

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

На правах рукописи

Хабибуллина Зухра Василевна

МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА РОСТА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В РАЗЛИЧНЫХ
ВРЕМЕННЫХ ИНТЕРВАЛАХ ПРОВЕДЕНИЯ ПЭО ПЛАСТИН ИЗ СПЛАВА Д16Т

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 – 2024

<i>Введение</i>	5
<i>Часть 1 Критический анализ литературных данных</i>	14
Глава 1 Краткая коррозионная характеристика алюминия и сплавов на его основе	14
1.1 Питтинговая коррозия пассивирующихся сплавов	14
1.2 Особенности коррозионного поведения сплава Д16	19
Глава 2 Плазменно-электролитическое оксидирование сплавов на основе алюминия	22
2.1 Краткий анализ опубликованных механизмов зажигания анодных микроразрядов и роста ПЭ покрытий	22
2.2 Строение и фазовый состав ПЭ покрытий, сформированных на сплавах на основе алюминия	28
2.3 Влиянии катодной составляющей переменного тока на образование ПЭ покрытий на сплавах на основе алюминия	31
2.4 Способы, позволяющие получать антикоррозионные износостойкие покрытия на крупногабаритных изделиях из алюминиевых сплавов, в том числе имеющих острые кромки	36
Заключение по литературному обзору	40
<i>Часть 2 Методика исследования</i>	42
Глава 1 Описание методики проведения экспериментов, образцов, электролитов и экспериментальных установок	42
1.1 Описание образцов	42
1.2 Описание установок для получения ПЭ покрытий	44
1.3 Характеристика электролитов	47
1.4 Методика фотографирования образцов при их ПЭО	48
1.5 Методика получения равномерных по толщине и свойствам ПЭ покрытий на крупногабаритных пластинах и изделиях	49

Глава 2 Исследования толщины, строения, состава и свойств ПЭ покрытий ---	50
2.1 Определение толщины ПЭ покрытий -----	50
2.2 Методика приготовления поперечных шлифов -----	50
2.3 Оценка толщины внутреннего и внешнего слоев ПЭ покрытий -----	51
2.4 Исследование строения и элементного состава ПЭ покрытий -----	51
2.5 Исследование рентгенофазового состава ПЭ покрытий -----	51
2.6 Определение значений адгезии внутреннего слоя ПЭ покрытия к металлической основе и внешнего к внутреннему -----	52
2.7 Исследование микротвердости внутреннего (рабочего) слоя и шероховатости ПЭ покрытий -----	52
2.8 Коррозионные и электрохимические исследования ПЭ покрытий -----	53
2.9 Методика оценки длительности работоспособности электролитов -----	55
<i>Часть 3 Результаты опытов и их обсуждение -----</i>	<i>56</i>
Глава 1 Кинетика, строение и состав ПЭ покрытий, сформированных в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, при заданных плотностях переменного тока в различных временных интервалах -----	56
1.1 Кинетика роста толщин ПЭ покрытий и исследование отношения скоростей роста внутреннего слоя к внешнему в различных временных интервалах при заданных плотностях переменного тока -----	56
1.2 Строение и состав ПЭ покрытий, сформированных при заданных плотностях переменного тока в различных временных интервалах -----	60
Глава 2 Модельные представления о формировании двухслойных ПЭ покрытий в щелочно–силикатном электролите -----	65
2.1 Механизмы формирования ПЭ покрытия в I временном интервале -----	65
2.2 Модельные представления образования двухслойных ПЭ покрытий во II и III временных интервалах -----	67
2.3 Особенности роста двухслойных ПЭ покрытий в IV временном интервале -----	71

2.4 О роли катодной составляющей переменного тока на образование внутренних слоев ПЭ покрытий-----	73
Глава 3 Основные функциональные свойства ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т при различных плотностях тока в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 7 ТЖС-----	76
3.1 Адгезия различных слоев ПЭ покрытий и микротвёрдость их внутренних слоев-----	76
3.2 Электрохимические и коррозионные характеристики сплава Д16Т с ПЭ покрытиями в водном растворе, содержащем хлор-ионы-----	77
Глава 4 Разработка технологических режимов получения практически одинаковых по толщине и свойствам ПЭ покрытий на пластинах из сплава Д16Т, в том числе с заостренными кромками-----	82
4.1 Влияние pH водного раствора на протекание процессов ПЭО сплава Д16Т-----	82
4.2 ПЭО алюминиевых сплавов в водных растворах, содержащих только NaOH-----	86
4.3 Влияние 7 г/л ТЖС, введенного в щелочные растворы, на их рассеивающую способность и предельную толщину ПЭ покрытий-----	92
4.4 О большой длительности работоспособности водного раствора, содержащего 5 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, и свойствах получаемых в нем ПЭ покрытий-----	96
4.5 Применение специальных вспомогательных электродов для получения одинаковых по толщине и свойствам ПЭ покрытий на поверхности крупногабаритных пластин с острыми кромками и плоских изделий-----	99
<i>Выводы</i> -----	105
<i>Список литературы</i> -----	107

Введение

Актуальность темы исследования

Сплавы на основе алюминия находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1–4]. По распространенности они занимают второе место: их опережают только сплавы на основе железа [5,6]. Однако по причине низких износостойкости и антикоррозионной способности, особенно в средах, содержащих хлориды (морская атмосфера), применение конструкций и изделий, изготовленных из большого ряда алюминиевых сплавов, особенно дюралюминов, содержащих медь, возможно только после получения на них специальных покрытий [5–14]. Наиболее распространенным методом получения на них защитных покрытий является анодирование [6,7,12–14]. Анодирование этих сплавов проводят после их длительной тщательной поверхностной обработки. Эта обработка состоит из большого ряда операций: обезжиривание, травление, осветление, между которыми осуществляют промывку в холодной и горячей воде [7,12]. Кроме того, для увеличения антикоррозионной способности анодных покрытий в большинстве случаев на них наносят лакокрасочные покрытия или их ингибируют [7,8,12].

В настоящее время многочисленные операции получения защитных покрытий на изделиях и конструкциях из сплавов на основе алюминия пытаются заменить на две: 1) плазменно-электролитическая обработка (ПЭО); 2) промывка в воде или выдержка в подкисленном водном растворе, в случае если их ПЭО проводят в щелочном электролите [13–16].

При плазменно-электролитической обработке формируются двухслойные покрытия [14,16–22]. Однако после промывки, сушки плазменно-электролитических (ПЭ) покрытий происходит образование пассивной пленки на дне сквозных пор. В связи с этим некоторые исследователи [13,15,17,18,23–25] указывают, что ПЭ покрытия являются трехслойными.

При проведении ПЭО сплавов на основе алюминия в водных растворах, содержащих щелочь и анионы или полианионы типа SiO_3^{2-} , $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^m$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,

формирование покрытий происходит преимущественно вследствие окисления металлической основы и электролиза анионов и полианионов с последующим плазменно-электрохимическим преобразованием продуктов покрытий.

Считается [13,14,26], что электролитными катодами являются анионы и полианионы. Они способствуют наряду с анионами OH^- реализации плазменных микроразрядов и увеличивают мощность, которая выделяется в них [6].

В большинстве случаев используют переменный или биполярный импульсный токи [6,13–15,21–48] при ПЭО этих сплавов. Применение таких форм тока позволяет получать ПЭ покрытия с высокими функциональными свойствами [6]. Несмотря на то, что рост покрытий происходит только при анодной поляризации образцов или изделий (рабочих электродов) [13,14,41], в эквивалентном по анодной составляющей переменного тока толщине ПЭ покрытий, сформированных за одно и то же время как при проведении процесса в анодно-катодном режиме, так и в анодном, являются практически одинаковыми [41]. Опубликовано большое количество статей [32–34,36–40,42–44,46,49–52], посвященных влиянию катодной составляющей переменного тока на механизм и кинетику роста ПЭ покрытий, их строение и свойства [53]. Однако в этих работах представлены противоречивые, взаимоисключающие мнения [53].

У внутренних (рабочих [15]) слоев ПЭ покрытий, получаемых при пропускании биполярного тока [53], пористость значительно меньше, чем у внешних. Внутренние слои ПЭ покрытий имеют высокие антикоррозионную способность, износостойкость и адгезию к металлической основе [13–19,54]. Внешние высокопористые слои приводят только к увеличению размеров образцов и изделий из сплавов на основе алюминия [6]. Как правило, их сошлифовывают [6]. Последнее является дополнительной экологически грязной операцией [6].

Таким образом, разработка технологических режимов получения способом ПЭО на алюминиевых сплавах покрытий с относительно небольшой толщиной их внешнего пористого слоя является необходимой [6].

В [6,14,55] установлено, что при ПЭО деформируемых сплавов на основе алюминия, в том числе сплава Д16Т, который широко применяется в

промышленности, имеются четыре временных интервала роста толщины ПЭ покрытий с различным изменением размеров образцов. Вместе с тем авторы [13] не установили: 1) отношение скоростей роста толщины внутренних и внешних слоев ПЭ покрытий в каждом интервале; 2) влияние задаваемых плотностей переменного тока при ПЭО алюминиевых сплавов на отношения скоростей роста; 3) основные механизмы формирования внутренних слоев покрытий в различных временных интервалах, а также влияние катодной составляющей переменного тока на образование этих слоев, их строение, фазовый состав и свойства.

Значительное увеличение отношения скоростей роста толщин внешнего слоя к внутреннему ($V_{h_{\text{внеш.}}}/V_{h_{\text{внут.}}}$) вследствие изменения плотности тока или длительности ПЭО сплавов на основе алюминия может привести к нежелательным высоким затратам электроэнергии. Вместе с тем потребуются сошлифовка внешнего слоя ПЭ покрытий, что значительно ухудшит экологическую обстановку на рабочем участке.

Кроме того, выявление основных причин влияния длительности проведения процессов ПЭО и изменения задаваемой плотности тока на свойства внутреннего слоя ПЭ покрытий позволит усовершенствовать механизмы протекания ПЭО сплавов на основе алюминия, представленные в [56–63].

Следует отметить, что в настоящее время отсутствует способ получения твердых антикоррозионных ПЭ покрытий практически равномерных по толщине на всей поверхности крупногабаритных пластин и изделий с острыми кромками. Проведение процессов ПЭО с использованием вспомогательного электрода с большой площадью поверхности, в частности, рабочей ванны, приводит к реализации высокоэнергетических микро- и дуговых разрядов на ребрах и острых кромках изделий, а именно, к возникновению краевого эффекта.

Для устранения краевого эффекта, вероятно, необходимо использовать электролиты, обладающие достаточной рассеивающей способностью, и вспомогательный электрод, который будет иметь меньшую поверхность, чем рабочий электрод, и располагаться перед корректно выбранной частью его поверхности.

Трудности получения ПЭ покрытий равномерных по толщине и свойствам на пластинах и изделиях с острыми кромками заключаются в необходимости установления: 1) площади и состава металлического материала для его применения в качестве вспомогательного электрода, который практически не растворим в щелочном водном растворе при большой переменной анодной и катодной поляризациях и высоких плотностях переменного тока; 2) корректного расположения вспомогательного электрода в электролите относительно участка поверхности рабочего электрода.

Разработка способа получения ПЭ покрытий равномерных по толщине и одинаковых по свойствам на всей поверхности крупногабаритных пластинчатых изделий из алюминиевого сплава существенно расширит применение этого метода.

Несомненно, только при длительной работоспособности электролита возможно промышленное применение способов ПЭО. На последнее очень редко обращают внимание исследователи, занимающиеся разработкой эффективных способов получения ПЭ покрытий с высокими функциональными свойствами.

Цель исследования: усовершенствование модельных представлений формирования на сплаве Д16Т двухслойных ПЭ покрытий при проведении его ПЭО в гальваностатических режимах и разработка технологического режима получения антикоррозионных ПЭ покрытий, одинаковых по толщине, на всей поверхности пластин ($\geq 2,5 \text{ дм}^2$) и изделий с острыми кромками из сплава Д16Т в электролите с высокой длительностью работоспособности.

Для решения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи:**

1) установить средние скорости роста толщин внешних и внутренних слоев покрытий и их отношения в различных временных интервалах протекания ПЭО сплава Д16Т при плотностях переменного тока 15; 30; 45 А/дм²;

2) исследовать при плотностях переменного тока 15; 30; 45 А/дм² и различных длительностях проведения процессов ПЭО строение и элементный состав ПЭ покрытий;

3) оценить в среде, содержащей хлор-ионы, коррозионное и электрохимическое поведение сплава Д16Т с ПЭ покрытиями до и после сошлифовки их внешнего пористого слоя;

4) установить влияние внутренних слоев ПЭ покрытий на их адгезию к металлической основе и микротвердость;

5) выявить временной интервал ПЭО сплава Д16Т в гальваностатических режимах, при которых отношение скорости роста толщины внутреннего (рабочего) слоя покрытия к толщине внешнего становится наибольшим;

6) проанализировать по многочисленным экспериментальным и литературным данным влияние катодной поляризации рабочего электрода на строение, а также адгезию ПЭ покрытий к сплаву Д16Т;

7) усовершенствовать модельные представления формирования ПЭ покрытий на сплаве Д16Т в различных временных интервалах с учетом различных механизмов окисления металлической основы и чередующегося локального плавления участков их внутренних слоев при анодной поляризации рабочего электрода;

8) выявить возможность проведения процессов ПЭО на сплаве Д16Т в водном растворе, содержащем различные концентрации щелочи, и установить влияние pH на протекание его ПЭО;

9) установить основные причины снижения скорости роста толщины ПЭ покрытий на сплаве Д16Т, а также их предельных толщин с увеличением pH электролитов и их возрастания вследствие введения технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) в эти электролиты;

10) установить влияние pH на длительность работоспособности электролитов и их рассеивающую способность при ПЭО пластин из сплава Д16Т различных размеров;

11) разработать технологический режим получения равномерных по толщине и свойствам ПЭ покрытий на крупногабаритных пластинах, в том числе с заостренными кромками, и изделия из сплава Д16Т с использованием вспомогательных противоэлектродов.

Научная новизна работы

1. Установлены различные механизмы роста толщины покрытий, изменений размера стороны образцов из сплава Д16Т в четырех временных интервалах протекания процессов ПЭО в щелочных растворах, которые содержат 7 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 3; 5 г/л NaOH.

2. Показано, что: а) интенсивное формирование внутреннего слоя ПЭ покрытий начинается во II временном интервале, когда загораются микрозаряды под первоначально сформированным их внешним слоем; б) причиной практического отсутствия изменения размеров образцов в III временном интервале, когда скорость роста внутреннего слоя покрытий значительно опережает рост толщины внешнего слоя, является значительный расход металлической основы на рост покрытия вследствие окисления алюминия, часть оксидов которого заполняют поры.

3. Установлено, что при заданных плотностях переменного тока анодное напряжение зависит от высоты парогазовой фазы, которая увеличивается в значительно меньшей степени, чем происходит рост толщины покрытий при ПЭО алюминиевого сплава. При этом ее высота при одной и той же толщине ПЭ покрытий практически не зависит от плотности тока.

4. Предложено два механизма окисления металлической основы, приводящих к интенсивному росту внутреннего слоя ПЭ покрытий на сплаве Д16Т: а) окисление дна сквозных пор в результате функционирования анодных микрозарядов под внешним слоем формирующегося покрытия, что приводит к образованию в них оксидов; б) конвекция, диффузия и миграция реагирующих частиц через «перемещающиеся» расплавленные локальные участки внутреннего слоя покрытия, близко расположенные к интенсивно горящим плазменным микрозарядам, реализующимся при максимальном напряжении при протекании переменного тока в анодный «полупериод».

Практическая значимость работы

Установлено, что достаточно получать ПЭ покрытия толщиной приблизительно 80 мкм на сплаве Д16Т. При получении покрытий большей

толщины увеличиваются затраты электроэнергии, значительно возрастает толщина внешнего пористого слоя, который в большинстве случаев подлежит сошлифовке, что значительно ухудшает экологическую обстановку на рабочем участке. Вместе с тем свойства внутреннего (рабочего) слоя покрытия толщиной приблизительно 80 мкм (микротвердость, антикоррозионная способность, их адгезия к металлической основе) практически идентичны таковым при большей толщине ПЭ покрытия. При этом показано, что для отсутствия градиента толщины покрытий на сплаве Д16Т от краев пластин ($\geq 2,5 \text{ дм}^2$) к ее центру процессы ПЭО следует проводить в щелочно-силикатных электролитах с высокой удельной электропроводностью (приблизительно $37 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$). Кроме того, доказано, что повышение рН электролита приводит к значительному возрастанию длительности его работоспособности. Вышеперечисленным требованиям удовлетворяет водный раствор, содержащий 5 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС. Разработанные технологические режимы ПЭО имеют существенное практическое значение для получения твердых антикоррозионных покрытий на большом количестве пластин и изделий, изготовленных из алюминиевого сплава. Необходимо отметить, что результаты данной диссертационной работы были использованы при проведении занятий для магистрантов, специализирующихся на кафедре МЗМ НИТУ МИСИС, по курсу «Создание материалов нового поколения вследствие модификации поверхности легких конструкционных сплавов».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Формирование двухслойных покрытий при ПЭО сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите протекает по различным механизмам в четырех временных интервалах.

2. Рост внутреннего (рабочего) слоя покрытий при ПЭО сплава Д16Т протекает в основном на III стадии, когда практически не происходит изменение размера сторон образцов. После завершения этой стадии становятся максимальными микротвердость, антикоррозионная способность этого слоя и его адгезия к металлической основе, которые практически не изменяются при дальнейшем проведении этого процесса.

3. Интенсивный рост внутреннего слоя происходит по двум механизмам окисления алюминиевого сплава: а) окисление дна сквозных пор покрытия после горения микрозарядов в анодный «полупериод» протекания переменного тока под внешним его слоем; б) миграция и диффузия реагирующих частиц через чередующиеся локальные расплавленные участки этого слоя, близко расположенные к интенсивно горящим плазменным микрозарядам, реализующимся при максимальном напряжении в анодный «полупериод» протекания переменного тока.

4. Получение ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах, в которых находится магний, в водных растворах, содержащих только NaOH.

5. Увеличение удельной электропроводности электролитов приводит к повышению их рассеивающей способности и, как следствие, получению ПЭ покрытий, близких по толщине и свойствам на всей поверхности пластин.

6. Увеличение pH щелочного водного раствора до 13,36, который содержит 7 г/л $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, позволяет получать методом ПЭО твердые антикоррозионные покрытия на большой партии образцов из алюминиевого сплава без замены и корректировки электролита.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов данной диссертационной работы является высокой, так как обусловлена применением современных физико-химических и физических методов исследования при использовании современного оборудования, а также неоднократной воспроизводимостью полученных экспериментальных данных и отсутствием противоречий основным положениям модельных представлений, опубликованных другими исследователями в научных работах, по механизму ПЭО алюминиевых сплавов, в частности, по реализации микрозарядов вследствие локальных пробоев парогазовой фазы в анодный «полупериод» протекания тока, по различной скорости окисления металлической основы в разных временных интервалах протекания этих процессов.

Результаты диссертационной работы были представлены на XXI Международной научно-практической конференции EUROPEAN RESEARCH,

Пенза, 7 июня 2019 г.; VI Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки и практики», Уфа, 19 октября 2021 г.; IX International Scientific Conference “Actual Problems of Solid State Physics”, Минск, 22–26 ноября 2021 г.; Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022», Минск, 23–24 марта 2022 г.; IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С.П. Распопина, Екатеринбург, 16–20 мая 2022 г.

Публикации. Опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для защиты кандидатских диссертаций, в том числе Scopus, Web of Science (Q1); 5 тезисов докладов после выступления на международных и всероссийских конференциях; получено 1 ноу-хау.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 частей, 8 глав, выводов, списка монографий и статей - 179. Ее объем составляет 127 страниц, включающих 9 таблиц и 47 рисунков.

Личный вклад автора. После анализа большого ряда научных статей и монографий, в которых изложены модельные представления формирования ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах, основные их свойства и структура, автор принял участие в постановке цели и задач работы. Им проведены многочисленные эксперименты, усовершенствованы модельные представления о стадийном формировании покрытий при ПЭО сплава Д16Т, выявлена оптимальная толщина ПЭ покрытия, обеспечивающая получение покрытий с заданными свойствами на образцах из этого сплава. Кроме того, он экспериментально установил, что для получения покрытий практически одинаковой толщины на всей поверхности пластин, а также для большой длительности работоспособности водных растворов, содержащих щелочь и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, необходимо проводить процессы при максимально возможной их удельной электропроводности, которая является функцией от рН электролитов. Он принимал в написании всех опубликованных в соавторстве научных работ активное участие. Полученное ноу-хау подтверждает практическую и научную значимость его работы.

Часть 1 Критический анализ литературных данных

Глава 1 Краткая коррозионная характеристика алюминия и сплавов на его основе

1.1 Питтинговая коррозия пассивирующихся сплавов

Наиболее опасные локальные виды коррозии металлических материалов протекают при их нахождении в пассивном состоянии. Данный вид коррозии наблюдается не только для алюминиевых сплавов, но и других металлов и сплавов, в частности, для нержавеющей стали. Только при достижении потенциалов питтингового пробоя реализуются локальные нарушения пассивных пленок (зарождение питтингов). Дальнейшая коррозия в этих локальных местах ускоряется вследствие уменьшения рН (увеличение кислотности) в питтингах. Уменьшение рН протекает по двум причинам: 1) притяжение хлор – ионов к катионам, образующимся вследствие растворения металлов; 2) протекание реакций гидролиза.

Схема протекания питтинговой коррозии представлена на Рисунке 1. Она объясняет переход локальных нарушений пассивной пленки нержавеющей стали, которые погружены в аэрированный раствор NaCl, в язвенную коррозию. Открытая металлическая поверхность внутри питтинга, а в последствии язвы, является анодом.

На нержавеющей стали электропроводящая пассивная пленка является катодом, и на ней в нейтральных и щелочных средах реализуется реакция ионизации кислорода:



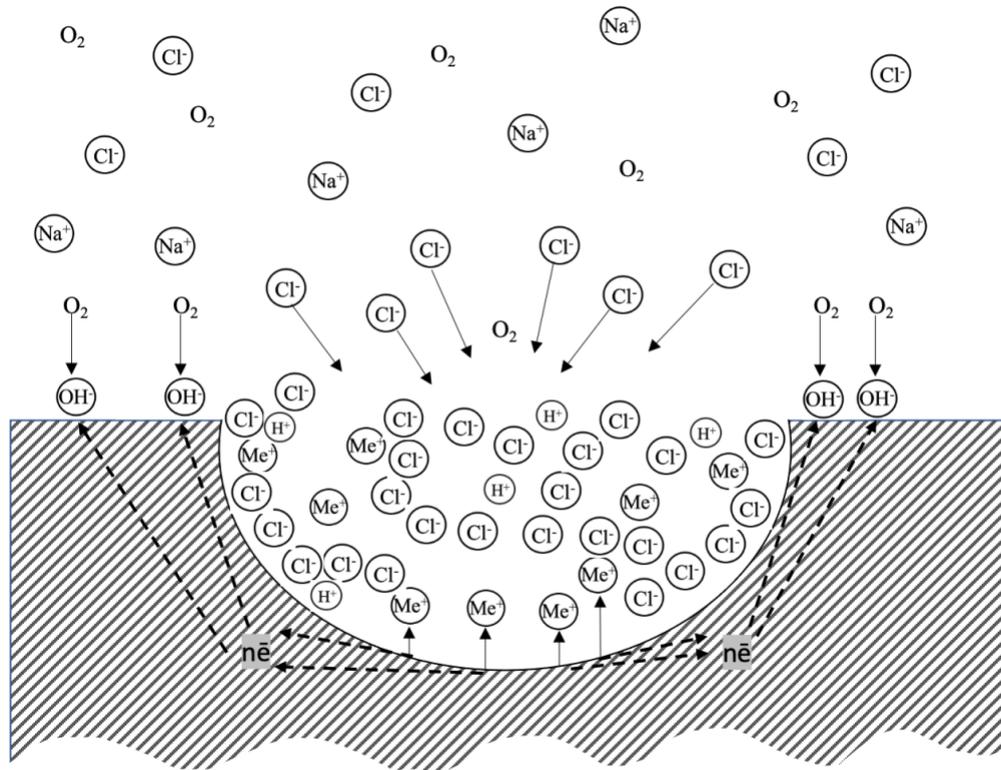
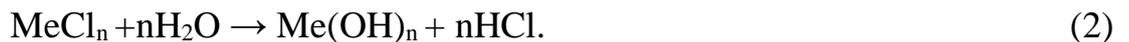
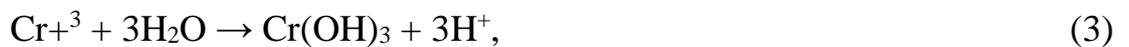


Рисунок 1 – Схема протекания на металлах и сплавах, находящихся в пассивном состоянии, питтинговой коррозии

Протекание реакции гидролиза приводит к уменьшению рН (увеличению кислотности) электролита внутри питтинга:



В частности, для гидролиза катионов хрома и железа, имеющих в пассивном состоянии степень окисленности +3:



рН в питтинге может уменьшаться до значений 1,6 [5].

Катионы притягивают анионы хлора в питтинг, что также способствует уменьшению рН электролита в нем. Последнее является причиной увеличения скорости перехода катионов металла в раствор, которые также могут вступать в реакцию гидролиза и увеличивать концентрацию анионов хлора в питтинге и силу внутреннего тока [64].

В отличие от толщин пассивных пленок, формирующихся на железе, хrome, нержавеющей стали, толщина которых в большинстве случаев не превышает 4 нм [5], на алюминиевых сплавах формируются пассивные пленки, толщина которых может достигать 100 нм [5,65]. Согласно [66], на алюминиевых сплавах в отличие от вышеуказанных металлических материалов формируется не электропроводящая, а диэлектрическая пленка. В связи с этим пробой пассивной диэлектрической пленки, сформированной на алюминиевых сплавах, зависит от напряженности электрического поля. Напряженность электрического поля является функцией от толщины пленки, концентрации галогенид-ионов, в частности Cl^- , и их электродных потенциалов в определенном электролите [66].

Низкая скорость развития питтинга вглубь алюминиевого сплава подчиняется степенному закону [8]. Чем меньше поверхностная плотность питтингов, тем больше их глубина [8,67,68]. По результатам проведенных экспериментов было установлено, что с ростом напряженности электрического поля в пассивной (барьерной) пленке увеличивается скорость зарождения питтингов, вследствие чего в них реализуется ионная проводимость [66].

Наличие галогенид-ионов не является обязательным условием возникновения питтингов. Микропробой пассивной диэлектрической пленки в водных растворах, содержащих анионы NO_3^- , OH^- , реализуются при очень положительных анодных потенциалах, не менее +1750; +2000 мВ соответственно, то есть при высокой напряженности электрического поля.

Переход питтинга в язвы происходит вследствие уменьшения в них рН электролита, что характерно и для алюминиевых сплавов. Последнему способствует как возрастание концентрации анионов хлора в питтингах [5,69], так и значительное уменьшение рН электролита в них приблизительно до 3,2 [7,67,68] вследствие протекания реакции гидролиза [5,69,70]:



Следовательно, механизм интенсивной коррозии в питтингах близок к механизму щелевой коррозии сплавов [71].

При достижении потенциалов пробоя или более положительных зарождение локальных очагов коррозии происходит в различных местах. Как правило, эти места в большинстве случаев расположены вблизи вторичных фаз (катодных или анодных), которые являются включениями в сплавах на основе алюминия. В большом ряде случаев питтинги распространяются вглубь сплава по сложным извилистым траекториям, что подтверждается наличием отчетливых проекций сечений многочисленных каналов на микрофотографиях поперечных шлифов. Извилистость обусловлена наличием в сплавах различных фаз, на которые наталкивается питтинг при своем развитии. Развитие питтингов приводит к значительно более крупным коррозионным поражениям.

Наиболее интенсивное протекание питтинговой коррозии алюминиевых сплавов происходит при больших концентрациях хлоридов, в частности, в морских средах [71].

Вместе с тем очевидно, что в данном случае анодом является металлическое дно питтингов, в то время как однозначно не установлено, что выполняет функцию катодов на алюминиевых сплавах, в отличие от нержавеющей сталей, у которых за катодом является поверхность, исключением мест питтингов [5,66,70,72–76].

Образование толстых (до 100 нм) диэлектрических пассивных пленок на алюминиевых сплавах во многих растворах [66] натолкнула на мысль, что в данном случае возможно наличие гальванических элементов.

Авторы [64,78] предложили специфическую модель зарождения питтинговой коррозии на сплавах алюминия, их развития и репассивации. Они указывают, что сплав можно рассматривать как систему с большим количеством локальных гальванических элементов. Эти гальванические элементы обусловлены наличием многочисленных локализованных точечных коррозионных поражений на анодах и катодах, которыми являются вторичные включения алюминиевых сплавов. Питтинги, которые образовались вокруг катодных включений, объединяются и образуют относительно крупные точечные язвы [6,71,72,73,78]. Таким образом авторы [64,77] указывают, что электрохимическое развитие питтинговой коррозии

происходит вследствие наличия не только локальных анодов, но и катодов (Рисунок 2).

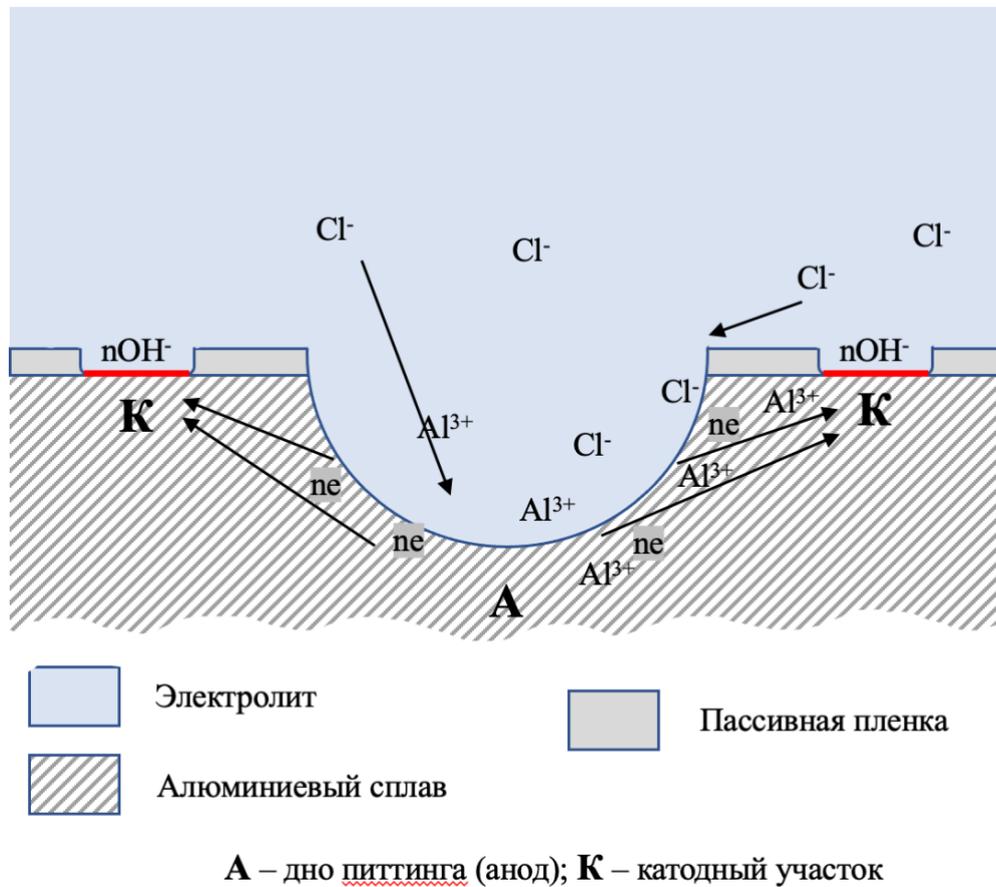


Рисунок 2 – Схема реализации питтинговой коррозии сплава на основе алюминия [64,77]

В случае нахождения вблизи питтинга большого количества локальных катодов происходит интенсивное локальное глубинное поражение сплава. Питтинги, которые расположены вблизи этих микрокатодов, шунтируют питтинги, которые находятся далеко от этих микрокатодов, вследствие чего реализуется большая вероятность репассивации «дальних» питтингов. Если при уменьшении поверхностной плотности питтингов количество микрокатодов, образующих с ними гальванические элементы, высоко, происходит увеличение их размеров. Авторы [9,70] указывают, что это является однозначной закономерностью: глубина питтингов (анодов) тем больше, чем меньше их количество.

Репассивация питтингов может осуществляться по следующей причине: увеличение щелочности электролита, контактирующего с локальными микрокатодами, до такой величины, когда происходит их растворение, и гальванические элементы перестают (Рисунок 3).

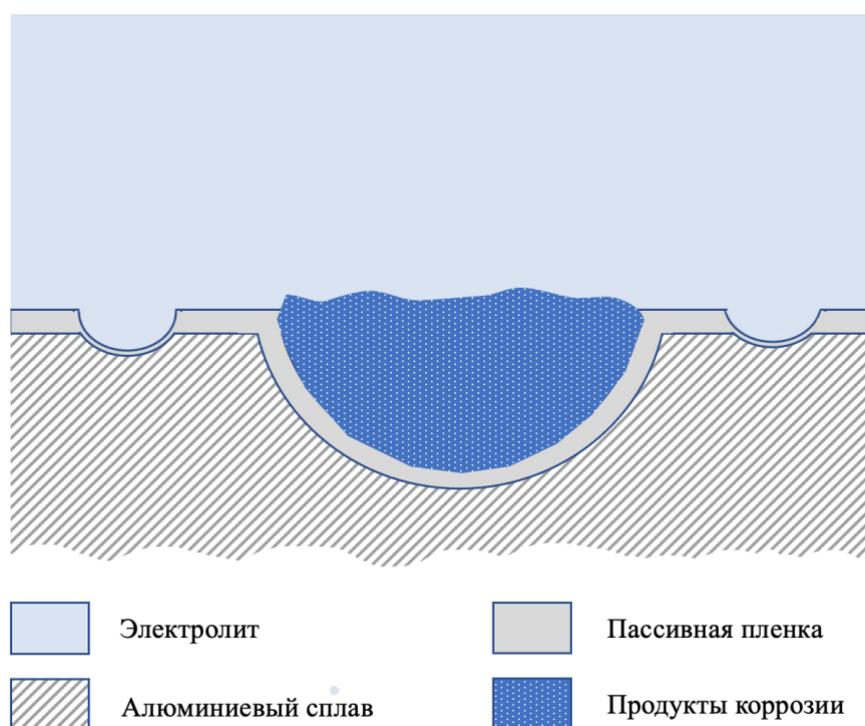


Рисунок 3 – Схема механизма репассивации питтингов, реализованных на алюминиевых сплавах [64,77]

1.2 Особенности коррозионного поведения сплава Д16

Алюминий – сильно электроотрицательный металл [6]. Его стандартный электродный потенциал составляет $-1,67$ В [6]. Сплавы на его основе имеют более высокие прочностные свойства, чем чистый алюминий [6]. Однако их коррозионная стойкость значительно ниже [5–11]. Алюминий и сплавы на его основе устойчивы в нейтральных средах ($\text{pH} = 3\text{--}9,5$), особенно в средах, не содержащих Cl^- . Высокая пассивационная способность алюминия и сплавов на его основе при указанных выше pH указывает на их высокую антикоррозионную способность. Вместе с тем алюминий является амфотерным материалом, а,

следовательно, легко растворяется в неокисляющих кислотах и особенно интенсивно в щелочах [5].

Сплавы на основе алюминия, содержащие медь, имеют наиболее низкую коррозионную стойкость по сравнению с другими его сплавами. В частности, широко применяемый в промышленности высокопрочный сплав Д16 имеет низкую коррозионную стойкость. Он подвержен местным видам коррозии: межкристаллитной и питтинговой. Последняя отчетливо проявляется в средах, содержащих хлориды, в частности, NaCl.

Ранее считалось [5], что причиной межкристаллитной коррозии сплава Д16 является результат старения этого сплава. При старении происходит выделение интерметаллида CuAl_2 по границам зерен, что приводит к обеднению медью мест, прилегающих к ним. Эта приграничная зона имеет более электроотрицательный потенциал, чем интерметаллид, и, как следствие, становится анодом, который преимущественно разрушается.

Экспериментально [5,8] были установлены значения стационарных потенциалов (н.в.э.) в 3% водном растворе NaCl технического алюминия (- 0,75 В), твердых растворов на основе алюминия, содержащих 0,3; 4% Cu (- 0,50 В; - 0,44 В соответственно); интерметаллида CuAl_2 (- 0,37 В). Такая значительная разница в стационарных потенциалах, определенно, приводит к образованию микрогальванических элементов: CuAl_2 – катод, а анод – технический алюминий или твердые растворы, и, как считают авторы [5], является основной причиной межкристаллитной коррозии (МКК). Однако возможна и другая причина МКК сплава Д16, когда саморазрушение CuAl_2 происходит вследствие его субмикроэлектрохимической гетерогенности.

Однако, в более поздних работах [79,80,81] в сплаве Д16 были обнаружены интерметаллиды Al_2Cu (θ -фаза), $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ и Al_2CuMg (S -фаза). При этом основной фазой-упрочнителем является тройное соединение S -фаза (CuMgAl_2). Экспериментально было установлено, что θ -фаза (Al_2Cu) и $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ являются активными катодами, а S -фаза (CuMgAl_2), которая составляет около 60% интерметаллических частиц в сплаве Д16 [82], анодом и, как следствие, очагом

локальных коррозионных поражений в этом сплаве [82–90]. В первую очередь из CuMgAl_2 селективно растворяются магний и алюминий, что приводит к обогащению этой фазы медью [91] и, как следствие, образованию эффективного катода. Последнее и приводит к локальному растворению сплава вокруг этой фазы [82,92]: зарождаются очаги локальной (питтинговой) коррозии, которая предшествует МКК.

Таким образом в средах, содержащих галоидные ионы (Cl^- , Br^- , I^-), алюминиевые сплавы, особенно те, в составе которых имеется медь, подвержены опасным видам коррозии. Защита изделий и конструкций из этих сплавов является необходимым условием их применения в агрессивных средах, в частности, в морских атмосферах [54]. В последнее время для их защиты применяют метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [54], который позволяет формировать на алюминиевых сплавах [6] не только антикоррозионные износостойкие покрытия, но и с высокой адгезией к сплаву.

Глава 2 Плазменно-электролитическое оксидирование сплавов на основе алюминия

2.1 Краткий анализ опубликованных механизмов зажигания анодных микроарядов и роста ПЭ покрытий

Немецкие ученые А. Гюнтершульце и Г. Бенц первыми провели тщательные исследования процессов зажигания микроарядов на аноде [93,94]. При реализации микроарядов они наблюдали большое газовыделение, которое было значительно больше, чем рассчитанное по закону Фарадея. На формовочной кривой (Рисунок 4) были выделены три области: 1) до напряжения ($U_{\text{искр.}}$), при котором появляются первые видимые искры (мелкие микроаряды); 2) от $U_{\text{искр.}}$ до напряжения, которое они назвали максимальным ($U_{\text{макс.}}$); 3) когда анодное напряжение стремится к выходу на плато. В третьей области заметно увеличиваются размеры плазменных микроарядов.

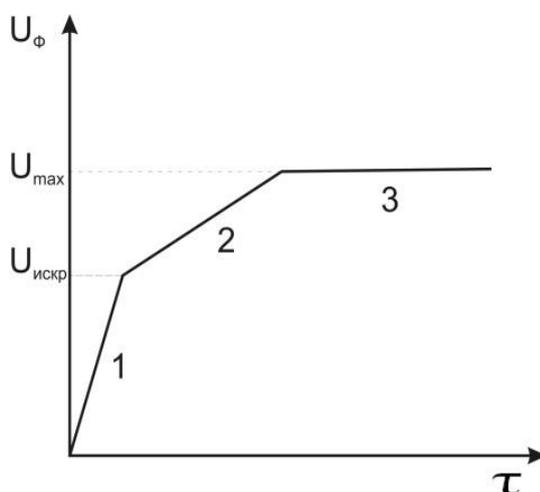


Рисунок 4 – Формовочная кинетическая кривая изменения напряжения

Они предложили следующий механизм образования микроарядов на аноде: 1) когда напряжение достигает достаточно высоких значений, происходит значительный нагрев узких сквозных пор в предварительно сформированном покрытии; 2) в этих порах вследствие джоулевого тепловыделения и анодного выделения кислорода образуются парогазовые пузырьки. Таким образом,

происходит формирование диэлектрического слоя; 3) ток практически не протекает, и, как следствие, происходит значительный рост напряжения до значений пробоя парогазовых пузырьков [6]; 4) реализация плазменных микрозарядов приводит к тепловому расширению объема парогазовых пузырьков. Расстояние между электродами в «разрядных» каналах значительно увеличивается. Напряжение становится недостаточным для последующего их пробоя и разряд гаснет. Быстрое охлаждение приводит к резкому сжиманию пузырьков, что сопровождается потрескиванием.

Практически аналогичного механизма реализации анодных плазменных микрозарядов придерживаются авторы [13].

Однако существуют и иные механизмы реализации плазменных анодных микрозарядов при проведении ПЭО легких конструкционных сплавов. Например, зарождение электронных лавин на границе оксид – электролит (электролитический локальный катод), которые с большой скоростью достигают металлическую основу под действием высокой напряженности электрического поля. Родоначальниками электронных лавин являются электроны, инжектируемые с анионов или полианионов электролита, и свободные электроны твердой оксидной пленки, которые в дальнейшем сталкиваются с атомами и молекулами и выбивают из них электроны. Последнее приводит к повышению концентрации электронов и положительно заряженных дырок.

Невозможно было бы получение покрытий толщиной более 4 мкм вследствие высокой диэлектрической прочности оксидов (200–300 В/мкм [95–97]) даже при максимальном анодном напряжении (приблизительно 750 В).

По этой причине в [30,42,52,98–109] были предложены различные механизмы возникновения пробоев оксидных покрытий.

В частности, в [109] указывают, что значения напряженности поля, которые находятся в диапазоне $2 \cdot 10^7$ – $5 \cdot 10^7$ В/м, являются недостаточными для реализации ударной ионизации. Однако напряженность поля в 10^7 В/м, которая достигается к концу беспробойного роста анодной пленки, достаточна для теплового пробоя, инициируемого омическим нагревом.

Вместе с тем наиболее признанным механизмом среди большого ряда авторов [15,98] является возникновение микроразрядов вследствие пробоя тонкого (приблизительно 1 мкм) барьерного слоя, контактирующего с металлической основой или находящегося внутри ПЭ покрытия [50].

Стоит отметить, что в щелочных водных растворах при $\text{pH} > 10,5$ происходит активное растворение алюминиевых сплавов [5,8,81,82]. Кроме того, при выдержке в 3% водном растворе NaCl наличие барьерного беспористого слоя более толстого, чем толщина пассивной пленки, независимо от его расположения в ПЭ покрытии, приводило бы: 1) к значительному смещению стационарного потенциала к более положительным значениям по сравнению с алюминиевым сплавом без ПЭ покрытия. Однако этого не происходит [54]; 2) отсутствию практически одновременного появления локальных нарушений (видимых питтингов) на сплаве Д16 без и с ПЭ покрытием толщиной менее 30 мкм [54].

Следует отметить, что микродуговые разряды зажигают и на поверхности электропроводящих материалов (например, сталей, графита), после формирования на их поверхности парогазового слоя при проведении процесса при больших заданных плотностях тока ($>100 \text{ А/дм}^2$) [54,110]. Кроме того, авторы [13] указывают, что структура и элементный состав ПЭ покрытий влияет на электрическую прочность покрытий, поры которых заполнены воздухом.

Таким образом, все опубликованные данные указывают на то, что при проведении ПЭО алюминиевых сплавов в сквозных порах покрытия происходят микропробой парогазовой фазы, которая образовалась вследствие выделения джоулевого тепла и анодного кислорода.

Авторы [99] считали, что плазменные анодные микроразряды обладают чисто ионной проводимостью, а именно, что между локальными электролитическими катодами (анионы электролита) и металлическим дном каналов микроразрядов (анодов) существует только ионная проводимость [99]. Анионы кислорода перемещаются в разогретых каналах покрытия, формирующегося под микроразрядом, в сторону границы раздела оксидная пленка – металлическая основа, а катионы движутся по этому же каналу навстречу.

Авторы [15,111] считают, что вследствие резкого разогрева газа в разрядном канале происходит сильный нагрев прилегающих участков покрытия с развитой структурой микропор (Рисунок 5). В течение определенного времени канал, в котором реализуется микроразряд, является доминирующим на этом нагретом участке.

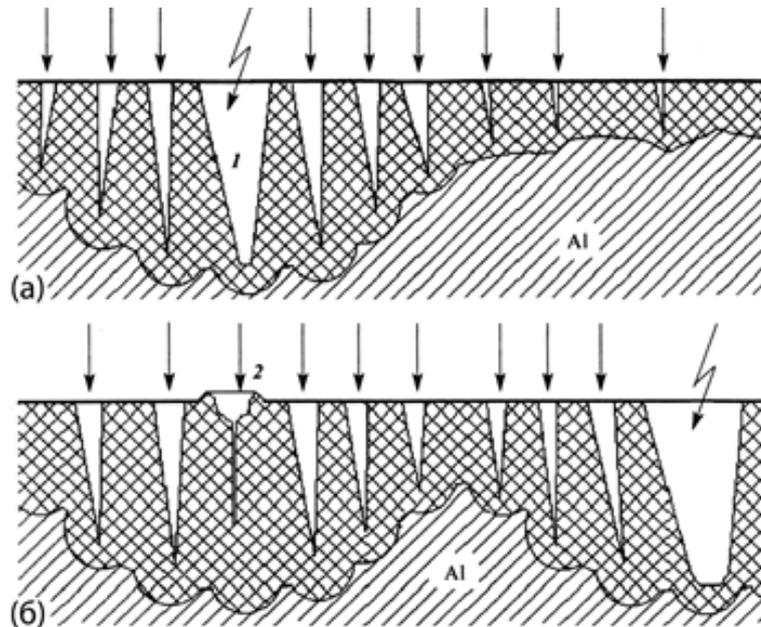


Рисунок 5 – Модель роста на алюминиевом сплаве ПЭ покрытия:

а) полусферическая линзообразная ячейка оксидного покрытия, сформированная под действием анодного микроразряда (1); б) оплавленное устье (2), образованное после затухания микроразряда (1)

В близлежащих к микроразрядам порах происходит термически ускоренное электрохимическое взаимодействие металлической основы с электролитом. Однако они считают, что всегда существует барьерный слой, разделяющий металлическую основу от электролита. Наличие доминирующего канала приводит к интенсивному росту локального участка покрытия, которое продвигается вглубь сплава. Как следствие, образуются полусферы (Рисунок б), микрорельеф которых по параметрам близок к классическим келлеровским ячейкам [112–115].

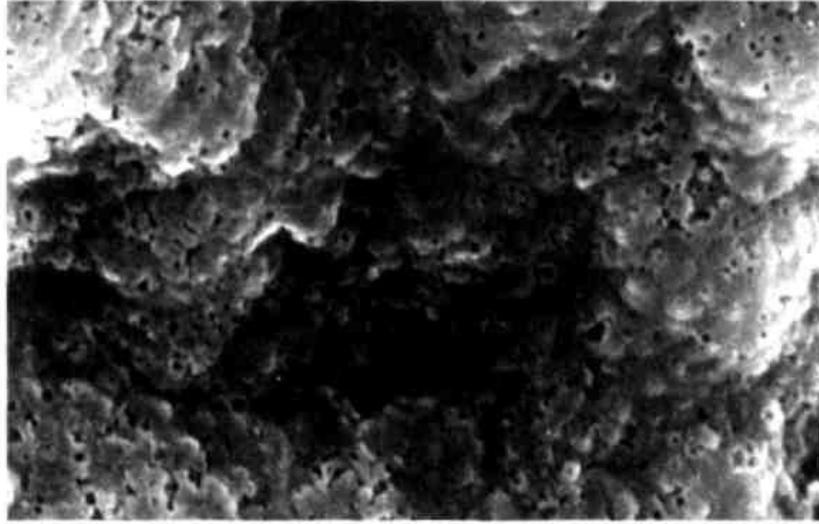


Рисунок 6 – Микрофотография отделенной от металлической основы обратной стороны ПЭ покрытия, полученная при помощи растрового электронного микроскопа

Вместе с тем авторы [52,116–119] не сомневаются, что в каналах микродуговых пробоев и на поверхности, свободной от них, процессы протекают параллельно. В [120] подтверждено, что ПЭ покрытия преимущественно состоят из продуктов плазмохимических реакций, протекающих в каналах микропробоев, после ПЭО алюминиевого сплава в разбавленных электролитах при высоких плотностях заданного тока.

Авторы [121] считают, что образующаяся плазма в каналах выбрасывается в электролит в виде «пузырьков». Вследствие расширения и охлаждения «пузырьков» плазмы микроаряды гаснут, а продукты реакции втягиваются в канал. На дне канала и его стенках конденсируется оксид алюминия [53].

Вместе с тем в [53,57,123–126] описывают следующие механизмы формирования ПЭ покрытий:

1) экзотермическое взаимодействие окислителей плазмы с испаряющимися атомами металлической основы [53];

2) вынос части расплава, образующегося при остывании плазмы, на поверхность покрытия [53], его затвердевание и, как следствие, образование «блинчатой» [36] (Рисунок 7) морфологии поверхности ПЭ покрытия;

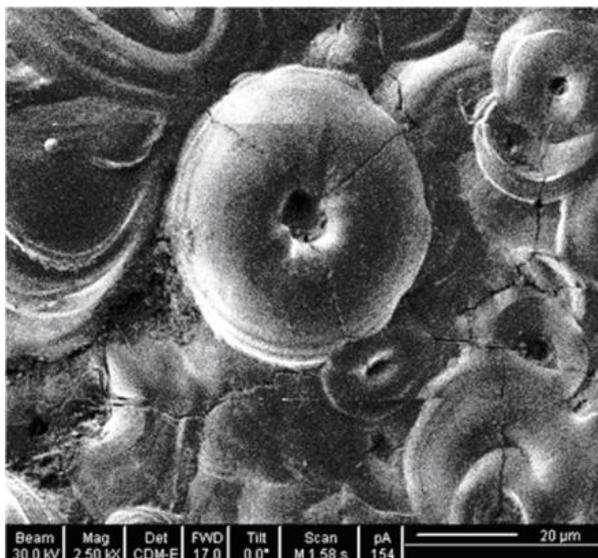


Рисунок 7 – Вид типичных «блинчиков» на ПЭ покрытии [35]

3) преобразование ионов и/или полианионов водного раствора до малорастворимых соединений, в частности оксидов, образующихся в результате плазмотермохимических реакций, и их осаждение на покрытие.

Более подробное описание формирования на алюминиевых сплавах ПЭ покрытий пытались дать авторы [127]. Они указывали, что рост ПЭ покрытий происходит по трем стадиям. На первой стадии под действием электронной лавины компоненты из каналов сплава выплавляются из металлической основы. На второй стадии на поверхность покрытия из каналов выносятся преимущественно оксид алюминия. На последней (третьей) стадии каналы микроразрядов охлаждаются, что приводит к застыванию продуктов реакции на поверхности и стенках покрытия. Таким образом, происходит росте ее толщины.

Стадии повторяются, и вследствие реализации анодных плазменных микроразрядов происходит, по их мнению [127], практически равномерное формирование толщины ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах.

2.2 Структура и фазовый состав ПЭ покрытий, сформированных на сплавах на основе алюминия

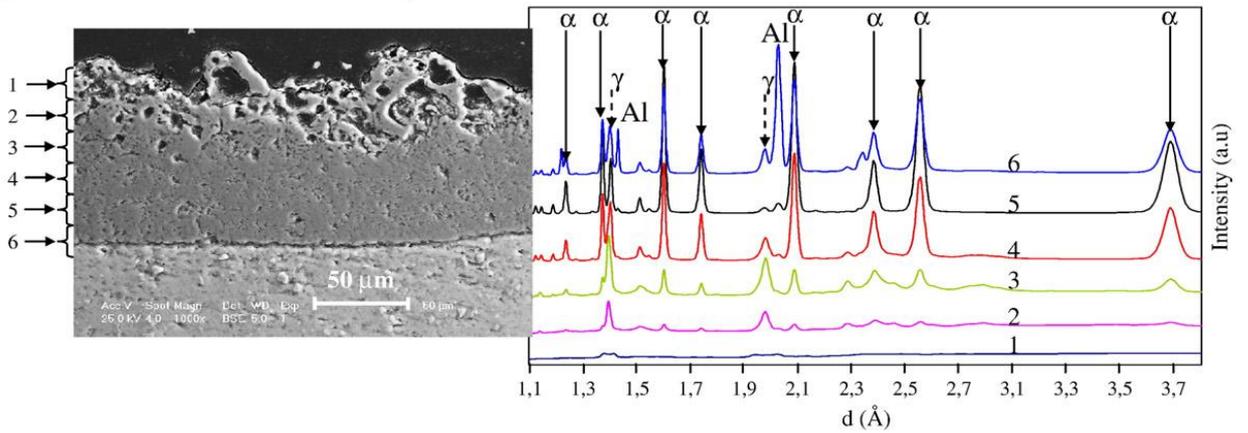
ПЭ покрытия, сформированные на сплавах на основе алюминия после проведения их обработки в щелочных электролитах, содержащих 20 г/л силиката натрия (Na_2SiO_3) или технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2 \cdot m \text{H}_2\text{O}$, где n – кислотный модуль, а m – количество гидратированной воды), являются двухслойными. В отличие от внешних внутренние слои ПЭ покрытий являются более плотным и содержат достаточно большую (приблизительно до 20–30%) концентрацию высокотемпературных модификаций оксида алюминия, в частности корунда (α - Al_2O_3) [13–15,33,35,61,98,128–130]. Внутренний слой авторы [15,16] называют рабочим (Рисунок 8). Именно внутренний слой ПЭ покрытий определяет их основные функциональные свойства: износостойкость, антикоррозионную способность, адгезию к металлической основе, твердость, диэлектрическую способность и низкую теплопроводность. Согласно [23] высокая антикоррозионная способность ПЭ покрытий обусловлена низким диаметром сквозных пор (от 5 нм до 1 мкм), при этом количество наноразмерных пор, имеющих разветвленный зигзагообразный характер, значительно превышает количество микропор.



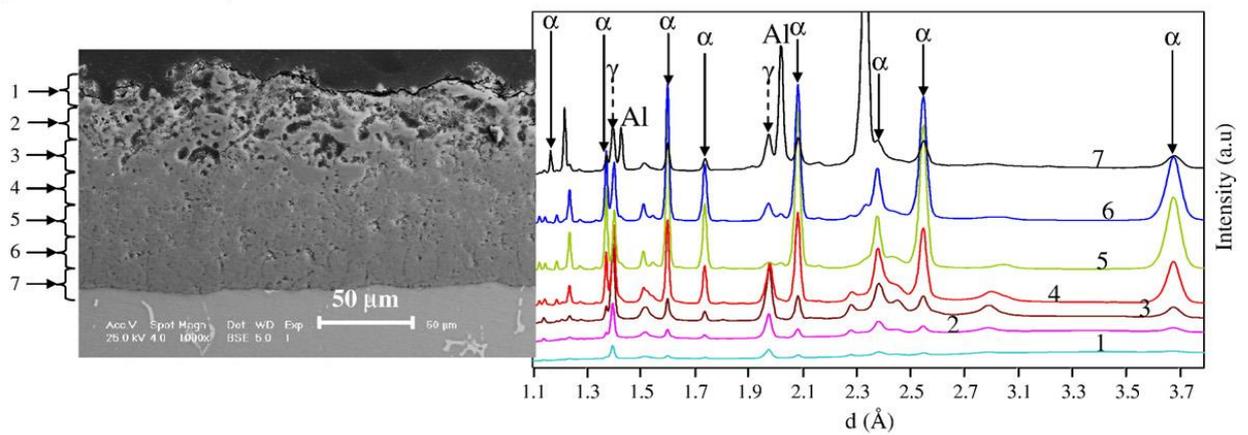
Рисунок 8 – Типичное строение ПЭ покрытий на деформируемом алюминиевом сплаве

На Рисунке 9 представлены микрофотографии поперечных сечений и соответствующие рентгеновские спектры ПЭ покрытий, полученных авторами [16] на алюминии (чистота 99,999) и сплавах АК8-Т6, В95-Т74.

(a) Aluminium (purity 99,999 %)



(b) 2214-T6 Alloy



(c) 7050-T74 Alloy

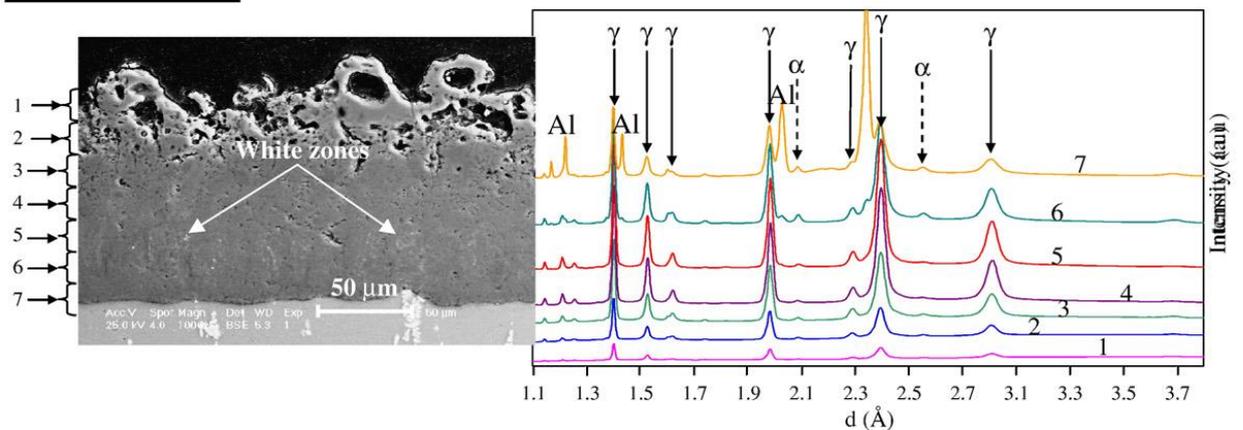


Рисунок 9 – Микрофотографии поперечных сечений и соответствующие рентгеновские спектры слоев ПЭ покрытий, полученных на алюминии (а), сплаве АК8-Т6 (2214-Т6) (b) и сплаве В95-Т74 (7050-Т74) (c)

Вызывает большой интерес и вывод авторов [17], к которому они пришли после тщательного исследования процессов ПЭО и строения сформированных покрытий: при ПЭО сплава на основе алюминия постоянно образуется газ вблизи границы покрытие – металлическая основа. Он приводит к формированию сферической пористости на этой границе, которая, по мнению авторов [17], способствует образованию внутреннего плотного слоя и дендритных дефектов после реализации в них плазменных микроарядов (Рисунок 10).

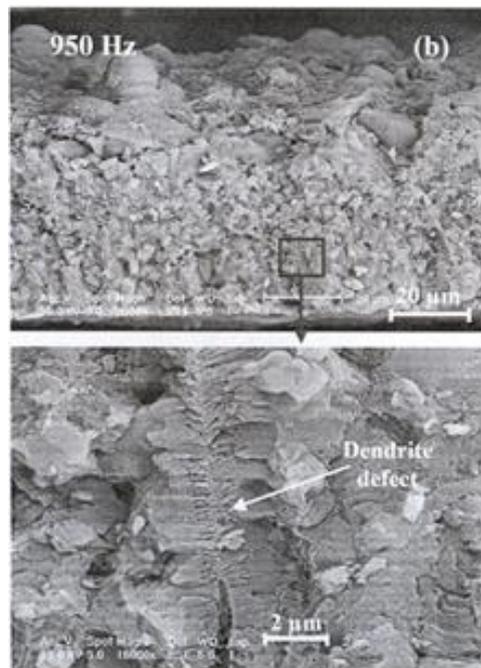


Рисунок 10 – Поперечный разрез образца из чистого Al с ПЭ покрытием, полученным на нем при частоте тока 950 Гц

К сожалению, большинство исследователей процессов ПЭО алюминиевых сплавов недостаточно внимания уделяют возможности влияния: а) микроарядов, реализующихся под первоначально сформированными внешними пористыми слоями покрытий; б) «перемещающегося» плавления локальных участков внутренних слоев покрытий, прилегающих к интенсивно горящим микроарядам, а, следовательно, влиянию этих процессов на формирование внутренних.

Кроме того, в научной литературе представлены противоречивые, взаимоисключающие представления о механизмах влияния катодной поляризации рабочего электрода при ПЭО алюминиевых сплавов на образование покрытий, в том числе их внутренних слоев.

2.3 Влиянии катодной составляющей переменного тока на образование ПЭ покрытий на сплавах на основе алюминия

В опубликованной литературе [22,46,49,50,131–141] приведены различные гипотезы о механизмах влияния катодной составляющей переменного тока на реализацию, а также интенсивность зажигания анодных плазменных микрозарядов, формирование ПЭ покрытий, их структуру, элементный состав и даже оплавление: при катодной поляризации на рабочем электроде функционируют более мощные, оплавливающие ПЭ покрытия, микрозаряды, чем в анодный «полупериод» [37]. Вместе с тем авторы [142] считают, что применение переменного тока ограничивает действия микрозарядов, реализующихся в анодные «полупериоды» его протекания. Кроме того, согласно выводам, сделанным авторами [41,59], катодная составляющая переменного тока не оказывает значительного влияния на образование ПЭ покрытий и их структуру. При одинаковой плотности анодного тока толщина покрытия не изменяется после проведения обработки как в анодном, так и в анодно-катодном режиме [41].

К сожалению, авторы [41] оценивали скорость роста толщины оксидных ПЭ покрытий, а не скорости роста толщин их внутренних и внешних слоев. Последнее является необходимым, так как только внутренний (рабочий) слой обеспечивает высокие функциональные свойства покрытий.

В отличие от мнения авторов [37,41,58], после проведения тщательных экспериментов большинство исследователей процессов ПЭО [13,14,21,22,26–28,30,34,38–40,49,51,98,132,134,142–146] приходят к выводу, что на алюминиевых сплавах только после проведения их ПЭО с использованием переменного тока можно получить покрытия с низкой пористостью внутренних слоев и высокими функциональными свойствами. В частности, в [134] отмечают, что при

использовании переменного тока (анодно-катодный режим) с более высоким отношением катодного тока к анодному [21,26–28,145,147] процесс ПЭО можно осуществлять в «мягком» искровом режиме. Последнее позволяет получать более толстые ПЭ покрытия, увеличивать скорость их роста и однородность слоев, уменьшать количество пор и дефектов. В «мягком» режиме не только уменьшается напряжение, но и существенно понижается акустическая эмиссия [145].

По существу, «мягкий» режим процесса ПЭО обеспечивает катодная составляющая переменного тока, которая позволяет увеличить поверхностную плотность микрозарядов и, как следствие, уменьшить мощность, выделяемую в них.

Вместе с тем авторы [15] по-иному трактуют понятие «мягкий» и «жесткий» электрические режимы проведения процессов ПЭО. Под «мягким» режимом они понимают естественное начало микропробоя первоначально формирующегося покрытия, где окончание этих процессов определяется емкостью конденсаторного источника питания – естественное их окончание. Под «жестким» режимом они подразумевают принудительные как начало микропробоев так и окончание процессов ПЭО за счет заданных напряжений, которые больше критического.

В частности, в [107,112] проводили ПЭО в щелочно-силикатном электролите и исследовали влияние отношения катодного (I_K) тока к анодному (I_A) на кинетику роста покрытий, их свойства и предельную толщину. Исследуемые отношения токов находились в диапазоне от 0 до 2 («жесткие» и «мягкие» электрические режимы). Наиболее положительные результаты были получены после проведения процессов ПЭО при I_K/I_A от 0,4 до 1,3. Однако в [107] было установлено, что ПЭ покрытия имели максимальную микротвердость и минимальную сквозную пористость, когда были получены в диапазоне отношений токов I_K/I_A 0,9–1,1.

Следует отметить, что в ряде случаев при заданных отношениях анодного тока к катодному, которые >1 , авторы [107] наблюдали «угасание» плазменных анодных микрозарядов. При этом происходили рост тока и катодного напряжения и падение анодного. Данные явления происходят при переходе процессов ПЭО в дуговой режим. Однако авторы [106] утверждают, что несмотря на отсутствие этих

микроразрядов, процесс окисления алюминиевого сплава продолжается под первоначально сформированным покрытием. При этом, как и при люминесцентном эффекте он сопровождается равномерным свечением образцов. Несмотря на то, что рН электролита более 11, авторы [106] указывают на то, что на алюминиевых сплавах образуется барьерный слой.

Вероятно, что пассивация дна сквозных пор ПЭ покрытий происходит после окончания процессов ПЭО, а не во время их проведения.

Согласно мнению авторов [148], необходимо дальнейшее исследование механизма влияния катодной составляющей переменного тока на кинетику роста ПЭ покрытий и их морфологию. Ими было выявлено, что с ростом отношения количества электричества, протекающего между электродами в катодный (q_K) и анодный (q_A) «полупериоды», в интервале отношений от 0,64 до 1,12, скорость роста покрытий увеличивается, когда их толщина более 40 мкм. Кроме того, они указывают [53], что интенсивность горения плазменных микроразрядов и их размеры уменьшаются при таком изменении пропускаемого количества электричества в катодный и анодный «полупериоды». При этом происходит не только уменьшение шероховатости покрытий, но и граница раздела ПЭ покрытие-металлическая основа становится более гладкой.

В [149,150] было установлено, что после проведения процесса ПЭО в комбинированном электрическом режиме: чередование анодно-катодного режима с катодным, а также при увеличении асимметрии переменного тока ($I_K > I_A$) происходит уменьшение предельной толщины покрытий, что вероятно не является корректным. Авторы этих работ считают, что покрытия после разогрева анодными микроразрядами в последующий катодный «полупериод» не успевают значительно остыть, а, следовательно, сохраняют высокую проводимость. С повышением проводимости оксидного покрытия увеличивается вероятность перехода плазменных микроразрядов в дуговые.

По нашему мнению, согласно указанному ими механизму, должно происходить не уменьшение, а возрастание предельной толщины ПЭ покрытий. Действительно, в [13] было установлено, что с увеличением отношения I_K/I_A при

пропускании переменного тока предельная толщина ПЭ покрытия возрастает (Рисунок 11). Авторы [13] объясняют этот эффект с существованием «неэффективных» и «эффективных» сквозных пор в ПЭ покрытиях.

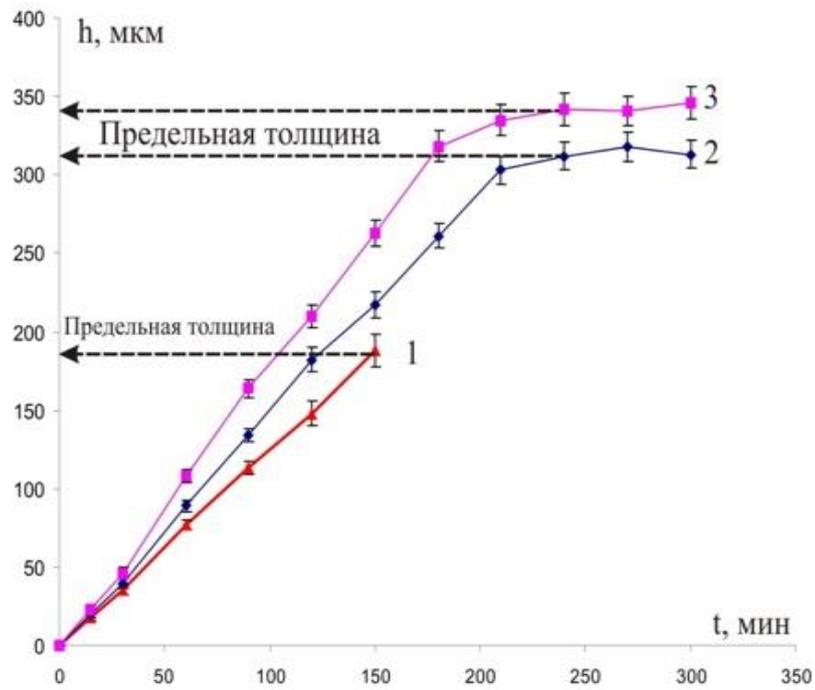


Рисунок 11 – Зависимость кинетики роста ПЭ покрытий на сплаве Д16Т от асимметрии переменного тока при проведении обработки в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH; 7 г/л ТЖС; при плотности анодного тока 10 А/дм^2 ; $I_k/I_a=1$ (1); $I_k/I_a=1,1$ (2); $I_k/I_a=1,2$ (3) [13]

Авторы [31] утверждают, что анодно-катодный режим позволяет увеличивать толщину ПЭ покрытия: в анодный отрезок протекания тока рост покрытия происходит вследствие окисления материала электрода, а в катодный – осаждения оксидов металла из солей типа Me_nL_m . При этом они указывают, что длительность анодного и катодного импульсов и соотношение их амплитуд влияют как на кинетику образования ПЭ покрытий, так и на их строение, состав.

К сожалению, экспериментально не было подтверждено, что при катодной поляризации рабочего электрода происходит осаждение металла или оксидов металла из солей типа Me_nL_m [13,15,151].

Вместе с тем после пропускания тока с различной длительностью катодного полупериода (0, 20 и 40%) между противэлектродом и алюминиевым сплавом 7075 (российский аналог В95), находящимся в силикатном электролите, содержащем наночастицы диоксида титана, было установлено, что катодный полупериод оказывает влияние не только на морфологию и пористость ПЭ покрытий, но также и на их химический состав [130].

В [22,138] были исследованы износостойкость ПЭ покрытий и их адгезия к сплаву 2024 (российский аналог Д16). Процессы ПЭО были проведены с использованием ассиметричного тока, то есть с изменением заданного катодного напряжения. Авторы [22,138] установили, что адгезия покрытий к металлической основе в значительной степени зависит от заданного катодного напряжения.

Они [22,138] считают, что основной причиной этого являются следующие эмпирические результаты: при больших катодных напряжениях или длительностях катодного «полупериода» окисление субстрата становилось преобладающим по сравнению с осаждением полианионов на покрытие, т.е. происходило интенсивное формирование внутреннего слоя ПЭ покрытий. Как и следовало ожидать, при этом увеличилась износостойкость ПЭ покрытий. [22,138].

К сожалению, авторы [22,138] не объясняют причину роста скорости окисления алюминиевых сплавов, приводящую к интенсивному формированию внутренних слоев ПЭ покрытий, с увеличением катодного напряжения или длительности катодного «полупериода».

Стоит отметить, что большинство авторов [13,14,21,22,26–28,30,34,38–41,46,49–51,58,98,130–146,152] указывают на значительное влияние катодной составляющей переменного тока на структуру, свойства и строение ПЭ покрытий, полученных на сплавах на основе алюминия и магния. При этом ими были выявлены различные механизмы влияния катодной составляющей переменного тока:

- 1) происходят пробой барьерного слоя [50] или слоя плотной пленки, существующей в формирующемся ПЭ покрытии;

2) при катодной поляризации рабочего реализуются локальные нарушения пленки, где в последующем происходят анодные микропробои [42];

3) применение переменного тока ограничивает функционирование разрядов в анодный «полупериод» [52];

4) происходит увеличение пористости покрытий вследствие функционирования катодных микрозарядов [51].

Известно [15,22,49,132,134], что только использование переменного тока при проведении процессов ПЭО позволяет получать на сплавах на основе алюминия покрытия с низкой пористостью внутренних слоев и высокими их функциональными свойствами. В частности, в [134] отмечают, что использование переменного тока позволяет проводить процесс в «мягком» искровом режиме. Последнее позволяет получать более толстые слои, увеличивать скорость их роста и однородность, уменьшать количество пор и дефектов.

Следует отметить, что однозначное понимание механизмов влияния катодной составляющей при ПЭО сплавов на основе алюминия, в том числе сплава Д16, в анодно-катодном режиме явится тем «инструментом», который позволит управлять этими процессами.

2.4 Способы, позволяющие получать антикоррозионные износостойкие покрытия на крупногабаритных изделиях из алюминиевых сплавов, в том числе имеющих острые кромки

По мнению авторов [15,153] при плазменно-электролитической обработке падение напряжения между катодом (рабочая ванна) и анодом, расположенных на расстоянии более 500 мкм, не превышает 5 В. Большая напряженность электрического поля между рабочим электродом и электролитическим катодом (как правило, анодное напряжение более 400 В, а расстояние между электродами менее 100 мкм) приводит, по их мнению [15,153], к ионной бомбардировке металлической основы с последующей ударной ионизацией – реализации плазменных микрозарядов.

Вместе с тем, в большинстве работ, данные которых приведены в [13,14,153,154], считается, что электроны, инжектируемые с анионов или полианионов, а также свободные электроны, находящиеся в парогазовой фазе, являются родоначальниками электронной лавины – ударная ионизация, реализующая в этой фазе. Последнее обусловлено тем, что большое падение напряжения сосредоточено между анодом и квазикатодом (анионы и полианионы электролитов) на фазовой границе «металлическая основа – парогазовая прослойка в сквозных порах покрытия».

Авторы [15] считают, что формирование таких квазикатодов вблизи анода приводит к однородной обработке изделий любой геометрической формы, в том числе пластин.

Следует отметить, что выводы, сделанные авторами [15,153], являются некорректными:

- 1) падение напряжения от катода до любой точки электролита является функцией от его электропроводности, а, следовательно, значение напряжения не всегда будет равным 5 В;
- 2) толщина и свойства ПЭ покрытий, полученных на изделиях сложной геометрической формы, при относительно невысокой электропроводности электролитов значительно отличаются на различных участках их поверхности [150,155–157].

При этом в случае, если противоэлектрод (как правило, им является рабочая ванна из нержавеющей стали [13,15,55,151]) имеет значительно большую площадь поверхности, чем изделие, реализуется краевой эффект. Следовательно, получение однородного, как утверждают авторы [9,15,16], ПЭ покрытия на всей поверхности изделий в большом ряде случаев невозможно.

Для получения практически равномерных по толщине и свойствам ПЭ покрытий авторы [155] изготовили противоэлектрод с обратной конфигурацией для соответствующей детали. При этом изготовленный противоэлектрод имел площадь на порядок меньше, чем поверхность детали, на которой получали ПЭ покрытия. Процесс проводили путем перемещения детали и вспомогательного

электрода относительно друг друга (Рисунок 12). Авторы [155] указывают, что снижение энергетической мощности источника питания и получение качественного покрытия возможно вследствие создания малой активной зоны функционирования плазменных анодных микрозарядов и соответствующего перемещения вспомогательного электрода вблизи поверхности детали. Возможно, нет необходимости в перемещении электрода относительно обрабатываемой детали, достаточно использовать конструкцию, разработанную авторами [155], для горизонтально-вращательного движения самой детали (Рисунок 12).

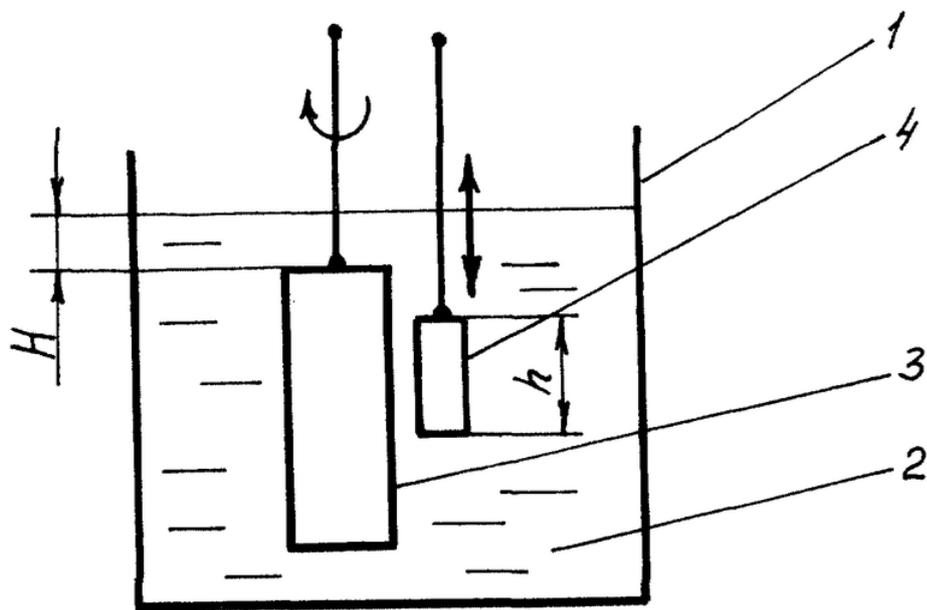


Рисунок 12 – Схема работы установки, созданной авторами [152] для формирования практически равномерных по толщине и свойствам ПЭ покрытий;

1 – ванна, 2 – электролит, 3 – покрываемое изделие, 4 – вспомогательный электрод

Авторы [155] утверждают, что применение электрода меньшей площади не оказывает влияния на качество покрытия, но приводит к уменьшению толщины на всей поверхности изделия за одинаковое время обработки.

Следует отметить, что в одном из примеров данной работы [155] использовали водный раствор, содержащий 6 г/л жидкого стекла, 2 г/л едкого калия. Удельная электропроводность данного электролита не более 0,018 См/см. К

сожалению, не учитывается, что при относительно низкой электропроводности электролита ПЭО будет подвергаться не часть поверхности крупногабаритного изделия, а практически вся его поверхность. Следовательно, значительный эффект снижения энергетической мощности установок ПЭО являлся недостижимым. Кроме того, на большой площади участков, где плотность тока является более низкой, будет формироваться высокопристое, но толстое неравномерное по толщине покрытие, которое трудно при увеличении плотности тока трансформировать в покрытие с высокими функциональными свойствами его внутреннего слоя.

Кроме того, если и удастся снизить мощность установки ПЭО, то значительно возрастает длительность получения ПЭ покрытия на всей поверхности изделия и практически не изменяются энергозатраты при ухудшении качества покрытий.

В [158] утверждают, что проведение процессов ПЭО невозможно при применении вспомогательного противоэлектрода, площадь которого меньше, чем детали из алюминиевого сплава. Действительно, если противоэлектрод будет изготовлен из алюминиевого сплава, это невозможно.

Вместе с тем при правильном выборе электролита (оптимальные значения электропроводности), материала противоэлектрода и его площади проведение процессов ПЭО, вероятно, будет возможным. При этом, изменение рН электролитов, а, следовательно, их удельной электропроводности, вероятно, позволит в значительной степени увеличить рассеивающую способность электролита и, как следствие, получать одинаковые по толщине и свойствам покрытия на изделиях сложной конфигурации.

Вероятно, что высокая удельная электропроводность щелочно-силикатного электролита позволит получать одинаковые по толщине и свойствам ПЭ покрытия на всей поверхности крупногабаритных изделий различной геометрической формы без применения сложной конструкции, которая предложена авторами [155]. Следует отметить, что будет наблюдаться краевой эффект несмотря на перемещение вспомогательного электрода или изделия, когда ПЭО будет в

основном протекать на краях и вблизи их. Последнее может приводить к переходу процесса ПЭО в дуговой режим.

Заключение по литературному обзору

Из критического анализа литературных данных следует, что внутренние слои ПЭ покрытий определяют их основные функциональные свойства. Однако до настоящего времени не были установлены временные интервалы протекания ПЭО алюминиевых сплавов, когда отношение средних скоростей роста антикоррозионного износостойкого внутреннего слоя покрытий к внешнему является наибольшим.

Последнее имеет большую практическую значимость, так как в энергоемких процессах получения износостойких антикоррозионных ПЭ покрытий на алюминиевых сплавах позволит уменьшить энергозатраты и толщину пористого внешнего слоя.

В многочисленных модельных представлениях о протекании процессов ПЭО недостаточно учитывается влияние: а) микрозарядов, реализующихся под первоначально сформированными внешними пористыми слоями покрытий; б) чередующего локального плавления участков внутренних слоев покрытий, прилегающих к высокоэнергетическим микрозарядам, на кинетику их формирования [6].

Кроме того, в научной литературе указываются противоречивые, взаимоисключающие мнения по влиянию тока, протекающего в катодный «полупериод» [6], на формирование ПЭ покрытий и особенно их внутренних слоев.

Не разработан способ получения на алюминиевых сплавах ПЭ покрытий с равномерными и высокими функциональными свойствами (адгезия к металлической основе, износостойкость, антикоррозионная способность) на всей поверхности пластин и плоских изделий, в том числе имеющих острые кромки, длительное время без замены электролита.

Для дополнения представленных в научной литературе модельных представлений формирования ПЭО покрытий на сплаве Д16Т необходимо:

1) исследовать строение и элементный состав ПЭ покрытий, полученных в анодно-катодном режиме при различных плотностях переменного тока и временных интервалах проведения ПЭО алюминиевого сплава;

2) установить коррозионные и электрохимические характеристики систем «сплав Д16Т - ПЭ покрытие»;

3) выявить влияние внутренних слоев покрытий на электрохимическое поведение сплава Д16Т, их адгезию к металлической основе и микротвердость;

4) установить временной интервал, при котором отношение скоростей роста внутреннего слоя к внешнему ($V_{h_{внут}}/V_{h_{внеш}}$) является наибольшим при проведении ПЭО в гальваностатическом режиме;

5) усовершенствовать модельные представления формирования ПЭ покрытий на сплаве Д16Т с учетом окисления металлической основы и чередующегося локального плавления участков их внутренних слоев при анодной поляризации рабочего электрода;

6) экспериментально доказать необходимость введения технического жидкого стекла ($Na_2O \cdot 2,9 SiO_2 \cdot 18 H_2O$) в щелочной водный раствор для получения ПЭ покрытий со средней толщиной приблизительно 80 мкм;

7) установить влияние рН электролитов на их рассеивающую способность при ПЭО образцов и изделий из сплава Д16Т различных по форме образцов;

8) разработать способ получения одинаковых по толщине ПЭ покрытий (приблизительно 80 мкм) на всей поверхности крупногабаритных пластин, в том числе с острыми кромками, и изделий из сплава Д16Т.

Часть 2 Методика исследования

Глава 1 Описание методики проведения экспериментов, образцов, электролитов и экспериментальных установок

1.1 Описание образцов

Для проведения основных экспериментов образцы были изготовлены из сплава Д16Т. В Таблице 1 представлен химический состав этого сплава [6].

Таблица 1 – Легирующие элементы и примеси в сплав Д16Т, содержание которых было определено при помощи искрового анализа (Spectrolab M9, Ametek-Spectro)

Сплав	Содержание легирующих элементов, масс. %							
	Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Cr	Zn	Ti
Д16Т	3,90	0,60	1,60	0,50	0,50	0,10	0,25	0,15

Из сплава Д16Т были изготовлены пластины различных размеров, мм: 36,5 x 20,0 x 3,0 (0,2 дм²), 150 x 80,0 x 1,0 (2,5 дм²), 300 x 135 x 1,0 (8,2 дм²), без и со специально заостренными кромками, а также вставки передней и задней крышек (Рисунок 13) статора роторно-поршневого двигателя. Схема этого двигателя представлена на Рисунке 14.

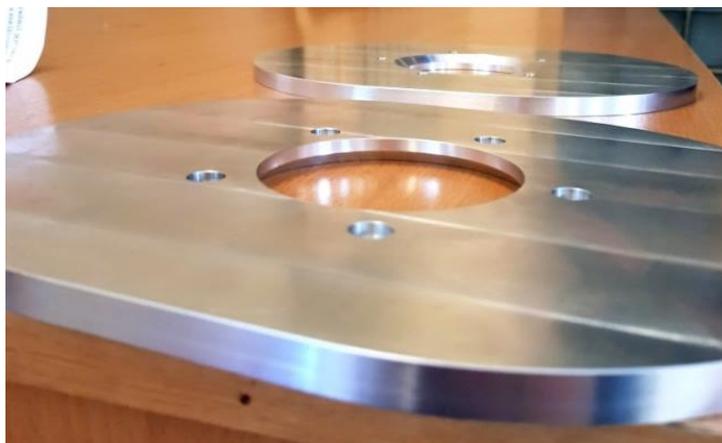


Рисунок 13 – Передняя и задняя крышки статора из сплава Д16Т1 роторно-поршневого двигателя

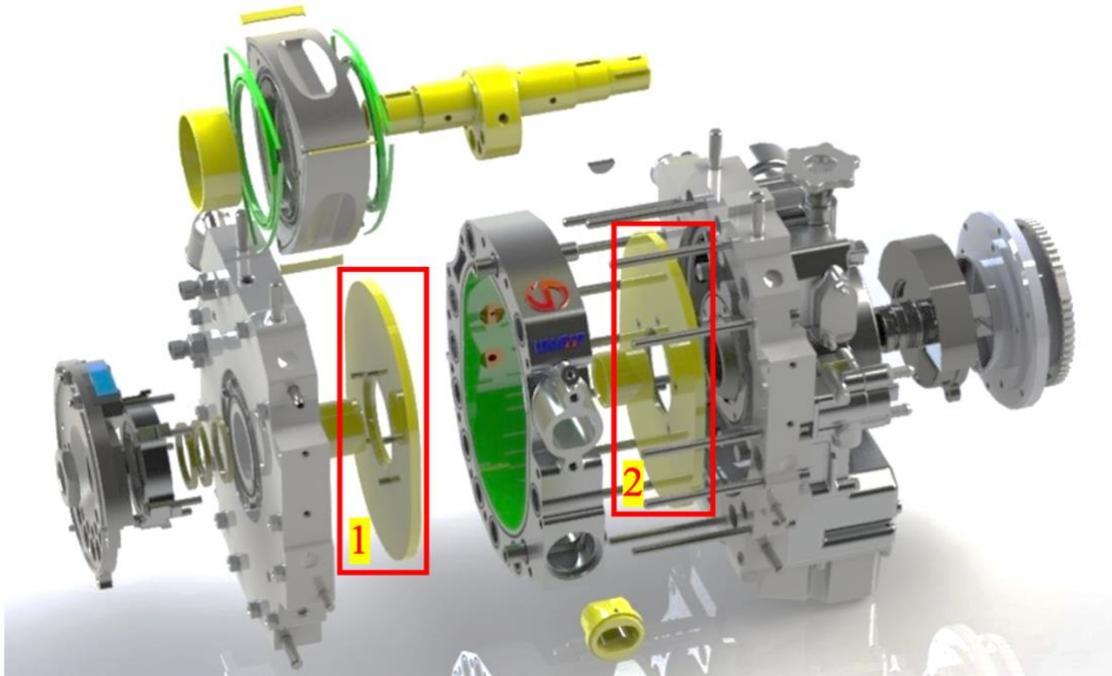


Рисунок 14 – Схема роторно-поршневого двигателя: 1, 2 – передняя и задняя крышки статора (Рис. 13)

Для определения возможности получения ПЭ покрытий на сплавах, содержащих магний, в водном растворе, содержащем только щелочь, были использованы образцы из литейных (АК12; АК12М2) и деформируемых (АМг6, АД31, Д20, АМц) алюминиевых сплавов. Химический состав этих сплавов представлен в Таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав сплава Д16Т, который был определен с помощью оптико-эмиссионной спектроскопии (искровой оптико-эмиссионный спектрометр Q4 TASMAR)

Сплав	Содержание легирующих элементов масс. %								
	Mg	Cu	Mn	Si	Fe	Cr или Ni*	Zn	Ti	Zr
АМг6	6,10	0,03	0,71	0,23	0,26	-	0,03	0,065	-
Д20	0,04	6,70	0,55	0,21	0,25	-	0,10	0,14	0,10
АД31	0,74	0,09	0,07	0,41	0,42	0,09	-	-	0,20
АМц	-	0,11	1,36	0,60	0,60	-	0,05	0,06	-

AK12	0,01	-	-	10,02	0,17	0,01*	0,01	0,01	-
AK12M2	0,14	1,70	0,30	11,4	0,80	0,11*	0,60	0,05	-

Способами ПЭО на образцах и изделиях получали покрытия, предварительно присоединив к ним алюминиевый провод (АД31), который одновременно был использован в качестве их фиксатора. Место контакта было закрыто силиконовым герметиком (Момент. Универсальный - Henkel) с последующей его обмоткой фторопластовой лентой ФУМ (REMER). Электроконтакт изделий осуществляли при помощи, специально вырезанных из сплава Д16Т, цилиндрических прудков, плотно вставленных в четыре, имеющихся у крышек отверстия (Рис. 13).

1.2 Описание установок для получения ПЭ покрытий

ПЭ покрытия на образцах и изделиях получали при использовании емкостных установок. Для образцов с небольшой площадью (0,2 дм²) использовали лабораторную установку с номинальной мощностью 1,2 кВт, а для пластин с относительно большой площадью (2,5 и 8,2 дм²) и изделий – полупромышленную установку (Рисунок 15) с номинальной мощностью 38 кВт.

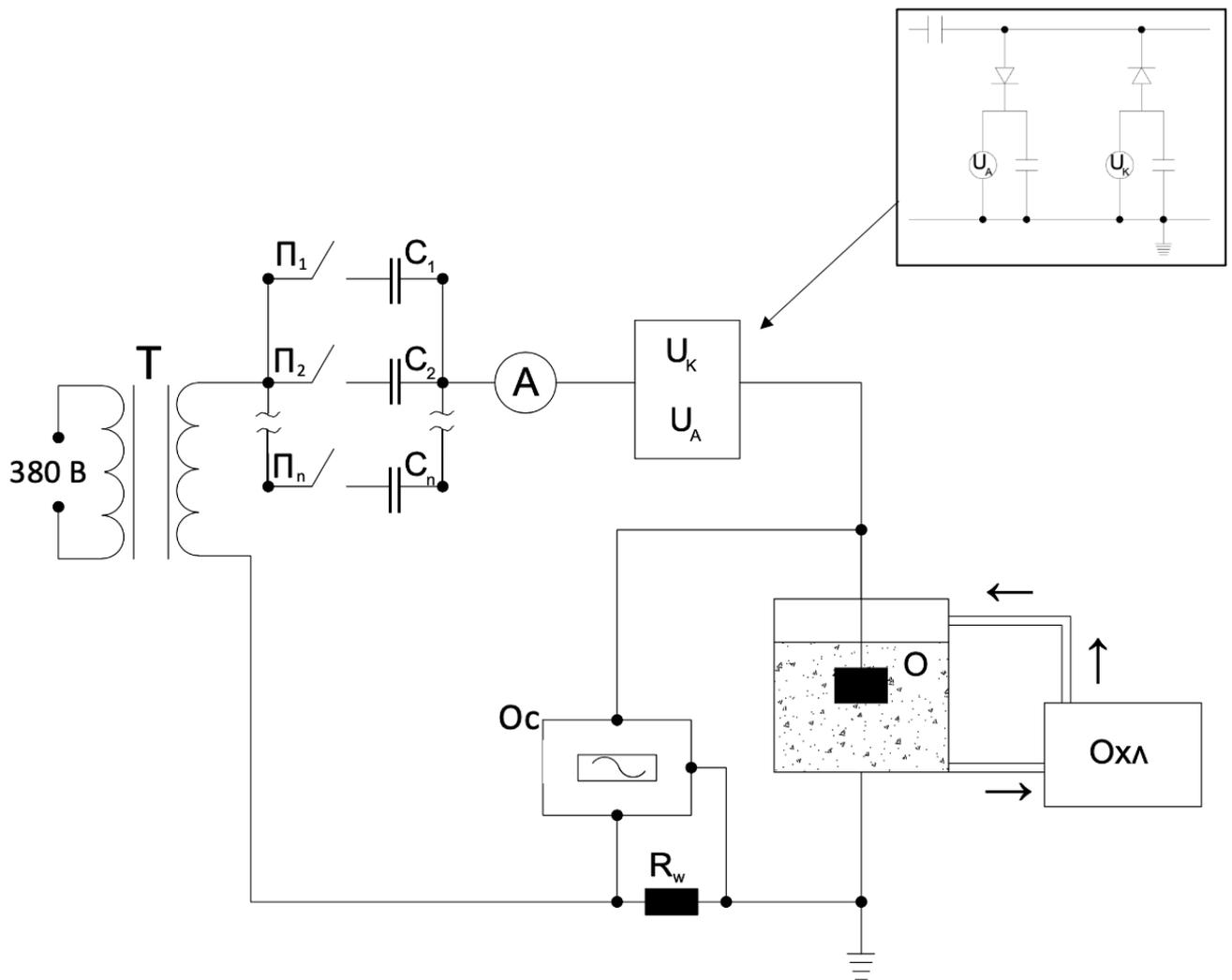


Рисунок 15 – Схема полупромышленной установки: О – образец или изделие; В – вспомогательный электрод – рабочая ванна из нержавеющей стали; Т – трансформатор; $\Pi_1 \dots \Pi_n$ – магнитные переключатели; $C_1 \dots C_n$ – конденсаторы различной емкости; А – амперметр переменного тока; U_k, U_a – схема для измерения мгновенных значений катодного и анодного напряжений, соответственно; $R_{ш}$ – шунтирующее сопротивление для осциллографа (Ос) для определения амплитудных значений анодного и катодного токов, напряжения; Охл – чиллер

Принцип действия емкостных установок один и тот же. При пропускании переменного тока происходит самопроизвольный переход напряжения к асимметричному (Рисунок 16). Асимметричность напряжения при протекании процессов ПЭО обусловлена следующими причинами: 1) до загорания анодных

микроразрядов реакции протекания процессов электролиза и анодирования металлической основы имеют большую эффективную энергию активации, чем реакции, протекающие при катодной поляризации рабочего электрода. Последнее является причиной закипания электролита в порах формирующегося покрытия только при анодной поляризации; 2) анодное выделение кислорода и джоулевого тепла в анодный «полупериод» перекрывает сквозные поры ПЭ покрытия парогазовой фазой до реализации плазменных микроразрядов. Последние зажигаются вследствие микропробоев слабых мест этой фазы [13,14].

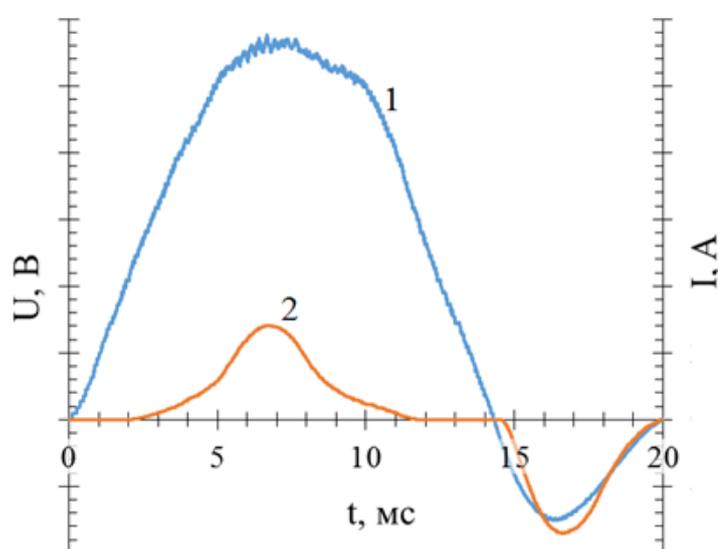


Рисунок 16 – Типичные кривые мгновенных значений напряжения (1) и тока (2) при ПЭО алюминиевых сплавов

Следует отметить, что в анодный и катодный «полупериоды» между рабочим и вспомогательным электродами протекает одинаковое количество электричества. В катодный «полупериод» высокое значение тока обусловлено низким сопротивлением протекания катодных реакций (с водородной и кислородной деполаризацией). Вместе с тем в анодный «полупериод» сопротивление высокое. Последнее приводит к тому, что емкости, заряжающиеся в катодный «полупериод», являются дополнительными источниками тока, протекающего в анодный «полупериод».

Процессы ПЭО проводили при плотностях переменного тока 10; 15; 30; 45 А/дм² в гальваностатических режимах. Ток при использовании лабораторной установки задавали и поддерживали при помощи ЛАТРа, а при применении полупромышленной установки – емкостей, включаемых и выключаемых при помощи магнитных переключателей.

Объем заполняемых электролитом рабочих ванн, используемых для лабораторной установки, составлял 3 л, для полупромышленной – 60; 300 л. Температура электролитов находилась в диапазоне 22 ± 3 °С. В лабораторной установке для поддержки нужной температуры водных растворов была использована водоохлаждаемая ванна с двойными стенками, а электромешалку использовали для отвода тепла от образцов. В полупромышленной установке использовали теплообменный аппарат (SL70–80TL 16–00911 – АСТЕРА), через который постоянно циркулировал электролит, для отвода тепла от образцов и изделий.

1.3 Характеристика электролитов

Для приготовления электролитов, используемых в данной работе для ПЭО, использовали дистиллированную воду, в которую добавляли различные реактивы в заданном количестве. NaOH (гидроксид натрия), техническое жидкое стекло (ТЖС – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; плотность 1,25 г/см³ – ГОСТ 13078) были использованы в качестве реактивов.

Основным электролитом, в котором было проведено большинство экспериментов при заданных плотностях переменного тока в гальваностатическом режиме, являлся водный раствор, содержащий 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС [13,14,158]. Модельные представления о формировании ПЭ покрытий на сплаве Д16Т были усовершенствованы после анализа полученных ПЭ покрытий.

Для выявления оптимального технологического режима получения равномерных по толщине антикоррозионных ПЭ покрытий на всей поверхности относительно крупногабаритных пластин из сплава Д16Т применяли водные

растворы, содержащие 0,5; 2; 3; 5; 8; 20; 30; 60; 150 г/л NaOH как без, так и с добавлением 7 г/л ТЖС. Оптимальный водный раствор, содержащий 5 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, был использован для получения покрытий на изделиях.

С помощью рН метра HI 2002 (HANNA Instruments) (Рисунок 17а), бесконтактного инфракрасного термометра CENTER 350 (Center Technology Corporation) (Рисунок 17б) и кондуктомера МАРК-603/1 (ООО ВЗОР) определяли значения рН, температуры и электропроводности электролитов соответственно.



(а)



(б)

Рисунок 17 – Приборы для измерения значений рН (а) и температуры (б) электролитов

1.4 Методика фотографирования образцов при их ПЭО

Монохромные высокоскоростные видеосъёмки анодных плазменных микроразрядов проводили при помощи камеры FASTCAM SA5 [6] (PHOTRON Limited). Данный аппарат был зафиксирован на штативе. Заданная скорость съёмки – 20000 кадров в секунду.

1.5 Методика получения равномерных по толщине и свойствам ПЭ покрытий на крупногабаритных пластинах и изделиях

Для формирования одинаковых по толщине и свойствам ПЭ покрытий на крупногабаритных пластинах, в том числе с заостренными краями, и изделия первоначально изменяли электропроводность электролита. С этой целью увеличивали щелочность электролитов (рН). Если покрытия вблизи краев пластин имели большую толщину даже при высоких значениях рН электролита, то для уменьшения краевого эффекта использовали дополнительные вспомогательные электроды, изготовленные из материалов, устойчивых в концентрированных растворах щелочи материалы: никелевый сплав (%): Ni > 99,00; Cu ≤ 0,25; Mn ≤ 0,35; C ≤ 0,02; Si ≤ 0,35; S ≤ 0,01; Fe ≤ 0,40) или аустенитную сталь 10X12H20T2 (%): C ≤ 0,10; S ≤ 0,015; P ≤ 0,025; Mn ≤ 0,60; Cr 10,00–12,50; Ti 2,30–2,80; Si ≤ 0,60; Ni 18,0–21,0; Al ≤ 0,50. Размеры вспомогательных электродов подбирали экспериментально, как и их расположение относительно покрываемых образцов и изделия.

Глава 2 Исследования толщины, строения, состава и свойств ПЭ покрытий

2.1 Определение толщины ПЭ покрытий

Толщиномер ISOSCOPE® FMP10 (HELMUT FISHER), принцип измерения которого основан на методе вихревых токов в соответствии с нормами ISO 2178, ASTM D7091, использовали для оценки средних толщин полученных ПЭ покрытий. Толщина покрытий, измеряемых данным толщиномером, находится в интервале от 0,1 до 1500,0 мкм. Погрешность измерения: 0,01 мкм.

Первоначально проводили калибровку прибора с использованием отполированного образца из сплава Д16Т и эталонов, толщина которых 24,6 и 249,0 мкм. Измерение толщины ПЭ покрытий проводили на различных участках поверхности образца (не менее 10) и выводили его среднее значение, а также погрешность.

Измерение толщин образцов из сплава Д16Т до и после их ПЭО. Осуществляли при цифрового микрометра 80800 (MEGEON)). Из полученных значений толщин образцов с ПЭ покрытиями вычитали толщины, которые они имели до проведения процессов ПЭО, а затем делили на 2. В тексте статьи приведены средние величины изменения сторон образцов, которые будут именоваться, как изменение размера его стороны. Проводили не менее 7 замеров изменения размеров образцов на различных их участках.

2.2 Методика приготовления поперечных шлифов

Образцы из сплава Д16Т с ПЭ покрытиями резали на прецизионном отрезном станке Isomet 4000 (Buehler), а затем осуществляли их запрессовку смолой «Eromet Molding Compound» (Buehler) при давлении 290 бар и рабочей температуре 150°C при помощи автоматического станка для горячей запрессовки марки SimpliMet 1000 (Buehler).

Запрессованные образцы с ПЭ покрытиями шлифовали и полировали на автоматизированном шлифовально-полировальном станке Vector PHOENIX BETA

(Buehler): скорость вращения – 150 об./сек; нагрузка на шлиф – 15 Н. При этом использовали различную абразивную бумагу, размер зерна которой изменялся от 40 до 3–5 мкм. Продукты износа во время шлифовки удаляли струей воды.

2.3 Оценка толщины внутреннего и внешнего слоев ПЭ покрытий

Микрофотографии поперечных шлифов ПЭ покрытий получали на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3 SB (Oxford Instruments), а затем проводили оценку толщины внутренних и внешних слоев по следующей методике: выделяли на микрофотографиях десять микроучастков для каждого слоя покрытия и измеряли площади этих участков, используя программу **Image J**. Среднюю толщину внешнего слоя ПЭ покрытия оценивали, вычитая из средней толщины ПЭ покрытия среднюю толщину внутреннего слоя.

2.4 Исследование строения и элементного состава ПЭ покрытий

Для исследования строения ПЭ покрытий использовали сканирующий электронный микроскоп модели VEGA3 SB (TESCAN), подключенного к персональному компьютеру. При помощи приставки EDX (энергодисперсионный спектрометр Inca X-Act, Oxford Instruments) проводили количественную оценку распределения элементов по толщине ПЭ покрытий (погрешность 1%).

2.5 Исследование рентгенофазового состава ПЭ покрытий

При помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance (BRUKER) изучали фазовый состав ПЭ покрытий: излучение Cu-K α в диапазоне 2Theta от 20 до 80°; шаг 0,02°; скорость вращения 20 об./мин; время выдержки 1 с; точность положения пиков $\pm 0.01^\circ$ 2Theta.

2.6 Определение значений адгезии внутреннего слоя ПЭ покрытия к металлической основе и внешнего к внутреннему

Адгезию внутреннего слоя ПЭ покрытия к металлической основе и внешнего слоя к внутреннему измеряли, используя гидравлического автоматического адгезиметра Elcometer 510 (Рисунок 18). Принцип работы адгезиметра основан на измерении силы, требуемой для отрыва выделенного участка слоя ПЭ покрытия. Тестовый элемент (упор), диаметр которого 10 мм (скорость отрыва – 0,1 МПа/с), клеили к исследуемому образцу при помощи клея ВК-27, а затем отрывали его и фиксировали на приборе прочность сцепления внешнего слоя к внутреннему (рабочему [14]), а внутреннего слоя к металлической основе.



Рисунок 18 – Автоматический адгезиметр Elcometer 510; клей ВК-27

2.7 Исследование микротвердости внутреннего (рабочего) слоя и шероховатости ПЭ покрытий

Микротвердость внутреннего слоя ПЭ покрытий исследовали на предварительно подготовленных поперечных шлифах при помощи аналогового

микротвердомера MicroMet 5101 (Buehler) вдавливанием четырехгранного пирамидоподобного алмазного наконечника с квадратным основанием (нагрузка 100 г) в течение 10 с. Размеры полученных отпечатков индентора и значения микротвердости определяли при помощи программного обеспечения OmniMet MHTFS.

Для оценки шероховатости (Ra) ПЭО покрытий использовали портативный измеритель TIME 3221 (Beijing TIME High Technology Ltd).

2.8 Коррозионные и электрохимические исследования ПЭ покрытий

Коррозионные испытания образцов с ПЭ покрытиями проводили в камере соляного тумана HD-160 (HAIDA INTERNATIONAL EQUIPMENT) в течение 480 ч согласно требованиям ГОСТ 9.308-85: температура – 35 ± 2 °С; длительность распыления раствора – 15 мин через каждые 45 мин испытания; впрыскиваемый раствор был приготовлен на основе дистиллированной воды с концентрацией NaCl – 50 г/дм³. После выдержки в камере соляного тумана изучали морфологию поверхности образцов на оптическом микроскопе Olympus GX51 (OM).

С целью подтверждения антикоррозионной способности ПЭ покрытий дополнительно проводили электрохимические испытания в 3% растворе NaCl. Потенциодинамические поляризационные кривые получали при помощи потенциостата IPC-Pro MF, управляемого пакетом программ IPC2000. Приборы, при помощи которых проводили электрохимические испытания, представлены на Рисунке 19. Для исследований использовали стандартную трехэлектродную ячейку, оснащенную платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения (ЭСР-10101). Стационарный потенциал образцов без и с ПЭ покрытиями устанавливали в течение 60 мин.

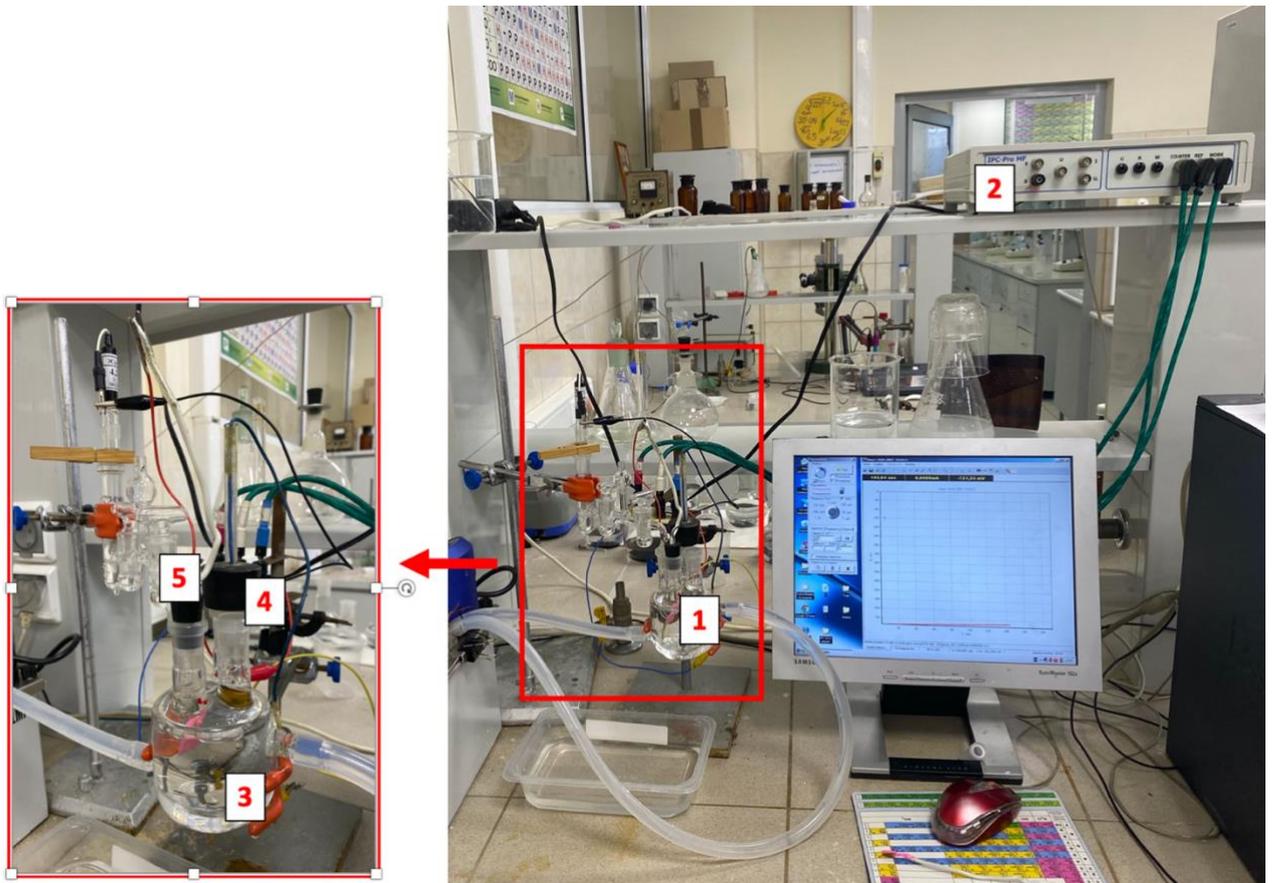


Рисунок 19 – Установка для электрохимических испытаний: 1 – трехэлектродная ячейка; 2 – потенциостат; 3 – образец; 4 – платиновая пластинка – вспомогательный электрод; 5 – хлорсеребряный электрод сравнения

Анодную поляризацию проводили из катодной области со скоростью развертки 0,2 мВ/с. Первоначальный потенциал задавали приблизительно на 200 мВ отрицательнее свободных потенциалов коррозии.

Для достоверности результатов эксперименты в идентичных условиях воспроизводили не менее чем три раза. Поляризационные кривые, полученные при идентичных внешних и внутренних условиях, отличались незначительно.

Примеры поляризационных кривых, снятых при нахождении в 3% водном растворе NaCl образцов из сплава Д16Т без и с ПЭ покрытиями [54] до и после сошлифовки внешних слоев до рабочих [14] приведены в данной работе.

2.9 Методика оценки длительности работоспособности электролитов

Для оценки длительности работоспособности электролитов получали ПЭ покрытия на образцах из сплава Д16Т площадью 1 дм^2 при пропускании переменного тока плотностью 15 А/дм^2 . Объем электролита в рабочей ванне составлял 60 л; длительность проведения экспериментов за 1 сутки составляла 10 ч. Составы электролитов были следующие (г/л): 3 NaOH, 7 ТЖС; 5 NaOH, 7 ТЖС.

Оценку длительности работоспособности электролитов проводили по суммарному времени проведения процессов ПЭО и простоя электролитов между операциями, а также по площади обработанных образцов, толщина покрытия которых была приблизительно 80 мкм, без замены электролитов (до его выхода из строя).

Для водного раствора, содержащего 5 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, устанавливали возможность его корректировки. После установления длительности работоспособности этого электролита за 10 ч до его выхода из строя добавляли 0,7 г/л ТЖС и щелочи до pH 13,4.

Часть 3 Результаты опытов и их обсуждение

Глава 1 Кинетика, строение и состав ПЭ покрытий, сформированных в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, при заданных плотностях переменного тока в различных временных интервалах

1.1 Кинетика роста толщин ПЭ покрытий и исследование отношения скоростей роста внутреннего слоя к внешнему в различных временных интервалах при заданных плотностях переменного тока

Экспериментально было установлено, что увеличение заданной плотности тока в 2; 3 раза приводит к практически идентичному возрастанию скорости роста толщины ПЭ покрытий на сплаве Д16Т. На последнее указывает практически одинаковое возрастание времени, необходимое для получения ПЭ покрытия толщиной приблизительно 130 мкм, как и уменьшение плотности заданного переменного тока (Таблица 3) [54].

Таблица 3 – Отношения заданных плотностей переменного тока (i_n/i_m), длительностей (τ_n/τ_m), необходимых для получения ПЭ покрытий толщиной приблизительно 130 мкм [54], и скоростей (v_n/v_m) их роста

i_{30}/i_{15}^*	i_{45}/i_{30}	τ_{15}/τ_{30}	τ_{30}/τ_{45}	v_{30}/v_{15}	v_{45}/v_{30}
2	1,5	1,94	1,46	1,94	1,46

*Подстрочные цифры – плотности переменного тока

Это обусловлено тем, что практически одинаковая энергия затрачивается на формирование покрытий одной толщины при различных значениях заданной плотности переменного тока. Анодная составляющая переменного тока до зажигания плазменных микрозарядов расходуется на анодирование, выделение кислорода, джоулевого тепла, на незначительное растворение сплава в порах формирующейся пленки [14] и на омическое падение напряжение в электролите. При зажигании плазменных микрозарядов энергия, выделяющаяся в них, в основном расходуется на выделение тепла и образование оксидов.

В анодный «полупериод» прохождения переменного тока между электродами происходит образование ПЭ покрытия [13–15,32,41,43,44,57]. По мнению авторов [13], рост амплитудного анодного напряжения ограничен пробоями парогазовой фазы, которая формируется в сквозных порах покрытия при ПЭО сплавов. При этом высота парогазовой фазы в различных порах является функцией от их поперечного сечения, от наличия на их дне интерметаллидов, сегрегаций легирующих элементов и примесей, что приводит к неодинаковым скоростям протекания анодных реакций, сопротивлениям электролита, находящегося в них, и, как следствие, к различной высоте парогазовой фазы [13]. Увеличение же заданной плотности тока приводит к более быстрому достижению напряжения ее пробоя. В связи с этим при ПЭО алюминиевого сплава анодное напряжение практически является функцией от высоты парогазовой фазы, сформированной в сквозных порах покрытий. Высота этой парогазовой фазы изменяется незначительно с ростом толщины покрытий.

Доля расходуемой энергии на формирование ПЭ покрытий одинаковой толщины практически не зависит от заданной плотности тока. На Рисунке 20 приведена кинетика роста амплитудного анодного напряжения до достижения покрытием толщины приблизительно 130 мкм при различных плотностях переменного тока.

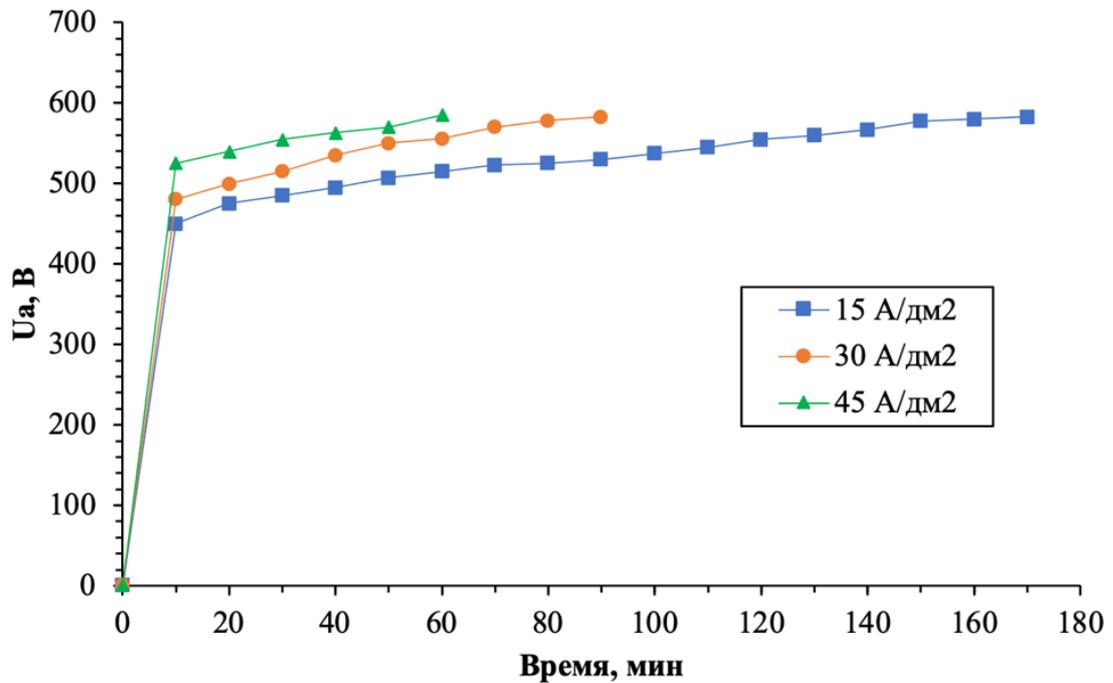


Рисунок 20 – Кинетика роста амплитудных анодных напряжений при ПЭО сплава Д16Т при различных плотностях переменного тока в щелочно – силикатном электролите

На кривых изменения средних размеров сторон образцов при формировании ПЭ покрытий при всех заданных плотностях тока можно выделить четыре временных интервала (Рисунок 21). Эти экспериментальные данные подтвердили установленные в [14,55] закономерности изменения размеров сторон образцов в различных (четырёх) временных интервалах протекания процессов ПЭО.

В первом интервале изменение размера каждой стороны образцов практически совпадает с изменением толщины покрытий.

На втором участке рост толщины покрытия значительно опережает изменение средних размеров стороны образцов.

На третьем участке при заданных плотностях тока 15; 30; 45 А/дм² продолжается рост толщины покрытия со средними скоростями 0,8; 1,5; 2,3 мкм/мин соответственно. Однако на этом участке протекания процессов ПЭО не происходит или незначительно изменяются размеры каждой стороны образцов (Рисунок 21). При этом независимо от используемой плотности переменного тока

в III временном интервале протекания ПЭО сплава Д16Т, когда средняя толщина покрытий достигает 80 ± 4 мкм, практическое отсутствие или незначительное изменение размеров каждой стороны образцов заканчивается.

На четвертом участке вновь возрастает изменение размера каждой стороны образцов с увеличением толщины ПЭ покрытий (Рисунок 21).

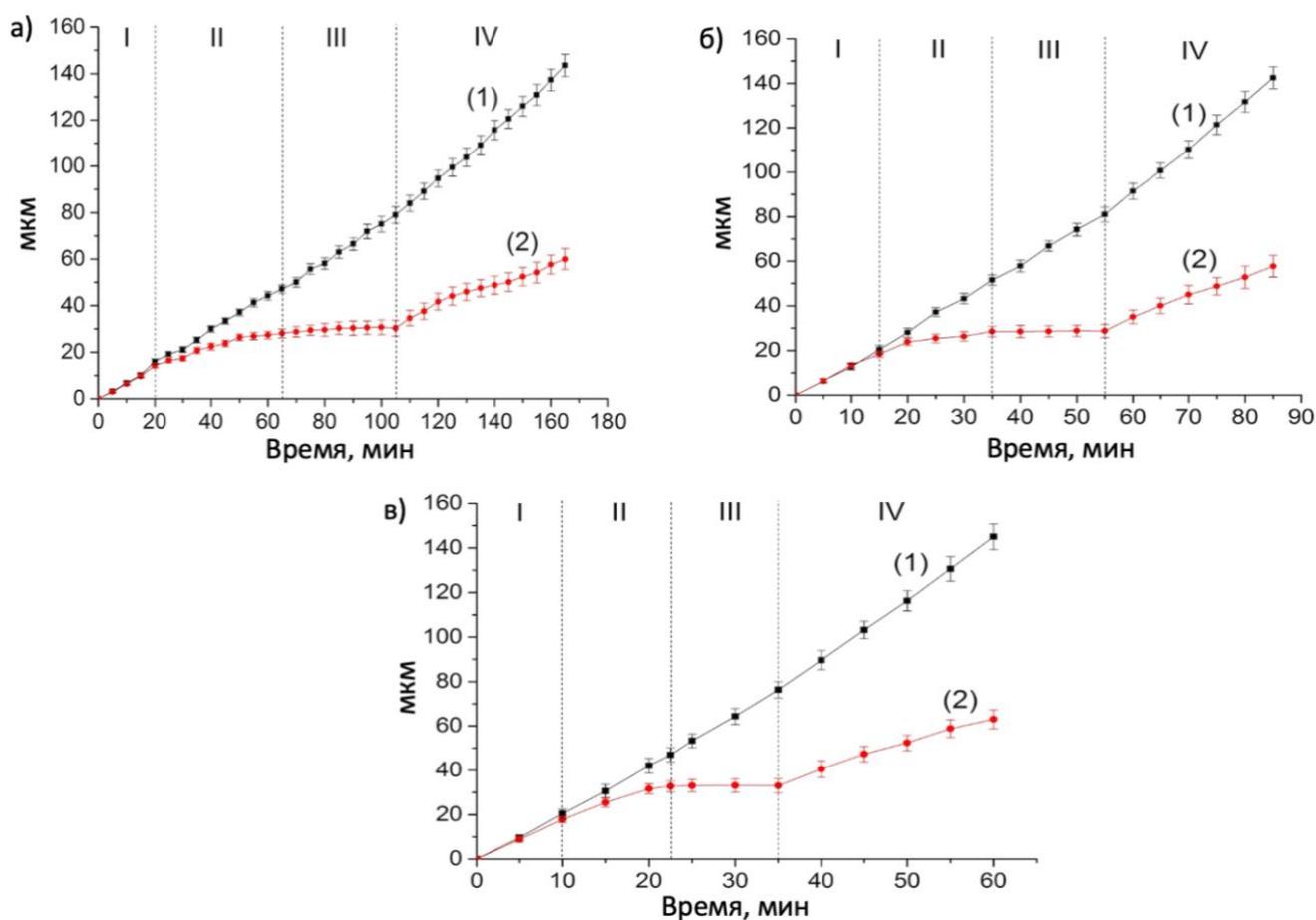


Рисунок 21 – Кинетические кривые роста толщин ПЭ покрытий (1) и изменения размера сторон образцов (2) при плотностях переменного тока: 15 (а); 30 (б); 45 (в) А/дм²

Эти данные (Рис. 21) указывают на сложный механизм формирования двухслойных покрытий на сплаве Д16Т при его ПЭО.

Для понимания специфического изменения размера сторон образцов в четырех временных интервалах протекания процессов ПЭО, в том числе, и

практического отсутствия этого изменения в III интервале, необходимо изучить строение и состав покрытий, сформированных в каждом из этих временных интервалов (Рис. 21).

1.2 Строение и состав ПЭ покрытий, сформированных при заданных плотностях переменного тока в различных временных интервалах

В первом временном интервале формируются высокопористые ПЭ покрытия, которые в основном состоят из низкотемпературной модификации оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13,21,159], при всех заданных плотностях переменного тока [54] (Рисунок 22).

Во втором временном интервале протекания процессов ПЭО под первоначальными слоями начинают формироваться внутренние более плотные слои покрытий также на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, но содержащие небольшие концентрации высокотемпературных модификаций оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в отличие от их внешних слоев, состоящих в основном из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13,21,54,159]. Последнее приводит к тому, что при плотностях переменного тока 15; 30; 45 А/дм² средние скорости роста толщины покрытий во втором интервале приблизительно составляют 0,70; 1,45; 2,10 мкм/мин соответственно, а средние скорости изменения размеров образцов существенно меньше – приблизительно 0,3; 0,5; 1,0 мкм/мин соответственно (Рис. 21).

В третьем временном интервале не изменяются или незначительно увеличиваются размеры каждой стороны образцов несмотря на то, что средние скорости роста толщин покрытий практически такие же, как и во втором временном интервале (Рис. 21). В этом интервале формируются достаточно толстые внутренние слои ПЭ покрытий (Рисунок 22) с большой концентрацией в них корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рисунок 23). При этом конечная средняя толщина внутренних слоев покрытий до вновь изменения размера сторон образцов при протекании процессов ПЭО, сформированных при значительно отличающихся плотностях переменного тока (15; 30; 45 А/дм²), практически одна и та же (приблизительно $50 \pm 3,5$ мкм).

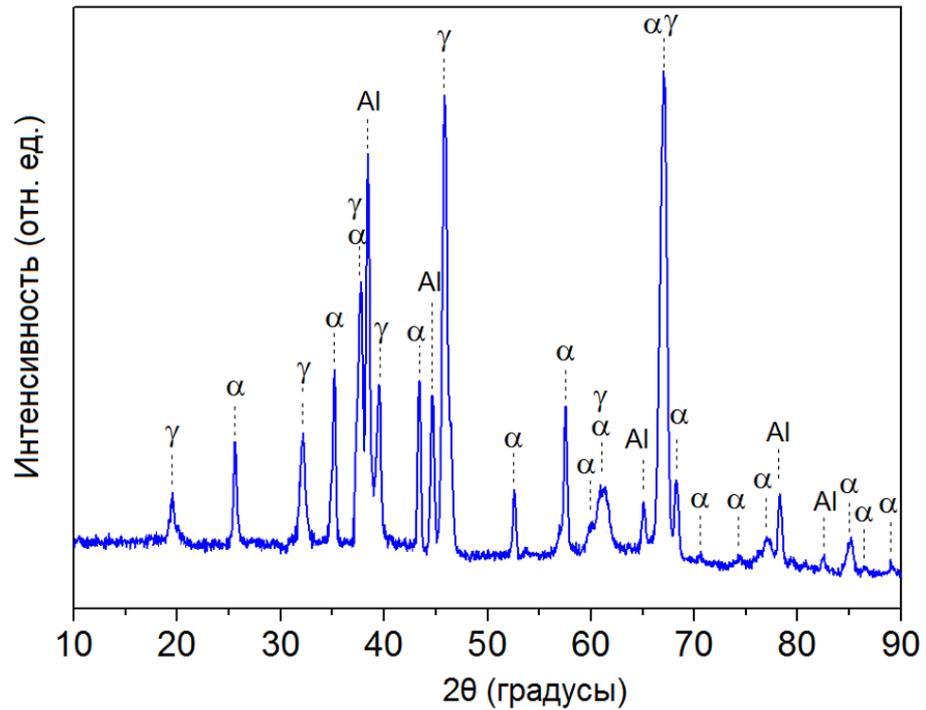


Рисунок 23 – Дифрактограмма внутреннего слоя ПЭ покрытия со средней его толщиной приблизительно 50 мкм после сошлифовки внешнего слоя [54]

Элементный состав также указывает, что ПЭ покрытия в основном состоят из оксида алюминия (Таблица 4). Несмотря на малую концентрацию меди в покрытии (Таблица 4), соединения, в которых этот элемент находится, определяют черный цвет у внутренних и оттенки коричневого – у внешних слоев покрытий, полученных во II–IV временных интервалах протекания ПЭО сплава Д16Т (Рисунок 24). После проведения ПЭО сплава Д16Т на IV стадии его серый цвет с коричневым оттенком определяет не только оксид алюминия и соединения, содержащие медь, но и аморфный оксид кремния и муллит (Рисунок 24).

Таблица 4 – Элементный состав покрытий в точках, в которых были сняты спектры (см. Рис. 22)

Плотность тока, А/дм ²	Спектры	Al	O	Si	Cu	Mg	Mn
15	1	48,7	47,7	2,5	0,2	0,7	0,2
	2	49,2	48,7	1,1	0,4	0,4	0,2
	3	41,7	55,1	2,6	0,2	0,1	0,3
	4	47,7	48,0	3,3	0,5	0,3	0,2
	5	48,9	49,6	-	0,6	0,6	0,3

	6	50,3	48,3	1,0	-	0,4	-
	7	44,5	53,7	1,2	0,2	0,3	0,1
	8	50,4	47,1	1,4	0,7	0,4	-
	9	51,4	48,2	-	0,1	0,2	0,1
	10	49,7	48,9	-	0,6	0,8	-
	11	51,3	46,9	0,2	0,7	0,7	0,2
	12	47,0	50,3	1,2	1,0	0,4	0,1
	13	48,1	47,1	2,1	1,9	0,5	0,3
	14	51,2	43,2	3,2	1,6	0,7	0,1
	15	48,7	48,1	0,3	2,1	0,6	0,2
	16	50,8	45,6	1,8	0,5	1,3	-
	17	50,1	47,8	0,3	0,9	0,5	0,4
	18	49,5	48,8	0,3	0,9	0,7	-
	19	51,7	45,6	1,4	0,6	0,5	0,2
	20	45,8	40,2	11,4	1,8	0,7	0,1
	21	37,1	38,1	22,7	1,6	0,4	0,1
	22	52,9	44,5	0,2	1,5	0,7	0,2
30	1	49,7	47,2	2,0	0,3	0,7	0,1
	2	48,2	50,5	0,9	-	0,2	0,2
	3	45,7	52,4	1,3	0,2	0,1	0,3
	4	48,7	48,4	0,4	1,9	0,3	0,3
	5	49,9	48,6	-	0,8	0,4	0,3
	6	47,3	51,5	1,0	-	0,2	-
	7	49,5	48,8	0,2	1,0	0,3	0,2
	8	46,9	48,5	3,3	0,9	0,3	0,1
	9	51,2	48,2	-	1,3	0,1	0,2
	10	49,7	48,4	0,2	1,0	0,7	-
	11	51,1	47,5	0,3	0,7	0,2	0,2
	12	47,1	49,0	2,2	1,0	0,5	0,2
	13	50,1	47,6	0,1	1,7	0,4	0,1
	14	45,6	48,8	3,1	1,9	0,5	0,1
	15	49,9	46,7	0,2	2,5	0,4	0,3
	16	50,5	47,3	0,6	0,5	1,0	-
	17	40,9	46,1	11,7	0,9	0,2	0,2
	18	28,6	48,5	22,3	0,4	0,1	0,1
	19	36,1	45,6	16,0	1,7	0,4	0,2
	20	44,8	42,2	11,5	0,9	0,5	0,1
	21	52,1	46,0	-	1,3	0,4	0,2
45	1	49,8	48,7	1,0	0,2	0,2	0,1
	2	48,4	49,6	1,6	0,2	0,1	0,1
	3	46,7	52,1	0,4	0,4	0,1	0,3
	4	51,3	47,9	0,2	0,3	0,2	0,1
	5	47,9	48,5	2,1	0,7	0,5	0,3
	6	47,5	49,5	2,7	0,1	0,2	-
	7	49,6	47,7	1,4	1,0	0,2	0,1
	8	50,9	47,5	0,3	0,7	0,3	0,2
	9	48,2	50,0	0,5	1,0	0,3	-
	10	49,6	48,9	0,2	0,8	0,3	0,2
	11	47,4	48,7	2,2	1,4	0,2	0,1
	12	47,1	47,3	3,6	1,5	0,3	0,2
	13	50,1	47,3	0,7	1,4	0,4	0,1
	14	49,6	48,6	-	1,3	0,3	0,2
	15	49,8	47,0	0,2	2,6	0,4	-
	16	50,7	45,9	0,2	2,3	0,7	0,2
	17	45,9	48,6	3,2	1,8	0,3	0,2

	18	30,4	48,5	17,4	3,4	0,1	0,2
	19	38,2	46,6	13,4	1,3	0,4	0,1
	20	46,8	43,2	8,9	0,8	0,3	-
	21	49,1	49,1	0,2	1,3	0,3	-

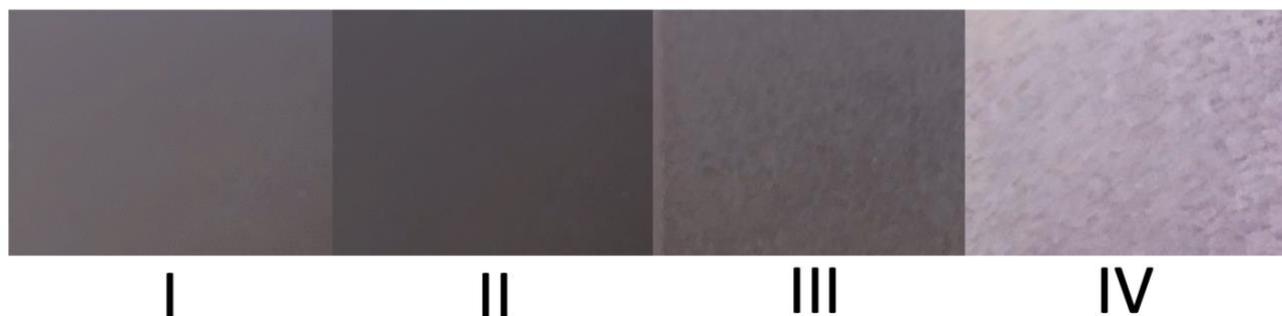


Рисунок 24 – Внешний вид покрытий после протекания процессов ПЭО в различных временных интервалах

Глава 2 Модельные представления о формировании двухслойных ПЭ покрытий в щелочно–силикатном электролите

2.1 Механизмы формирования ПЭ покрытия в I временном интервале

Основные положения в модельных представлениях формирования покрытий на сплаве Д16Т в различных временных интервалах протекания процессов ПЭО, в том числе в I интервале, разработанных в [13–15,18,57,59,61,62], и внесенные существенные дополнения в эти представления позволили дать корректную, на наш взгляд, трактовку описанных выше экспериментальных результатов [163].

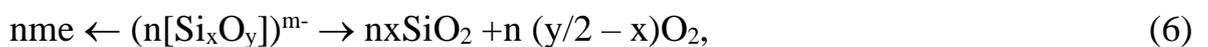
В [6,14,15,45,59–63] установлено, что перед реализацией процессов ПЭО в щелочно-силикатных электролитах происходит анодирование сплавов на основе алюминия и электролиз полианионов $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ с образованием пористой пленки. Согласно [13,60], плотность тока, проходящего через металлическое дно сквозных пор, выше не менее чем на порядок заданной плотности тока, которая была рассчитана с учетом всей площади покрываемого образца. Это приводит к заполнению паром и анодным кислородом сквозных пор анодной пленки – формируется диэлектрический слой [6]. Последнее приводит к быстрому и значительному росту анодного напряжения до значений напряжения, при которых происходят пробой парогазовой фазы – реализуются плазменные анодные микроразряды [6,13–15].

Плазменные анодные микроразряды, как считают авторы [126], приводят к трехэтапному росту покрытия. Первоначально каналы микроразрядов разогреваются более чем на 10^3°C . Следует отметить, что при протекании процессов ПЭО в других временных интервалах температура в плазменных микроразрядах может быть очень высокой. В частности, авторы [26,97] указывают, что в их ядрах температура может достигать не менее 7000°C . При этом окислители (анионы) под воздействием высокой напряженности электрического поля втягиваются в каналы, в которых реализовались разряды, компоненты сплава испаряются из металлической основы и попадают в эти же каналы. Окисление компонентов металлической основы, преимущественно алюминия, происходит и

на 2 этапе формирования ПЭ покрытия; происходит их вынос на поверхность покрытия, что способствует росту его толщины. На 3 этапе канал охлаждается, и на поверхности ПЭ покрытия продукты окисления застывают. Этапы, несомненно, повторяются.

Однако сотрудники НИТУ МИСИС придерживаются несколько иного мнения о росте ПЭ покрытий по механизму окисления [13,14,57]: после реализации анодных микрозарядов на первом этапе происходит окисление с окислителями плазмы, в частности O^{2-} , O , O_3^- , O^- не только дна каналов, в которых они зажигались, но и испаряющихся атомов алюминия и других компонентов сплава [53]. На 2 этапе происходит вынос на ПЭ покрытие расплава в основном из оксидов алюминия. Затем он охлаждается и затвердевает.

Действительно, при ПЭО сплава Д16Т образование покрытия в I временном интервале происходит в основном вследствие окисления дна сквозных пор. На это указывают данные микрорентгеноспектрального анализа (Табл. 4) – высокие концентрации Al и O и сравнительно небольшие концентрации Si, входящего в покрытие в виде диоксида кремния вследствие протекания реакции [160,161]:



и термохимической обработки слоя электролита в порах, который прилегает к рабочему электроду [13,52,162]. Быстрое протекание последних процессов не происходит из-за перекрытия парогазовой фазой большой площади поверхности рабочего электрода. Последнее обусловлено высокой поверхностной плотностью анодных плазменных микрозарядов в I временном интервале протекания процессов ПЭО [14]. Однако еще до окончания этого интервала на металлической основе под сформированным пористым слоем вследствие разогрева поверхности сплава и слоя покрытия, прилегающего к нему, идет рост значительно более плотного слоя. На этом этапе протекания процессов ПЭО достаточно длительное время сохраняется температура, значение которой выше температур интенсивных фазовых превращений, вследствие чего происходят фазовые переходы оксида алюминия I рода до $\alpha-Al_2O_3$.

2.2 Модельные представления образования двухслойных ПЭ покрытий во II и III временных интервалах

Во II временном интервале в анодный «полупериод» [13,14] под первоначально сформированным пористым слоем покрытий первоначально загораются мелкие плазменные микроразряды с большой поверхностной плотностью вследствие микропробоев слабых мест парогазовой фазы [6]. На последнее, как правило, не обращают внимания многие исследователи, изучающие этот процесс. Однако в [23] указывают, что микроразряды как бы горят на поверхности покрытия и на металлической основе под ним. В анодный «полупериод», когда напряжение не достигает максимальных значений, микроразряды функционируют под внешним слоем ПЭ покрытий (Рисунки 25а,26а). Под действием этих микроразрядов не происходит вынос расплава из оксидов на поверхность ПЭ покрытия; он застывает в сквозных порах внутри покрытия и на границе раздела металлическая основа – покрытие. В этом же анодном «полупериоде» при достижении максимального напряжения зажигаются и более мощные микроразряды (Рисунки 25б, 26б), приводящие к росту и внешнего слоя покрытий в каждый анодный «полупериод» протекания тока [6].

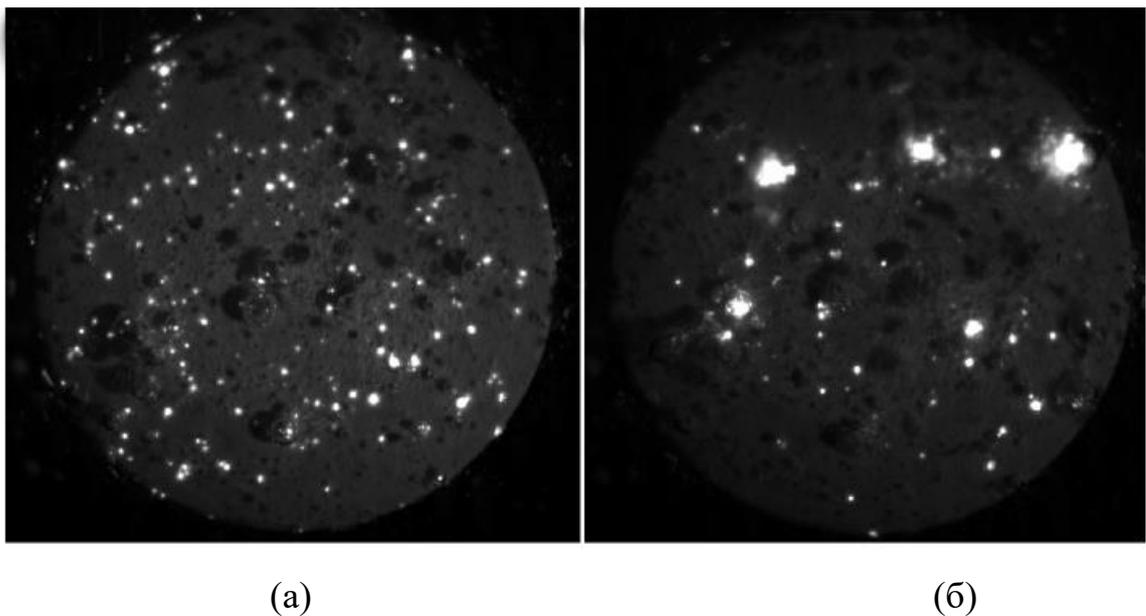


Рисунок 25 – Типичный вид микроразрядов на II и III стадиях протекания ПЭО сплава Д16Т на а) 2-5; б) 6-8 мс анодного «полупериода» [6]

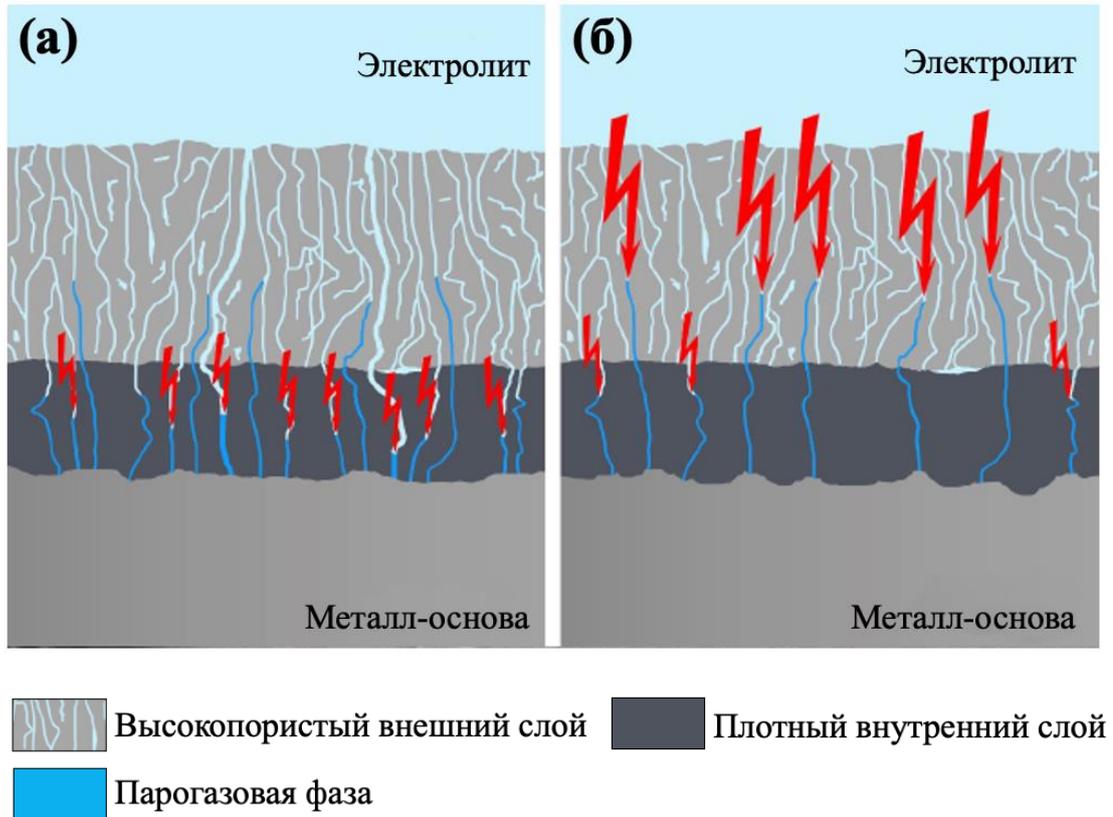


Рисунок 26 – Схема реализации мелких микроразрядов под внешними слоями покрытий (а), и их одновременное зажигание с крупными интенсивно горящими микроразрядами (б) [6]

Мощные и крупные плазменные микроразряды приводят к выносу расплава в основном из оксида алюминия на ПЭ покрытия и, таким образом, к росту его внешних слоев с образованием микродефектов на внешней поверхности [6,15,36]. Вместе с тем микроразряды с высокой энергией, выделяемой в них, играют не меньшую роль в формировании внутренних слоев покрытий, чем микроразряды, реализующиеся под внешним слоем [6]. Увеличивается площадь чередующихся расплавленных участков внутреннего слоя покрытия и сплава, прилегающих к ним под воздействием анодных плазменных микроразрядов большой мощности [6]. На локальное плавление участков внутренних слоев покрытий указывает и образование в них дендритных дефектов [6] при ПЭО алюминия и его сплавов АК8, В95-Т74, обнаруженных Е.К. Тиллоусом, Т. Толл-Дучаной, Е. Бауер-Глосс [17]. В

них рост внутренних слоев покрытий протекает в основном по механизмам конвекции, диффузии и миграции заряженных частиц (Рисунок 27).

Наиболее интенсивные рост и уплотнение внутренних слоев покрытий происходит в III временном интервале протекания ПЭО сплава Д16Т. Большая скорость роста внутреннего слоя на этой стадии, несомненно, обусловлена и увеличивающейся площадью расплавленных участков у внутренних слоев покрытий при анодной поляризации образцов [8]. При этом скорости роста внутренних слоев ПЭ покрытий значительно опережают скорости роста внешних при всех заданных плотностях тока (Рис. 22) [54].

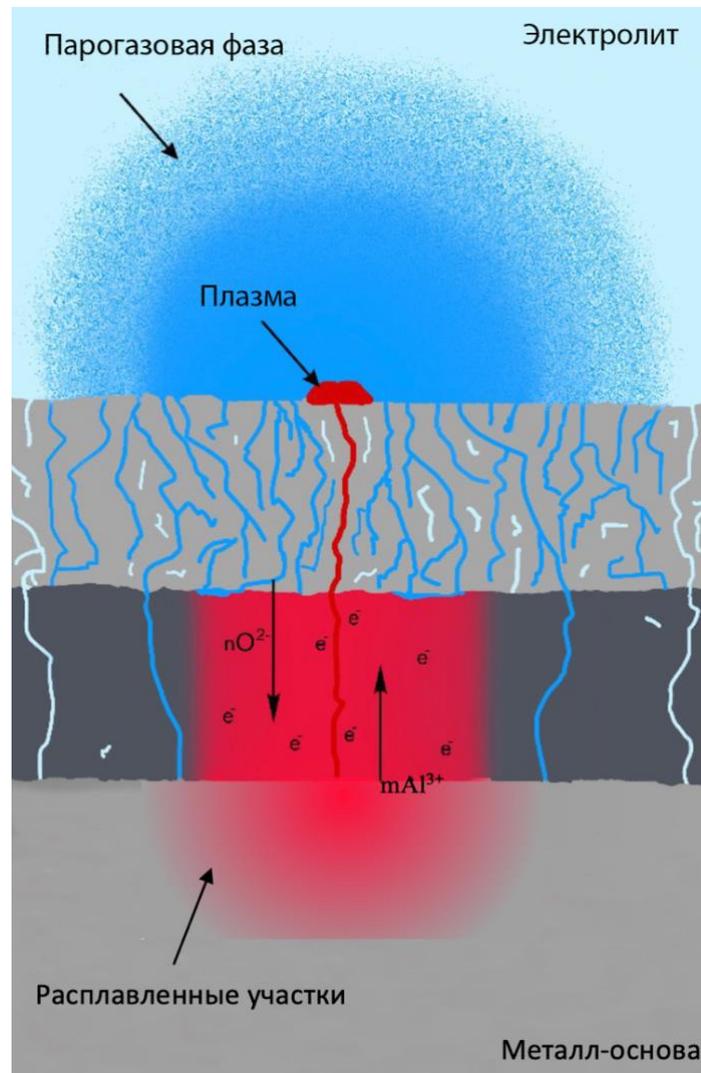


Рисунок 27 – Схема переноса реагирующих частиц через расплавленный участок внутреннего слоя при его росте по механизмам конвекции, миграции и диффузии

Значительный расход алюминия на образование его оксида в порах, а не только на рост толщины покрытий, когда происходит увеличение плотности внутренних слоев покрытий, приводит к тому, что в III временном интервале отношение изменения размера каждой стороны образцов к росту толщины покрытий стремится к нулю. В конце этого временного интервала отношения скорости роста внутреннего слоя ПЭ покрытия к внешнему ($v_{\text{внут}}/v_{\text{внеш}}$) становятся не менее 2,5 (Таблица 5).

При плотностях тока 15; 30; 45 А/дм² средние скорости роста толщины ПЭ покрытий в этом интервале составляют приблизительно 0,75; 1,55; 2,4 мкм/мин. Несмотря на высокие средние скорости роста толщин покрытий, скорость изменения размера каждой стороны образцов стремится к 0 (Рис. 21).

Таблица 5 – Средние скорости роста толщины внутренних ($V_{\text{внут}}$) и внешних ($V_{\text{внеш}}$) слоев покрытий, их отношения в различных (II–IV) временных интервалах при ПЭО сплава Д16Т и различных заданных плотностях тока

Плотность тока, А/дм ²	Временной интервал	$V_{\text{внут}}$, мкм/мин	$V_{\text{внеш}}$, мкм/мин	$V_{\text{внут}}/V_{\text{внеш}}$
15	II	0,50	0,20	2,50
	III	0,65	0,15	4,30
	IV	0,25	0,85	0,30
30	II	1,10	0,45	2,40
	III	1,15	0,35	3,30
	IV	0,50	1,55	0,30
45	II	1,40	0,80	1,80
	III	1,65	0,65	2,50
	IV	0,70	2,00	0,35

Чередующееся плавление участков внутреннего слоя покрытия приводит к его уплотнению, и, вероятно, к незначительной усадке, что и является причиной его низкой адгезии к внешнему слою (не превышает 8,5 МПа).

2.3 Особенности роста двухслойных ПЭ покрытий в IV временном интервале

В IV временном интервале протекания процессов ПЭО на сплаве Д16Т происходит уменьшение скорости роста внутренних слоев покрытий [54], что обусловлено увеличением энергии, затрачиваемой на формирование внешних слоев. С увеличением длительности обработки уменьшается поверхностная плотность микроразрядов, что приводит к увеличению площади поверхности электрода, не закрытой парогазовой фазой, в анодный «полупериод». Начинает, в отличие процессов ПЭО, протекающих в первых трех временных интервалах, в IV временном интервале происходит интенсификация электролиза полианионов типа $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ (7) и термохимическая обработка слоя электролита в порах, прилегающего к рабочему электроду.

Количество соединений, содержащих Si, в поверхностных слоях ПЭ покрытий значительно возрастает (Табл. 4). Как следствие, на IV стадии протекания процессов ПЭО происходит более интенсивный рост внешних слоев, чем внутренних (Табл. 5). На этом временном интервале формирование внутреннего слоя покрытия продолжается (в основном по механизмам миграции, диффузии и конвективного переноса частиц через чередующиеся расплавленные его участки), однако скорость его роста значительно меньше, чем в III временном интервале. При этом отношение $v_{\text{внут}}/v_{\text{внеш}}$ стремится к 0,35–0,30 (Табл. 5). Об интенсивном формировании внешнего слоя покрытия на IV временном интервале протекания процесса ПЭО указывают данные, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа (Рисунок 28).

Не происходит плавление участков внешних слоев покрытий, так как тепловой энергии, распространяющейся в его многочисленных порах, расположенных вблизи микроразрядов, хватает только на преобразование водного раствора в пар (Рис. 22) [6]. Вероятно, интенсивное выделение пара является одной из основных причин, приводящей к большой пористости [6] внешнего слоя и его разнообразному непредсказуемому строению (Рис. 22, Рисунок 28).

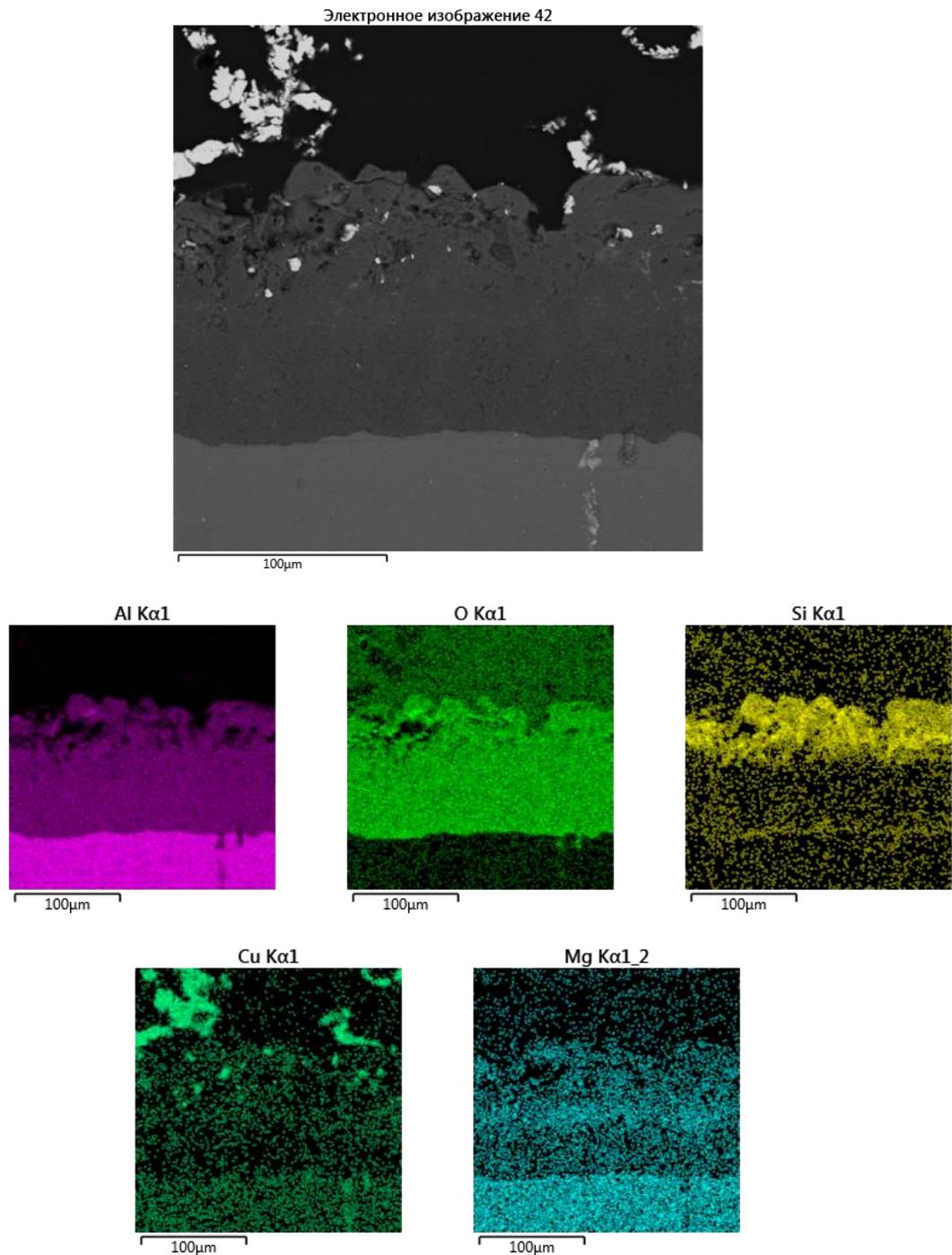


Рисунок 28 – Карта распределения элементов по толщине (130 мкм) ПЭ покрытия, полученного IV временном интервале

Представленные выше (см. Глава 1 2.3, 2.4) модельные представления формирования ПЭ покрытий на сплавах на основе алюминия являются противоречивыми. Несомненно, что кинетика роста двухслойных покрытий и функциональные свойства их внутренних слоев в значительной степени зависят от катодная составляющая переменного тока.

2.4 О роли катодной составляющей переменного тока на образование внутренних слоев ПЭ покрытий

Из полученных экспериментальных данных следует, что при проведении ПЭО сплава Д16Т в щелочных электролитах в анодном режиме или при заданных значениях $i_K/i_A > 1,25$, когда значительно увеличивается рН и температура электролита в сквозных порах покрытий, что приводит к образованию продольных пор на границе ПЭ покрытия с металлической основой (Рисунок 29а,б соответственно). Образование этих продольных пор приводит к низкой адгезии ПЭ покрытий к металлической основе (не более 3,5 МПа).

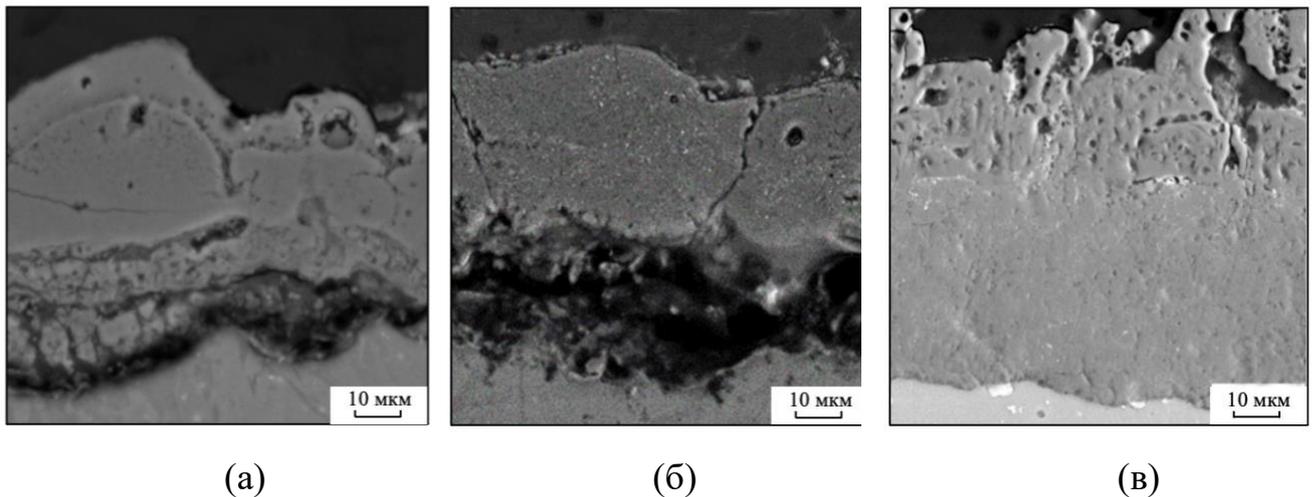


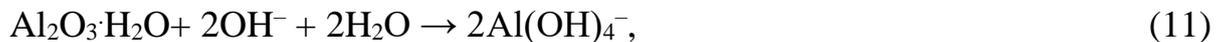
Рисунок 29 – Микрофотографии поперечных сечений ПЭ покрытий, полученных в анодном (а) и анодно-катодных режимах при $i_K/i_A=1,34$ (б); $i_K/i_A=1$ (в) и при заданной плотности анодной составляющей тока $7,5 \text{ А/дм}^2$, после проведения процесса ПЭО в течение 110 мин.

При ПЭО сплава Д16Т в анодном режиме происходит вынос алюминия из металлической основы в плазму, и после его окисления вынос расплава оксида алюминия на поверхность покрытия (См. 2.1) [53]. Образование продольных пор на границе сплав – ПЭ покрытие происходит вследствие «перемещения» анодных плазменных микроразрядов по поверхности рабочего электрода [53]. При

отсутствии катодной поляризации при ПЭО сплава на основе алюминия эти продольные поры не залечиваются [53]. Однако при протекании процессов ПЭО в анодно-катодных режимах ($i_K/i_A=1-1,25$ [20,26-28,53,144]) при катодной поляризации рабочего электрода pH электролита в сквозных порах увеличивается вследствие протекания катодных реакций (1) и:



Увеличение pH электролита в порах приводит к локальному растворению металлической основы. Кроме того, в порах ПЭ покрытия, расположенных вблизи плазменных микрозарядов, образуются рыхлые продукты, вероятно, вследствие осаждения оксидов и гидроксидов алюминия, оксидов кремния. При увеличении температуры и pH электролита в порах они растворяются с образованием анионов тетрагидроксоалюмината и ортосиликата, в частности, по реакциям:



Таким образом происходит насыщение электролита в порах покрытия анионами тетрагидроксоалюмината. При этом рыхлые соединения практически не остаются (Рисунок 30).

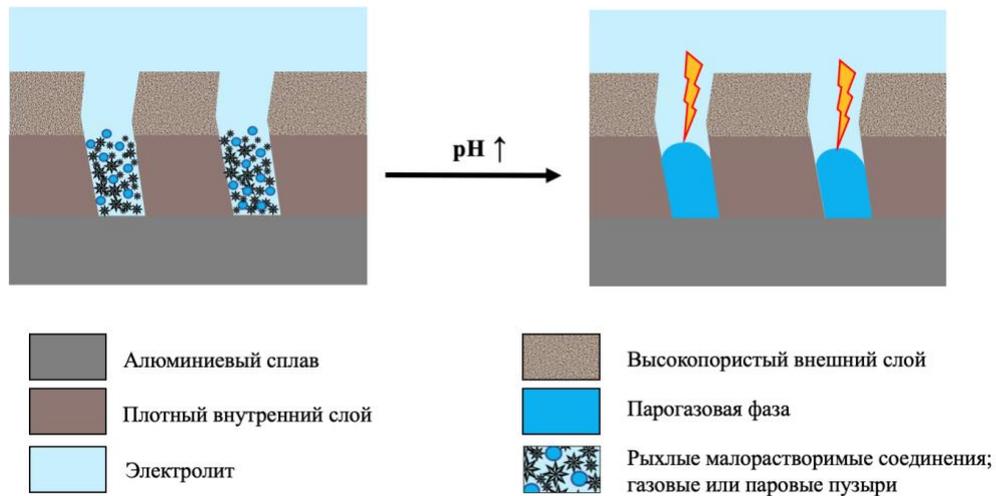


Рисунок 30 – Схема перехода пор, заполненных рыхлыми соединениями, к поре, электролит которой содержит большое количество анионов тетрагидроксоалюмината

Насыщение электролита, находящегося в порах покрытия, анионами тетрагидроксоалюмината и высокая плотность анодных плазменных микрозарядов на рабочем электроде при ПЭО в анодно-катодном режиме первоначально не позволяют образовываться полусферическим порам, а затем продольным порам в покрытиях на их границе с металлической основой. Это и является основной причиной отсутствия на границе раздела металлическая основа – покрытие продольных пор при ПЭО сплава Д16Т в анодно-катодном режиме (Рис. 29в) [164].

При проведении процесса в анодном режиме и при большом отношении i_K/i_A , когда недопустимо увеличивается рН электролита, который находится в сквозных порах покрытий, начинает преобладать скорость процесса травления металлической основы над скоростью заполнения оксидами образующейся продольной поры на границе сплав – покрытие (Рис. 29а,б соответственно).

Глава 3 Основные функциональные свойства ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т при различных плотностях тока в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 7 ТЖС

3.1 Адгезия различных слоев ПЭ покрытий и микротвёрдость их внутренних слоев

Адгезия ПЭ покрытий толщиной приблизительно 80, 130 мкм, полученных в щелочном (рН 13,1) водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH и 7 г/л ТЖС, при заданных значениях плотности выпрямленного тока (7,5; 15; 22,5 А/дм²), к сплаву Д16Т является очень низкой – не превышает 3,5 МПа [54].

Низкой является и адгезия внешних слоев к внутренним слоям ПЭ покрытий, толщина которых около 80; 130 мкм, полученных на сплаве Д16Т после проведения процессов ПЭО в этом щелочно-силикатном электролите при плотностях переменного тока 15; 30; 45 А/дм²: ее значения менее 10 МПа (Таблица 6). При этом адгезия внешних слоев ПЭ покрытий к внутренним практически не зависит от их толщины (Таблица 6) [54]. Низкая адгезия слоев, вероятно, обусловлена плавлением участков внутреннего слоя покрытий и его уплотнением, что приводит к низкому сцеплению участков этого слоя с внешним. Это еще раз подчеркивает различные механизмы формирования внешних и внутренних слоев ПЭО покрытий (см. 2.2, 2.3) [54].

Таблица 6 – Адгезия внутренних слоев ПЭ покрытий к внешнему и металлической основе, их микротвёрдость, полученных при проведении процессов ПЭО при различных плотностях переменного тока

Средняя толщина ПЭ покрытия, мкм	~ 80			~ 130		
	15	30	45	15	30	45
Плотность тока, А/дм ²	15	30	45	15	30	45
Адгезия вешнего слоя к внутреннему, МПа	8,5 ± 1,5	8,0 ± 2,0	7,0 ± 1,5	8,0 ± 2,0	6,0 ± 2,5	6,5 ± 1,0

Адгезия внутреннего слоя к металлической основе, МПа	$38,5 \pm 5,5$	$37,0 \pm 6,5$	$39,0 \pm 6,5$	$35,5 \pm 4,5$	$38,5 \pm 5,5$	$34,5 \pm 3,5$
Микротвердость внутренних слоев, HV	1840 ± 140	1770 ± 120	1680 ± 130	1720 ± 190	1640 ± 190	1850 ± 210

Внутренние слои ПЭ покрытий имеют значительно большую адгезию к металлической основе [54]. Адгезия этих слоев ПЭ покрытий к металлической основе не зависит от плотности заданного переменного тока [54]. После получения покрытий методом ПЭО на сплаве Д16Т при средних толщинах их внутренних слоев около 50; 70 мкм она превышает 30,5 МПа при заданных плотностях переменного тока 15; 30; 45 А/дм² (Табл. 6) [54].

Средняя микротвердость внутренних слоев ПЭ покрытий, средняя толщина которых 50; 70 мкм, является высокой (не менее 1640 HV) [54]. Она практически не зависит как от заданной плотности тока, так и от их толщины (Табл. 6) [54]. Высокая микротвердость, несомненно, обусловлена большой концентрацией (Рис. 23) в композитных покрытиях на основе γ -Al₂O₃ высокотемпературной модификации оксида алюминия (α -Al₂O₃) [54]. Большая микротвердость внутренних слоев покрытий, толщина которых приблизительно 50; 70 мкм, указывает и на их высокую износостойкость, так как изменения этих свойств для ПЭ покрытий, полученных на легких конструкционных сплавах, пропорциональны [14,54]. Вместе с тем, несомненно, чем толще внутренний слой ПЭ покрытий, тем больше будет длительность его работоспособности в условиях трения [54].

3.2 Электрохимические и коррозионные характеристики сплава Д16Т с ПЭ покрытиями в водном растворе, содержащем хлор-ионы

При заданных плотностях переменного тока: 15; 30; 45 А/дм² были получены ПЭ покрытия для исследования их антикоррозионной способности [54].

После выдержки в камере соляного тумана в течение 480 ч с соблюдением требований ГОСТ 9.308-85 образцов из сплава Д16Т с ПЭ покрытиями, средняя

толщина которых 80, 130 мкм, и образцов после сошлифовки их внешних слоев до толщин приблизительно 50; 70 мкм (внутренние слои) соответственно на их поверхности отсутствовали коррозионные поражения [54]. Вероятно, что высокую антикоррозионную способность ПЭ покрытий обеспечивают только их внутренние слои [54]. По этой причине антикоррозионная способность покрытий со средними толщинами 80 мкм и 130 мкм, полученных после окончания III и в IV временных интервалах ПЭО соответственно, является практически одинаковой.

Следует отметить, что на поверхности образцов с ПЭ покрытиями толщиной приблизительно 80 мкм, полученных в анодном режиме (выпрямленный ток), а не в анодно-катодном при прочих одинаковых условиях, появляются локальные коррозионные поражения после выдержки в течение 180 ч в камере соляного тумана (Рисунок 31а). Локальные коррозионные поражения также присутствуют на поверхности покрытий (Рисунок 31б), сформированного по окончании II временного интервала ПЭО (Рис. 22).

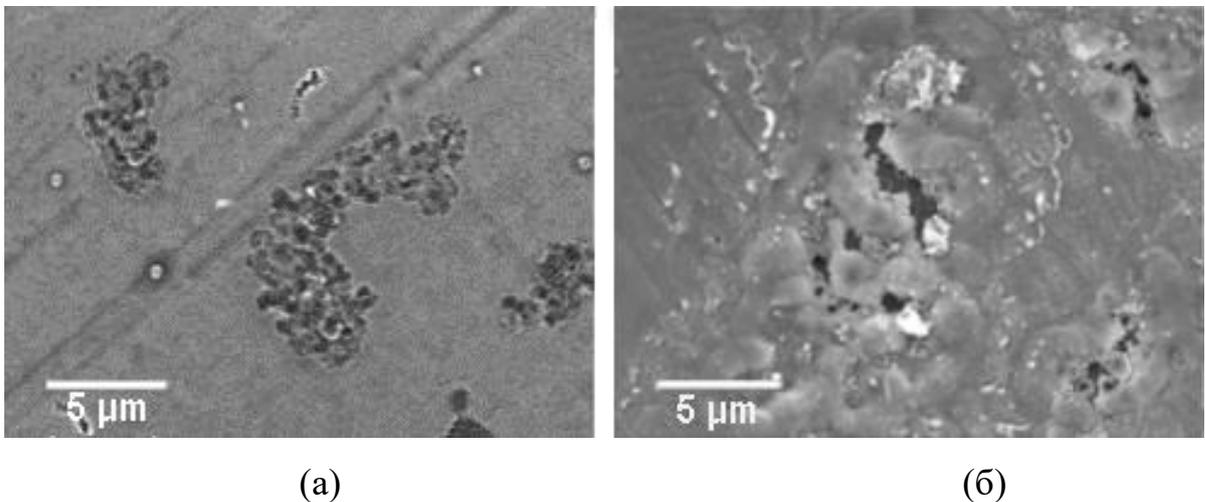


Рисунок 31 – Микрофотографии поверхности ПЭ покрытий, которые были получены:

- (а) в анодном режиме, со средней толщиной приблизительно 80 мкм;
- (б) в анодно-катодном режиме по окончании II временного интервала, со средней толщиной приблизительно 50 мкм [54]

Следует отметить, что полученные ПЭ покрытия при заданных плотностях переменного тока при средних их толщинах приблизительно 80; 130 мкм [54], свободные потенциалы коррозии сплава Д16Т в 3% водном растворе NaCl смещаются в отрицательную сторону (Рисунок 32а). При этом после сошлифовки внешнего пористого слоя до толщин внутреннего приблизительно 50; 80 мкм соответственно значения свободных потенциалов коррозии практически не изменяются (Рисунок 32б).

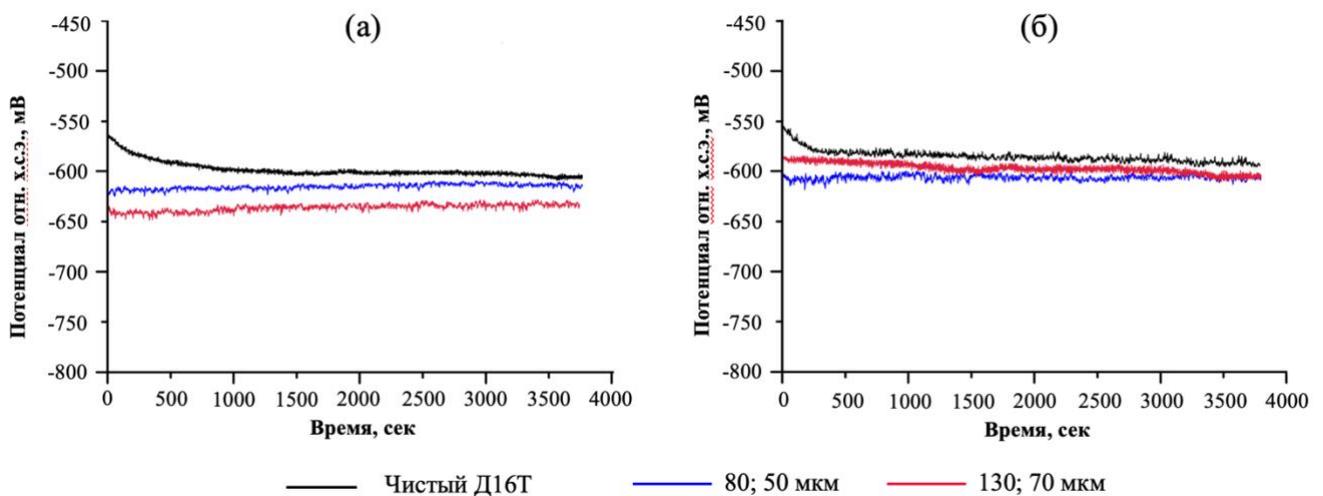


Рисунок 32 – Стационарные потенциалы (х.с.э.) после выдержки в 3 % водном растворе NaCl образцов из сплава Д16Т без и с ПЭ покрытиями до (а) и после (б) сошлифовки до внутренних слоев

Следует отметить, что смещение стационарного потенциала сплава Д16Т с покрытиями ($E_{н.в.э.} = -0,37 - -0,39$ В) происходит, вероятно, по двум причинам: 1) если дном сквозных пор являются интерметаллиды: Al_2CuMg ($E_{н.в.э.} = -0,67$ В), $CuAl_2$ ($E_{н.в.э.} = -0,37 - -0,42$ В) или практически чистый (99,99%) алюминий ($E_{н.в.э.} = -0,75$ В) [67,68]; 2) значительное торможение катодного процесса вследствие наличия в покрытиях узких извилистых пор [15]. В сквозных порах покрытия появляется застойная зона электролита, которая приводит к высоким толщинам слоя Прандтля и диффузионного слоя. Происходит торможение катодного процесса, протекающего с кислородной деполяризацией. Последняя причина смещения

свободного потенциала коррозии в отрицательную сторону после ПЭ сплава Д16Т является более вероятной, так как покрытия обладают относительно высокой антикоррозионной способностью.

На высокую антикоррозионную способность внутренних слоев ПЭ покрытий как до, так и после сошлифовки их внешнего слоя указывает значительное уменьшение анодного и катодного токов (Рисунок 33). При этом при средней толщине внутреннего слоя ПЭ покрытия приблизительно 50 мкм плотность внешнего тока практически равна таковому при его толщине 70 мкм.

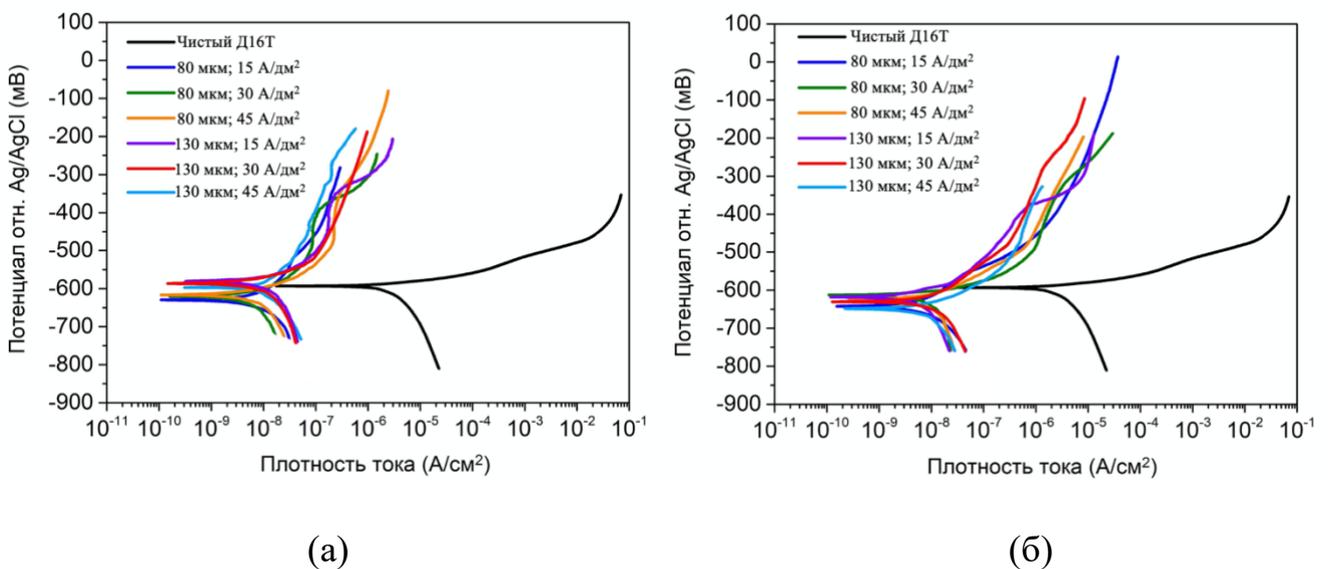


Рисунок 33 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые при нахождении сплава Д16Т без и с ПЭ покрытиями, после их сошлифовки приблизительно до толщины внутренних слоев: а) около 50, б) около 70 мкм, в 3% водном растворе NaCl [54]

Следует отметить, что измеряемые внешние токи не соответствуют значениям тока коррозии материалов (внутренний ток при работе микропар в сплаве). В большом ряде работ (например, в [165–174]) ток коррозии оценивают путем нахождения прямолинейных участков на катодных и анодных поляризационных кривых, когда плотность тока более 10^{-2} А/м². При этом используют тафельское уравнение, а расчет проводят по методике Штерн-Гири [175]. Вместе с тем в [165–174] не учитывают то, что в реальных условиях

эксплуатации металлический материал находился в пассивном состоянии или процесс его коррозии протекал с диффузионным контролем с кислородной деполяризацией, а не кинетическим, в спокойных специально не перемешиваемых электролитах. Например, в [174] ток коррозии устанавливали по описанной выше методике после снятия поляризационных кривых несмотря на то, что в 3% водном растворе NaCl сплав находился в пассивном состоянии.

Большая вероятность того, что дно сквозных пор в ПЭО покрытии на сплаве Д16Т находится в пассивном состоянии, и наличие диффузионного контроля, протекающего с кислородной деполяризацией, указывают на невозможность оценки тока коррозии.

Однако антикоррозионную способность покрытий можно оценивать по их сплошности, по величинам анодных и катодных токов на полученных поляризационных кривых, как это сделано выше. Кроме того, можно указать, что основной причиной относительно высокой антикоррозионной способности покрытий является наличие в них узких, извилистых сквозных пор.

Таким образом, из экспериментальных данных коррозионных и электрохимических испытаний следует, что ПЭО сплава Д16Т необходимо проводить как минимум, до окончания III временного интервала, для значительного увеличения его коррозионной стойкости.

Полученные экспериментальные данные указывают, что толщина ПЭ покрытия приблизительно 80 мкм является оптимальной, так как она обеспечивает высокие твердость, антикоррозионную способность и адгезию к металлической основе. Получение ПЭ покрытий толщиной более 80 мкм приводит к увеличению энергозатрат, а также ухудшению экологической обстановки на рабочем участке вследствие необходимости удалять внешний пористый слой.

Глава 4 Разработка технологических режимов получения практически одинаковых по толщине и свойствам ПЭ покрытий на пластинах из сплава Д16Т, в том числе с заостренными кромками

4.1 Влияние рН водного раствора на протекание процессов ПЭО сплава Д16Т

На тонких пластинах (толщина граней 1 мм) площадью 2,5 дм² получали покрытия толщиной не менее 80 мкм на всей ее поверхности. Процесс ПЭО осуществляли в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH и 7 ТЖС, при плотности переменного тока 15 А/дм². Однако в отличие от образцов площадью приблизительно 0,2 дм² на данных пластинах был получен градиент толщины ПЭ покрытия (Рисунок 34): в центре пластины толщина покрытия составила приблизительно 80 мкм, а на ее краях – 110 мкм.

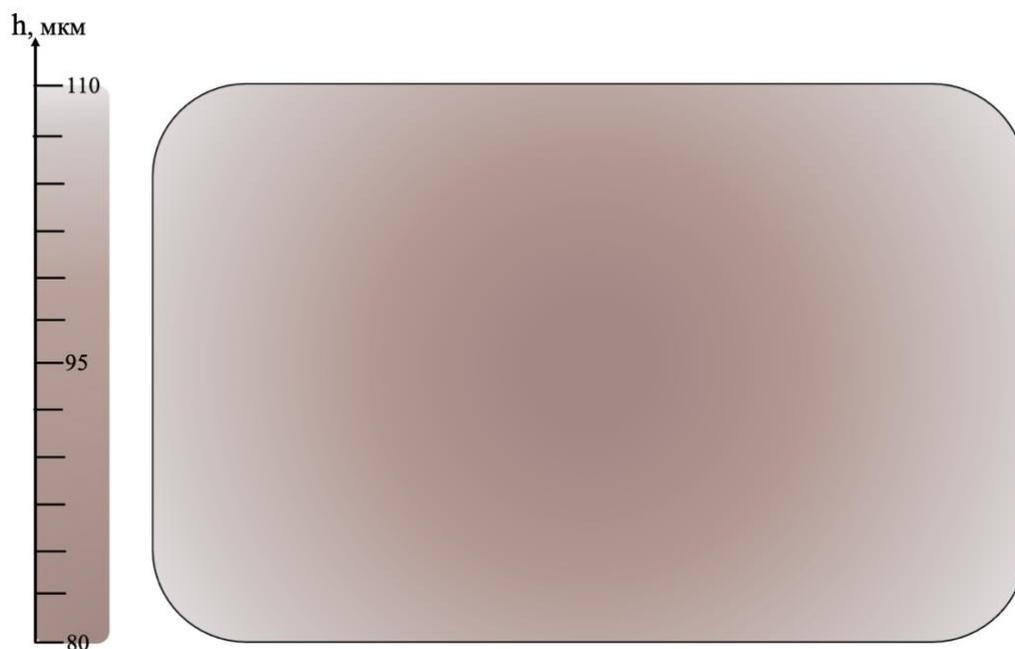


Рисунок 34 – Градиент толщины ПЭ покрытия по всей поверхности пластины из сплава Д16Т ($\approx 2,5$ дм²)

Толщина ПЭ покрытия, определенная при помощи толщиномера, и его серый цвет с коричневатым оттенком вблизи краев пластины свидетельствует о том, что в этих местах сформировались покрытия с толстым внешним слоем, содержащие

высокие концентрации кремния (Рис. 24). Для получения толщины покрытия не менее 80 мкм потребовалось значительно больше времени – 125 мин, в то время как для пластин площадью 0,2 дм² – 110 мин. Последнее приводит к непроизводительным затратам электроэнергии и к ухудшению экологической обстановки на рабочем участке.

Была высказана гипотеза, что увеличение рассеивающей способности электролита позволит ликвидировать «краевой эффект». Последнее может быть достигнуто повышением удельной электропроводности электролита [176], которая зависит от концентрации щелочи в водном растворе (Рисунок 35).

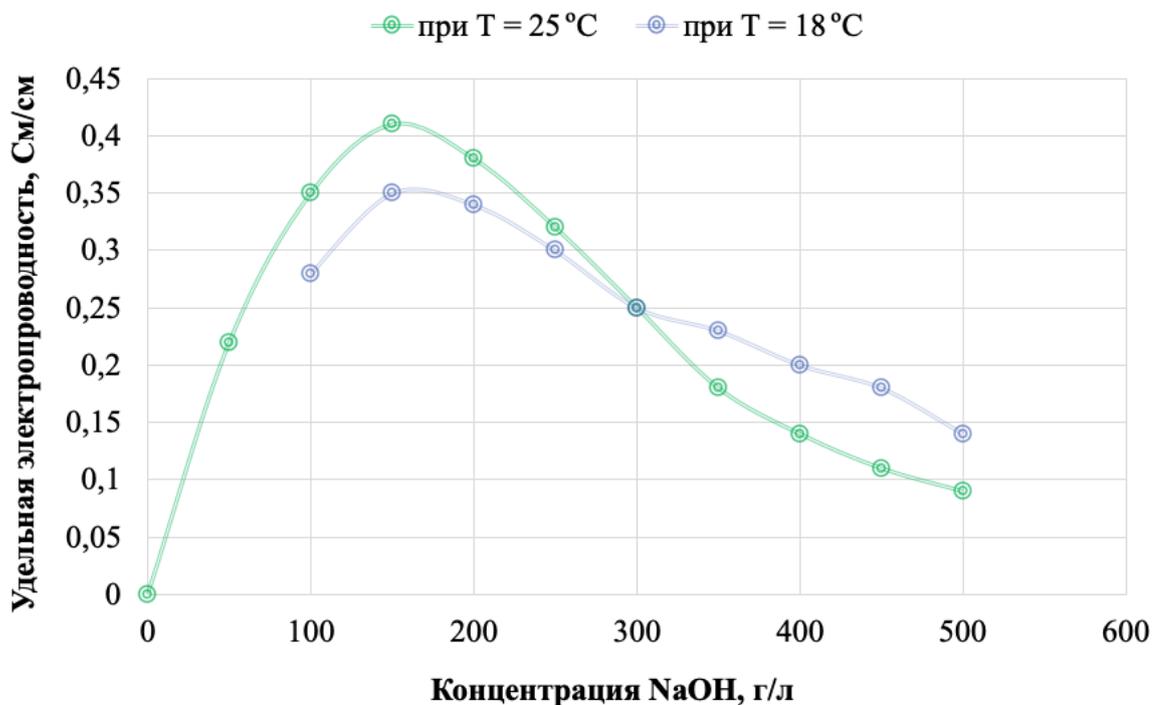


Рисунок 35 – Зависимость удельной электропроводности водного раствора от концентрации NaOH [177]

При концентрации NaOH 150 г/л достигается максимальная удельная электропроводность электролита: 0,35–0,42 См/см (Рис. 35). Были предприняты попытки получения ПЭ покрытий в водной растворе, содержащем вышеуказанную концентрацию щелочи и 7 г/л ТЖС (рН 14,58), при заданной плотности переменного тока 15 А/дм². Однако при таком рН процесс ПЭО не реализовался

вследствие интенсивного растворения сплава Д16Т даже при увеличении плотности тока до 60 А/дм^2 .

В щелочных водных растворах, содержащих 7–100 г/л ТЖС, при уменьшении концентрации NaOH до 60; 30; 20 г/л ПЭО алюминиевого сплава при плотности переменного тока 15 А/дм^2 не реализуется.

Несмотря на вышеприведенное, в [178] показали возможность проведения процесса ПЭО алюминиевого сплава при наличии в водном растворе от 20 до 40 г/л NaOH. В данной работе концентрация Na_2SiO_3 составила 30 г/л, а значение начальной плотности анодного тока варьировалось в диапазоне $67\text{--}82 \text{ А/дм}^2$. Как правило, над поверхностью рабочего электрода образуется парогазовая фаза. При такой плотности анодного тока значения анодного напряжения достигают 500 В, что способствует реализации микроплазменных пробоев в слабых местах образовавшейся фазы. Процесс в [178] проводили в течение 1 мин с получением относительно тонких (15–25 мкм) пористых ПЭ покрытий, имеющих малую антикоррозионную способность. Способ, предлагаемый авторами [178], не является технологичным: нанесение покрытия на изделия, имеющих площадь не менее 5 дм^2 , по данному способу требует создания установок, имеющих большую номинальную мощность (более 130–160 кВт), а покрытия в лучшем случае могут являться только грунтом для нанесения лакокрасочных покрытий или же будут пригодны к их использованию в качестве антикоррозионных только после введения в них ингибитора.

Экспериментально было установлено, что получение методом ПЭО на алюминиевом сплаве защитных покрытий при рН электролита более 14 (концентрированные щелочные растворы) невозможно (Таблица 7), вероятно, вследствие высокой растворимости в данных растворах не только алюминия, но и диоксида кремния (12), который мог бы формироваться по механизму электролиза (б) и термохимической обработки слоя электролита. Вероятно, только при значениях рН электролита менее 14 плазменно-электролитическое окисление сплава Д16Т реализуется.

Таблица 7 – рН электролитов, содержащих 7 г/л ТЖС, при различных концентрациях щелочи и предельная толщина получаемых ПЭ покрытий

Концентрация NaOH, г/л	Значения рН	Предельная толщина ПЭ покрытий, мкм
0,5	12,60	194 ± 15
2	13,05	193 ± 15
3	13,10	190 ± 13
5	13,36	140 ± 7
6	13,50	83 ± 5
8	13,56	63 ± 1
20	14,40	0
150	14,60	0

Действительно, при рН электролита 13,56 (концентрация щелочи 8 г/л, ТЖС 7 г/л) процесс ПЭО удалось реализовать. Высокая электропроводность этого водного раствора (0,05 См/см) позволила получить практически одинаковую толщину покрытия на всей поверхности пластины (Рисунок 36). Однако предельная толщина ПЭ покрытия, полученного в данном электролите, не превышает 63 мкм. По достижению данных значений толщины покрытия на основной поверхности рабочего электрода происходило угасание микрозарядов и частичное отслаивание участков ПЭ покрытия.

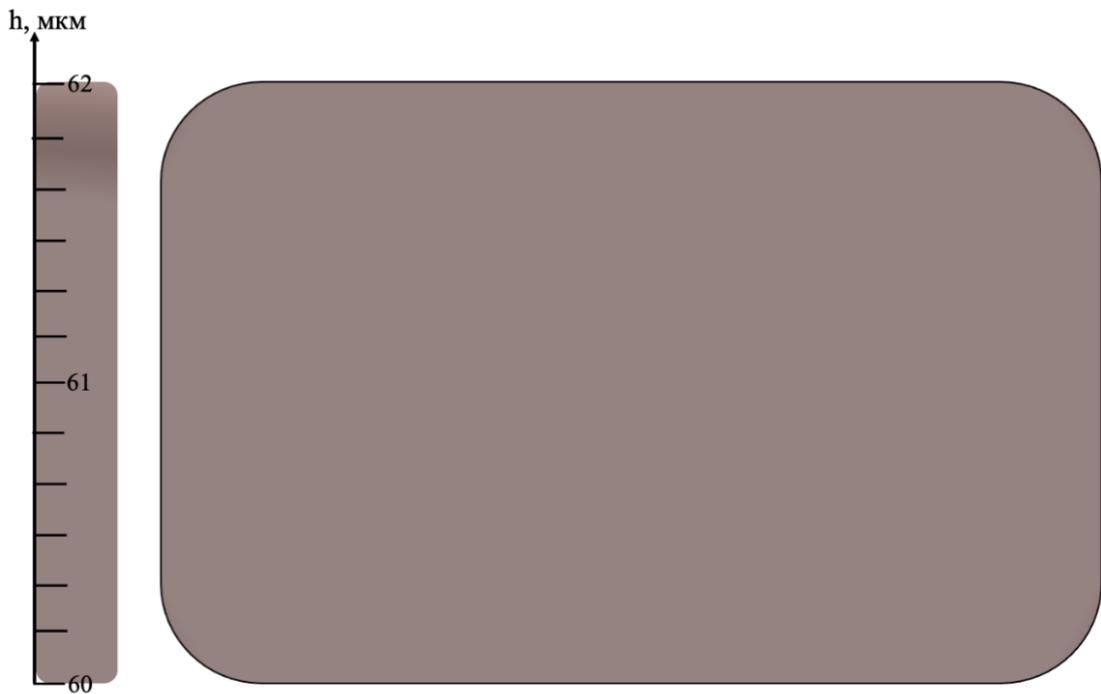


Рисунок 36 – Внешний вид пластины с ПЭ покрытием, толщина которого $61,2 \pm 2,1$ мкм

Для понимания механизма отслаивания участков ПЭ покрытия провели эксперименты в щелочных водных растворах без введения в них ТЖС.

4.2 ПЭО алюминиевых сплавов в водных растворах, содержащих только NaOH

Экспериментально было установлено, что получение ПЭ покрытий на сплаве Д16Т при плотности переменного тока 15 А/дм^2 в водных растворах, содержащих только щелочь (NaOH), возможно, если концентрация щелочи не превышает 8 г/л. Стоит отметить, что предельная толщина ПЭ покрытий уменьшается с увеличением рН щелочного электролита, приблизительно: 1) 103 мкм при рН = 13,05 (2 г/л NaOH); 2) 91 мкм при рН = 13,1 (3 г/л NaOH); 3) 81 мкм при рН = 13,36 (5 г/л NaOH); 4) 41 мкм при рН = 13,56 (8 г/л NaOH). Известно [13,14], рН электролитов в объеме рабочей ванны значительно меньше, чем рН электролита в сквозных порах ПЭ покрытия вследствие протекания катодных реакций (1), (6).

В работе были предприняты попытки реализовать процессы ПЭО сплавов Д20, АД31, АМц, АК12, АК12М2, Амг6 (Табл. 2) в водных растворах, содержащих

только щелочь (рН 12,9–13,6), при заданных значениях плотностях переменного тока 15–45 А/дм². Экспериментально установлено, что процессы ПЭО реализуются на магналиях, но не реализуются на деформируемых и литейных алюминиевых сплавах, концентрация магния в которых меньше критического значения. В сплаве Д16Т концентрация магния составляет 1,6 масс% (Табл. 1), что, по-видимому, является выше критического значения.

На начальной стадии анодирования алюминиевых сплавов, содержащих магний, в щелочных электролитах происходит пассивация этого элемента, которая таким образом приводит к уменьшению сквозной пористости анодного покрытия. Уменьшение сквозной пористости покрытий вследствие выделения джоулевого тепла и анодного выделения кислорода в сквозных порах позволяет создавать парогазовую фазу, что приводит к значительному подъему анодного напряжения до реализации микропробоев этой фазы, процессов ПЭО. Данное предположение также подтверждается результатами исследований, полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа (Рисунок 37). Из полученных данных отчетливо видно, что концентрация магния в тонком ПЭ покрытии, сформированном на сплаве Д16Т, значительно выше вблизи границы раздела сплав – покрытие.

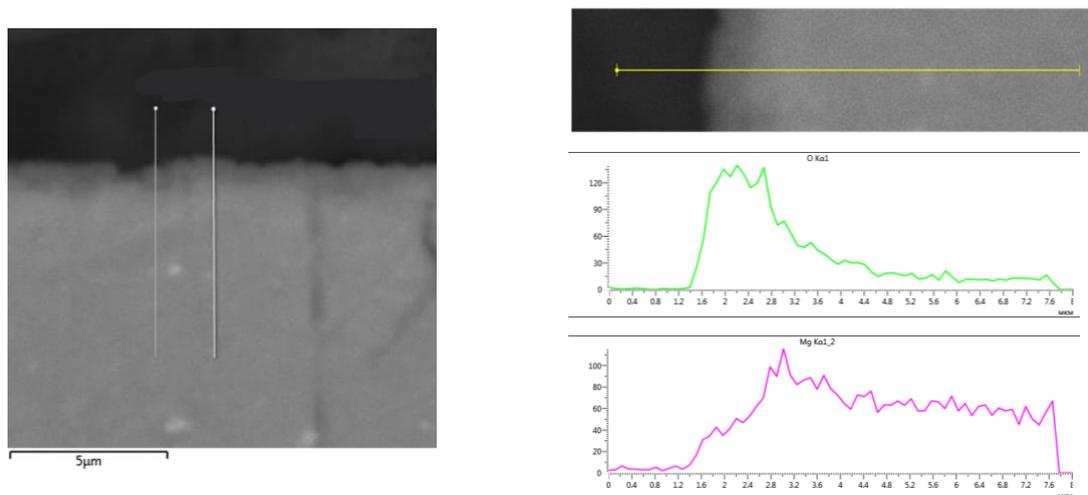


Рисунок 37 – Микрофотография поперечного шлифа ПЭ покрытия, полученного на сплаве Д16Т в водном растворе, содержащем 8 г/л щелочи, и типичный концентрационный профиль на различных участках

Следует отметить, что средняя скорость роста толщин ПЭ покрытий при плотности переменного тока 15 А/дм^2 уменьшается с увеличением рН электролита (Таблица 8). Несомненно, что с увеличением рН электролита происходит частичное растворение внешнего слоя покрытия, однако при этом уменьшается шероховатость ПЭ покрытий. Вероятно, это связано с растворением выступов (бугорков) [66].

Таблица 8 – Средние скорости роста толщины ПЭ покрытий (V) до приблизительно 40 мкм и их шероховатость (Ra) при различных значениях рН щелочного электролита

Концентрация NaOH, г/л	рН	V, мкм/мин	Ra, мкм
2	12,99	0,69	$7 \pm 1,0$
3	13,08	0,66	$6 \pm 1,0$
5	13,35	0,62	$3 \pm 0,5$
8	13,52	0,59	$2,5 \pm 0,5$

Средняя скорость роста ПЭ покрытия при плотности переменного тока 15 А/дм^2 в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 7 ТЖС, не превышает $0,74 \text{ мкм/мин}$; без ТЖС – $0,66 \text{ мкм/мин}$ (Табл. 8). Эти данные, однозначно, указывают, что при небольших концентрациях ТЖС (7 г/л) в щелочных водных растворах формирование ПЭ покрытий на сплаве Д16Т происходит преимущественно по механизму окисления металлической основы.

При проведении ПЭО сплава Д16Т в щелочных водных растворах, как правило, в самом начале на поверхности рабочего электрода загораются мелкие разряды, а затем – и крупные мощные плазменные микрозаряды (Рисунок 38). В частности, при рН водных растворов 13,08; 13,35; 13,52 (3; 5; 8 г/л NaOH соответственно) переход процессов ПЭО от относительно мелких к крупным

микроразрядам происходит через 29; 20; 9 мин соответственно. Вероятно, что в щелочном водном растворе уменьшение времени до реализации на поверхности рабочего электрода крупных плазменных микроразрядов обусловлено увеличением анионов OH^- – локальных катодов, формирующихся над парогазовой фазой.

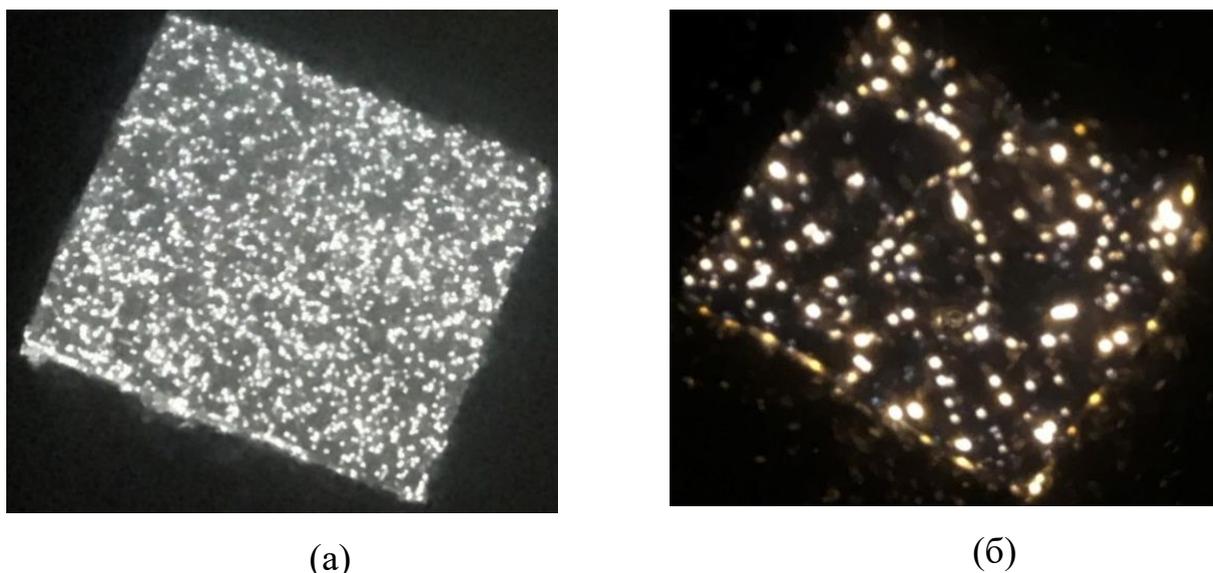


Рисунок 38 – Типичный вид микроразрядов, реализующихся в начальный период (а) ПЭО сплава Д16Т и с увеличением длительности обработки (б) в водных растворах, содержащих только щелочь

Стоит отметить, что с увеличением рН щелочных растворов происходит падение амплитудного анодного напряжения (Рисунок 39). Последнее обусловлено не только ростом электропроводности электролитов, но и с увеличением микро- и нанопористости ПЭ покрытий.

Падение напряжения с увеличением щелочности электролита установили и авторы [179] (Рисунок 40).

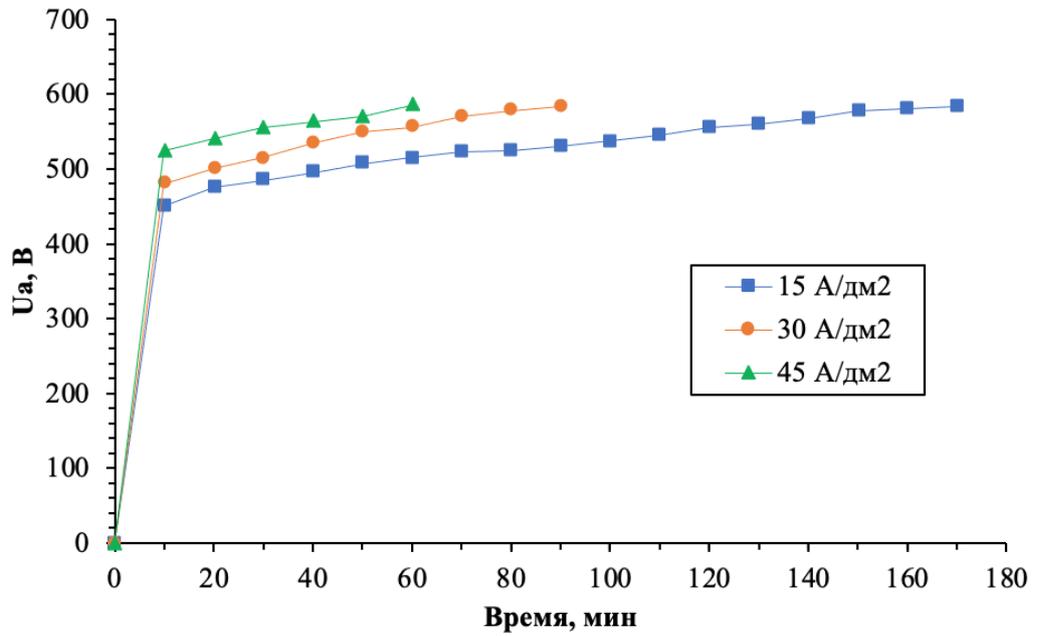


Рисунок 39 – Формовочные кривые при ПЭО сплава Д16Т при плотности переменного тока 15 А/дм² в водном растворе, содержащем различные концентрации щелочи

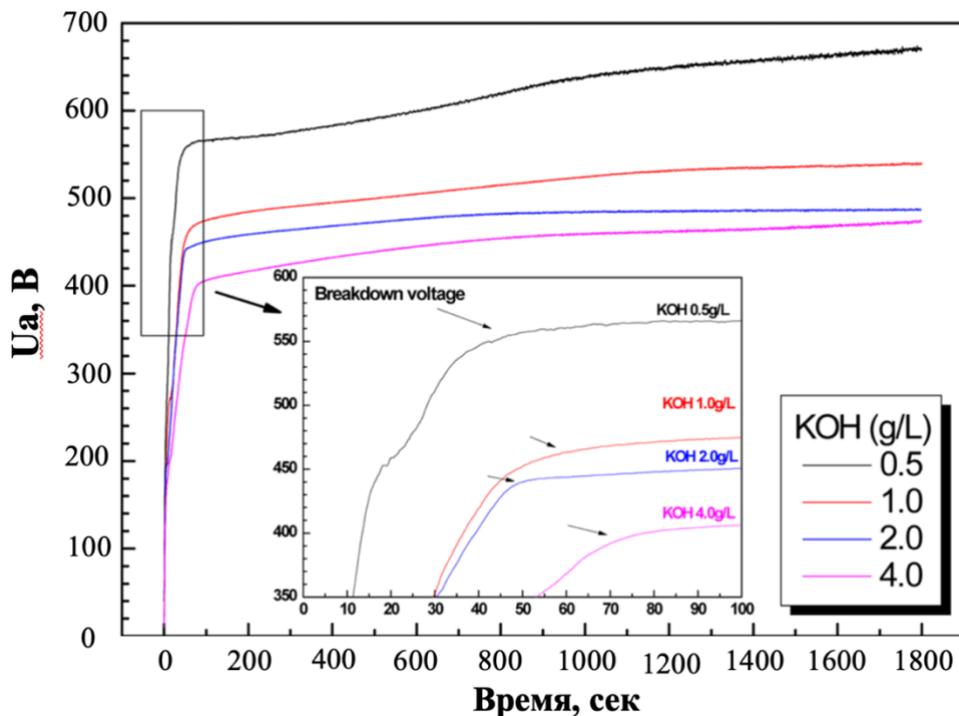


Рисунок 40 – Формовочные кривые при ПЭО сплава АМг5 при плотности переменного тока 10 А/дм² в водном растворе, содержащем различные концентрации щелочи [179]

С наличием крупных микроразрядов, которые функционируют на поверхности рабочего электрода, происходит не только разогрев системы «сплав Д16Т – ПЭ покрытие», но и, вероятно, увеличивается количество микро- и нанопор, и скорость травления металлической основы начинает опережать скорость заполнения пустот [51]. Когда на поверхности рабочего электрода зажигаются более крупные «перемещающиеся» микроразряды, травление металлической основы способствует началу формирования участков продольных пор между покрытием и металлической основой [51]. Последнее приводит к отслаиванию участков ПЭ покрытия от металлической основы. Таким образом, предельная толщина покрытия на сплаве Д16Т является следствием отслаивания сформированного покрытия от металлической основы, а не перехода процесса ПЭО в дуговой режим.

Вероятно, что завершение ПЭО алюминиевых сплавов на моменте начала функционирования крупных плазменных микроразрядов позволит получать в щелочных водных растворах покрытия, обладающие достаточной коррозионной стойкостью и адгезией к металлической основе. Действительно, экспериментально было установлено, что образцы с ПЭ покрытиями, полученными в электролитах, содержащих (г/л): 3 и 5 NaOH, со средней толщиной 17,5 мкм увеличивают коррозионную стойкость сплава Д16Т: после выдержки образцов с покрытиями в течение 10 суток в 3% водном растворе NaCl на их поверхности отсутствовали коррозионные поражения [51]; на 11 сутки на образце, площадь которого 0,2 дм², появилась первая белая точка. На поверхности образцов с ПЭ покрытиями, полученными, когда на поверхности рабочего электрода функционируют и крупные плазменные микроразряды, коррозионные поражения при выдержке в таком растворе появились на вторые сутки [51].

Относительно высокую антикоррозионную способность покрытий, получаемых в щелочных электролитах (KOH), установили и авторы [51,168,179]. В [179] также указывают, что с увеличением электропроводности электролита (увеличение щелочности) уменьшаются напряжение зажигания плазменных микроразрядов и средняя скорость роста толщины ПЭ покрытия на сплаве 5083

(российский аналог АМг5). При этом они указывают, что плотность тока коррозии образцов из этого сплава уменьшается после его ПЭО в щелочных электролитах – до $6,1 \times 10^{-8}$ А/см² в водном растворе, содержащем 4 г/л КОН. О меньшей шероховатости ПЭ покрытий с увеличением концентрации NaOH указывают и в работе [178].

Покрытия, получаемые в щелочном растворе, имеют достаточно высокую адгезию к металлической основе: 3 г/л NaOH – 27 ± 2 МПа; 5 г/л NaOH – $23 \pm 2,5$ МПа. Однако значения микротвердости таких покрытий (до 950 ± 200 НВ) значительно ниже, чем у покрытий, полученных в щелочно-силикатном водном растворе при прочих равных условиях (до 1850 ± 210 НВ).

Таким образом, относительно тонкие покрытия (приблизительно до 20 мкм), получаемые в водных растворах, содержащих только щелочь, можно применять только в качестве антикоррозионных покрытий лишь в слабоагрессивных средах.

4.3 Влияние 7 г/л ТЖС, введенного в щелочные растворы, на их рассеивающую способность и предельную толщину ПЭ покрытий

При введении ТЖС в щелочные электролиты практически с самого начала проведения процессов ПЭО реализуются конкурирующие процессы: с одной стороны, травление металлической основы, оксидов алюминия и кремния, а с другой – анодирование металлической основы и вхождение в покрытия оксидов после электролиза анионов типа $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, SiO_3^{2-} ; поланиона $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ или после их термохимической обработки [13,14].

В частности, введение в щелочные водные растворы 7 г/л ТЖС позволяет реализовать процесс ПЭО как деформируемых, так и литейных алюминиевых сплавов. Осаждение диоксида кремния в начальный период протекания процессов ПЭО приводит к уменьшению сквозной пористости анодных покрытий, и, как следствие, процессы ПЭО реализуются.

При дальнейшем проведении ПЭО сплава Д16Т в местах зажигания плазменных микрозарядов происходит в основном окисление металлической основы. Однако при окислении Al, Mg и Cu происходит увеличение концентрации

кремния с образованием, вероятно, различных его соединений вблизи границы раздела металлической основы и рабочего слоя ПЭ покрытий. Наличие на этой границе слоя из соединений, содержащих кремний, установили и авторы (Рисунок 41) после проведения процесса ПЭО в водном растворе, содержащем 2 г/л щелочи и 12,5 г/л ТЖС [15].

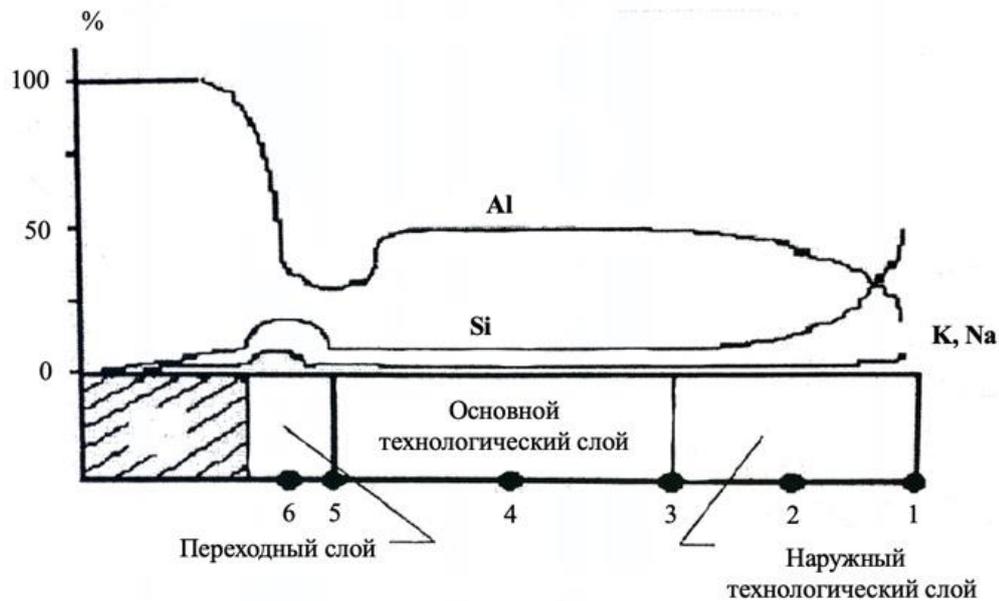


Рисунок 41 – Распределение элементов по толщине ПЭ покрытия, сформированного на сплаве Д16 [15]

Наличие слоя, из соединений, содержащих кремний, уменьшает вероятность проникновения электролита к металлической основе, что препятствует интенсивному травлению металлической основы и позволяет проводить процесс в водных растворах, содержащем 7 г/л ТЖС, до более высоких предельных толщин ПЭ покрытий [13,14].

Тем не менее несмотря на введение 7 г/л технического жидкого стекла в водный раствор, содержащий 8 г/л щелочи ($\text{pH} = 13,56$), нагрев металлической основы и внутреннего слоя при толщине ПЭ покрытия приблизительно 61 мкм приводит к значительному увеличению скорости травления (образованию продольных пор) и, вероятно, аналогичному механизму отслаивания ПЭ покрытия

от металлической основы, как и при ПЭО сплава Д16Т в электролите, содержащем только щелочь.

Для увеличения предельных толщин ПЭ покрытий, получаемых в щелочно-силикатном электролите, несомненно, необходимо уменьшать рН электролита. Действительно, значения предельных толщин ПЭ покрытий значительно увеличивались с уменьшением значения рН (Табл. 7). Процессы ПЭО проводили при постоянном содержании ТЖС (7 г/л) и концентрациях NaOH (г/л): 0,5; 2; 3; 5; 6. Экспериментально установлено, что при содержании в водных растворах 0,5; 2; 3 г/л NaOH процессы ПЭО переходят в дуговой режим при значениях предельных толщин покрытий приблизительно 194; 193; 190 мкм соответственно, а при 5; 6 г/л NaOH происходит отслаивание различных участков покрытия от образцов при значениях предельных толщин покрытий приблизительно 140; 83 мкм соответственно. Таким образом, при значениях рН более 13,1 значительно уменьшается предельная толщина ПЭ покрытий (Табл. 7).

Экспериментально установлено, что при концентрации щелочи 5 г/л наблюдается достаточно большая удельная электропроводность электролита (0,37 См/см [177]), обеспечивающая его высокую рассеивающую способность, и, как следствие, градиент толщины ПЭ покрытия по поверхности пластин, площадь которых 2,5 дм², практически отсутствует (Рисунок 42).

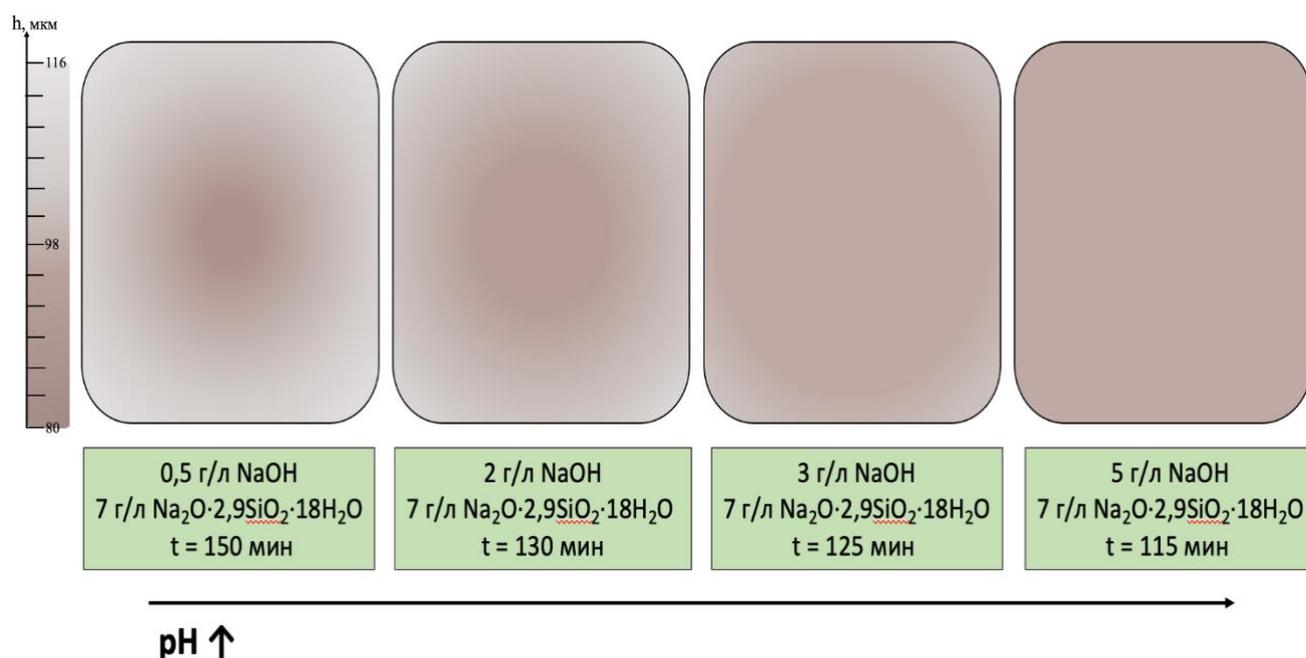


Рисунок 42 – Внешний вид образцов и градиент толщины покрытий по поверхности пластин ($\approx 2,5 \text{ дм}^2$) из сплава Д16Т, полученных после их ПЭО до толщины в центре покрытия приблизительно 80 мкм

При концентрациях NaOH меньше 5 г/л возрастает длительность ПЭО обработки, необходимой для получения на всех участках пластины покрытия толщиной не менее 80 мкм, что приводит к увеличению непроизводительных расходов электроэнергии. Так при концентрациях NaOH 0,5; 2; 3 г/л длительность ПЭО для получения оптимальной толщины (не менее 80 мкм) на всей поверхности пластин ($\approx 2,5 \text{ дм}^2$) увеличивается на 35; 15; 10 мин соответственно. Затраты количества электричества за 1 мин на 1 дм^2 – приблизительно 100 Вт. Кроме того, при приближении к краям пластины увеличивается толщина пористого внешнего слоя, который в большом ряде случаев подлежит сошлифовке. Следовательно, как отмечалось выше, это еще и дополнительно ухудшает экологическую обстановку на рабочем участке. При концентрации щелочи 6 г/л толщина покрытия не на всех участках образца достигает значения 80 мкм (предельная толщина $83 \pm 5 \text{ мкм}$).

Таким образом согласно полученным результатам, можно однозначно утверждать, что водный раствор, содержащий 5 г/л NaOH и 7 г/л ТЖС является наиболее оптимальным для получения практически равномерных по толщине ПЭ

покрытий на крупных пластинах. Однако для рекомендации промышленного применения данного электролита необходимо, чтобы он обладал большой длительностью работоспособности, возможностью его корректировки, а свойства покрытий не уступали таковым, полученным на алюминиевом после его ПЭО в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH и 7 г/л ТЖС [51].

4.4 О большой длительности работоспособности водного раствора, содержащего 5 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, и свойствах получаемых в нем ПЭ покрытий

При проведении процессов ПЭО в щелочно-силикатных электролитах происходит инжектирование электронов с полианионов $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ и анионов OH^- [51]. Последнее приводит к образованию диоксида кремния (6), часть которого не осаждается на поверхности рабочего электрода [51]. При неизбежных простоях электролита между операциями ПЭО в сквозных порах покрытия последовательно протекают реакции:



Вероятно, SiO_2 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в щелочно-силикатных электролитах являются родоначальниками их выхода из строя. Несомненно, что повышение щелочности электролитов может приводить к значительному увеличению длительности их работоспособности вследствие протекания реакций (8) и (12).

Действительно, экспериментально было установлено, что при концентрациях 7 г/л ТЖС и 3 г/л NaOH в водном растворе (pH 13,1) длительность, при котором электролит оставался работоспособным, составляла приблизительно 96 ч, 32 ч из которых было временем проведения процессов ПЭО. Вместе с тем повышение щелочности электролита до pH 13,36 (5 г/л NaOH) при том же содержании в нем ТЖС привело к возрастанию длительности его работоспособности приблизительно до 610 ч, из которых 205 ч было временем проведения процессов ПЭО. Количество площади изделий из алюминиевого сплава до корректировки электролита (рабочий

объем ванны 60 л), рН которого 13,1, составило приблизительно 17 дм², а при его рН 13,36 – 110 дм².

Кроме того, удалось увеличить длительность работоспособности электролита за счет дополнительного введения после 190 ч проведения процессов ПЭО в электролит 0,7 г/л ТЖС и щелочи до значений рН 13,4. При этом при дальнейшем проведении ПЭО сплава Д16Т средняя скорость роста толщины покрытий составляла 0,70 мкм/мин, то есть оставалась неизменной в течение 32 ч проведения ПЭО; суммарная длительность нахождения электролита в рабочей ванне составила 696 ч. Вероятно, последующая аналогичная корректировка электролита также позволит увеличивать длительность его работоспособности.

Таким образом было установлено, что увеличение концентрации NaOH от 3 до 5 г/л значительно повышает (не менее чем в 6 раз) длительность работоспособности электролита.

В [180] также было установлено увеличение (в 35 раз) длительности работоспособности электролитов с повышением концентрации NaOH от 1 до 5 г/л при проведении ПЭО сплава Д16Т в щелочно-алюминатном электролите [51].

Механизм стадийного образования ПЭ покрытий в электролите, содержащем (г/л): 5 NaOH, 7 ТЖС, несомненно, аналогичен таковому при проведении процесса ПЭО в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 7 ТЖС [51]. На последнее указывают практически одинаковые: 1) кинетики роста толщины ПЭ покрытий и изменения толщин сторон образцов (Рисунки 21, 43); 2) строение покрытий, сформированных по окончании различных временных интервалов после проведения процессов ПЭО в этом электролите (Рисунки 22, 44); 3) адгезия внутреннего слоя ПЭ покрытия толщиной приблизительно 50 мкм к сплаву ($39,2 \pm 6,2$ МПа); 4) микротвердость внутреннего слоя ПЭ покрытия (1790 ± 180 НВ); 5) элементный состав ПЭ покрытий (Рисунки 22, 44, Таблицы 4, 9).

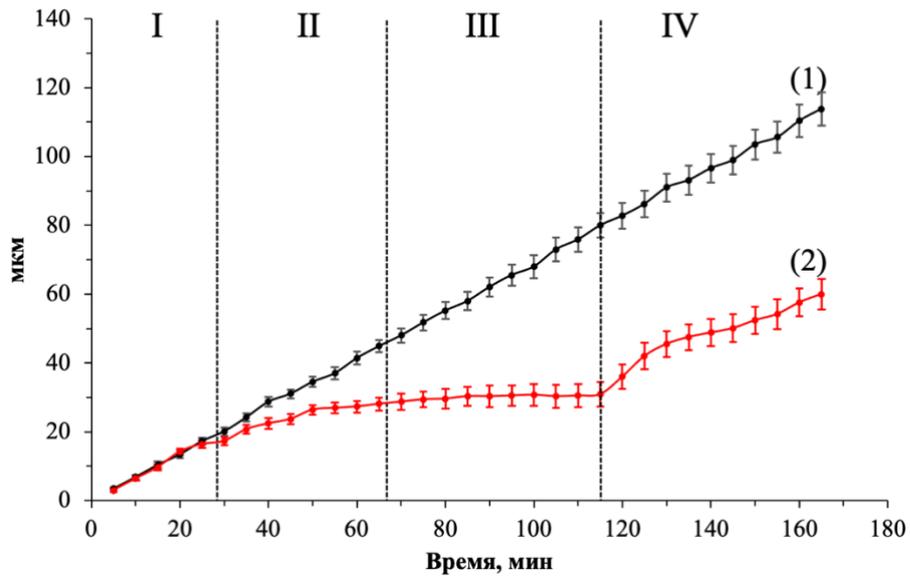


Рисунок 43 – Кинетические кривые роста толщин покрытия (1) и изменения размера стороны образца (2) при ПЭО сплава Д16Т в водном растворе, содержащем (г/л): 5 NaOH; 7 ТЖС; 15 А/дм²

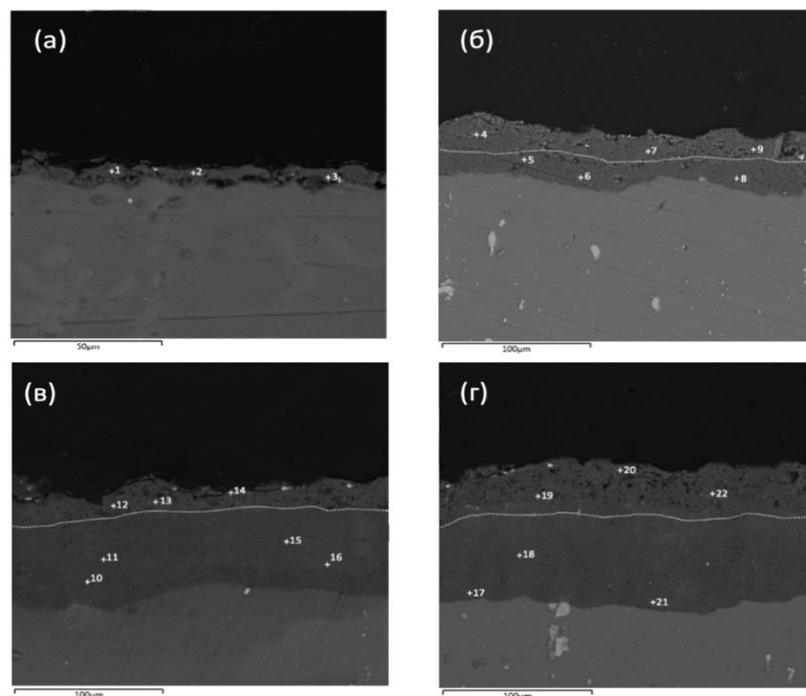


Рисунок 44 – Микрофотографии поперечных сечений образцов из сплава Д16Т с ПЭ покрытиями толщиной (мкм): а) 10 (I стадия); б) 50 (II стадия); в) 80 (III стадия); г) 130 мкм (IV стадия), полученными в водном растворе, содержащем (г/л): 5 NaOH; 7 ТЖС

Таблица 9 – Элементный состав ПЭ покрытий в точках, в которых были сняты спектры (см. рисунок 52)

Плотность тока, А/дм ²	Спектры	Al	O	Si	Cu	Mg	Mn
15	1	50,3	48,3	1	-	0,4	-
	2	49,9	48	0,6	0,7	0,6	0,2
	3	50,8	46,3	1,8	0,4	0,7	-
	4	48,3	47,8	2,1	0,9	0,5	0,4
	5	52,2	45,5	0,9	1,1	0,2	0,1
	6	50,4	48,3	0,2	0,7	0,4	-
	7	48	47,9	3,1	0,5	0,3	0,2
	8	51,4	48,2	-	0,3	0,1	-
	9	49,5	47,1	2,6	0,6	0,2	-
	10	48,9	49,6	-	0,6	0,6	0,3
	11	49,8	48,9	0,2	0,2	0,7	0,2
	12	48,7	48,3	2,8	0,2	-	-
	13	48,9	45,2	3,3	1,8	0,7	0,1
	14	49	47,8	2,6	0,2	0,1	0,3
	15	49,7	48,9	-	0,6	0,8	-
	16	48,1	48	-	0,5	0,3	0,2
	17	51,7	46,4	-	1,2	0,5	0,2
	18	48,7	48,9	-	1,6	0,6	0,2
	19	48,5	47,7	2,7	0,2	0,7	0,2
	20	48,2	46,2	3,5	1,6	0,4	0,1
	21	51,9	45,7	-	1,5	0,7	0,2
	22	48,5	46,4	3	1,6	0,4	0,1

Таким образом для получения практически одинаковых по толщине и свойствам ПЭ покрытий на всей поверхности пластин и плоских изделий в промышленных масштабах рационально использовать водный раствор, содержащий (г/л): 5 NaOH, 7 ТЖС.

4.5 Применение специальных вспомогательных электродов для получения одинаковых по толщине и свойствам ПЭ покрытий на поверхности крупногабаритных пластин с острыми кромками и плоских изделий

Для дальнейшей оценки эффективности применения водного раствора, содержащего (г/л): 5 NaOH, 7 ТЖС, для получения ПЭ покрытий одинаковых по

толщине на всей поверхности не только крупногабаритных пластин (в частности, с размерами 300x135x1 мм; площадь 8,2 дм²), но и пластин, в том числе имеющих заостренные кромки, были проведены дополнительные эксперименты.

На плоской пластине, указанных выше размеров, несмотря на относительно высокую удельную электропроводность электролита (0,37 См/см), было сформировано покрытие с небольшим, но все же имеющимся градиентом по толщине – изменение толщины покрытия от краев пластины к ее центру не превышало 11 мкм (средние толщины приблизительно 91 – 80 мкм).

При ПЭО пластины с острыми кромками изначально процесс провели в широко применяемом водном растворе [13,14,32,33,35,158,159], содержащем 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС (удельная электропроводность – 0,15 См/см [177]). Однако приблизительно через 119 мин при плотности переменного тока 10 А/дм² на острых кромках реализовались дуговые разряды, а на поверхности образца имелся значительный градиент средней толщины покрытия (от 43 мкм в центральной части до 71 мкм вблизи кромок). При реализации дуговых разрядов сначала происходило резкое снижение анодного напряжения от 595 до 500 В, а потом его плавное уменьшение. Это приводило к снижению яркости (мощности) горения плазменных микроарядов, за исключением 2–3 дуговых «не перемещающихся» по поверхности рабочего электрода, в которых, наоборот, увеличивается энергия.

Вместе с тем проведение аналогичного процесса, но в водном растворе с увеличенной концентрацией щелочи до 5 г/л (37 См/см) позволило получать покрытия на образцах с острыми кромками без перехода процесса ПЭО в дуговой режим. Однако и в этом электролите на этих образцах имелся градиент по толщине ПЭ покрытий – приблизительно от 79 в центральной части до 99 мкм у острых кромок.

Вероятно, что проведение процесса ПЭО сплава Д16Т, используя не вспомогательный электрод, которым являлась рабочая ванна (Рис. 15), а специальные вспомогательные электроды из аустенитной стали 10Х12Н20Т2 или никелевого сплава 201 (металлических материалов, стойких в щелочных растворах при нагреве [5]) со значительно меньшей поверхностью, расположенные в

электролите на небольшом расстоянии от центра пластины или изделий с острыми кромками, позволит получать более равномерные по толщине покрытия практически на всей поверхности пластин без перехода процессов ПЭО в дуговой режим.

Нами была высказана гипотеза, что уменьшение электропроводности электролита позволит получать равномерные по толщине покрытия на всей поверхности относительно крупногабаритных пластин при помощи небольших (двух) вспомогательных электродов. С этой целью процесс ПЭО пластины (8,2 дм²) из сплава Д16Т проводили с использованием плотности тока 10 А/дм² в водном растворе, содержащем (г/л): 0,5 NaOH, 7 ТЖС (рН 12,6; 0,017 См/см), когда площадь противoelectродов была в 15 раз меньше площади поверхности пластины ($S_{пл}/S_{пэ} = 15$). Противoelectроды устанавливали в электролит на расстоянии 25–35 мм относительно центра пластины. Однако при таком соотношении площадей рабочего и вспомогательных электродов происходило закипание электролита, прилегающего к противoelectродам, и последующее образование парогазовой фазы вокруг них. Последнее приводило к окислению вспомогательных электродов (Рисунок 45) и практически к отсутствию функционирования емкостей – их работы в качестве «второго источника» [12], приводящего к увеличению асимметрии (U_A/U_K) напряжения.

Следствием этого являлась невозможность поддержания необходимой плотности тока (10 А/дм²) при росте толщины покрытия на поверхности рабочего электрода – максимальное значение плотности тока не превышало 3,7 А/дм². В связи с этим было принято решение увеличить площадь вспомогательных противoelectродов до $S_{пл}/S_{пэ}=5$. Процесс ПЭО удалось реализовать, однако образование ПЭ покрытия при таких условиях происходило практически только в центре образца и незначительное на гранях и участках, прилегающих к ним.

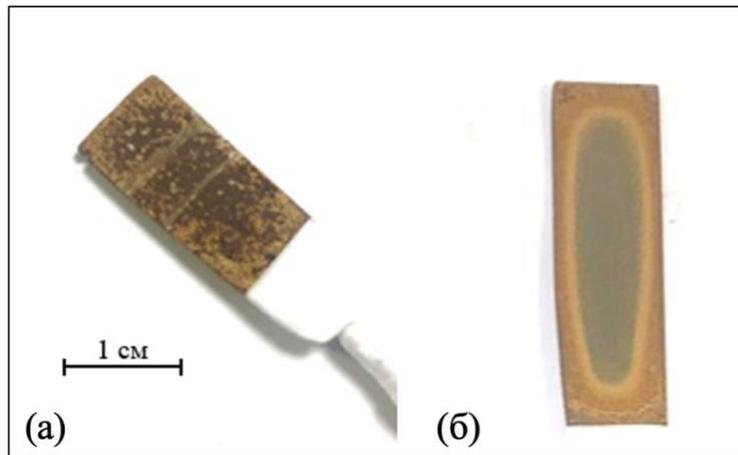


Рисунок 45 – Окисленный вспомогательный электроды из а) – стали 10X12H20T2 и б) – никелевого сплава 201

Увеличение площади противоэлектродов до значений $S_{пл}/S_{пр}$ 2; 1 при проведении ПЭО в данном электролите и прочих одинаковых условиях их установления от поверхности рабочего электрода (25–35 мм) также не позволило получать одинаковые по толщине покрытия на всей поверхности пластин – реализовались «краевые эффекты».

Вместе с тем экспериментально было установлено, что эффективнее проводить процессы ПЭО в водном растворе с повышенной удельной электропроводностью (0,37 См/см; 5 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС) с одновременным применением вспомогательных противоэлектродов (Рисунок 46). Площадь противоэлектродов была маленькой, и $S_{пл}/S_{пр}$ составило 12. Таким образом были получены ПЭ покрытия с практически одинаковыми толщинами как в центре, так и на краях пластины или вблизи острых кромок: у края или кромки пластин – $82,3 \pm 2,7$; $83,1 \pm 3,2$ мкм соответственно, а в их центре – $79,1 \pm 3,5$; $78,2 \pm 2,9$ мкм соответственно. При данных условиях отсутствовала необходимость в выборе расстояния их расположения от центра пластины; покрытия получались равномерными независимо от удаленности противоэлектродов от рабочего.

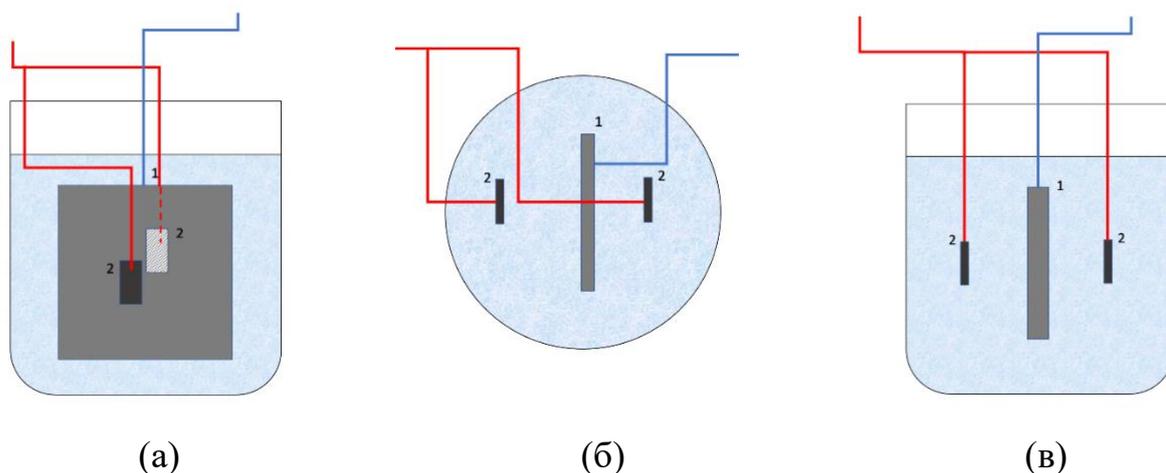


Рисунок 46 – Схема расположения противоэлектродов из нержавеющей стали 10X12H20T2 относительно пластины; виды: а) – спереди; б) – сверху; в) – сбоку

Следует отметить, что вспомогательный противоэлектрод должен быть: а) коррозионноустойчивым в щелочных электролитах; б) пассивирующимся; в) а также, чтобы соблюдалось условие, что на его поверхности невозможно получить сплошную анодную пленку. Если в качестве материала вспомогательного противоэлектрода выбрать сплавы, в частности, алюминиевые, титановые, циркониевые, магниевые и другие сплавы, подверженные анодированию в щелочном растворе, то процесс ПЭО реализовался бы на вспомогательных противоэлектродах. Применение нержавеющей аустенитной стали или никелевого сплава, на поверхности которых не формируется защитное оксидное покрытие, обеспечивает реализацию процессов ПЭО на значительно большей поверхности рабочего электрода из алюминиевого сплава. Площадь дна сквозных пор в ПЭ покрытиях на алюминиевых сплавах становится значительно меньше, чем используемые по оптимальному технологическому режиму вспомогательные электроды из аустенитной стали или никелевого сплава. Следовательно, плотность тока на рабочем электроде значительно больше, чем на вспомогательных противоэлектродах, что и обеспечивает получение ПЭ покрытий на алюминиевом сплаве.

Практически одинаковое по толщине ПЭ покрытие было получено и на поверхности передней и задней крышек статора из сплава Д16Т (Рисунок 47) роторно-поршневого двигателя (Рис. 14) по разработанной технологии: водный раствор, содержащий (г/л): 5 NaOH, 7 ТЖС (0,037 См/см), с использованием двух противоэлектродов с отношением их площади к изделию 1:12, каждый из которых располагался от края крышки статора 25 – 35 мм (Рис. 46). Средняя толщина ПЭ покрытия вблизи краев изделий приблизительно $86 \pm 4,5$ мкм, а ближе к центру – $79 \pm 3,5$ мкм.



Рисунок 47 – Крышка статора из Д16Т1 роторного поршневого двигателя (Рис. 14) с ПЭ покрытием, полученным в водном растворе, содержащем 5 г/л NaOH;
7 г/л ТЖС

Выводы

1. Усовершенствованы модельные представления формирования покрытий при различных заданных плотностях тока и длительностях ПЭО сплава Д16Т в щелочных электролитах, содержащих 7 г/л ТЖС. В модельных представлениях дополнено, что формирование покрытий на этом сплаве в четырех временных интервалах ПЭО протекает по различным механизмам.

2. Выявлена большая вероятность того, что формирование внутренних слоев в двухслойных ПЭ покрытиях протекает в основном по двум механизмам. Первый реализуется во II и III интервалах - образование внутреннего слоя покрытий и заполнение в основном оксидом алюминия ряда пор, находящихся в этом слое и в части объема внешнего слоя, прилегающего к внутреннему, после зажигания микроразрядов, когда анодное напряжение не достигает максимальных значений. Второй механизм – в этих же интервалах и IV после возникновения высокоэнергетических микроразрядов происходит конвективный, диффузионный и миграционный перенос ионов алюминия и кислорода через расплавленные локальные участки этого слоя покрытий и сплава.

3. Показано, что практически не происходит изменение размера сторон образцов в III временном интервале ПЭО вследствие расхода алюминия как на рост внутреннего слоя, так и на заполнение пор в покрытии. При этом по окончании этого интервала толщина внутреннего слоя покрытий значительно больше внешнего (приблизительно в 1,7 раза).

4. Установлено, что значительное изменение заданной плотности тока (в 3 раза) приводит только к возрастанию средней скорости роста толщин покрытий при ПЭО сплава Д16Т, но остается количество интервалов (четыре), в которых изменяются механизмы формирования толщин покрытий. Однако при изменении заданной плотности тока практически не изменяются микротвердость, антикоррозионная способность, адгезия внутренних слоев ПЭ покрытий к металлической основе при их толщине приблизительно 50 мкм.

5. Показано, что для получения твердого антикоррозионного внутреннего слоя покрытий процессы ПЭО при всех заданных плотностях тока (15–45 А/дм²) следует проводить до окончания III временного интервала. При этом средние толщины ПЭ покрытий при этих заданных плотностях тока – приблизительно 80 мкм.

6. Показано, что для получения на поверхности пластин ($\geq 2,5$ дм²) из сплава Д16Т антикоррозионных, твердых, с минимальной шероховатостью и высокой адгезией к металлической основе внутренних слоев покрытий и минимальной толщиной внешнего пористого слоя процессы ПЭО необходимо проводить в водном растворе, содержащем 5 г/л NaOH и 7 г/л ТЖС.

7. Рекомендован технологический режим, позволяющий получать равномерные по толщине ПЭ покрытия на большой партии изделий, в том числе крупногабаритных и имеющих острые кромки.

Список литературы

- 1.Белецкий, В.М. Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технология, применение: справочник / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов. – К.: КОМИНТЕХ, 2005. – 365 с.
2. Дроздов, А. Алюминий. Тринадцатый элемент: энциклопедия / А. Дроздов. – М.: Библиотека РУСАЛа, 2007. – 240 с.
3. Золотаревский, В.С. Металловедение цветных металлов. Алюминиевые сплавы: учебное пособие №1564 / В.С. Золотаревский, Н.А. Белов. – М.: ИД МИСИС, 2000. – 147 с.
- 4.Алиева, С.Г. Промышленные алюминиевые сплавы: справочник / С.Г. Алиева. – М.: Металлургия, 1984. – 266 с.
- 5.Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы: учебное пособие / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.
- 6.Хабибуллина З.В., Ракоч А.Г., Чан Ван Туан, Модельные представления формирования покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании сплава Д16Т в щелочно-силикатном электролите // Сборник научных статей по материалам VI Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки и практики», Уфа, 19 октября 2021 г., С. 14–23
- 7.Sheasby, P.G. The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys, 6th Edition / P.G. Sheasby, R. Pinner. – ASM International, 2001. – 1387 p.
- 8.Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вальков, Г.М. Будов. – М.: Металлургия, 1979. – 224 с.
- 9.Bouali A.C., Serdechnova M., Blawert C., Tedim J., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review // Applied Materials Today. – 2020. – V. 322. – 100857.
10. Visser P., Liu Y., Terry H., Mol J.M.C. Lithium salts as leachable corrosion inhibitors and potential replacement for hexavalent chromium in organic

coatings for the protection of aluminum alloys // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2016. – V. 13. – P. 557–566.

11. Martinez-Viademonte M.P., Abrahami Sh.T., Hack T., Burchardt M., Terryn H. A review on anodizing of aerospace aluminum alloys for corrosion protection // *Coatings*. – 2020. – V. 10. – № 11. – 1106.

12. E.E. Averyanov, *Handbook of Anodizing*, Moscow, Mashinostroenie, 1988, p. 224.

13. Ракоч, А.Г. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / А.Г. Ракоч, А.В. Дуб, А.А. Гладкова. – М.: Старая Басманная, 2012. – 496 с.

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

15. Суминов, И.В. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.

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

17. Tillous E.K., Toll-Duchanoy T., Bauer-Grosse E. Microstructure and 3D microtomographic characterization of porosity of MAO surface layers formed on aluminium and 2214-T6 alloy // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – V. 203. – № 13. – P. 1850–1855.

18. Nie X., Meletis E.I., Jiang J.C., Leyland A., Yerokhin A.L., Matthews A. Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – V. 149. – P. 245 – 251.

19. Malyshev V.N., Markov G.A., Fedorov V.A., Petrosyants A.A., Terleeva O.P. Features of the structure and properties of coatings applied by the method

of microarc oxidation // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 1984. – V. 20. – P. 41–43.

20. Марков Г.А., Миронова М.К., Потапова О.Г. и др. Структура анодных пленок при микродуговом оксидировании алюминия // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. – 1983. – Вып. 19. – № 7. – С. 1110–1113.

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

22. Li Q.B., Liu C.C., Yang W.B., Liang J. Growth mechanism and adhesion of PEO coatings on 2024Al alloy // *Surface Engineering*. – 2017. – V. 33. – № 10. – P. 760–766.

23. Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings // *Acta Materialia*. – 2006. – № 54. – P. 1985–1993.

24. Tajima S., Soda M., Mori T., Baba N. Properties and mechanism of formation of α -alumina (Corundum) film by anodic oxidation of aluminium in bisulphate // *Electrochimica Acta*. – 1959. – V. 1. – P. 205–216.

25. Xue W., Deng Zh., Chen R., Zhang T., Hui Ma. Microstructure and properties of ceramic coatings produced on 2024 aluminum alloy by microarc oxidation // *Journal of Materials Science*. – 2001. – № 36. – P. 2615–2619.

26. Yerokhin A.L., Snisko A.L., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – V. 36. – № 17. – P. 2110-2120.

27. Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E. Optimisation of the plasma electrolytic oxidation process efficiency on aluminium // *Surface and Interface Analysis*. – 2009. – V. 42 (4). – P. 221–226.

28. Jaspard-Mecuson F., Czerwiec T., Henrion G., Belmonte T., Dujardin L., Viola A., Beauvir J. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the plasma electrolytic oxidation (PEO) process // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – V. 201 (21). – P. 8677–8682.

29. Matykina E., Arrabal R., Scurr D.J., Baron A., Skeldon P., Thompson G.E. Investigation of the mechanism of plasma electrolytic oxidation of aluminium using O-18 tracer // *Corrosion Science*. – 2010. – V. 52 (3). – P. 1070–1076.
30. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Pustov Y.A., Panova A.V., Habibullina Z.V. Plasma electrochemical noncontact method to obtain coatings on valve metals and their alloys // *Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology*. – 2013. – V. 7. – № 2. – P. 125–133.
31. Мамаев, А.И. Сильноточковые микроплазменные процессы в растворах электролитов / А.И. Мамаев, В.А. Мамаева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 255 с.
32. Nominé A., Troughton S.C., Nominé A.V., Henrion G., Clyne T.W. High speed video evidence for localised discharge cascades during plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – V. 269. – P. 125-130.
33. Ракоч А.Г., Магурова Ю.В., Бардин И.В., Эльхаг Г.М., Жаринов П.М., Ковалев В.Л. Экзотермическое окисление дна каналов микрозарядов при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. – № 12. – С. 36–56.
34. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Жаринов П.М., Щедрина И.И., Ковалев В.Л. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов // *Коррозия: материалы, защита*. – 2008. – № 11. – С. 30–34.
35. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г., Сеферян А.Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 2. Влияние формы тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов в щелочных ($\text{pH} \leq 12,5$) электролитах // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2011. – № 3. – С. 59–62.
36. Sundararajan G., Rama Krishna L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings technology // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 167 – P. 269–277.

37. Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Дунькин О.Н., Невская О.С. Характер разряда в системе металл-оксид-электролит при микродуговом оксидировании на переменном токе // Известия АН. Серия Физическая. – 2000. – Т. 64. – № 4. – С. 759–762.
38. Богута Д.Л., Руднев В.С., Терлеева О.П. Влияние переменной поляризации на характеристики микроплазменных слоев, формируемых из полифосфатных электролитов // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 2. – С. 253–259.
39. Слонова А.И., Терлеева О.П., Марков Г.А. О роли состава силикатного электролита в анодно-катодных микродуговых процессах // Защита металлов. – 1997 – Т. 33. – № 2. – С. 208–212.
40. Маркова Г.А., Слонова А.И., Терлеева О.П. Химический состав, структура и морфология микро-плазменных покрытий // Защита металлов. – 1997. – Т. 33. – № 3. – С. 289–294.
41. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговое оксидирование // Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение. – 1992. – №1. – С. 34–56.
42. Магурова Ю.В., Тимошенко А.В. Влияние катодной составляющей на процесс микроплазменного оксидирования сплавов алюминия переменным током // Защита металлов. – 1995. – Т. 31. – № 4. – С. 414–418.
43. Терлеева О.П., Белеванцев В.И., Слонова А.И., Богута Д.Л., Руднев И.С. Сравнительный анализ формирования и некоторых характеристик микроплазменных покрытий на алюминиевом и титановом сплавах // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – № 2. – С. 1–8.
44. Саакян Л.С., Эпельфельд А.В., Ефремов А.П. Развитие представлений Г.В. Акимова о поверхностной оксидной пленке и ее влиянии на коррозионно-механическое поведение алюминиевых сплавов // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – № 2. – С. 186–191.
45. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and

micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – V. 269. – P. 138–144.

46. Sah S.P., Tsuji E., Aoki Y., Habazaki H. Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte: Understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation // *Corrosion Science*. – 2012. – V. 55 – P. 90–96.

47. Рабоч А.Г., Гладкова А.А., Зайяр Линн. Условия реализации плазменных микроразрядов при микродуговом оксидировании легких конструкционных сплавов // *Материалы конференции «Перспективные технологии для защиты от коррозии авиационной техники, посвященной 100 – летию со дня рождения профессора д. т. н. Л. Я. Гурвич, 27 марта 2014 г.; научное электронное издание локального распространения ([http:// ВИАМ. РФ](http://ВИАМ.РФ))*.

48. Yerokhin A.L., Shatrov A., Samsonov V., Shashkov P., Pilkington A., Leyland A., Matthews A. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – V. 199 (2–3). – P. 150–157.

49. Nominé A., Martin J., Henrion G., Belmonte T. Effect of cathodic micro-discharges on oxide growth during plasma electrolytic oxidation (PEO) // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – V. 269. – P. 131–137.

50. Rogov A.B., Yerokhin A., Matthews A. The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of aluminum: phenomenological concepts of “soft sparking” mode // *Langmuir*. – 2017. – V. 33 (41). – P. 11059–11069.

51. Рабоч А.Г., Гладкова А.А., Schneider O., Пустов Ю.А., Зайяр Линн, Хабибуллина З.В. Влияние катодных микроразрядов на скорость образования и строение покрытий, формируемых на магниевом сплаве методом плазменно – электролитического оксидирования // *Перспективные материалы* – 2014. – № 5. – С. 59–64.

52. Черненко, В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В.И. Черненко, Л.А. Снежко, И.И. Панкова. – Л.: Химия, 1991. – 128 с.

53. А.Г. Ракоч, А.А. Гладкова, Ю.А. Пустов, Зайяр Линн, З.В. Хабибуллина. Многофункциональность катодной составляющей тока при получении покрытий методом МДО // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 5. С. 30–35.

54. Хабибуллина З.В., Чан Ван Туан, Ракоч А.Г. Основные функциональные свойства внутренних слоев ПЭ покрытий, полученных на сплаве Д16Т // Сборник материалов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022», Минск, Беларусь, 23 – 24 марта 2022 г., с. 401–403.

55. Щедрина, И. И. Свойства и скорость образования покрытий на сплаве Д16 при проведении процесса микродугового оксидирования при различных режимах: 115 автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Щедрина Ирина Игоревна. – Москва, 2011. – 24 с.

56. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П. [и др.] Износостойкость покрытий, нанесенных анодно-катодным микродуговым методом // Трение и износ. – 1988. – Т. 9. – № 2. – С. 286–290.

57. Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Баутин В.А., Лебедева Н.А., Магурова Ю.В. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – № 2. – С.173–184.

58. Богута Д.Л., Руднев В.В., Гордиенко П.С. Влияние формы тока на состав и характеристики получаемых анодно-искровых покрытий // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 3. – С. 299–303.

59. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Слонова А.И., Терлеева О.П. Стадийность в анодно-катодных микроплазменных процессах // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – № 11. – С. 1473–1479.

60. Rakoch A.G., Kuznetsov Yu.I., Tran Van Tuan, Khabibullina Z.V., Gladkova A.A., Chirkunov A.A., Semiletov A.M. Black decorative anticorrosion coatings obtained on AA2024 alloy by plasma–electrolytic treatment and inhibition //

International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2021. – V. 10. – № 2. – P. 562–579.

61. Guan Y.J., Xia Y., Li G. Growth mechanism and corrosion behavior of ceramic coatings on aluminum produced by autocontrol AC pulse PEO // Surface and Coatings Technology. – 2008. – V. 202 (19). – P. 4602–4612.

62. Wang D.D., Liu X.T., Wang Y.K., Han H.P., Yang Z., Su Y., Zhang X.Z., Wu G.R., Shen D.J. Evolution process of the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating formed on aluminum in an alkaline sodium hexametaphosphate ((NaPO₃)₆) electrolyte // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 798. – P. 129–143.

63. Erfanifar E., Aliofkhaezrai M., Nabavi H.F., Sharifi H., Rouhaghdam A.S. Growth kinetics and morphology of plasma electrolytic oxidation coating on aluminum // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 185. – P. 162–175. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.10.019.

64. Волкова О.В. Модельные представления локальной коррозии и защита несущих конструкций навесных фасадных систем из алюминиевых сплавов в средах, содержащих хлориды: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03. – НИТУ МИСИС, Москва, 2018 – 115 с.

65. Ракоч, А.Г. Коррозионностойкие и жаростойкие материалы: коррозионная стойкость легких конструкционных сплавов в различных средах : курс лекций / А.Г. Ракоч, И.В. Бардин. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2011. – 78 с.

66. Кеше, Г.К. Коррозия металлов. Физико – химические принципы и актуальные проблемы / Г.К. Кеше. – М. : Metallurgy, 1984. – 400 с.

67. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вальков, Г.М. Будов. – М.: Metallurgy, 1986. – 368 с.

68. Синявский В.С. Закономерности развития питтинговой коррозии алюминиевых сплавов и ее взаимосвязь с коррозией под напряжением // Защита металлов. – 2001. – Т. 37. – № 5. – С. 521–530.

69. Peterson M.H., Senox T.Y., Grover R.E. Materials Protection. – 1970. – № 1. – V. 9. – P. 23–29.

70. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. – М.: Metallurgy, 1970. – 448с.
71. Синявский В.С., Калинин В.Д. Коррозия и способы защиты алюминиевых сплавов в морской воде соответственно их составу и ее структуре // Защита металлов, 2005. – Т. 41. – № 4. – С. 347–359.
72. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. – М.: Mashgiz, 1962. – 856 с.
73. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. – М.: Metallurgy, 1968. – 407 с.
74. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. – М.: Metallurgy, 1985. – 88 с.
75. Васильев В.Ю. Коррозионные процессы, коррозионно-стойкие материалы и методы защиты от коррозии: учебное пособие. – М.: МИСиС, 1988. – 92 с.
76. Szklaska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminium // Corrosion Science. – 1999. – V. 41. – P. 1743–1767.
77. Волкова О.В., Дуб А.В., Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Самошина М.Е. Сравнение склонности к питтинговой коррозии отливок из экспериментальных сплавов Al6Ca, Al1Fe, Al6Ca1Fe и промышленного сплава АК12М2 // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2017. – № 5. – С. 75–81.
78. Бакулин А.В. Потенциал репассивации алюминиевых сплавов и его связь с коррозионным растрескиванием // Защита металлов. – 2001. – Т. 37. - № 5. – С. 504–510.
79. Prakashaiyah B.G., Kumara D.V., Pandith A.A., Shetty A.N., Rani B.E.A. Corrosion inhibition of 2024-T3 aluminum alloy in 3.5% NaCl by thiosemicarbazone derivatives // Corrosion Science. – 2018. – V. 136. – P. 326–338.
80. Мальцева, Т.В. Цветные металлы и сплавы: учебное пособие / Т.В. Мальцева, Н.Н. Озерец, А.В. Левина, Е.А. Ишина. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2019. – 176 с.
81. Guillaumin V., Mankowski G. Localized corrosion of 2024 T351 aluminum alloy in chloride media // Corrosion Science. – 1998. – V. 41 (3). – P. 421–438.

82. Buchheit R.G., Grant R.P., Hlava P.F., McKenzie B., Zender G.L. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3 // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – № 8. – P. 2621–2628.
83. Vukmirovic M.B., Dimitrov N., Sieradzki K. Dealloying and corrosion of Al alloy 2024-T3 // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2002. – V. 149. – P. 428–439.
84. Hughes A.E., Boag A., Glenn A.M., McCulloch D., Muster T.H., Ryan C., Luo C., Zhou X., Thompson G.E. Corrosion of AA2024-T3 part II: Co-operative corrosion // *Corrosion Science*. – 2011. – V. 53 (1) – P. 27–39.
85. Obisp H.M., Murr L.E., R.M. Arrowood, Trillo E.A. Copper deposition during the corrosion of aluminum alloy 2024 in sodium chloride solutions // *Journal of Materials Science*. – 2000. – V. 35. – P. 3479–3495.
86. Buchheit R.G., Martinez M.A., Montes L.P. Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al_2CuMg intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2000. – V. 147 (1). – P. 119–124.
87. Boag A., Hughes A.E., Glenn A.M., Muster T.H., McCulloch D. Corrosion of AA2024-T3 part I: localized corrosion of isolated IM particles // *Corrosion Science*. – 2011. – V. 53 (1). – P. 17–26.
88. King P.C., Cole I.C., Corrigan P.A., Hughes A.E., Muster T.H. FIB/SEM study of AA2024 corrosion under a sea water drop: part I // *Corrosion Science*. – 2011. – V. 53. – P. 1086–1096.
89. King P.C., Cole I.C., Corrigan P.A., Hughes A.E., Muster T.H., Thomas S. FIB/SEM study of AA2024 corrosion under a sea water drop: part II // *Corrosion Science*. – 2012. – V. 55. – P. 116–125.
90. Zhou X., Luo C., Hashimoto T., Hughes A.E., Thompson G.E. Study of localized corrosion in AA2024 aluminum alloy using electron tomography // *Corrosion Science*. – 2012. – V. 58. – P. 299–306.

91. Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Montemor M.F., Ferreira M.G.S. High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminum alloy // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52 (25). – P. 7231–7247.
92. Hashimoto T., Zhang X., Zhou X., Skeldon P., Haigh S.J., Thompson G.E. Investigation of dealloying of S phase (Al_2CuMg) in AA 2024-T3 aluminum alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging // *Corrosion Science*. – 2016. – V. 103. – P. 157–164.
93. Гюнтершульце А. Электрические выпрямители и вентили. – М.: Госэнергоиздат, 1932. – 272 с.
94. Гюнтершульце, А., Электролитические конденсаторы / А. Гюнтершульце, Г. Бетц. – М.: Оборонгиз, 1938. – 200 с.
95. Одынец, Л.Л. Анодные оксидные пленки / Л.Л. Одынец, В.М. Орлов. – Л.: Наука, 1990. – 200 с.
96. Одынец Л.Л., Платонов Ф.С., Прокопчук Е.М. Электрический пробой анодных пленок на алюминии // *Электронная техника*. – 1971. – Т. 16. – № 9. – С. 1739–1741.
97. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – V. 203. – P. 3410–3419.
98. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий // В кн.: Научные труды МИНХиГП им. И.М. Губкина; вып. 185: Повышение износостойкости деталей газонефтяного оборудования за счет реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий. – 1985. – С. 54–64.
99. А.с. 926083 (С25D 9/06). Способ электролитического нанесения силикатных покрытий / Г. А. Марков, Б. С. Гизатуллин, И. В. Рычажкова (СССР); опубл. в Бюл. № 17. 1982
100. Гордиенко, П.С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 186 с.

101. Albella J.M., Montero I., Martinez–Duart J.M. Electron injection and avalanche during the anodic oxidation of tantalum // *Journal of Electrochemical Society*. – 1984. – V. 131. – № 5. – P. 1101–1104.
102. 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.
103. Kolomiets B.T., Lebedev E.A., Taksami L.A. Mechanism of breakdown in layers of various chalcogenide semiconductors // *Soviet Physics – Semiconductors*. – 1969. – V. 3. – № 2. – P. 267–273.
104. De Wit H.J., Wejenberg C., Crevecoer C. The Electric breakdown of anodic aluminium oxide // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1976. – V. 123. – № 10. – P. 1479–1486.
105. Тимошенко А.В., Магурова Ю.В. Микроплазменное оксидирование сплавов системы Al–Cu // *Защита металлов*. – 1995. – Т. 31. – № 5. – С. 523–531.
106. Тимошенко А.В., Опара Б.К., Ковалев А.Ф. Микродуговое оксидирование сплава Д16Т на переменном токе в щелочном электролите // *Защита металлов*. – 1991. – Т. 27. – № 3. – С. 417–424.
107. Тимошенко А.В., Опара Б.К., Магурова Ю.В. Влияние наложенного переменного тока на состав и свойства оксидных покрытий, сформированных в микроплазменном режиме на сплаве Д16 // *Защита металлов*. – 1994. – Т. 30. – № 1. – С. 32–38.
108. Харитонов Д.Ю., Гуцевич Е.И., Новиков Г.И. и др. О механизме импульсного электролитно-искрового оксидирования алюминия в концентрированной серной кислоте / Препринт ИАЭ. № 4705/13. М.: ЦНИИ – атоминформ. – 1988. – 17 с.
109. микродуговые разряды и на поверхности электропроводящих материалов (например, сталей, графита),
110. Борисов А.М., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. [и др.] О механизме формирования переходного слоя покрытий, получаемых микродуговым

оксидированием // Сборник научных трудов. Инженерная механика, материаловедение и надежность оборудования. – Новомосковск, 2000. – С. 69–72.

111. Keller F., Hunter M. S., D. L. Robinson. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum // Journal of the Electrochemical Society.– 1953. –V. 100.- № 9. – P. 411–419.

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

113. Томашов Н.Д., Заливалов Ф.П. Некоторые закономерности толстослойного анодирования алюминия и его сплавов // Сб. Анодная защита металлов. – М.: Машиностроение, 1964. – С. 183–185.

114. Заливалов Ф.П., Тюкина М.Н., Томашов Н.Д. Влияние условий электролиза на формирование и рост анодных оксидных пленок на алюминии // Журнал физической химии. – 1961. – Т.35. – № 4. – С. 879–890.

115. Снежко Л.А. Получение анодных покрытий в условиях искрового разряда и механизм их образования: Автореф. дис. ... к.х.н. – Днепропетровск, 1982. – 16 с.

116. Черненко В.И., Снежко Л.А., Чернова С.Е. Электролиты для формовки керамических покрытий на алюминии в режиме искрового разряда // Защита металлов. – 1982. – Т. 18. – № 3. – С. 454–458.

117. Черненко В.И., Снежко Л.А., Бескровный Ю.М. Исследование процесса образования алюмосиликатных покрытий из водных электролитов в искровом разряде // Вопросы химии и химической технологии. – 1981. – Вып. 65. – С. 28–30.

118. Wenbin X., Zhiwei D., Ruyi C., Tonghe Z. Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al Cu Mg alloy // Thin Solid Films. – 2000. – № 372. – P. 114–117.

119. Ерохин А.Л., Любимов В.В., Ашитков Р.В. Модель формирования оксидных покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании алюминия

в растворах силикатов // Физика и химия обработки материалов. – 1966. – № 5. – С. 39–44.

120. Харитонов Д.Ю., Гуцевич Е.И., Новиков Г.И. [и др.] О механизме импульсного электролитно-искрового оксидирования алюминия в концентрированной серной кислоте / Препринт ИАЭ. № 4705/13. М.: ЦНИИ – атоминформ. – 1988. – 17 с.

121. Хохлов В.В., Жаринов П.М., Ракоч А.Г., Хла Мо, Бардин И.В., Эльхаг Г.М. Коррозионная стойкость сплава Д16 с оксидно-керамическими покрытиями, полученными методом микродугового оксидирования в силикатных электролитах // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 4. – С. 23–27.

122. Ракоч А.Г., Магурова Ю.В., Бардин И.В., Эльхаг Г.М., Жаринов П.М., Ковалев В.Л. Экзотермическое окисление дна каналов пор при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия, материалы, защита. – 2007. – № 12. – С. 28–33.

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

124. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Щедрина И.И., Сеферян А.Г. К вопросу о влиянии комбинированных режимов на предельную толщину микродуговых покрытий // Коррозия, материалы, защита. – 2009. – № 11. – С. 32–36.

125. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 1. Основные представления о микродуговом оксидировании легких конструкционных сплавов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 2. – С. 58–62.

126. Yerokhin A.L., Voevodin A.A., Lyubimov V.V., Zabinski J., Donley M. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes

on aluminium alloys // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – V. 110 (3). – P. 140–146.

127. Rakoch A.G., Tran Van T., Khabibullina Z.V., Blawert C., Serdechnova M., Scharnagl N., Zheludkevich M.L., Gladkova A.A. Role of cobalt additive on formation and anticorrosion properties of PEO coatings on AA2024 alloy in alkali-silicate electrolyte // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – V. 433. – 128075.

128. Петросянц А.А., Малышев В.Н., Федоров В.А., Марков Г.А. Кинетика изнашивания покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования // *Трение и износ*, 1984. – Т. 5. – № 20. – С. 350–354.

129. Ковалев В.Л., Ракоч А.Г., Гладкова А.А. Влияние формы тока на формирование износостойких микродуговых покрытий на поверхности сплава Д16 в щелочном (pH = 12 – 12.5) электролите // *Сбор. Науч. Трудов по материалам международной научно – технической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития»*. Т.16. – Одесса: Черноморье, 2010. – С. 66–67.

130. Hakimzad A., Raeissi K., Golozar M.A., Lu X., Blawert C., Zheludkevich M.L. Influence of cathodic duty cycle on the properties of tungsten containing Al₂O₃/TiO₂ PEO nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 340. – P. 210-221.

131. Rogov A.B., Shayapov V.R. The role of cathodic current in PEO of aluminum: Influence of cationic electrolyte composition on the transient current-voltage curves and the discharges optical emission spectra // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 394. – P. 323–332.

132. Yilmaz M.S., Sahin O. Applying high voltage cathodic pulse with various pulse durations on aluminium via micaro-arc oxidation (MAO) // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 347. – P. 278–285.

133. Sun X., Jiang Zh., Yao Zh., Zhang X. The effects of anodic and cathodic processes on the characteristics of ceramic coatings formed on titanium alloy through the MAO coating technology // *Applied Surface Science*. – 2005. – V. 252 (2). – P. 441–447.

134. Gebarowski W., Pietrzyk S. Influence of the cathodic pulse on the formation and morphology of oxide coatings on aluminium produced by plasma electrolytic oxidation // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2013. – V. 58 (1). – P. 241–245.
135. Rogov A.B., Matthews A., Yerokhin A. Role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of Al: A quantitative approach to in-situ evaluation of cathodically induced effects // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 317. – P. 221–231.
136. Liu F., Xu D.Z., Yu D.Z., Wang F.P., Zhao L.C. Effects of cathodic voltages on the structure and properties of ceramic coatings formed on NiTi alloy by micro-arc oxidation // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – V. 121 (1–2). – P. 172–177.
137. Wang J.H., Du M.H., Han F.Zh., Yang J. Effects of the ratio of anodic and cathodic currents on the characteristics of micro-arc oxidation ceramic coatings on Al alloys // *Applied Surface Technology*. – 2014. – V. 292. – P. 658–664.
138. Li Q., Liang J., Liu B., Peng Zh., Wang Q. Effects of cathodic voltages on structure and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on aluminium alloy // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 297. – P. 176–181.
139. Troughton S.C., Clyne T.W. Cathodic discharges during high frequency plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 352. – P. 591–599.
140. Nomine A., Nomine A.V., Braithwaite N.St.J., Belmonte T., Henrion G. High-frequency-induced cathodic breakdown during plasma electrolytic oxidation // *Physical Review Applied*. – 2017. – V. 8 (3).
141. Феттер, К. Электрохимическая кинетика. – Пер. с нем. / Под ред. чл.-кор. Колотыркина Я. М. – Изд-во Химия, 1967. – 856 с.
142. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Электрохимическое окисление алюминия при катодной поляризации // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. – 1983. – № 7. – Вып. 3. – С. 31–34.
143. Гнеденков, С.В. Плазменное электролитическое окислирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах / С.В. Гнеденков, О.А. Хрисанфова, А.Г. Завидная. – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 144 с.

144. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Шулепко Е.К., Кириллов В.И. Износостойкость покрытий, нанесенных анодно-катодным микродуговым методом // Трение и износ. – 1988. – Т. 9. – № 2. – С. 286–290.
145. Santosh P.S., Etsushi T., Yoshitaka A., Hiroki H. Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte – Understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation // Corrosion Science. – 2012. – V. 55. – P. 90–96.
146. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // Surface and Coatings Technology. – 2009. – V. 203. – P. 2207–2220.
147. Matykina E., Arrabal R., Mohamed A., Skeldon P., Thompson G.E. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium // Corrosion Science. – 2009. – V.51. – P. 2897–2905.
148. Терлеева О.П., Уткин В.В., Слонова А.И. Особенности изменений напряжения в сложных токовых режимах микроплазменных процессов // Защита металлов. – 1999. – Т. 35. – № 2. – С. 192–195
149. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Борисов А.М., Людин В., Романовский Е.А., Беспалова О.В., Каликаускас В.С., Дункин О., Семенов С. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентиляльных материалов // Известия АН. Серия физическая. – 2000. – Т. 64. – № 4. – С. 763–766.
150. Pat. US 6264817 Method for microplasma oxidation of valve metals and their alloys. / Timoshenko A.V., Rakoch A.G.; 24.07.2001
151. Баутин В.А. Механизм протекания процесса микродугового оксидирования алюминиевых сплавов и управление этим процессом. Дисс. . к.т.н. 2006. – 172 с.
152. Rakoch A.G., Monakhova E.P., Khabibullina Z.V., Serdechnova M., Blawert C., Zheludkevich M.L., Gladkova A.A. Plasma electrolytic oxidation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys: Comparison of coatings formation mechanism // Journal of Magnesium and Alloys. – 2020. – V. 8. – P. 587–600.

153. Van T.B., Brown S.D., Wirtz G.P. Mechanism of anodic spark deposition // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1977. – V. 56. – № 6. – P. 563–566.
154. Елецкий, А.В. Газовый разряд / М.: Знание, 1981–64 с.
155. Патент RU 2171865 C1, МПК: C25 D11/02. «Способ электролитического микродугового нанесения покрытия на детали из вентильных металлов / Павлов А.Ю., Опанасенко С.Д., Резниченко А.В., Васильев А.А., Соколова О.В. №2000102545/02; заяв. 02.01.2000 (опубл. 10.08.2001. Бюл. №22).
156. Патент RU 2286406 C1 МПК: C25 D11/02. Способ электролитического микроплазменного нанесения покрытий на электропроводящее изделие / Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Баутин В.А., Бардин И.В., Лебедева Н.А. № 2005134241/02; заявл. 07.11.2007 (опубл. 27.10.2006 Бюл. № 30).
157. Pat. US 6264817 Method for microplasma oxidation of valve metals and their alloys. / Timoshenko A.V., Rakoch. A.G.; 24.07.2001.
158. Жаринов П.М. Эффективные микроразряды и новые способы нанесения покрытий на изделия из алюминиевых сплавов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03. – Государственный Технологический Университет «Московский Институт Стали и Сплавов», Москва, 2009 – 132 с.
159. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Щедрина И.И., Баутин В.А. Модельные представления о механизме роста защитно-коррозионных микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах // Тез. докл. Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием), посвящена 90-летию Карповского института (10-14 ноября 2008 г) -Москва: Оптима-пресс, 2008, с. 169–170.
160. R. Hradcovsky and O. Kozak, Electrolytic production of glassy layers on metals, US Patent 3834999, 1974.
161. R.A. Crawford and H.H. Hoekje. Silica gels and their formation by electrolysis of silicate solutions, US Patent 4193851, 1980.
162. Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Хла Мо и др. Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно-керамических покрытий при микродуговом

оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 1. – С. 28–33.

163. A.G. Rakoch, Z.V. Khabibullina, O.V. Volkova, A.V. Borko, Tran Van Tuan, I.V. Suminov, S.V. Zhukov. Influence of current density and duration of PET of AA2024 alloy on the rate and growth mechanisms of a coating's wear-resistant anticorrosive inner layer // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. V. 10. P. 1621–1637.

164. Yu-lin Cheng, Huan-jun Xie, Jin-hui Cao, Ying-liang Cheng. Effect of NaOH on plasma electrolytic oxidation of A356 aluminium alloy in moderately concentrated aluminate electrolyte // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2021. V. 31. No. 12. P. 3677–3690.

165. D. Salehi Doolabi, M. Ehteshamzadeh, and S.M.M. Mirhosseini. Effect of NaOH on the Structure and Corrosion Performance of Alumina and Silica PEO Coatings on Aluminum // Journal of Materials Engineering and Performance. 2011. V. 21. P. 2195–2202.

166. Jung-Hyung Lee, Seong-Jong Kim. Characterization of Ceramic Oxide Layer Produced on Commercial Al Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in Various KOH Concentrations // Journal of the Korean institute of surface engineering. 2016. V. 49. No. 2. P. 119–124.

167. Arash Fattah-Alhosseini, Mojtaba Vakili-Azghandi, Mohsen K. Keshavarz. Influence of Concentrations of KOH and Na_2SiO_3 Electrolytes on the Electrochemical Behavior of Ceramic Coatings on 6061 Al Alloy Processed by Plasma Electrolytic Oxidation // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2016. V. 29. No. 3. P. 274–281.

168. N. Xiang, R. G. Song, H. Li, C. Wang, Q. Z. Mao & Y. Xiong. Study on Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of PEO Coatings Formed on Aluminum Alloy // Journal of Materials Engineering and Performance. 2015. V. 24. P.5022–5031.

169. Liye Zhu, Wei Zhang, Tao Zhang, Ji Qiu, Jingyi Cao, Fuhui Wang. Effect of the Cu Content on the Microstructure and Corrosion Behavior of PEO Coatings on Al-xCu Alloys // Journal of The Electrochemical Society. 2018. V. 165, No. 9. P. 469–483.

170. Mojtaba Vakili-Azghandi, Arash Fattah-alhosseini, Mohsen K. Keshavarz. Optimizing the electrolyte chemistry parameters of PEO coating on 6061 Al alloy by corrosion rate measurement: Response surface methodology // *Measurement*. 2018. V. 124. P. 252-259.
171. V.S. Egorkin, I.M. Medvedev, S.L. Sinebryukhov, I.E. Vyaliy, A.S. Gnedenkov, K.V. Nadaraia, N.V. Izotov, D.V. Mashtalyar, S.V. Gnedenkov. Atmospheric and Marine Corrosion of PEO and Composite Coatings Obtained on Al-Cu-Mg Aluminum Alloy // *Materials*. 2020. V. 13, 2739.
172. Mojtaba Vakili-Azghandi, Arash Fattah-alhosseini. Effects of Duty Cycle, Current Frequency, and Current Density on Corrosion Behavior of the Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 6061 Al Alloy in Artificial Seawater // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2017. V. 48. P. 4681–4692.
173. S. Egorkina, S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, I.E. Vyaliy, A.S. Gnedenkov, R.G. Chizhikov. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 334. P. 29–42.
174. Stern, M. Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves / M. Stern, A.L. Geary // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1957. –V. 104. – P. 56
175. Никелирование: учебное пособие/В.И Мамаев, В.Н. Кудрявцев/ под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2014. – 198 с.
176. Н.А. Сваровская, И.М. Колесников, В.А. Винокуров. Электрохимия растворов электролитов. Часть I. Электропроводность: Учебное пособие. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. – 66 с.
177. D. Salehi Doolabi, M. Ehteshamzadeh, S.M.M. Mirhosseini. Effect of NaOH on the Structure and Corrosion Performance of Alumina and Silica PEO Coatings on Aluminum // *Journal of Materials Engineering Performance*. 2012. V. 21. P.2195–2202.
178. Jung-Hyung Lee, Seong-Jong Kim. Characterization of Ceramic oxide layer produced on commercial Al alloy by plasma electrolytic oxidation in various KOH Concentrations // *Journal of Korean Institute of Surface Engineering*. 2016. V. 49. P.119-124.

179. Yulin-Cheng, Huan-jun Xie, Jin-hui Cao, Ying-liang Cheng. Effect of NaOH on plasma electrolytic oxidation of A356 aluminium alloy in moderately concentrated aluminate electrolyte // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2021. V. 31. I. 12. P.3677–3699.