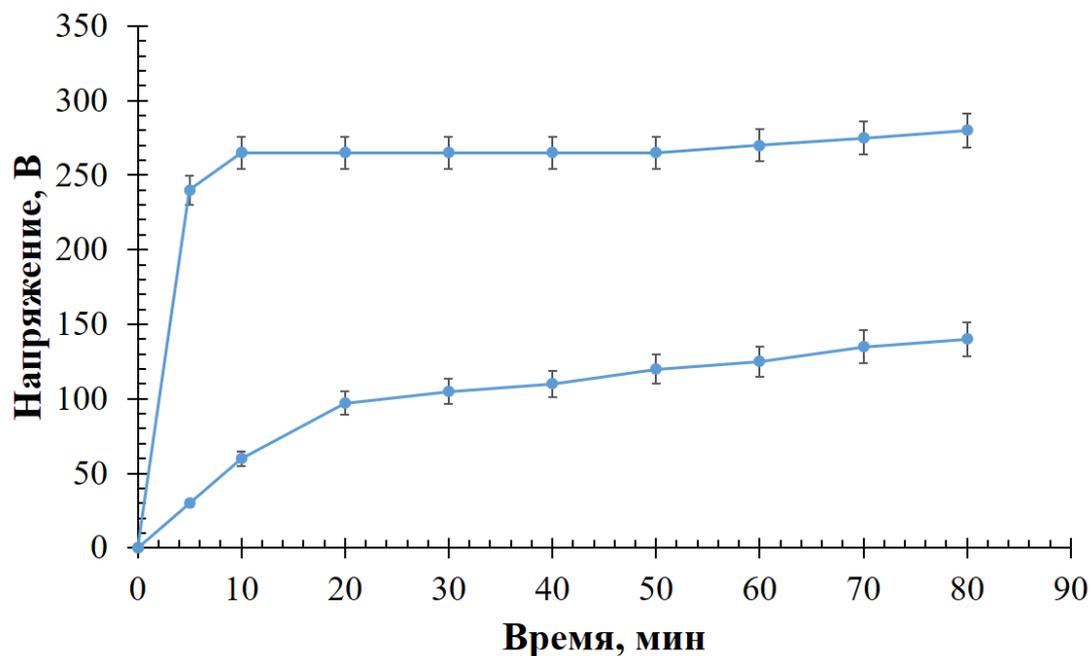


Рисунок 6 – Зависимость амплитудных анодных и катодных напряжений при ПЭО сплава ВТ6 в водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 ; гальваностатический режим (10 А/дм^2), $\text{pH} \approx 12,4$

Уменьшение скорости роста толщины ПЭ покрытий на титановом сплаве также было установлено в [104, 105]. Этот эффект был зафиксирован при ПЭО титанового сплава не только в щелочно-фосфатно-алюминатном, но и в щелочно-фосфатно-силикатном водных электролитах.

Первоначальная скорость роста толщины ПЭ покрытия на титановом сплаве при проведении его ПЭО в щелочно-фосфатно-силикатном электролите уменьшается не менее, чем в 6 раз (приблизительно от 4 до 0,65 мкм/мин). Процесс ПЭО авторы [105] проводили при асимметричном заданном токе (плотность анодного тока – 20 А/дм^2 , катодного – 15 А/дм^2); частота тока 1000 Гц. Такое уменьшение скорости роста толщины покрытия происходило через 20 мин, а затем она остается практически постоянной величиной.

Из экспериментальных данных, приведенных в [104] следует, что при ПЭО титанового сплава в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите, скорость роста толщины ПЭ покрытия на его поверхности практически постоянна (приблизительно 1,6 мкм/мин), а затем уменьшается и во временном интервале 60-90 мин ее среднее значение не превышает 0,44 мкм/мин.

Вместе с тем при получении антикоррозионного покрытия, основой которого является аморфный SiO_2 , процессы ПЭО проводят [10, 100] при высокой концентрации технического жидкого стекла. При этом рост толщины покрытия происходит практически только по третьему механизму и подчиняется линейному закону (рис. 7)

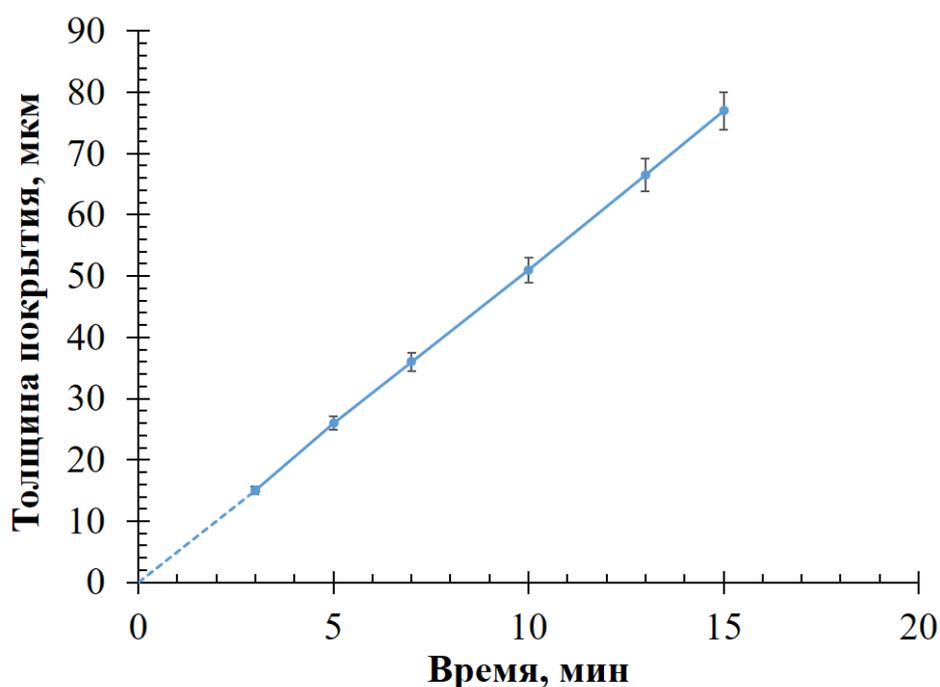


Рисунок 7 – Зависимость роста толщины покрытия при ПЭО сплава ВТ6 в водном растворе ($\text{pH} \approx 12,1$), содержащем 75 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в гальваностатическом режиме (10 А/дм^2)

Таким образом, практически постоянные скорости роста толщины покрытий на алюминиевых и титановых сплавах, как правило, соблюдаются, когда их формирование протекает преимущественно по первому и третьему механизму на всей длительности проведения процесса ПЭО.

При ПЭО магниевого сплава МЛ5 в щелочно-фосфатном водном растворе (2 г/л NaOH, 4 г/л Na₆P₆O₁₈), рост толщины покрытия также подчиняется линейным законам в двух временных интервалах [94, 106] протекания процесса ПЭО. Однако на II интервале средняя скорость покрытия практически в 3 раза меньше, чем на I (рис. 8).

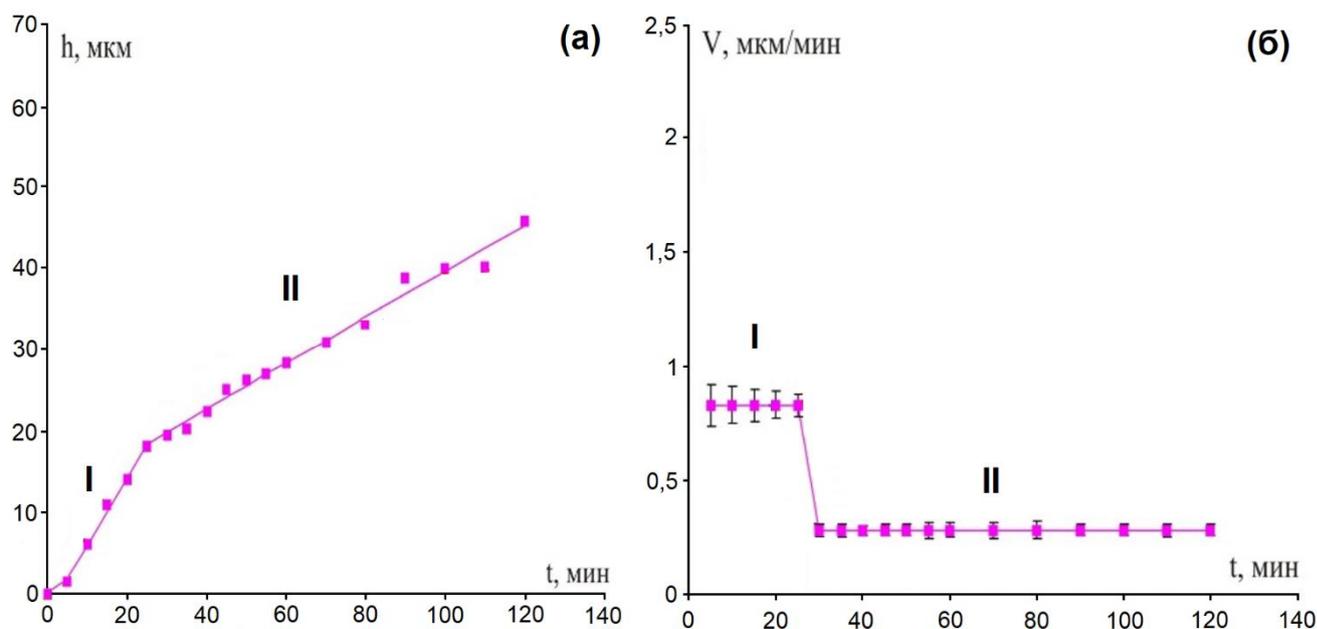


Рисунок 8 – Зависимости толщины покрытия (а) и ее скорости роста (б) на сплаве МЛ5 в I и II временных интервалах в щелочно-фосфатном водном растворе; гальваностатический режим – плотность переменного тока 4 А/дм²

Исследователи [94, 106, 107] считают, что с появлением значительно более мощных микроразрядов на II временном интервале уменьшается их количество, в которых выделяющейся энергии достаточно для формирования соединений на локальных участках покрытия и в сквозных порах в анодный «полупериод» протекания переменного тока. Анодное напряжение во II временном интервале незначительно увеличивается (рис. 9).

Вероятно, что значительное уменьшение скорости роста толщины покрытия во II временном интервале не указывает на уменьшение скорости его образования. В этом интервале в основном происходит образование оксидов магния в порах покрытия, которое было сформировано при протекании процессов ПЭО в I

временном интервале. На большую вероятность такого механизма образования ПЭ покрытия, в том числе формирования его внутреннего слоя под внешним, указывают многочисленные научно-исследовательские работы [88-90, 108, 109].

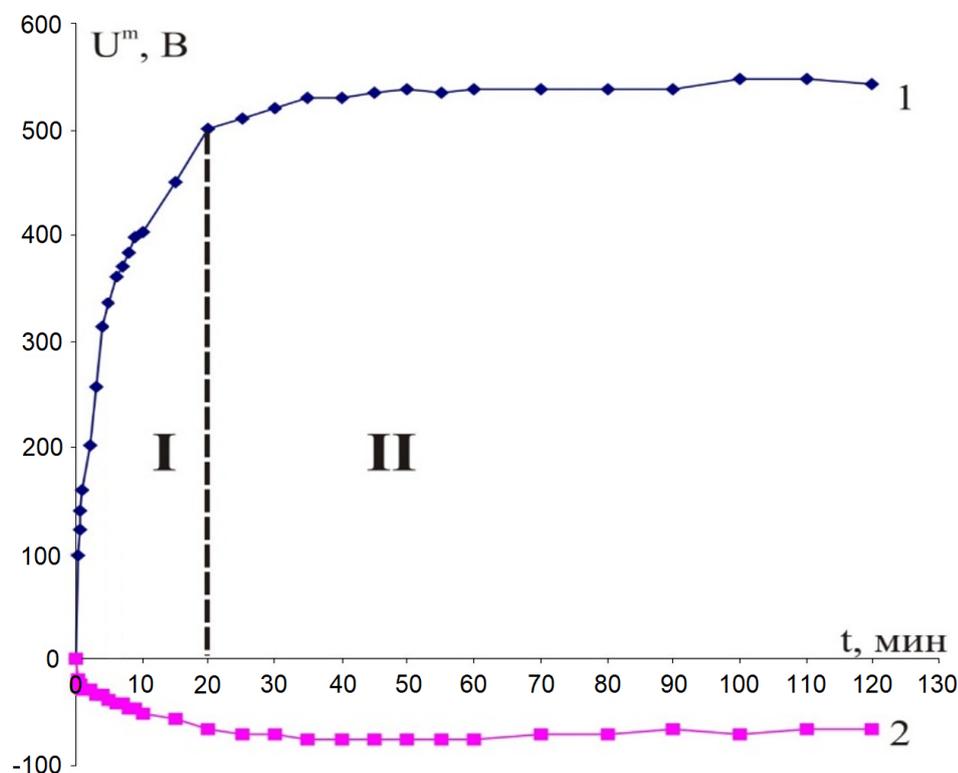


Рисунок 9 – Зависимости анодного (1) и катодного (2) амплитудных напряжений в I и II временных интервалах при ПЭО сплава МЛ5 в щелочно-фосфатном водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 4 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$; гальваностатический режим – плотность переменного тока 4 А/дм²

Следует отметить, что цвет ПЭ покрытий в основном зависит от природы основных легирующих элементов сплавов, если процессы ПЭО проводят в щелочных электролитах без введения в них специальных компонентов. Только после ПЭО сплава ВТ6 было получено на его поверхности визуально черное покрытие [110, 111]. Процесс ПЭО проводили в гальваностатическом режиме (плотность переменного тока 10 А/дм²) при содержании ТЖС ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) от 75 до 100 г/л и 2 г/л NaOH в растворе. Авторы [110, 111] предложили гипотезу: происходит локальное плавление участков покрытия на основе SiO_2 при воздействии на них «перемещающихся» высокоэнергетических микроразрядов с последующим быстрым остыванием, что приводит к условиям

образования обсидиана, который имеет черный цвет [112]. Однако, если при этих условиях проведения процесса ПЭО на сплаве ВТ6 сформировано черное покрытие (рис. 10а), то на сплаве ВТ1-0 темно-серое покрытие (рис. 10б). В отличие от сплава ВТ1-0 в сплаве ВТ6 содержится не менее 4 % ванадия.

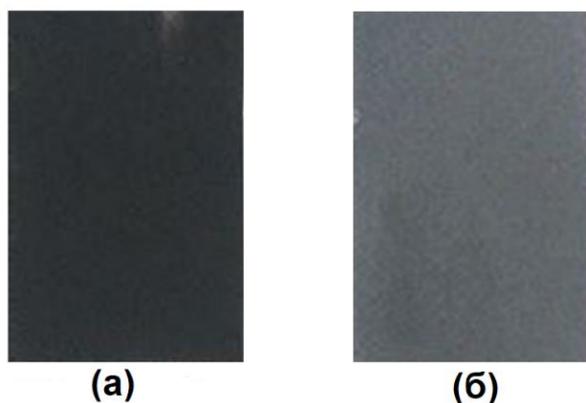


Рисунок 10 – Внешний вид ПЭ покрытий, полученных на сплавах ВТ6 (а) и ВТ1-0 (б) в щелочно-силикатном электролите, содержащем 75 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} \approx 12,1$)

Черное покрытие содержит очень низкую концентрацию легирующих элементов сплава ВТ6, в том числе ванадия, находящихся в соединениях (рис. 11, табл. 1).

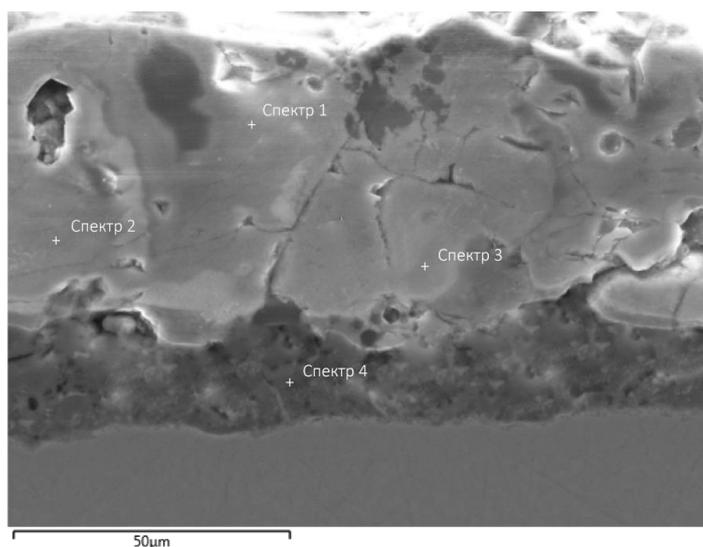


Рисунок 11 – Микрофотография поперечного шлифа сплава ВТ6 с черным ПЭ покрытием, сформированным с преимущественным его образованием по третьему механизму

Таблица 1 – Элементный состав (масс. %) черного покрытия после ПЭО сплава ВТ6, в местах, в которых были получены спектры (рис. 11) [111].

Номер спектра	O	Si	Ti	Al	V
Спектр 1	57,1	41,8	0,8	0,2	0,1
Спектр 2	55,0	42,5	1,9	0,4	0,2
Спектр 3	54,1	44,2	1,0	0,4	0,3
Спектр 4	50,9	41,9	6,2	0,6	0,4

Только после добавления в щелочной раствор, содержащий 75 г/л ТЖС, 1 г/л ванадата натрия, при прочих одинаковых условиях проведения ПЭО сплава ВТ1-0, как и без введения NaVO_3 в электролит, было получено матовое черное покрытие, т. е. цвет стал аналогичным как и у аморфного покрытия на сплаве ВТ6 (рис. 10а). Несомненно, что черный цвет покрытиям, сформированным на титановых сплавах, придают соединения, содержащие ванадий (рис. 11, 12, табл. 1, 2).

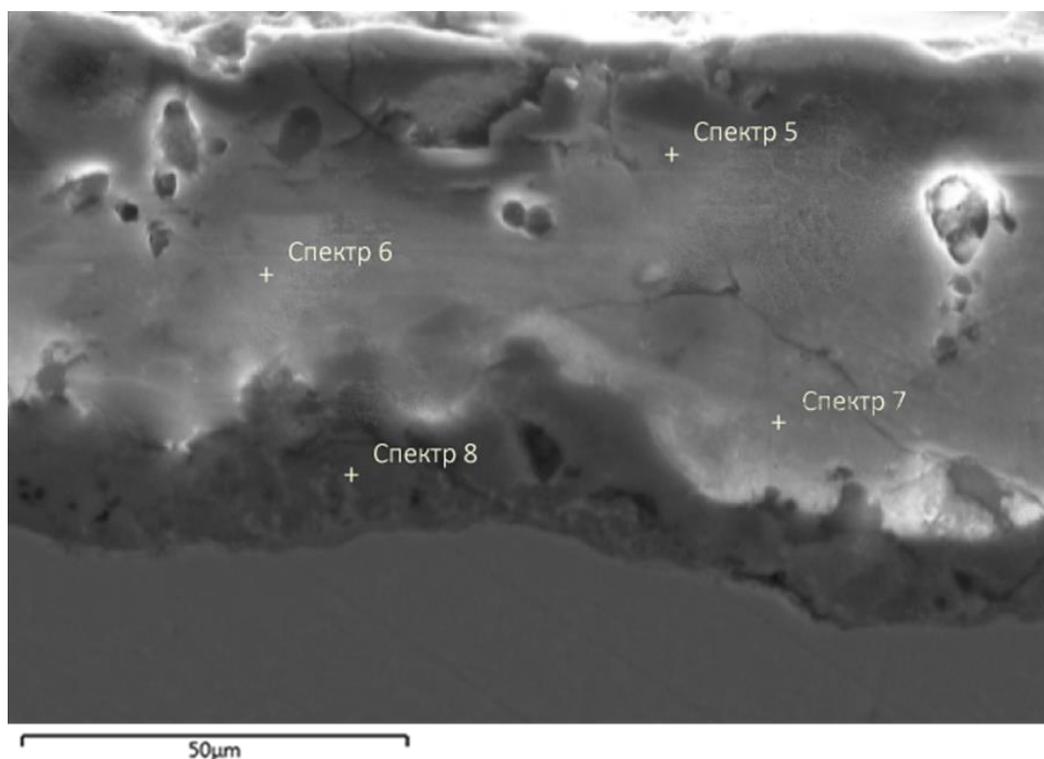


Рисунок 12 – Микрофотография поперечного шлифа сплава ВТ1-0 с черным покрытием, полученным после его ПЭО в водном растворе, содержащем 75 г/л ТЖС и 1 г/л ванадата натрия; $\text{pH} \approx 12,1$

Таблица 2 – Элементный состав (масс. %) черного покрытия после ПЭО сплава ВТ1-0, в местах, в которых были получены спектры (рис. 12) [111].

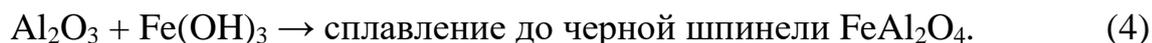
Номер спектра	O	Si	Ti	Al	V
Спектр 5	55,2	43,7	0,6	0,1	0,4
Спектр 6	53,4	45,2	0,8	0,3	0,3
Спектр 7	53,4	44,6	1,3	0,4	0,3
Спектр 8	49,0	43,9	5,9	1,1	0,1

С целью получения декоративных черных ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах также вводят в состав электролитов соединения, содержащие ванадий, или проводят процессы ПЭО из электролитов для получения покрытий, содержащих соединения двухвалентного железа.

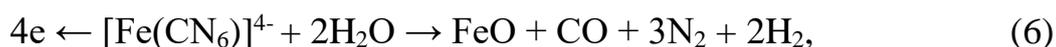
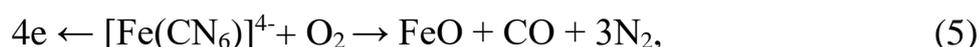
1.2 Опубликованные способы формирования черных ПЭ покрытий, в которые входят соединения, содержащие ванадий или двухвалентное железо, на алюминиевых сплавах

По данным, приведенным в [69], после длительности проведения процессов ПЭО алюминия 5-20 мин при заданной плотности постоянного тока, значение которой находилось в интервале 3-10 А/дм², в водном растворе содержащем 15-20 г/л дигидрофосфата натрия (NaH₂PO₄·2H₂O), 20-30 г/л ферроцианид калия (K₄[Fe(CN)₆]·4H₂O), 3-7 г/л вольфрамата (Na₂WO₄·2H₂O) или молибдат натрия (Na₂MO₄·2H₂O), было получено черное покрытие. Авторы [69] считают, что несмотря на то, что покрытие состоит из многих оксидов (Al₂O₃, FeAl₂O₄, Al₂O₃·Fe₃O₄·WO₃, K₃FeO₄), черный цвет ему придают FeAl₂O₄ и K₃FeO₄, которые могут образовываться при анодной поляризации электрода в результате термохимических реакций:





По нашему мнению, образование FeAl_2O_4 , которое придает покрытиям черный цвет, может протекать последовательно по реакциям:



Следовательно, протекает процесс электролиза с образованием вюстита на покрытии, а затем его высокотемпературное взаимодействие с оксидом алюминия при функционировании микрозарядов, «перемещающихся» по поверхности электрода.

Покрyтия, получаемые по этому способу, несомненно, имеют низкие антикоррозионную способность вследствие высокой их пористости и адгезию к алюминиевым сплавам, как и все ПЭ покрытия, получаемые с использованием постоянного тока [69].

В [74] установлено, что при добавлении в щелочно-фосфатно-силикатный водный раствор 8 г/л ферроцианида калия, когда толщина ПЭ покрытия становится более 40 мкм, цвет его поверхности становится черным. Процессы ПЭО проводили с использованием переменного тока при плотностях 10 и 15 А/дм². С увеличением толщины покрытия (более 40 мкм) черный цвет приобретает внешний наиболее толстый слой покрытий (рис. 13). Черный цвет внешних слоев покрытий обеспечивают соединения, содержащие двухвалентное железо, а его блеск связан с нахождением в нем частиц железа (табл. 3).

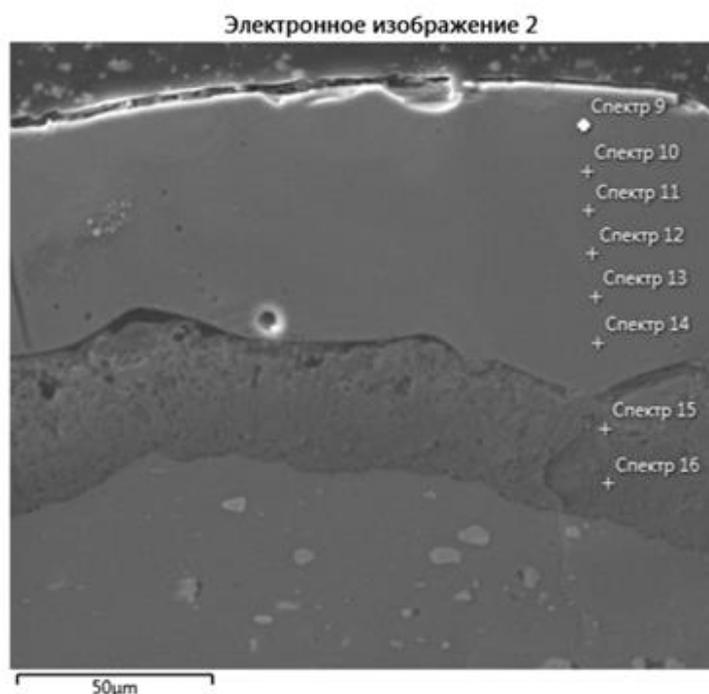


Рисунок 13 – Вид поперечного шлифа сплава Д16 с покрытием, внешний слой которого имеет черный цвет

Таблица 3 – Фазовый состав черных покрытий различной толщины [74]

Фаза	Толщина покрытий, мкм		
	40	80	120
	Концентрация, масс. %		
α -Fe	9	24	10
FeAl_2O_4	27	34	20
γ - Al_2O_3	-	-	59
Fe_3P	-	-	11
$2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	64	42	-

Внешний слой покрытий формируется по двум механизмам: первому и третьему. Именно, по этим механизмам происходит образования FeAl_2O_4 , который придает внешним слоям покрытий черный цвет после увеличения их толщины более 40 мкм. С увеличением толщины покрытий уменьшается плотность поверхностных микроразрядов, а следовательно, становится большей доля

поверхности, не перекрытой парогазовой фазой, на которой протекает процесс электролиза (5).

По мнению авторов [74], при ПЭО алюминиевого сплава в электролите, содержащем относительно большую концентрацию $K_4[Fe(CN)_6]$, образуется монооксид углерода (CO). С его образованием уменьшается окислительная способность атмосферы, что обеспечивает нахождение железа в покрытии и отсутствие высшего оксида Fe_2O_3 (табл. 3).

Авторы [74] указывают, что цвет всего внешнего слоя покрытий является идентичным. При этом они ссылаются на данные микроспектрального анализа - практически одинаковая концентрация железа в различных местах покрытия (табл. 4).

Таблица 4 – Химический состав слоев покрытия, полученного ПЭО сплава Д16 в щелочно-фосфатно-силикатном электролите, содержащем 10 г/л ферроцианида калия; номера спектров соответствуют местам покрытия, указанным на рисунке 13 [74]

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

К сожалению, высокая пористость внешнего слоя черных покрытий, большая их шероховатость ($R_a > 12$ мкм) и низкая адгезия при их толщинах меньших 110 мкм [74] не позволяет внедрить этот способ в промышленность.

В [79] предложен очень сложный способ получения черных ПЭ покрытий: чередование анодных импульсов, длительность которых 50 мс, а через 10 мс, катодных импульсов, длительность которых 40 мс. Соотношение средних анодных и катодных токов 1,1:0,9. При этом ПЭО алюминиевых сплавов ведут поочередно в трех электролитах.

1-ый раствор содержит 0,3-0,5 г/л NaOH, 3-4 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 8-10 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2-4 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 8-11 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 8,0-11,0 г/л $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 15-18 г/л WO_3 .

2-ой раствор содержит 0,8-1 г/л NaOH, 6-8 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 8-10 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2-4 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 8-11 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 8,0-11,0 г/л $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 15-18 г/л WO_3 .

3-ий раствор содержит 1,8-2 г/л NaOH, 11-15 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 8-10 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2-4 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 8-11 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 8,0-11,0 г/л $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 15-18 г/л WO_3 .

В каждом растворе проводят процесс ПЭО в течение 10 мин.

Применение этого способа требует относительно большого производственного участка по сравнению с получением покрытий в одном электролите и частой замены сложных по составу электролитов вследствие низкой их работоспособности. Являясь технологически сложным, он не применим для серийного производства черных декоративных покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов в промышленности.

В [80] предлагают процессы ПЭО проводить в импульсном анодно-катодном режиме при частоте следования импульсов 10-50 Гц, длительности импульса 100-500 мкс, напряжении 100-700 В в водном растворе, содержащем 10-30 г/л NaH_2PO_4 , 1-10 г/л Na_2SiO_3 , 5-15 г/л $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 1-10 г/л Na_2MO_4 . К сожалению, из приведенных примеров патента следует, что черные ПЭ покрытия, сформированные и по этому способу, не приводят к высокой антикоррозионной способности сплава. После коррозионных испытаний с соблюдением требований ГОСТ 9.308-85 в камере соляного тумана на их поверхности имелись недопустимо большие по площади локальные коррозионные поражения.

Для получения ПЭ черных покрытий на алюминиевом сплаве 2A12 (его элементный состав близок к составу Д16) авторами [82] был разработан сложный состав электролита 10 г/л Na_2SiO_3 , 10 г/л Na_3PO_4 , 10 г/л NaOH , 5 г/л EDTA-2Na , 10 г/л NH_4VO_3 , 10 г/л Na_2WO_4 , 10 г/л KMnO_4 , 3 г/л $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Черный цвет ПЭ покрытиям, по их мнению [82], обеспечивают оксиды V_2O_3 и MnO_2 . Однако применение данного способа не позволило получать покрытия с высокой антикоррозионной способностью, а многокомпонентный состав электролита указывает на низкую длительность его работоспособности.

Авторы [76] после проведения ПЭО сплава AA7075 (российский аналог В95) в водном растворе, содержащем 3 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 6 г/л KOH , 4 г/л K_2TiF_6 , получили черное покрытие с высокой скоростью приблизительно 3 мкм/мин при заданной плотности тока 15 А/дм². Они считают, что черный цвет покрытию придают оксиды титана, а именно, смесь темно-фиолетового Ti_3O_5 с синим Ti_2O_3 . Однако наличие оксидов титана в ПЭ покрытии не выявлено рентгенофазовым анализом. На вероятность их наличия указывают только рентгенофотоэлектронный анализ. Следует отметить, что большая скорость (>2 мкм/мин при заданной плотности тока 15 А/дм²) формирования ПЭ покрытия на алюминиевых сплавах, как правило, указывает на высокую их пористость, а следовательно, низкую антикоррозионную способность.

Оригинальный способ для получения черного покрытия на сплаве 6061 (российский аналог АД31) с термо-оптическим свойством для применения в космических аппаратах разработали авторы [84]. Они предложили проводить ПЭО в водном растворе, содержащем 60 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 5 г/л NaOH , 10 г/л $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в импульсном режиме при заданной плотности тока 10 А/дм². К сожалению, применение пористого покрытия на основе аморфного SiO_2 ограничено вследствие невысокой его износо- и эрозионной стойкости.

В [85, 86] был разработан технологический режим, позволяющий получать ПЭ черные двухслойные покрытия на сплаве Д16 с повышенной антикоррозионной способностью при его нахождении в нейтральной водной среде, содержащей ионы хлора, и высокими твердостью и износостойкостью их внутренних слоев. При этом

обязательно в щелочно-силикатный водный раствор вводили оксид ванадия (V_2O_5), который чрезвычайно токсичен (первый класс опасности [87]). Первоначально авторы [85, 86] пытались получить черные покрытия на сплаве Д16, вводя в водный раствор, содержащий 2 г/л NaOH, 10 г/л $Na_2O \cdot 2,9SiO_2 \cdot 18H_2O$, 1 г/л V_2O_5 . Однако на покрытиях, и то только тогда, когда их толщина превышала 45 мкм, образовывались черные пятна.

Вместе с тем вхождение оксида ванадия в ПЭ покрытия с самого начала протекания процессов ПЭО происходило вследствие протекания реакции:



и электролиза:



Авторы [85, 86] считают, что при толщинах ПЭ покрытий более 45 мкм черные пятна появляются вследствие образования силиката ванадия [113]:



Черные покрытия образуются только когда одновременно с оксидом ванадия (1 г/л) в электролит вводится и 0,75 или 1 г/л гидроксида кобальта, но при этом толщина ПЭ покрытия должна быть не менее 60 мкм [85, 86].

Черное покрытие увеличивает износостойкость сплава Д16 в 15,3 раза при нагрузке 5 Н – исследования были проведены по методу «шарик-диск». Авторы [85, 86] считают, что черное покрытие толщиной приблизительно 65 мкм имеет высокую антикоррозионную способность, так как они не обнаружили очаги коррозионного поражения после испытаний – выдержка в течение 336 ч в камере соляного тумана.

К сожалению, в [85, 86]: 1) не смогли получить относительно тонкие (менее 60 мкм) черные матовые покрытия на сплаве Д16; 2) не было исследовано

изменение строения ПЭ покрытий различной толщины, полученных на сплаве Д16Т при его нахождении в щелочно-силикатном водном растворе без введения в него и с введением в этот электролит небольших (не более 1 г/л) добавок соединений, придающие покрытиям различные декоративные цвета и оттенки; 3) не проведены электрохимические испытания сплава Д16 без и с покрытиями. «Высокая антикоррозионная способность толстых покрытий толщиной не менее 60 мкм» [85], была оценена только по изменению внешнего вида покрытий. Последнее не означает, что с увеличением толщины покрытий значительно возрастает коррозионная стойкость сплава с ПЭ покрытиями. Уменьшается вероятность выхода продуктов коррозии, которая возможно интенсивно протекает под покрытиями, с увеличением их толщины. Только сравнительные исследования электрохимического и коррозионного поведения алюминиевого сплава без и с декоративными покрытиями может дать объективную оценку антикоррозионной способности последних; 4) не предложен наиболее вероятный механизм образования внутреннего слоя ПЭ покрытий и закрытия пустот, которые первоначально образуются при ПЭО алюминиевых сплавов [88-90] на их границах с покрытием.

1.3 Заключение по литературному обзору

Из проведенного анализа опубликованных в научной литературе данных следует, что рост толщины ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах подчиняется практически линейному закону. При этом этот закон соблюдается как и при формировании покрытий по механизму окисления атомов или катионов, испаряющихся при высоких температурах с металлического дна сквозных пор при функционировании анодных плазменных микроразрядов (первый механизм), так и по третьему механизму, включающему электролиз, электрофорез и плазменно-термохимические преобразования компонентов электролита и покрытий.

Для получения, двухслойных покрытий с износостойкими и антикоррозионными внутренними рабочими слоями ПЭО деформируемых

алюминиевых сплавов, в большинстве случаев, ведут в щелочно-силикатных электролитах с концентрацией силикатов щелочных металлов менее 40 г/л, кислотный модуль ($C_{\text{SiO}_2}/C_{\text{Na}_2\text{O}}$) которых не более 3,3. Такая концентрация в водных растворах силикатов щелочных металлов с указанным выше кислотным модулем обеспечивает длительное время (до реализации мощных одиночных микроразрядов, функционирующих и на поверхности рабочего электрода) образование покрытий в основном по первому механизму. При этом образованные композиционные ПЭ покрытия состоят в основном из фаз: низкотемпературной γ - Al_2O_3 и высокотемпературной α - Al_2O_3 (корунд). При большой поверхностной плотности плазменных анодных микроразрядов происходит закрытие большей части поверхности рабочего электрода парогазовой фазой. Остаются только относительно небольшие по площади участки поверхности рабочего электрода, незакрытые этой фазы. Поэтому при первоначальном протекании процессов ПЭО в этих электролитах не происходит интенсивное протекание процесса электролиза полианионов $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^n$, а существенно меньшая мощность, выделяемая в микроразрядах, чем в одиночных крупных, не приводит к значительному образованию в поверхностных слоях рабочих электродов диоксида кремния по третьему механизму.

Однако, если размеры анионов (например, VO_3^-) или соединений (например, $\text{Co}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CoOON} \cdot \text{H}_2\text{O}$) являются небольшими, то они практически с начала реализации процессов ПЭО могут осаждаться на поверхность покрытий с последующей термохимической обработкой осажденного вещества. Последнее придает покрытиям различный цвет.

Вместе с тем до настоящего времени не разработаны корректные модельные представления формирования двухслойных покрытий, в том числе черных, на алюминиевых сплавах.

При разработке способов получения черных ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах эмпирически подбирали составы электролитов. При этом: 1) получали тонкие (до 20 мкм) высокопористые не обладающие или высокими антикоррозионной способностью покрытия или/и адгезией к металлической

основе, применяли или сложные по составу электролиты, или содержащие запрещенные по экологическим соображениям компоненты в электролите.

Кроме того, коррозионную стойкость систем «сплав – ПЭ покрытие» оценивали только по отсутствию или наличию видимых коррозионных поражений на поверхности покрытий. При этом определяли размеры этих поражений. Однако коррозия может протекать под покрытиями без выхода продуктов коррозии на их поверхность. Чем больше толщина покрытия, тем выше вероятность отсутствия следов коррозии на поверхности покрытия, несмотря на интенсивное ее протекание, в том числе таких опасных локальных видов коррозии алюминиевых сплавов, как расслаивающая и межкристаллитная.

Для окончательного суждения об антикоррозионной способности покрытий необходимо проведение как коррозионных, так и электрохимических исследований. При этом следует учитывать, что антикоррозионная способность покрытий зависит не только от количества сквозных пор, остающихся в покрытиях при ПЭО алюминиевых сплавов, пассивации их металлического дна при исследовании коррозии и электрохимических исследований в растворах, рН которых находится в интервале 3,5-10,5, в частности, в водных растворах, содержащих хлор-ионы, а также их перекрытия вторичными продуктами, в частности, гидроксидом алюминия.

В данной диссертации при разработке технологического режима для получения черных антикоррозионных покрытий на деформируемых алюминиевых сплавах (Д16Т, В95Т1, АМг6М) проведена работа по созданию модельных представлений формирования двухслойных композиционных покрытий, проведены электрохимические и коррозионные испытания этих сплавов с покрытиями, в основном черными, различной толщины при различных длительностях их нахождения в 0,5 % водном растворе NaCl. Кроме того, при помощи современных методов исследования будут устанавливаться соединения, придающие покрытиям черный цвет.

Часть 2 Методика исследования

Глава 2 Характеристики образцов из алюминиевых сплавов, химических компонентов электролитов, описание работы лабораторной емкостной установки и электрического режима проведения процессов ПЭО

2.1 Характеристика образцов из алюминиевых сплавов

ПЭ покрытия получали на образцах из деформируемых алюминиевых сплавов: Д16Т (25×35×4 мм); АМг6М (23×35×3,8 мм); В95Т1 (23×34×3,8 мм). Фактическая и марочная концентрации легирующих элементов и примесей в этих сплавах представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Фактическая и марочная концентрации легирующих элементов и примесей в сплавах Д16Т, В95Т1 и АМг6М (масс %)

Сплав	Fe	Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Ti	Ni	Cr
Д16Т	Фактический химический состав								
	0,5	0,5	3,9	1,6	0,25	0,6	0,15	-	0,1
	Марочный химический состав по ГОСТ 4784-2019								
	0,5	0,5	3,8-4,9	1,2-1,8	0,25	0,3-0,9	0,15	-	0,1
В95Т1	Фактический химический состав								
	0,35	0,4	1,75	2,75	6,55	0,29	0,05	0,07	0,22
	Марочный химический состав по ГОСТ 4784-2019								
	0,5	0,5	1,4-2	1,8-2,8	5-7	0,2-0,6	0,05	0,1	0,1-0,25
АМг6М	Фактический химический состав								
	0,34	0,32	0,07	6,3	0,2	0,56	0,04	-	-
	Марочный химический состав по ГОСТ 4784-2019								
	0,4	0,4	0,1	5,8-6,8	0,2	0,5-0,8	0,02-0,1	-	-

Фактические химические составы деформируемых сплавов были получены искровым анализом при помощи установки Spectrolab M9 (Ametek-Spectro, Германия).

В качестве токоподвода и держателя образцов из алюминиевых сплавов был использован алюминиевый провод АПВ-6. Его контакт с образцами обеспечивали резьбовым соединением М3. Место контакта изолировали силиконом.

2.2 Состав использованных в работе электролитов и назначение в них различных химических компонентов

Процессы ПЭО проводили в водных растворах, содержащих 3 г/л NaOH. Щелочь необходима для: а) возрастания электропроводности электролита, для получения на стадии анодирования пористой анодной пленки [9, 14]; б) реализации локального катода ($n\text{OH}^-$) над парогазовой фазой, формирующейся в сквозных порах первоначально анодного, а затем ПЭ покрытий (рис. 14) [10, 12, 27, 28, 91]. Между локальным катодом и анодом создается высокая напряженность электрического поля, приводящая к плазменным анодным микропробоям.

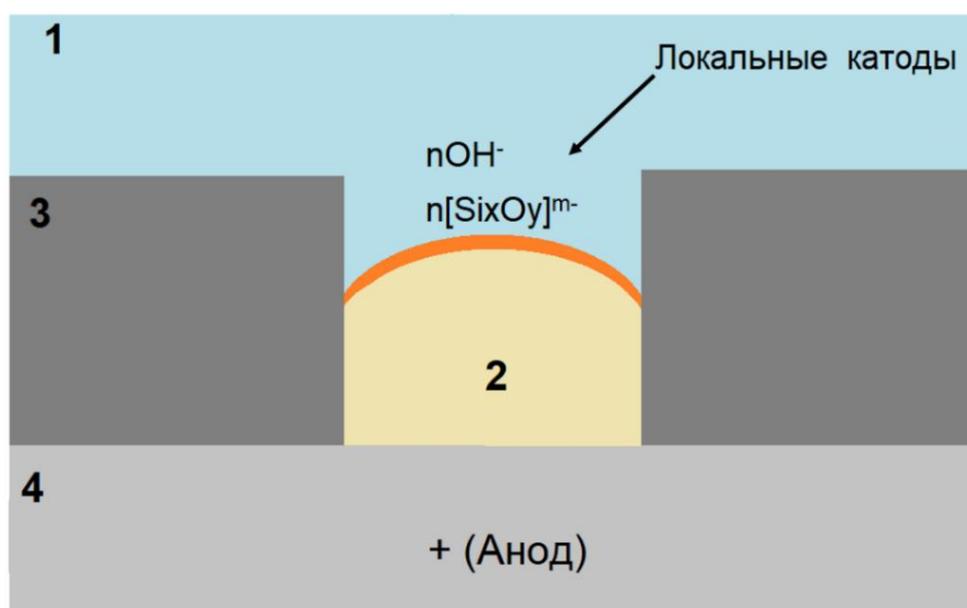


Рисунок 14 – Схема расположения локального катода над парогазовой фазой при протекании процессов ПЭО: 1) – электролит; 2) – парогазовая фаза; 3) – покрытие; 4) – алюминиевый сплав

Необходимость использования технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) обусловлена тем, что образуются полианионы $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ [31, 112] при его растворении в водном растворе, электролиз которых [16, 31, 114, 115] приводит к образованию оксида кремния, уменьшающего пористость анодного покрытия. Чем меньше пористость покрытия, тем меньше заданная плотность тока для реализации процессов ПЭО, но она не должна уменьшаться до критической величины, когда процессы переходят в дуговой режим [10, 14, 24]. Кроме того, инжекция электронов с полианионов $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$, захваченных парогазовой фазой или находящихся над ней (рис. 14), увеличивает мощность, выделяемую в электронных лавинах [95, 114].

При небольших концентрациях $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (5; 10 г/л), введенного в водный раствор, внутренние рабочие слои ПЭ покрытий в основном состоят из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наличие до 30% высокотемпературной модификации оксида алюминия (корунда) в этом слое ПЭ покрытий обеспечивает его высокие микротвердость и износостойкость [10, 21, 116-120].

Введение небольших концентраций гидроксида кобальта (1; 1,5 г/л) в щелочно-силикатные водные растворы обусловлено не только обеспечением экологической чистоты процессов (гидроксид кобальта имеет не первый, как соединения, содержащие ванадий, а только второй класс опасности [87]), но и для придания покрытиям декоративных цветов – синих и черных с различными оттенками.

Учитывая вышеизложенное, процессы ПЭО проводили в четырех электролитах следующих составов:

- 1) 3 г/л NaOH, 10 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 2) 3 г/л NaOH, 10 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 3) 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 4) 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.3 Принцип работы использованной в данной работе лабораторной емкостной установки и электрический режим

Гальваностатический режим (плотность переменного тока 15 А/дм²) был применен при проведении ПЭО деформируемых алюминиевых сплавов. Значение тока было стабилизировано по его средневыпрямленному значению. При этом напряжение самопроизвольно становилось асимметричным ($U_A / U_K > 1$) (рис. 15).

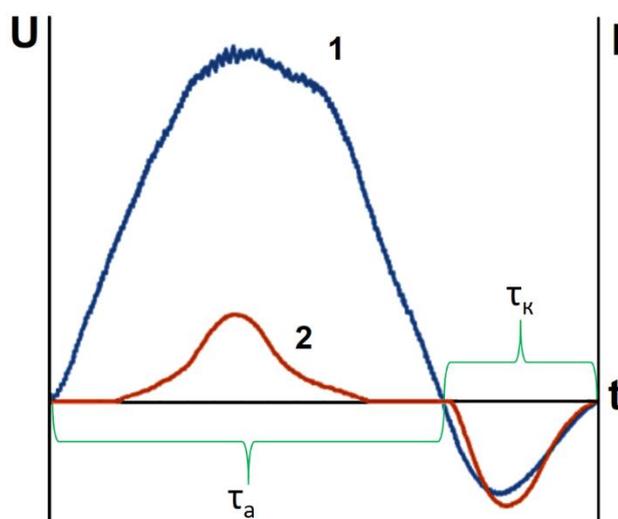
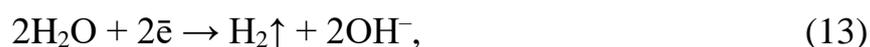
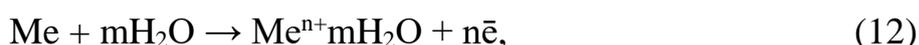
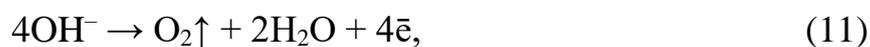


Рисунок 15 – Характерный вид мгновенных напряжений и токов в анодный (t_a), и катодный (t_k) «полупериоды» при ПЭО деформируемых алюминиевых сплавов

Самопроизвольный переход к асимметричному напряжению (рис. 15) в начале обусловлен различными эффективными энергиями активации анодных (11,12) и катодных (13,14) реакций:



Эффективные энергии активации больше для катодных реакций, чем для анодных [10, 27-29].

При ПЭО увеличение степени асимметричности напряжения обусловлено пленочным кипением электролита в сквозных порах, что приводит к значительному возрастанию сопротивления в анодный полупериод протекания переменного тока. Совместно с выделяющимся анодным кислородом (11) происходит образование парогазовой фазы в этих порах.

Так как при работе емкостной установки количество электричества, пропускаемое в анодный и катодный «полупериоды» равны, а амплитудное значение тока в катодный «полупериод» больше, чем его значение в анодный «полупериод», то происходит увеличение анодного «полупериода» и уменьшение катодного (рис. 15).

Следует отметить, что если образец является рабочим электродом, то рабочая ванна – вспомогательным электродом.

Низкие значения сопротивления протеканию тока в катодный «полупериод» и падения напряжения в электролите приводят к зарядке включенных емкостей. При высоком сопротивлении протеканию тока в анодный полупериод, заряженные емкости работают в электрической цепи как второй «источник тока» (рис. 16). Последнее еще в большей степени увеличивает асимметрию напряжения.

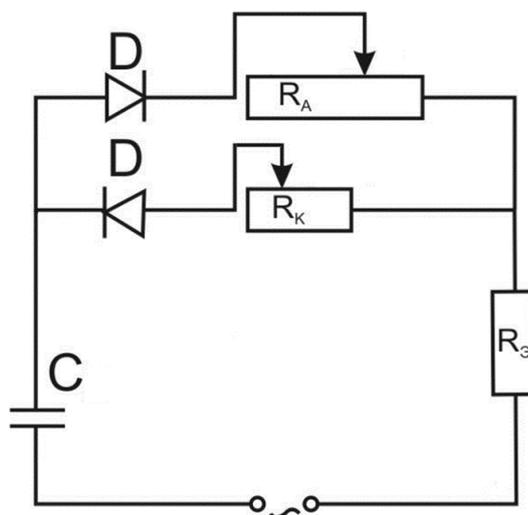


Рисунок 16 – Эквивалентная схема, поясняющая увеличения асимметричности напряжения ($U_a > U_k$) при протекании ПЭО вентильных металлов и сплавов на их основе с заданным переменным током: С – сумма емкостей, подключенных параллельно; Д – идеальные диоды; $R_Э$, R_A , R_K – сопротивления электролита, анодного и катодного процессов соответственно

При возрастании анодного напряжения между сплавом и локальным катодом (рис. 14) до напряжения пробоев парогазовой фазы реализуются анодные плазменные микрозаряды. Неодинаковая высота парогазовой фазы в сквозных порах покрытия обеспечивает чередование микропробоев в различных ее местах, что приводит к кажущемуся перемещению плазменных микрозарядов по поверхности электрода.

Емкости обеспечивают не только увеличение степени асимметричности напряжения, но и не дают возрасти току до очень больших значений вследствие пробоев парогазовой фазы.

Глава 3 Методики исследования толщин, строения, состава, цвета и оттенков ПЭ покрытий

3.1 Методика оценки средних толщин ПЭ покрытий и шероховатости их поверхности

При помощи толщиномера ISOSCOPE FMP10 (FISCHER, Германия) проводили оценки средних толщин ПЭ покрытий. Данный прибор работает по методу вихревых токов. Перед применением толщиномера его калибровали, используя эталон толщиной $24,5 \pm 0,5$ мкм и отшлифованный образец из деформируемого алюминиевого сплава. При этом для каждого сплава (Д16Т, АМг6М, В95Т1) проводили отдельную калибровку.

На произвольно выбранных участках каждого образца из алюминиевого сплава, прошедшего ПЭО, проводили более 12 замеров толщины покрытия. Прибор позволял автоматически фиксировать среднее значение их толщины. Проводили оценку средней толщины ПЭ покрытия на трех образцах из каждого алюминиевого сплава, прошедших одинаковую ПЭО. Оценив среднее значение толщин покрытий, полученных при различных длительностях проведения процессов ПЭО каждого сплава, их использовали для построения кинетических кривых. Контроль за корректностью определенной средней толщины покрытия при помощи толщиномера в ряде случаев осуществляли на поперечных шлифах, используя сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA3B. В случае значительного различия оценок средней толщины покрытий, полученных по различным методикам, проводили корректировку показаний толщиномера.

При использовании контактного профилометра SurfTest SJ-402 (Mitutoyo, Япония) была оценена шероховатость (R_a) ПЭ покрытий.

3.2 Методика изготовления шлифов

Предварительно образцы помещали в камеру автоматического пресса SimpliMet 1000 (Buehler, США). Запрессовку образцов в смолу Black Phenolic Powder (Kemet International, Великобритания) проводили при температуре 180 °С, давлении 29 МПа.

Последовательно использовали наждачные бумаги – от P400 до P2500 на автоматическом шлифовально-полировальном станке AutoMet 250 (Buehler). Скорость их вращения была 150 об/сек при нагрузке на образец 15 Н. Продукты износа при шлифовке удалялись струей воды. Затем осуществляли полировку, используя круг с бархатом, на который нанесена абразивная суспензия Masterprep 0,05 мкм. Длительность полировки не более 3 мин, что позволяло достичь зеркальной поверхности шлифа.

3.3 Методика определения фазового, элементного состава покрытий и их строения

Определение фазового состава ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т, проводили при помощи дифрактометров Bruker D8 Advance X-ray (Bruker AXS GmbH, Германия) и Rigaku Ultima IV (Rigaku, Япония) с использованием Cu K_α. Рентгенограммы регистрировались в интервале углов 2θ от 20 до 90° с шагом 0.02° и временем экспозицией 1 с. Кроме того, высокоэнергетическая рентгенодифракционная характеристика черных покрытий была выполнена при помощи синхротрона PETRA III (DESY, Германия). Энергия рентгеновского излучения была 19,7 кэВ. Использовался детектор Eiger 9 M со временем сбора данных 0,5 с для каждой точки измерения. Усреднение данных осуществлялось программным комплексом PyFAI. Значения 2θ каждой дифракционной картины были пересчитаны на излучение Cu K_α.

Для идентификации соединений, содержащих Со и Со-Si, небольшое количество которых, несомненно, содержится, в черных покрытиях, что и придает

им этот цвет, был проведен рентгенофотоэлектронный анализ (РФЭС) с поверхности черного ПЭ покрытия, средняя толщина которого приблизительно 82 мкм. РФЭС проводили с использованием прибора KRATOS AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical, Манчестер), оснащенного монохроматическим анодом AlK α . Для обзорных спектров использовалась энергия пропускания 160 эВ, а для спектров области энергия пропускания составляла 20 эВ. Исследуемый участок устанавливали размером 700 x 300 мкм и применяли процедуру нейтрализации заряда. Оценка и проверка данных проводились с помощью программного обеспечения CASA-XPS версии 2.3.18. Калибровка спектров проводилась путем доведения сигнала C1s до 284,5 эВ.

При помощи сканирующего электронного микроскопа модели Tescan VEGA3 SB (Tescan, Чехия) получали микрофотографии поперечных шлифов покрытий, а применение энергодисперсионных приставок X-act (Oxford Instruments, Великобритания) и EDS (eumeX, Германия) позволило количественно оценить распределение элементов по поверхности покрытий и на различных участках их толщины.

3.4 Методика определения светлости и цветовых оттенков покрытий

Цвет покрытий количественно определялся методом CIE (Commission Internationale d'Eclairage), который выражает цвет в цветовом пространстве L*a*b* (также известном как CIELAB). Значение L* указывает на уровень яркости цвета. - a* соответствует красному, а +a* зеленому цветам, b* – желтому (-b*) или синему (+b*) цветам, а в других по цвету материалов, в том числе покрытий, их значение указывает на степень оттенков этих цветов (рис. 17). Значения L*, a* и b* ПЭ покрытий определяли с помощью светифотометра spectro2guide 45/0 (ВУК-Gardner, США) с использованием стандартного источника света D65.

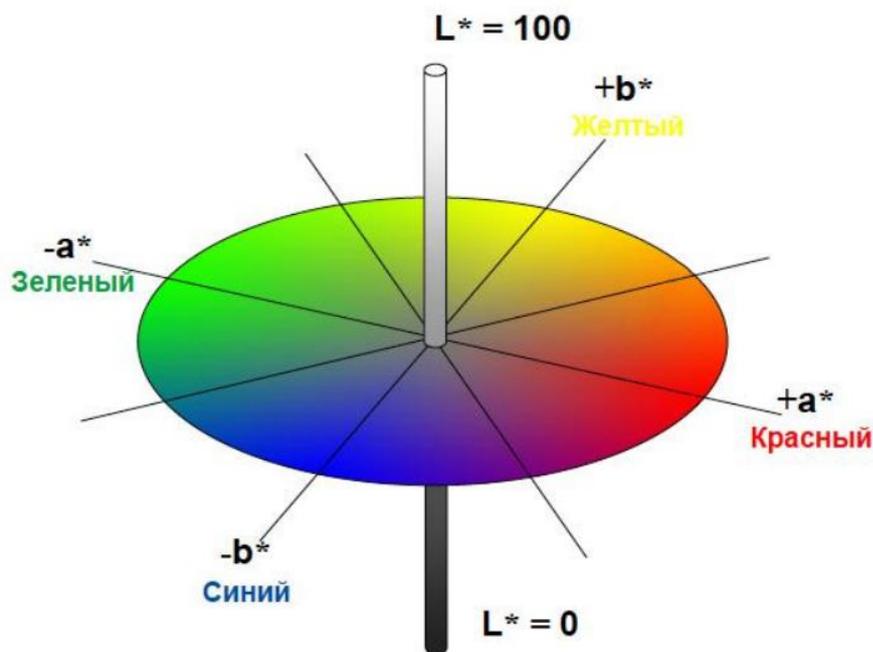


Рисунок 17 – Система CIE Lab в безразмерных координатах, где L^* – светлость (0; 100 - максимальные степени темноты и светлости соответственно); a^* , b^* – шкалы диапазонов цветов от зеленого до красного и от синего до желтого соответственно (от – 128 до 128 у.е.)

3.5 Методика определения антикоррозионной способности покрытий

Для определения антикоррозионной способности покрытий необходимо проведение не только коррозионных исследований, но и электрохимических. Последнее обусловлено, тем что не всегда продукты локальной коррозии проявляются на поверхности покрытий, в частности, на толстых покрытиях при межкристаллитной коррозии алюминиевых сплавов. Только при отсутствии следов коррозии на поверхности покрытий, очень малых анодных и катодных плотностей токов на поляризационных кривых вблизи потенциалов коррозии и высоких значений электрохимического импеданса при низких частотах, можно указывать на большую антикоррозионную способность покрытий.

Коррозионные испытания были проведены в камере соляного тумана модели SST-9MS (Terchy Environmental Technology, Тайвань), в которой автоматически стабилизировались условия: $35\text{ }^\circ\text{C} \pm 1,4\text{ }^\circ\text{C}$; 5 ± 1 масс. % NaCl. Длительность выдержки образцов, размещенных при помощи держателей в

вертикальном положении в камере (угол 6°) – 336 ч. После выдержки образцов их промывали дистиллированной водой, высушивали и изучали морфологию поверхности покрытий с помощью указанного выше сканирующего микроскопа.

Электрохимические испытания проводили при помощи потенциостатов Gamry Interface 1000 (Gamry, USA) и IPC-Pro 3A (Вольт, Россия) в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке, в которой вспомогательным электродом была платина, а электродом сравнения служил хлорсеребрянный, рабочими электродами являлись образцы из сплава Д16Т как без покрытия, так и с ПЭ покрытиями, сплавы АМг6М, В95Т1 без и с черными ПЭ покрытиями, погруженные в 0,5 % водный раствор NaCl.

Скорость развертки при анодной поляризации была 1 мВ/с. Первоначально выдерживали образцы в растворе до установления стационарных потенциалов, а затем устанавливали потенциал отрицательнее этих значений не менее, чем на 200 мВ, т. е. анодную поляризацию проводили после катодной поляризации рабочего электрода.

Измерения электрохимических импедансов проводили при значениях стационарных потенциалов, в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц, используя возмущающий сигнал синусоидальной формы амплитудой 10 мВ. Результаты фиксировали при различных длительностях выдержки образцов в 0,5 % водном растворе NaCl. После получения экспериментальных данных методом электрохимического импеданса для черных покрытий на сплаве Д16Т строили эквивалентную электрическую схему, используя программу ZView.

3.6 Методика исследования микротвердости ПЭ покрытий

На приготовленных поперечных шлифах с помощью аналогового микротвердомера MicroMet 5101 (Buehler, США) определяли микротвердость внутреннего рабочего слоя ПЭ покрытий. Статическая нагрузка была 100 г; длительность выдержки – 10 сек. Значения микротвердости были получены с

помощью программного обеспечения Image Expert Pro 3.0. Было выполнено 8 измерений с последующим вычислением среднего арифметического значения.

3.7 Методика оценки адгезии внешних слоев ПЭ покрытий к внутренним и последним к алюминиевым сплавам

С помощью гидравлического автоматического адгезиметра Elcometer 510 (Elcometer, Великобритания) измеряли не только адгезию металлической основы и внутренних слоев, но и последних к внешним слоям ПЭ покрытий. Принцип работы адгезиметра основан на измерении силы, требуемой для отрыва выделенного участка внешнего слоя покрытия от внутреннего и внутреннего его слоя от сплава. К исследуемому образцу с помощью клея Araldite Standard 2K (Araldite, Великобритания) приклеивали упор - тестовый элемент, диаметр которого 10 мм. Затем, задав скорость 0,1 МПа/с на отрыв, фиксировали значения адгезии.

Часть 3 Результаты опытов и их обсуждение

Глава 4 Разработка состава электролита и определение светлости и оттенков получаемых в нем черных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т

4.1 Разработка состава электролита на основе щелочно-силикатного водного раствора для получения черных покрытий на сплаве Д16Т

Для получения ПЭ покрытий с внутренним рабочим [14, 95] слоем, который обеспечивает высокие твердость, износостойкость и коррозионную стойкость алюминиевых сплавов, процессы ПЭО ведут в щелочных ($\text{pH} \geq 11$) электролитах с концентрацией силиката щелочного металла менее 20 г/л, в котором содержание SiO_2 не превышает 33 масс. %. [10, 14, 94, 95]. В таких электролитах рост толщины ПЭ покрытий до 80 ± 10 мкм происходит в основном по первому механизму (окисление металлической основы) с минимальным вхождением в покрытия диоксида кремния, что и обеспечивает возможность получения композиционного покрытия на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с относительно высокой концентрацией во внутреннем слое корунда (до 30% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [10].

Однако после ПЭО сплава Д16Т до средних толщин покрытий приблизительно 48 мкм в водных растворах, содержащих 3 г/л NaOH, 10 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1 и 1,5 г/л $\text{CoOON} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1-ый и 2-ой электролиты соответственно) покрытия имели синий и темно-синий цвет соответственно. После ПЭО в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1 г/л $\text{CoOON} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3-ий электролит) покрытие не приобрело черный цвет (темно-синий цвет у покрытия). Только в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, с увеличением концентрации $\text{CoOON} \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 1,5 г/л (4-ый электролит), было получено матовое черное покрытие (рис. 18)

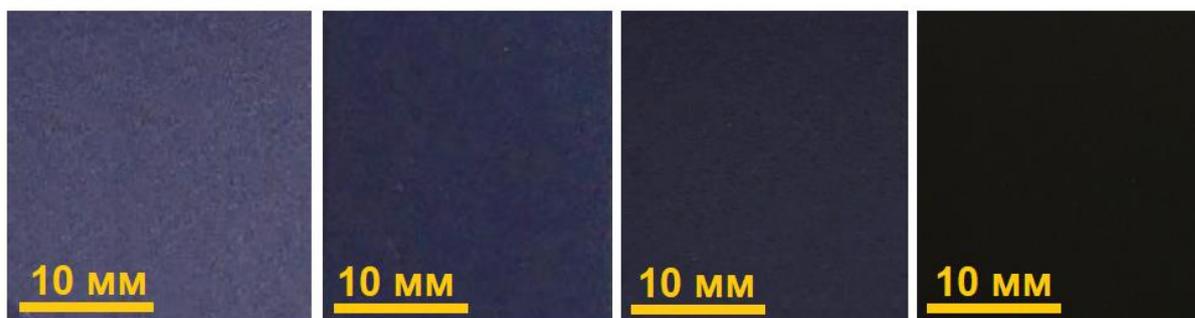


Рисунок 18 – Фотографии образцов из алюминиевого сплава Д16Т с покрытиями, средние толщины которых приблизительно 48 мкм, полученными в 1-ом; 2-ом; 3-ем; 4-ом электролитах соответственно

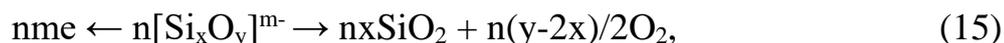
4.2 Толщина покрытий и их цвет после ПЭО сплава Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л Na₂O·2,9 SiO₂·18 H₂O, до и после введения в него 1,5 г/л CoOOH·H₂O

Полученные толщины ПЭ покрытий на различных участках поверхности образцов из сплава Д16Т значительно отличаются как при проведении процессов ПЭО в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л Na₂O·2,9SiO₂·18H₂O без введения в него CoOOH·H₂O, так и с введением в него этого соединения (1,5 г/л). При этом, чем больше длительность проведения процессов ПЭО, тем больше это отличие. Так при длительностях проведения процессов ПЭО в течение 25; 65; 105 мин максимальные толщины покрытий не превышают 19,5; 51,6; 87,6 мкм, а минимальные – 14,5; 42,0; 72,7 мкм (средние – приблизительно 17; 48; 82 мкм) соответственно.

В дальнейшем в работе будут приводиться только средние толщины ПЭ покрытий, а так как они все равно незначительно отличаются после их получения на разных образцах, то будем писать перед их численными значениями – приблизительно.

После проведения процессов ПЭО сплава Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л Na₂O·2,9SiO₂·18H₂O, цвет покрытий с увеличением толщины изменяется от светлого (приблизительно 17 мкм) до темного (приблизительно 48 мкм) серо-коричневого, а затем (приблизительно 82 мкм)

становится неявно бело-коричневым (рис. 19). Такое изменение цвета покрытий в значительной степени зависит от основного легирующего компонента (Cu) в сплаве Д16Т [21, 121, 122] и от механизмов их формирования. Первоначально рост покрытий происходит в основном вследствие окисления металлической основы, а с увеличением длительности протекания процесса ПЭО возрастает доля формирования покрытия по электролизу:



и плазменно-термохимическому механизму с преобразованием полианионов $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ [31], находящихся на участках электролита, близко расположенных к плазменным микроразрядам, до SiO_2 [10, 94].



Рисунок 19 – Внешний вид покрытий, полученных методом ПЭО в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, средняя толщина которых приблизительно: а) – 17; б) – 48; в) – 82 мкм

Введение в этот электролит 1,5 г/л $\text{CoOON} \cdot \text{H}_2\text{O}$ позволяет получать на сплаве Д16Т черные ПЭ покрытия и независимо от их толщины покрытия практически одинаковы по светлости. Однако оттенки покрытий зависят от их толщины. С увеличением толщины покрытий (от приблизительно 17 мкм до приблизительно 82 мкм) более явно проявляется синий оттенок (рис. 20, табл. 6).

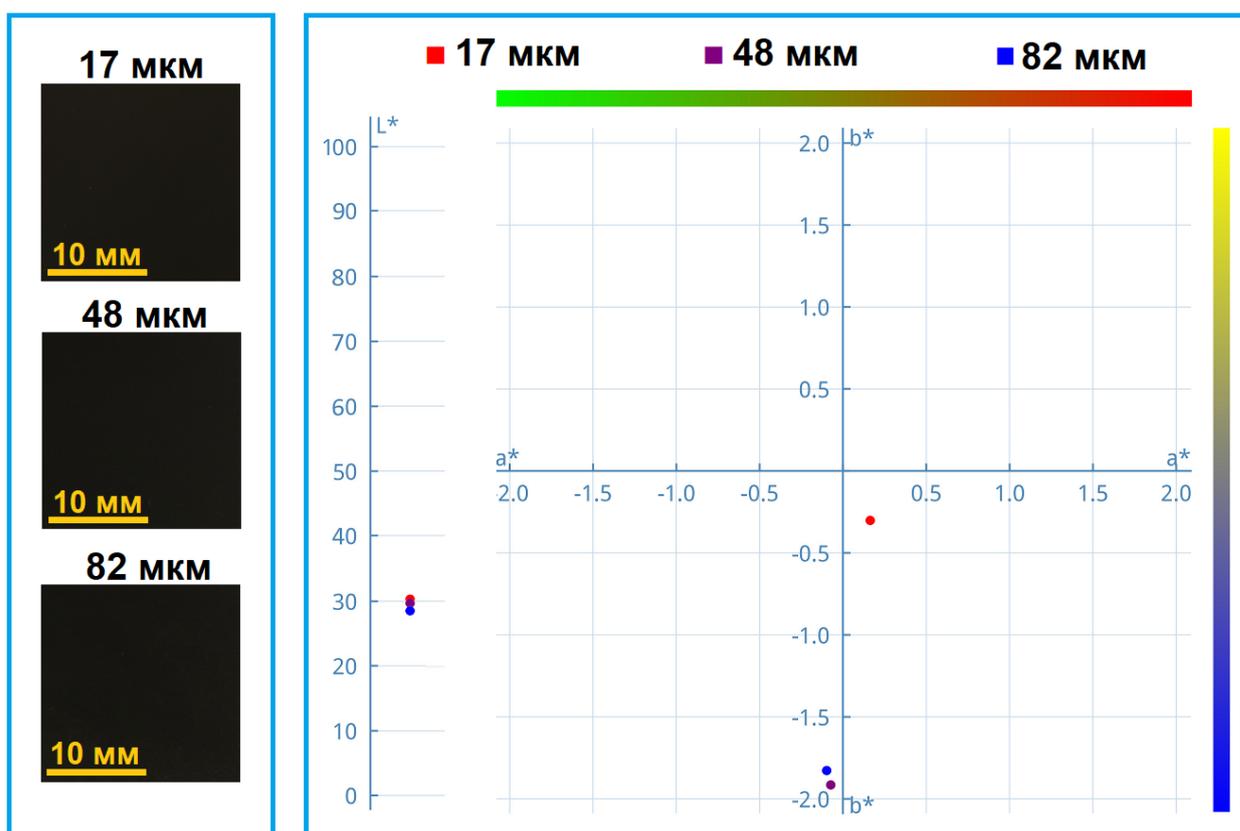


Рисунок 20 – Внешний вид и точки на диаграмме цветности, соответствующие светлости и оттенкам черных покрытий различной толщины, полученных способами ПЭО в щелочно-силикатном электролите с добавлением в него 1,5 г/л $\text{CoOON}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Таблица 6 – Спектрометрические данные, полученные для разных толщин визуально черных покрытий на сплаве Д16Т

Толщина (мкм)	Спектрометрические показатели		
	L*	a*	b*
17	30,33	0,16	-0,30
48	29,60	-0,07	-1,92
82	28,43	-0,10	-1,83

Следует отметить, что после ПЭО сплава Д16 в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 10 г/л ТЖС, 1 г/л $\text{CoOON}\cdot\text{H}_2\text{O}$, в [85, 86] были получены синие покрытия с различными оттенками, толщина которых была 10-65 мкм. Авторы [85, 86] считают, что синий цвет может придавать соединение CoSiO_3 . Это

соединение является, по их мнению, аморфным, т. к. не обнаружено рентгенофазовым анализом [85, 86].

Увеличенное содержание ТЖС (10 г/л) и меньшая концентрация $\text{CoOON} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 г/л) в щелочном водном растворе по сравнению с использованным в данной работе электролитом не позволили автором [85, 86] получить черный цвет без использования оксида ванадия (V).

Последнее подтверждается тем, что синий оттенок у черных покрытий проявляется, когда с увеличением их толщины уменьшается перекрытие большей части металлической поверхности парогазовой фазой вследствие существенного уменьшения поверхностной плотности анодных микрозарядов [10, 94]. При этом увеличивается скорость протекания электролиза больших по размерам полианионов и увеличение осаждения на рабочий электрод SiO_2 после их плазменно-термохимического преобразования.

Глава 5 Структура и состав ПЭ покрытий, сформированных на сплаве Д16Т

5.1 Структура ПЭ покрытий, сформированных на сплаве Д16Т и морфология их поверхности

Покрытия, сформированные на сплаве Д16Т являются двухслойными (рис. 21). Из микрофотографий, приведенных на рис. 21, отчетливо видно, что в сформированных покрытиях толщиной приблизительно 17; 48 мкм имеются крупные пустоты (размеры некоторых пустот достигают 36×15 мкм), которые являются, как бы инертными метками, указывающими на то, что с увеличением длительности протекания процесса ПЭО под их внешними слоями интенсивно происходит рост внутреннего слоя покрытия. Однако с увеличением длительности протекания процесса ПЭО происходит закрытие большей части этих пустот или уменьшение их размеров (рис. 21).

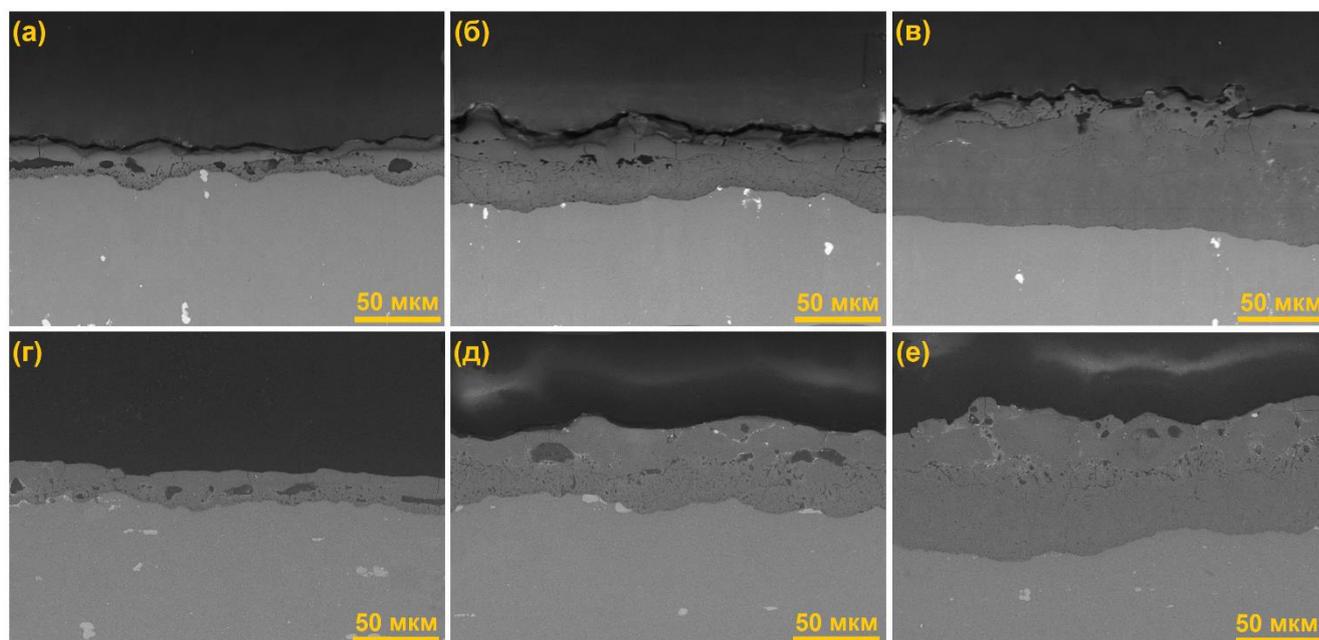


Рисунок 21 – Микрофотографии поперечных шлифов покрытий различной толщины, приблизительно: 17 (а, г), 48 (б, д), 82 мкм (в, е), полученных способами ПЭО в щелочно-силикатном электролите до (а, б, в) и после введения в него 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (г, д, е)

При этом ответственными за образование этих пустот в покрытиях нельзя считать увеличения мощности, выделяемой в анодных микроразрядах с возрастанием длительности проведения процесса ПЭО. Увеличение мощности в микроразрядах и уменьшение их поверхностной плотности приводит только к наличию более крупных кратерообразных нарушений и трещин в поверхностных слоях покрытий (рис. 22) и увеличению их шероховатости от 1,7; 1,55 до 5,3; 4,2 мкм при возрастании толщины покрытий приблизительно от 17 до 82 мкм после ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите без и с добавкой $\text{CoOON}\cdot\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

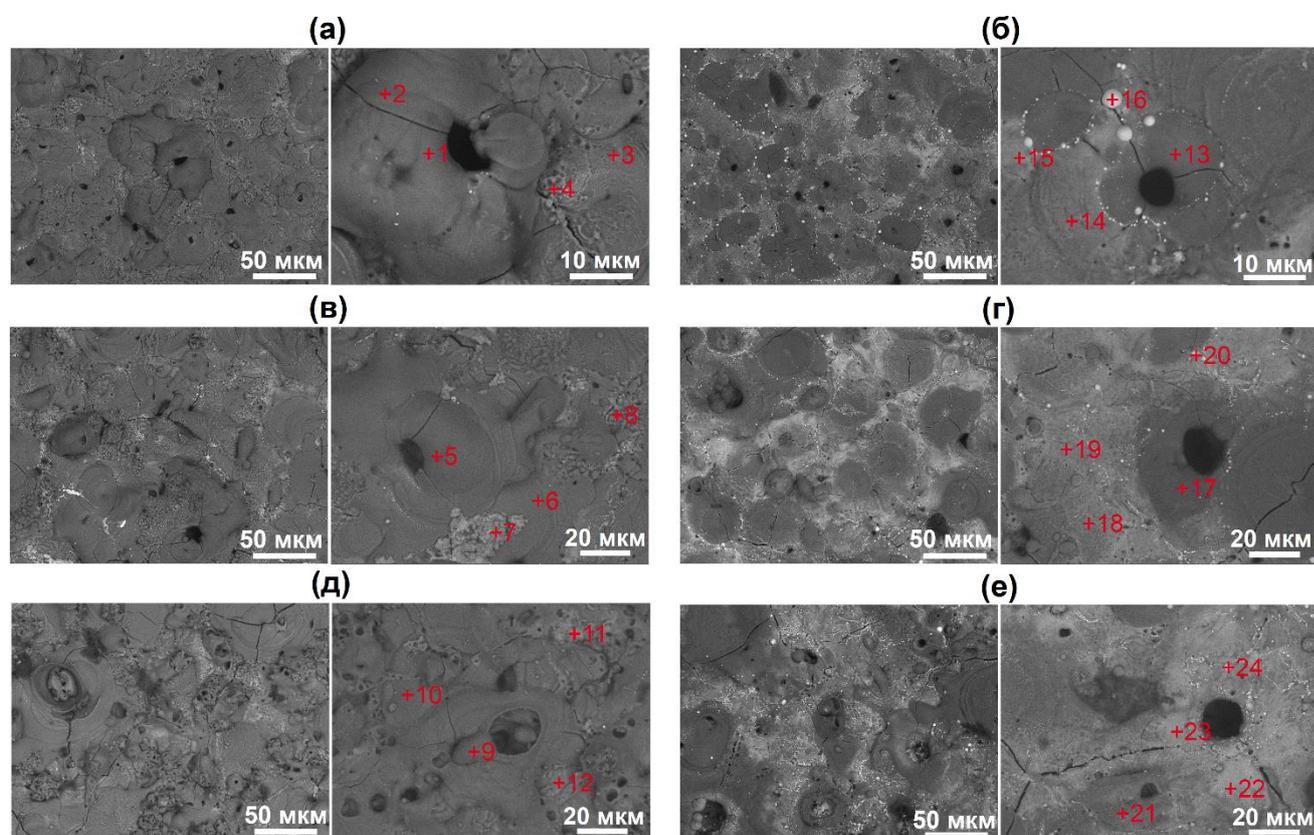


Рисунок 22 – Морфологии поверхностей покрытий со средними толщинами приблизительно: 17 (а, б), 48 (в, г), 82 (д, е) мкм, полученных после ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите без (а, в, д) и с добавлением в него 1,5 г/л $\text{CoOON}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (б, г, е)

5.2 Фазовый и элементный состав ПЭ покрытий, в том числе черных, полученных после ПЭО сплава Д16Т

Основой покрытий, в том числе черных, является γ - Al_2O_3 (рис. 23). Однако в них содержится и высокотемпературная модификация оксида алюминия (α - Al_2O_3). Соединения, содержащие Со, в черных покрытиях рентгенофазовым анализом не выявляются (рис. 23). Вероятно, вследствие их низкого содержания не удастся при помощи рентгенофазового анализа обнаружить эти соединения.

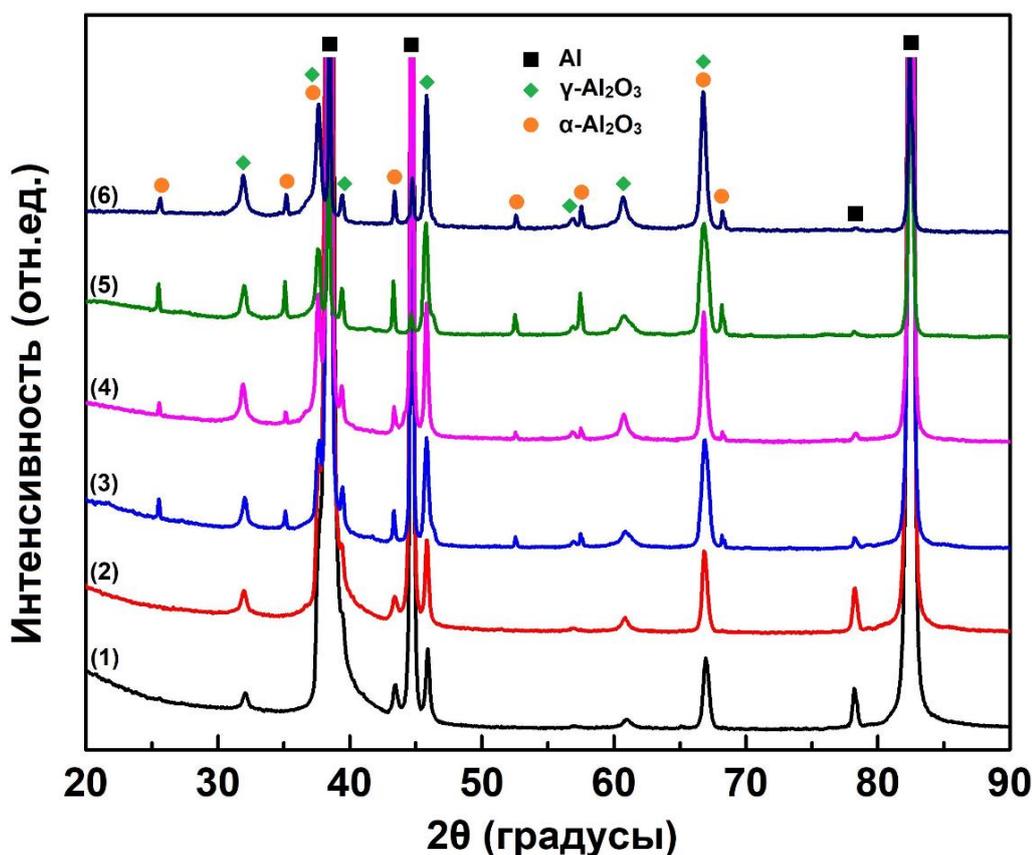


Рисунок 23 – Дифрактограммы покрытий, полученных ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите до (1,3,5) и после добавления в него 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,4,6); средняя толщина покрытий приблизительно: 1,2) – 17; 3,4) – 48; 5,6) – 82 мкм

Использование более чувствительного синхротронного излучения позволило обнаружить одиночные пики Co_2SiO_4 и Co_3O_4 в черных ПЭ покрытиях (рис. 24).

Возможно, другие пики этих соединений перекрываются пиками Al_2O_3 , имеющих большую интенсивность.

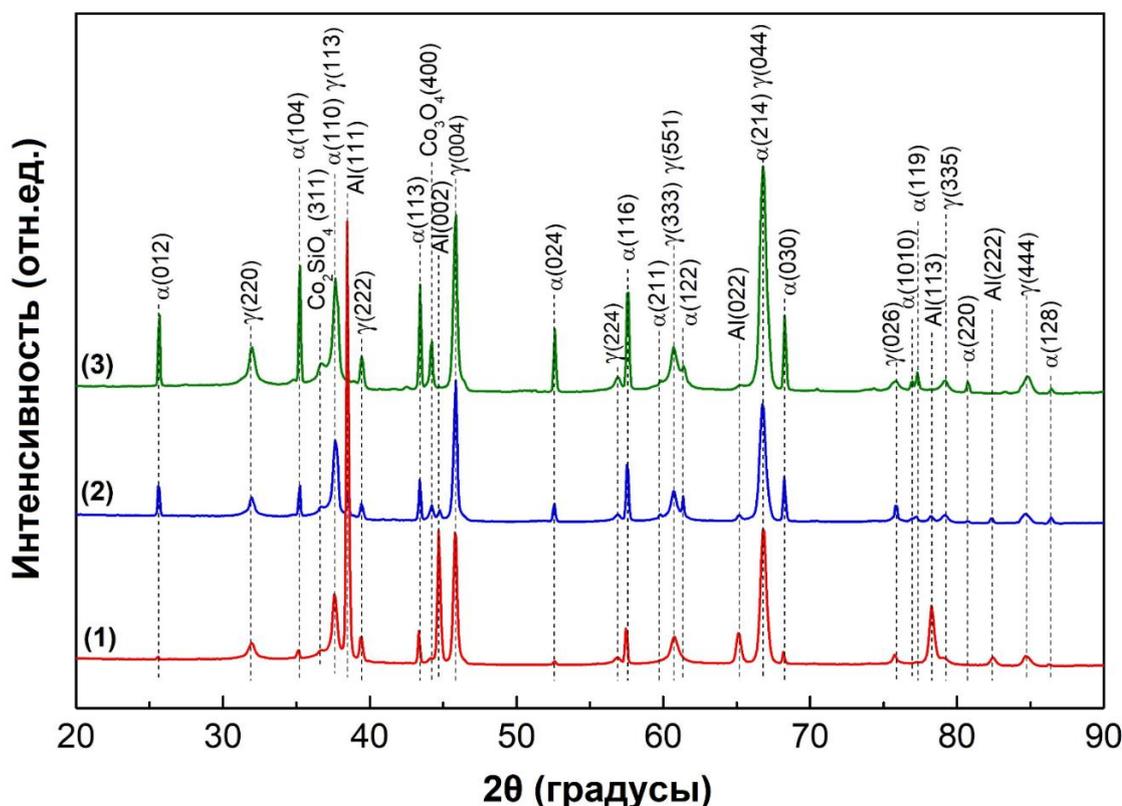


Рисунок 24 – Дифрактограммы черных ПЭ покрытий, полученные с помощью высокэнергетического синхротронного излучения; средние толщины покрытий приблизительно: 1) 17 мкм; 2) 48 мкм; 3) 82 мкм

Чтобы дополнительно идентифицировать химические соединения, содержащие Co и Co-Si, был проведен рентгенофотоэлектронный анализ (РФЭС) с поверхности черного ПЭ покрытия, средняя толщина которого приблизительно 82 мкм (рис. 25). Из данного анализа следует, что в покрытии, согласно энергиям связи, могут находиться оксид Co_3O_4 – 779,8 эВ (Co 2p 3/2), 794,76 эВ (Co 2p 1/2), оксид CoO - 780,7эВ (Co 2p 3/2, 795,7 эВ (Co 2p 1/2) [123]), оксигидроксид кобальта (CoOOH) вместе с гидроксидом кобальта (II) ($\text{Co}(\text{OH})_2$) - 782,9/786,4 эВ (Co 2p 3/2) и 797,9 / 801,42 эВ (Co 2p 1/2) [124, 125] и, наконец, ортосиликат кобальта (Co_2SiO_4 , соответствующие энергии связи обнаружены при 782,9 (Co 2p 3/2) и 797,9 эВ (Co 2p 1/2) [125]). Однако эти сигналы перекрываются с таковыми для CoOOH и $\text{Co}(\text{OH})_2$. В Co_2SiO_4 соответствующая энергия связи Si составляет 102,1 эВ (Si 2p

3/2) и 102,7 эВ (Si 2p 1/2), а остальные установленные энергии (103,9 (Si 2p 3/2) и 104,5 эВ (Si 2p 1/2)) могут быть обусловлены нахождением в покрытии SiO₂ [125].

Полученные результаты согласуются с установленными измерениями цветового оттенка (рис. 20). Синий ортосиликат кобальта [126], вероятно, ответственный за синий оттенок черных ПЭ покрытий со средними толщинами приблизительно 47 и 82 мкм (рис. 20).

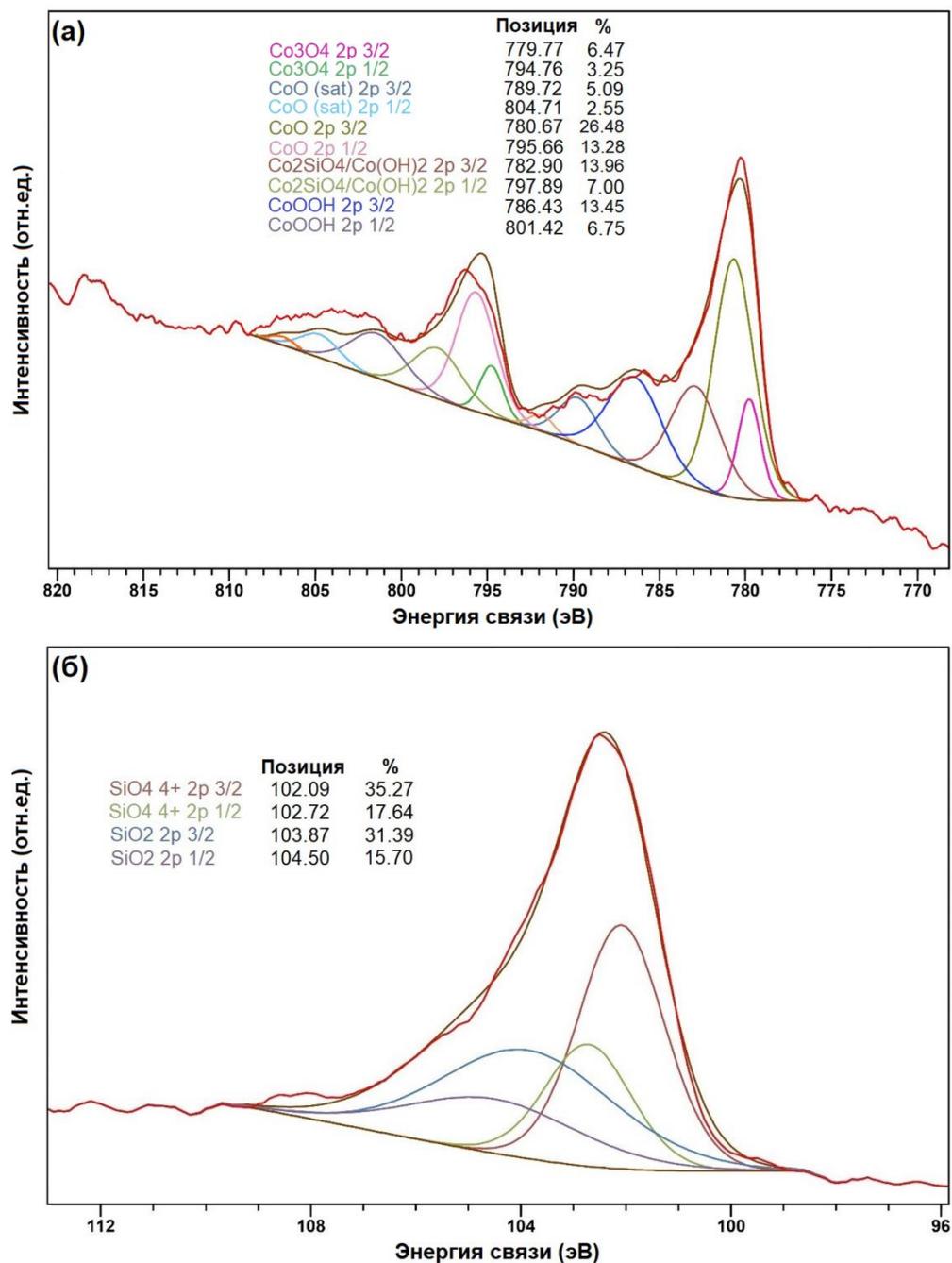


Рисунок 25 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры черного покрытия со средней толщиной приблизительно 82 мкм: а) Co 2p спектр; б) Si 2p спектр

Данные микрорентгеноспектрального анализа (рис. 26, табл. 7) однозначно подтверждают наличие соединений, содержащих кобальт, в черных ПЭ покрытиях, сформированных на сплаве Д16Т.

Следует отметить, что на наличие в покрытиях небольшого количества соединения, содержащего Cu, значительно влияющего на изменения цвета покрытий (рис. 19), полученных ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите, также указывают только данные микрорентгеноспектрального анализа (рис. 26, табл. 7).

Данные микрорентгеноспектрального анализа также подтвердили, что основой ПЭ покрытий, полученных в щелочно-силикатных водных растворах без и с введением в него $\text{CoOON}\cdot\text{H}_2\text{O}$, является оксид алюминия (рис. 26, табл. 7).

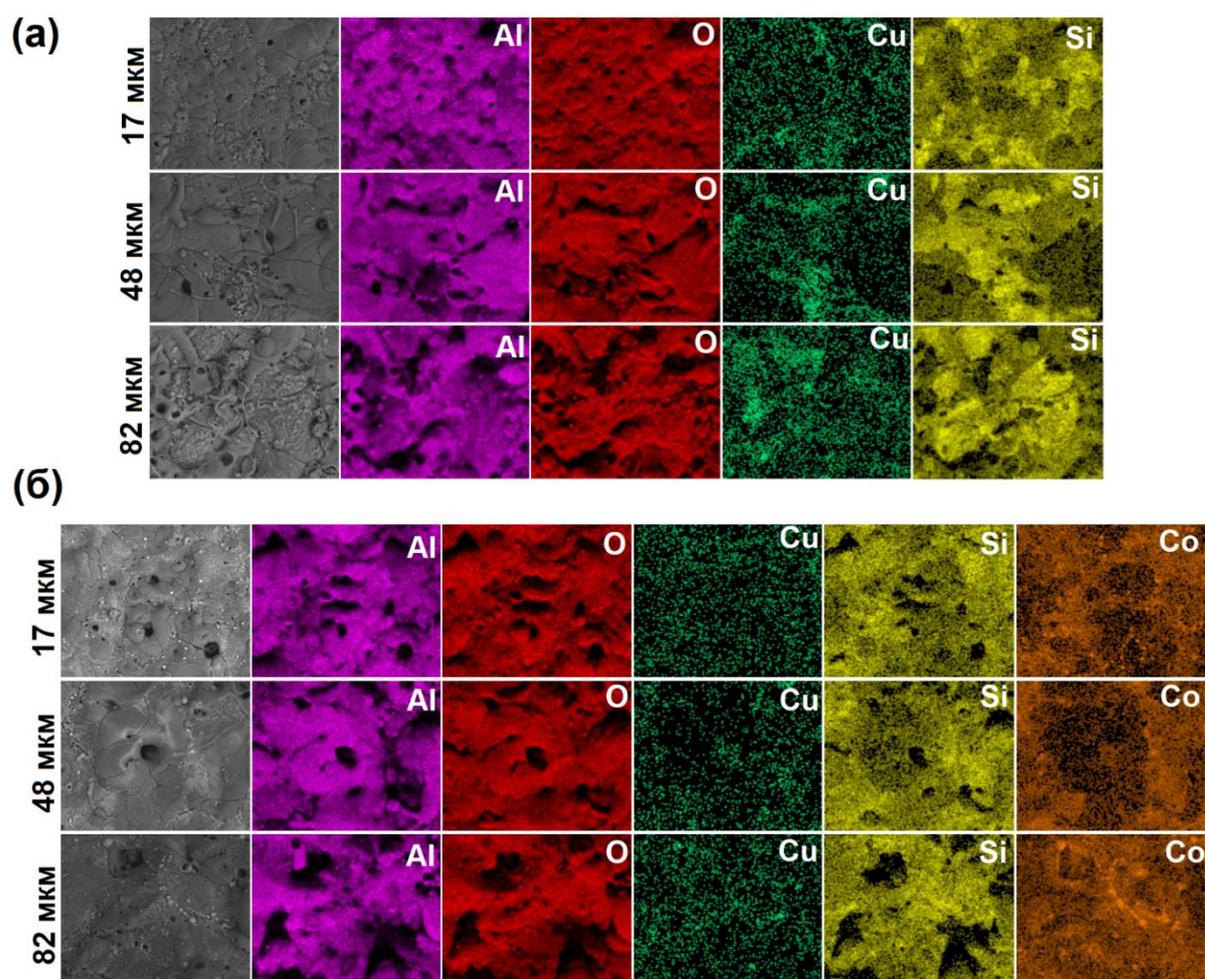


Рисунок 26 – Карты распределения элементов по поверхности ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т в щелочно-силикатном электролите до (а) и после (б) добавления в него 1,5 г/л $\text{CoOON}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Таблица 7 – Результаты микроспектрального анализа (ат. %) поверхностей ПЭ покрытий в точках, указанных на рисунке 22

Толщина (мкм)	Точка	Al	O	Cu	Si	Co
Без добавления $\text{CoOON}\cdot\text{H}_2\text{O}$						
17	1	36,9	59,7	0,3	3,1	-
	2	44,0	51,0	0,4	4,6	-
	3	31,1	58,8	1,6	8,5	-
	4	43,1	49,9	0,7	6,3	-
48	5	34,9	59,9	0,7	4,5	-
	6	33,8	58,9	0,9	6,4	-
	7	27,7	60,4	2,5	9,4	-
	8	31,9	56,4	2,3	9,4	-
82	9	37,7	56,8	0,8	4,7	-
	10	34,5	58,4	0,6	6,5	-
	11	30,5	56,0	3,5	10,0	-
	12	25,6	62,7	1,9	9,8	-
С добавлением $\text{CoOON}\cdot\text{H}_2\text{O}$						
17	13	34,4	58,4	0,3	3,5	3,4
	14	32,6	56,6	0,3	5,3	5,2
	15	29,2	57,9	0,7	6,6	5,6
	16	36,7	54,7	0,4	3,9	4,3
48	17	35,0	54,3	0,4	5,1	5,2
	18	26,6	58,2	0,7	7,7	6,8
	19	28,4	56,9	0,8	7,3	6,6
	20	27,7	57,6	0,5	7,9	6,3
82	21	28,0	59,9	0,4	5,9	5,8
	22	20,2	59,3	0,5	8,7	11,3
	23	18,8	60,1	0,6	9,6	10,9
	24	24,2	57,4	0,5	8,6	9,3

Наличие соединений, содержащих Si или Co и Si при средних толщинах покрытий приблизительно 17; 48 мкм, полученных при ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите до и после введения в него $\text{CoOON}\cdot\text{H}_2\text{O}$, больше в местах покрытий, контактирующих с пустотами (рис. 27). При средней толщине ПЭ покрытия приблизительно 82 мкм соединения, содержащие Si или Co и Si хаотично распределены во внешнем его слое (рис. 27). На большую вероятность нахождения соединения, содержащего Co и Si, в черных покрытиях указывает нахождение этих элементов практически в одних и тех же местах (рис. 27).

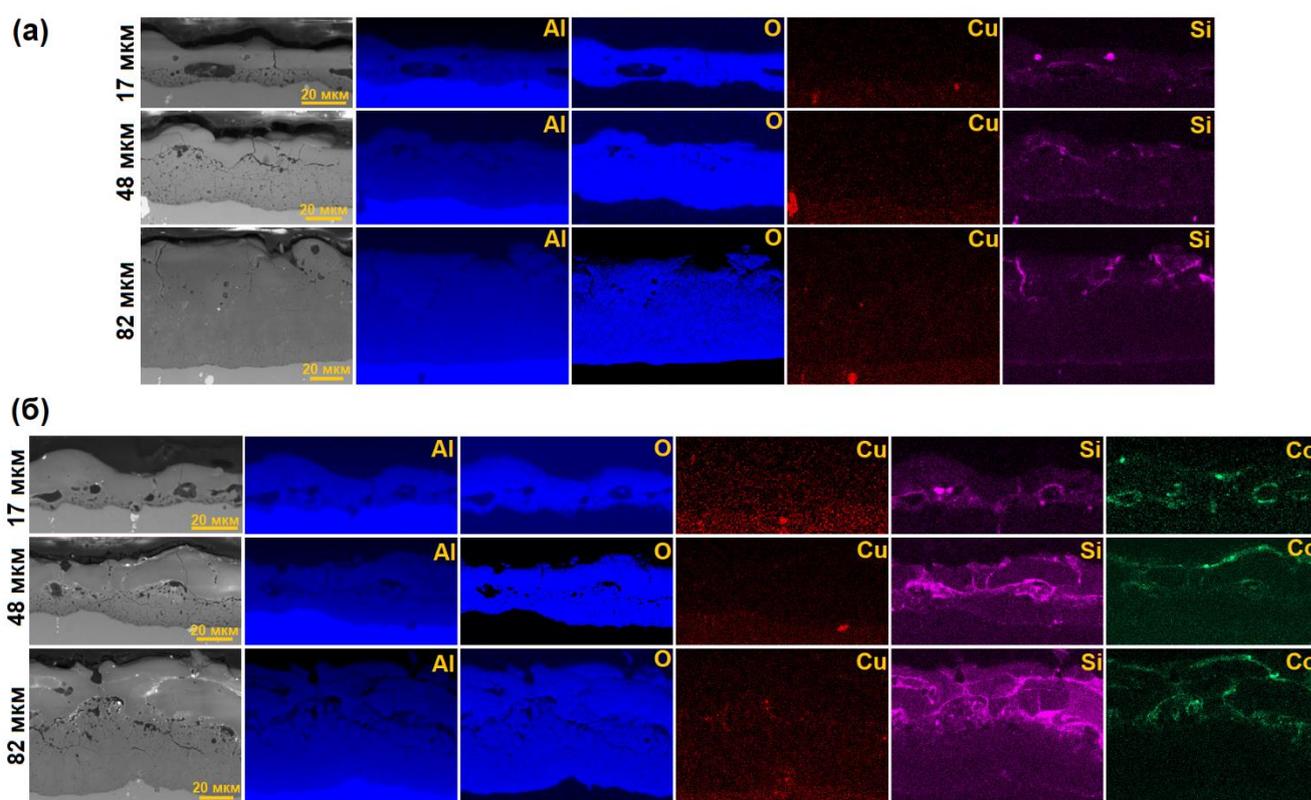


Рисунок 27 – Карты распределения элементов в покрытиях различной толщины, полученных после ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите до (а) и после (б) введения в него 1,5 г/л $\text{CoOON}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Возможно, что черный цвет покрытиям придают: 1) оксиды Co_3O_4 и CoO , которые имеют серо-черный и темно-зеленый (почти черный) цвета соответственно [127]; 2) сочетания оксидов кобальта и других, в том числе двойных оксидов, содержащих кобальт.

Глава 6 Модельные представления о формировании двухслойных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т

Неоднократно было установлено [10, 12, 95, 128], что перед протеканием процессов ПЭО в щелочно-силикатных электролитах, концентрация ТЖС в которых не более 20 г/л, происходит анодирование сплава с образованием пористой пленки (рис. 28а).

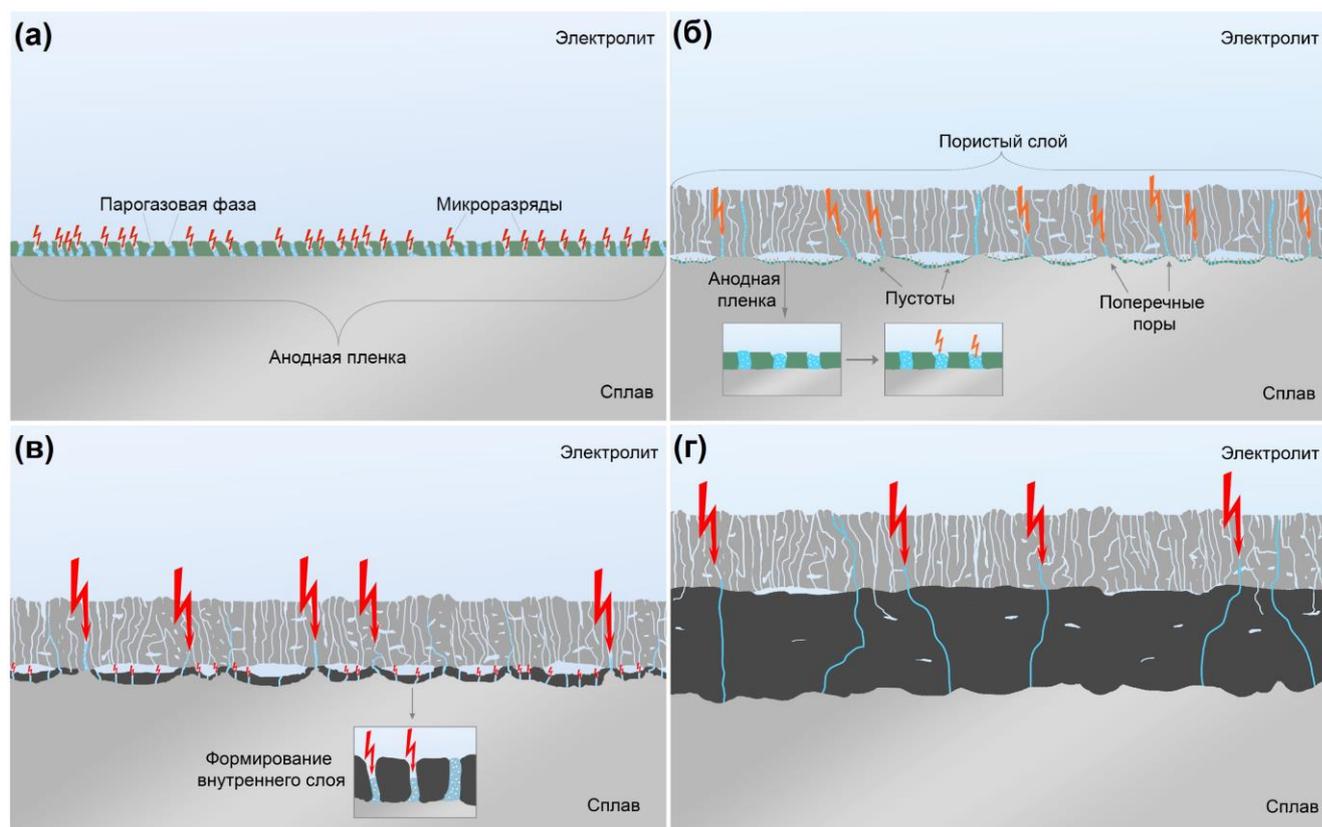


Рисунок 28 – Схема стадийного образования двухслойного покрытия при ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите и реализация микроразрядов: а) в порах анодной пленки; б) в сквозных поперечных порах внешнего слоя покрытия и в порах анодной пленки, сформированной на дне продольных пустот; в) в сквозных поперечных порах внешнего слоя покрытия и в поперечных порах формирующегося внутреннего слоя; г) в сквозных поперечных порах покрытия.

Плотность тока, проходящего через металлические донья сквозных пор, превосходит заданную плотность тока, рассчитанную с учетом всей площади образца, как правило, более чем на порядок [94]. В порах происходит выделение анодного кислорода и пара – формируется диэлектрический слой, перекрывающий

поверхность алюминиевого сплава при анодной поляризации рабочего электрода. Последнее приводит к значительному и быстрому подъему анодного напряжения до значений напряжения микропробоев парогазовой фазы, перекрывающей многочисленные поперечные сквозные поры [10, 26, 94, 95].

Реализуются процессы: окисление металлической основы (основной механизм роста покрытий), электролиз, электрофорез, плазменно-термохимическая обработка участков электролита и покрытий, расположенных вблизи и над плазменными микрозарядами. На протекание процессов электролиза, электрофореза и плазменно-термохимической обработки участков электролита при ПЭО алюминиевого сплава по реакциям (15-18):



указывает наличие соединений, содержащих Si, Si и Co (рис. 25, 26, 27, табл. 7).

Под первоначальным слоем ПЭ покрытий в их локальных местах и сплава, расположенных вблизи горения микрозарядов, происходит их травление; т.е. образование пустот на границе сплав – покрытие. Интенсивность травления является функцией рН электролита, находящегося в сквозных порах покрытия. Вследствие катодной поляризации рабочего электрода при проведении процессов ПЭО с использованием переменного тока рН электролита в пустотах и на металлическом дне сквозных пор намного больше, чем у электролита, находящегося в объеме рабочей ванны. В этих местах происходит насыщение электролита анионами тетрагидроксиалюмината ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$).

На металлическом дне пустот в анодный полупериод формируется пористая анодная пленка, как и на начальной стадии процесса ПЭО; т.е. в пустотах, образованных вследствие травления сплава, начинает протекать процесс анодирования. В порах анодной пленки по описанному выше механизму также, как

и в поперечных порах покрытия, формируется парогазовая фаза с последующей реализацией многочисленных микропробоев, т.е. реализуются анодные микроразряды под внешним слоем покрытия (рис. 28б). Последнее подтверждается тем, что визуально наблюдаются крупные яркие и мелкие тусклые микроразряды в анодный «полупериод» протекания переменного тока. Начинают формироваться внутренние слои покрытия в основном вследствие окисления металлической основы (рис. 28в).

Авторы [129] на СЭМ- и ПЭМ-микрофотографиях, полученных при высоком разрешении, первыми обнаружили вблизи границы раздела алюминиевый сплав – ПЭ покрытия пустоты, заполненные газом. Эти пустоты имели сферические, дискообразные и менее правильные формы, а их размеры составляли от нескольких десятков нанометров до 1 мкм. Нано – микроразряды постоянно реализуются в этих порах под действием сильного электрического поля [129]. Именно, эти микроразряды, как считают авторы [129], приводят к интенсификации образования внутренних слоев под внешними слоями покрытий.

Первоначально образующиеся мелкие полусферические линзы и глобулярные образования могут соединяться с порахми анодной пленки. Образуются более крупные пустоты (рис. 21а, г) как следствие срастания мелких одиночных пор.

При дальнейшем протекании процессов ПЭО микроразряды, реализующиеся под внешним слоем покрытия, приводят к окислению металлической основы и частичному выносу расплава оксида алюминия не на покрытие, а на поверхность его внутреннего слоя (рис. 28в).

Вследствие большой насыщенности электролита анионами тетрагидроксоалюмината образующаяся часть расплава застывает и в порах, и на их дне, что приводит к заполнению мест травления сплава; не происходит вновь образование продольных пустот на границе сплав – покрытие.

Авторы [122, 130] считают, что увеличение рН вследствие реализации реакций в катодный «полупериод» протекания переменного тока формируется рентгеноаморфные оксидно-гидроксидные образования из бемитных, байеритных

или гидраргилитных звеньев, которые служат «затравкой» $\gamma \rightarrow \alpha$ фазового перехода. Термическое разложение окидно-гидроксидных соединений алюминия сопровождается образованием мелкокристаллического рентгеноаморфного вещества.

Вероятно, образование таких соединений в порах покрытий, как и осаждения в них небольшого количества SiO_2 , и заставило авторов [29, 30, 94, 131] ввести понятия «эффективные» и «неэффективные» поры. В первых поперечных порах покрытия («эффективных») после образования парогазовой фазы в них и ее пробоев выделяющейся энергии достаточно для протекания процессов окисления металлической основы. В «неэффективных» порах, заполненных рыхлыми образованиями из оксидных и гидроксидных соединений, происходит микропробой газowych пузырей [29, 30, 94, 131]. Выделяющейся энергии при таких микропробоях недостаточно, чтобы реализовался процесс окисления металлической основы. Происходят непроизводительные затраты электроэнергии. Не происходит образование парогазовой фазы, перекрывающей «неэффективные» поры.

При проведении процессов ПЭО в анодном режиме (заданные постоянный, прямой или выпрямленный ток) вследствие большой величины тока в оставшихся «эффективных» порах происходит при значительно меньших толщинах (рис. 29) их переход в дуговой режим (появление кратерообразных микродефектов в покрытиях) [29, 30, 94, 106].

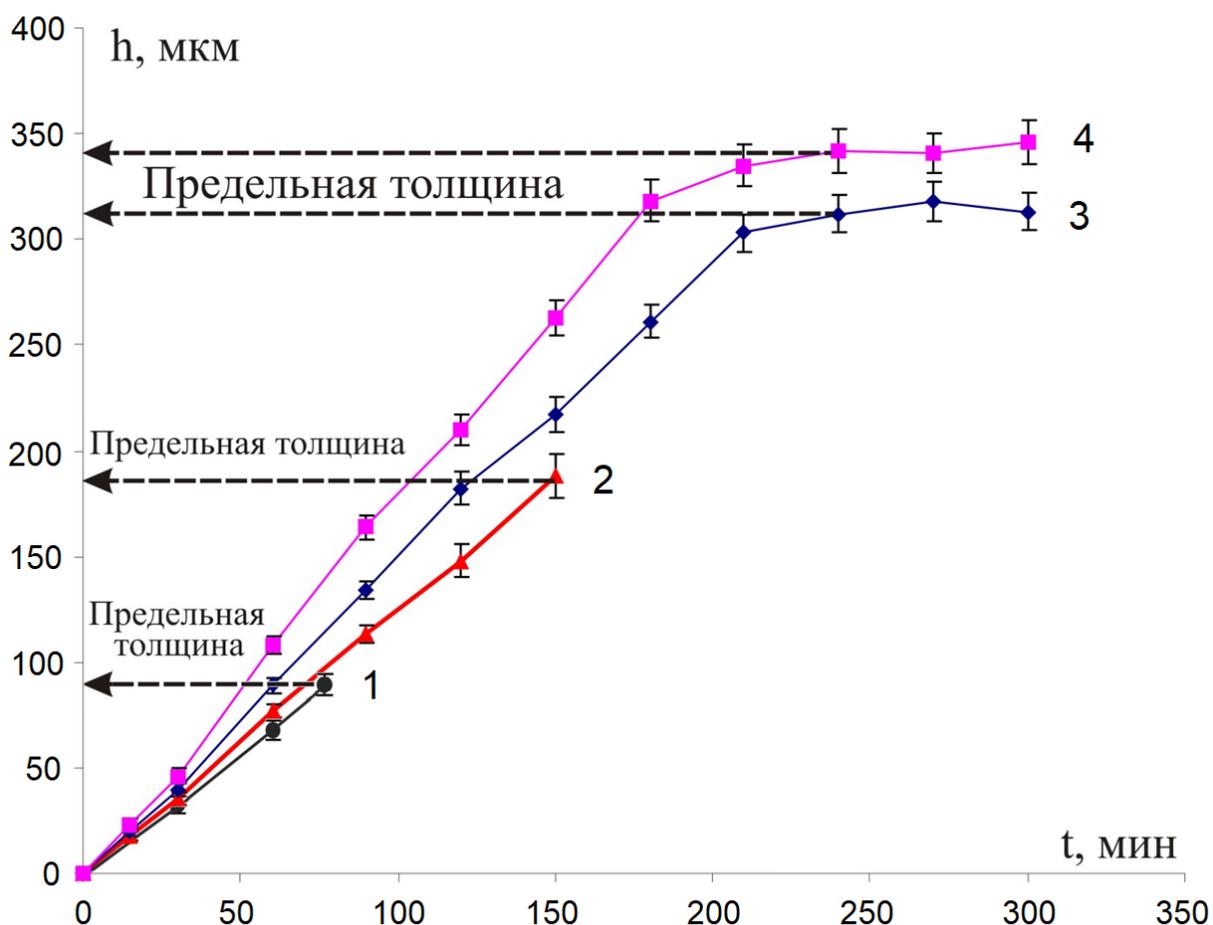


Рисунок 29 – Влияния плотности катодной составляющей (i_k) переменного тока на предельную толщину и кинетику роста плазменно-электролитических покрытий на алюминиевом сплаве Д16 в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH; 7 г/л ТЖС, при плотности анодного (i_a) тока 10 А/дм^2 : $i_k/i_a = 0$ (1); $i_k/i_a = 1$ (2); $i_k/i_a = 1,1$ (3); $i_k/i_a = 1,2$ (4)

При проведении процессов ПЭО в анодно-катодном режиме не происходит образование «неэффективных» пор вследствие значительного возрастания в них pH при катодной поляризации рабочего электрода – образуются в основном ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Процессы ПЭО, проводимые с применением переменного тока при отношениях катодной составляющей переменного тока к анодной равной или больше 1, авторы [39] называют «мягким» искрением. «Мягкое» искрение способствует формированию более плотных покрытий и характеризуется уменьшением анодного напряжения и акустической эмиссии [39].

При наличии катодной составляющей переменного тока больше поверхностная плотность плазменных анодных микроразрядов на рабочем

электроде, но меньше энергия, выделяемая в каждом микрозаряде, чем при проведении процессов ПЭО в анодном режиме. По этой причине при проведении процессов ПЭО в «мягком» режиме значительно увеличиваются предельные толщины покрытий. При этом больше скорость роста толщины покрытия, чем в анодном режиме, меньше утечка тока через «неэффективные» поры.

Вследствие большой насыщенности электролита анионами тетрагидроксоалюмината при проведении процессов в анодно-катодном режиме при заданном отношении $i_k/i_a = 0,9 - 1,2$ образующаяся часть расплава застывает и в порах, и на их дне, что приводит к заполнению мест травления сплава; не происходит вновь образование продольных пустот на границе сплав – покрытие. При таких заданных отношениях i_k/i_a , согласно экспериментальным данным, опубликованным в [14], покрытия имеют максимальную микротвердость и минимальную пористость.

При отношении катодной составляющей переменного тока к анодной больше 1,2 и при толщинах покрытий близких к предельной толщине, происходит интенсивное травление алюминиевого сплава вследствие значительного увеличения pH в сквозных порах покрытия и температуры, что приводит к его вздутию в ряде мест и в конечном счете к отслаиванию покрытия от металлической основы.

Вместе с тем при функционировании анодных микрозарядов под внешними слоями покрытий долгое время не закрываются крупные пустоты (рис. 21). Они являются, как бы инертными метками, разделяющими образование внутреннего от внешнего слоя покрытий.

Над пустотами происходит нагрев оксидно-керамических слоев, что интенсифицирует процесс термохимической обработки электролита, находящегося в поперечных порах. Кроме того, электролиз полианионов и электрофорез $CoOON \cdot H_2O$ интенсифицируют заполнение участков поперечных пор, контактирующих с пустотами, соединениями, в которых содержится Si или Si и Co (рис. 27).

Наличие при средних толщинах покрытий, в частности 48 мкм, пустот (рис. 21б, д), вероятно, обусловлено двумя конкурирующими процессами: 1) растворением внутренней поверхности оксидного слоя покрытия, расположенного над пустотами; 2) образованием оксидов вследствие выноса расплава в них при функционировании микрозарядов под внешними слоями покрытий. Скорость роста оксидного слоя в пустотах, разделяющих внутренние и внешние слои покрытий, зависит от энергий, затрачиваемых на реализацию анодных плазменных микрозарядов, реализующихся в порах, пронизывающих всю толщину покрытий, и под внешними слоями покрытий (рис. 28в).

С увеличением длительности протекания процессов ПЭО в гальваностатическом режиме все большая энергия расходуется на реализацию микрозарядов под внешними слоями покрытий и, как следствие, увеличивается скорость заполнения пор оксидом алюминия. Действительно, с достижением средней толщины покрытия приблизительно 82 мкм практически полностью исчезают крупные пустоты, разделяющие внутренние и внешние слои покрытий (рис. 21в, е, 28г).

Кроме того, с увеличением толщины ПЭ покрытий уменьшается поверхностная плотность плазменных микрозарядов, но возрастает энергия, выделяемая в них, что приводит к функционированию мощных анодных микрозарядов, которые приводят не только к росту внешнего слоя покрытия, но и значительно увеличивают скорость формирования его внутреннего слоя.

Причиной последнего является расширение чередующихся расплавленных локальных участков внутреннего слоя покрытия в местах, где функционировали эти микрозаряды и прилегающих к ним. Происходит диффузия и, несомненно, конвективный перенос алюминия через расплавленные участки внутреннего слоя покрытий, их взаимодействие с окислителями с последующим заполнением пор первоначально расплавом, а при его остывании твердофазным оксидом алюминия. Заполнения пустот оксидом алюминия приводит к уплотнению внутренних слоев ПЭ покрытий.

Последнее, однозначно, подтверждается экспериментальными данными, приведенные в [10, 115]: на кинетической кривой изменения размера образцов из сплава Д16 имеется временной участок, на котором практически отсутствует это изменение, несмотря на то, что на этом участке происходит интенсивный рост толщины покрытия (рис. 30).

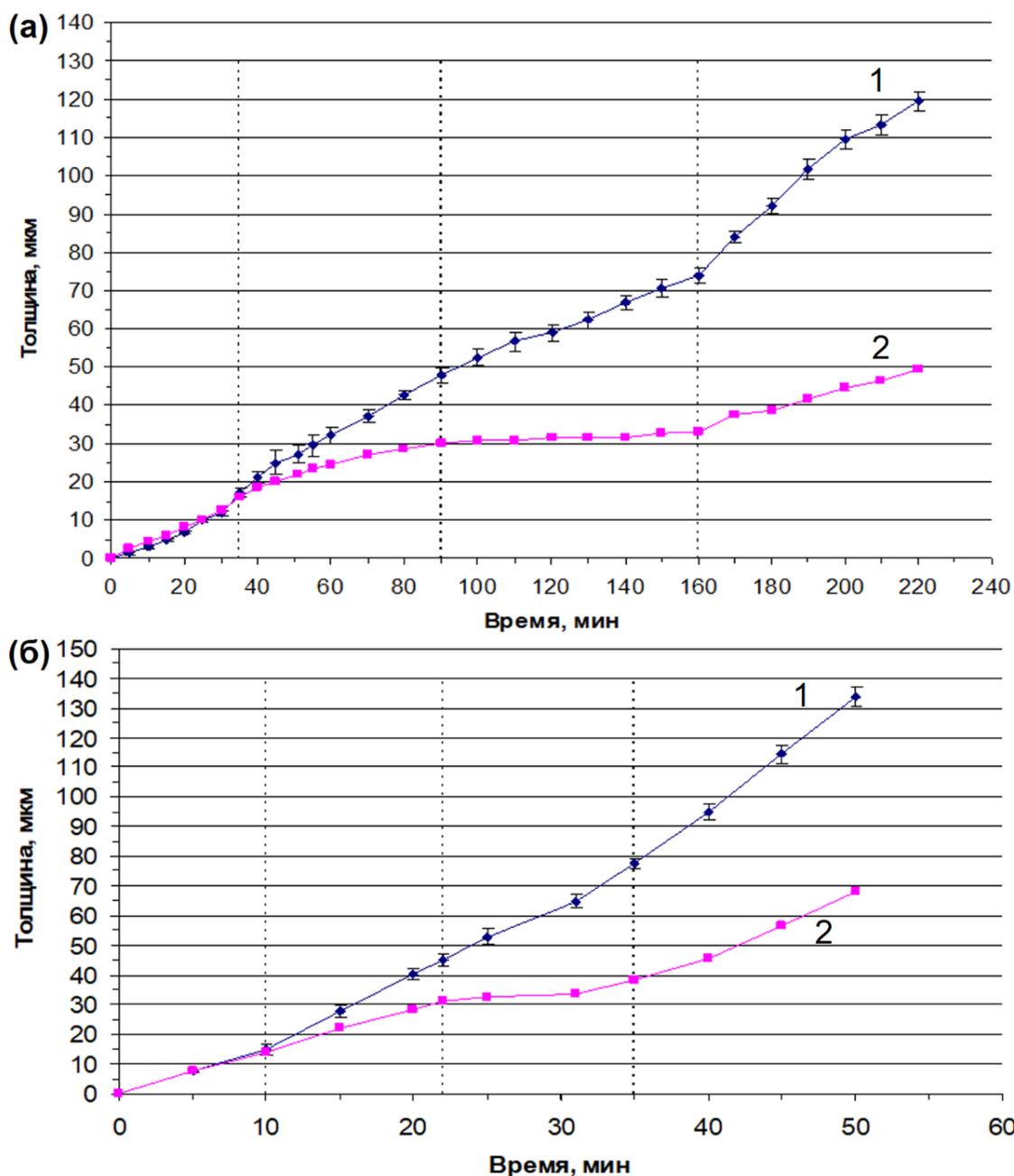


Рисунок 30 – Кинетики изменения толщин покрытия (1) и размера одной стороны плоскопараллельного образца (2) при ПЭО сплава Д16 в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС при заданных плотностях тока: а) 10; б) 40 А/дм²

Глава 7 Электрохимическое и коррозионное поведение сплава Д16Т в водных средах, содержащих хлор-ионы

7.1 Экспериментальные данные электрохимических исследований систем «сплав Д16Т – ПЭ покрытия» в 0,5 % водном растворе NaCl

Из поляризационных кривых (рис. 31а) следует, что чем больше толщина покрытий, сформированных ПЭ сплава Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, тем меньше плотность анодных и катодных токов, а, следовательно, тем выше их защитные свойства в 0,5 % водном растворе NaCl. Последнее обусловлено тем, что после окончания процессов ПЭ и промывки, сушки покрытий происходит пассивация металлического дна сквозных пор, приводящая к уменьшению проницаемости электролита через внутренний слой двухслойных покрытий. Вместе с тем в защитных свойствах ПЭ покрытий участвует и внешний слой.

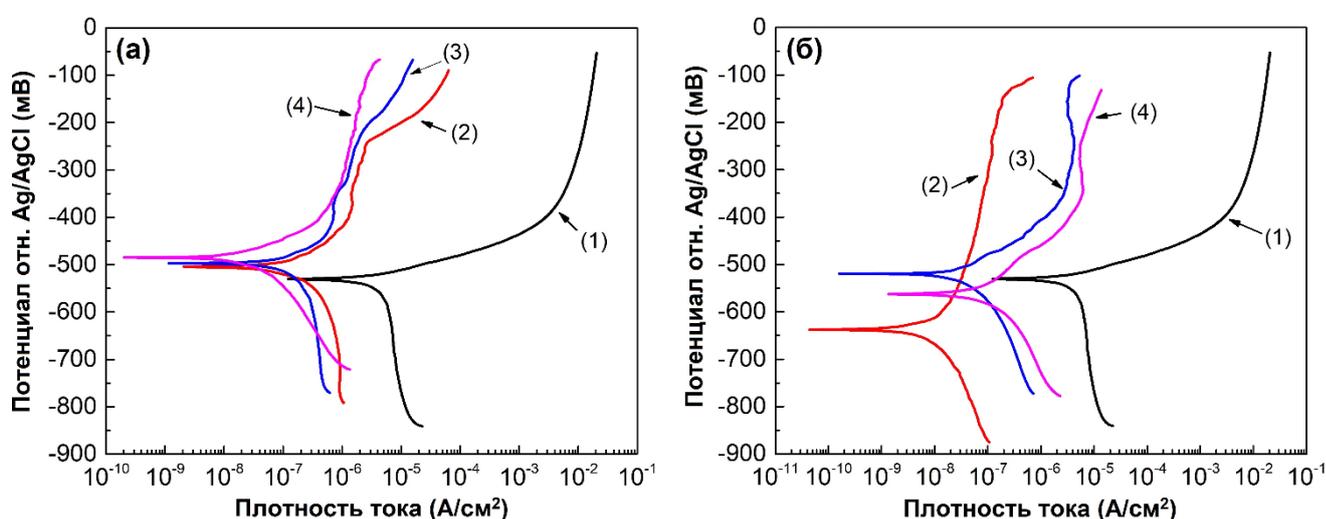


Рисунок 31 – Поляризационные кривые, полученных при нахождении образцов в 0,5 % водном растворе NaCl без (1) и с ПЭ покрытиями на сплаве Д16Т, полученными в щелочно-силикатном электролите (а) и после введения в него 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б); средние толщины покрытий приблизительно: 17 (2); 48 (3); 82 (4) мкм

Действительно, из спектров импеданса (рис. 32), которые были получены после различного времени погружения в электролит, следует, что процессы высокочастотной релаксации возникают из-за защитных диэлектрических свойств внешних слоев покрытий. Чем больше значения модуля импеданса на высоких частотах (10^4 - 10^5 Гц), тем выше защитные свойства внешних слоев покрытий.

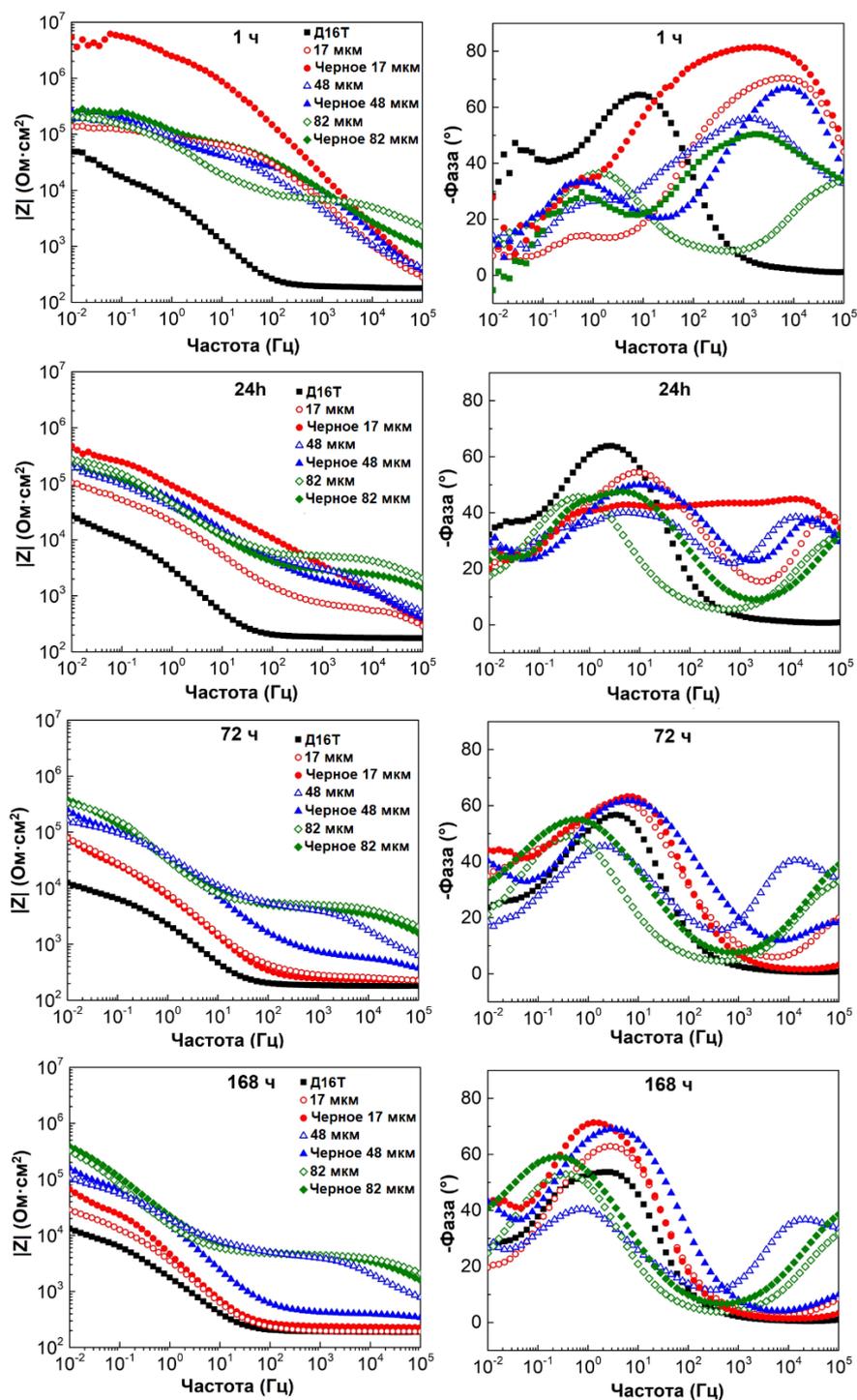


Рисунок 32 – Электрохимические импедансные спектры для образцов из сплава Д16Т без покрытия и с ПЭ покрытиями различной толщины при различных выдержках в 0,5 % растворе NaCl

Защитные свойства ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, увеличиваются с возрастанием их толщины при нахождении образцов в 0,5 % водном растворе NaCl (рис. 31, 32).

Временные константы при средних частотах (рис. 32) обусловлены, несомненно, внутренними слоями ПЭ покрытий. Их антикоррозионная способность увеличивается с образованием на дне металлических пор пассивного слоя.

Черные ПЭ покрытия значительно уменьшают анодные и катодные токи, очевидно, и коррозию сплава Д16Т, находящегося в водном растворе, содержащем хлор-ионы, так же, как и ПЭ покрытия, полученные в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, на этом сплаве (рис. 32). Однако образцы с черными ПЭ покрытиями, в отличие от таковых, полученных в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, имеют иную зависимость токов от их толщины: чем тоньше покрытие, тем меньше анодные и катодные токи (рис. 31б). Кроме того, на начальных этапах нахождения образцов с черными покрытиями в водном растворе, содержащем хлор-ионы, происходит изменение закономерностей в импедансных спектрах.

Для образца с тонким (средняя толщина приблизительно 17 мкм) черным ПЭ покрытием обнаружены едва различимые временные константы, но самые высокие значения модуля импеданса на промежуточных и низких частотах, когда длительность их выдержки в растворе, содержащем хлор-ионы, не превышает 24 ч. Последний эмпирический результат согласуется с данными, представленными на рис. 31б. Сплав Д16Т с данным покрытием имеет самые низкие катодный и анодный токи. Вместе с тем повышенное антикоррозионное свойство у покрытия со средней толщиной приблизительно 17 мкм значительно снижается после 72 ч выдержки в электролите и стремится к уровню сопротивления электролита на высоких частотах – соответствующая временная константа практически отсутствует. Вероятно, это обусловлено питтинговыми пробоями, приводящими к контакту электролита с металлической основой. Значительное падение модуля

импеданса на высоких частотах черного покрытия со средней толщиной приблизительно 48 мкм при выдержках не менее 24 ч (рис. 32) также, вероятно, обусловлено питтинговыми пробоями.

Самые высокие значения модуля импеданса для образцов с ПЭ покрытиями имеются на низких частотах (рис. 32). При этих частотах и длительности выдержки образцов в течение 1 ч в 0,5 % водном растворе NaCl происходит значительная флуктуация фазовых значений.

Значения модуля импеданса на различных, в том числе низких, частотах и длительностях нахождения образцов в водном растворе, содержащем хлор – ионы, могут быть использованы в качестве «инструмента» для понимания эволюции коррозионной стойкости различных систем.

На рисунке 33 показана зависимость значений низкочастотных модулей электрохимического импеданса от длительности выдержки в 0,5 % водном растворе NaCl. Из этих данных следует, что толстые покрытия, в том числе черные, имеют самые высокие и стабильные значения модулей импеданса при длительных выдержках (более 24 ч) в 0,5 % водном растворе NaCl.

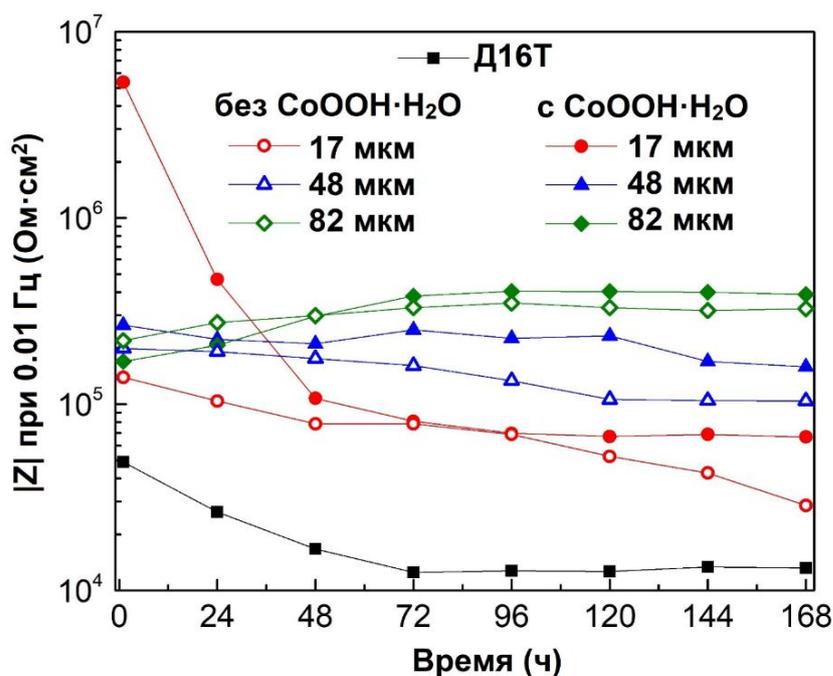


Рисунок 33 – Зависимость изменения значений модуля импеданса ($|Z|$) при частоте 0,01 Гц для образцов из сплава Д16Т без покрытия и с ПЭ покрытиями различной толщины от длительности выдержки в 0,5 % растворе NaCl

Следует отметить, что сопротивления ПЭ покрытий со средней толщиной приблизительно 17 мкм, полученных в щелочно-силикатном электролите без и с добавлением в него 1,5 г/л $\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, после 168 ч выдержки в 0,5% водном растворе NaCl значительно уменьшаются (рис. 32, 33).

Соответствующим данным, полученным методом электрохимической импедансной спектроскопии, подобрана эквивалентная электрическая схема (рис. 34), в которой R_s – сопротивление раствора, а R_{out} , R_{in} и элементы постоянных фаз CPE_{out} , CPE_{in} описывают сопротивления и емкости внешнего слоя ПЭ покрытий (R_{out} , CPE_{out}) и внутреннего слоя (R_{in} , CPE_{in}). Сопротивление переносу заряда и емкость двойного слоя представлены как R_{ct} и CPE_{dl} соответственно. В электрической схеме использованы не идеальные конденсаторы, а элементы постоянной фазы вследствие наличия пор в ПЭ покрытиях и неомогенности их слоев. Значения элементов данной схемы, полученные после подгонки [132, 133], приведены в таблице 8.

Из представленных данных следует практическое соответствие расчетных и экспериментальных данных (рис. 35).

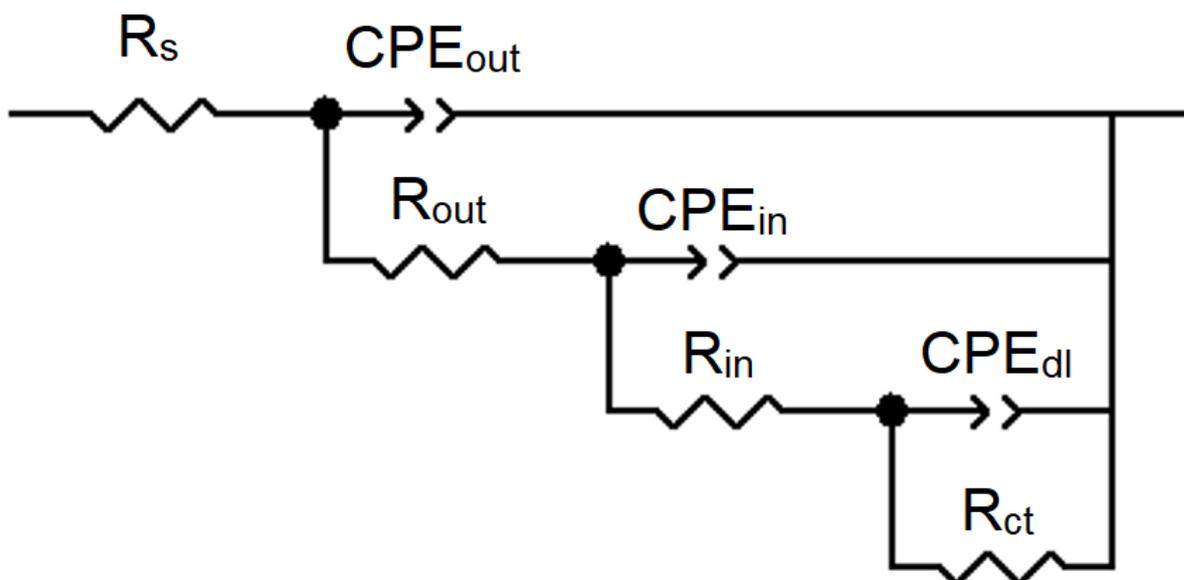


Рисунок 34 – Эквивалентная схема, используемая для анализа электрохимических импедансных спектров

Таблица 8 – Расчетные значения элементов построенной эквивалентной электрической схемы для системы «сплав Д16Т – черные ПЭ покрытия»

Средние толщины черных покрытий, мкм	17		48		82	
	24	168	24	168	24	168
Время, ч	24	168	24	168	24	168
$R_s, \Omega \cdot \text{см}^2$	192	226	180	186	202	195
$CPE_{out}, \text{мкм}\Omega^{-1}\text{см}^{-2}\text{с}^n$	0,42	-	0,22	0,95	0,05	0,12
n_{out}	0,69	-	0,72	0,6	0,7	0,63
$R_{out}, \text{к}\Omega \cdot \text{см}^2$	4,2	-	1,65	0,237	2,5	4,59
$CPE_{in}, \text{мкм}\Omega^{-1}\text{см}^{-2}\text{с}^n$	3,16	42,47	3,93	12,26	6,64	12,44
n_{in}	0,51	0,87	0,66	0,84	0,66	0,73
$R_{in}, \text{к}\Omega \cdot \text{см}^2$	529,61	40,2	140,01	103,35	183,97	743,74
$CPE_{dl}, \text{мкм}\Omega^{-1}\text{см}^{-2}\text{с}^n$	50,82	246,68	53,4	85,34	131,8	125,11
n_{dl}	0,84	0,99	0,79	0,9	0,97	0,98
$R_{ct}, \text{к}\Omega \cdot \text{см}^2$	410,92	93,56	372,84	428,63	140,91	716,03

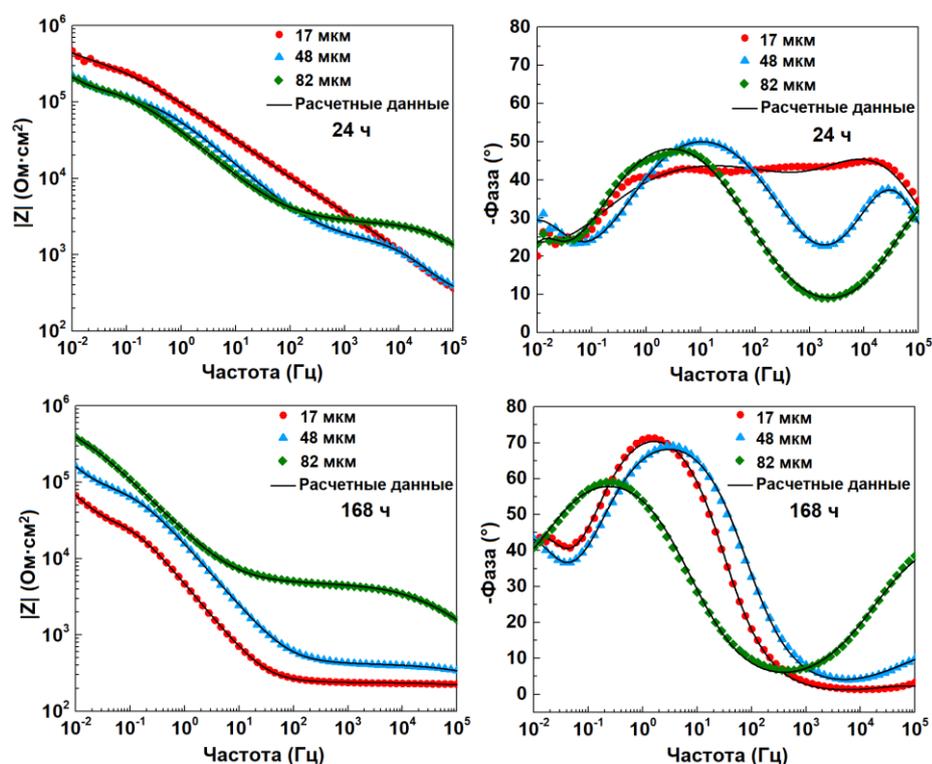


Рисунок 35 – Сравнительные электрохимические импедансные спектры для систем «сплав Д16Т – черные ПЭ покрытие» при их нахождении в 0,5 % растворе NaCl: точки – экспериментальные; сплошные кривые – расчетные данные

Расчетные данные (табл. 8) подтвердили, что при относительно небольшой длительности выдержки (24 ч) в 0,5 % растворе NaCl черное тонкое покрытие (приблизительно 17 мкм) имеет наиболее высокие значения сопротивлений внутреннего слоя и переноса заряда. Однако, при большой длительности выдержки (168 ч) эти сопротивления существенно уменьшаются.

Толстые ПЭ покрытия являются наиболее антикоррозионными при длительных выдержках (168 ч) в водном растворе, содержащем хлор-ионы – наиболее высокие значения сопротивлений внутреннего слоя и переносу заряда (табл. 8).

7.2 О механизме зависимости антикоррозионной способности ПЭ покрытий, сформированных на сплаве Д16Т, от их толщины и длительности нахождения в 0,5 % растворе NaCl

Локальная коррозия сплава Д16Т протекает в водном растворе, содержащем хлор-ионы, не только без предварительной его ПЭО, но и под ПЭ покрытиями по механизмам питтинговой и межкристаллитной коррозии, когда металлическая основа, в том числе дно сквозных пор, находятся в пассивном состоянии. Образуются вторичные продукты коррозии, в основном $Al(OH)_3$ [1, 2]. Чем меньше количество и поперечное сечение пор во внутренних слоях покрытий, доходящих до пассивной пленки, тем больше значения модуля импеданса (рис. 32, 33) и меньше анодные и катодные токи на поляризационных кривых (рис. 31), а, следовательно, тем меньше вероятность питтинговых пробоев в слабых местах ПЭ покрытий; больше их антикоррозионная способность. Количество таких пор уменьшается не только с увеличением толщины покрытий, но и с их перекрытием какими-либо соединениями.

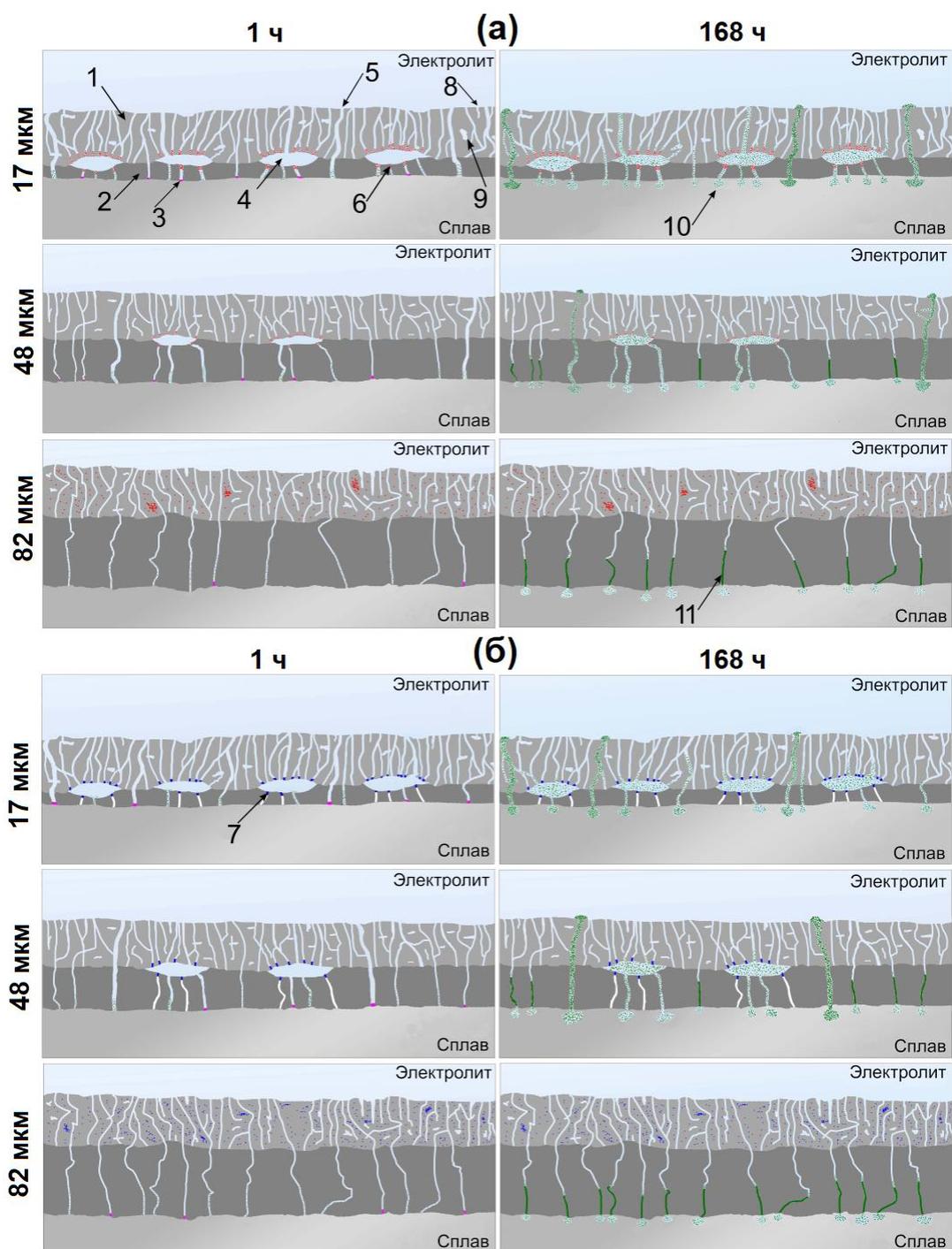


Рисунок 36 – Схема локальной коррозии сплава Д16Т с покрытиями различной толщины, полученных способами ПЭО в щелочно-силикатном водном растворе, без (а) и с добавлением в него $\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (б) при небольшой и длительной выдержек в 0,5 % растворе NaCl : 1,2 – внешние и внутренние слои покрытий; 3 – пассивная пленка на металлическом дне в порах внутреннего слоя; 4,5 – продольные пустоты, расположенные на границе раздела слоев и поперечные сквозные поры, соответственно; 6,7 – места поперечных пор, заполненных соединениями, содержащими: Si (а); Co и Si (б) ; 8,9 – открытые и закрытые поры соответственно; 10, 11 – локальные коррозионные поражения, приводящие к заполнению пор рыхлыми и плотными вторичными продуктами коррозии, соответственно

В частности, в черном покрытии, средняя толщина которого приблизительно 17 мкм, образование соединения, содержащего Co и Si, в поперечных порах, контактирующих с пустотами, разделяющими внутренние и внешние слои (рис. 27, 36б), приводит, вероятно, к перекрытию большего количества этих сквозных пор, в том числе, находящихся во внутреннем слое ПЭ покрытий.

Не происходит значительного перекрытия аналогичных поперечных пор в покрытии практически с такой же средней толщиной, полученного ПЭО сплава Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Различие в степени перекрытия таких поперечных пор, возможно, обусловлено различными температурами плавления соединений, содержащих Si и Si с Co (рис. 27, 36а). В частности, после ПЭО сплава Д16Т в электролите, не содержащем $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, могут образовываться SiO_2 или $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, температуры плавления которых 1710 и 1880 (упорядоченный муллит с содержанием до 77 масс. % Al_2O_3), 1900 °С (разупорядоченный муллит с содержанием до 83 масс. % Al_2O_3) соответственно [134], а после ПЭО в этом электролите, но с добавлением $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, – Co_2SiO_4 , температура плавления которого 1415 °С [135]. Под воздействием анодных микроразрядов происходит большее оплавление соединения с меньшей температурой плавления, а, следовательно, и перекрытие участков поперечных пор, расположенных над пустотами. Также возможной причиной незначительного перекрытия таких поперечных пор соединениями, содержащими Si, является образование гетерофазных участков, учитывая и возможное разложение муллита [134], с трещинами, образующимися при быстром их охлаждении.

О вероятности образования ортосиликата кобальта в покрытиях на границе пустот и поперечных пор во внутреннем слое ПЭ покрытий указывают и данные микрорентгеноспектрального анализа, представленных на рисунке 27; наличие, как Co, так и Si в одних и тех же местах на этой границе.

Так как количество пустот, разделяющих внутренний и внешний слои у черного покрытия, толщина которого 17 мкм, значительно больше, чем у черного покрытия, толщина которого 48 мкм, то более тонкое покрытие имеет большую

антикоррозионную способность (большее перекрытие поперечных пор) при небольших длительностях выдержки – приблизительно до 24 ч (рис. 31, 32, 33).

Таким образом, количество поперечных пор, в которых электролит контактирует с пассивными пленками, в черном относительно тонком ПЭО покрытии значительно меньше по сравнению с их количеством в других покрытиях, в том числе в черном покрытии, средняя толщина которого приблизительно 82 мкм (рис. 36б). Результатом этого и является минимальный ток (рис. 31) и большие величины модуля импеданса в более тонких черных покрытиях при длительностях выдержки в 0,5 % растворе NaCl до 24 ч (рис. 32, 33).

С увеличением длительности протекания процесса ПЭО уменьшается поверхностная плотность микроразрядов, но возрастает мощность, выделяемая в них [94, 136, 137]. Это приводит к увеличению скорости протекания процессов электролиза и термохимической обработки участков электролита и, как следствие, осаждению образованных соединений из него на покрытия (рис. 26, 27) [94]. Однако большая мощность в микроразрядах приводит к хаотичному распределению Co и Si в основном в высокопористом внешнем слое покрытия (рис. 27) при практическом отсутствии пустот, разделяющих его внутренний и внешний слои покрытия (рис. 21).

Вероятно, образующиеся вторичные продукты коррозии при длительном нахождении сплава Д16Т с черным покрытием, средняя толщина которого приблизительно 17 мкм, в 0,5 % растворе NaCl не могут заполнить крупные практически продольные пустоты. Вследствие этого в небольшом количестве не перекрытых соединением, содержащим Co и Si, поперечных пор, соединенных с пустотами, не образуются относительно плотные образования из вторичных продуктов коррозии (рис. 36б). На последнее и указывает значительное снижение значений модуля импеданса после 72 ч выдержки в водном растворе, содержащем хлор-ионы. Уменьшение значений модуля импеданса при аналогичной выдержке в этом же растворе, хотя и значительно меньше, происходит и у покрытия со средней толщиной приблизительно 17 мкм, полученного в аналогичном водном растворе, но не содержащем $\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис. 32, 33).

При значительно большей выдержке (168 ч) в водном растворе, содержащем хлор-ионы, на поверхности покрытий со средней толщиной приблизительно 17 мкм, полученных в этих электролитах, появляются локальные коррозионные поражения (рис. 37) и значительно уменьшаются (табл. 8) значения сопротивлений внутреннего слоя и переноса заряда (R_{in} , R_{ct} соответственно). Видимые локальные продукты появляются и при средней толщине покрытий приблизительно 48 мкм (рис. 37). Вместе с тем отсутствуют видимые следы коррозии на поверхности покрытий со средней толщиной приблизительно 82 мкм (рис. 37). Наблюдается соответствие данных коррозионных и электрохимических испытаний: высокая коррозионная стойкость сплава Д16Т с черным толстым (приблизительно 82 мкм) ПЭ покрытием и увеличение значений R_{in} , R_{ct} при наличии такого покрытия на этом сплаве при возрастании длительности коррозионных испытаний от 24 ч до 168 ч (табл. 8).

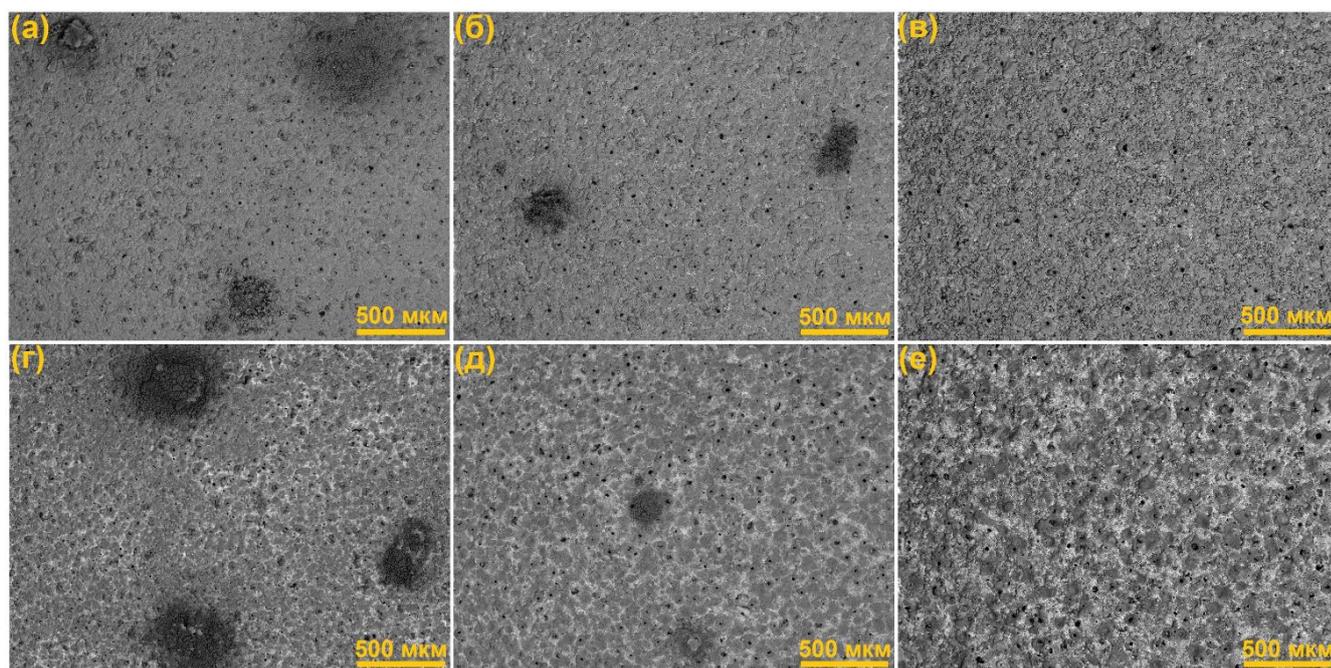


Рисунок 37 – СЭМ изображения ПЭ покрытий, полученных в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, без (а, б, в) и с добавкой 1,5 г/л $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (г, д, е) после 168 ч нахождения в 0,5 масс.% NaCl; средние толщины приблизительно: а, г) – 17 мкм; б, д) – 48 мкм; в, е) – 82 мкм

После выдержки в камере солевого тумана также только у покрытия со средней толщиной приблизительно 82 мкм не было обнаружено локальных очагов коррозии (рис. 38).

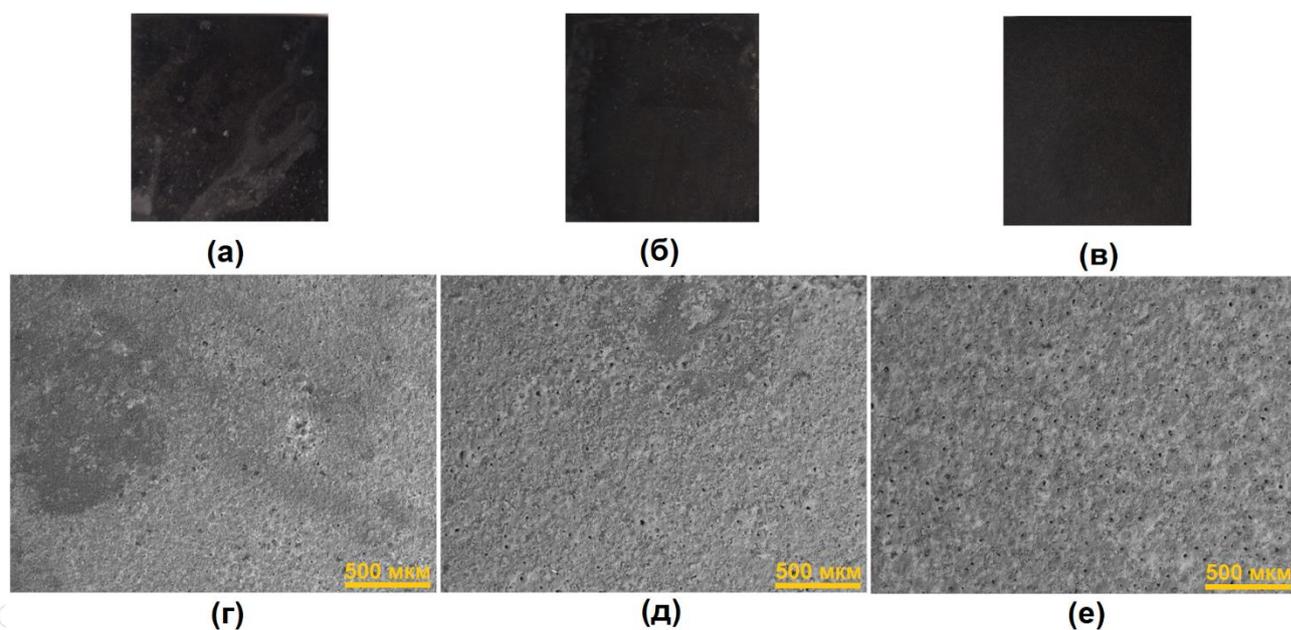


Рисунок 38 – Фотографии черных ПЭ покрытий после 336 ч нахождения в камере солевого тумана; средние толщины приблизительно: а, г) – 17 мкм; б, д) – 48 мкм; в, е) – 82 мкм

Вероятно, причиной большей антикоррозионной способности толстых покрытий после длительных выдержек в водных средах, содержащих хлор-ионы, является заполнение микропор с небольшими поперечными сечениями [138, 139], возможно, и нанопор [140], вторичными продуктами коррозии. Продукты коррозии образуются после пробоев пассивных слоев, расположенных на металлическом дне поперечных пор внутренних слоев ПЭ покрытий (рис. 36).

Таким образом установлено, что: 1) добавление 1,5 г/л гидроксида кобальта (III) в щелочно-силикатный электролит позволяет получать черные покрытия, оттенки которых зависят от их толщины; 2) при относительно небольших длительностях (до 24 ч) выдержек в 0,5 % растворе NaCl, согласно данным электрохимических испытаний, наибольшей антикоррозионной способностью обладает относительно тонкое (средняя толщина приблизительно 17 мкм) черное

покрытие по сравнению с другими, в том числе и толстыми (до 82 мкм) покрытиями, полученными ПЭО сплава Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, без и с введением в него 1,5 г/л гидроксида кобальта. Однако при больших длительностях выдержки в этом водном растворе наибольшей антикоррозионной способностью обладают значительно более толстые, чем 17 мкм, покрытия. При этом антикоррозионная способность покрытий возрастает с увеличением их толщины.

Предложены наиболее вероятные механизмы: а) образования внутреннего слоя ПЭ покрытий на сплаве Д16Т и закрытия пустот, которые первоначально образовались между внутренним и внешним слоями покрытий; б) увеличения антикоррозионной способности ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 5 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, с увеличением их толщины; в) изменения антикоррозионной способности черных ПЭ покрытий различной толщины, полученных на сплаве Д16Т, с увеличением длительности выдержки в 0,5 % растворе NaCl.

Для установления применимости: 1) технологического режима, разработанного при получении черных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т; 2) предложенных основных модельных положений об их формировании; 3) о зависимостях антикоррозионной способности черных ПЭ покрытий от их толщины и длительности выдержки в водном растворе, содержащем хлор-ионы были исследованы процессы ПЭО других деформируемых алюминиевых сплавов (АМг6М, В95Т1), строение, состав, микротвердость и антикоррозионные свойства ПЭ покрытий, сформированные на них.

Глава 8 Технологический режим и применимость основных модельных представлений, разработанных после образования черных ПЭ покрытий на сплаве Д16Т, для получения таковых на сплавах В95Т1, АМг6М, и влияние основных легирующих элементов на микроструктуру и антикоррозионную способность этих покрытий

8.1 Идентичность технологического режима получения черных ПЭ покрытий на деформируемых алюминиевых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М

Независимо от различного цвета ПЭ покрытий (рис. 19, 39), который в значительной степени зависит от концентрации основных легирующих элементов в деформируемых алюминиевых сплавах, а точнее от их оксидов, входящих в покрытия, полученных после ПЭО в щелочно-силикатном электролите [10, 21, 122], их поверхность трансформируется в одинаковый черный цвет при введении в этот электролит 1,5 г/л $\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис. 19, 39). Черные покрытия практически идентичны по светлости (рис. 20, 40, табл. 6, 9).

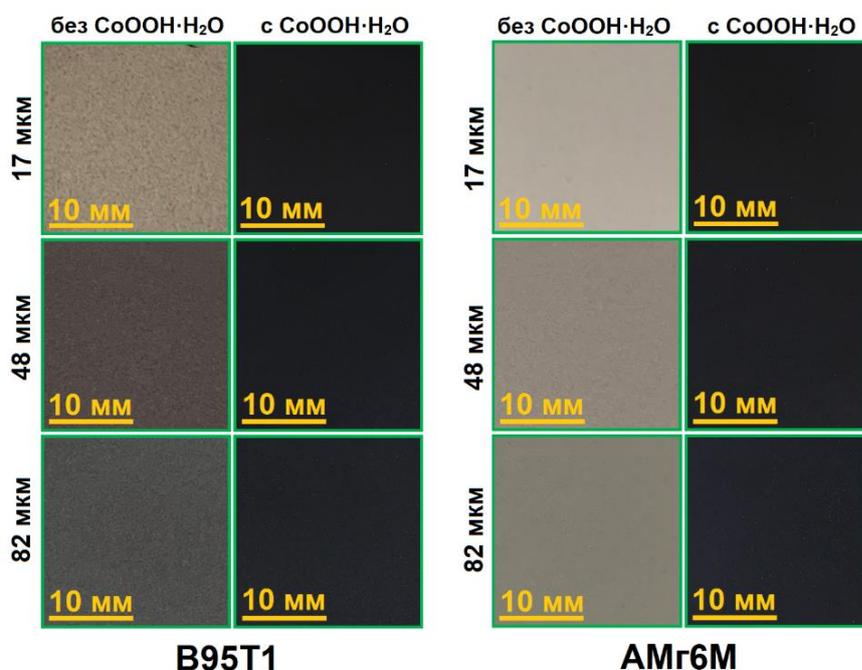


Рисунок 39 – Внешний вид ПЭ покрытий различной толщины на алюминиевых сплавах В95Т1, АМг6М, полученных в щелочно-силикатном электролите без и с добавкой $\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

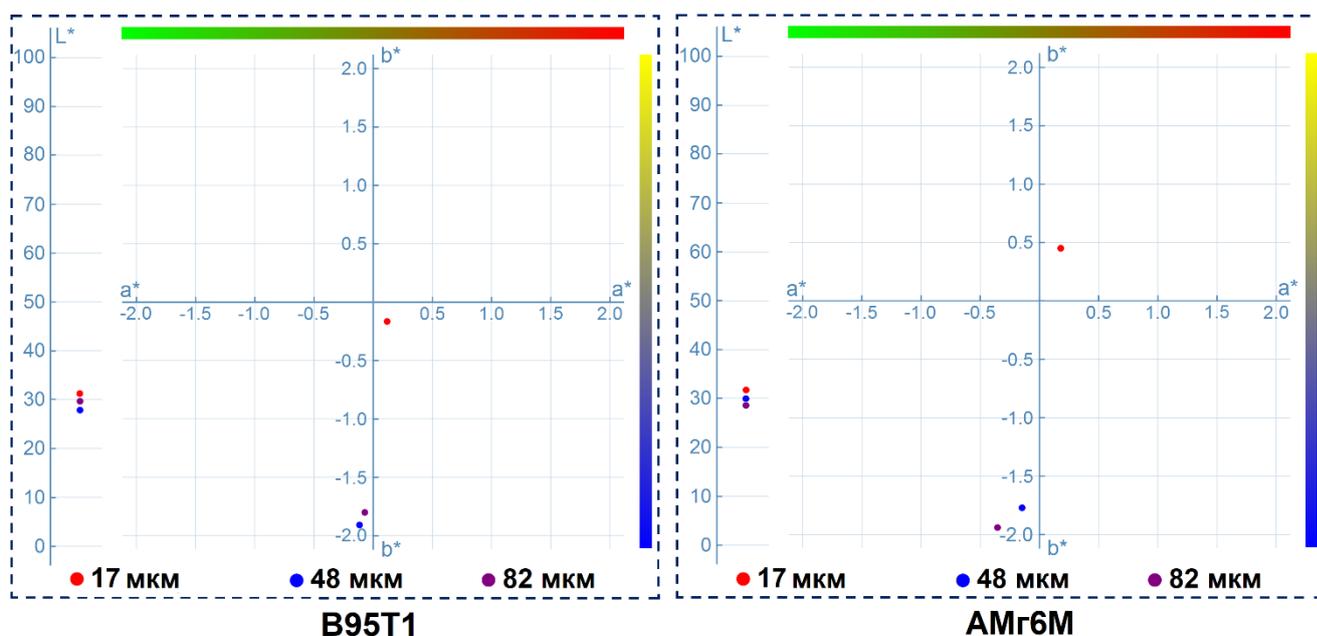


Рисунок 40 – Точки на диаграммах цветности, соответствующие светлости и оттенкам «черных» ПЭ покрытий различной толщины, полученных на сплавах и В95Т1 и АМг6М

Таблица 9 – Спектрометрические данные, полученные для разных толщин визуально черных ПЭ покрытий, сформированных на сплавах В95Т1 и АМг6М

Сплав	Приблизительная средняя толщина покрытий (мкм)	Светлость L*	Параметр a*	Параметр b*
В95Т1	17	30,71	0,15	0,06
	48	28,43	-0,11	-1,87
	82	27,96	-0,21	-1,89
АМг6М	17	31,80	0,18	0,45
	48	29,82	-0,14	-1,77
	82	28,76	-0,35	-1,94

Однако оттенки покрытий зависят от их толщины. С увеличением толщины покрытий (приблизительно от 17 до 82 мкм) все более явно проявляется синий оттенок (рис. 20, 40, табл. 6, 9).

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 41, следует, что кинетики роста амплитудных анодных напряжений, средних толщин черных ПЭ

покрытий в незначительной степени зависят от природы и концентрации легирующих элементов в деформируемых сплавах.

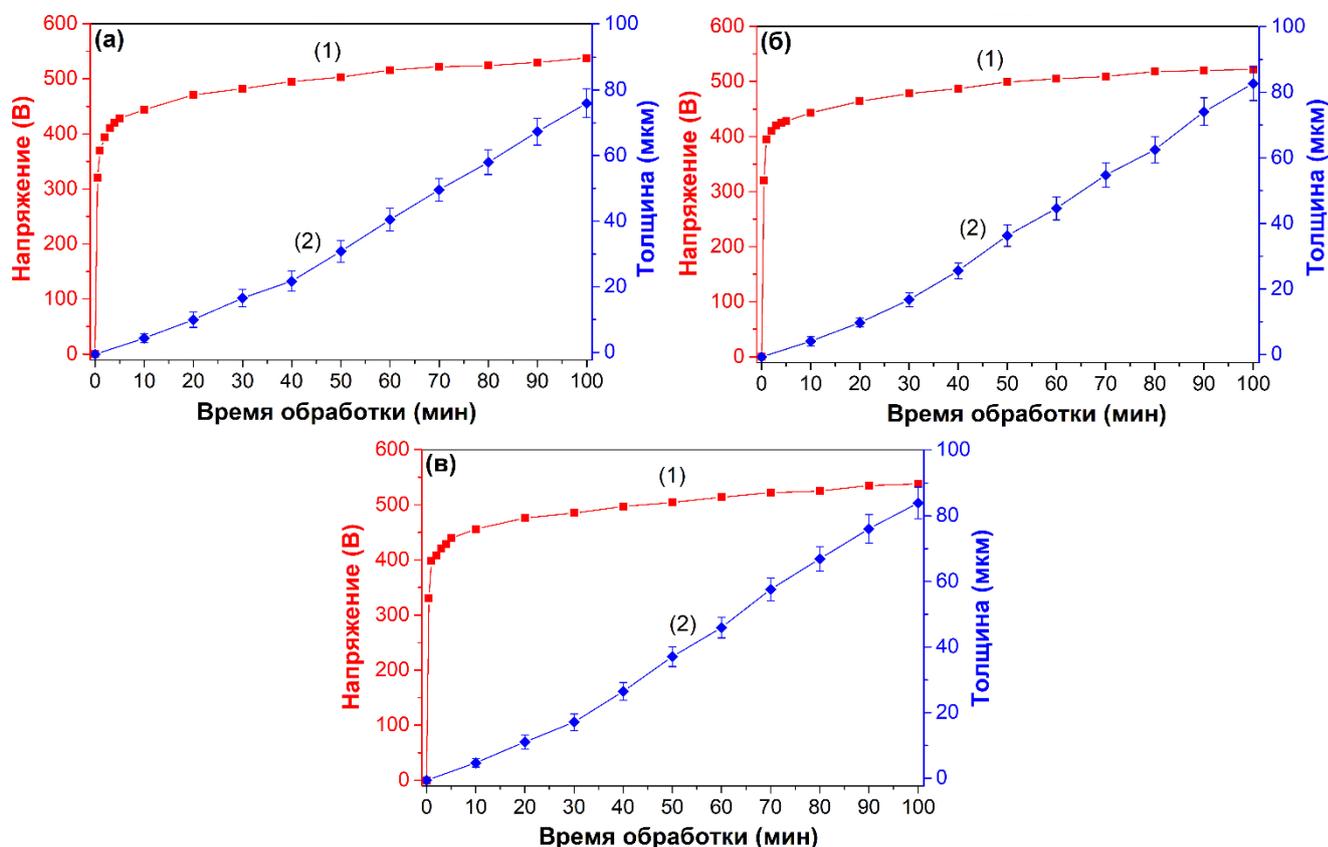


Рисунок 41 – Кинетики роста амплитудных анодных напряжений (1), средних толщин черных ПЭ покрытий (2) на сплавах Д16Т (а), В95Т1 (б), АМг6М (в)

Из экспериментальных данных, приведенных на рисунке 41, следует, что рост относительно тонких (приблизительно до 17-20 мкм) покрытий, несмотря на их большую пористость (рис. 21, 42), меньше (средняя скорость их роста приблизительно в 1,5 раз меньше), чем более толстых (приблизительно от 20 до 82 мкм), сформированных на сплавах. Последнее, несомненно, обусловлено: 1) различием в скоростях анодирования и ПЭО алюминиевых сплавов; 2) постоянным ростом анодного напряжения (рис. 41, кривые 1); 3) большой затратой энергии на образование парогазовой фазы, перекрывающей большие, в том числе продольные, поры в относительно тонких покрытиях (рис. 21, 42); 4) различными механизмами [88-90] формирования внутренних слоев, чем внешних при росте двухслойных ПЭ покрытий (рис. 21, 42).

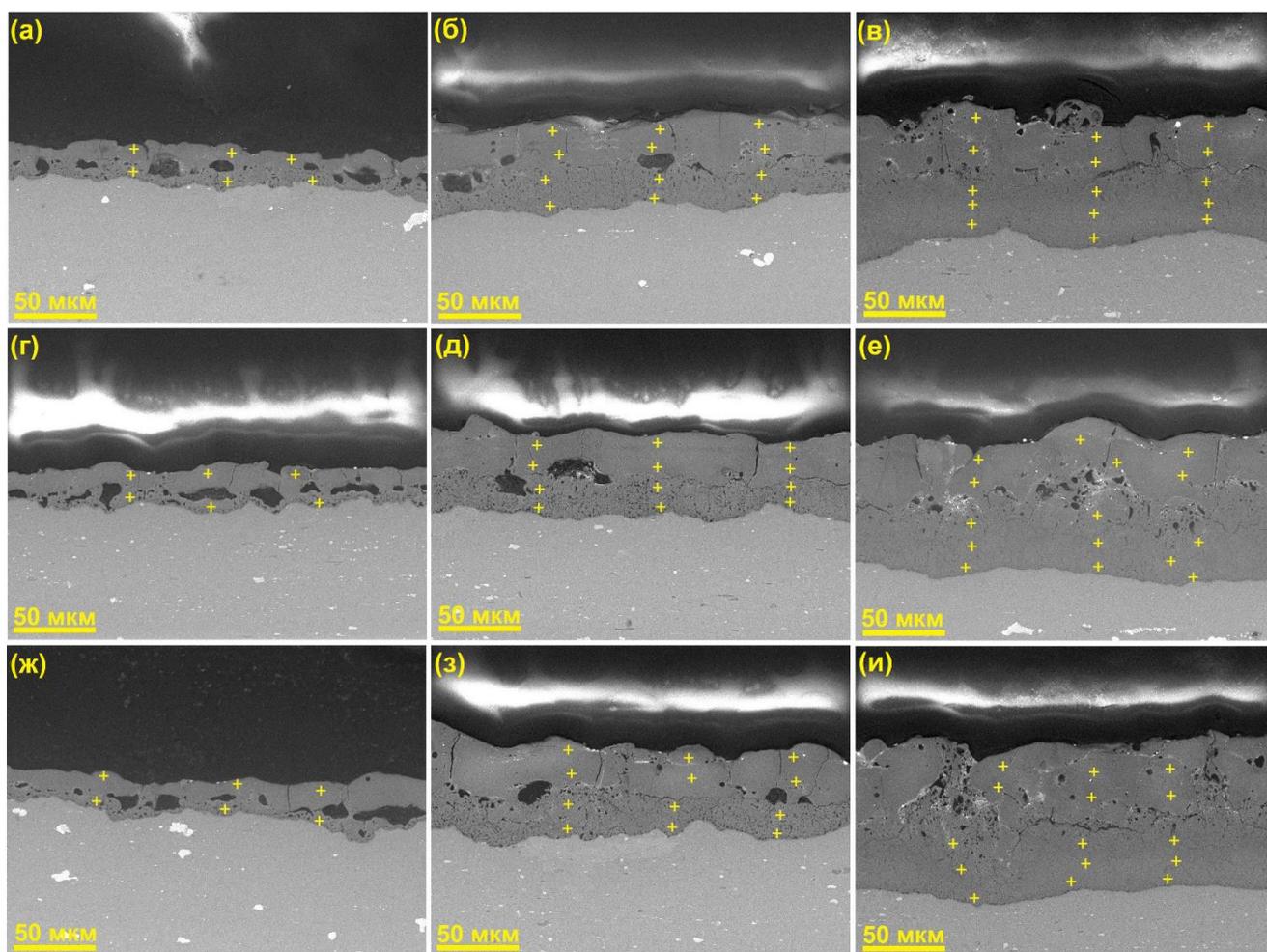


Рисунок 42 – Микрофотографии поперечных шлифов черных покрытий со средними толщинами приблизительно 17 мкм (а, г, ж), 48 мкм (б, д, з), 82 мкм (в, е, и) на сплавах Д16Т (а, б, в), АМг6М (г, д, е) и В95Т1 (ж, з, и)

Формирование покрытий при функционировании анодных плазменных микроарядов при ПЭО деформируемых алюминиевых сплавов в щелочном водном растворе, содержащем небольшие концентрации $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (5 г/л) и $\text{CoOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,5 г/л) происходит в основном вследствие окисления атомов алюминия (рис. 23, 43) в порах покрытия, в которых реализовались плазменные микроаряды, и поэтому вид кинетических кривых роста толщины ПЭ покрытий в незначительной степени зависит от природы и концентрации легирующих элементов в них. Вероятно, несколько большая толщина покрытий, формирующихся на сплавах В95Т1, АМг6М, обусловлена повышенной их микро- и нанопористостью по сравнению с покрытием, образующимся на сплаве Д16Т при одинаковых условиях проведения процессов ПЭО (рис. 41).

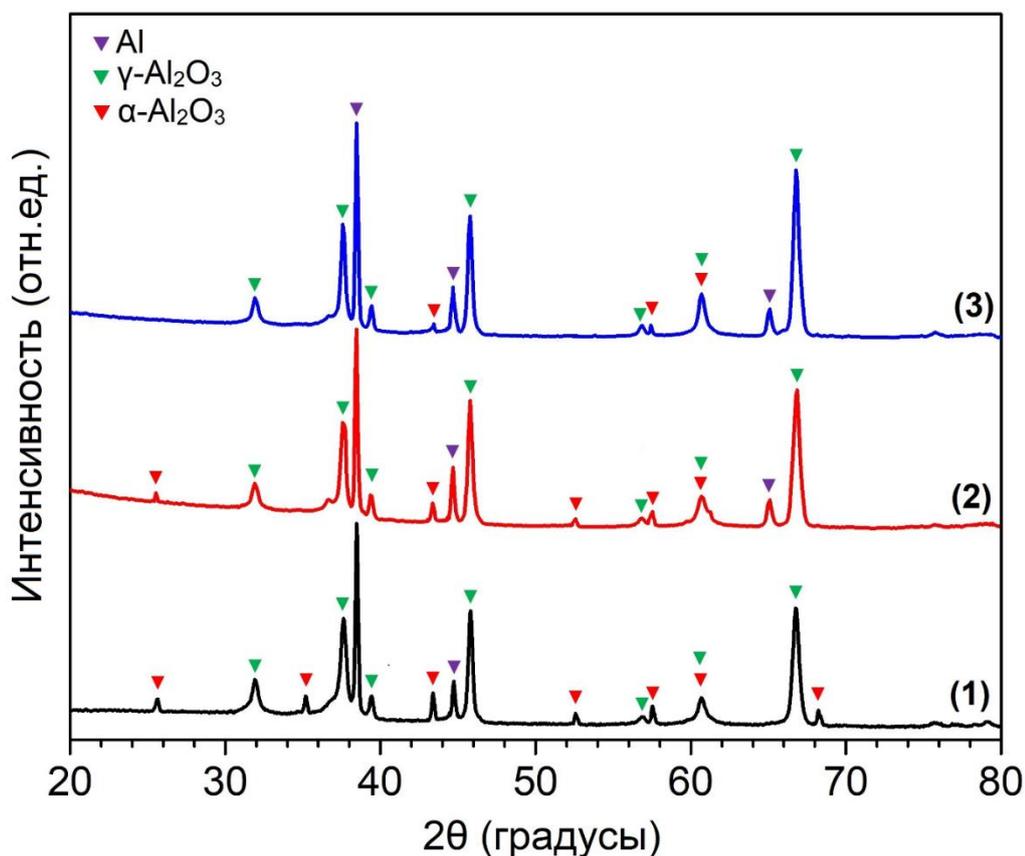


Рисунок 43 – Дифрактограммы визуально черных ПЭ покрытий со средней толщиной приблизительно 82 мкм, полученных на деформируемых алюминиевых сплавах: 1) Д16Т; 2) В95Т1; 3) АМг6М

Протекающие параллельно с окислением сплавов В95Т1, АМг6М процессы электролиза полианинов $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ (реакция 15), электрофореза $\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и термохимическая обработка участков электролита и покрытий, расположенных вблизи плазменных микрозарядов, приводят к вхождению не только SiO_2 в покрытия, но и оксидов кобальта по реакциям (реакции 16-18) и, как следствие, изменению их цвета (рис. 39).

Вместе с тем оксиды CoO , Co_3O_4 , SiO_2 , Co_2SiO_4 , вошедшие в ПЭ покрытия, не оказывают существенное влияние на рост их толщины. Последнее обусловлено низкой концентраций соединений, содержащих кобальт и кремний в покрытиях, сформированных как на сплаве Д16Т, так и на сплавах АМг6М и В95Т1.

С увеличением толщины ПЭ покрытий уменьшается поверхностная плотность плазменных микрозарядов, но возрастает энергия, выделяемая в них,

что приводит к увеличению площади пор в поверхностных слоях ПЭ покрытий, которые являются центрами микроразрядов [10, 14].

На различные механизмы формирования внутренних и внешних слоев черных ПЭ покрытий (в том числе и при отсутствии крупных пустот между ними) указывает и невысокая их адгезия между собой (9 ± 2 МПа). Вместе с тем адгезия внутренних (рабочих [14, 95]) слоев ПЭ покрытий к сплавам Д16Т, В95Т1, АМг6М является высокой: 44 ± 5 ; 43 ± 4 ; 39 ± 3 МПа соответственно.

Как следует из данных по виду кинетических кривых роста толщины покрытий и анодных напряжений (рис. 41) двухслойного строения ПЭ покрытий (рис. 42) и морфологии их поверхности (рис. 44), механизм формирования черных покрытий на деформируемых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М в основном идентичен и, вероятно, применимы основные его стадии, приведенные в 3.3.

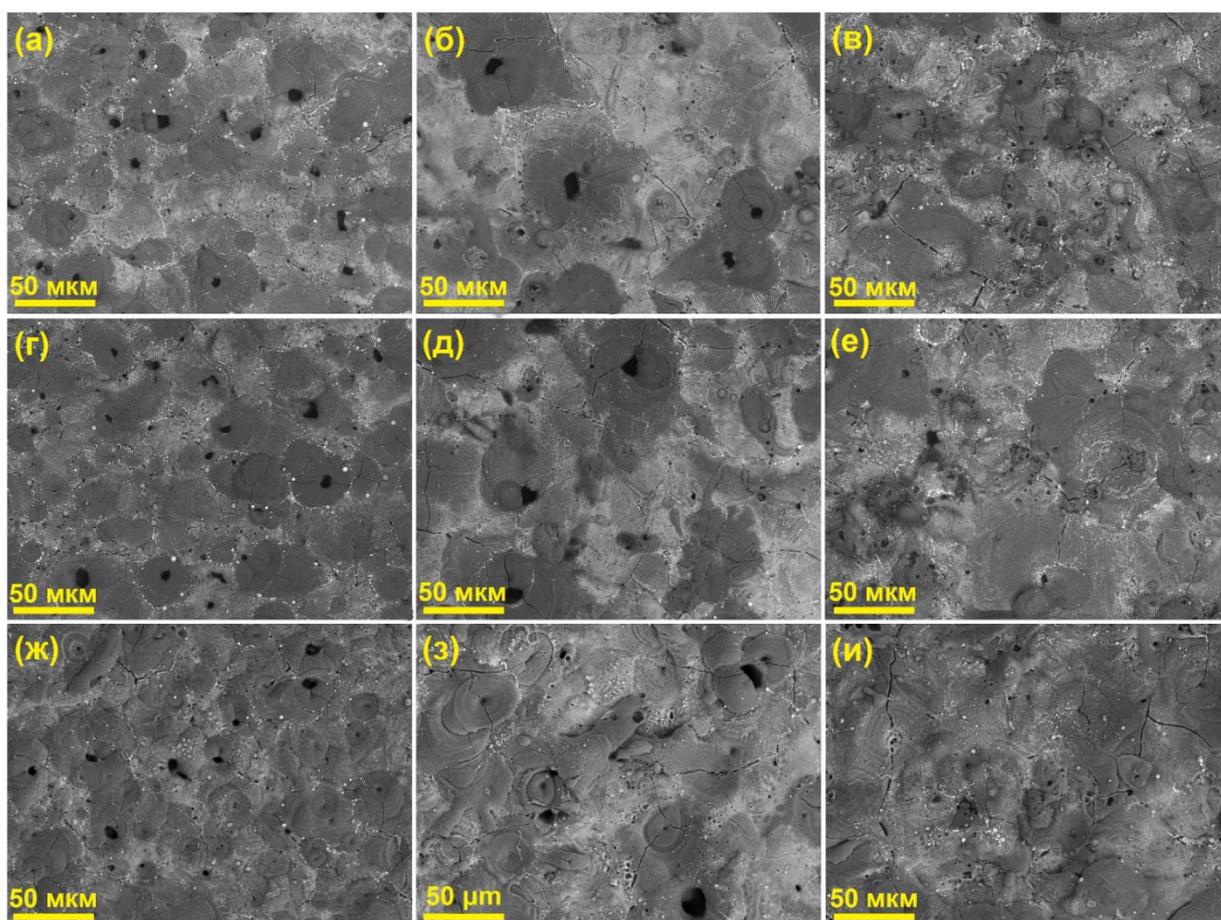


Рисунок 44 – Морфология поверхности покрытий, полученных на сплавах Д16Т (а, б, в), АМг6М (г, д, е) и В95Т1 (ж, з, и), со средними толщинами 17 мкм (а, г, ж), 48 мкм (б, д, з), 82 мкм (в, е, и)

Идентичность стадий образования ПЭ покрытий на различных деформируемых сплавах не означает, что их фазовый состав, антикоррозионная способность, микротвердость, зависящие от нано- и микропористости покрытий, которые, в свою очередь, являются функцией от природы и концентрации легирующих элементов в алюминиевых сплавах, также являются идентичными.

8.2 Электрохимическое поведение сплавов В95Т1 и АМг6М без и с черными покрытиями при различных длительностях их нахождения в водном растворе, содержащем NaCl, и антикоррозионная способность этих покрытий

Черные ПЭ покрытия, полученные на деформируемых сплавах, значительно уменьшают анодные и катодные токи при их нахождении в водном растворе, содержащем хлор-ионы (рис. 31, 45). При этом относительно тонкое черное ПЭ покрытие (средняя толщина приблизительно 17 мкм), полученное на сплаве В95Т1, как и такое же на сплаве Д16Т (рис. 31), уменьшает анодные и катодные токи в большее число раз, чем более толстые черные покрытия (рис. 45а), а их значения практически не зависят от толщины черных ПЭ покрытий, полученных на сплаве АМг6М (рис. 45б).

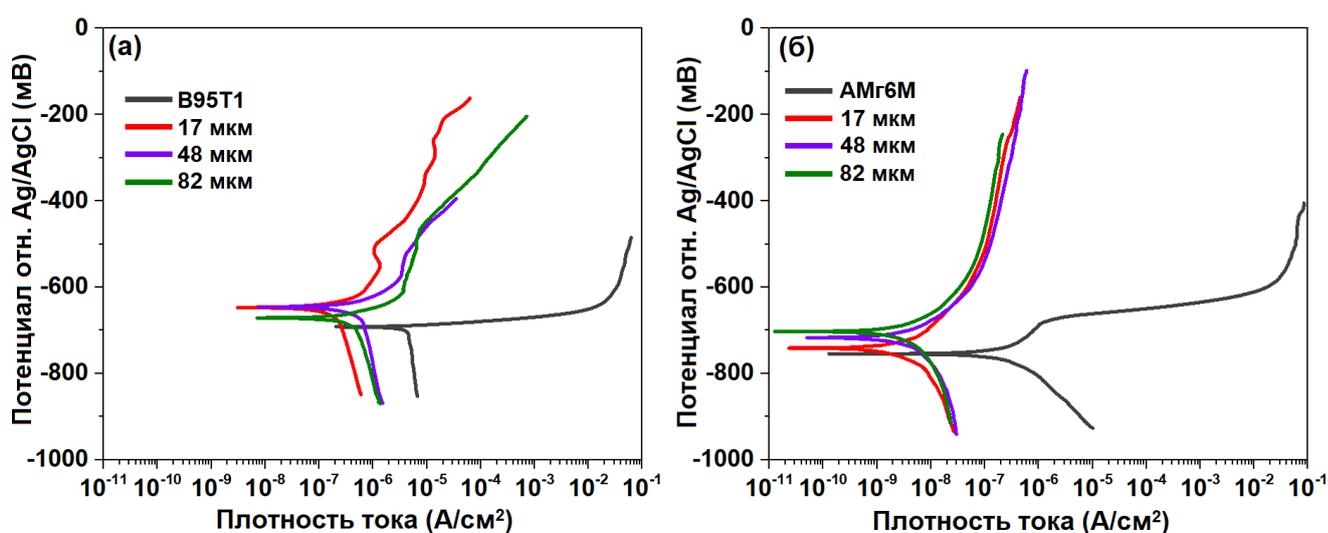


Рисунок 45 – Поляризационные кривые, снятые в водном растворе 0,5% NaCl для сплавов В95Т1 (а), АМг6М (б) без и с черными ПЭ покрытиями

Измеренные значения электрохимических импедансов подтвердили установленные выше зависимости токов от толщины черных ПЭ покрытий, сформированных на деформируемых сплавах (рис. 46). Однако на различных временных интервалах нахождения образцов из деформируемых сплавов с черными покрытиями в водном растворе, содержащем хлор-ионы, происходит изменение закономерностей в импедансных спектрах (рис. 46, 47).

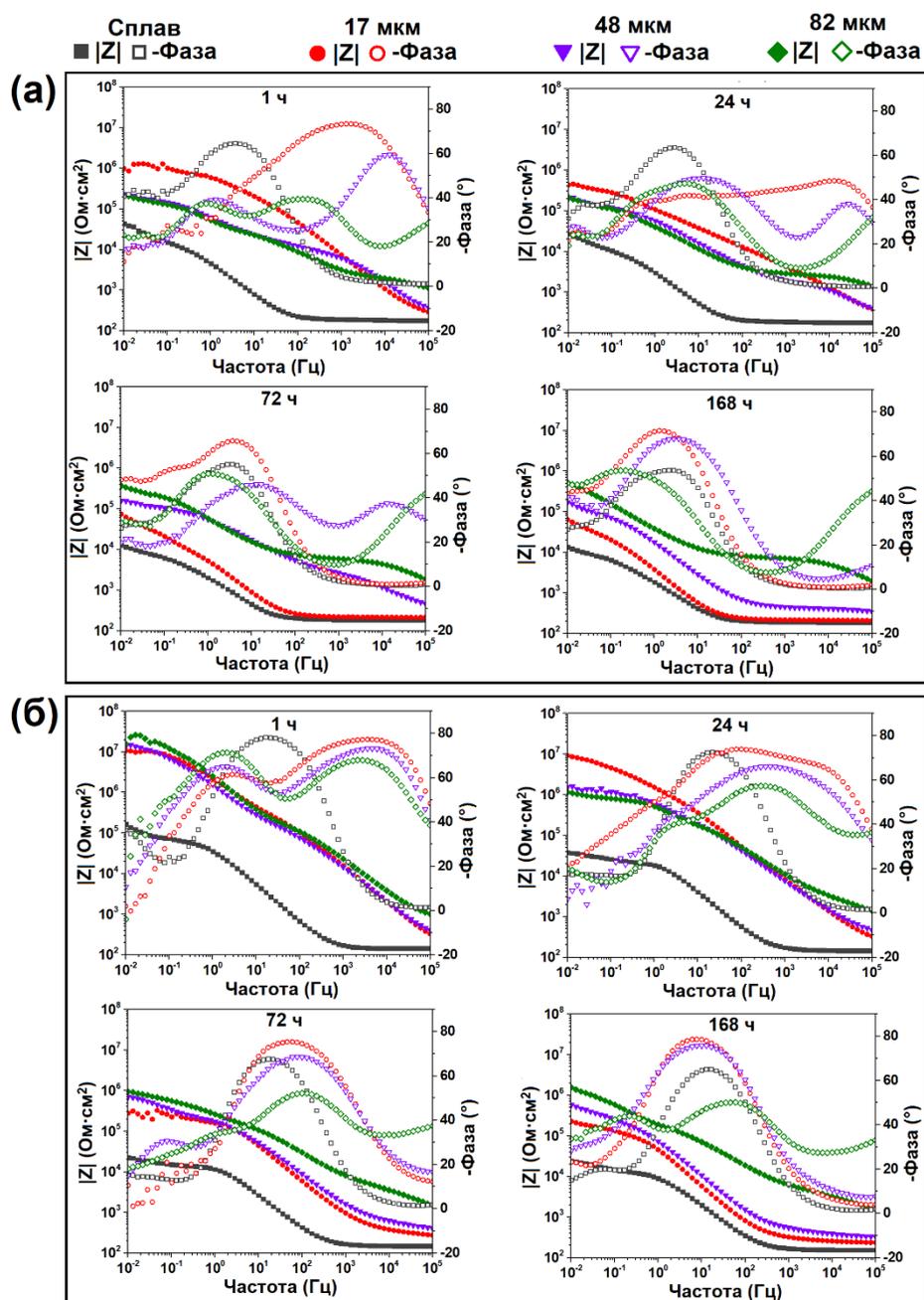


Рисунок 46 – Графики Бодэ для сплавов В95Т1 (а) и АМг6М (б) без и с черными ПЭ покрытиями различной толщины при разных выдержках в водном растворе 0,5% NaCl

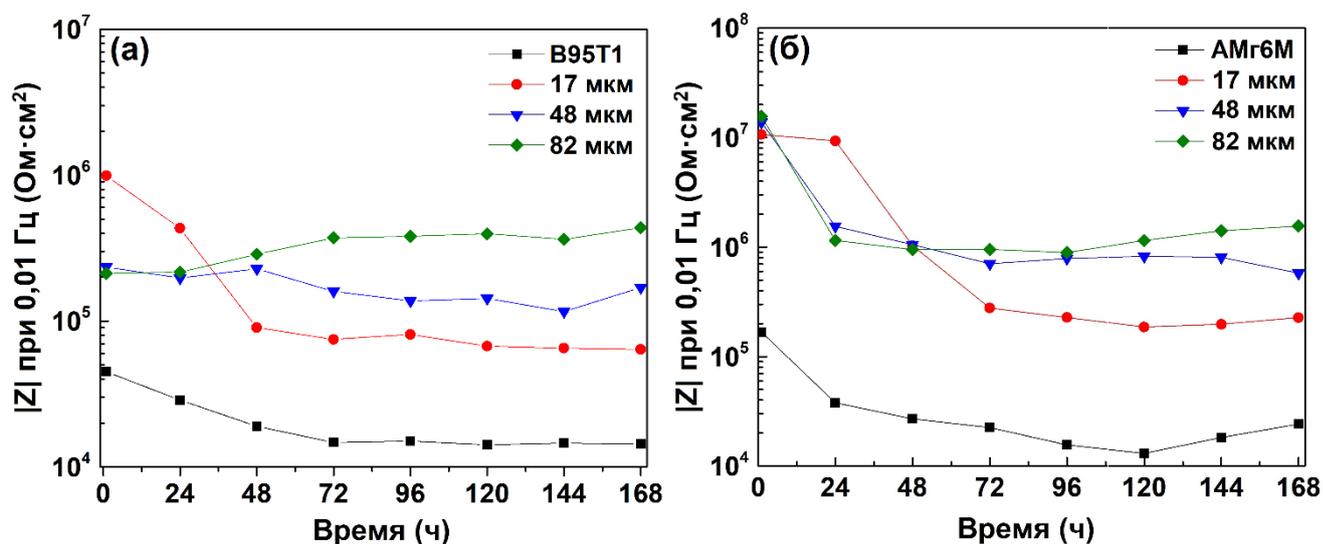


Рисунок 47 – Зависимость изменения значений модуля импеданса ($|Z|$) при частоте 0,01 Гц для образцов из сплава В95Т1 и АМг6М без покрытия и с черными ПЭ покрытиями различной толщины от длительности выдержки в 0,5 % растворе NaCl

О наличии антикоррозионных слоев (в большей степени защитного внутреннего слоя) у ПЭ покрытий, сформированных на деформируемых алюминиевых сплавах, указывают данные электрохимического импеданса (рис. 46).

Для образца с тонким (средняя толщина приблизительно 17 мкм) черным ПЭ покрытием на сплаве В95Т1 установлено самое высокое значение модуля импеданса по сравнению с покрытиями большей толщины на промежуточных и низких частотах (рис. 46), когда длительность их выдержки в растворе, содержащем хлор-ионы, не превышает 24 ч, т.е. наблюдается аналогичная закономерность по антикоррозионным свойствам черных ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т. Для образцов из сплава АМг6М с черными ПЭ покрытиями такая зависимость проявляется только при их выдержке в аналогичном водном растворе не менее 24 ч. Практические независимости величин импеданса (рис. 46, 47), анодных и катодных токов (рис. 45б) при относительно небольших выдержках сплав АМг6М с ПЭ покрытиями в этом электролите от их толщины, вероятно, обусловлены его высокой коррозионной стойкостью. Основной интерметаллид Mg_2Al_3 , находящийся в сплаве, но не сплошной сеткой

по границам зерен, и являющийся анодом, растворяется, и поверхность образца стремится к коррозионной стойкости технического алюминия [1, 2]. Анодные и катодные токи у сплава АМг6М намного меньше, чем у сплавов Д16Т и В95Т1 (рис. 31, 45).

Повышенное антикоррозионное свойство у черных ПЭ покрытий со средней толщиной приблизительно 17 мкм, полученных на сплавах В95Т1, АМг6М, как и полученных на сплаве Д16Т, значительно снижается после 72 ч выдержки в водном растворе, содержащем 0,5 % NaCl. Значение модуля импеданса стремится к уровню сопротивления этого электролита на высоких частотах – соответствующие временные константы практически отсутствуют (рис. 46).

Вероятно, это обусловлено интенсивным протеканием коррозии под покрытиями, приводящей к возрастанию площади контакта электролита с металлической основой [89]. Значительное падение модуля импеданса на высоких частотах у черных покрытий со средними толщинами приблизительно 48 мкм, полученных на деформируемых сплавах, при выдержках не менее 24 ч. (рис. 46, 47) также, вероятно, обусловлено возрастанием этой площади или увеличением количества питтинговых пробоев.

Из зависимостей значений низкочастотных модулей импеданса от длительности выдержки в 0,5 % водном растворе NaCl следует, что и для сплавов В95Т1, АМг6М, не только Д16Т, толстые (средние толщины ПЭ покрытий приблизительно 82 мкм) черные покрытия обеспечивают самые высокие и стабильные значения модулей импеданса при длительных выдержках (более 24 ч) в 0,5 % водном растворе NaCl.

Высокие защитные свойства у тонких покрытий (средняя толщина которых приблизительно 17 мкм), чем у покрытий, имеющих значительно большую толщину (средние толщины приблизительно 82 мкм), после ПЭО сплавов В95Т1, АМг6М при небольших выдержках в водном растворе, содержащем хлор-ионы, вероятно, обусловлены той же причиной, что и для систем «черные ПЭ покрытия – сплав Д16Т».

Несомненно, что высокая антикоррозионная способность толстых (приблизительно 82 мкм) покрытий обусловлена тем, что вторичными продуктами коррозии заполняются микропоры с небольшими поперечными сечениями, возможно, и нанопоры в ПЭ покрытиях, сформированных на этих сплавах [140].

Вышеприведенное, вероятно, является основной причиной первоначально большой антикоррозионной способности черного покрытия со средней толщиной приблизительно 17 мкм, чем – 48; 82 мкм, а затем, наоборот, при длительной выдержке в растворе, содержащем хлор-ионы, более высокой защитной способностью покрытий, сформированных на деформируемых алюминиевых сплавах, обладают более толстые черные ПЭ покрытия.

Фазовый состав и антикоррозионная способность ПЭ покрытий, сформированных на деформируемых сплавах, в значительной степени зависит от находящихся в них легирующих элементов и их концентраций. Их наличие в деформируемых сплавах изменяет после проведения процессов ПЭО микроструктуру внутренних рабочих слоев покрытий [141], их фазовый состав, и, по мнению авторов [142, 153], приводит к образованию в них мелких трещин и пор.

8.3 О вероятных механизмах влияния легирующих элементов в деформируемых сплавах на строение, фазовый и элементный состав ПЭ покрытий

Идентичность технологического режима получения черных ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М, механизмов формирования двухслойных черных ПЭ покрытий на их поверхности, зависимостей их антикоррозионной способности от толщины покрытий и длительностей выдержки в водном растворе, содержащем хлор-ионы, не означает, что они имеют одинаковые защитные свойства, микротвердость их внутренних слоев. Последнее обусловлено влиянием различных основных легирующих элементов в деформируемых сплавах на строение, фазовый состав ПЭ покрытий.

Авторы [117] считают, что катионы легирующих элементов (Cu^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+}), внедренные во внутренние кристаллические слои покрытий, мигрируют наружу со скоростями значительно превышающими скорость миграции ионов Al^{3+} , а затем через поры внешнего слоя выносятся в электролит. К сожалению, авторы [117] не могут привести доказательства корректности, выдвинутой ими гипотезы. Миграция через покрытие из оксида алюминия вследствие низкой концентрации точечных дефектов практически невозможна.

Возможно, что ряд элементов сплавов, в частности, Zn, Cu, имеющих значительно меньшее сродство к кислороду, чем Al и Mg, интенсивно переносятся конвекцией через чередующиеся расплавленные участки внутренних слоев ПЭ покрытий, а затем вследствие большого давления в них паров [94] выносятся через поры внешнего слоя ПЭ покрытий в электролит.

Действительно, их средние концентрации в ПЭ покрытиях являются небольшими. Средние концентрации Zn, Cu более, чем в 5,0; 2,3 раза соответственно меньше в толстых (≥ 47 мкм) черных ПЭ покрытиях, сформированных на сплаве В95Т1, чем в его металлической основе (табл. 10). Не менее, чем 2,4 раза уменьшается концентрация Cu в ПЭ покрытиях таких толщин, сформированных и на сплаве Д16, по сравнению с ее содержанием в этом сплаве (табл. 10). Однако, следует отметить, что, если концентрация Zn в ПЭ покрытиях по сравнению с его содержанием в сплаве В95Т1 уменьшается не менее, чем на 5,25 % масс., то меди (сплав Д16Т) – только на 2,3-2,75 масс. % (атомные массы Zn (65,390) и Cu (63,546) являются близкими).

Таблица 10 – Средние концентрации основных легирующих элементов в сплавах ($C^{спл}$ – числитель) и их средняя концентрация в покрытиях ($C^п$ – знаменатель), рассчитанная без учёта в них концентраций кислорода (масс. %)

Сплав	Толщина, мкм	$C^{спл}_{Zn} / C^п_{Zn}$	$C^{спл}_{Mg} / C^п_{Mg}$	$C^{спл}_{Cu} / C^п_{Cu}$
Д16Т	17	-	1,60/1,20	3,90/2,80
	48	-	1,60/1,45	3,90/1,15
	82	-	1,60/1,35	3,90/1,60
В95Т1	17	6,55 /4,90	2,75/2,30	1,75/1,50
	48	6,55 /1,10	2,75/2,10	1,75/0,75
	82	6,55/1,30	2,75/2,25	1,75/0,65
АМг6М	17	-	6,30/5,35	-
	48	-	6,30/5,50	-
	82	-	6,30/6,00	-

Концентрация Mg, имеющего большое сродство к окислителям, в черных ПЭ покрытиях остается большой (табл. 10, рис. 48). Она уменьшается незначительно по сравнению с ее содержанием в сплавах (табл. 10) – уменьшается не более, чем в 1,18; 1,33; 1,31 раза в ПЭ покрытиях, сформированных на сплавах АМг6М, Д16Т, В95Т1 соответственно. При этом, авторы [117, 143] предполагают, что ионы магния в наибольшей степени по сравнению с ионами цинка стабилизируют γ - Al_2O_3 . Однако, несмотря на значительно меньший вынос в электролит через чередующиеся локальные расплавленные участки магния, чем цинка и меди, они также могут приводить к отсутствию перекрытия поперечных пор соединением, содержащим Co и Si, при мощных плазменных микроарядах, значительно увеличивающих площадь расплавленных локальных «перемещающихся» участков покрытий в анодный «полупериод» протекания переменного тока.

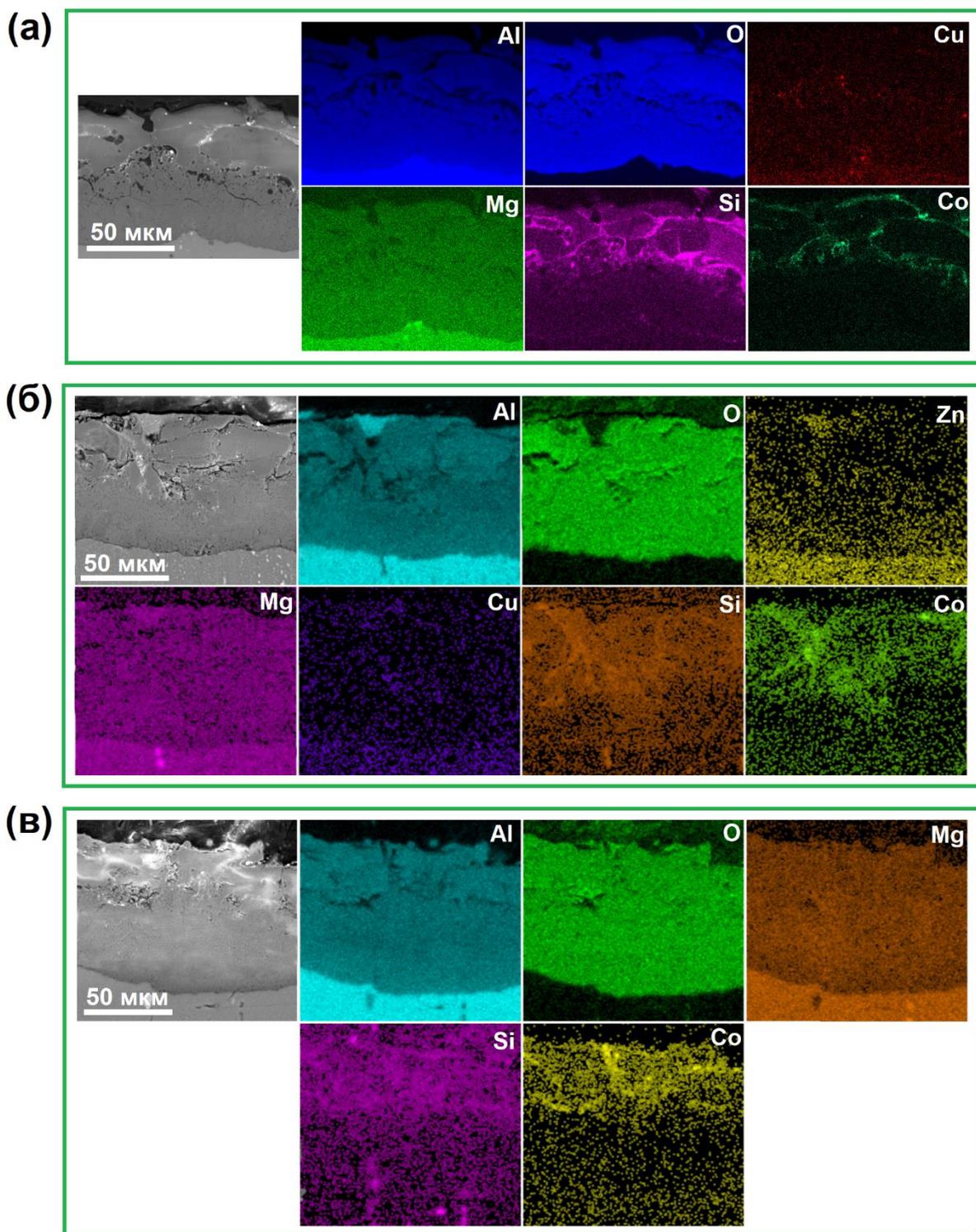


Рисунок 48 – Карты распределения элементов по толщине черных покрытий (приблизительно 82 мкм) на сплавах Д16Т (а), В95Т1 (б), АМг6М (в)

Значительное уменьшение концентрации Zn в покрытиях по сравнению с таковыми в сплаве подтверждают и карты распределения в них элементов, приведенные на рисунке 48. Возможно, вследствие большого выноса в электролит

этого элемента ПЭ покрытие, сформированное на сплаве В95Т1, имеет «столбчатую» микроструктуру [141] и большое количество узких (вероятно, нанопор [140]), которые авторы [141, 142] называют «мелкими трещинами». Авторы [117, 141, 142] также считают, что существует большая вероятность того, что при легировании алюминия цинком уменьшается образование высокотемпературной модификации его оксида в ПЭ покрытиях, так как увеличиваются в них поры и трещины вследствие интенсивного испарения этого легирующего элемента.

На чистом алюминии после аналогичных условий проведения процессов ПЭО, что и сплава В95, сформированное ПЭ покрытие имеет «зернистую» структуру и содержит большую концентрацию высокотемпературной модификации оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [141].

Отсутствие видимых открытых пор во внутренних слоях покрытий (рис. 42), не означает, что их нет в покрытиях. Например, количество наноразмерных пор, диаметр которых от 5 до 30 нм в покрытии, полученном после проведения процесса ПЭО в щелочно-силикатном электролите на деформируемом алюминиевом сплаве, значительно превышает количество микропор. При этом нанопоры имеют разветвленный зигзагообразный вид [141].

Наличие множества мелких пор в ПЭ покрытиях, сформированных на сплаве В95Т1, приводит к быстрому охлаждению расплавленных участков во внутреннем слое покрытия и, как следствие, к значительному торможению фазового перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 43); 2) уменьшению антикоррозионной способности покрытий – меньшие значения модулей импеданса (рис. 32, 33, 46, 47), и относительно небольшой сдвиг анодных и катодных токов к меньшим значениям, что следует из анализа поляризационных кривых, полученных для сплава В95Т1 и систем «сплав В95Т1 – ПЭ покрытие» по сравнению с аналогичными показателями для других деформируемых сплавов и систем: «сплав Д16Т – ПЭ покрытия», «сплав АМг6М – ПЭ покрытия» (рис. 31, 45).

Меньшая концентрация Си в сплаве Д16Т, чем основных легирующих элементов в сплавах В95Т1, АМг6М (табл. 10), и относительно небольшой вынос

этого элемента и других основных легирующих элементов из ПЭ покрытий в электролит, приводит к тому, что в покрытиях, сформированных на этом сплаве, содержится значительное количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 43).

В ПЭ покрытиях, сформированных на сплаве АМгбМ, низкое содержание (рис. 43) высокотемпературной модификации оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Однако разница между концентрацией магния в сплаве и в ПЭ покрытиях небольшая (не более 0,95 масс. %). В покрытиях остается значительное количество соединений, содержащих магний (рис. 48, табл. 10) – наиболее вероятно метастабильный твердый раствор замещения MgO в Al_2O_3 . На дифрактограммах отсутствуют спектры, указывающие на наличие этого соединения в покрытиях. Возможно, образование метастабильного твердого раствора замещения MgO в Al_2O_3 является дополнительным торможением фазового перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При ПЭО алюминиевых сплавов может значительно уменьшаться вероятность перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вследствие его легирования оксидами металлов, валентность которых меньше, чем валентность Al . Пленка на основе оксида алюминия при высокой окислительной способности газовой среды является полупроводником р-типа [144]. При указанном ее легировании уменьшается концентрация катионных вакансий или междоузельных анионов кислорода, но увеличивается количество электронных вакансий, и, как следствие, возрастает электропроводность и теплопроводность [144, 145]. Вследствие этого уменьшается нагрев внутреннего слоя ПЭ покрытия, так как происходит интенсивный отвод тепла в металлическую основу. Как следствие, не реализуется интенсивный переход I рода [10, 122, 141], а с увеличением скорости охлаждения расплавленного оксида алюминия увеличивается вероятность образования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [146].

Следовательно, оксиды двухвалентных металлов, растворяясь в ПЭ покрытиях, образующихся на основе Al_2O_3 , являются «стабилизаторами» низкотемпературной модификации оксида алюминия; т.е. не позволяют, как и поры в них, формироваться в покрытиях большой концентрации высокотемпературной модификации оксида алюминия (рис. 43).

Таким образом приведенные экспериментальные данные указывают, что основными причинами уменьшения высокотемпературной модификации оксида алюминия в ПЭ покрытиях, с большой долей вероятности, являются возрастание в них пористости и образование метастабильных растворов замещения оксидов металлов, валентность которых меньше, чем валентность Al, растворенных в покрытиях на основе Al₂O₃.

Следует отметить, что для высоких механических свойств внутренних слоев ПЭ покрытий не следует стремиться, чтобы они в основном состояли из высокотемпературной модификации оксида алюминия (α -Al₂O₃) [10, 21, 119, 120].

Если основой внутренних слоев ПЭ покрытий является α -Al₂O₃, то они имеют большое количество дефектов [10, 120, 147, 148], которые обусловлены, как предполагают авторы [149], большими внутренними напряжениями. Большая дефектность покрытий, вероятно, и является основной причиной уменьшения их микротвердости и износостойкости [10, 149].

Вероятно, композиционные покрытия, содержащие большое количество γ -фазы, в частности, черные покрытия, сформированные на сплаве Д16Т (рис. 43), не имеют больших внутренних напряжений, которые приводили бы к образованию в них мелких трещин. При средней толщине черного ПЭ покрытия приблизительно 82 мкм во его внутреннем слое имеется достаточное количество α -Al₂O₃ (рис. 43), что и обеспечивает их высокую микротвердость – 1780 ± 180 HV. Однако у внутреннего слоя ПЭ покрытия, средняя толщина которого приблизительно 82 мкм, полученного после ПЭО сплава Д16Т при аналогичных условиях, но без введения в щелочно-силикатный электролит CoOON·H₂O, микротвердость несколько больше – 1940 ± 190 HV [10].

Значительно меньшая концентрация α -Al₂O₃ в толстых (82 мкм) черных ПЭ покрытиях, сформированных на сплавах В95Т1, АМг6М (рис. 43), приводит к меньшей микротвердости их внутренних слоев (1540 ± 210 , 1380 ± 200 HV соответственно), чем – на сплаве Д16Т.

Если в покрытии при ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите может происходить образование твердых растворов замещения MgO в Al₂O₃, CuO

или Cu_2O в Al_2O_3 , ZnO в Al_2O_3 и других, то при ПЭО этого сплава с добавлением в этот электролит $\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ может происходить и образование метастабильного твердого раствора CoO в Al_2O_3 . Последний твердый раствор замещения, вероятно, дополнительно к описанным выше причинам, приводит к уменьшению $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ПЭ покрытиях, и, как следствие, меньшей микротвердости по сравнению с таковой у покрытия, полученного после ПЭО сплава Д16 в щелочно-силикатном водном растворе при прочих аналогичных условиях проведения процессов. Возможно, что и в черных ПЭ покрытиях, полученных на деформируемых сплавах АМг6М, В95Т1 дополнительной причиной «стабилизации» фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является наличие метастабильного твердого раствора замещения CoO в Al_2O_3 .

Таким образом модельные представления, разработанные после изучения формирования двухслойных черных ПЭ покрытий различной толщины на сплаве Д16Т, «аномальных» зависимостей антикоррозионной способности от их толщины и различных длительностях выдержек в 0,5 % водном растворе NaCl [89] применимы и для систем «черное покрытие – сплавы АМг6М, В95Т1». Вместе с тем микростроение, концентрация корунда в ПЭ покрытиях, микротвердость их внутренних слоев, которая чем выше, тем больше их износостойкость [10], коррозионная стойкость систем «деформируемый сплав – черное покрытие», зависят от природы легирующих элементов и их концентраций в этих алюминиевых сплавах.

Выводы

1. Установлено, что добавление 1,5 г/л гидроксида кобальта ($\text{CoOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) в водный раствор, содержащий 3 г/л NaOH , 5 г/л $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,9\text{SiO}_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ позволяет получать черные покрытия на деформируемых сплавах Д16Т, В95Т1, АМг6М, оттенки которых зависят от их толщины.

2. Предложены модельные представления: а) образования внутреннего рабочего слоя ПЭ покрытий и закрытия пустот у толстых (приблизительно 82 мкм) покрытий, которые первоначально образовались между металлическими основами и покрытиями, а затем между внутренним и внешним слоями ПЭ покрытий; б) увеличения антикоррозионной способности ПЭ покрытий, полученных в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH , 5 г/л $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,9\text{SiO}_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, с увеличением их толщины; в) изменения антикоррозионной способности черных ПЭ покрытий различной толщины независимо от природы и концентраций легирующих элементов в деформируемых сплавах с увеличением длительности выдержки в 0,5 % растворе NaCl .

3. Выявлено при помощи поляризационных кривых и импедансных спектров, что при относительно небольших длительностях (до 24 ч) в 0,5% растворе NaCl наибольшей защитной способностью (на сплавах Д16Т, В95Т1) или практически одинаковой (на сплаве АМг6М) обладают относительно тонкие (приблизительно 17 мкм) черные покрытия по сравнению с толстыми (до 82 мкм) покрытиями, полученными после ПЭО этих сплавов в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH , 5 г/л $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2,9\text{SiO}_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ без и с введением в него 1,5 г/л гидроксида кобальта. Однако при больших длительностях выдержки в этом водном растворе наибольшей защитной способностью обладают значительно более толстые, чем 17 мкм, ПЭ покрытия. При этом защитная способность ПЭ покрытий возрастает с увеличением их толщины. Коррозионные испытания подтвердили корректность данных, полученных после изучения электрохимического поведения систем «деформируемый сплав – черное ПЭ покрытие».

4. Предложены наиболее вероятные причины зависимостей фазового состава, микростроения, микротвердости, антикоррозионной способности внутренних слоев черных ПЭ покрытий от природы и концентрации легирующих элементов в деформируемых алюминиевых сплавах: а) наибольший вынос из покрытий элементов, имеющих намного меньшее сродство к кислороду, чем Al, (в частности, Zn, Cu). Происходит увеличение их пористости, и, как следствие, уменьшение защитных свойств внутренних слоев покрытий и быстрое затвердевание в них расплавленных локальных участков, приводящее к уменьшению вероятности образования α -Al₂O₃; б) образование метастабильных твердых растворов замещения на основе Al₂O₃ и оксидов легирующих элементов, имеющих валентность меньше трех. Последнее, вероятно, приводит к более интенсивному отводу тепла в металлическую основу вследствие увеличения концентрации электронных вакансий, как следствие, возрастанию теплопроводности внутренних слоев ПЭ покрытий, а, следовательно, уменьшается вероятность перехода первого рода γ -Al₂O₃ в α -Al₂O₃.

Список использованных источников

1. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – Москва: Металлургия, 1993. – 416 с. – ISBN 5-229-00923-3.
2. Синявский, В. С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В. С. Синявский, В. Д. Вальков, В. Д. Калинин. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Металлургия, 1986. – 368 с.
3. Синявский, В. С. Закономерности развития питтинговой коррозии алюминиевых сплавов и ее взаимосвязь с коррозией под напряжением / В. С. Синявский // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 5. – С. 521–530.
4. Эванс, Ю. Р. Коррозия и окисление металлов / Ю. Р. Эванс. – Москва: Машгиз, 1962. – 855 с.
5. Розенфельд, И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – Москва: Металлургия, 1970. – 448 с.
6. Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов / Под ред. Джозефа Р. Дейвиса. – Москва: АПРАЛ, 2016. – 333 с. – ISBN 978-5-9906007-4-4.
7. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation / Z. Yao, B. Hu, Q. Shen [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 253. – P. 166–170.
8. Black PEO coating with enhanced thermal stability on titanium alloy and its thermal control properties / R. Yao, Y. Li, Z. Yao [et. al.] // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 429, 127934.
9. Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. – Москва: Машиностроение, 1988. – 224 с. – ISBN 5-217-00273-5.
10. Рабоч, А. Г. Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов / А. Г. Рабоч, А. А. Гладкова, А. В. Дуб. – Москва: МИСиС, 2017. – 160 с. – ISBN 978-5-906846-51-8.
11. Sheasby, P. G. The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys / P. G. Sheasby, R. Pinner. – 6th ed. – Ohio: ASM International, 2001. – 1416 p.

12. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminum / A. L. Yerokhin, A. L. Snisko, N. L. Gurevina [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – Vol. 36. – P. 2110–2120.
13. Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation / C. S. Dunleavy, L. O. Golosnoy, J. A. Curran, T. W. Clyne // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol. 203. – P. 3410–3419
14. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин [и др.]. – Москва: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с. – ISBN 5-89594-110-9.
15. Характер разряда в системе металл-оксид-электролит при микродуговом оксидировании на переменном токе / А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, О. Н. Дунькин, О. С. Невская // Известия АН. Серия Физическая, 2000. – Т. 64, № 4. – С. 759–762.
16. Слонова, А. И. О роли состава силикатного электролита в анодно-катодных микродуговых процессах / А. И. Слонова, О. П. Терлеева, Г. А. Марков // Защита металлов, – 1997. – Т. 33, № 2. – С. 208–212.
17. Патент 2171865 Российская Федерация, МПК С25D 11/02 (2000.01). Способ электролитического микродугового нанесения покрытия на детали из вентильных металлов : № 2000102545/02 : заявл. 02.01.2000 : опубл. 10.08.2001 / А.Ю. Павлов, С.Д. Опанасенко, А.В. Резниченко [и др.]. – 7 с.
18. Ракоч, А. Г. Условия реализации плазменных мироразрядов при микродуговом оксидировании легких конструкционных сплавов / А. Г. Ракоч, А. А. Гладкова, Зайяр Линн // Материалы конференции «Перспективные технологии для защиты от коррозии авиационной техники, посвященной 100-летию со дня рождения 116 профессора д. т. н. Л. Я. Гурвич. – Москва. – 2014.
19. Механизм и кинетические особенности микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ5пч в электролитах, содержащих NH_4F / А. Г. Ракоч, В. А. Баутин, И. В. Бардин, В. Л. Ковалев // Коррозия: Материалы, Защита. – 2007. – № 9. – С. 7–13.

20. Зайяр Линь. Физико-химические модели реализации катодных микрозарядов при проведении процессов микродугового оксидирования: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Зайяр Линь . – Москва, 2015. – 23 с.
21. Особенности строения и свойства покрытий, наносимых методом микродугового оксидирования / В. Н. Малышев, Г. А. Марков, В. А. Федоров [и др.] // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1984. – № 1. – С. 26–27.
22. Марков, Г. А. Микродуговое оксидирование алюминия в концентрированной серной кислоте / Г. А. Марков, В. В. Татарчук, М. К. Миронова // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. Наук. – 1983. – № 7, вып. 2. – С. 34–37.
23. Структура анодных пленок при микродуговом оксидировании алюминия / Г. А. Марков, М. К. Миронова, О. Г. Потапова, В. В. Татарчук // Изв. СО АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, № 7. – С. 1110–1113.
24. Марков, Г.А. Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий / в кн. : Научные труды МИНХиГП им. Губкина; вып. 185: Повышение износостойкости деталей газонефтяного оборудования за счет реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий. – Москва, 1985. С. 54-64.
25. Гордиенко, П. С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / П. С. Гордиенко, С. В. Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 179 с. – ISBN 5-7442-0889-5.
26. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 1. Основные представления о микродуговом оксидировании легких конструкционных сплавов / А. Г. Ракоч, И. В. Бардин, В. Л. Ковалев, Т. Г. Аванесян // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 2. – С. 58–62.
27. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом / А. Г. Ракоч, В. В. Хохлов, В. А. Баутин [и др.] // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, № 12. – С. 173–184.

28. Экзотермическое окисление дна каналов микрозарядов при микродуговом окислении алюминиевых сплавов / А. Г. Ракоч, Ю. В. Магурова, И. В. Бардин [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 12. – С. 36–40.
29. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов / А. Г. Ракоч, А. В. Дуб, И. В. Бардин [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – Т. 11. – С. 30–34.
30. Микродуговое окисление 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 / А. Г. Ракоч, И. В. Бардин, В. Л. Ковалев [и др.] // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 3. – С. 59–62.
31. Черненко, В. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В. И. Черненко, Л. А. Снежко, И. И. Панакова. – Ленинград: Химия, 1991. – 126 с. – ISBN 5-7245-0588-6.
32. Снежко, Л. А. Анодно-искровое окисление магния / Л. А. Снежко, В. С. Руднев. – Москва: Техника, 2014. – 159 с. – ISBN 5-93969-047-5.
33. Ерохин, А. Л. Модель формирования оксидных покрытий при плазменно-электролитическом окислении алюминия в растворах силикатов / А. Л. Ерохин, В. В. Любимов, Р. В. Ашитков // Физика и химия обработки материалов. – 1996. – № 5. – С. 39–44.
34. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys / A. L. Yerokhin, A. A. Voevodin, V. V. Lyubimov [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 110. – P. 140–146.
35. Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 122. – P. 73–93.
36. Yerokhin, A. L. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys / A. L. Yerokhin, V. V. Lyubimov, R. V. Ashitkov // Ceramics International. – 1998. – Vol. 24, no. 1. – P. 1–6.

37. Dunleavy, C. S. Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium / C. S. Dunleavy, J. A. Curran, T. W. Clyne // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206. – P. 1051–1061.
38. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентиляльных металлов / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, А. М. Борисов [и др.] // *Известия АН. Серия физическая*. – 2000. – Т. 64, № 4. – С. 763–766.
39. Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte – Understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation / P. S. Santosh, T. Etsushi, A. Yoshitaka, H. Hiroki // *Corrosion Science*. – 2012. – Vol. 55. – P. 90–96.
40. Тонконог, Н.Л. Плазменное электролитическое оксидирование алюминия в щелочных растворах: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Тонконог Наталья Леонидовна. – Днепропетровск, 2005. – 18 с.
41. Тимошенко, А. В. Микроплазменное оксидирование сплавов системы Al-Cu / А. В. Тимошенко, Ю. В. Магурова // *Защита металлов*. – 1995. – Т. 31, № 5. – С. 523-531.
42. Curran, J. A. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium / J. A. Curran, T. W. Clyne // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 199. – P. 168–176.
43. Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings / R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo [et al.] // *Corrosion Science*. – 2008. – Vol. 50. – P. 1744–1752.
44. Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy / P. B. Srinivasan, J. Liang, C. Blawert [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2009. – V. 255. – P. 4212–4218.
45. Tsunekawa, S. Two-step plasma electrolytic oxidation of Ti–15V–3Al–3Cr–3Sn for wear-resistant and adhesive coating / S. Tsunekawa, Y. Aoki, H. Habazaki // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 205. – P. 75–84.

46. Гнеденков, С. В. Плазменное электролитическое оксидирование металлов и сплавов в тартрат содержащих растворах / С. В. Гнеденков, О. А. Хрисанфова, А. Г. Завидная. – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 144 с. – ISBN 978-5-8044-0885-6.
47. Hussein R. O. Spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti–6Al–4V alloy by plasma electrolytic oxidation / R. O. Hussein, X. Nie, A. Northwood // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 134. – P. 484–492.
48. Dunleavy, C. S. Time dependent statistics of plasma discharge parameters during bulk AC plasma electrolytic oxidation of aluminium / C. S. Dunleavy, J. A. Curran, T. W. Clyne // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 268. – P. 397–409.
49. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium / J. Martin, A. Melhem, I. Shchedrina [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 221. – P. 70–76.
50. High-speed video evidence for localized discharge cascades during plasma electrolytic oxidation / A. Nomine, S. C. Troughton, A. V. Nomine [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 269. – P. 125–130.
51. Synchronized electrical monitoring and high-speed video of bubble growth associated with individual discharges during plasma electrolytic oxidation / S. C. Troughton, A. Nomine, A. V. Nomine [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 359. – P. 405–411.
52. Impedance of corrosion degradation of plasma electrolytic oxidation coatings (PEO) on magnesium alloy / L. Gawel, L. Nieuzyła, G. Nawrat [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 722. – P. 406–413.
53. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte / A. G. Rakoch, A. A. Gladkova, L. Zayar, D. M. Strekalina // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 269. – P. 138–144.
54. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys / R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203. – P. 2207–2220.

55. Optimization of the plasma electrolytic oxidation process efficiency on aluminium / E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G. E. Thompson // *Surface and Interface Analysis*. – 2010. – Vol. 42. – P. 221–226.
56. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the plasma electrolytic oxidation (PEO) process / F. Jaspard-Mecuson, T. Czerwiec, G. Henrion [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – P. 8677–8682.
57. Investigation of the mechanism of plasma electrolytic oxidation of aluminum using O-18 tracer / E. Matykina, R. Arrabal, D. J. Scurr [et al.] // *Corrosion Science*. – 2010. – Vol. 52. – P. 1070–1076.
58. Kamal Jayaraja, R. Optimizing the micro-arc oxidation (MAO) parameters to attain coatings with minimum porosity and maximum hardness on the friction stir welded AA6061 aluminium alloy welds / R. Kamal Jayaraja, S. Malarvizhib, V. Balasubramanian // *Defence Technology*. – 2017. – Vol. 13. – P. 111–117.
59. Влияние катодных микрозарядов на скорость образования и строение покрытий, формируемых на магниевом сплаве методом плазменно-электролитического оксидирования / А. Г. Рабоч, А. А. Гладкова, О. Schneider [и др.] // *Перспективные материалы*. – 2014. – № 5 – С. 59–64.
60. McNeill, W. Effect of various polyvalent metal anion addition to an alkaline magnesium anodizing bath / W. Neill, R. Wick // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1957. – Vol. 104, no. 6. – P. 356–359.
61. McNeill, W. The preparation of cadmium niobate by an anodic spark reaction / W. McNeill // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1958. – Vol. 105, no. 9. – P. 544–547.
62. Gruss, L. L. Anodic Spark Reaction Products in Aluminate, Tungstate and Silicate Solutions / L. L. Gruss, W. McNeill // *Electrochemical Technology*. – 1963. – Vol. 1, no. 9. – P. 283–287.
63. McNeill, W. Anodic film growth by anion deposition in aluminate, tungstate and phosphate solutions / W. McNeill, L. L. Gruss // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1963. – Vol. 110, no. 8. – P. 853–855.

64. McNeill, W. The anodic synthesis of CdS films / W. McNeill, L. L. Gruss, D. G. Husted // Journal of The Electrochemical Society. – 1965. – Vol. 112, no. 7. – P. 713–715.
65. Patent № 2778789 US, C25D11/00. Electrolytic protective coating for magnesium : № 434093 : application 02.06.1954 : publication 22.01.1957 / W. McNeill. – 2 p.
66. Patent № 3293158 US, C25D11/026. Anodic spark reaction process and articles : № 309580 : application 17.09.1963 : publication 20.12.1966 / W. McNeill, L. L. Grass. – 6 p.
67. Patent № 3573177 US, C23B11/00. Electrochemical methods for production of films and coatings of semiconductors : № 697021 : application 11.01.1968 : publication 30.03.1971 / W. McNeill. – 4 p.
68. Патент № 2285066 Российская Федерация, МПК C25D 11/02. Электролит для получения черного керамического покрытия на вентильных металлах и их сплавах, способ его получения и покрытие, полученное данным способом : № 2005114806/02 : заявл. 14.05.2005 : опубл. 10.10.2006 / А.И. Мамаев, Е.В. Хохряков, П.И. Бутягин. – 6 с.
69. Патент № 2096534 Российская Федерация, МПК C25D 11/02, C25D 11/14. Способ получения оптически черных защитных покрытий на вентильных металлах : № 96114575/02 : заявл. 18.07.1996 : опубл. 20.11.1997 / Т.П. Яровая, В.С. Руднев, П.С. Гордиенко, П.М. Недозоров. – 7 с.
70. Patent № 299596 DD, C25D 11/02. Electrolyte for the production of black conversion layers on light metals : application 19.07.1989 : publication 30.04.1992 / J. Schmidt, M. Heppner, A. Hasse [et al.]. – 3 p.
71. Patent № 5075178 US, B32B 15/20. Black surface layer on light metal : № 638288 : application 07.01.1991 : publication 24.12.1991 / J. Schmidt, M. Heppner, A. Hasse [et al.]. – 4 p.
72. Патент № 2213166 Российская Федерация, МПК C25D 11/08, C25D 11/14, D06F 75/38. Керамическое покрытие, подошва утюга и способ получения керамического покрытия на изделиях из алюминия или его сплавов : №

2000105396/02 : заявл. 03.06.2000 : опубл. 27.09.2003 / А.И. Мамаев, П.И. Бутягин, Ж.М. Рамазанова [и др.]. – 9 с.

73. Patent № 5035781 US, B23H 1/08, B23H 3/06, B23H 7/34. Electrolyte for the production of black surface layers on light metals : № 528664 : application 24.05.1990 : publication 30.07.1991 / J. Schmidt, T. Furche, R. Erdmann [et al.]. – 3 p.

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

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

76. Arunnellaiappan, T. Fabrication of multifunctional black PEO coatings on AA7075 for spacecraft applications / T. Arunnellaiappan, S. Anoop, N. Rameshbabu // Surface & Coatings Technology. – 2016. – Vol. 307. – P. 735–746.

77. Preparation of black PEO layers on Al-Si alloy and the colorizing analysis / K. Li, W. Li, G. Zhang, P. Guo // Vacuum. – 2015. – Vol. 111. – P. 131–136.

78. Formation of black ceramic layer on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in electrolyte containing Na_2WO_4 / I. J. Hwang, K. R. Shin, J. S. Lee [et al.] // Materials Transactions. – 2012. – Vol. 53. – P. 559–564.

79. Патент № 2459890 Российская Федерация, C25D 11/14, C25D 15/00. Способ получения оптически черного оксиднокерамического покрытия на поверхности алюминия и его сплавах : № 2011130828/02 : заявл. 22.07.2011 : опубл. 27.08.2012 / Ж.И. Беспалова, И.Н. Паненко. – 9 с.

80. Патент № 2607875 Российская Федерация, C25D 11/14. Способ нанесения керамического черного покрытия на вентильные металлы методом микродугового оксидирования и покрытие, полученное этим способом : № 2015111777 : заявл. 31.03.2015 : опубл. 20.01.2017 / С.С. Сафронова, А.В. Большанин, П.И. Бутягин. – 10 с.

81. Влияние технологических параметров на элементный состав микродугового оксидирования покрытий на алюминиевых и титановых сплавах / А. Е. Михеев, А. В. Гирн, Д. В. Орлова [и др.] // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. – 2012. – № 4. – С. 168–172.
82. The preparation and properties of black coating by micro arc oxidation on 2A12 aluminum alloy / C. Du, H. Zhao, Z. Dai [et al.] // Materials Letters. – 2019. – Vol. 236. – P. 723–726.
83. Li, J. Growth mechanism of black ceramic layers formed by microarc oxidation / J. Li, H. Cai, B. Jiang // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 8702–8708.
84. Development of vanadium impregnated flat absorber composite PEO coating on AA6061 alloy / A. M. Pillai, A. Rajendra, A. K. Sharma [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 410, 126891.
85. Фан Ван Чьонг. Кинетические особенности формирования декоративных защитных покрытий на сплавах Д16 и ВТ6: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Фан Ван Чьонг. – Москва, 2018. – 23 с.
86. Decorative wearresistant coatings produced on aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation / Rakoch A. G., Savva V. V., Gladkova A. A., Phan Van Truong // Proceedings of the 5th International Conference and Exhibition “Aluminum-21 Surface Treatment & Finishing”. – Moscow, 2017.
87. ГН 2.1.6.3492-17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.
88. Black decorative anticorrosion coatings obtained on AA2024 alloy by plasma-electrolytic treatment and inhibition / A. G. Rakoch, Yu. I. Kuznetsov, Tran Van Tuan [et al.] // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2021. – Vol. 10, no. 2. – P. 562–579.

89. Role of cobalt additive on formation and anticorrosion properties of PEO coatings on AA2024 alloy in alkali-silicate electrolyte / A. G. Rakoch, Tran Van Tuan, Z. V. Khabibullina [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 433, 128075.
90. Rakoch, A. G. Studies on the effect of the composition of wrought alloys (D16, AMg6 and V95) on the formation kinetics, structure, and electrochemical behavior of black plasma-electrolytic coatings / A. G. Rakoch, Tran Van Tuan, E. P. Monakhova // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2022. – Vol. 11, no. 4. P. 1763–1786.
91. Гюнтершульце, А. Электролитические конденсаторы / А. Гюнтершульце, Г. Бетц. – Москва: Оборонгиз, 1938. – 200 с.
92. Гюнтершульце, А. Электролитические выпрямители и вентили / А. Гюнтершульце. – Москва: Госэнергоиздат, 1932. – 272 с.
93. Терлеев, Б. М. Оксидная изоляция / Б. М. Терлеев, М. М. Лернер. – 2-е изд., перераб. – Москва: Энергия, 1975. – 187 с.
94. Ракоч, А. Г. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / А. Г. Ракоч, А. В. Дуб, А. А. Гладкова. – Москва: Старая Басманная, 2012. – 495 с. – ISBN 978-5-904043-82-7.
95. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2 томах. Т. 2 / И. В. Суминов, П. Н. Белкин, А. В. Эпельфельд [и др.]. – Москва: Техносфера, 2011. – 511 с. – ISBN 978-5-94836-268-7.
96. Богоявленский, А. Ф. О механизмах образования оксидной пленки на алюминии / А. Ф. Богоявленский // в кн.: Анодная защита металлов. – Москва: Машиностроение, 1964. С. 22–27.
97. Томашов, Н. Д. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов / Н. Д. Томашов, М. Н. Тюкина, Ф. П. Заливалов. – Москва: Машиностроение, 1968. – 220 с.
98. Одынец, Л. Л. Анодные оксидные пленки / Л. Л. Одынец, В. М. Орлов. – Ленинград: Наука, 1990. – 200 с. – ISBN 5-02-024475-9.

99. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / И. Н. Францевич, А. Н. Пилянкевич, В. А. Лавренко, А. И. Вольфсон. – 2-е, перераб. и доп. изд. – Киев: Наукова Думка, 1985. – 278 с.
100. Стрекалина, Д. М. Модельные представления о формировании методом МДО износостойких декоративных покрытий на сплаве ВТ6: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Стрекалина Дарья Михайловна. – Москва, 2016 – 21 с.
101. Kinetic features of wear-resistant coating growth on titanium alloy formed in alkaline-aluminate solution by plasma electrolytic oxidation / A. Gladkova, A. Rakoch, V. Savva, D. Strekalina // 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces: Book of Abstracts. – Kostroma: Kostroma State Technological University, 2016. – P. 47.
102. Стрекалина, Д. М. Кинетические особенности роста толщины износостойкого покрытия на сплаве ВТ6 при его микродуговом оксидировании / Д. М. Стрекалина, А. Г. Ракоч, М. В. Ермакова // Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии: тезисы III международной конференции. – Москва: ИФХЭ РАН, 2016. – С. 51.
103. Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Суяргулова Р.И. Кинетические особенности роста толщины покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании сплава ВТ6 и Д16 // Ежемесячный научный журнал по материалам XVII Международной научно-практической конференции «Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия». – 2015. – № 9. – С. 110–113.
104. A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti-Al-V and Zircaloy-2 alloys in a silicate-hexametaphosphate electrolyte / Y. Cheng, Z. Peng, X. Wu [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 165. – P. 301–313.
105. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α -Al₂O₃ produced by microarc oxidation on Ti–6Al–4V alloy / X. Sun, Z. Jiang, S. Xin, Z. Yao // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 471. – P. 194–199.
106. Бардин, И. В. Электрические режимы микродугового оксидирования алюминиевого и магниевого сплавов в щелочных электролитах: автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Бардин Илья Вячеславович. – Москва, 2009 – 24 с.

107. Механизм и кинетические особенности микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ5пч в электролитах, содержащих NH_4F / А. Г. Ракоч, В. А. Баутин, И. В. Бардин, В. Л. Ковалев // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 9. – С. 7–13.

108. Corrosion protection of magnesium alloy by PEO-coatings containing sodium oleate / A. A. Chirkunov, A. G. Rakoch, E. V. Monakhova [et al.] // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2019. – Vol. 8. – P. 1170–1188.

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

110. Ракоч, А. Г. Создание декоративных черных износостойких покрытий методом ПЭО на деталях медицинского назначения / А.Г. Ракоч, Д.М. Стрекалина // Тезисы докладов II Международной конференции «Инжиниринг & Телекоммуникации - En&T 2015». – 2015. – № 1. С. 295–297.

111. Износостойкое декоративное черное покрытие на титановых сплавах, получаемое методом плазменно-электролитического оксидирования / А. Г. Ракоч, Д. М. Стрекалина, А. А. Гладкова, К. С. Мелконьян // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – № 1. – С. 44–50.

112. Тарасов, В. В. Проблемы физики стекла / под ред. Г.М.Бартенева, - 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Стройиздат, 1979. – 255 с.

113. Киндяков, П. С. Химия редких и рассеянных элементов / П. С. Киндяков. – Москва: Высшая школа, 1969. – 640 с.

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

115. Щедрина, И. И. Свойства и скорость образования покрытий на сплаве Д16 при проведении процесса микродугового оксидирования при различных режимах:

автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Щедрина Ирина Игоревна. – Москва, 2011 – 24 с.

116. Кинетика изнашивания покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования / А. А. Петросянц, В. Н. Малышев, В. А. Федоров, Г. А. Марков // Трение и износ. – 1984. – Т. 5, № 2. – С. 350–354.

117. Oh, Y. J. Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al_2O_3 coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis / Y. J. Oh, J. I. Mun, J. H. Kim // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol. 204. – P. 141–148.

118. Применение поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов и покрытий для повышения коррозионно-механической стойкости деталей нефтегазового оборудования / Саакян Л. С., Ефремов А. П., Ропяк Л. Я., Эпельфельд А. В. – Москва: ВНИИОЭНГ, 1986. – 60 с.

119. Mita, I. Synthesis of ruby films by anodic oxidation of aluminum / I. Mita, M. Yamada // Chemistry Letters. – 1981. – Vol. 10, no. 1. – P. 123–126.

120. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process / A. L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 199. – P. 150–157.

121. Хла Мо. Оптимизация процесса микродугового оксидирования алюминиевых и магниевых сплавов: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Хла Мо. – Москва, 2007 – 24 с.

122. Слонова, А. И. Морфология, структура и фазовый состав микроплазменных покрытий, сформированных на сплаве Al-Cu-Mg / А. И. Слонова, О. П. Терлеева // Защита металлов. – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 72–83.

123. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs / J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, R. L. Frost // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – P. 111–119.

124. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor [et al.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 2717–2730.

125. Guo, P. Synthesis and lithium storage performance of Co_2SiO_4 nanoparticles / P. Guo, C. Wang // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – P. 70661–70667.
126. Mason, R. K. Use of cobalt colors in glazes / R.K. Mason // The Bulletin of American Ceramic Society. – 1961. – Vol. 40. – P. 5–6.
127. Физико-химические свойства окислов / под ред. Г. В. Самсонова. – 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Металлургия, 1978. – 471 с.
128. Terleeva, O. P. Specific voltage variations under complex current conditions of micro-plasma processes / O. P. Terleeva, V. V. Utkin, A. I. Slonova // Protection of Metals. – 1999. – Vol. 35. – P.168–171.
129. Tillous, E. K. Microstructure and 3D microtomographic characterization of porosity of MAO surface layers formed on aluminium and 2214-T6 alloy / E. K. Tillous, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol. – 203. – P. 1850–1855.
130. Сравнительный анализ формирования и некоторых характеристик микроплазменных покрытий на алюминиевом и титановом сплавах / О. П. Терлеева, Белеванцев В. И., Слонова А. И. [и др.] // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, № 2. – С. 1–8.
131. К вопросу о влиянии комбинированных режимов на предельную толщину микродуговых покрытий / А. Г. Ракоч, А. В. Дуб, И. В. Бардин [и др.] // Коррозия, материалы, защита. – 2009. – № 11. – С. 32–36.
132. Гнеденков, С. В. Электрохимическая импедансная спектроскопия оксидных слоев на поверхности титана / С. В. Гнеденков, С. Л. Синябрюхов // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 8. – С. 963–971.
133. Гнеденков, С. В. Электрохимическое импедансное моделирование фазовой границы металлооксидная гетероструктура/электролит (обзор) / С. В. Гнеденков, С. Л. Синябрюхов, В. И. Сергиенко // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 8. – С. 235–250.
134. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып. 5: Двойные системы / под ред. Ф.Я. Галахова. – Ленинград: Наука, 1985 – 384 с.

135. Свойства неорганических соединений: справочник / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев; под ред. В. А. Рабиновича. – Ленинград: Химия, 1983. – 389 с.
136. Sundararajan, G. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology / G. Sundararajan, L. Rama Krishna // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 167. – P. 269–277.
137. Hussein, R.O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing / R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 112. – P. 111–119.
138. The correlation between the coating structure and the corrosion behavior of the plasma electrolytic oxidation coating on aluminum / C. Liu, P. Liu, Z. Huang [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 286. – P. 223–230.
139. The electrochemical corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coatings fabricated on aluminum in silicate electrolyte / Z. Yang, R.Q. Wang, C. Liu [et al.] // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2019. – Vol. 28. – P. 3652–3660.
140. Curran, J. A. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings / J. A. Curran, T. W. Clyne // *Acta Materialia*. – 2006. – Vol. 54. – P. 1985–1993.
141. Microstructure and phase composition of microarc oxidation surface layers formed on aluminium and its alloys 2214-T6 and 7050-T74 / E. K. Tillous, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203. – P. 2969–2973.
142. Gencer, Y. The effect of Zn on the microarc oxidation coating behavior of synthetic Al–Zn binary alloys / Y. Gencer, A. E. Gulec // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 525. – P. 159–165.
143. Tarakci, M. Plasma electrolytic oxidation coating of synthetic Al–Mg binary alloys / M. Tarakci // *Materials characterization*. – 2011. – Vol. 62. – P. 1214–1221.
144. Кофстад, Пер. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад; Перевод с англ. канд. хим. наук О. Е. Каширенинова ; Под ред. акад. Н. Н. Семенова. – М: Мир, 1975. - 396 с.

145. Хауфе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности : пер. с нем. Ч. 2 / К. Хауфе; пер. А.Б. Шехтер. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 215 с.
146. McPherson, M. Formation of metastable phases in flame- and plasma-prepared alumina / M. McPherson // *Journal of Materials Science*. – 1973. – Vol. 8. – P. 851–858.
147. Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al–Cu–Mg alloy / W. Xue, Z. Deng, R. Chen, T. Zhang // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 372. – P. 114–117.
148. Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy / W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, R. Chen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – Vol. 81. – P. 1365–1368.
149. Microstructure and properties of ceramic coatings produced on 2024 aluminum alloy by microarc oxidation / W. Xue, Z. Deng, R. Chen [et al.] // *Journal of materials science*. – 2001. – Vol. 36. – P. 2615–2619.