

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

---

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования “Национальный  
исследовательский технологический университет «МИСиС»”

На правах рукописи

ЗАЙЯР ЛИНН

УДК 544. 653. 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МЕХАНИЗМОВ РЕАЛИЗАЦИИ  
КАТОДНЫХ МИКРОРАЗРЯДОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ  
МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Специальность 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита  
от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

научный руководитель  
д-р хим. наук, профессор  
А.Г. Ракоч

Москва 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ЧАСТЬ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
Глава 1. О механизмах возникновения анодных плазменных микрозарядов	15
1.1. Гипотетические механизмы, в основе которых лежит пробой анодной пленки или ее слоя	15
1.2. О пробоях парогазовой фазы, образующейся в сквозных порах покрытия	17
Глава 2. Роль катодной составляющей переменного тока на кинетику протекания процесса МДО	20
2.1. Гипотетические механизмы влияния катодной составляющей тока на кинетику протекания процесса МДО	20
2.2. Влияние асимметричности ( $I_k/I_a > 1$ ) тока и комбинированных электрических режимов на кинетику роста твердых покрытий и их предельную толщину при проведении процесса МДО алюминиевого сплава	24
Глава 3. Катодные микрозаряды и нагрев активного электрода для модифицирования поверхности металлических поверхности изделий методом электрохимико-термической обработки	36
3.1. Первые сведения о катодных микрозарядах	36
3.2. Основные режимы прохождения тока через электролитическую ячейку, когда активным электродом является катод	37
Заключение по литературному обзору	42

ЧАСТЬ 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	44
Глава 4. Исследуемые материалы и экспериментальные установки	44
4.1. Характеристика образцов	44
4.2. Методика напыления алюминия на пластины из стали	49
4.3. Характеристика электролитов.	51
4.4. Экспериментальные установки, предназначенные для проведения процесса микродугового оксидирования (МДО).	52
4.5. Электрические режимы проведения МДО алюминия и легких конструкционных сплавов	59
4.6. Методика определения интенсивности горения микродуговых разрядов	60
4.7. Методика фотографирования образцов при проведении процесса микродугового оксидирования	60
Глава 5. Методика приготовления шлифов, определение толщины и исследование свойств, строения и состава покрытий	61
5.1. Методика определения толщины оксидных покрытий	61
5.2. Методика приготовления высококачественных шлифов	63
5.3. Методика определения фазового состава покрытий	65
5.4. Методика оценки антикоррозионной способности покрытий	65
5.5. Методика определения адгезии покрытий к металлической основе	67
5.6. Методики высокотемпературного окисления образцов и оценка их средней скорости взаимодействия с окислителями (O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> )	69

5.7. Обоснование методики расчета объемной пористости микродугового покрытия, изменения удельной массы образца после проведения процесса	70
<b>ЧАСТЬ 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b>	<b>72</b>
Глава 6. Модельные представления о механизмах реализации катодных микрозарядов и их экспериментальное подтверждение	72
6.1. О причине практической независимости максимальных значений анодных и катодных напряжений при проведении МДО алюминия и сплавов на основе этого металла и магния от плотности переменного тока	72
6.2. Первоначальные модельные представления о механизмах реализации интенсивных катодных микрозарядов	79
6.3. Дополнение к модельным представлениям о механизмах реализации интенсивных катодных микрозарядов и экспериментальное подтверждение этих представлений	82
Глава 7. Влияние интенсивности катодных и анодных микрозарядов на строение, антикоррозионную способность покрытий и их адгезию к легким конструкционным сплавам	98
7.1. Влияние интенсивности катодных и анодных микрозарядов на строение, антикоррозионную способность покрытий и их адгезию к сплавам Д16 и МЛ5	98
7.2. О недопустимости зажигания интенсивных катодных микрозарядов при МДО сплава на основе $\gamma$ -TiAl	107
<b>ВЫВОДЫ</b>	<b>118</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b>	<b>120</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

Метод микродугового оксидирования (МДО) легких металлов (Al, Mg и Ti) и сплавов на их основе, называемый также плазменно-электролитическим или микроплазменным оксидированием, например, в [1 – 16], искровым анодированием или анодным искровым оксидированием [17 – 20], в настоящее время широко используется как технологический процесс формирования оксидно-керамических покрытий с заданными функциональными свойствами на их поверхности [2, 3, 7, 14, 18, 21 – 56].

Толщина покрытий, получаемых этим методом, варьируется от десятков до сотен мкм, а покрытия имеют высокие антикоррозионные, трибологические свойства и высокую адгезию к металлической основе [2, 3, 7, 14, 18, 21 – 56].

Процесс МДО включает образование большого числа короткоживущих микроарядов, «перемещающихся» по всей поверхности рабочего электрода.

В последнее время большое внимание уделяется «мягкому» искрению [8, 27, 45] при МДО алюминия и сплавов на его основе, которое реализуется при переменноточковых или биполярных условиях проведения этого процесса с более высоким значением катодного тока по отношению к анодному [27, 28, 35 – 38, 57, 58]. Проведение «мягкого» искрения способствует формированию относительно плотных и равномерных покрытий толщиной приблизительно до 340 мкм [59]. «Мягкое» искрение характеризуется уменьшением значения анодного и катодного напряжений и значительным уменьшением акустической эмиссии, сопровождающей этот процесс [8, 27, 45, 60].

Обычно на поверхности сплавов формируются трехслойные покрытия, состоящие из: внешнего слоя с высокопористой морфологией, относительно

толстого и плотного среднего слоя и внутреннего тонкого (до 6 мкм) слоя [8, 27, 45].

Авторы [8, 27, 59, 61] считают, что необходимым условием возникновения плазменных микрозарядов на поверхности рабочего электрода является наличие газовой или парогазовой фазы между электролитом и металлической основой. При этом, плотность тока, необходимая для реализации плазменных микрозарядов на поверхности рабочего электрода, может уменьшаться с предварительным образованием, например, вследствие анодирования, пористых покрытий на металлической поверхности более чем в 50 раз. В частности, при проведении процессов закалки, азотирования и нитрозакалки поверхностных слоев стальных изделий методом электрохимико-термической обработки [62, 63], когда на их поверхности не образуются диэлектрические или полупроводниковые покрытия, закрывающие большую часть их поверхности, для реализации зарядов требуется задавать плотность тока более  $100 \text{ А/дм}^2$  [62, 63]. Вместе с тем, при проведении МДО легких конструкционных сплавов вследствие наличия первоначальных стадий анодирования и электролиза, возможно, и электрофореза [8, 27, 64 – 67], плотность задаваемого тока на порядок или несколько порядков меньше. Например, МДО магниевых сплавов в щелочно-фторидных электролитах осуществляют [68] при плотности задаваемого переменного тока  $4 \text{ А/дм}^2$ , а МДО алюминиевых сплавов в щелочно-силикатных электролитах проводят [8, 10, 11, 27, 28, 36, 39, 46, 50, 59] при  $4 – 20 \text{ А/дм}^2$ .

Однако, большой ряд ученых, занимающихся изучением процесса МДО, считают [8, 13, 36, 37, 57, 60, 67], что реализация анодных плазменных зарядов при МДО легких конструкционных сплавов происходит вследствие пробоя барьерного слоя, расположенного на поверхности металлической основы.

Если существует диэлектрический барьерный слой, то непонятно: а) чем вызван при протекании процесса МДО самопроизвольный переход

задаваемого промышленного переменного напряжения в асимметричное (анодное напряжение намного больше катодного ( $U_A/U_K > 1$ ); б) почему не реализуется пробой в катодный полупериод протекания переменного тока, а только в анодный.

Последнее можно объяснить, если учитывать, что катодные микропробойи реализуются при значительно меньших напряжениях, чем анодные, но в них при проведении МДО образцов из алюминия, площадь которых большая, согласно данным [8], не менее  $1 \text{ см}^2$ , в щелочных водных растворах выделяется энергия, недостаточная для ее фиксации при помощи различных приборов, в частности фото-ЭДС. Кроме того, необходимо учитывать, что их зарождение начинается от металлической основы (в глубине покрытия), а не от границы раздела парогазовая фаза – электролит.

В [8] при проведении МДО алюминиевой проволоки (99,99 %, Nilaco Corporation) в щелочно-силикатном электролите катодные микропробойи реализовали, уменьшив площадь рабочего электрода до  $0,0314 \text{ мм}^2$  и увеличив длительность катодного импульса до 1 с. Авторы [8] делают вывод, что при проведении процесса МДО с частотой 50 и более Гц, реализовать катодные микропробойи невозможно вследствие малой длительности катодного «полупериода».

Вместе с тем, в [69, 70], проводя процесс МДО сплава МЛ5 в водном растворе, содержащем 20 г/л фторида аммония, были реализованы интенсивные катодные микропробойи при пропускании между электродами переменного тока частотой 50 Гц. Однако, не были выявлены: а) условия их зажигания на поверхности легких конструкционных сплавов; б) способы управления энергией, выделяемой в них; в) их влияние на кинетику образования покрытий и их свойства.

В связи с вышеизложенным и была определена основная цель данной работы.

## **Цели и задачи работы**

Целью данной работы являлось разработать физико-химические модели механизмов реализации катодных микрозарядов и установить условия управления энергией, выделяемой в них, при проведении МДО легких конструкционных сплавов в анодно-катодном режиме.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- установить влияние рН электролита на интенсивность горения катодных микрозарядов при МДО сплавов на основе магния, алюминия и  $\gamma$ -TiAl;
- определить условия одновременной реализации анодных и катодных микрозарядов на поверхности рабочего электрода при МДО легких конструкционных сплавов;
- разработать модельные представления о механизмах реализации катодных микрозарядов и экспериментально их подтвердить при проведении МДО сплавов на основе алюминия, магния и  $\gamma$ -TiAl в различных электролитах;
- выявить влияние интенсивности горения микрозарядов на строение, скорость роста покрытий, их антикоррозионную способность и адгезию к металлической основе;
- разработать модельные представления о механизме образования покрытий на алюминиевом и магниевом сплавах, имеющих высокую антикоррозионную способность и адгезию к металлической основе.

## **Научная новизна работы**

Разработаны модельные представления о механизмах зажигания катодных микрозарядов и способы управления энергией, выделяемой в них, при МДО алюминия, магния и сплавов на их основе и на основе  $\gamma$ -TiAl. Зажигание катодных микрозарядов на поверхности рабочего электрода происходит вследствие перезарядки границ раздела паровая фаза,

сформированная при анодной поляризации рабочего электрода в сквозных порах покрытия, – электролит при переходе от анодной к катодной поляризации рабочего электрода. При этом, обязательно выполнение хотя бы одного следующего условия:

1) получение покрытия с малым количеством сквозных пор, в которых реализуются эффективные микроразряды; т. е. создание условия для выделения достаточной мощности в микроразрядах;

2) уменьшение рН электролита ( $\text{pH} < 7$ ), что позволяет создать эффективный локальный анод, в основном, состоящий из катионов водорода, на границе раздела паровая фаза-электролит. Протоны при относительно небольшой напряженности электрического поля могут приобретать вследствие их малой массы и радиуса, в отличие от других катионов, высокую кинетическую энергию и осуществлять интенсивную бомбардировку молекул паровой фазы и металлической основы дна сквозных пор покрытия. Инжектированные с молекул и металлической основы электроны при такой бомбардировке являются родоначальниками электронной лавины;

3) хемосорбция фтора на поверхности ряда металлов и сплавов. Фтор (фтор-ион) является самым эффективным элементом, в существенной степени изменяющим при его хемосорбции на металлических материалах электронное состояние их поверхностных слоев. При этом, значительно увеличивается вероятность инжектирования электронов в паровую фазу вследствие локализации отрицательного заряда (электронов) в поверхностных металлических слоях.

Кроме того, установлено, что основными причинами образования покрытий на алюминиевом и магниевом сплавах, имеющих высокую антикоррозионную способность и адгезию к металлической основе при проведении процессов МДО в анодно-катодном режимах являются:

1) катодные пробои вблизи металлической основы дна сквозных пор, что приводит к образованию атомов, а затем гидроксидов металлов в щелочных электролитах, заполняющих эти поры.;

2) насыщение электролита, находящегося в сквозных порах покрытия, анионом гидроксида алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) вследствие возрастания в нем pH при поляризации рабочего электрода в конце катодного «полупериода» и высокой температуры электродов.

При анодной поляризации рабочего электрода, когда электролит в сквозных порах насыщен анионом гидроксида алюминия или гидроксида магния, а мощность, выделяемая в микроразрядах недостаточна для выноса большей части расплава из пор на поверхность покрытия, увеличивается количество расплава оксида алюминия или оксида магния, заполняющего эти поры, в том числе и продольные поры, расположенные вблизи и на границе раздела сплав – покрытие.

### **Практическая значимость работы**

Установлено, что только при наличии катодных разрядов с небольшой энергией, выделяемой в них, можно получать на алюминиевом и магниевом сплавах покрытия с высокими антикоррозионной способностью и адгезией к металлической основе.

Показано, что при проведении процесса МДО в щелочно-силикатных электролитах:

1) алюминиевого сплава при появлении видимых невооруженным глазом катодных микроразрядов процесс через десятки секунд или нескольких минут перейдет на дуговую стадию, при которой покрытие теряет высокую антикоррозионную способность и декоративный вид; т.е. катодные разряды являются своеобразным датчиком, указывающим на необходимость прекращения процесса МДО;

2) для получения равномерных по толщине и составу покрытий на всей поверхности образцов или изделий из сплавов на основе  $\gamma\text{-TiAl}$

концентрации щелочи и технического жидкого стекла в водных растворах должны быть такими, чтобы на поверхности рабочего электрода не загорались интенсивные катодные микроразряды.

При необходимости получения высокопористых покрытий на поверхности изделий из легких конструкционных сплавов, что, например, необходимо при создании покрытий на имплантатах, которые используются в хирургии, процесс МДО следует проводить с реализацией интенсивных катодных микроразрядов на поверхности рабочего электрода.

Выявлено, что оценка скорости образования покрытий не должна проводиться по величине скорости роста их толщины вследствие различной объемной пористости покрытий. Оценку скорости образования покрытий необходимо проводить по изменению удельной массы образцов в единицу времени.

Результаты данной работы были использованы при выполнении государственных контрактов: 1) № 16.740.11.0085 «Разработка авиационных материалов нового поколения на основе алюминиевых сплавов и оксидно-керамических покрытий» (2010 – 2012 гг.); 2) № 14.A18.21.0412 «Материалы рабочих элементов высокоэффективных авиационных двигателей нового поколения на основе защищенных наноструктурированными спецпокрытиями легированных алюминидов титана» (2012 – 2013 гг.); 2) №14. 575. 21. 0071 «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы».

### **Методология и методы исследования**

Для выявления условий зажигания интенсивных катодных микроразрядов на поверхности рабочего электрода МДО легких конструкционных сплавов проводили в электролитах с различным содержанием рН (в щелочных и кислых электролитах). При этом, при МДО сплава МЛ5 в электролиты вводили фторид аммония (от 4 до 20 г/л).

Последнее было необходимо для выявления влияния изменения электронного строения поверхностного слоя этого сплава вследствие хемосорбции на нем фтора на интенсивность горения катодных микрозарядов.

Для установления наличия анодных и катодных микрозарядов на поверхности рабочего электрода при МДО легких конструкционных сплавов, оценки интенсивности их горения при различных условиях проведения этих процессов использовали метод фото-ЭДС. Кроме того, с этой же целью устанавливали наличие осцилляций на мгновенных значениях напряжения в анодный и катодный «полупериоды» протекания тока, строили динамические вольт-амперные характеристики и исследовали зависимости максимальных напряжений от тока при одинаковой площади образцов.

Фазовый и элементный состав оксидных покрытий, полученных на образцах, распределение элементов по их толщине устанавливали при помощи рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов.

Для оценки антикоррозионной способности покрытий и их адгезии к сплавам МЛ5, Д16 проводили коррозионные испытания в камере соляного тумана и испытания на разрыв попарно склеенных образцов на универсальной машине ИР 5057-50. Кроме того, провели расчет объемной пористости покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах, по разработанной оригинальной методике.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Для управления энергией, выделяемой в катодных микрозарядах при МДО легких конструкционных сплавов с пропуском переменного тока между электродами, необходимо изменять рН электролита или вводить фториды при МДО магниевых сплавов, в частности, фторид аммония.

2. Основной причиной, обеспечивающей образование антикоррозионных покрытий на алюминиевом и магниевом сплавах,

имеющих высокую адгезию к металлической основе, после проведения процесса МДО в анодно-катодных режимах является наличие катодных микрозарядов малой мощности. Вследствие их функционирования и увеличения рН в электролитах, находящихся в сквозных порах покрытия, происходит образование гидроксида алюминия или магния в сквозных порах при катодной поляризации рабочего электрода. Впоследствии, при анодной поляризации, когда на поверхности рабочего электрода «работают» плазменные микрозаряды, оксид алюминия или оксид магния заполняет сквозные поры покрытий, в том числе и продольные поры, расположенные вблизи металлической поверхности.

3. Основным условием, соблюдения которого необходимо для получения равномерных по толщине защитных покрытий на образцах из сплава на основе  $\gamma$ -TiAl после проведения процесса МДО в анодно-катодном режиме является отсутствие интенсивных (легко фиксируемых) катодных микрозарядов на поверхности рабочего электрода.

4. Оценку скорости образования покрытия при МДО металлических материалов необходимо проводить по изменению удельной массы образцов в единицу времени, но не по скорости роста толщины покрытия.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов определяется использованием комплекса современного аналитического оборудования и методов исследования, метрологическим обеспечением измерительных приборов, воспроизводимостью результатов и их сопоставимостью с данными других исследований в области МДО легких конструкционных сплавов, в частности, влиянием катодной составляющей переменного тока на строение и свойства формируемых покрытий на алюминиевых сплавах этим методом.

Материалы диссертации были изложены в трудах 12-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «БЫСТРОЗАКАЛЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ». Том 1. – М.:

МАТИ, 26-27 ноября 2013 г. с. 335-341 и 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>).

### **Публикации**

По результатам работы опубликовано 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, 2 тезиса докладов на Всероссийских конференциях.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, 3 частей, 7 глав, выводов, списка использованных источников из 160 наименований. Диссертация изложена на 137 страницах, содержит 7 таблиц и 42 рисунка.

### **Личный вклад автора**

Выполнил анализ литературных данных по теме исследования, установил условия, позволяющие одновременно реализовать интенсивные (видимые невооруженным глазом) анодные и катодные микроразряды при МДО сплавов Д16, МЛ5 и на основе  $\gamma$ -TiAl. Провел основную часть экспериментов. Участвовал в написании научных статей и тезисов, и после обсуждения с научным руководителем полученных результатов сделал научные и практические выводы.

## ЧАСТЬ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### Глава 1. О механизмах возникновения анодных плазменных микрозарядов

#### 1.1. Гипотетические механизмы, в основе которых лежит пробой анодной пленки или ее слоя

Согласно представлениям [71 – 76] о причине возникновения анодных микродуговых разрядов, свободные электроны в диэлектрике и инжектированные с анионов в него обладают достаточной энергией при высокой напряженности поля для образования при столкновении с атомами пары электрон – дырка. Происходит зарождение на границе электролит – оксид (локальный катод) электронных лавин с последующим их развитием до металла. Поскольку подвижность дырок в диэлектрике очень мала, они создают положительный заряд, который способствует увеличению напряженности поля у локального катода и, следовательно, росту тока инжекции [20].

Лавинный пробой возможен только в случае, когда толщина пленки достигает критического значения, зависящего от свойств металла и оксида [20, 41].

Модель пробоя по механизму ударной ионизации следующая. Ионная компонента общего тока участие в пробое не принимает. Ее роль сводится к увеличению толщины пленки, что при гальваностатическом режиме анодирования ведет к возрастанию напряжения вплоть до напряжения пробоя.

Марков Г.А. с сотрудниками указали [77] границы толщин покрытия и значений напряжения, при которых реализуются стадии искрения и микродуг при анодировании алюминия. При толщине пленки 0,5 – 1 мкм возникают искровые разряды. Напряжение, при котором начинается искрение, зависит

от состава покрываемого материала и электролита и находится в интервале от 40 до 80 В. При малой толщине модифицированного слоя из-за большого теплоотвода наблюдаются только искровые разряды, которые при росте толщины пленки (при анодировании алюминия  $\sim 2$  мкм) переходят в микродуговые разряды, а при больших толщинах трансформируются в дуговые разряды.

Через границу раздела электролит – оксид наряду с анионами, принимающими участие в образовании пленки, проходят электроны, которые попадают в зону проводимости оксида. Под действием поля электроны, если их энергия становится равной  $W_m$ , ускоряются, приобретают способность вызывать ударную ионизацию, в результате чего образуются лавины. Величину  $W_m$  можно рассматривать как избыток энергии электрона по сравнению со средней энергией, обеспечивающей возможность акта ионизации, а также как среднюю разность энергий электронов непосредственно перед ионизацией и сразу же после нее. Вместе с тем, электрическая прочность оксидов является очень большой – 200-300 В/мкм [78, 79]. Следовательно, при амплитудных анодных напряжениях 300-750 В, при которых, как правило, проводят процесс МДО, электрический пробой оксидных пленок должен закончиться при их толщинах меньших, чем 3 мкм. Однако, при МДО алюминиевых, титановых и магниевых сплавов формируются покрытия, толщина которых в десятки раз превышает указанное выше предельное значение.

В связи с этим, были предложены и следующие механизмы реализации пробоя оксидных покрытий:

- микропробой «слабых» мест только сплошного защитного слоя микродугового покрытия [36, 77];
- модель ион-индуцированного пробоя [26];
- электронный пробой при наличии в оксидном покрытии примесных центров [20, 80];

- термический эффект с последующим электрическим пробоем [81 – 83];
- пробой поверхностной части оксидной пленки – области пространственного заряда [26];
- пробой p-n перехода, формирующегося внутри оксидной пленки [10, 11, 84, 85].

C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne [86] признают механизм, в котором импульсное формирование разрядов связывают с повторяющимися диэлектрическими пробоями тонкого (приблизительно 1 мкм) оксидного слоя покрытия, контактирующего с металлической основой. Одновременно, они признают, что керамическое микродуговое покрытие имеет разветвленную сеть сквозных пор небольшого поперечного сечения, заполненных электролитом. При этом, почему-то, указывают на более низкое напряжение в сквозных порах покрытия, чем падение напряжения в его оксидном слое.

Авторы работы [41] утверждают, что наиболее распространенная теория электронного пробоя анодной пленки в электролитах не объясняет ни одного из установленных экспериментальных фактов, кроме самого существования  $U_{пр}$ .

## 1.2. О пробоях парогазовой фазы, образующейся в сквозных порах покрытия

Первые тщательные исследования процесса искрения на аноде провели немецкие ученые А. Гюнтершультце и Г. Бетц [64 – 66]. При анодировании алюминия при высоких напряжениях эти ученые наблюдали [64 – 66] большое газовыделение на аноде, не подчиняющееся закону Фарадея (более 100%), что, как установили авторы более поздних работ [27, 87], связано с термическим разложением («термолизом») воды в разряде.

Эффект визуально наблюдаемого искрения был описан следующим образом. При определенном напряжении происходит резкий прогрев тонкого

порового канала в оксидном слое, и ток там прерывается из-за образования парогазового пузырька, благодаря испарению и электролизу электролита. При дальнейшем росте напряжения происходит электрический пробой пузырька с зажиганием газового разряда, сопровождающийся резким тепловым увеличением его объема и, следовательно, межэлектродного расстояния в разрядном канале. В какой-то момент напряжение для его поддержания становится недостаточным, и разряд гаснет, в результате пузырек резко охлаждается и сжимается, что сопровождается характерным для анодирования в искровом разряде потрескиванием. Они [64 – 66] указывали, что при напряжении выше 340 В происходит как бы «вытеснение» искр в образующиеся газовые пузыри и внедрение разряда в раствор. Приняв 340 В за минимальное напряжение, при котором возможно зажигание самостоятельного разряда в кислородсодержащем газе, они и пришли к выводу, что микроразрядные процессы связаны с пробоем пузырьков в порах растущего оксидно-керамического покрытия. Эти разряды были названы «электролитными искрами», поскольку их спектр определяется составом электролита. Если же электрод является катодом, то искровой разряд переходит в дуговой.

Авторы [52, 59, 70, 88 – 90], учитывая: а) большое выделение джоулева тепла, кислорода и водорода при анодной и катодной поляризации рабочего электрода соответственно в сквозных порах микродугового покрытия, б) малую электрическую прочность парогазовых фаз по сравнению с таковыми для оксидов, в) несоизмеримо меньшую скорость роста анодного напряжения по сравнению со скоростью роста толщины покрытия, г) значительное уменьшение количества видимых горящих микроразрядов на поверхности рабочего электрода с одновременным увеличением энергии, выделяющейся в них, с ростом толщины покрытия, так же считают, что корректным механизмом образования на всех стадиях процесса МДО плазменных микродуг является пробой парогазовой фазы.

Механизм зажигания микродуг при МДО легких конструкционных сплавов идентичен механизму их реализации при проведении электрохимико-термической обработки металлических материалов [62, 63], когда на их поверхности не образуются диэлектрические или полупроводниковые покрытия, закрывающие большую часть их поверхности, а образуется парогазовая рубашка. Отличие в реализации этих процессов: плотность тока, необходимая для реализации плазменных микрозарядов на поверхности рабочего электрода, может уменьшаться с предварительным образованием, например, анодированием, пористых покрытий на металлической поверхности более, чем в 50 раз. В частности, при проведении процессов закалки, азотирования и нитрозакалки поверхностных слоев стальных изделий электрохимико-термическим методом, для реализации зарядов требуется задавать плотность тока более  $100 \text{ А/дм}^2$  [62, 63]. Вместе с тем, при проведении МДО легких конструкционных сплавов вследствие наличия первоначальных стадий анодирования и электролиза, возможно, и электрофореза, [8, 27, 64 – 67] плотность задаваемого тока на порядок или несколько порядков меньше.

Считается, что катодные заряды не реализуются при протекании процесса МДО в электролитах с различным значением pH. Как правило, при проведении процесса МДО с пропусканием переменного тока между электродами катодной составляющей этого тока, в отличие от его анодной составляющей отводится вспомогательная роль.

## Глава 2. Роль катодной составляющей переменного тока на кинетику протекания процесса МДО

### 2.1. Гипотетические механизмы влияния катодной составляющей тока на кинетику протекания процесса МДО

О механизме влияния катодной составляющей переменного тока на процесс МДО различных сплавов были высказаны противоречивые гипотезы:

1) прогрев внутренней части формируемого слоя покрытия за счет катодной составляющей тока способствует образованию высокотемпературных фаз оксида алюминия и изменяет его объемную пористость [36, 42, 48, 77, 91, 92];

2) по-видимому [93], катодная составляющая тока не вносит вклада в создание покрытия и мало влияет на его структуру, так как в эквивалентном анодно-катодном (АК) режиме для нанесения покрытий такой же толщины, как в анодном (А) режиме требуется почти вдвое больше времени;

3) в катодный полупериод образуются дефекты, облегчающие протекание процесса при анодной поляризации [94];

4) следующая за катодной, анодная часть цикла начинается при повышенной проводимости оксида и сохранившемся в разрядном канале избытке водорода, который способствует повышению температуры плазмы, облегчает переход гидрокомплексов до гидроксидов и далее до оксидов; то есть фаза катодной поляризации не только облегчает последующую фазу анодного оксидирования, но и вносит свой вклад в процессы роста оксидного слоя и оплавления покрытия [10];

5) выделение водорода в катодный полупериод протекания тока приводит к перемешиванию электролита, находящегося в сквозных порах микродугового покрытия и рабочей охлаждаемой ванне; то есть является

специфической «катодной мешалкой», обеспечивающей охлаждение системы «прилегающие слои электролита и сплава к покрытию – микродуговое покрытие» [89];

б) применение переменного тока приводит к ограничению действия разрядов в анодный полупериод [20];

7) при одинаковых условиях форма тока (постоянный, переменный и однополупериодный) не влияет на элементный, фазовый состав, шероховатость и скорость роста микродуговых покрытий, полученных в электролите  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  и  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  [48];

8) при участии катодной составляющей тока в покрытии формируются рентгеноаморфные оксидно-гидроксидные образования из бемитных, байеритных или гидраргилитных звеньев, которые служат «затравкой» для начала  $\gamma \rightarrow \alpha$  фазового перехода [95]. Наличие щелочной среды и химическое растворение подложки при катодной поляризации электрода [96, 97] облегчают их возникновение и возобновление. Термическое разложение оксидно-гидроксидных соединений алюминия сопровождается образованием мелкокристаллического рентгеноаморфного вещества, которое через серию промежуточных фаз ( $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ) превращается в устойчивую кристаллическую фазу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – корунд [98] – при нагреве покрытия анодными микроразрядами;

9) рост микродуговых покрытий не происходит при катодной поляризации рабочего электрода (образца или изделия), а только при анодной его поляризации [49, 59, 88, 89, 95, 98]

10) особенности катодно-анодного режима позволяют сочетать в себе преимущества анодного режима по наращиванию толщины оксидного слоя из материала электрода и осаждению оксидов металла из соли типа  $\text{Me}_n\text{L}_m$  (в катодном режиме),  $\text{Me}_{1m}\text{Me}_2\text{O}_n$  (в анодном режиме). Длительность катодного и анодного импульсов, а также соотношение их амплитуд влияют на скорость осаждения и состав получаемого покрытия [41];

11) в интервале катодной поляризации перестраиваются двойные электрические слои (слои Гельмгольца и Гуи-Чепмена), снижающие ионный транспорт и вероятность проникновения окисляющих реагентов к обрабатываемому электроду. Кроме того, наряду с разупорядочиванием двойного электрического слоя в катодный период происходит также перестройка двойного электрического слоя в материале самого покрытия (области пространственного заряда, создающие существенное сопротивление переходу заряда). В силу этих причин, при последующем положительном смещении потенциала на электроде усиливается ионный перенос и реализуются более мощные плазменные разряды [99].

12) анодные пленки локально нарушаются вследствие выделения водорода под ней в течение катодной поляризации. Гипотетически подобный катодный пробой может давать места для последующего анодного пробоя [100].

Santosh Prasad Sah, Etsushi Tsuji, Yoshitaka Aoki, Hiroki Nabazaki [8] пытались установить механизм влияния катодной составляющей переменного тока на процесс МДО алюминия, проведя специальные эксперименты.

Они [8] для выявления этого механизма исследовали катодный пробой анодных оксидных пленок путем применения одиночных импульсов на предварительно анодированных алюминиевых микроэлектродах и изучали его влияние на последующий анодный пробой при проведении процесса МДО. Алюминиевые (99,99 %) микроэлектроды (диаметр 0,2 мм) использовали в данной работе для уменьшения количества разрядов и, следовательно, проведения более легких анализов одиночных микропробоев.

Были сделаны [8] следующие выводы.

1) Катодный пробой анодированных алюминиевых образцов при применении импульса -50 В в течение 10 мс или менее (практическое значение времени катодного импульса при МДО) не возможен.

2) Катодный пробой анодной пленки на алюминии в щелочно-силикатном электролите при применении импульса  $-50\text{ В}$  в течение  $1\text{ с}$ . Происходит предпочтительнее в местах предшествующего анодного пробоя, так как в местах анодного разряда, возможно, образуется менее защитный оксидный слой.

3) В местах катодного пробоя образуется нанопористый слой, состоящий, возможно, из гидратированного оксида алюминия.

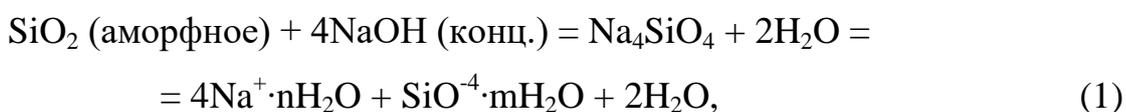
4) Второй анодный пробой значительно подавляется предшествующим катодным. Нанопористый слой в местах катодных пробоев меняется на плотный беспористый оксидный слой, который является более стойким к анодному пробую, чем другие области, где разряды не происходили. Таким образом, катодный пробой может придавать случайный характер местам последующих анодных пробоев и позволяет избежать повторения пробоев в одних и тех же местах и формирования больших разрядовых каналов.

К сожалению, эксперименты авторов [8] были проведены в заданных импульсных напряжениях, когда существует большая вероятность перехода процесса МДО в дуговой режим. При этом режиме проведения процесса МДО образуются интенсивные, реализующие на одном месте дуги при анодной поляризации рабочего электрода.

Образующийся тонкий беспористый нанослой на дне канала пробоя при окончании анодной поляризации рабочего электрода, очевидно, имеет высокую проводимость и его, как и пассивную пленку, толщиной до  $20\text{ мкм}$ , всегда имеющуюся на алюминии и сплавах на его основе, не следует учитывать при рассмотрении механизма протекания процесса МДО. Поры, достигающие этот нанослой, следует рассматривать, как сквозные поры.

Кроме того, в порах тонких покрытий рН электролита практически такое же, как в объеме рабочей ванны ( $\text{pH} < 12$ ), что, вероятно, и приводит при катодной поляризации ( $-50\text{ В}$ ) рабочего электрода к образованию пористого осадка из гидроксида алюминия в канале пробоя; то есть

происходит переход «эффективной» поры в «неэффективную». При МДО образцов или изделий из алюминия или сплавов на его основе (электродов, а не микроэлектродов) в щелочных электролитах в анодно-катодном режиме, когда на их поверхности формируются покрытия более 40 мкм, в их сквозных порах происходит увеличение щелочности электролита (рН) и нагрев покрытий и слоев электролита, металлической основы, прилегающих к ним, что приводит к переводу «неэффективных» поры в «эффективные» [28, 46, 47, 52, 59, 88, 90, 101 – 103] вследствие интенсивного протекания реакций:



Следует также отметить, что при проведении процесса МДО в анодном режиме до достижения покрытием предельной толщины микроразряды «перемещаются» по поверхности рабочего электрода.

При попытке установления механизма влияния катодной составляющей переменного тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов авторы [27, 28, 35, 45, 46, 52, 59, 90, 92, 93, 95, 98] исследовали влияние формы тока (а именно, различное отношение  $i_k/i_a$ ), пропускаемого между электродами, икомбинированных электрических режимов на скорость роста микродуговых покрытий, их предельную толщину, свойства и фазовый состав.

2.2. Влияние асимметричности ( $I_k/I_a > 1$ ) тока и комбинированных электрических режимов на кинетику роста твердых покрытий и их предельную толщину при проведении процесса МДО алюминиевого сплава

Анодно-катодный режим (например, реализуемый при помощи заданных форм тока, приведенных на рисунке 1) открывает возможности

многообразно влиять на ход процесса МДО, причем, не только управляя величинами составляющих действующего тока, но и формой токовых импульсов, их группировкой в пакеты и картиной чередования пакетов (комбинированные электрические режимы) [92, 95, 98].

Накопленная информация, по мнению Ракоч А.Г. с сотрудниками [28, 46, 52, 59, 90], позволяет указать основные различия не только между свойствами покрытий, полученных при положительной и переменных поляризациях исследуемого образца, но и в механизме протекания процесса МДО при этих электрических режимах

При проведении процесса МДО в анодно-катодных режимах в специальных электролитах предельная толщина полученного на алюминиевых сплавах только износостойкого слоя покрытий может превышать 150 мкм. Только для «анодно-катодных» покрытий характерны высокие антикоррозионные и механические (плотность, микротвёрдость, износостойкость, адгезия к металлической основе и др.) характеристики его внутреннего (рабочего [27]) композиционного слоя [27, 28].

В отличие от анодно-катодных (например, рисунок 1), в анодных режимах при таких же внешних условиях проведения процесса МДО (покрытие формируется в основном за счет окисления материала подложки [28, 59, 70, 88]) не удается достигнуть предельных толщин покрытия, больших 100 мкм на алюминиевых сплавах.

При пропускании асимметричного тока между электродами происходит аналогичное, как и при пропускании переменного тока ( $I_A = I_K$ ) между ними, чередование стадий: свечение, искрение, стадии микродуговых и дуговых разрядов.

В силикатно-щелочных электролитах покрытие формируется, с одной стороны, посредством окисления материала подложки, углубляясь в нее, с другой стороны, путем вовлечения силикат-ионов, способных образовывать нерастворимый оксид ( $SiO_2$ ), который осаждается сверху на подложку и значительно увеличивает ее линейные размеры [47, 77, 91, 94, 104, 105].

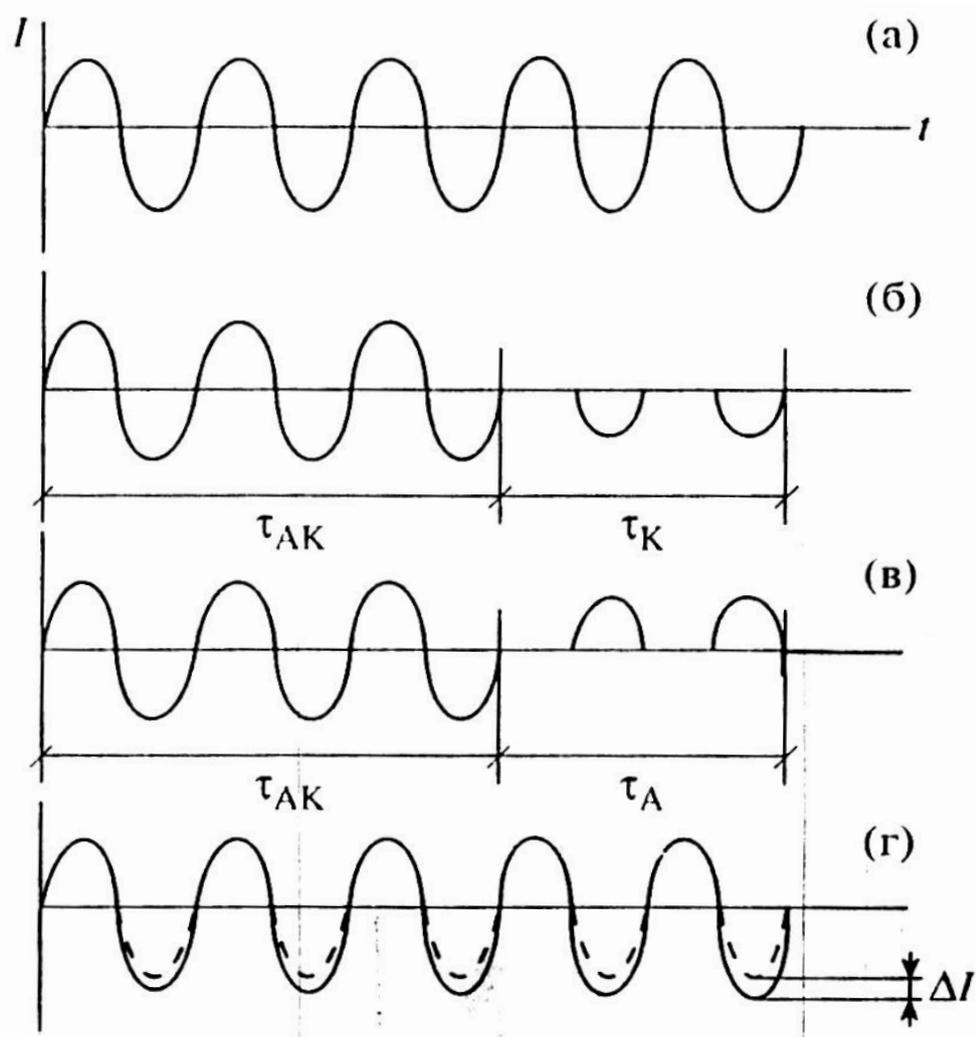


Рисунок 1 – Форма тока в режимах: а) анодно-катодном (АК); б) анодно-катодном с дополнительной катодной составляющей тока (АК-К); в) анодно-катодном с дополнительной анодной составляющей тока (АК-А); г) анодно-катодном с асимметрией тока (АК-АТ)

В [27, 45, 93] приведены данные по влиянию отношения плотности катодного ( $i_k$ ) к анодному ( $i_a$ ) току в интервале от 0 до 2 на кинетику роста микродуговых покрытий, их предельную толщину и свойства при проведении процесса МДО в силикатно-щелочном электролите. Рекомендовано проводить процесс МДО в интервале  $i_k/i_a = 0,4 - 1,3$ . При этом, отмечают [27, 45], что максимальную микротвердость и минимальную сквозную пористость имеют покрытия, сформированные в интервале  $i_k/i_a = 0,9 - 1,1$ . В зависимости от типа источника тока при различных значениях  $i_k/i_a$ , но больших 1, на определенном этапе протекания процесса МДО визуально наблюдали [27, 45] так называемое «угасание» микродуговых разрядов, которое сопровождалось ростом тока, падением анодного и ростом катодного напряжения.

Процесс МДО при «угасании» микродуговых разрядов продолжается внутри покрытия и сопровождается равномерным свечением его поверхности, подобным люминесцентному. Попытки объяснить это явление приводят авторов [27, 45] к необходимости считать, что на всех стадиях протекания процесса МДО в водных растворах с pH более 11 формируется барьерный слой на поверхности алюминиевых сплавов и, кроме того, утверждать, что на поверхности рабочего электрода функционируют контрагированные тлеющие разряды с реализацией в них эффекта полого катода.

В [35] было установлено, что при различных отношениях количества электричества, пропускаемого между электродами в анодный ( $q_a$ ) и катодный ( $q_k$ ) «полупериоды», скорость роста толстых (более 40 мкм) покрытий увеличивается при переходе отношения  $q_a/q_k$  от 1,57 к 0,89, несмотря на то, что происходит переход роста покрытий от практически линейного к параболическому кинетическому закону их роста. Кроме того, при таком изменении отношения  $q_a/q_k$  значительно уменьшаются количество, геометрические размеры и интенсивность горения микродуговых разрядов, что приводит к уменьшению шероховатости покрытия и более ровной

границе раздела металлическая основа – оксидная пленка. Вместе с тем, авторы [35] отмечают, что установление механизма влияния катодной составляющей переменного тока на кинетику роста микродуговых покрытий и их морфологию требует специальных исследований.

Таким образом, исследователи [19, 27, 35, 45] отмечают, что с увеличением асимметрии тока, пропускаемого между электродами, или при промежуточной катодной обработке образца из алюминиевого сплава при проведении процесса МДО в АК режиме ( $i_k/i_a > 1$ ) происходит «неожиданный» спад анодного напряжения, уменьшение геометрических размеров и интенсивности горения микродуговых разрядов.

Ракоч А.Г. с сотрудниками [26, 46, 47, 101, 103, 106] считают, что основное влияние катодной поляризации рабочего электрода на кинетику образования толстых (как правило, более 25 мкм) пленок и их свойства заключается в увеличении эффективных микродуговых разрядов на поверхности электрода. При проведении процесса МДО в АК режиме с пропусканием асимметричного тока между электродами происходит, очевидно, более быстрая трансформация «неэффективных» сквозных пор в «эффективные» за счет интенсивного растворения твердофазных продуктов (в частности, оксидов алюминия, кремния) с увеличением рН в сквозных порах (рисунок 2), например, по реакциям (1, 2). Не исключена вероятность их разрыхления и выноса выделяющимся водородом в электролит, находящийся в электролизной ванне, в катодный полупериод протекания тока.

Возрастание предельной толщины микродугового покрытия с увеличением отношения  $i_k/i_a$ , несомненно, связано с тем, что с увеличением количества эффективных пор уменьшается энергия, выделяемая в каждом эффективном микродуговом разряде, а увеличение скорости роста покрытия – со значительным ростом их количества, а следовательно, с меньшей утечкой тока через «неэффективные» поры.

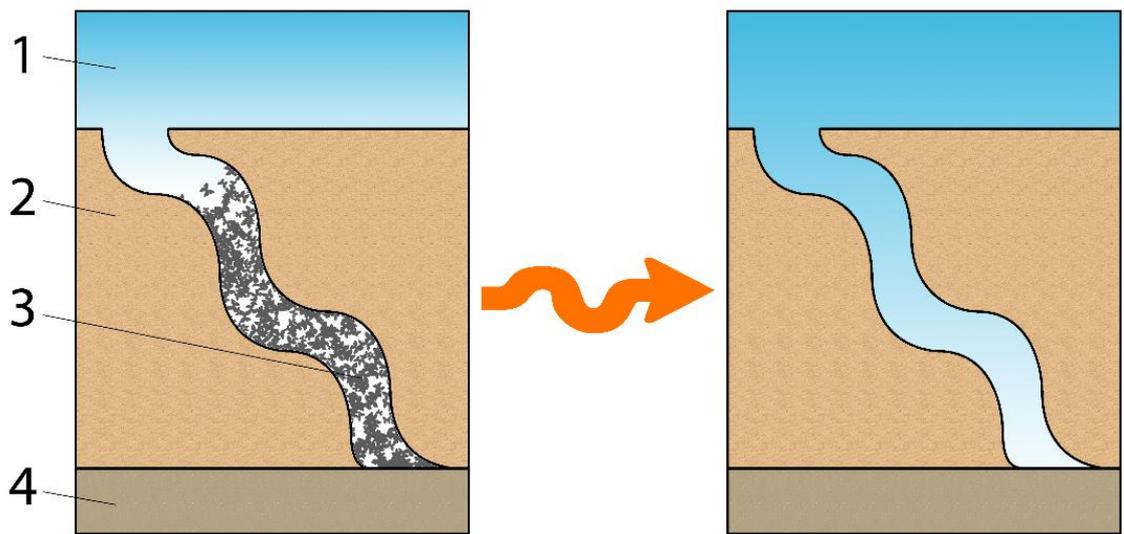


Рисунок 2 – Схема перехода «неэффективной» сквозной поры в «эффективную»

Энергия, выделяемая в «неэффективных» порах покрытия, недостаточна для образования покрытия.

Это объясняет экспериментальные данные, что при смене АК ( $i_k/i_a = 1$ ) электрического режима на АК, но с пропуском меди электродами асимметричного тока ( $i_k/i_a > 1$ ), или на АК-К режим снижается анодное напряжение (рисунок 3), уменьшаются размеры микропор, интенсивность их свечения и уровень характерного шума, но увеличиваются количество эффективных микропор, скорость образования покрытий, их предельные толщины (рисунок 4).

Казалось бы, вследствие отсутствия перехода процесса МДО при заданных отношениях  $i_k/i_a > 1,1$  на дуговую стадию можно практически бесконечно увеличивать толщину микродугового покрытия. Однако, при достижении толщины микродугового покрытия 310 – 340 мкм происходит существенное уменьшение амплитудного анодного напряжения (рисунок 3) и, как следствие, существенно падает энергия, выделяющаяся в эффективных микродуговых разрядах. При этом, на поверхности рабочего электрода происходит самогашение эффективных плазменных микропор и покрытие перестает расти (скорость роста микродугового покрытия стремится к нулю), то есть предельная толщина микродугового покрытия в данном случае (рисунок 4) связана не с переходом на дуговую стадию, а с отсутствием эффективных микродуговых разрядов.

Следовательно, при увеличении отношения  $i_k/i_a$  от 1,0 до 1,2 возрастает не только скорость роста толстых (более 50 мкм) микродуговых покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16, но и его предельная толщина. При  $i_k/i_a > 1,2$  происходит интенсивное травление металлической основы и отслаивание покрытия.

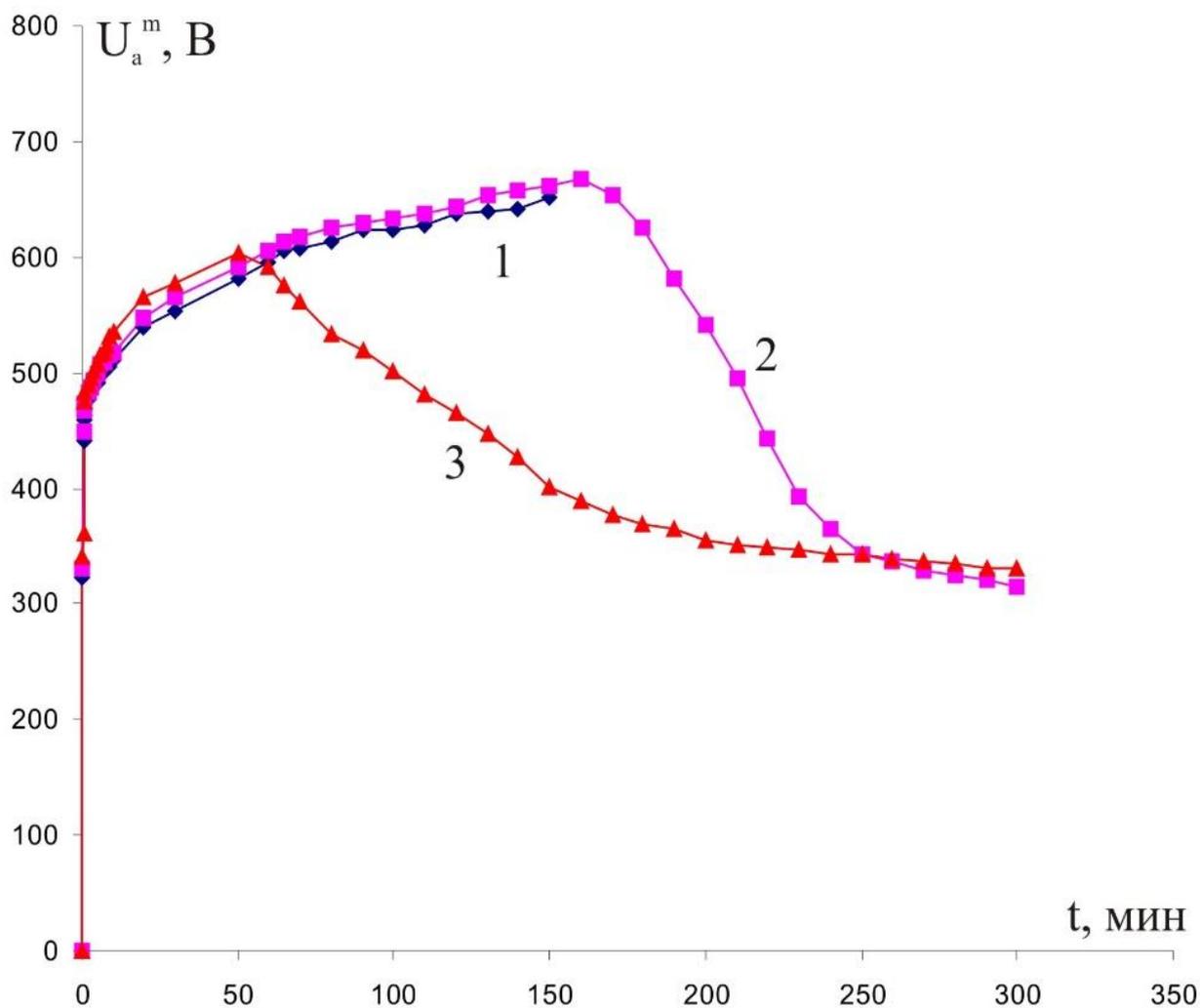


Рисунок 3 – Влияние асимметричности переменного тока ( $i_k/i_a > 1$ ) на формовочную кривую роста микродуговых покрытий на алюминиевом сплаве Д16 в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH; 7 г/л ТЖС, при плотности анодного тока 10 А/дм<sup>2</sup>:  $i_k/i_a = 1$  (1);  $i_k/i_a = 1,1$  (2);  $i_k/i_a = 1,2$  (3)

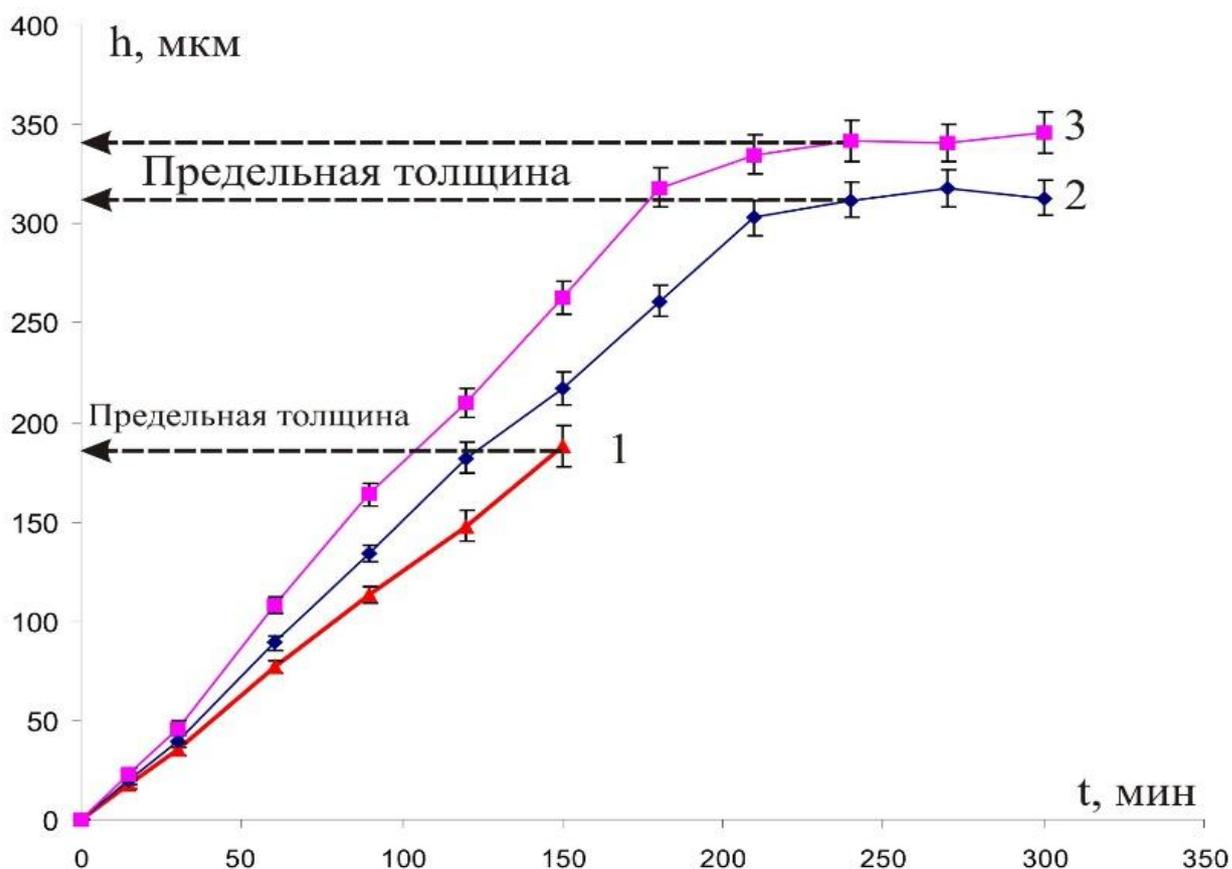


Рисунок 4 – Влияние асимметричности переменного тока ( $i_k/i_a > 1$ ) на кинетику роста микродуговых покрытий на алюминиевом сплаве Д16 в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH; 7 г/л ТЖС, при плотности анодного тока  $10 \text{ А/дм}^2$ :  $i_k/i_a = 1$  (1);  $i_k/i_a = 1,1$  (2);  $i_k/i_a = 1,2$  (3).

Косвенным доказательством увеличения рН в сквозных порах покрытия при катодной поляризации рабочего электрода, его влияния на увеличение количества эффективных сквозных пор и, как следствие, предельной толщины микродугового покрытия являются разработанные [28] на этой основе ускоренные способы стабильного получения с низкими энергозатратами антикоррозионных покрытий на поверхности алюминиевого сплава.

После катодной обработки в последующем АК режиме проведения процесса МДО количество сквозных пор, очевидно, превышает то критическое их количество, при которых этот процесс переходит на дуговую стадию. Предельная толщина микродуговых покрытий, формируемых при проведении процесса МДО в комбинированном электрическом режиме, возрастает с увеличением плотности тока при промежуточной катодной обработке.

Прямым доказательством [47, 59, 90, 107] увеличения количества сквозных пор в покрытиях является большая предельная их толщина при проведении процесса МДО в АК режиме, но с промежуточной обработкой системы «алюминиевый сплав – микродуговое покрытие на основе аморфного диоксида кремния» в водном щелочном растворе с рН → 14 при комнатной температуре (рисунок 5а, кривая 1) После промежуточной обработки в щелочи так же, как и после промежуточной катодной обработки, снижается амплитудное анодное напряжение (рисунок 5б), увеличивается количество микроарядов, но уменьшается интенсивность их горения.

Однако, с увеличением длительности промежуточной обработки сплава с покрытием в щелочи значительное увеличение сквозной пористости приводит к дальнейшему уменьшению анодного напряжения.

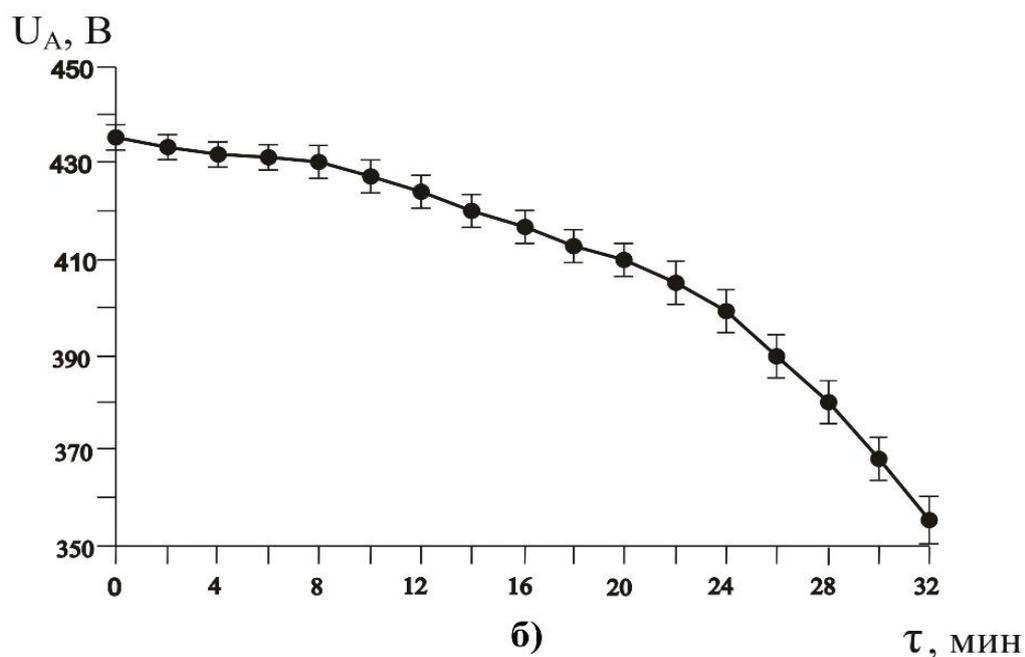
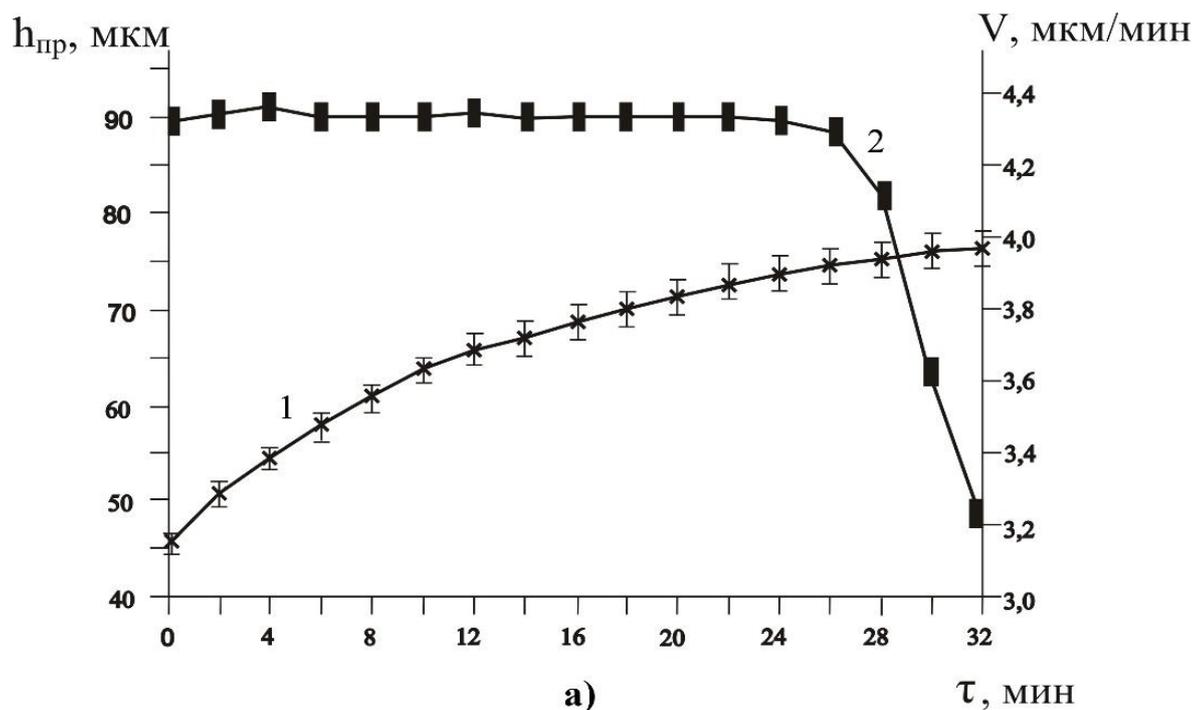


Рисунок 5 – Зависимость предельной толщины покрытия (кривая 1-а), средней скорости его роста (кривая 2-а) и амплитудного анодного напряжения (б) при возобновлении процесса МДО в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, в АК режиме при  $i_k/i_a = 1$  от длительности обработки в щелочном растворе;  $i = 3 \text{ А/дм}^2$

Следует отметить, что избыточное время травления или увеличение температуры щелочного раствора ( $\text{pH} \rightarrow 14$ ) приводит к отслаиванию основной части микродугового покрытия (внешнего и внутреннего слоя). Таким образом, установлено, что предельная толщина микродуговых покрытий, формируемых на поверхности алюминиевых сплавов, зависит от количества «эффективных» сквозных пор в них. Чем меньше их количество, тем больше вероятность перехода процесса МДО в дуговой режим, при котором в покрытии формируются макродефекты. При этом, показана [28, 90, 106] возможность регулирования количества «эффективных» сквозных пор за счёт проведения процесса МДО в комбинированных режимах: АК-К-АК-...-К-АК или АК с промежуточным травлением в щелочном растворе.

Механизм этого регулирования – увеличение «эффективных» сквозных пор вследствие интенсивного травления оксидов (в основном, аморфного диоксида кремния), их разрыхление и вынос из сквозных пор покрытия выделяющимся водородом.

Таким образом, практически все исследователи считают, что при катодной поляризации рабочего электрода при проведении процесса МДО не происходит реализация микроразрядов на его поверхности. Вместе с тем, использование катодных микроразрядов стало давно применяться при электрохимико-термической обработки стальных изделий [62, 63].

Глава 3. Катодные микроразряды и нагрев активного электрода для модифицирования поверхности металлических поверхности изделий методом электрохимико-термической обработки

### 3.1. Первые сведения о катодных микроразрядах

Крюикшанк в 1801 г. первый [108] заметил свет между электродом и электролитом при проведении опытов с цинково-серебряными батареями, дающими напряжение до 220 В. Свечение возникало в момент замыкания тока при погружении в электролит одного из электродов.

В 1841 г. Физо и Фуко написали (см. [109]): «Замечается особенное световое явление при разложении воды на тонких проволочных платиновых электродах. Проволоки нагреваются, накаливаясь. Если они достаточного диаметра, то газы, окружающие их, делаются светящимися, а их выделение сопровождается особенным шумом. Явление особенно заметно на отрицательном полюсе».

Позже целый ряд исследователей получили аналогичный эффект (см. [109]). Однако они ограничивались только его описанием.

Первые объяснения этого явления принадлежат Н. Слугинову [109 – 112], который обнаружил два вида свечения (I-го и II-го рода) при погружении платиновой проволочки в электролит. Свечение I-го рода (впоследствии названное гальванолюминесценцией) легче образуется на гладком аноде. Свечение II-го рода легче образуется на катоде при большой плотности тока (малом погружении электрода в электролит). При свечении II-го рода слышен характерный треск, сопровождаемый отскакиванием от электрода почти по горизонтали шариков газа. При этом электрод окружается предварительно пузырьрем. Свечение I-го рода может переходить в свечение II-го рода и наоборот. В образовании пузыря Н. Слугинов справедливо усмотрел аналогию с пленочным кипением, предполагая, что свечение вызвано электрическим разрядом типа дугового. Р. Колли

обнаружил прерывистый характер свечения, изучая его с помощью вращающегося зеркала [113].

Авторами [114], было показано, что тепловое действие тока приводит к локальному вскипанию раствора в окрестности электрода с малой поверхностью, называемого активным. Поверхность электрода покрывается паром, и электрическая цепь размыкается. Наличие в цепи индуктивности приводит к возникновению ЭДС индукции и пробую парового слоя со световым явлением. А.А. Факторович с сотрудниками установили [114] принципиальные различия между анодными и катодными разрядами, которые реализовались во время существования неустойчивой парогазовой оболочки.

Применение катодного нагрева металлов и сплавов в электролите для их закалки было запатентовано в Англии в 1890 г. [115], а для сварки и закалки – в Германии в 1891 г. [116].

Внедрение промышленного использования катодного электролитного нагрева осуществил лауреат Сталинской премии И.З. Ясногородский [117, 118]. Он установил основные режимы прохождения тока через электролитическую ячейку, когда активным электродом является катод [119].

В дальнейшем эти представления были развиты В.Н. Дураджи [120] и П.Н. Белкиным [62].

3.2. Основные режимы прохождения тока через электролитическую ячейку, когда активным электродом является катод

При постепенном повышении напряжения между электродами (катод – погруженный в электролит образец, полуфабрикат или изделие, анод – металлический корпус рабочей ванны) происходит непрерывное увеличение силы тока. Однако, при превышении определенного значения напряжения, как и следовало ожидать [62, 63, 119, 120], величина тока падает и пульсирует (рисунок б).

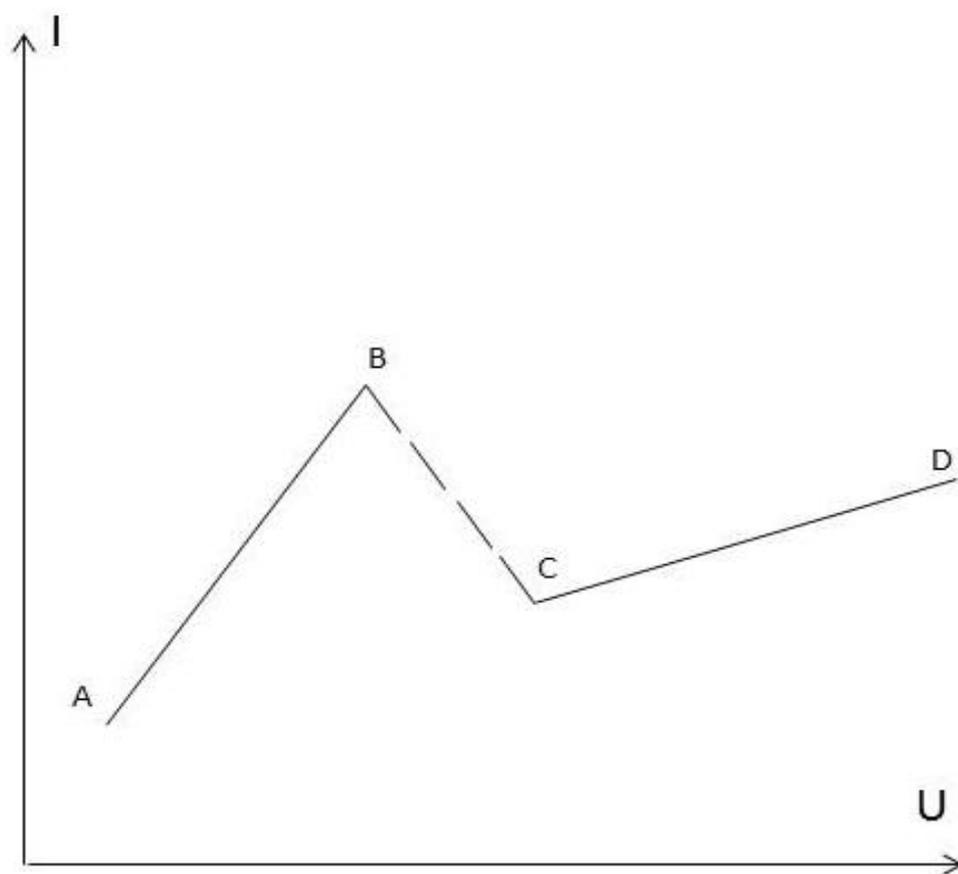


Рисунок 6 – Вольт-амперная характеристика электролитного катодного процесса

При возникновении искровых разрядов слышен треск, жидкость, окружающая катод, начинает периодически отталкиваться от него.

При дальнейшем повышении напряжения частота искровых разрядов у катода увеличивается, пульсации у катода прекращаются, и образуется устойчивая светящаяся оболочка. В этой области напряжений (200 – 250 В) происходит быстрый нагрев катода.

Как считают авторы [62, 63, 119,120], в начальный момент процесса, сразу после включения тока, происходит обильное выделение водорода на поверхности катода. Эти пузырьки создают местное разобшение электролита с поверхностью катода. Благодаря этому, в следующий период времени ток проходит только по отдельным мостикам, что приводит к мгновенному нагреву прилегающего к катоду слоя жидкости и образованию вокруг него паровой оболочки. Сила тока уменьшается. Упругостью выделяющегося газа и паров жидкость отесняется от катода. При условиях, недостаточных для поддержания такого состояния, образующаяся паровая рубашка конденсируется, и электролит вновь контактирует с катодом – сила тока возрастает. Данный процесс циклично повторяется, что и приводит к ритмичной пульсации тока в гальванической цепи.

Очевидно, что повышение напряжения, плотности тока, температуры электролита, способствующие образованию паровой оболочки, приводят к увеличению частоты прерывания тока.

Вместе с тем, эти же авторы [62, 63, 119, 120] утверждают, что газовая оболочка у катода имеет небольшую толщину и обладает самостоятельной проводимостью, так как в результате протекания электролитических процессов, вызываемых прохождением тока через электролит, она насыщается катионами водорода и металла.

Условия протекания тока через газовую оболочку (отношение ее толщины к радиусу кривизны катода, величина приложенного потенциала и др.) таковы, что основной формой разряда в оболочке оказывается искровой разряд. Искровые разряды происходят по отдельным каналам,

форма которых зависит от случайных скоплений катионов, обусловивших появление путей меньшего сопротивления. При повышенной частоте разряда воспроизводятся преимущественно пути предшествующих искр (из-за остаточной ионизации).

Авторы [62, 63, 119, 120] считают, что в момент возникновения искры сопротивление разрядного промежутка резко падает, уменьшается и напряженность поля, в результате чего разряд прекращается. Прохождение тока через газовую оболочку у катода вызывает резкое возрастание давления и температур газа и поверхности катода, что подтверждается возникновением электроэрозионных явлений, а также диффузионными процессами и упрочнением поверхности. С увеличением степени ионизации газовой оболочки повышается частота разрядов и расширяется сечение каналов разряда.

Существенным достоинством электролитного нагрева изделия (катода) является возможность его проведения в нейтральной среде, не окисляющей металл.

Иной механизм реализации катодных микрозарядов предлагают А.И. Мамаев и В.А. Мамаева [41]. По их мнению, в самих электролитах, в том числе окислительных, происходит образование барьерного слоя при катодной поляризации за счет электрохимической реакции на поверхности электрода, которая приводит к изменению концентрации ионов в приэлектродном слое. Концентрация ионов в приэлектродном слое уменьшается за счет их участия в электрохимических реакциях на поверхности электрода и недостаточной скорости доставки ионов из объема раствора, при этом резко понижается электропроводность приэлектродного слоя, то есть формируется барьерный слой. Если напряженность электрического поля от внешнего источника питания выше, чем электрическая прочность барьерного слоя, наступает пробой, появляются катодные микроплазменные разряды.

Обратим внимание на то, что авторы [41] при построении своих модельных представлений не нуждаются в необходимости образования паровой оболочки или газовых пузырей у электродной поверхности. По их мнению, происходит пробой слоя электролита, прилегающего к электроду, вследствие уменьшения его ионной проводимости. Однако, при высоковольтной катодной поляризации электрода происходит интенсивное выделение водорода и паровых пузырей, несомненно, приводящих к интенсивному перемешиванию электролита.

Катодные разряды нашли практическое применение для закалки, азотирования, нитрозакалки, цементации, нитроцементации, насыщение поверхностных слоев различными элементами, в частности бором, вольфрамом сталей, обработки поверхностных слоев титановых сплавов, спекание металлокерамических изделий, производства сферических порошков [62, 63, 119, 120].

## Заключение по литературному обзору

Из критического анализа литературных данных следует, что при катодной поляризации рабочего электрода при проведении процесса МДО легких конструкционных сплавов должна происходить реализация разрядов на его поверхности. Вместе с тем на поверхности алюминиевых и магниевых сплавов при их МДО в анодно-катодном режиме горят только анодные плазменные микроразряды, «перемещающиеся» по поверхности рабочего электрода. Возможно, что в этом режиме проведения процесса МДО происходят и катодные пробойи парогазовой фазы, сформированной в сквозных порах покрытия. Однако, эти пробойи реализуются от металлического дна сквозных пор (под сформированным на поверхности сплавов покрытием) и, вследствие небольшой электрической мощности, выделяемой в катодных разрядах, они являются невидимыми и не фиксируются при помощи метода фото-ЭДС.

Для реализации интенсивных видимых невооруженным глазом катодных микроразрядов, очевидно, необходимо создать условия:

- а) значительного увеличения мощности, выделяемой в них, что возможно за счет значительного уменьшения сквозных пор в покрытии;
- б) интенсифицирования инъекции электронов с металлической основы дна сквозных пор, которые являются родоначальниками электронной лавины.

Задачами данного исследования являлось:

- 1) найти косвенные доказательства существования катодных разрядов при МДО алюминия, сплавов на основе алюминия и магния в щелочных электролитах при получении на их поверхности защитных покрытий;
- 2) выявить условия реализации интенсивных (видимых невооруженным глазом) катодных разрядов и управления энергией, выделяемой в разрядах при проведении МДО этих сплавов с пропусканием переменного тока между электродами;

3) установить влияние рН электролита, хемосорбированного фтора на поверхность магниевого сплава, уменьшения количества «эффективных» сквозных пор на интенсивность горения катодных микрозарядов при МДО магниевого и алюминиевого сплавов;

4) экспериментально подтвердить влияние уменьшения количества «эффективных» сквозных пор на интенсивность горения катодных микрозарядов при проведении МДО сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl в щелочно-силикатных электролитах;

5) установить причины образования антикоррозионных покрытий с высокой адгезией к металлической основе при проведении МДО алюминиевого сплава только в анодно-катодном режиме, но без реализации интенсивных (мощных) катодных микрозарядов на поверхности рабочего электрода;

б) показать, что с переходом при проведении МДО алюминиевого сплава от анодного режима к анодно-катодному, даже при уменьшении скорости роста толщины покрытий, увеличивается скорость их образования, оцениваемая по удельному изменению массы образцов.

## ЧАСТЬ 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

### Глава 4. Исследуемые материалы и экспериментальные установки

#### 4.1. Характеристика образцов

В работе наносили покрытия из различных электролитов методом МДО на прямоугольные образцы ( $30 \times 20 \times 1,2$  мм) из алюминия (99.99%) и алюминия, напыленного на сталь 20, сплавов Д16, МЛ5, МА20, на пластины из сплава Д16, площадь которых  $1 \text{ дм}^2$ , а также из сплава на основе  $\gamma$ -TiAl ( $20 \times 15 \times 10$  мм). Следует отметить, что сплавы Д16, МЛ5 нашли наиболее широкое применение в различных отраслях промышленности среди всех известных алюминиевых и магниевых сплавов [121 – 123], а сплавы на основе  $\gamma$ -TiAl являются наиболее перспективными материалами для изготовления различных элементов газотурбинных двигателей. Причиной последнего является высокая прочность сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl и небольшая удельная масса (до  $4 \text{ г/см}^3$ ), что позволит до 50% увеличить отношение «подъёмная сила/вес» авиационных двигателей по сравнению с лучшими современными аналогами, созданными на основе никелевых спецсплавов (superalloys) с плотностью около  $9 \text{ г/см}^3$  [124].

Образцы из сплава на основе  $\gamma$ -TiAl (% ат: Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo), были вырезаны из турбинных лопаток<sup>1</sup> (рисунок 7) при помощи электроэрозионного проволочно-вырезного станка АРТА 123. Их тщательно полировали, используя наждачную бумагу зернистостью от P120 до P2500. Турбинные лопатки были отлиты в ОАО «УМПО» в цехе 1в на вакуумной плавно-заливочной установке с медным водоохлаждаемым тиглем Consarc (рисунок 8).

---

<sup>1</sup>Согласно данным, приведенных в [125], состав турбинных лопаток (% ат.): Ti-43,5 Al – 1 Mo – 4 Nb – 0,1 В. Вместе с тем, по данным спектрального анализа состав отливок из турбинных лопаток, следующий (% ат.): Ti – 43,5 Al – 1,7 Mo – 4,5 Nb.

В отожженных образцах из сплава TNM – В<sub>1</sub> (из данного сплава были отлиты турбинные лопатки) структура представлена в основном колониями  $\gamma + \alpha_2$  с очень небольшой долей  $\beta$  – фазы. Наличие в структуре  $\gamma$  – сплавов крупных включений  $\beta$  – фазы является нежелательным, поскольку они отрицательно влияют на их механические свойства. Их количество и морфологию исправляют термообработкой (1250 °С), которую применительно к фасонным отливкам, как правило, совмещают с газостатическим прессованием (ГИП). ГИП позволяет устранить литейные дефекты и улучшить механические свойства сплавов.

Фазовый состав сплава на основе  $\gamma$ -TiAl (%об.): 75  $\gamma$ -TiAl (71 % масс.); 25  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (29,0 % масс.).

Элементный состав сплавов Д16, МЛ5, МА20 приведен в таблицах 1, 2.

Для определения прямым методом адгезии покрытий к металлической основе применяли образцы специальной формы (см. п.5.5).

В качестве токоподвода и держателя образцов использовали алюминиевый провод АПВ-6. Контакт образцов и токоподвода обеспечивали резьбовым соединением М3. Место контакта изолировали от электролита при помощи силикона.



Рисунок 7 – Внешний вид турбинных лопаток (литое состояние)



Рисунок 8 – Вакуумная плавильно-заливочная установка с медным водоохлаждаемым тиглем Consarc, используемая для отливок турбинных лопаток

Таблица 1 – Содержание основных легирующих элементов и примесей в сплаве Д16

Марка сплава	Массовая доля элементов, %									Примечание
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Прочие элементы	
Д16	0,5	0,5	3,8-4,2	0,3-0,9	1,2-1,8	0,1	0,25	0,15	0,15	[121 – 123]
Д16	0,5	0,5	3,9	0,6	1,6	0,1	0,25	0,15	0,15	Данные спектрального анализа

Таблица 2 – Содержание основных легирующих элементов и примесей в сплавах МЛ5, МА20

Марка сплава	Массовая доля элементов, %								Примечание
	Si	Fe	Cu	Mn	Al	Zn	Li	Ge	
МЛ5	До 0,25	До 0,06	До 0,1	0,15-0,5	7,5-9,5	0,2-0,8			[121]
МЛ5	0,25	0,06	0,1	0,3	8	0,5			Данные спектрального анализа
МА20						1-1,5	0,05-0,12	0,12-0,2	[121]
МА20						1,2	-	0,17	Данные спектрального анализа

#### 4.2. Методика напыления алюминия на пластины из стали

Для нанесения алюминия на пластины из стали 20 (Ст20) использовали малогабаритную установку для плазменного напыления с инверторным источником тока (рисунок 9).

На плазмотрон задавали постоянное напряжение 390 – 400 В и пропускали воздух через него. Зажигалась электрическая дуга, которая создавала при взаимодействии с воздухом плазму. На выходе из плазмотрона в поток плазмы подавали порошок алюминия, который захватывался им и, расплавляясь, попадал на холодную поверхность металлической пластины.

При этом использовали отработанную технологию сотрудниками предприятия ООО «Техплазма»: контролируемое число проходов плазмотрона над пластиной для получения слоя алюминия толщиной приблизительно 300 мкм. В данном случае – 4 прохода.

Окончательную толщину слоя контролировали путем замера микрометром «Эталон МКЦ – 25» толщины пластины после абразивно-струйной обработки до напыления и толщины пластины с нанесенным слоем алюминия после напыления.



Рисунок 9 – Внешний вид установки для плазменного напыления с инверторным источником тока: максимальная мощность 40 кВт; максимальный ток нагрузки 150 А

### 4.3. Характеристика электролитов

МДО алюминия и сплава Д16 проводили в щелочном ( $\text{pH} = 11,9$ ) водном растворе, содержащем 7 г/л технического жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ). Данный электролит используется для получения методом МДО на изделиях из алюминиевых сплавов износостойких покрытий, имеющих высокую адгезию к металлической основе [46, 47, 103, 105 – 107]. Следует отметить, что в данном электролите при проведении МДО алюминиевых сплавов процесс протекает с образованием трехслойного покрытия: переходного слоя, состоящего, в основном, из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и металла основы, обеспечивающего высокую адгезию покрытия к металлической основе; рабочего антикоррозионного и износостойкого композиционного слоя, состоящего, в основном, из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , и внешнего пористого слоя, состоящего, в основном, из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и аморфного  $\text{SiO}_2$  [27, 28].

Для доказательства возможности реализации интенсивных (видимых невооруженным глазом) не только анодных, но и катодных микрозарядов процесс МДО этого же сплава проводили и в кислых электролитах: в концентрированной серной кислоте ( $\text{pH} = 2,8$ ) и фосфорной кислоте, концентрацию которой изменяли от 3 до 10 г/л;  $\text{pH}$  3,8; 3,2; 2,95 соответственно.

При исследовании влияния фтор-ионов, хемосорбированных на поверхность магниевого сплава МЛ5, на интенсивность горения катодных и анодных микрозарядов процесс МДО проводили в водных растворах с различным значением  $\text{pH}$ , содержащих (г/л): 2 NaOH, 4  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  (первый электролит); 20  $\text{NH}_4\text{F}$  (второй электролит); 2 NaOH, 20  $\text{NH}_4\text{F}$  (третий электролит); 6,5 NaOH, 20  $\text{NH}_4\text{F}$  (четвертый электролит); 6,5 NaOH, 4  $\text{NH}_4\text{F}$  (пятый электролит); 2 NaOH, 4  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , 20  $\text{NH}_4\text{F}$  (шестой электролит); 1,5  $\text{NH}_4\text{F}$ , 110 ТЖС (седьмой электролит).  $\text{pH}$  этих

электролитов: 1<sup>ый</sup> – 11,7; 2<sup>ый</sup> – 5,35; 3<sup>ий</sup> – 8,2; 4<sup>ый</sup> – 9,55; 5<sup>ый</sup> – 13,2; 6<sup>ый</sup> – 8,1; 7<sup>ый</sup> – 9,6.

МДО сплава на основе  $\gamma$ -TiAl проводили в двух щелочных электролитах, содержащих (г/л): 3 NaOH, 20 ТЖС (рН = 12,3); 4 NaOH, 4 ТЖС (рН = 12,9).

Все химические компоненты водных растворов, кроме технического жидкого стекла (модуль 2,9, плотность 1,47 г/см<sup>3</sup>), были марки ЧДА или ХЧ.

Значения кислотности или щелочности электролитов определяли при помощи рН-метра «рН 211» (HANNA Instruments).

#### 4.4. Экспериментальные установки, предназначенные для проведения процесса микродугового оксидирования (МДО)

МДО образцов из алюминия и легких конструкционных сплавов проводили, используя как лабораторную емкостную установку, когда площадь образцов была не более 0,15 дм<sup>2</sup>, так и полупромышленную емкостную установку при большой их площади. Номинальные мощности лабораторной и полупромышленной установок – 1; 38 кВт соответственно.

При проведении процесса МДО с использованием емкостных установок между электродами в катодный и анодный «полупериод» проходит одинаковое количество электричества. Переход к асимметричному напряжению при проведении процесса МДО обусловлен тем, что сопротивление протеканию тока в катодный его «полупериод» значительно меньше, чем в анодный (рисунок 10).

Вследствие низкого катодного сопротивления, включенные емкости заряжаются в катодный «полупериод» и в анодный «полупериод» функционируют как дополнительный источник.

Лабораторная установка позволяет фиксировать мгновенные значения напряжения, тока и фотоэлектродвижущей силы (фото-ЭДС) с помощью цифрового осциллографа PCS500 и кремниевого р-п фотодиода.

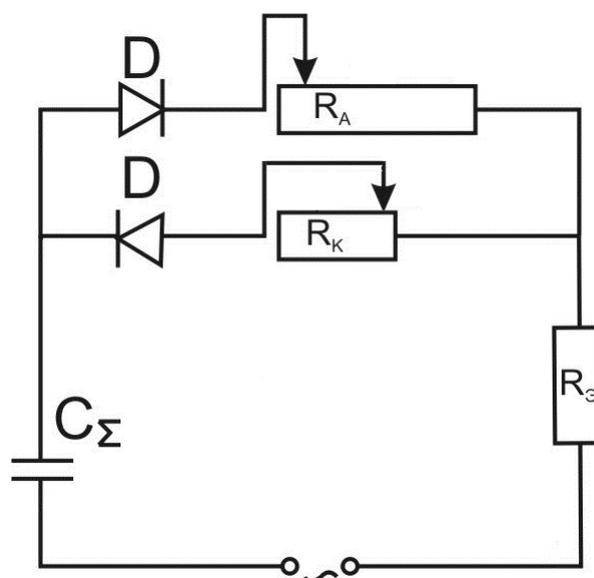


Рисунок 10 – Упрощенная эквивалентная схема, поясняющая переход от промышленного переменного напряжения к асимметричному: D – идеальный диод;  $C_{\Sigma}$  – емкости, включенные параллельно; V – катодный вольтметр;  $R_A$ ,  $R_K$  – сопротивление протеканию анодного и катодного процесса соответственно;  $R_{\text{Э}}$  – сопротивление электролита

Принципиальная электрическая схема лабораторной установки приведена на рисунке 11.

Элементами лабораторной установки МДО (рисунок 11) являются:

- 1) В – водоохлаждаемая ванна;
- 2) Т – повышающий трансформатор, к первичной обмотке которого подключен лабораторный автотрансформатор (Л) – источник переменного тока (частоты 50 Гц);
- 3) А – амперметр переменного тока
- 4) С – высоковольтный конденсатор, который ограничивает ток пробоя при реализации микродуговых разрядов, а также участвует в создании асимметричного напряжения в лабораторной емкостной установке;
- 5)  $R_{ш}$  – шунтирующее сопротивление для измерения мгновенного значения тока с помощью цифрового осциллографа О;
- 6) О – цифровой осциллограф для измерения мгновенных значений напряжения, тока и фото-ЭДС;
- 7) М – электромешалка, предназначенная для отвода тепла от образца;
- 8) Фд, Св – фотодиод, световод соответственно;
- 9) Фк – фотокамера;
- 10) Д – диоды.

Объем рабочей ванны при использовании лабораторной установки – 3 л. Такой объем водоохлаждаемой рабочей ванны позволял провести основные эксперименты с хорошей воспроизводимостью в течение достаточно длительного времени (отсутствовал нагрев электролита до температур выше 21 °С).

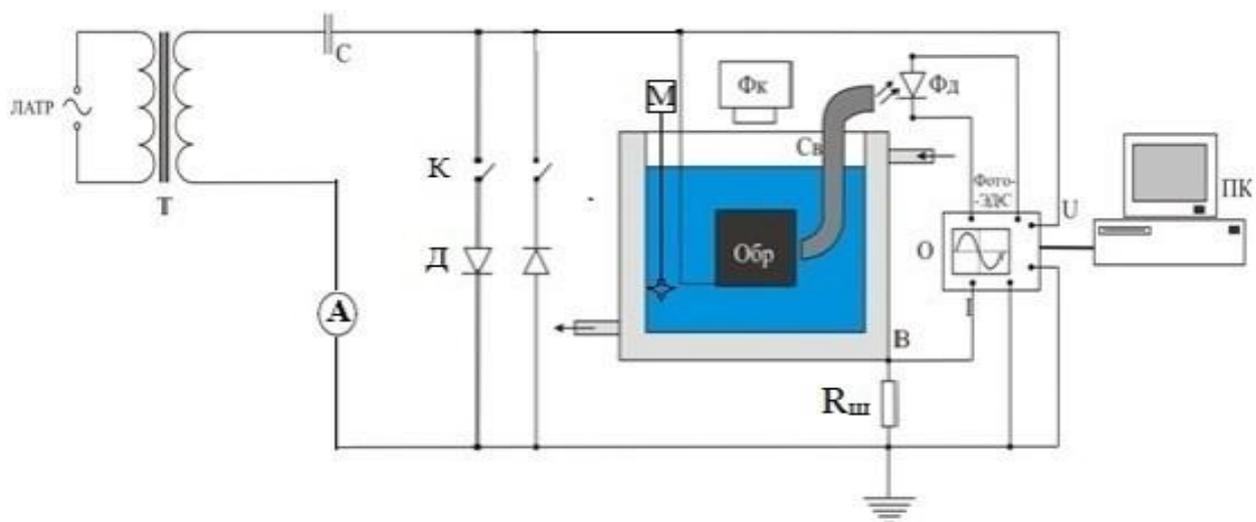


Рисунок 11 – Принципиальная схема лабораторной емкостной установки микродугового оксидирования металлических материалов

Общий вид полупромышленной установки для МДО представлен на рисунке 12. Максимальная электрическая мощность установки – 30 кВт. Она включает в себя однофазный силовой трансформатор переменного тока промышленной частоты (50 Гц) с максимальным значением напряжения на вторичной обмотке 440 В. Трансформатор имеет влагозащитный кофр, а изоляция в нем обладает повышенным классом нагревостойкости.

Блок управления МДО состоит из сборки высоковольтных конденсаторов, соединенных параллельно и подключенных последовательно на выход силового трансформатора (рисунок 13). Включение – выключение конденсаторов осуществляется магнитными пускателями, которые эквивалентны по расчетной мощности соответствующим конденсаторам. Они работают в режиме замыкания – размыкания цепи. В состав блока электрического контроля процесса МДО сплавов входят измерительные приборы: вольтметр, амперметр на выходе силового трансформатора; вольтметры измерения анодного и катодного напряжения; ваттметр СО-505.

Включенные конденсаторы при наличии микродуговых разрядов на поверхности рабочего электрода так же, как и емкость в лабораторной емкостной установке, не дают возрасти току до очень больших значений при микродуговых пробоях, и они увеличивают степень асимметричности напряжения, то есть увеличивают отношение анодного напряжения к катодному.

Рабочий объем электролизной ванны – 100 л.

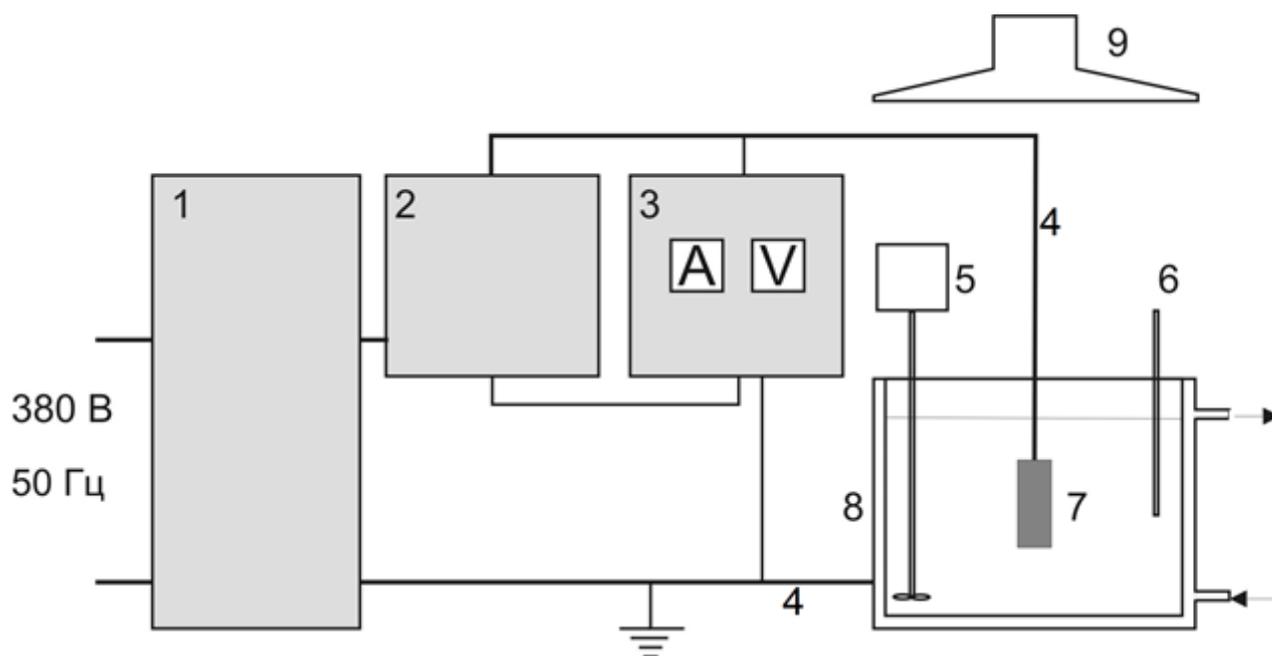


Рисунок 12 – Принципиальная схема полупромышленной установки МДО: 1 – трансформатор; 2 – блок управления на емкостной основе; 3 – блок электрического контроля установки; 4 – токоподводы; 5 – электромеханическая мешалка; 6 – термометр ТЛ-4; 7 – образец (изделие); 8 – ванна из нержавеющей стали с контуром охлаждения, заполненная электролитом. 9 – система вытяжной вентиляции

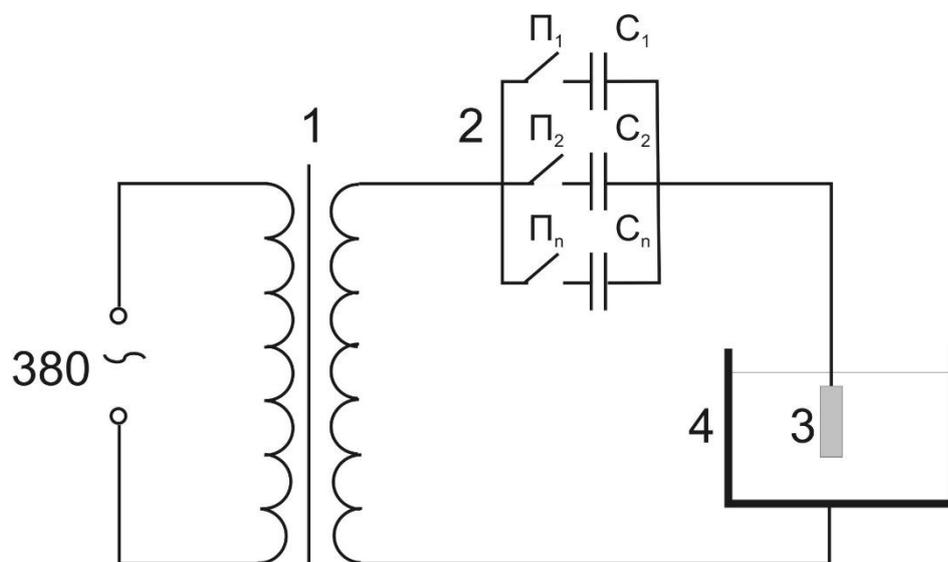


Рисунок 13 – Принципиальная электрическая схема полупромышленной установки МДО: 1 – трансформатор; 2 – емкостной блок управления; 3 – образец (изделие); 4 – электролизная ванна; C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub> – емкости; П<sub>1</sub>-П<sub>n</sub> – магнитные пускатели

#### 4.5. Электрические режимы проведения МДО алюминия и легких конструкционных сплавов

Процесс МДО алюминия и сплава Д16 проводили как в анодно-катодных гальваностатических режимах, пропуская между электродами переменный ток, плотности которого находились в интервале 3 – 40 А/дм<sup>2</sup>, так и в катодном режиме, пропуская между электродами выпрямленный ток, плотность которого была 7,5 А/дм<sup>2</sup>. Следует отметить, что МДО сплава Д16 проводили, в основном, пропуская между электродами переменный ток, плотность которого была 15 А/дм<sup>2</sup> (плотность анодной составляющей переменного тока 7,5 А/дм<sup>2</sup>). Такой заданный ток позволял провести сравнения средних скоростей роста толщины и образования покрытий при различных электрических режимах (анодном и анодно-катодном). Для доказательства возможности зажигания только дуговых разрядов при катодной поляризации рабочего электрода между электродами пропускали выпрямленный ток, увеличивая его плотность до 240 А/дм<sup>2</sup> (использовали полупромышленную емкостную установку и диод).

МДО магниевых сплавов проводили в анодно-катодных гальваностатических режимах, пропуская между электродами переменный ток, плотности которого находились в интервале 2-6 А/дм<sup>2</sup>. Следует отметить, что МДО сплава МЛ5 проводили в большинстве экспериментов, пропуская между электродами переменный ток, плотность которого была 4 А/дм<sup>2</sup>. Данная плотность тока позволяет получать с наибольшей скоростью заданную толщину покрытия на магниевом сплаве при проведении процесса МДО в щелочно-фосфатных и щелочно-фосфатно-фторидных электролитах [107]. Для установления влияния катодной составляющей переменного тока на средние скорости роста толщины образования покрытий МДО сплава МЛ5 проводили в щелочно-фосфатно-фторидном электролите и в анодном режиме, пропуская между электродами выпрямленный ток, плотность которого была 2 А/дм<sup>2</sup>.

МДО сплава на основе  $\gamma$ -TiAl проводили, пропуская между электродами переменный ток, плотность которого была  $15 \text{ A/дм}^2$ . Следует отметить, что при получении покрытий на титановых и алюминиевых сплавах требуется, как правило, задавать большие плотности тока, чтобы производительность процесса получения покрытий на изделиях из этих сплавов была не очень низкой.

#### 4.6. Методика определения интенсивности горения микродуговых разрядов

Для оценки интенсивности горения микроразрядов при протекании тока в анодный и катодный «полупериоды» использовали кремниевый p-n фотодиод BPW21R с диапазоном длин волн  $420 - 675 \text{ нм}$ , временем включения/выключения  $3 \text{ мкс}$  и относительно высокой чувствительностью. В качестве световода применялся стеклянный стержень, соединенный с фоточувствительным элементом фотодиода (рисунок 11). Световод подвели к образцу на расстояние около сантиметра и закрепляли его в штативе. Фото-ЭДС регистрировалась на цифровом осциллографе по одному из каналов с одновременной синхронизацией с мгновенными значениями напряжения по другому каналу.

#### 4.7. Методика фотографирования образцов при проведении процесса микродугового оксидирования

Фотографирование микроразрядов проводили при помощи цифрового фотоаппарата Canon PowerShot A540 во время МДО образцов из легких конструкционных сплавов в различных электролитах. Фотоаппарат надежно фиксировался на штативе. При этом использовали ручной режим макросъемки; 13-кратное увеличение.

## Глава 5. Методика приготовления шлифов, определение толщины и исследование свойств, строения и состава покрытий

### 5.1. Методика определения толщины оксидных покрытий

Для определения толщины сформированных покрытий методом МДО на легких конструкционных сплавах использовали толщиномер ISOSCOPE® FMP10 (HELMUT FISHER), работающий по методу вихревых токов. Действие прибора основано на следующем принципе: первичное высокочастотное переменное магнитное поле, генерируемое током, протекающим через датчик, индуцирует вихревые токи в материале подложки (рисунок 14). Возникающее в результате этого вторичное магнитное поле ослабляет первичное. Наблюдаемый эффект ослабления, зависящий от расстояния (то есть толщины покрытия) между датчиком и материалом подложки, конвертируется прибором в значение толщины покрытия.

Характеристики прибора толщиномера:

- область измерений толщины покрытия – от 0,1 до 1500 мкм;
- точность измерения – 0,05 мкм.

Перед каждой серией измерений прибор калибровали на необходимый диапазон толщины покрытия, используя соответствующие эталоны и соответствующий образец из сплава без покрытия.

Проводили не менее 20 замеров толщины покрытия на различных участках поверхности образца, после чего фиксировали среднее значение толщины покрытия и среднее отклонение от него.

Кроме того, из контрольных образцов изготавливали поперечные шлифы и измеряли толщину покрытия при помощи оптического микроскопа Axioskop 40 «Carl Zeiss» с камерой AxioCam ICc3, а также с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV.

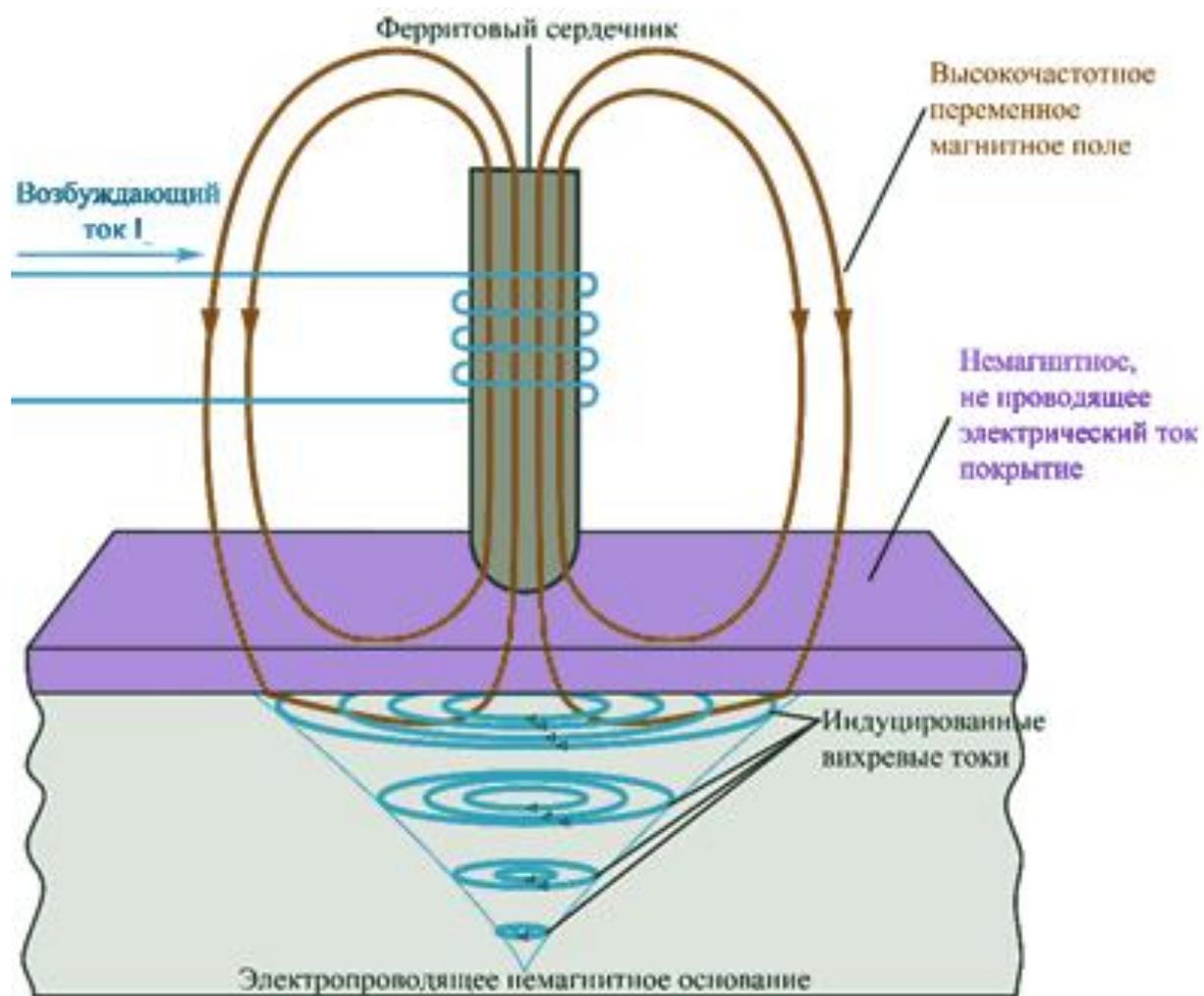


Рисунок 14 – Схема, поясняющая принцип действия толщиномера, работающего по методу вихревых токов

## 5.2. Методика приготовления высококачественных шлифов

Предварительно проводили заливку образцов в смолу, используя установку – автоматический запрессовочный пресс «BUEHLER SimpliMet 1000» (рисунок 15а) и смолу Epomet Molding Compound «Buehler».

Исследуемые образцы располагали в центре рабочего столика и засыпали смолой так, чтобы сверху образца было не менее 1 см смолы. Затем образцы автоматически запрессовывали в эту смолу при давлении 290 бар, температуре 150 °С.

Затем, шлифы полировались при помощи автоматического шлифовально-полировального станка «Buehler Vector Phoenix Beta» (рисунок 15б) при следующих заданных условиях: скорость вращения 150 об./сек; нагрузка 15 Н при использовании шлифовальных бумаг от P320 до P2500 (с размерами зерна шлифовальной бумаги от 40 до 3-5 мкм соответственно).



а)



б)

Рисунок 15 – Внешний вид запрессовочной установки «SimpliMet 1000» (а) и шлифовально-полировального станка «Vector Phoenix Beta» (б)

### 5.3. Методика определения фазового состава покрытий

Съёмку рентгеновских спектров со сплавов с покрытиями проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (ТОКYO ВОЕКИ) с использованием монохроматизированного Co-K $\alpha$ -излучения. Проводили как симметричную, так и асимметричную съёмку со скользящим пучком с углом  $\alpha = 5^\circ$ .

При этом, для определения качественного и количественного состава покрытий осуществляли анализ не менее трёх образцов, полученных при одинаковых условиях проведения процесса МДО. В дальнейшем, в данной работе все значения количества различных фаз в покрытиях, указанные в таблицах, являются средними и рассчитаны по совокупности экспериментальных данных, полученных в результате не менее, чем трёхкратного воспроизведения каждого эксперимента.

### 5.4. Методика оценки антикоррозионной способности покрытий

Антикоррозионную способность покрытий, нанесенных на образцы из сплава МЛ5 методом МДО, оценивали по началу выделения водорода при их выдержке в водном растворе, содержащем 3% NaCl, и времени до появления питтингов на их поверхности после их выдержек в этом электролите.

Проведя МДО образцов из сплава Д16 в различных электролитах и электрических режимах, проводили оценку защитной способности покрытий после их выдержки в камере соляного тумана (рисунок 16). Для этого образцы закрепляли в держателе и под углом  $6^\circ$  в вертикальном положении помещали в камеру. В камере автоматически поддерживались постоянные условия:  $35 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $5 \pm 1$  масс. % NaCl. Температуру и распыление раствора (1÷2 мл/ч раствора NaCl) регулярно фиксировали. Для осмотра образцы промывали дистиллированной водой, высушивали и осматривали, а затем помещали обратно в камеру.



Рисунок 16 – Внешний вид камеры соляного тумана

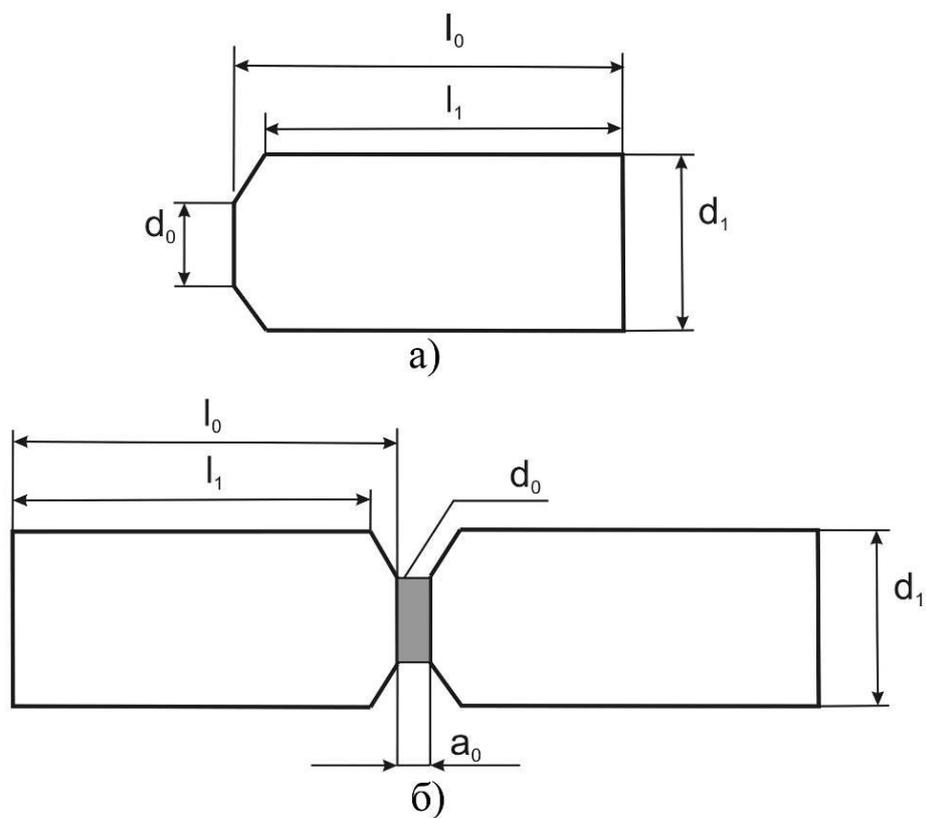
Согласно ISO 9227, удовлетворительной антикоррозионной способностью обладают покрытия, если максимальное число питтингов (П) размером более 0,8 мм на поверхности образцов после 336 ч их выдержки в соляном тумане не превышает 2,6 П/дм<sup>2</sup>.

#### 5.5. Методика определения адгезии покрытий к металлической основе

Для оценки адгезии покрытий, полученных при различных электрических режимах (в анодном и анодно-катодном режимах) проведения процесса МДО к сплаву Д16:

- 1) наносили покрытия на образцы специальной геометрической формы, чертеж которых представлены на рисунке 17 а;
- 2) в электропечи СНОЛ 12/16 при температуре  $150 \pm 10$  °С попарно склеивали образцы с одинаковой толщиной микродугового покрытия (рисунок 17 б), используя клей Polymer Metals Ceramium BD (Multi Metal), временной предел прочности которого не менее 110 МПа;
- 3) оценивали адгезию микродуговых покрытий к металлической основе, проводя разрывные испытания попарно склеенных образцов на универсальной машине ИР 5057-50.

Проводили не менее четырех опытов для оценки средних значений адгезии покрытий, полученных при каждом электрическом режиме, к металлической основе. Толщина покрытий была приблизительно равна 120 мкм.



а) – образец до склеивания; б) – образцы после склеивания

$d_0$ , мм	$d_1$ , мм	$L_0$ , мм	$l_1$ , мм	$a_0$ , мм
1,3	29	50	45	1,2

Рисунок 17 – Эскизы образцов для определения адгезии микродуговых покрытий к металлической основе

## 5.6. Методики высокотемпературного окисления образцов и оценка их средней скорости взаимодействия с окислителями (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)

Высокотемпературное (950 °С) окисление образцов на воздухе проводили в лабораторной камерной электропечи сопротивления СНОЛ 12/16.

Автоматическое устройство, встроенное в корпус печи позволяло поддерживать температуру с точностью ± 5 °С.

Влияние покрытия на увеличение жаростойкости сплава на основе γ-TiAl в вакууме ( $p_{\text{возд.}} = 2 \cdot 10^{-2}$  мм.рт.ст.) исследовали, используя электропечь сопротивления ТУ1Б. Давление в рабочей камере и температуру образца измеряли при помощи прибора Вит 3 и хромель-алюмелевой термопары, спай которой находился на небольшом расстоянии от середины окисляемого образца. Термопара была присоединена к терморегулятору 450, что позволяло автоматически поддерживать температуру с точностью ± 5 °С.

Перед окислением определяли площадь образцов ( $S$ ), а до ( $m_0$ ) и после ( $m_k$ ) проведения высокотемпературного процесса в течение 3 ч – их массу при помощи аналитических весов A&D Instruments Ltd. HR-120-EC, чувствительность которых  $2 \cdot 10^{-4}$  г. По уравнению:

$$\frac{m_k - m_0}{S} = \frac{\Delta m}{S} \quad (3)$$

определяли среднюю скорость удельного изменения массы образцов.

После трехкратного проведения процессов высокотемпературного окисления образцов из сплава на основе γ-TiAl как без покрытия, так и с покрытием, полученным методом МДО, на воздухе и в вакууме оценивали защитную способность покрытия.

5.7. Обоснование методики расчета объемной пористости микродугового покрытия, изменения удельной массы образца после проведения процесса

Известно [126], что при окислении металлического материала отношение объема оксида к объему металла, пошедшего на образование этого оксида, можно рассчитать по уравнению:

$$\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{ок}} \cdot d_{\text{Me}}}{d_{\text{ок}} \cdot M_{\text{Me}} \cdot n}, \quad (4)$$

так как площадь образца из алюминиевого сплава практически не изменяется при получении на нем микродуговых покрытий, то уравнение 4 трансформируется в:

$$\frac{h_{\text{ок}}}{h_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{ок}} \cdot d_{\text{Me}}}{d_{\text{ок}} \cdot M_{\text{Me}} \cdot n}, \quad (5)$$

где  $h_{\text{ок}}$ ,  $h_{\text{Me}}$  – толщины оксидной пленки и металла, пошедшего на образование этой пленки, соответственно;

$d_{\text{ок}}$ ,  $d_{\text{Me}}$  – плотности оксидной пленки и металла соответственно;

$M_{\text{ок}}$ ,  $M_{\text{Me}}$  – молекулярные массы оксида и металла соответственно;

$n$  – количество атомов металла в молекуле оксида.

Отсюда следует, что происходит увеличение половины геометрического параметра образца (например, толщины –  $\Delta h_{\Gamma}$ ) на величину:

$$\Delta h_{\Gamma} = h_{\text{ок}} - h_{\text{Me}} \quad (6)$$

или

$$\Delta h_{\Gamma} = h_{\text{ок}} - \frac{h_{\text{ок}} \cdot d_{\text{ок}} \cdot n \cdot M_{\text{Me}}}{M_{\text{ок}} \cdot d_{\text{Me}}}. \quad (7)$$

Отсюда, плотность оксидной пленки ( $d_{ок}$ ):

$$d_{ок} = \frac{(h_{ок} - \Delta h_{\Gamma}) \cdot M_{ок} \cdot d_{Me}}{h_{ок} \cdot n \cdot M_{Me}} \quad (8)$$

Объемную пористость микродугового покрытия ( $\beta_V$ ) рассчитывали по уравнению (8) заменив  $d_{ок}$  на среднюю плотность микродугового покрытия ( $d_c$ ), которую рассчитывали с учетом объемной доли различных модификаций оксида алюминия ( $V_i$ ) при допущении образования беспористого покрытия:

$$d_c = V_1 \cdot d_1 + V_2 \cdot d_2 + \dots + V_n \cdot d_n, \quad (9)$$

$$\beta_V = \left( 100 - \frac{100 \cdot d_{ок}}{d_c} \right). \quad (10)$$

Расчет изменения удельной массы образца проводили по уравнению:

$$\frac{\Delta m}{S} = d_c \cdot h_{ок} \cdot \left( \frac{100 - \beta_V}{100} \right) \cdot \frac{m \cdot A_0}{M_{ок}} = d_{ок} \cdot h \cdot \frac{m \cdot A_0}{M_{ок}}, \quad (11)$$

где  $m$  – количество атомов кислорода в оксиде;

$A_0$  – атомный вес кислорода.

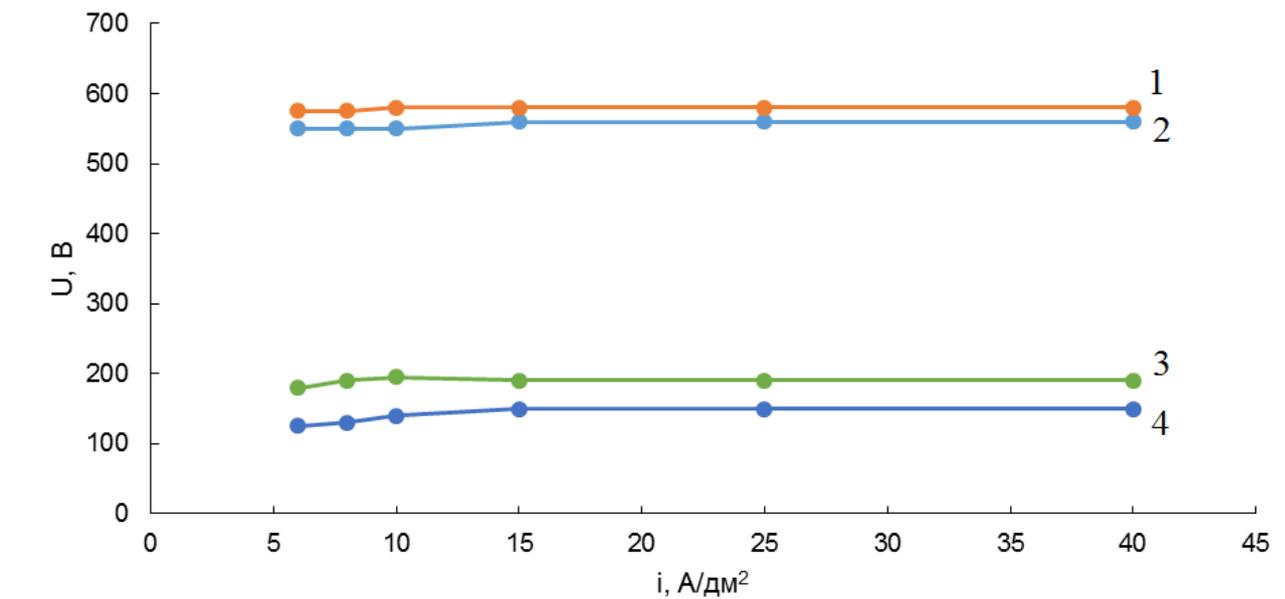
### ЧАСТЬ 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава 6. Модельные представления о механизмах реализации катодных микрозарядов и их экспериментальное подтверждение

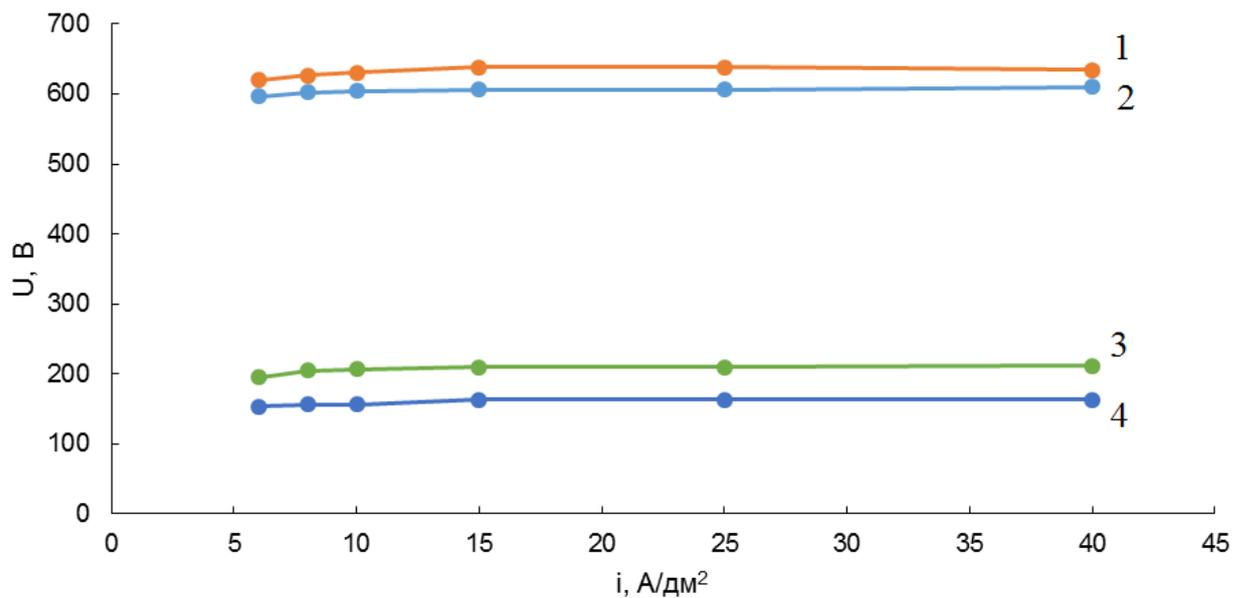
6.1. О причине практической независимости максимальных значений анодных и катодных напряжений при проведении МДО алюминия и сплавов на основе этого металла и магния от плотности переменного тока

Из экспериментальных данных, представленных на рисунках 18 – 20, следует, что максимальное анодное и катодное напряжения при проведении МДО алюминия, в том числе алюминия, напыленного на сталь, и сплавов Д16, МЛ5, МА20 в щелочных электролитах или практически не зависит, или в слабой степени зависит от заданной плотности переменного тока.

Незначительное изменение максимальных значений анодных и катодных напряжений при проведении МДО алюминия, магниевых и алюминиевого сплавов от заданной плотности переменного тока при одинаковой площади образцов из каждого металлического материала в щелочных электролитах указывает или на то, что сопротивления протеканию анодных и катодных процессов изменяются практически во столько же раз, во сколько изменяются соответствующие плотности тока, или что рост этих напряжений ограничен пробоями паровой или парогазовой фазы, сформированной в сквозных порах покрытия [27, 28, 45, 47, 52, 59, 70, 89, 101, 127], или барьерных слоев, формирующихся на их поверхности при протекании процесса МДО [14, 37, 38, 57, 60, 128].



а)



б)

Рисунок 18 – Зависимость максимальных анодных (1, 2) и катодных(3, 4) напряжений от плотности заданного переменного тока при проведении МДО сплава Д16 (а) и алюминия (б) в водном растворе, содержащем (г/л) 2 NaOH, 7 ТЖС (рН = 11,35), когда толщины покрытий: 1, 3 – 100 мкм; 2, 4 – 60 мкм; площадь образцов из каждого металлического материала практически одинаковая

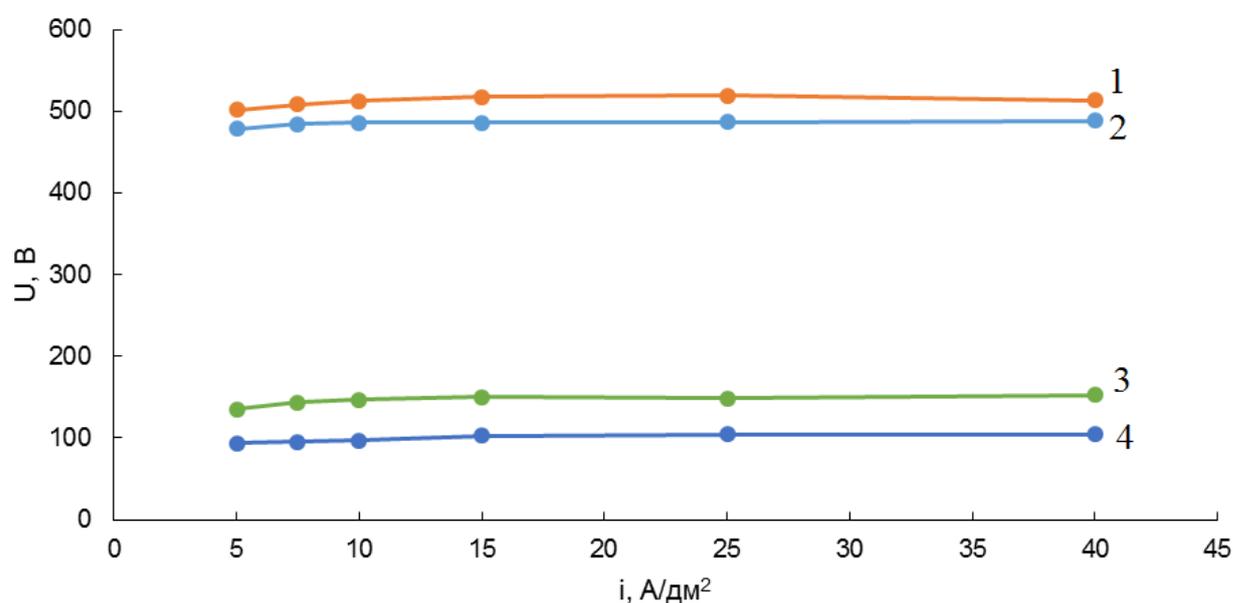
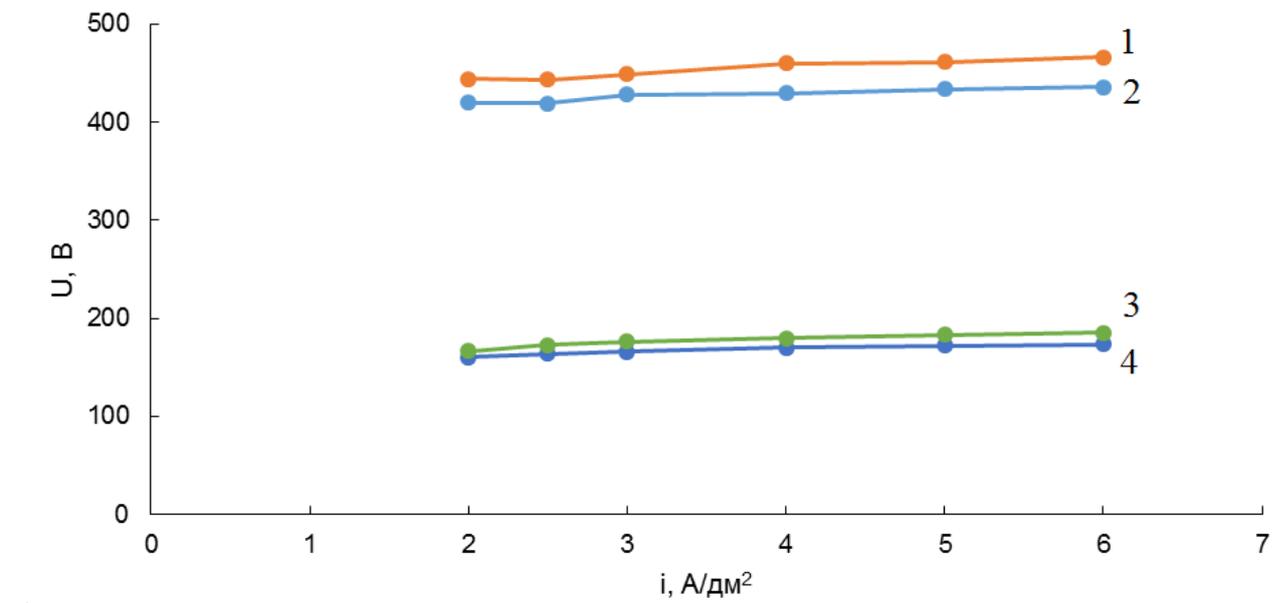
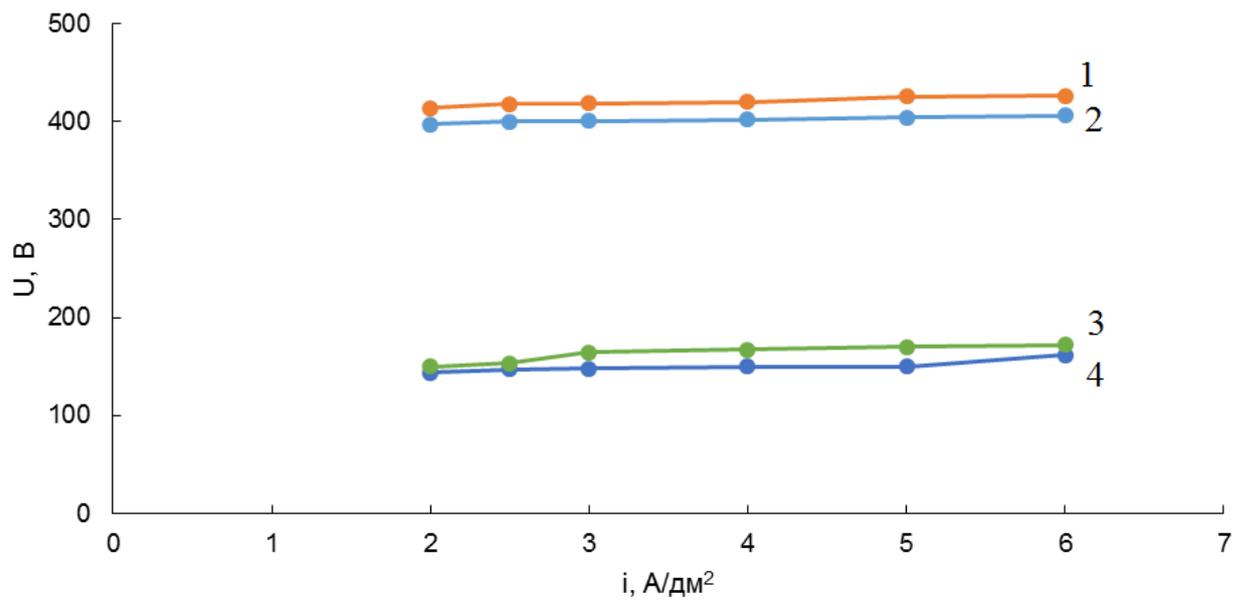


Рисунок 19 – Зависимость максимальных анодных (1, 2) и катодных(3, 4) напряжений от плотности заданного переменного тока при проведении МДО алюминия, напыленного на сталь, в водном растворе, содержащем (г/л) 2 NaOH, 7 ТЖС (рН = 11,35), когда толщины оксидных покрытий: 1, 3 – 100 мкм; 2, 4 – 60 мкм; площадь образцов из каждого металлического материала практически одинаковая



а)



б)

Рисунок 20 – Зависимость максимальных анодных (1, 2) и катодных(3, 4) напряжений от плотности заданного переменного тока при проведении МДО МЛ5 (а) и МА20 (б) в первом электролите (рН = 11,7), когда толщины покрытий: 1, 3 – 100 мкм; 2, 4 – 60 мкм; площадь образцов из каждого металлического материала практически одинаковая

Изменение сопротивления практически во столько же раз, во сколько изменяется плотность тока, однозначно, должно быть связано со значительным изменением толщины барьерного слоя и/или его удельного сопротивления или с невероятно большим изменением сквозной пористости покрытия при его формировании на стадии микродуговых пробоев. При этом, чем больше плотность тока, тем меньше должна быть толщина барьерного слоя и/или его удельного сопротивления, или тем больше сквозная пористость покрытия.

Однако, существование барьерных слоев на поверхности алюминия и сплавов на основе алюминия и магния при протекании процесса МДО никто экспериментально не доказал. Его наличие определяют после проведения процесса МДО. Вместе с тем, наличие сквозных пор в покрытии приводит к пассивированию металлической основы дна этих пор после окончания проведения процесса МДО (при промывке, сушке и нахождении на воздухе образцов или изделий из легких конструкционных сплавов). Следует отметить, что толщина так называемого барьерного слоя находится в пределах толщин пассивных пленок, формируемых на поверхности алюминия и сплавов на его основе [129, 130]. Кроме того, учитывая постоянное кипение электролита в анодный полупериод протекания тока при больших плотностях тока, как правило, более  $4 \text{ А/дм}^2$ , в сквозных порах покрытия при проведении процесса МДО в щелочных и кислотных водных растворах не может происходить образование барьерного слоя вследствие большой скорости растворения оксида алюминия [131].

Изменение сквозной пористости покрытия также не может являться основной причиной практически неизменных величин максимальных анодных и катодных напряжений при существенном (в несколько раз) изменении плотности тока.

Следующие специально проведенные эксперименты однозначно указывают на это. При проведении МДО при достаточно большой плотности тока, когда на легком конструкционном сплаве сформирована толстая

оксидно-керамическая пленка, резкое уменьшение плотности тока (в несколько раз) приводит к незначительному уменьшению этих напряжений. Например, при проведении МДО образца из сплава Д16, площадь которого  $1 \text{ дм}^2$ , в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, при заданном переменном токе 15 А до достижения максимальных анодных и катодных напряжений 600; 140 В соответственно резкое уменьшение тока первоначально до 7, а затем до 3 А приводит к уменьшению максимальных анодных напряжений только до 580; 565 В соответственно, а максимальных катодных – до 135; 115 В соответственно.

Следует отметить, что аналогичный вид имеют осциллограммы и вольт-амперные характеристики при МДО легкого конструкционного сплава в других щелочных электролитах ( $\text{pH} \geq 10$ ), когда на поверхности рабочего электрода функционируют плазменные микроразряды, а толщина покрытия иная.

Фиксируемый ток начинает протекать в анодный «полупериод» при значительно больших напряжениях, чем в катодный (рисунок 21).

Паровая фаза, закрывающая сквозные поры покрытия, образуется в анодный «полупериод» протекания тока. Очевидно, что выделяющийся в конечный отрезок катодного «полупериода» водород осуществляет перемешивание электролитов, находящихся в объеме рабочей ванны и в сквозных порах покрытия. Выделяющийся водород, являясь специфической «катодной мешалкой», не позволяет длительное время существовать паровой фазе, закрывающей сквозные поры покрытия. Только при отсутствии его выделения вследствие большой температуры покрытия и слоя сплава, прилегающего к нему, происходит образование паровой фазы в самый начальный временной отрезок в анодный «полупериод» протекания тока. Ток на вольт-амперных кривых в этот временной отрезок времени стремится к нулю, как и при уменьшении максимального анодного напряжения при окончании анодного «полупериода» (рисунок 21).

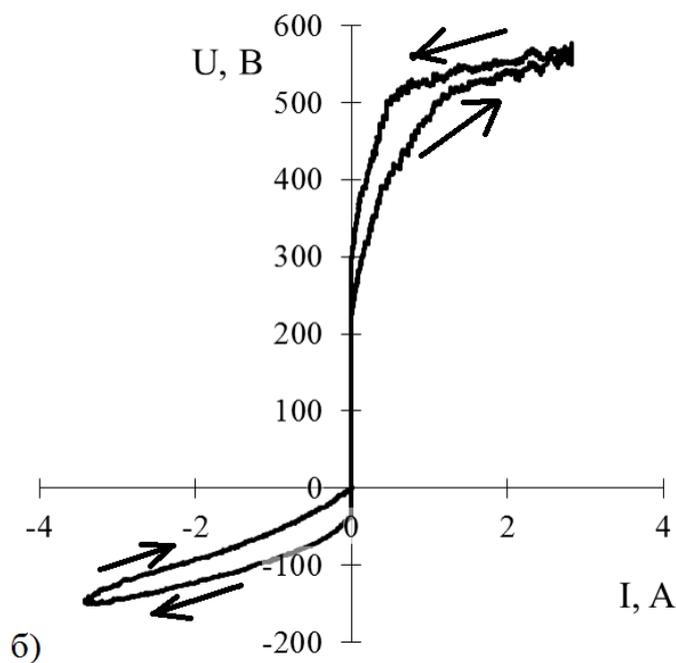
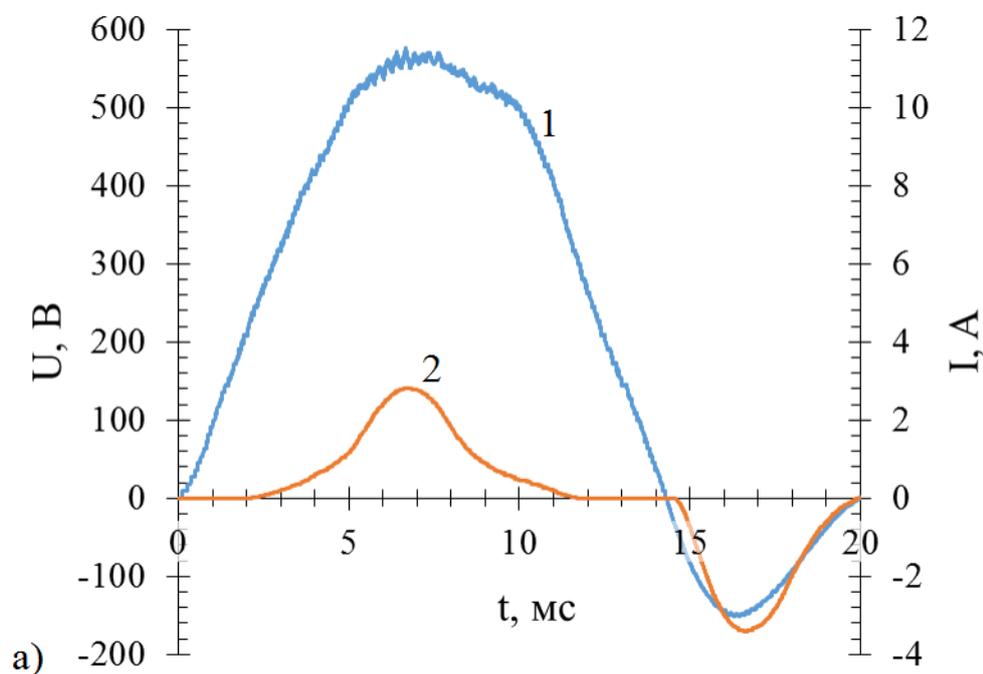


Рисунок 21 – Осциллограммы тока и напряжения (а) и динамическая вольт-амперная характеристика (б) при МДО сплава Д16 в щелочно-силикатном электролите ( $\text{pH} = 11,35$ ), когда толщина покрытия приблизительно 60 мкм

Микропробои паровой фазы как в анодный, так и в катодный «полупериоды» приводят к прохождению тока, протекающего между электродами. При этом, учитывая значительно большее максимальное напряжение в анодный «полупериод» протекания тока (рисунок 21) чем в катодный, в анодных микрозарядах выделяется значительно большая энергия (реализуются интенсивные микрозаряды), чем в катодных микрозарядах.

Доказательством того, что именно в «анодный» полупериод происходит образование в сквозных порах покрытия паровой фазы является то, что при переходе от анодно-катодного режима (АК) к катодному (К) при МДО алюминиевого сплава резко уменьшается максимальное катодное напряжение. Например, при толщине покрытия приблизительно 120 мкм, полученного в АК-режиме при проведении процесса МДО в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH и 7 г/л ТЖС, без изменения плотности катодной составляющей переменного тока напряжение уменьшается в 5,8 раза (от 175 В до 30 В) при переходе к катодному режиму. Реализовать фиксируемые катодные микрозаряды, не разрушающие защитные свойства покрытия, при нахождении рабочего электрода в электролите, рН которого больше 10, за счет увеличения плотности тока в катодном (К) режиме невозможно. В К режиме (при рН электролита больше 10) при плотности тока 240 А/дм<sup>2</sup> происходят дуговые пробои, приводящие к локальным макро- и микродефектам в покрытии.

## 6.2. Первоначальные модельные представления о механизмах реализации интенсивных катодных микрозарядов

Нами была высказана гипотеза [132, 133], что реализация катодных и анодных микрозарядов связана с перезарядкой границы раздела «паровая фаза, сформированная при анодной поляризации рабочего электрода в сквозных порах покрытия, – электролит» при переходе от анодной к катодной поляризации рабочего электрода (рисунок 22). При этом, для

создания на поверхности рабочего электрода интенсивных, легко фиксируемых не только анодных, но и катодных микрозарядов, необходимо уменьшить рН электролита и создать эффективный локальный анод, в основном, состоящий из катионов водорода, и/или значительно увеличить напряженность электрического поля в сформированной паровой фазе.

Протоны при относительно небольшой напряженности электрического поля могут приобретать вследствие их малой массы и радиуса, в отличие от других катионов, высокую кинетическую энергию и осуществлять интенсивную бомбардировку молекул паровой фазы и металлической основы дна сквозных пор покрытия. Инжектированные с молекул и металлической основы электроны при такой бомбардировке явятся родоначальниками электронной лавины [133].

При проведении процесса МДО при катодной поляризации рабочего электрода в щелочном электролите ( $\text{pH} > 11$ ) невозможна преимущественная локализация катионов водорода на этой границе. Локализирующие на этой границы другие катионы (например,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) вызывают пробой паровой фазы. Однако, их энергии при относительно низкой напряженности электрического поля (толщина покрытия меньше предельной толщины) недостаточно для реализации мощной электронной лавины и фиксации катионных зарядов при помощи фото-ЭДС.

Только при наличии в покрытии небольшого количества сквозных пор, в которых могут реализоваться интенсивные микрозаряды, или при изменении распределения электронной плотности в поверхностном слое металлической основы (значительного увеличения ее в металлической основе под паровой фазой) может произойти их реализация при проведении процесса МДО в щелочных электролитах; то есть могут реализоваться легко фиксируемые катодные микрозаряды.



Рисунок 22 – Локальные катод (а) и анод (б), формирующиеся при проведении процесса МДО при пропускании переменного тока между электродами: 1) электролит; 2) паровая фаза; 3) оксидно-керамическое покрытие; 4) металлическая основа

Как правило, появление интенсивных катодных разрядов вследствие уменьшения количества «эффективных» сквозных пор в покрытии указывает на переход процесса МДО, проводимого в щелочных электролитах, на дуговую стадию, на которой происходит образование макродефектов в покрытии, приводящих к потере их защитных свойств и декоративного вида.

Например, при проведении МДО сплава Д16 в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, при плотности промышленного переменного тока 15 А/дм<sup>2</sup> и превышении толщины растущего покрытия более 185 мкм появляются легко фиксируемые визуально катодные разряды. Если не прекратить процесс получения многофункционального покрытия на этом сплаве методом МДО, покрытие теряет антикоррозионную способность и декоративный вид; в покрытии появляются кратерообразные дефекты. Следовательно, появление видимых катодных разрядов при проведении МДО алюминиевого сплава в щелочно-силикатных водных растворах указывает на то, что покрытие достигло максимально возможной толщины (предельной толщины), когда еще сохраняются его высокие функциональные свойства.

6.3. Дополнение к модельным представлениям о механизмах реализации интенсивных катодных микроразрядов и экспериментальное подтверждение этих представлений

На рисунках 23, 24 приведены фотографии анодных микроразрядов, осциллограммы тока и напряжения, фото-ЭДС. Вид анодных микроразрядов и кривые, приведенные на этих рисунках, являются типичными при протекании МДО алюминия, магния и сплавов на их основе в щелочных электролитах ( $\text{pH} > 11$ ), не содержащих фториды<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>О механизме влияния фторида аммония, введенного в водный раствор, на интенсивность горения катодных микроразрядов (энергии, выделяемой в них) см. ниже.

Из опубликованных в научной литературе [8, 10, 20, 36, 41, 42, 48, 49, 59, 77, 88, 89, 91 – 95, 98, 99] и экспериментальных данных, представленных на рисунках 23, 24 следует, что при МДО алюминиевого сплава Д16 в щелочных водных растворах или магниевого сплава МЛ5 в щелочно-фосфатных электролитах или под действием относительно небольшой напряженности электрического поля отсутствуют интенсивные разряды при катодной поляризации рабочего электрода.

Вместе с тем, при МДО сплава Д16 в водных растворах, содержащих 3; 5; 10 г/л  $H_3PO_4$ , рН которых равен 3,8; 3,2; 2,95 соответственно, на поверхности рабочих электродов, как и следовало ожидать, согласно нашим модельным представлениям [134 – 137], горят как анодные, так и катодные микроразряды (рисунки 25, 26).

При МДО алюминиевого сплава при пропускании переменного тока между электродами, плотность которого  $15 \text{ А/дм}^2$ , в водных фосфатных ( $H_3PO_4$ ) растворах высокая напряженность электрического поля при анодной поляризации рабочего электрода (максимальное анодное напряжение превышает 500 В) достаточна для вхождения в паровую фазу анионов и последующего увеличения их кинетической энергии. Этой энергии достаточно для инъекции электронов с анода и/или с молекул парогазовой фазы при их бомбардировке анионами.

При увеличении концентрации  $H_3PO_4$  до 20 г/л в водном растворе через 40 – 45 сек. при проведении процесса МДО при заданной плотности тока  $15 \text{ А/дм}^2$  загораются как катодные, так и анодные разряды. Однако, с ростом толщины покрытия интенсивность горения катодных разрядов уменьшается и при достижении покрытием толщины 45 – 50 мкм они исчезают. Последнее, несомненно, связано с увеличением кислотности электролита ( $pH < 1,9$ ), приводящее к травлению покрытия – увеличению его пористости.

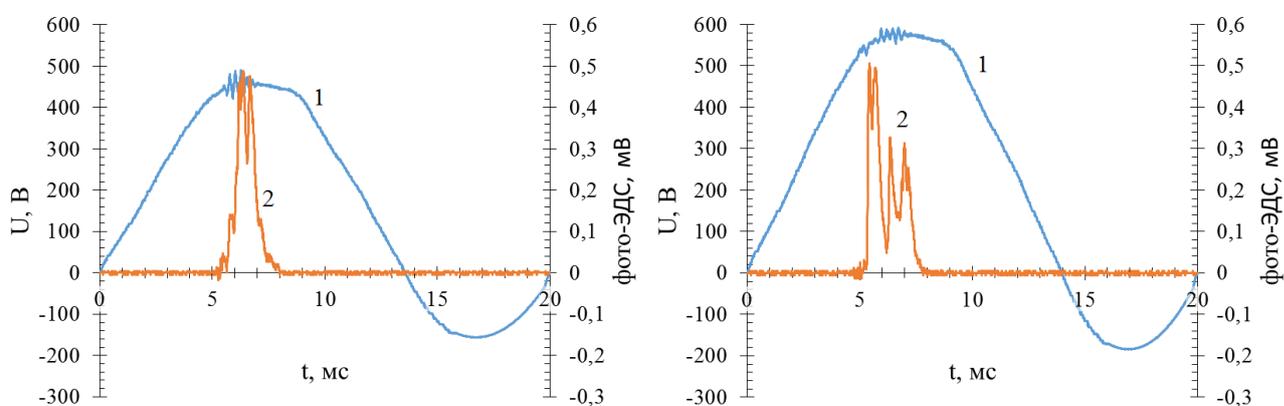


а)



б)

Рисунок 23 – Фотографии анодных микрозарядов при МДО сплавов МЛ5 (а), в первом электролите (рН = 11,7), Д16 (б) в щелочно-силикатном электролите, рН которого 11,35



а)

б)

Рисунок 24 – Мгновенные значения напряжения (1) и фото-ЭДС (2) при МДО сплавов МЛ5 (а), Д16 (б) в щелочных водных растворах, содержащих (г/л): а) 2 NaOH, 4 Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> (рН = 11,7); б) 2 NaOH, 7 технического жидкого стекла (Na<sub>2</sub>O · 2.9 SiO<sub>2</sub> · 9 H<sub>2</sub>O), рН которого – 11,35

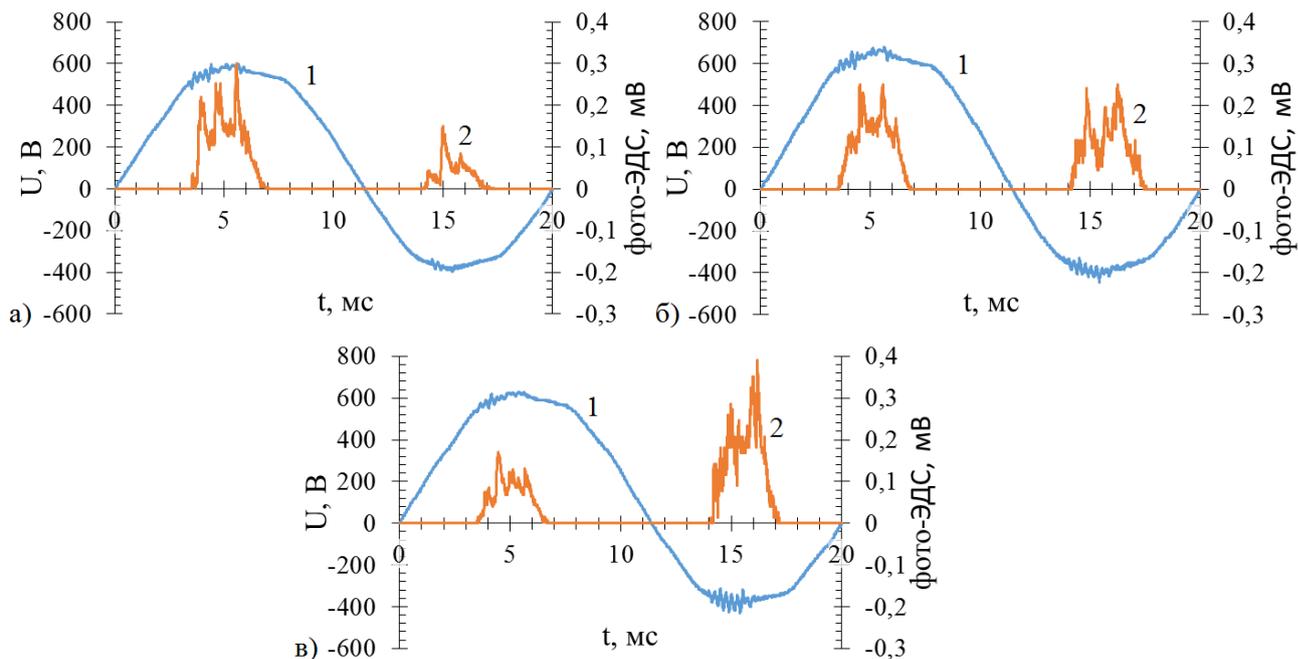


Рисунок 25 – Мгновенные значения напряжения (1) и фото-ЭДС (2) при МДО сплава Д16 в водных растворах фосфорной кислоты, рН которых равен 3,8 (а); 3,2 (б); 2,95 (в) при толщинах покрытия приблизительно: 60 (а,б), 80 (в) мкм



Рисунок 26 – Фотография типичных катодных и анодных микроразрядов при МДО сплава Д16 в водных растворах фосфорной кислоты

В большей степени, корректность данных модельных представлений подтвердилась (рисунки 27, 28) при проведении МДО сплава МЛ5 в анодно-катодном режиме во фторидном (20 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$ ) электролите ( $\text{pH} \approx 5,35$ ) [134]. Первоначально (до толщины покрытия 100 мкм) горят только катодные микроаряды на поверхности рабочего электрода (рисунки 27, 28) [69, 70, 134]. Причиной этого, по нашему мнению, является не только то, что процесс МДО реализован в кислом электролите, но и наличие фтор-ионов в нем.

Известно [138 – 145], что хемосорбция фтора на Mg, Zr, Ti, Fe и сплавах на их основе приводит к активации их поверхностных слоев. Обладая наибольшей из всех элементов электроотрицательностью, фтор взаимодействует почти со всеми элементами. При этом, реакции окисления металлов протекают более энергично и с большим выделением тепла, чем при их взаимодействии с другими окислителями, не содержащими этот элемент.

Согласно модельным представлениям [138 – 145], фтор (фтор-ион) является самым эффективным элементом, в существенной степени изменяющим при хемосорбции на поверхности металлов и сплавов электронное состояние их поверхностных слоев, что приводит, по мнению авторов [106, 140 – 145], к активации большого ряда физико-химических процессов.

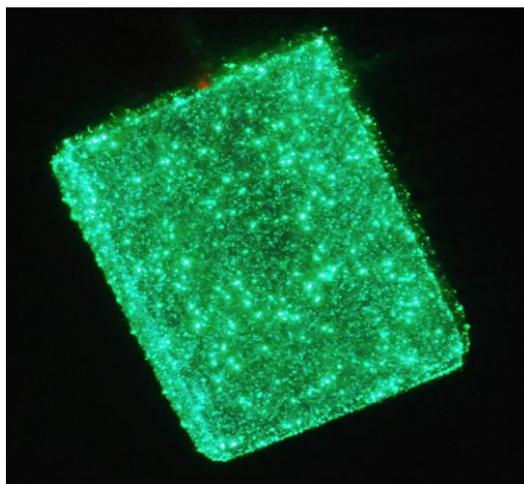


Рисунок 27 – Фотография катодных микрозарядов при МДО сплава МЛ5 во втором (фторидном) электролите; рН = 5,35

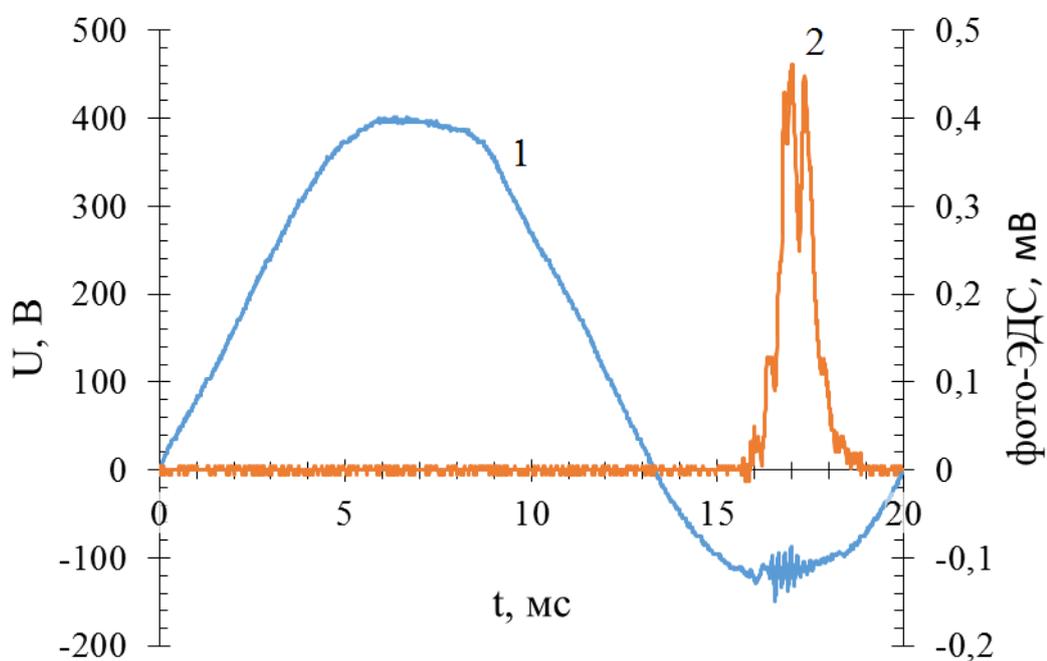


Рисунок 28 – Мгновенные значения напряжения (1) и фото-ЭДС (2) при МДО сплава МЛ5 во втором (фторидном) электролите; рН = 5,35

Автор [139] на основе теории псевдопотенциала [146] рассмотрел влияние примесей по периоду (B, C, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>) и по ряду (I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>) на рассеивание валентных электронов зоны проводимости металлов их ионным остовом. Согласно его модельным представлениям, увеличение заряда ядра примеси увеличивает рассеяние электронов на его ионном остове, что эквивалентно увеличению экранирования хемосорбированного иона электронами зоны проводимости металла или увеличению «шапки» зарядов вокруг хемосорбированного иона. Максимальная зарядовая «шапка» – у иона фтора, имеющего самую глубокую потенциальную яму. Образование зарядовых «шапок» вокруг примеси приводит к уменьшению электронной плотности в промежутках между рассеивающими центрами не за счет изменения числа электронов в поверхностном металлическом слое, а вследствие их локального перераспределения. Последнее эквивалентно тепловому расширению решетки, в данном случае, «повышению температуры» в промежутках с уменьшенной плотностью электронов. При движении по ряду и по периоду указанных выше элементов к фтору глубина потенциальной ямы увеличивается, а, следовательно, увеличивается и эффективное рассеяние электронов проводимости металлической поверхности ионным остовом примеси.

Прямым доказательством активации металлической поверхности при хемосорбции на ней ионов фтора являются, по-нашему мнению, данные экспериментов, проведенные авторами [140 – 145].

В частности, они впервые установили, что при активации металлической поверхности вследствие хемосорбции на ней фтора происходит образование только высших оксидов на металлах и сплавах при последующем их высокотемпературном окислении на воздухе: а) ZrO<sub>2+δ</sub> на поверхности Zr и сплава Zr – 2,5% Nb в широком температурном

интервале (600 – 1000 °C)<sup>3</sup>, где  $\delta$  – избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим содержанием его в диоксиде циркония; б) слои из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности стали 3 и армко-железа в температурном интервале 620 – 850 °C<sup>4</sup>.

Следовательно, в местах, на которых произошла хемосорбция фтора, образовалась зарядовая «шапка». Нахождение этих зарядовых «шапок» под паровой фазой, образованной в сквозных порах покрытия, при МДО магниевого сплава, вероятно, приводит к тому, что локализованные электроны становятся родоначальниками электронной лавины в катодный «полупериод» протекания тока.

Действительно, при МДО сплава МЛ5 в щелочно-фторидных электролитах, рН которых 8,2; 13,2 на поверхности рабочего электрода горят как анодные, так и катодные микрозаряды (рисунки 29, 30).

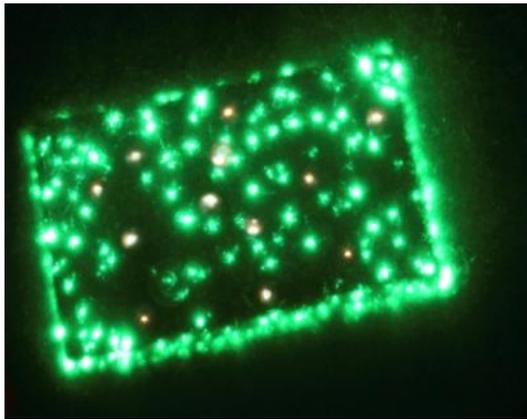
При МДО сплава МЛ5 в щелочно-фторидном электролите (рН = 13,2) горят интенсивные анодные разряды и редкие одиночные катодные разряды. При толщине приблизительно 56 мкм процесс переходит на дуговую стадию.

Косвенным доказательством реализации интенсивных катодных микрозарядов на поверхности рабочего электрода при МДО магниевого сплава в щелочных электролитах вследствие хемосорбции на его поверхности фтора являлось бы их отсутствие при введении в электролит вещества ингибирующего адсорбцию фторида на поверхность этого сплава. Действительно, хемосорбция анионов фосфата ( $\text{PO}_3^-$ ) после введения в щелочно-фторидный электролит 4 г/л гексафосфата натрия не позволило реализоваться интенсивным катодным микрозарядам.

---

<sup>3</sup>При окислении Zr на воздухе в указанном температурном интервале формируются следующие слои: твердый раствор кислорода в  $\alpha$ -Zr;  $\text{ZrO}_{2-\delta}$ ,  $\text{ZrO}_{2+\delta}$

<sup>4</sup>При окислении армко-железа и стали 3 на воздухе в указанном температурном интервале обязательно формируется на их поверхности слой из вюстита FeO. Его образование при окислении железа происходит при 570 °C, и его толщина существенно возрастает с увеличением температуры.

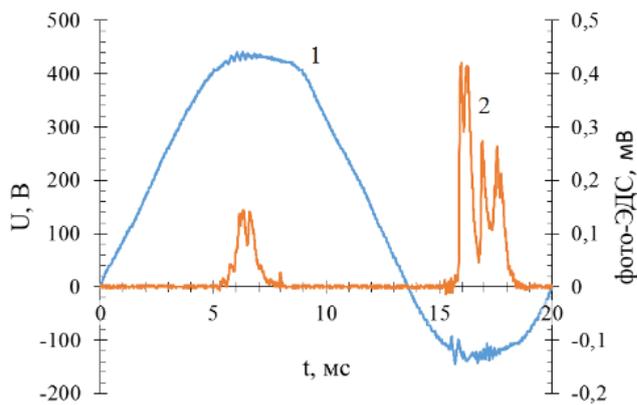


а)

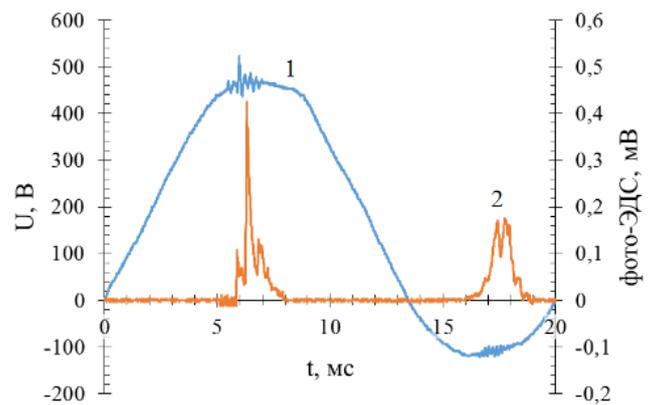


б)

Рисунок 29 – Фотографии анодных и катодных микрозарядов при МДО сплавов МЛ5 в третьем (а), пятом (б) электролитах; рН = 8,2; 13,2 соответственно



а)



б)

Рисунок 30 – Мгновенные значения напряжения (1) и фото-ЭДС (2) при МДО сплава МЛ5 в третьем (а), пятом (б) электролитах; рН = 8,2; 13,2 соответственно

В кислых электролитах ( $\text{pH} < 4$ ) невозможно реализовать МДО магниевого сплава вследствие его интенсивного растворения. Для доказательства, что при небольших значениях  $\text{pH}$  можно реализовать катодные микроразряды и при МДО магниевого сплава провели следующий эксперимент: предварительно получили покрытие толщиной 40 мкм, проведя МДО сплава МЛ5 в водном растворе, содержащем 1,5 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$ , 110 г/л ТЖС. Затем образец поместили в кислый раствор (5 г/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и пропустили между ним и вспомогательным электродом переменный ток, плотность которого была 10 А/дм<sup>2</sup>. На поверхности образца приблизительно в течение 3 мин горели интенсивные катодные и едва различимые невооруженным глазом анодные микроразряды (рисунок 31).

После 3 мин проведения процесса произошло самогашение разрядов. Очевидно, происходит травление как рыхлых продуктов в сквозных порах покрытия, в основном аморфного диоксида кремния, так и покрытия на его основе, а также магниевого сплава. По этой причине заданной плотности тока становится недостаточно для создания паровой фазы.

Казалось бы, выше приведенным модельным представлениям о механизме загорания катодных плазменных разрядов при проведении процесса МДО в анодно-катодном режиме в кислых электролитах противоречат следующие экспериментальные данные. При МДО сплава Д16 в концентрированной серной кислоте не загораются катодные разряды [12]. Последнее, несомненно, связано с высокой пористостью покрытия и, следовательно, низкой напряженностью электрического поля в паровой или парогазовой фазе в катодный «полупериод» протекания тока. Открытая пористость, определенная авторами [12] для покрытий толщиной не более 50 мкм, полученных после проведения МДО сплава Д16 в концентрированной серной кислоте, с помощью пропитки полиэтилсилоксановой жидкостью № 5 (ПЭС-5), составляет 35 – 45%. С увеличением толщины покрытия и/или плотности заданного тока

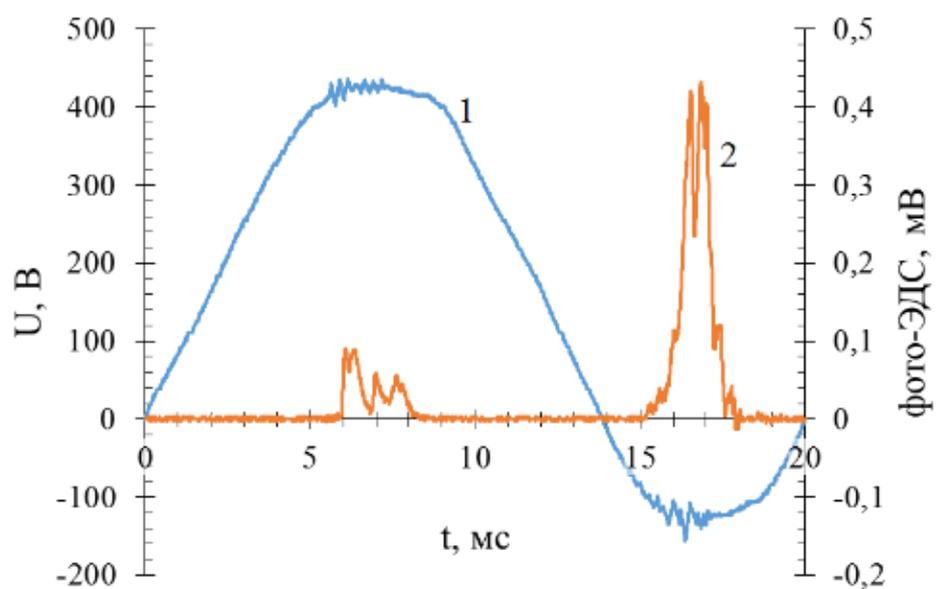


Рисунок 31 – Мгновенные значения напряжения (1) и фото-ЭДС (2) при МДО образца из сплава МЛ5 покрытием толщиной 40 мкм, предварительно полученным на его поверхности, в водном растворе, содержащем 5 г/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$

скорость образования в нем пор должна возрастать вследствие увеличения скорости травления с увеличением температуры системы «покрытие – слой металлической основы и электролита, прилегающих к нему, – электролит, находящийся сквозных порах пленки» не только оксидно-керамического покрытия и алюминия, но и интерметаллидов. Интерметаллиды, например,  $\text{CuAl}_2$ , не образуют пленок оксида, а интенсивно растворяются в электролите и лишь частично захватываются оксидом алюминия [12].

Компенсация потери толщины анодной (микродуговой) пленки в гальваностатическом режиме проведения процесса МДО при увеличивающейся во времени скорости ее растворения происходит за счет роста анодного напряжения и, как следствие, увеличения энергии, выделяющейся в каналах микрозарядов – окислительной способности плазмы. Очевидно, что рост микродуговой пленки пропорционален не плотности тока, а энергии, выделяемой в каналах микропробоев. Применять законы Фарадея для расчета изменения массы образцов при МДО легких металлов и сплавов на их основе, учитывая механизмы роста (экзотермическое окисление, плазменно-термохимическая обработка), как делают это авторы [12], некорректно. Покрытия, полученные методом МДО на алюминиевых сплавах, вследствие высокой их пористости состоят, в основном, из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и не обладают высокой антикоррозионной способностью, износостойкостью. Получать покрытия на алюминиевых сплавах способом МДО при проведении этого процесса в кислотных электролитах целесообразно только в том случае, если необходимо получить с высокой производительностью грунт для последующего нанесения на него органических, лакокрасочных покрытий. Очевидно, что по этой причине МДО алюминиевых сплавов в основном проводят в щелочных электролитах с добавками в них различных соединений.

Практически идентичный вид вольтамперных характеристик при проведении процесса МДО сплава Д16 в щелочном и кислотных электролитах (рисунки 32 – 34) указывает на единый механизм

возникновения различных по выделяемой в них мощности (фиксируемых и не фиксируемых) катодных разрядов.

Таким образом, в основе механизма зажигания на поверхности рабочего электрода интенсивных катодных микрозарядов лежит положительная заряженность границ раздела паровая фаза – электролит (положительная заряженность локальных электродов) за счет изменения рН электролита (наличие высокой концентрации катионов водорода в электролите), или небольшой «эффективной» сквозной пористости покрытия, или образования отрицательно зарядовой «шапки» под паровой фазой реализуются интенсивные катодные микрозаряды.

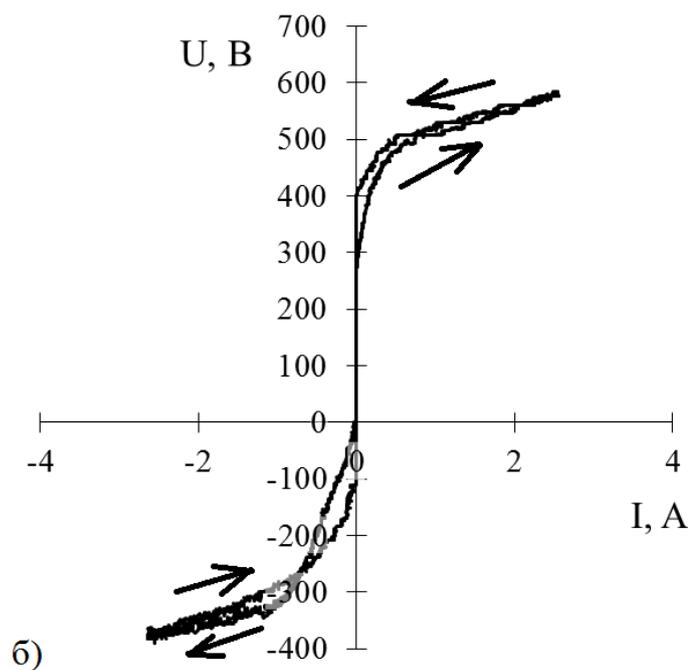
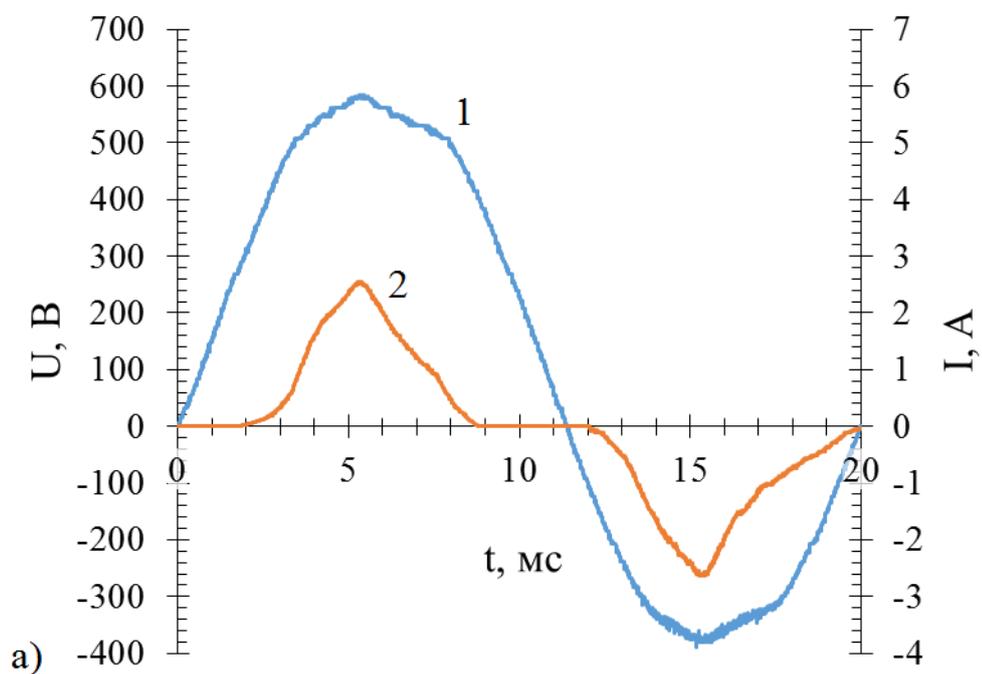


Рисунок 32 – Осциллограммы (а) напряжения (1) и тока (2) и динамическая вольт-амперная характеристика (б) при МДО сплава Д16 в водном растворе фосфорной кислоты, рН которого 3,8; толщина покрытия приблизительно 60 мкм

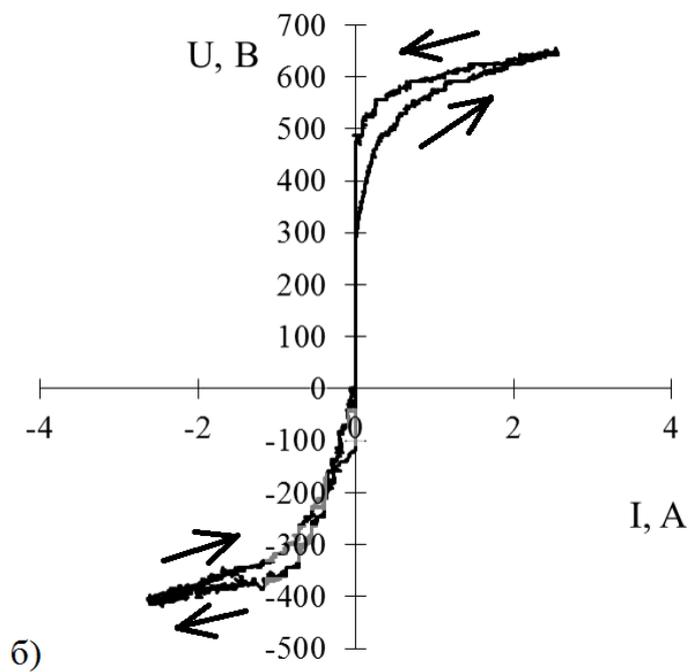
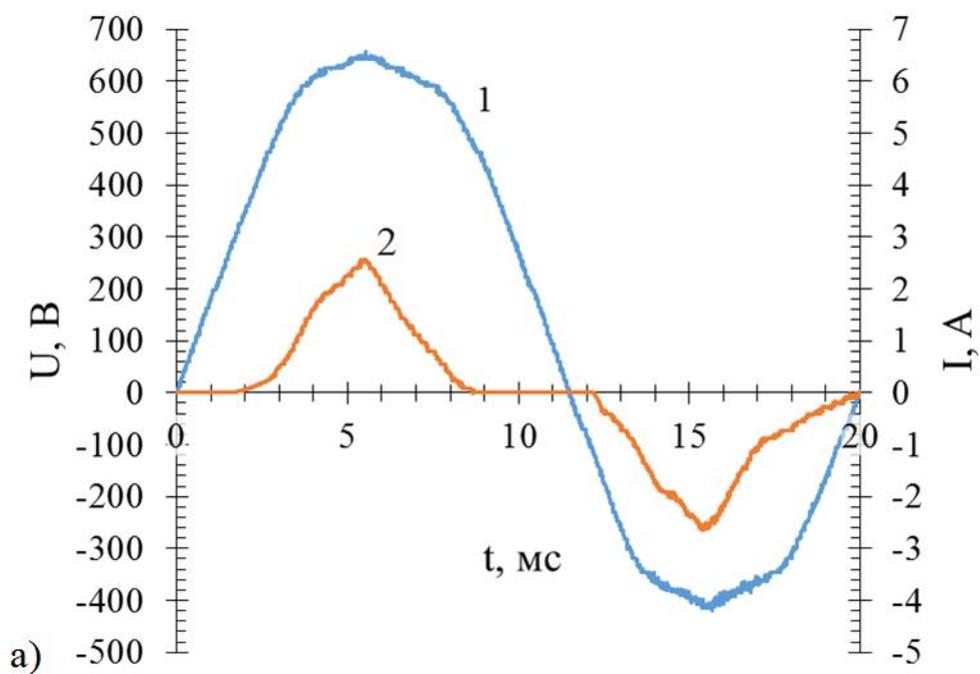


Рисунок 33 – Осциллограммы (а) напряжения (1) и тока (2) и динамическая вольт-амперная характеристика (б) при МДО сплава Д16 в водном растворе фосфорной кислоты, рН которого 3,2; толщина покрытия приблизительно 80 мкм

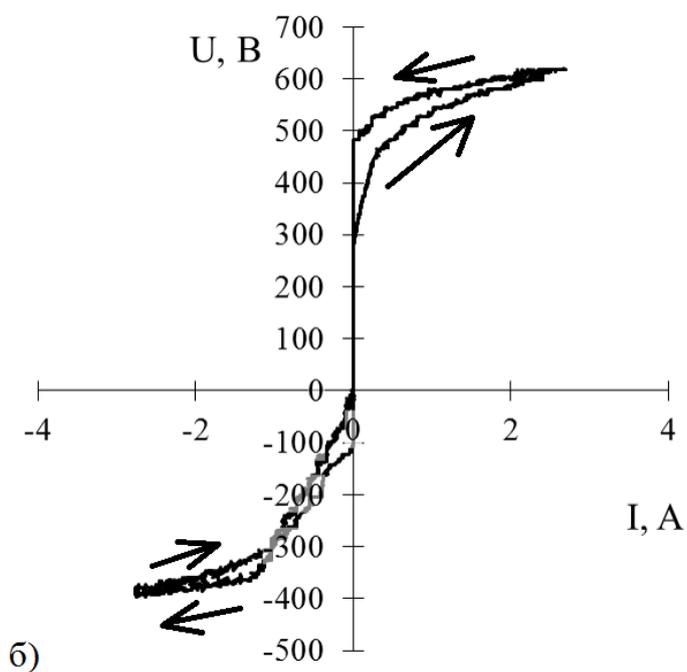
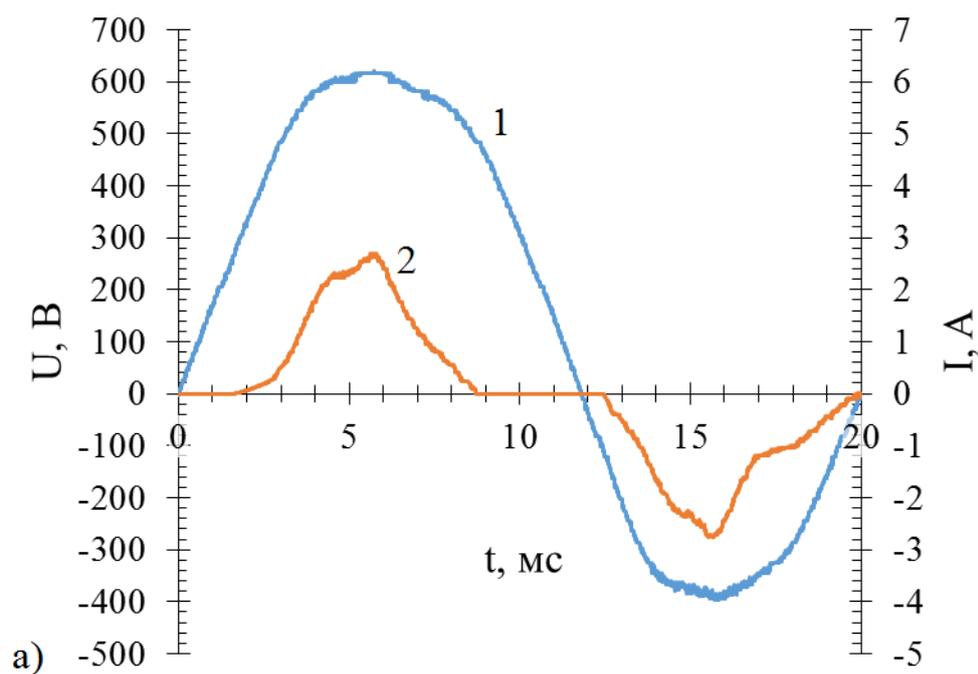


Рисунок 34 – Осциллограммы (а) напряжения (1) и тока (2) и динамическая вольт-амперная характеристика (б) при МДО сплава Д16 в водном растворе фосфорной кислоты, рН которого 2,95; толщина покрытия приблизительно 60 мкм

Глава 7. Влияние интенсивности катодных и анодных микрозарядов на строение, антикоррозионную способность покрытий и их адгезию к легким конструкционным сплавам

7.1. Влияние интенсивности катодных и анодных микрозарядов на строение, антикоррозионную способность покрытий и их адгезию к сплавам Д16 и МЛ5

При относительно небольших концентрациях тех компонентов в щелочных электролитах, после плазменно-термохимических преобразований которых малорастворимые соединения входят в состав покрытия, его рост при МДО легких конструкционных сплавов происходит по механизму окисления металлического дна сквозных пор [28, 88, 101, 102, 127, 147]. Согласно этому механизму, рост толщины покрытия, в основном, происходит вследствие испарения атомов металлов, их взаимодействия с окислителями плазмы, окисления расплава сплава, частичного выноса расплавленного оксида на поверхность покрытия и их застывания на нем в виде «блинчиков» [148].

Вследствие градиента температуры (уменьшение ее от границы раздела сплав – покрытие к границе раздела покрытие – охлаждаемый водный раствор) происходит более быстрое образование твердой фазы (застывание расплава) в части объема поры, находящейся вблизи или контактирующей с водным раствором [147].

При проведении процесса МДО в анодном режиме только относительно небольшая часть образовавшегося расплава застывает в порах и, следовательно, его продукты не закрывают весь объем покрытия. Следовательно, большая часть объема сквозных пор не будет заполнена; то есть в покрытии должно образоваться большое количество пустот.

К образованию пор в покрытии должны приводить и мощные (интенсивные) катодные разряды вследствие разрыхления покрытия и/или выноса соединений, из которых оно состоит, в электролит.

Действительно, после МДО магниевого сплава в щелочной-фторидно-фторидном при пропускании выпрямленного тока между электродами, плотность которого  $2 \text{ А/дм}^2$ , фторидном и щелочно-фторидном электролитах с пропусканием переменного тока, плотность которого  $4 \text{ А/дм}^2$ , образуются высокопористые покрытия (рисунок 35) [149].

Более сплошным покрытие получается после проведения МДО в щелочной-фосфатно-фторидном водном растворе в анодно-катодном режиме с заданной плотностью переменного тока  $4 \text{ А/дм}^2$  (рисунок 35 г) [149]. Очевидно, катодные разряды малой мощности отвечают за насыщение электролита, находящегося в сквозных порах, особенно вблизи металлической поверхности, гидроксидом магния вследствие образования катиона магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ) при функционировании катодных микропробоев (возможно, и нанопробоев), а после пробоев – протекания реакций в электролите, находящимся в сквозных порах покрытия:



Увеличение количества расплава оксида магния после реализации анодных плазменных микропробоев, по нашему мнению, и является основной причиной, которая приводит к возрастанию степени заполнения сквозных пор покрытия.

После проведения МДО сплава МЛ5 в водном растворе, содержащем  $6 \text{ г/л NaOH}$ ,  $4 \text{ г/л NH}_4\text{F}$ , фазовый состав покрытия толщиной приблизительно  $60 \text{ мкм}$  представлен в таблице 3. Из этих экспериментальных данных следует, что в основном фторид магния находится во внешнем слое покрытия, который легко удалить шлифовкой образца.

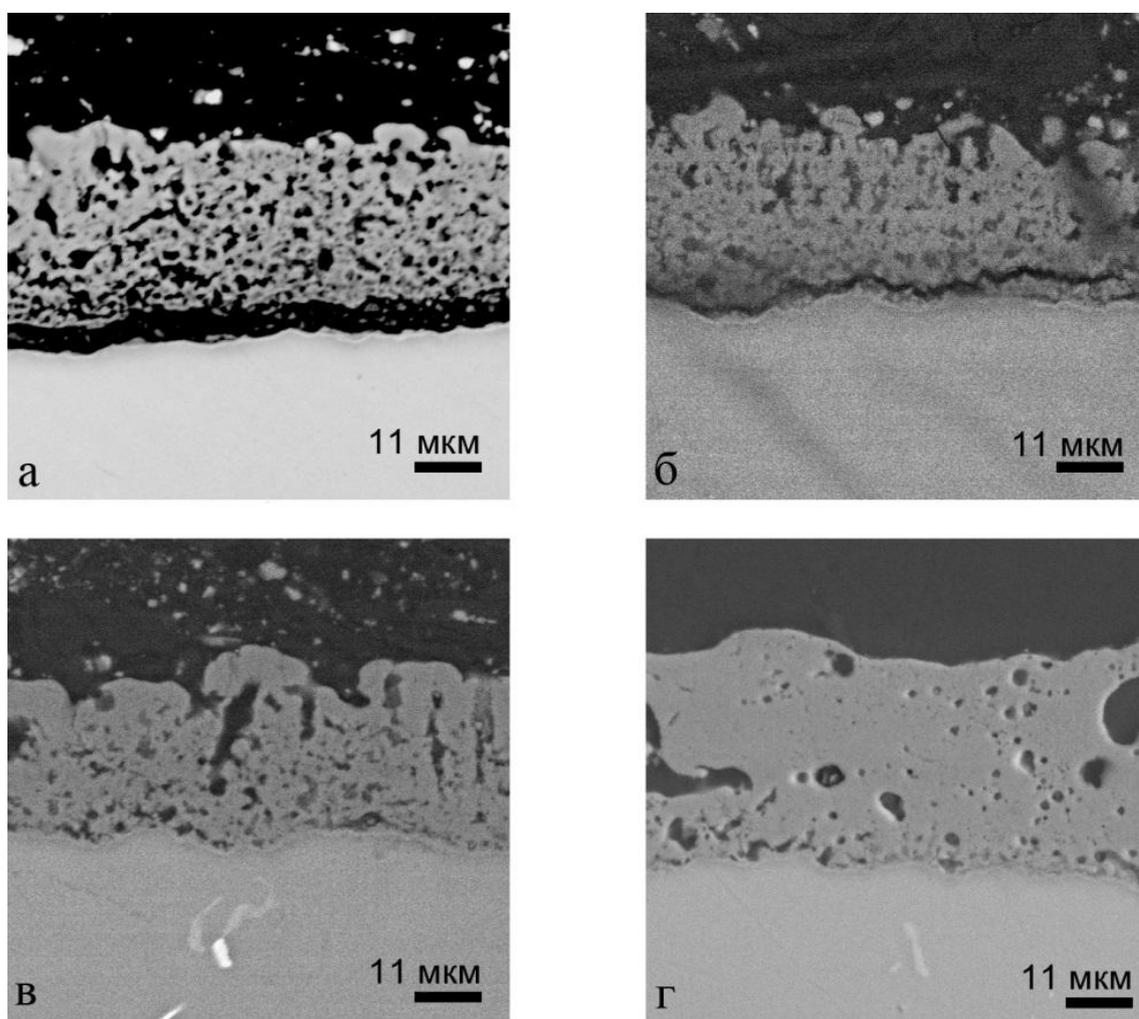


Рисунок 35 – Типичное строение покрытий, полученных на сплаве МЛ5 в щелочно-фосфатно-фторидном электролите (а, г) без наличия интенсивных катодных микрозарядов на рабочем электроде, фторидном (б) и щелочно-фторидном (в) электролитах при их наличии на рабочем электроде после проведения процессов МДО с пропусканием: а) выпрямленного тока, плотность которого  $2 \text{ А/дм}^2$ ; б), в), г) переменного тока, плотность которого  $4 \text{ А/дм}^2$

Таблица 3 – Фазовый состав микродугового покрытия, полученного на сплаве МЛ5 в водном растворе, содержащем 6 г/л NaOH, 4 г/л NH<sub>4</sub>F, при пропускании переменного тока между электродами;  $i = 4$  А/дм<sup>2</sup>;  
 а) симметричная; б) асимметричная съемки

Фаза	Объемное содержание, %	Массовое содержание, %	Период решетки, нм	Структурный тип
MgO	54,5	50,6	A = 42,10	cF8/2
Al <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub>	29,5	32,2	A = 80,66	cF56/2
Mg	14,2	15,8	A = 32,07 C = 52,04	hP2/1
MgF <sub>2</sub>	1,8	1,4	A = 46,37; C = 30,57	tP6/1

а)

Фаза	Объемное содержание, %	Массовое содержание, %	Период решетки, нм	Структурный тип
MgO	68,4	67,9	A = 42,10	cF8/2
Al <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub>	9,5	12,2	A = 80,66	cF56/2
MgF <sub>2</sub>	22,1	19,9	A = 46,37 C = 30,57	tP6/1

б)

О меньшей пористости покрытий при отсутствии интенсивных катодных разрядов на поверхности рабочего электрода указывают и следующие экспериментальные факты:

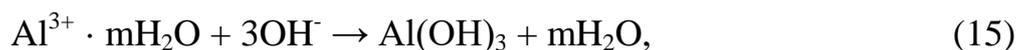
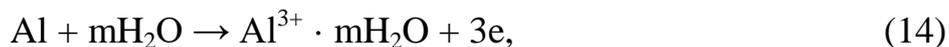
1) средняя скорость роста толщины покрытия до 40 мкм (приблизительно 1,2 мкм/мин) на сплаве МЛ5 в анодно-катодном режиме проведения процесса МДО в водном растворе, содержащем (г/л) 2 NaOH, 4  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , 20  $\text{NH}_4\text{F}$  (на поверхности рабочего электрода функционируют только интенсивные анодные плазменные микроразряды), в 1,45, раза меньше, чем при проведении процесса МДО при той же заданной плотности переменного тока ( $4\text{А/дм}^2$ ), но в 3<sup>ем</sup> электролите (на поверхности рабочего электрода функционируют интенсивные как анодные, так и катодные микроразряды) при прочих идентичных условиях проведения МДО сплава МЛ5. Однако, удельное изменение массы образцов после проведения процесса МДО в щелочно-фосфатно-фторидном электролите ( $33\text{ г/м}^2$ ) приблизительно в 1,27 раза больше, чем после его проведения в 3<sup>ем</sup> электролите при практически одинаковых толщинах покрытий;

2) начало появления первых пузырьков водорода, отчетливо видимых питтингов на поверхности образцов с покрытиями толщиной приблизительно 100 мкм, полученными при проведении процесса МДО в анодно-катодном режиме в водных растворах, содержащих: а) 2 г/л NaOH, 20 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  (3<sup>ий</sup> электролит); б) 6,5 г/л NaOH, 20 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  (4<sup>ый</sup> электролит); в) 2 г/л NaOH, 4 г/л  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , 20 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  (шестой электролит), при их выдержке в 3% водном растворе NaCl в среднем составило: 9 и 16; 225 и 310; 710 и 840 мин соответственно.

Аналогичное влияние оказывает на пористость формируемых покрытий на сплаве Д16 методом МДО наличие катодной поляризации рабочего электрода при отсутствии интенсивных катодных разрядах на его поверхности [135, 136].

Объем заполнения поры в значительной степени зависит от концентрации  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , в электролите, заполняющем сквозные поры покрытия, после реализации катодных плазменных микрозарядов.

При проведении процесса МДО в анодном режиме (рН электролита 11,35) не происходит интенсивное растворение алюминия по реакциям:



так как поры заполнены паровой фазой.

Вместе с тем, при проведении процесса МДО в анодно-катодном режиме в этом же электролите происходит интенсивное насыщение электролита, находящегося в сквозных порах покрытия, анионом гидроксида алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ). Последнее, несомненно, связано с протеканием катодной реакции в конечный катодный «полупериод»:



приводящей к увеличению рН электролита в сквозных порах покрытия и, как следствие, увеличению скоростей протекания реакций (14 – 16). В начальный катодный «полупериод» также происходит насыщение электролита, находящегося в сквозных порах покрытия, вследствие испарения атомов металлов при наличии катодных зарядов малой мощности.

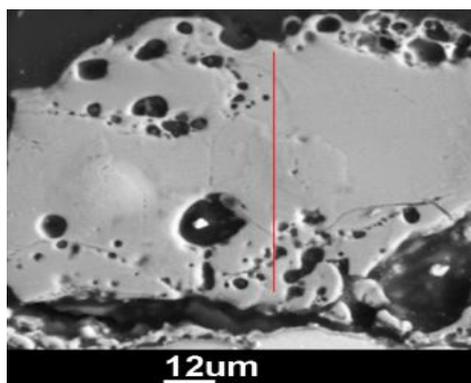
По этой причине происходит увеличение количества расплава оксида алюминия в анодный полупериод протекания тока. Последнее, очевидно, и приводит к увеличению заполнения сквозных пор покрытия. При этом необходимо учитывать: 1) уменьшение энергии, выделяющейся в эффективных анодных плазменных микрозарядах, и, как следствие, меньший вынос расплава на поверхность покрытия [147]; 2) больший (приблизительно в 1,3 раза) объем оксида алюминия по сравнению с объемом алюминия, пошедшего на образование этого оксида. В

результате отсутствуют пустоты на границе раздела покрытие – сплав при проведении МДО алюминиевого сплава в анодно-катодном режиме (рисунок 36). Это и является основной причиной того, что только покрытия, полученные в анодно-катодных режимах без реализации на них интенсивных катодных микроразрядов, имеют высокую адгезию к металлической основе (средняя адгезия – 80 МПа). Адгезия покрытий, полученных в анодном режиме, к сплаву Д16 при прочих одинаковых условия проведения процесса МДО не превышает 30 МПа.

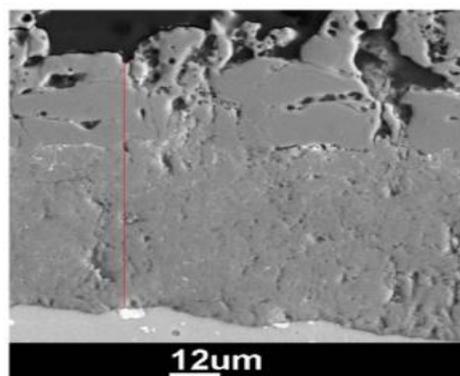
Доказательством того, что по скорости роста толщины покрытия нельзя оценивать скорость его образования, а объемная пористость покрытий существенно зависит от заданного электрического режима, являются данные расчета (таблица 6). Данный расчет проведен по уравнениям (8, 10, 11) после проведения процесса МДО в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, измерения изменения геометрического размера образцов (таблица 4) и количественного рентгенофазового анализа (таблица 5) покрытий [135, 136].

После проведения процесса МДО в анодно-катодном режиме значительно увеличиваются плотность покрытия (практически в 1,3 раза) вследствие уменьшения объемной его пористости (приблизительно в 2,5 раза), средней скоростей образования покрытия (приблизительно в 1,3 раза) при практически одинаковой средней скорости роста ее толщины [135, 136].

Антикоррозионные свойства покрытий, полученных методом МДО, являются функцией не только от количества сквозных пор, но и от отношения поперечного сечения пор к их длине. Чем меньше это отношение, тем выше их антикоррозионная способность вследствие большой вероятности заторможенности катодного процесса, протекающего с кислородной деполяризацией [103].



а)



б)

Рисунок 36 – Типичные фотографии поперечных шлифов покрытий толщиной приблизительно 80 мкм, полученных после МДО сплава Д16 в анодном (а) и анодно-катодном (б) режимах в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС.;  $i = 15 \text{ А/дм}^2$

Таблица 4 – Среднее изменение половины толщины образца ( $\Delta h_{\Gamma}$ ), плотность и сумма объемных долей различных модификаций оксида алюминия в покрытиях, полученных после МДО сплава Д16 при различных электрических режимах

Электрический режим	$\Delta h_{\Gamma}$ , мкм	Сумма объемных долей различных модификаций оксида $\text{Al}_2\text{O}_3$ в покрытиях	Плотность различных модификаций оксида алюминия	Средняя плотность беспористых покрытий, $\text{г/см}^3$
Анодный; $7,5 \text{ А/дм}^2$	42,6	$0,544 \eta + 0,156 \alpha + 0,11 \gamma + 0,19 \delta$	$\eta$ - или $\gamma$ -; $\delta$ -; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 3,42;	3,55
Анодно-катодный; $15 \text{ А/дм}^2$ .	31,5	$0,501 \eta + 0,204 \delta + 0,152 \alpha + 0,143 \gamma$	3,66; 3,99 соответственно	3,56

Таблица 5 – Данные количественного рентгенофазового анализа образцов с покрытиями толщиной приблизительно 80 мкм после проведения МДО сплава Д16 в анодном (а), анодно - катодном (б) режимах;  $i = 7,5; 15 \text{ А/дм}^2$  соответственно

Фаза	Стр. тип	Объемное содержание, %	Периоды, Å
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (type D5.1)	hR10/1	15,6	A = 4,755 C=12,990
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	cF120/4	54,4	A= 7,902
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (type H1.1)	cF56/2	11,0	A= 7,927
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	oP80/27	19,0	A =11,742 B = 7,913 C = 7,940

а)

Фаза	Стр. тип	Объемное содержание, %	Периоды, Å
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( type D5.1 )	hR10/1	15,2	A= 4,760 C=13,002
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	cF120/4	50,1	A= 7,904
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (type H1.1)	cF56/2	14,3	A= 7,940
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	oP80/27	20,4	A =11,742 B = 7,913 C = 7,940

б)

Таблица 6 – Плотность, объемная пористость покрытий толщиной приблизительно 80 мкм и удельное изменение массы образцов из сплава Д16 после их МДО при различных электрических режимах

Электрический режим	$d_{п}, \text{г/см}^3$	$V_v, \%$	$\Delta m/S \cdot 10^3, \text{г/см}^2$
Анодный	2,38	33	8,96
Анодно-катодный	3,09	13	11,6

После выдержки в камере соляного тумана образцов (площадь образцов практически  $1 \text{ дм}^2$ ) с покрытиями толщиной приблизительно  $80 \text{ мкм}$ , полученными методом МДО при плотности заданного переменного тока  $15 \text{ А/дм}^2$  при его проведении в кислых электролитах ( $3; 5 \text{ г/л H}_3\text{PO}_4$ ) и щелочном ( $2 \text{ г/л NaOH}$ ), содержащем  $7 \text{ г/л ТЖС}$ , и в аналогичном щелочном электролите, но в анодном режиме при плотности выпрямленного тока  $7,5 \text{ А/дм}^2$ , было установлено, что наивысшей антикоррозионной способностью обладает покрытие, полученное после проведения этого процесса в щелочном электролите ( $2 \text{ г/л NaOH}$ ,  $7 \text{ г/л ТЖС}$ ) в анодно-катодном режиме. На поверхности образцов с покрытиями, полученными при проведении процесса МДО в анодно-катодном режиме в щелочном электролите отсутствовали следы коррозионных поражений, а после проведения процесса МДО в анодном режиме на поверхности образцов – 4 локальных коррозионных поражения (питтинга), диаметр которых более  $0,8 \text{ мм}$ , и 6 питтингов со значительно меньшим диаметром. После проведения процесса МДО в кислом электролите ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – крупные питтинги отсутствовали, однако число питтингов с диаметром менее  $0,8 \text{ мм}$  было не менее 60. Следовательно, согласно ISO 9227, покрытия, полученные на сплаве Д16 или при наличии интенсивных катодных разрядов на поверхности рабочего электрода, или в анодном режиме не обладают достаточной антикоррозионной способностью.

7.2. О недопустимости зажигания интенсивных катодных микроразрядов при МДО сплава на основе  $\gamma\text{-TiAl}$

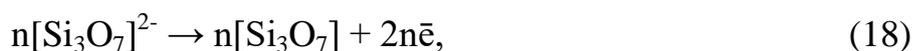
При проведении МДО сплава на основе  $\gamma\text{-TiAl}$  при пропускании между электродами переменного тока, плотность которого не менее  $15 \text{ А/дм}^2$ , в щелочных ( $3 \text{ г/л NaOH}$ ) водных растворах, содержащих относительно большие концентрации ТЖС (не менее  $10 \text{ г/л}$ ), на поверхности рабочего электрода горят как анодные, так и катодные «микроразряды». При этом экспериментально установлено – чем меньше концентрация ТЖС в

щелочном водном растворе, тем больше должна быть плотность заданного тока для реализации катодных «микроразрядов» [149, 150].

Для примера, на рисунке 37 приведены фотографии осцилляций на мгновенных значениях напряжения (1) и фото-ЭДС (2) при протекании МДО сплава на основе  $\gamma$ -TiAl при плотности переменного тока  $15 \text{ A/дм}^2$  в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 20 ТЖС.

При проведении МДО сплава на основе  $\gamma$ -TiAl интенсивные микроразряды сосредоточены только на отдельных участках поверхности образца (рисунок 38).

Из этих экспериментальных данных следует, что вероятность реализации интенсивных как катодных «микроразрядов», так и анодных микроразрядов при заданной плотности переменного тока возрастает с увеличением концентрации ТЖС в щелочном электролите. Причиной этого является увеличение количества «неэффективных» сквозных пор [28, 59, 88, 90, 91, 101 – 103, 106, 147] и, как следствие, увеличение энергии, выделяющейся в оставшихся «эффективных» сквозных порах. После плазменно-термохимического преобразования осажденных на дно сквозных пор полианионов по механизму электролиза до оксидов, например, по реакциям:



происходит интенсивное образование «неэффективных» сквозных пор [28, 59, 88, 90, 91, 101 – 103, 106].

Как и следовало ожидать, при одновременной реализации анодных и катодных микроразрядов максимальные значения напряжений в анодный и катодный полупериоды протекания тока незначительно зависят от его значений (рисунок 39).

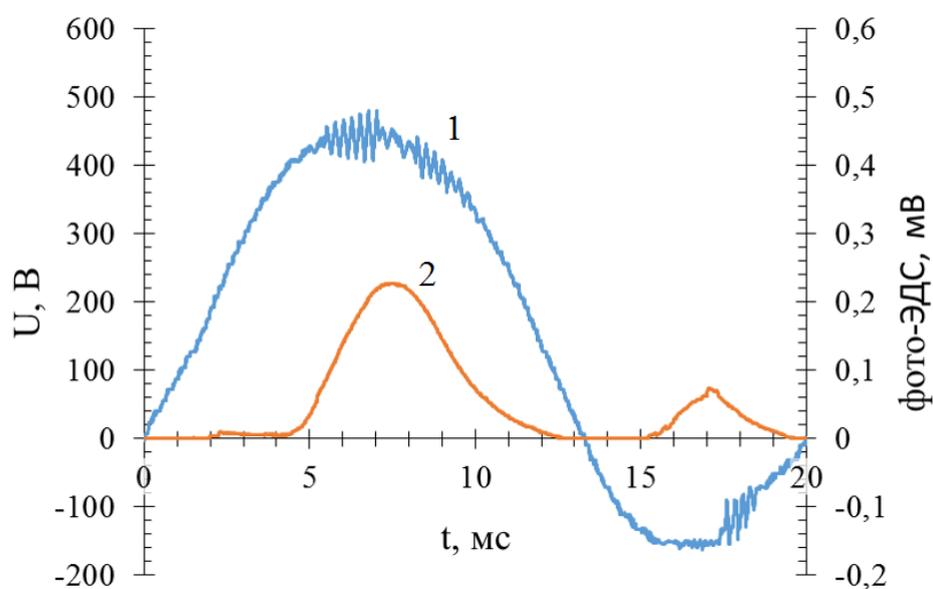


Рисунок 37 – Осцилляции на мгновенных значениях напряжения (1) и фото-ЭДС (2) при протекании МДО сплава на основе  $\gamma$ -TiAl в щелочном (3 г/л NaOH) водном растворе, содержащем 20 г/л ГЖС



Рисунок 38 – Типичное распределение микрозарядов при проведении МДО сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl, когда на поверхности рабочего электрода реализуются как анодные, так и катодные микрозаряды

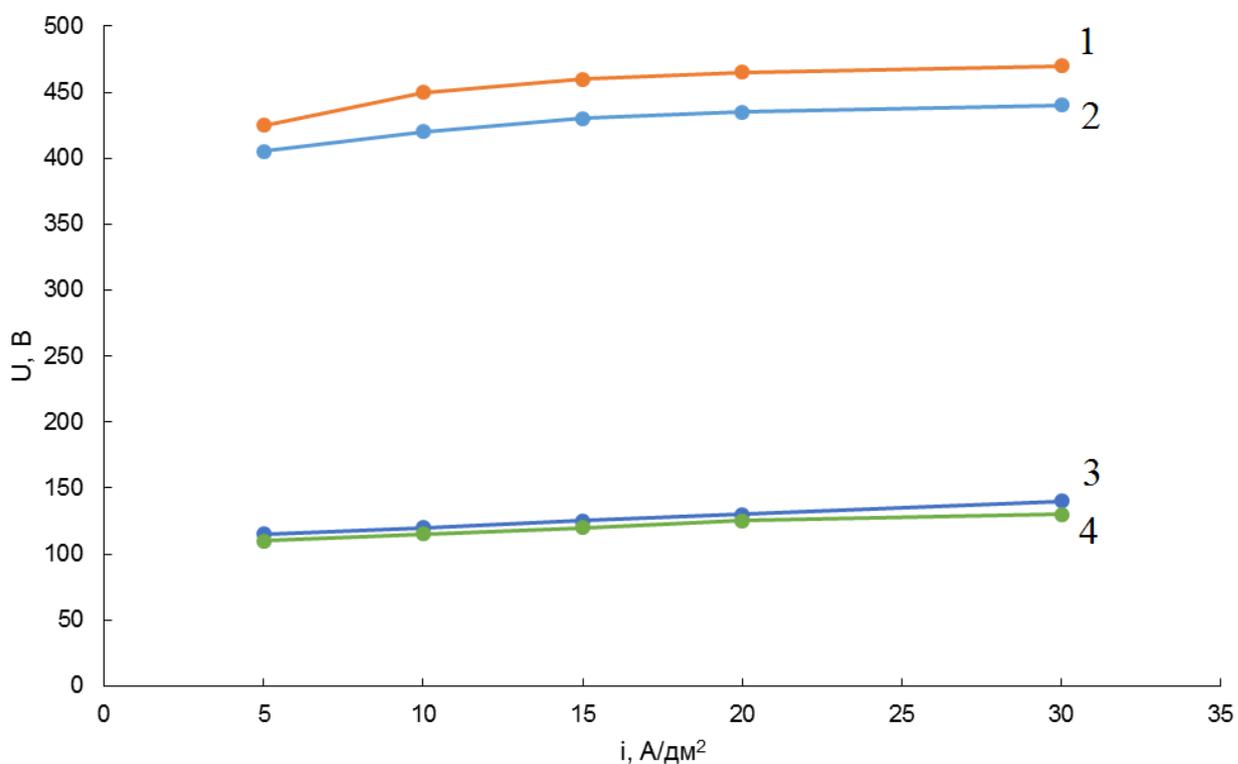


Рисунок 39 – Зависимости амплитудных анодных (1, 2) и катодных (3, 4) напряжений от заданной плотности тока при длительностях проведения процесса МДО сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl 2 (1,3) и 4 (2,4) мин. в водном растворе, содержащем (г/л) 3 NaOH, 20 ТЖС, при практически одинаковой площади образцов

Очевидно, что плазменный анодный микроразряд в какой-либо «эффективной» сквозной поре [28, 59, 88, 90, 91, 101 – 103, 106] приводит к нагреву близлежащего локального участка покрытия. С увеличением температуры такого участка происходит растворение оксидов и гидроксида алюминия в сквозных порах по реакциям (1, 2, 14) и переходу «неэффективных» сквозных пор, расположенных на этих участках, в «эффективные» [28, 59, 88, 90, 91, 101 – 103, 106, 147]. Кроме того, плазма при реализации анодного микроразряда находится над сквозными порами, имеющимися в близлежащем локальном участке покрытия. По этой причине происходит значительное увеличение напряженности электрического поля в парогазовой фазе, реализованной в них. Последнее, очевидно, приводит к каскаду микроразрядов, а не одиночному микроразряду, на этом локальном участке.

Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A. Clyne T.W. [60] первыми, при попытке изучения характеристик единичного разряда, установили, что напряжение и ток имеют форму каскадов импульсов. Каскады обычно длятся несколько мс. Они содержат большое количество импульсов (десятки или даже сотни). Отдельные импульсы (разряды) имеют очень малую длительность (десятки или сотни мкс).

Вполне возможно, считают эти исследователи, что импульсы тока, которые составляют каждый каскад, реализуются в одном и том же месте или, по крайней мере, в непосредственной близости от него. Это, по мнению Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A. Clyne T.W [60], обусловлено накоплением локальным участком покрытия остаточного тепла после разряда или реализацией каким-либо образом низкого сопротивления в этом месте у покрытия.

По нашему мнению, как отмечено выше, каскад разрядов может быть обусловлен: а) накоплением локальным участком покрытия остаточного тепла после реализации одиночного микроразряда или нескольких одиночных микроразрядов в месте или местах этого участка; б) реализацией

высокого напряжения между локальными катодами или анодами, расположенными на границе раздела парогазовая фаза – электролит и анодами или катодами (металлической основой дна сквозных пор). Последнее обусловлено нахождением анионов, катионов плазмы над паровой фазой, находящейся в сквозных порах, прилегающих к первоначальному микрозаряду (возможно, к нескольким близко расположенным микрозарядам), и положительно, отрицательно заряженной соответственно металлической основы (рисунок 40). Чем больше количество сквозных пор на единицу поверхности и чем больше энергия, выделяемая в первичном одиночном микрозаряде, тем больше вероятность образования каскада микрозарядов в локальных местах покрытия.

Вероятно, по этой причине одиночные микрозаряды могут образовывать светящиеся полосы, перемещающиеся по поверхности рабочего электрода [151].

При локализации микрозарядов на отдельных участках рабочего электрода на поверхности сплава на основе  $\gamma$ -TiAl при проведении процесса в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH и более 10 г/л ТЖС, формируются высокопористые покрытия [149, 150]. На последнее указывают как высокая средняя скорость роста толщины покрытий на сплаве Ti – 43,5Al – 4,5Nb – 1,7Mo (приблизительно 3,25 мкм/мин)<sup>5</sup> при проведении процесса МДО с пропусканием переменного тока между электродами, плотность которого 15А/дм<sup>2</sup>, так и невозможность получения шлифа, позволяющего изучить строение и измерить толщину покрытия при помощи микроскопов. При заливке образцов с таким покрытием в смолу последняя проникала на большую часть толщины покрытия. Расхождение в измеренных толщинах

---

<sup>5</sup>Скорость роста толщины покрытия на сплаве на основе  $\gamma$ -TiAl в этом электролите приблизительно в 1,7 раза больше, чем на алюминии при идентичных условиях проведения процесса МДО.

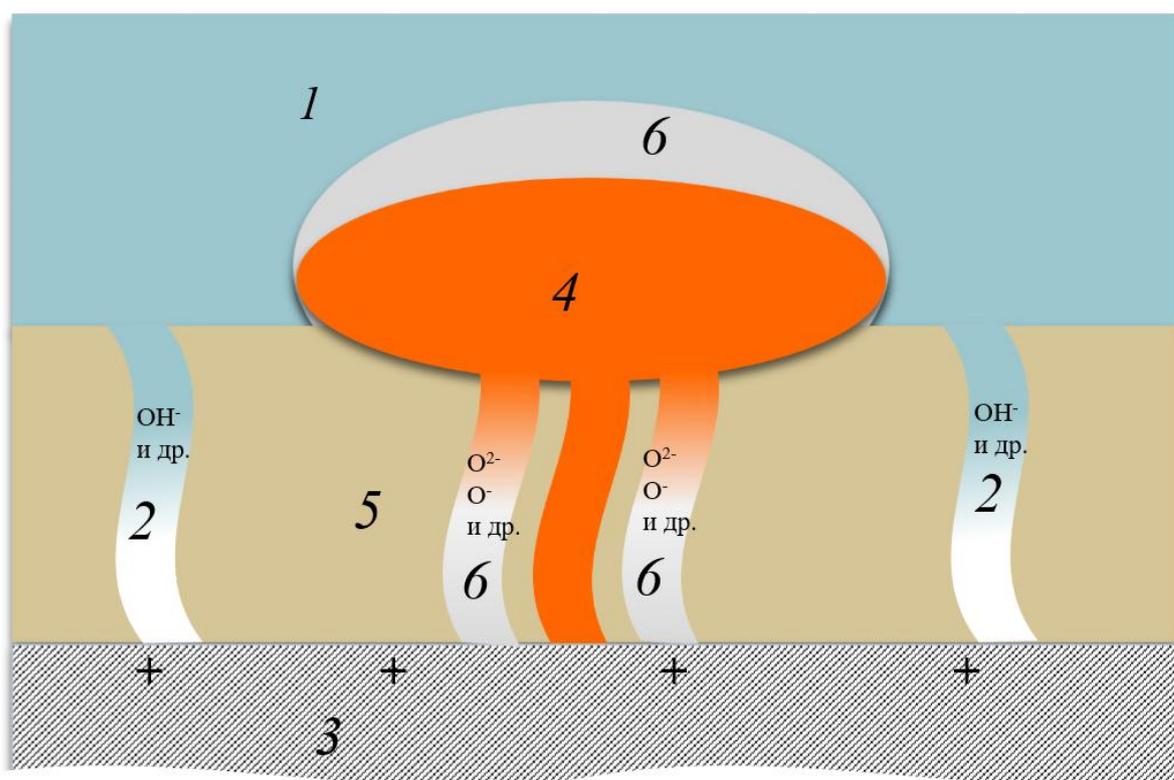


Рисунок 40 – Схема образования каскада микроарядов в анодный полупериод протекания тока, представленная в увеличенном масштабе; 1 – электролит, 2 – паровая фаза, 3 – металлическая основа, 4 – плазма, 5 – оксидное покрытие, 6 – парогазовая фаза

покрытия при помощи толщиномера и микроскопа на шлифах составляла более 70%.<sup>6</sup>

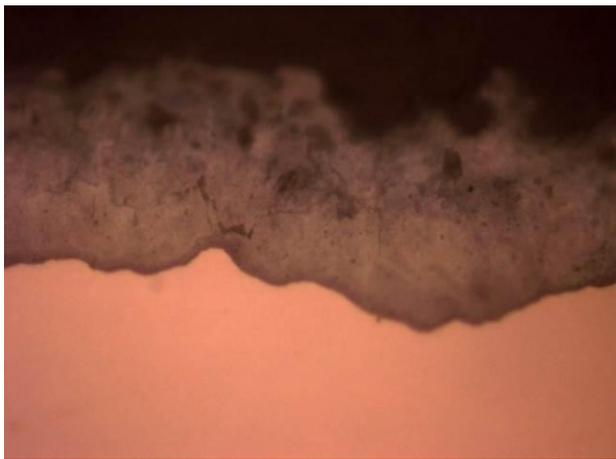
Для увеличения количества «эффективных» сквозных пор в формируемом покрытии при проведении МДО сплава на основе  $\gamma$ -TiAl в водном растворе уменьшили концентрацию ТЖС до 4 г/л и увеличили концентрацию щелочи до 4 г/л [149, 150].

Действительно, покрытия стали более плотными (рисунок 41), а скорость роста толщины покрытия, как и следовало ожидать, уменьшилась практически в 4 раза (0,81 мкм/мин соответственно). При этом, с самого начала проведения процесса МДО отсутствовали катодные микроразряды [149, 150], а интенсивные анодные зажигались (рисунок 42) и «перемещались» по всей поверхности рабочего электрода. Эти эксперименты указывают на корректность высказанной выше гипотезы.

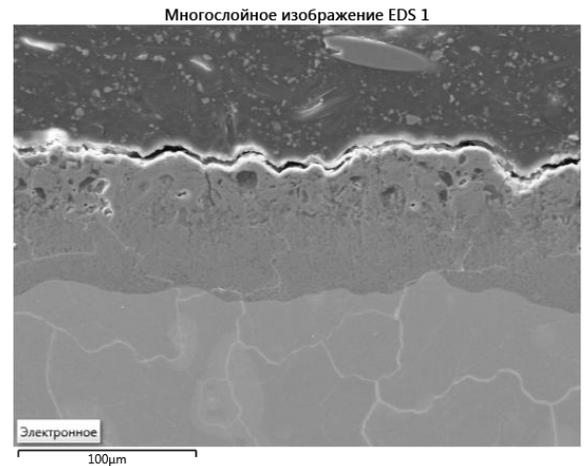
Покрытие, в основном, состоит из диоксида титана и двойного оксида (таблица 7). Такое покрытие позволяет уменьшить скорость окисления сплава Ti – 41,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo при температуре 950 °C на воздухе (1 атм) не менее, чем в три раза, а при окислении в вакууме ( $2 \cdot 10^{-2}$  мм. рт. ст.) практически в 4,75 раза. Средняя скорость окисления сплава Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo с толщиной покрытия  $25 \pm 2,5$  мкм на воздухе – 0,32 мг/см<sup>2</sup>·ч, а в вакууме 0,41 мг/см<sup>2</sup>·ч.

---

<sup>6</sup>Без заливки в смолу при шлифовании образцов происходит осыпание с них покрытия, а после приготовления поперечных шлифов при помощи смолы практически остается для анализа только относительно небольшая толщина внутреннего слоя покрытия.

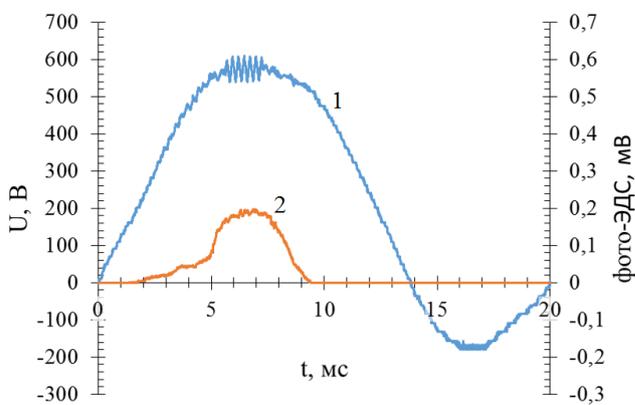


а)

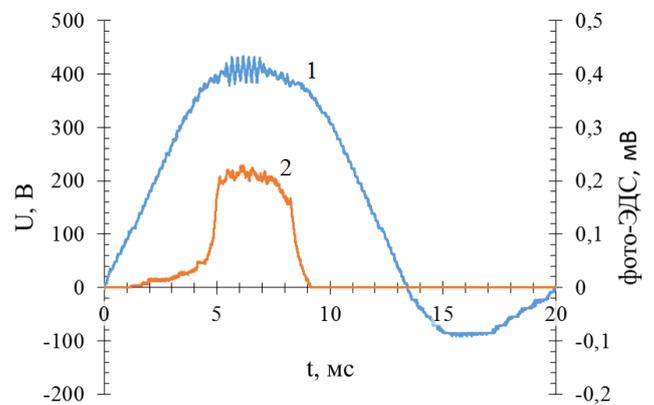


б)

Рисунок 41 – Типичный вид поперечных шлифов образцов из сплава на основе  $\gamma$ -TiAl после их МДО в водном растворе, содержащем (г/л): 4 NaOH, 4 ТЖС, (рН = 12,7); а – оптический; б – электронный микроскоп



а)



б)

Рисунок 42 – Типичные осцилляции на мгновенных значениях напряжения и фото-ЭДС при протекании МДО сплава на основе  $\gamma$ -TiAl на 2 (а), 20 (б) минутах при плотности переменного тока 15 А/дм<sup>2</sup> в водном растворе, содержащем 4 г/л NaOH, 4 г/л ТЖС

Таблица 7 – Количественный рентгенофазовый анализ покрытия, полученного на сплаве (%ат.) Ti – 41,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo в водном растворе, содержащем (г/л) 4 NaOH, 4 ГЖС (pH = 12,7); симметричная съемка

Фаза	Структурный тип	Объемное содержание, %	Весовое содержание, %	Периоды, Å
TiO <sub>2</sub> (rutile, type C <sub>4</sub> )	tP6/1	78,4	80,7	A = 4,591 C = 2,961
TiAl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	oC32/4	17,6	15,5	A = 3,569 B = 9,460 C = 9,726
TiO <sub>2</sub> (anatase, type C <sub>5</sub> )	tI12/1	4,0	3,7	A = 3,787 C = 9,513

Следует отметить, что при окислении сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl в газовой среде часто наблюдается, так называемое явление, высокотемпературная пассивность. В [152 – 154] было установлено, что скорость их окисления на воздухе больше, чем в кислороде. Авторы [155] изучали окислительное поведение сплава Ti – 52% ат. Al при 900 °C в различных атмосферах, включая воздух и чистый кислород, а также смесь кислорода с различным содержанием азота (2, 10, 90, 98% азота). Установили, что защитный слой  $Al_2O_3$  образуется только в чистом  $O_2$ . В азотсодержащих атмосферах вместо сплошного слоя  $Al_2O_3$  обнаружены очаговые наросты (бляшки) смеси оксидов  $TiO_2/Al_2O_3$ . Плотность этих «бляшек» возрастает с увеличением концентрации азота в газовой среде. Быстрое окисление TiAl на воздухе, очевидно, связано с образованием твердого раствора азота в титане [155].

В [156] также установлено, что при 1000 °C самая низкая скорость окисления сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl в чистом  $O_2$ , а затем происходит её увеличение со снижением парциального давления кислорода [157]; то есть TiAl и сплавы на его основе переходят в пассивное состояние с увеличением окислительной способности газовой среды [158 – 160].

Результаты наблюдающейся кинетики окисления в аргоне, демонстрирующие самую высокую потерю массы при той же температуре выдержки, могут быть связаны с присутствием других окислителей, таких как  $CO_2$  и  $H_2O$ . Вероятнее всего, быстрое возрастание потери массы экспериментального материала в атмосфере аргона происходит за счёт присутствия водяного пара ( $H_2O$ )[156].

## ВЫВОДЫ

1. Установлены следующие условия зажигания катодных микрозарядов на рабочем электроде при МДО легких конструкционных сплавов:

а) небольшое количество сквозных пор в покрытиях, в которых реализуются эффективные микрозаряды (для сплавов на основе Al,  $\gamma$ -TiAl);

б) большая концентрация катионов водорода в электролите, которые осуществляют интенсивную бомбардировку металлической основы дна сквозных пор при достаточно высокой напряженности электрического поля (для сплавов на основе Al, Mg);

в) изменение распределения электронной плотности в поверхностном слое металлической основы – значительное ее увеличение в металлической основе под паровой фазой (для магниевого сплава).

2. Управлять энергией, выделяемой в катодных и анодных плазменных микрозарядах можно за счет:

а) изменения рН электролита при МДО легких конструкционных сплавов;

б) изменения концентрации технического жидкого стекла и щелочи в водном растворе при МДО сплава на основе  $\gamma$ -TiAl;

в) введения растворимого фторида (фтор-ионов) как в кислый, так и щелочной электролит при МДО сплавов МЛ5;

г) введения вещества, в частности гексаметафосфата натрия, ингибирующего хемосорбцию фтора при МДО магниевого сплава.

3. Доказано, что образование паровой фазы при МДО легких конструкционных сплавов, проводимого с пропуском переменного тока между электродами, происходит только в анодный «полупериод» протекания переменного тока, но она первоначально сохраняется и в катодный «полупериод» его протекания.

4. Выявлено, что для получения антикоррозионных покрытий, имеющих высокую адгезию к легким конструкционным сплавам, процесс МДО следует проводить в анодно-катодных режимах в электролитах, в которых не происходит зажигание интенсивных катодных микрозарядов на рабочем электроде.

5. Показано, что оценку скорости образования покрытия при МДО металлических материалов необходимо проводить по изменению удельной массы образцов в единицу времени, но не по скорости роста толщины покрытия.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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, 1996. № 5. с. 39 – 44.
2. 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 Is. 3. P. 140-146.
3. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // Surface and Coatings Technology, 1999. V. 122. P. 73 – 93.
4. Ерохин А.Л. Физико-химические процессы при плазменно-электролитической обработке сплавов алюминия в силикатных электролитах / Автореф. дис. ... канд.тех.наук – Тула, 1995. – 19 с.
5. Yerokhin A.L., Lyubimov V.V., Ashitkov R.V. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys // Ceramics International, 1998. Vol. 24. № 1. P. 1-6.
6. Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium // Surface and Coatings Technology, 2011. Vol. 206. № 6. P. 1051-1061.
7. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Борисов А.М. и др. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентильных металлов // Известия АН. Серия физическая, 2000. Т. 64. № 4. С. 763-766.
8. 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. Vol. 55. P. 90-96.

9. Тонконог Н.Л. Плазменное электролитическое оксидирование алюминия в щелочных растворах / Автореф. дис. ... канд.тех.наук. – Днепропетровск, 2005. – 18 с.
10. 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.
11. Тимошенко А.В., Магурова Ю.В. Микроплазменное оксидирование сплавов системы Al – Cu // Защита металлов, 1995. Т. 31. № 5. С. 523 – 531.
12. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / Новосибирск: Наука, 1991 - 167 с.
13. Curran J.A., Clyne T.W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium, Surf. Coat. Technol. 199. (2005). P. 168 – 176.
14. Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E. Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings, Corros. Sci. 50. (2008). P. 1744 – 1752.
15. Srinivasan P.B., Liang J., Blawert C., Stormer M., Dietzel W. Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy, Appl. Surf. Sci. 255. (2009). P. 4212 – 4218.
16. Tsunekawa S., Aoki Y., Habazaki H. Two-step plasma electrolytic oxidation of Ti – 15V – 3Al – 3Cr – 3Sn for wear-resistant and adhesive coating, Surf. Coat. Technol. 205. (2011) . P. 4732 – 4740.
17. Krysmann W., Kurze P., Dittrich K.H., Schneider H.G. Process Characteristics and Parameters of Anodic Oxidation by Spark Discharge ANOF // Crystal Res. And Technol, 1984. V.19. № 7. P. 973 – 979.

18. Снежко Л.А. Получение анодных покрытий в условиях искрового разряда и механизм их образования / Автореф. дис. ... канд.хим.наук. – Днепропетровск, 1982 – 16 с.
19. Снежко Л.А., Тихая Л.С., Удовенко Ю.З., Черненко В. И. Анодно – искровое осаждение силикатов на переменном токе // Защита металлов. Т. 27. № 3. 1982. С. 425 – 430.
20. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / Л.: Химия, 1991 – 128 с.
21. А.с. 526961 СССР (H01G 9/24). Способ формовки анодов электрических конденсаторов / Г.А. Марков, Г.В. Маркова (СССР); опубл. в Бюл. № 32. 1976.
22. А.с. 582894 СССР (B22D 15/00). Способ изготовления металлической литейной формы / Ю.А. Караник, Г.А. Марков, В.Ф. Минин и др. (СССР); опубл. в Бюл. № 45. 1977.
23. А.с. 657908 СССР (B22D 15/00 B22C 9/00). Способ изготовления литейных форм и стержней / Ю.А. Караник, Г.А. Марков, В.Ф. Минин и др. (СССР); опубл. в Бюл. № 15. 1979.
24. А.с. 926083 (С 25 D 9/06). Способ электролитического нанесения силикатных покрытий / Г.А. Марков, Б.С. Гизатуллин, И.В. Рычажкова (СССР); опубл. в Бюл. № 17. 1982.
25. А.с. 926084 (С 25 D 11/02; В 23 Р 1/18). Способ анодирования металлов и их сплавов / Г.А. Марков, Е.К. Шулепко, М.Ф. Жуков (СССР); опубл. в Бюл. № 17. 1982.
26. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / Владивосток: Дальнаука, 1997. – 186с.
27. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.
28. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-

электролитическая нанотехнология / М.: Изд – во ООО «Старая Басманная». – 2012. – 495 с.

29. Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by microarc oxidation on Ti – 6Al – 4V alloy, *Thin Solid Films*. 471. (2005). P. 194 – 199.

30. Wei, T.B. Yan F.Y., Tian J., Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy, *J. Alloys Compd.* 389. (2005). P. 169 – 176.

31. Duan H.P., Du K.Q., Yan C.W., Wan F.H. Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed mao film on magnesium alloy AZ91D, *Electrochim. Acta.* 51. (2006). P. 2898 – 2908.

32. Hwang. F.H., Kim Y.A., Shin D.H. Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91 Mg alloy in the electrolyte with/without potassium fluoride, *Mater. Trans.* 50 .(2009). P. 671 – 678.

33. Chen H.A, Lv G.H., Zhang G.L., Pang H., Wang X.Q., Lee H., Yang S.Z. Corrosion performance of plasma electrolytic oxidized AZ31 magnesium alloy in silicatesolutions with different additives, *Surf. Coat. Technol.* 205. (2010). P. 32 – 35.

34. Habazaki H., Onodera T., Fushimi K., H. Konno H., Toyotake K. Spark anodizing of b-Ti alloy for wear-resistant coating, *Surf. Coat. Technol.* 201. (2007). P. 8730 – 8737.

35. Jaspard-Mecuson F., Czerwiec T., Henrion G., Belmonte T., Dujardin Viola L.A., Beauvir J. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, *Surf. Coat. Technol.* 201. (2007). P. 8677 – 8682.

36. Slonova A.I., Terleeva O.P. Morphology, structure, and phase composition of microplasmacoatings formed on Al – Cu – Mg alloy, *Protect. Met.* 44. (2008). P. 65 – 75.

37. Matykina E., Arrabal R., Mohamed A., Skeldon P., Thompson G.E. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium, *Corros. Sci.* 51. (2009). P. 2897 – 2905.
38. 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, *Corros. Sci.* 52. (2010). P. 1070 – 1076.
39. Саакиян Л.С., Ефремов А.П., Ропяк Л.Я., Эпельфельд А.В. Применение поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов и покрытий для повышения коррозионно-механической стойкости деталей нефтегазопромыслового оборудования / М.: ВНИИОЭНГ, 1986. – 60с .
40. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г. Плазменное электролитическое окисление металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах / Владивосток: Дальнаука, 2008. – 144с.
41. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые микроплазменные процессы в растворах электролитов / Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 255 с.
42. 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.
43. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое окисление титана и его сплавов / Владивосток: Дальнаука, 1997. – 186с.
44. 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.
45. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно – электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / Под общей редакцией Суминов И.В. т2.

46. Ковалев В.Л. Кинетика и механизм образования композиционных микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах / Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 2012. – 24 с. 511 с.

47. Щедрина И.И. Свойства и скорость образования покрытий на сплаве Д16 при проведении процесса микродугового оксидирования при различных режимах / Автореф. дис. ... канд.хим.наук. М., 2011 – 24 с.

48. 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.

49. 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.

50. Слонова А.И., Терлеева О.П., Белеванцев В.И., Рогов А.Б. Формирование микроплазменных покрытий на высококремнистом сплаве алюминия и их характеристики // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2012. Т.48. № 1. С. 66 – 76.

51. Хла Мо. Оптимизация процесса микродугового оксидирования алюминиевых и магниевых сплавов / Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 2007. – 24 с.

52. Ковалев В.Л., Ракоч А.Г., Гладкова А.А. Влияние формы тока на формирование износостойких микродуговых покрытий на поверхности сплава Д16 в щелочном ( $\text{pH} = 12 - 12,5$ ) электролите // 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.

53. Криштал М.М. Влияние структуры алюминиево-кремниевых сплавов на процесс образования и характеристики оксидного слоя при микродуговом оксидировании // Металловедение и термическая обработка металлов, 2004. №9. С. 20-25.

54. Чигринова Н.М., Чигринов В.Е., Кухарев А.А. Тепловая защита поршней высокофорсированным анодным микродуговым оксидированием // Защита металлов, 2000. Т. 36, № 3. С. 303-309.
55. Малышев В.Н. Упрочнение поверхностей трения методом микродугового оксидирования / автореф. Докт. Техн. Наук. М., 1999. 53 с.
56. Эпельфельд А.В. тепловые и диэлектрические свойства электроизоляционных МДО – покрытий // Научные труды / РГФЗУ Инженерный факультет – агропромышленному комплексу. М., 2001. С. 191, 192.
57. Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E. Optimisation of the plasma electrolytic oxidation process efficiency on aluminium, Surf. Interface Anal, 42. (2010). P. 221 – 226.
58. Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Дунькин О.Н., Семенов. Разработка технологических режимов для получения тонких МДО – покрытий повышенной твердости // Сборник научных трудов. Инженерная механика, материаловедение и надежность оборудования. – Новомосковск, 1998. – С. 66 – 71.
59. Рабоч 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, 2007.№12. С. 36 – 40.
60. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W. Characterization of discharge evens during plasma electrolytic oxidation // Surface & Coatings Tecnology, 2009. V. 203. P. 3410 – 3419.
61. Dittrich K.H., Krysmann W., Kurze P, Schneider H.G. Structure and properties of ANOE layers // Crystal res. &Techol, 1984. V.19. № 1. P. 93- 99.
62. Белкин П.Н. Электрохимико – термическая обработка металлов и сплавов / М: Мир, 2005. – 336с.

63. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно – электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / М.: Изд - во «Техносфера». – т.1. – 463 с.
64. Гюнтершульце А. Электрические выпрямители и вентили / М.: Госэнергоиздат, 1932. – 272 с.
65. Gunterschulze A., Betz H. Electrolytic rectifying action // Z. Phys. 1932. V. 78. P. 196-210.
66. Гюнтершульце А., Бетц Г. Электролитические конденсаторы / М.: Оборонгиз, 1938. – 200 с.
67. Терлеева О.П., Уткин В.В., Слонова А.И. Особенности изменений напряжения в сложных токовых режимах микроплазменных процессов // Защита металлов, 1999. том. 35. №2, С. 192 – 195.
68. Петросянц. А.А., Малышев В.П., Федоров В.А., Марков Г.А. Кинетика изнашивания покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования // Трение и износ, 1984. №2, Т.5. С.350-354.
69. Nominé A., Martin J., Noël C., Gérard Henrion, Belmonte T., Bardin I., Kovalev V., Rakoch A. The Evidence of Cathodic Micro-discharges during Plasma Electrolytic Oxidation Process // Appl. Phys. Lett, 2014, Vol.104. Issue 8. No.081603.
70. Ракоч А.Г., Баутин В.А., Бардин И.В., Ковалев В.Л. Механизм и кинетические особенности микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ 5пч в электролитах, содержащих  $\text{NH}_4\text{F}$  // Коррозия: Материалы, Защита, 2007. № 9. С. 7- 13.
71. Жуков М.Ф., Дандорин Г.Н, Замбаляем Б.И., Федотов В.А. Исследование поверхностных разрядов в электролите // Изв. СО АН СССР. Сер. Техн. Наук., 1984. Вып. 1. № 4. С. 100-104.
72. Van T.B., Brown S.D., Wirtz G.P. Mechanism of anodic spark deposition // American Ceramic Society Bulletin. 1977. V. 56. № 6. P. 563 – 566.
73. Van T.B. Porous alumium oxide coating by anodic spark deposition // Diss. Abstrs. Int, 1977. Vol. 37. № 10. P. 5217 – 5221.

74. Одынец Л.Л., Платонов Ф.С., Прокопчук Е.М. Электрический пробой анодных пленок на алюминии // Электронная техника, 1971. Т. 16. № 9. С. 1739 – 1741.
75. Зангейм Л.Н. Электролитические конденсаторы / Л.: Госэнергоиздат, 1963 – 284 с.
76. 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. P. 2110 – 2120
77. Марков, Г.А. Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий / В кн.: Научные труды МИНХиГП им. Губкина; вып. 185: Повышение износостойкости деталей газонефтяного оборудования за счет реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий. М., 1985. С. 54-64.
78. Alwitt R.S., Vijn A.K. Sparking voltage observed on anodization of some valve metals // Journal of Electrochemical Society, 1969. № 3. P. 388-390.
79. Одынец Л.Л., Ханина Е.Л. Физика окисных пленок. – Петрозаводск, 1981. – 74с.
80. Albella J. M., Montero I., Martinez – Duart J. M. Electron injection and avalanche during the anodic oxidation of tantalum // J. Electrochem. Soc, 1984. Vol. 131, № 5. P. 1101 – 1104.
81. Тонконог Н.Л. Плазменное электролитическое окислирование алюминия в щелочных растворах / Автореф. дис. ... канд.тех.наук. – Днепропетровск, 2005. – 24 с.
82. 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.
83. De Wit H.J., Wejenberg C., Crevecoer C. The Electric breakdown of anodic aluminum oxide // Journal of The Electrochemical Society, 1976. V. 123. № 10. P. 1479 – 1486.

84. 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.
85. 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.
86. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A. Clyne T.W. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation // Surface & Coatings Technology, 2009. 203. P. 3410 – 3419.
87. Николаев А.В., Марков Г.А., Пещевицкий Б.Н. Новое явление в электролизе // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1977. Вып. 5. С. 32-33.
88. Рабоч 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.
89. Рабоч 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.
90. Рабоч Ф.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.
91. 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.
92. Марков Г.А., Слонова А.И., Терлеева О.П. Химический состав, структура и морфология микроплазменных покрытий // Защита металлов, 1997. Т.33. № 3. С. 289-294.

93. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П. Микродуговое окислирование // Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение, 1992. № 1. С. 34-56.
94. Терлеева О.П., Белеванцев В.И., Марков Г.А., Слонова А.И., Шулепко Е.К. Электрохимический микроплазменный синтез композиционных покрытий на графите. Физика и химия обработки материалов, 2000. №2. С. 35 – 39.
95. Терлеева О.П., Белеванцев В.И., Слонова А.И., Богута Д.Л., Руднев И.С. Сравнительный анализ формирования и некоторых характеристик микроплазменных покрытий на алюминированном и титановом сплавах // Защита металлов, 2006. Т. 42. № 2. С. 1-8.
96. 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.
97. Марков, Г.А. Татарчук В.В., Миронова М.К. Микродуговое окислирование алюминия в концентрированной серной кислоте // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1983. № 7. Вып. 2. С. 34-37.
98. 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.
99. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г. Плазменное электролитическое окислирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах / Владивосток: Дальнаука, 2008. – 144с.
100. Пат. RU 2171865 С1, МПК: С25 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. опубли. 10.08.2001. Бюл. №22.
101. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г. Микродуговое окислирование легких конструкционных сплавов. Часть 1. Основные представления о микродуговом окислировании легких

конструкционных сплавов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011. №2. С. 58 – 62.

102. Рабоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.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.

103. Жаринов. П.М. Эффективные микроразряды и новые способы нанесения покрытий на изделия из алюминиевых сплавов / Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 2009. – 24 с.

104. Хохлов В.В., Рабоч 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.

105. Гладкова А.А. Сопряженные плазменно-электрохимические процессы, протекающие при получении покрытий на легких конструкционных материалах / Автореф. Дисс. ... канд. Хим. Наук. М., 2013. – 24 с.

106. Бардин И.В. Электрические режимы микродугового оксидирования алюминиевого и магниевых сплавов в щелочных электролитах / Автореф. Дисс. ... канд. Хим. Наук. М., 2009. – 24 с.

107. Щедрина И.И., Рабоч А.Г., Сеферян, А.Г. О влиянии катодной составляющей переменного тока на предельную толщину микродуговых покрытий // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития, 2010 (4-15 октября 2010 г) / Одесса: Черноморье, 2010. том 4. С. 6-7.

108. Gruikshank' s. Kurze Nachricht von sieren fernert Versuchen mit dem galvanischen Trob – apparatus // Gilberts Ann der Physik. Bd. 9. P. 353.

109. Слугинов Н.П. Разряды гальванического тока через тонкий слой электролита // Журнал русского физико-химического общества. 1878. Т 10. Вып. 8. Физика Ч. 2. С. 241-243.
110. Слугинов Н.П. О световых явлениях, наблюдаемых в жидкостях при электролизе // Журнал русского физико-физического общества. 1880. Т. 12. Вып. 1, 2. Физика Ч. 1. С. 193-203.
111. Слугинов Н.П. Электролитическое свечение / С. – Пб. Типография Демакова, 1884. – 66 с.
112. Sluginov P. Reportorium der Exp. Phys, 1882. Т. XVIII. P. 333 – 339.
113. Колли Р. О свечении электродов // Журнал русского физико-химического общества. 1880. Т.12. Вып. 1, 2. Физ. часть. С. 1 – 13.
114. Лазаренко Б.Л., Фурсов С.П., Факторович А.А., Галанина Е.К., Дураджи В.Н. / Кишинев: РИОАН. МССР, 1971. С. 11 – 13.
115. Пат. 362. Англия. С. 479. Нагрев металлов электричеством / Бентли Е.М., 1890.
116. Пат. 72802. Германия, кл. 21 у 31/ Лагранж Е., Хохо П, 1892.
117. Ясногородский И.З. Природа процессов электронагрева в электролите // Автомобильная и тракторная промышленность, 1954. № 3. С. 23 – 27.
118. Ясногородский И.З. Электролитный нагрев металлов // Л.: Машиностроение, 1971. С. 117 – 168.
119. Вишицкий А.Л., Ясногородский И.З., Григорчук И.П. Библиотечка электротехнолога. Вып. 3. Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов / М.: «Машиностроение», 1971. – 212 с.
120. Дураджи В.Н., Парсаданян А.С, Нагрев металлов в электролитной плазме / Кишинев: Штиинца, 1988. С. 94 – 140.
121. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Материаловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / М.: МИСиС, 2001. 416 с.

122. Альтман М.Б., Абрамцумян С.М., Аристова З.Н и др. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник – 2-е изд. / М.: Металлургия, 1984. 528 с.
123. Фридляндер И.Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы / М.: Наука, 1979. 208 с.
124. Картавых А.В., Калошкин С.Д., Чердынцев В.В., Горшенков М.В., Свиридова Т.А., Борисова Ю.В., Сенатов Ф.С., Максимкин А.В. Применение микроструктурированных интерметаллидов в трубостроении. Часть 1: современное состояние и перспективы (обзор) / Физические основы материаловедения, 2012. №5. С. 3 – 11.
125. Белов Н.А., Чупахин И.С. Количественный анализ фазового состава сплава TiNi – В1 а основе алюминиды титана TiAl ( $\gamma$ ) // Металловедение и термическая обработка металлов, 2013. № 9. С. 32 – 37.
126. Pilling N.B., Bedworth R.E. The Oxidation of Metals at High Temperatures // J. Inst. Metals, 1923. V. 29. P. 529-535.
127. 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.
128. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys, Surf. Coat. Technol, 203. (2009). P. 2207 – 2220.
129. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / М.: Металлургия, 1993. – 416 с.
130. Синябрюхов С.Л. Композиционные многофункциональные покрытия, сформированные на металлах и сплавах методом плазменного электролитического оксидирования. Дисс. ... док. хим. наук. / Владивосток, 2013. – 403с.

131. Томашов Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов / М.: «Машиностроение», 1968. – 157 с.

132. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Зайяр Линн. Условия реализации плазменных микрозарядов при микродуговом оксидировании легких конструктивных 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>)

133. A.G. Rakoch, A.A. Gladkova, Zayar Linn, D.M. Strekalina. The evidence of cathodic microdischarges 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, pp. 138-144.

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

135. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Пустов Ю.А., Зайяр Линн. Многофункциональность катодной составляющей тока при получении покрытий методом МДО // Физика и химия обработки материалов, 2014, № 5, с. 30-35.

136. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Зайяр Линн. Многофункциональность катодной составляющей тока при получении покрытий методом МДО // Труды 12-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия». Том 1 / М.: МАТИ, 26-27 ноября 2013 г. С. 335-341.

137. Ракоч А.Г., Пустов Ю.А., Гладкова А.А., Зайяр Линн, Панова А.В. Плазменно – термохимический способ получения антикоррозионных

покрытий на крупногабаритные изделия из алюминиевых сплавов. Физика и химия обработки материалов, 2013. №5. С. 18-25.

138. Чавчанидзе А.Ш. Коррозионностойкие поверхностные твердые растворы: Учебное пособие / М.: МГУПП, 2002. – 100 с.

139. Кульга Г.Я. Влияние активных добавок на процессы диффузионного насыщения металлов: Дис. канд. тех. наук / М.: МИСиС, 1982. – 112 с.

140. Ракоч А.Г., Жукарева О.В., Фукалова Е.В., Ковалев А.Ф. О механизме влияния фторидов на процесс окисления циркония и его сплава с ниобием на воздухе в широком диапазоне температур // Цветная металлургия, 1996. № 6. С. 56-59.

141. Ракоч А.Г., Шкуро В.Г., Замалин Е.Ю., Жукарева О.В., Фукалова Е.В. Процесс высокотемпературного окисления материалов в присутствии активаторов и пассиваторов // Физика и химия обработки материалов, 1996. № 3. С. 113.

142. Пат. RU 2221077 С1, МКИ: 7 С23 С8/12. Способ обработки поверхности металлических материалов / Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Костерина М.Л. № 2003105 69/02; заявл. 21.02.2003; опубл. 10.01.2004.

143. Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Костерина М.Л. и др. Коррозия стали 10 в водных растворах  $\text{NH}_4\text{F}$  и при последующем ее нагреве на воздухе // Коррозия: материалы, защита, 2004. № 4. С. 2-8.

144. Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Костерина М.Л. Влияние предварительной обработки стали 10 в насыщенном водном растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  на процесс ее высокотемпературного окисления на воздухе // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 3. С. 1-5.

145. Khokhov V.V., Kosterina M.L., Rakoch A.G. "Ion fluorine activation of metal surface influence to the process of metal and alloys oxidation occurring on high temperatures" // Abstr. 13th Asian Pacific Corrosion Control Conference, Osaka (Japan), 16-21 November 2003.

146. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала / Пер. с англ. Беленького А.Я. и др. / М.: Мир, 1973. – 557 с.
147. Рабоч А.Г., Пустов Ю.А., Гладкова А.А., Зайяр Линн, Панова А.В. Плазменно – термохимический способ получения антикоррозионных покрытий на крупногабаритные изделия из алюминиевых сплавов // Физика и химия обработки материалов, 2013. №5. С.18-25.
148. Sundararajan G., Rama Krishna L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology // Surface and Coatings Technology, 2003. V. 167. P. 269-277.
149. Рабоч А.Г., Пустов Ю.А., Гладкова А.А., Зайяр Линн, Панова А.В. Применение плазменно-электролитического оксидирования для увеличения жаростойкости сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al // Физика и химия обработки материалов, 2014. №. С. 25-30.
150. Рабоч А.Г., Гладкова А.А., Пустов Ю.А., Стрекалина Д.М., Аванесян Т.Г., Зайяр Линн. Термостойкость сплава на основе интерметаллидов TiAl, Ti<sub>3</sub>Al и ее увеличение после микродуговой обработки // «Коррозия: материалы и защита», 2014. № 2. С. 39-42.
151. Руднев В.С. Рост анодных оксидных слоев в условиях действия электрических разрядов // Защита металлов, 2007. том 43. № 3. С. 296 – 302.
152. Du H.L., Datta P.K., Levis D.B. and Burnell – Gray J.S. Air oxidation behaviour of Ti 6Al 4V alloy between 650 and 8500C. Corrosion Science, 1994. V 36. № 4. P. 631 – 642.
153. Retallik W.B., Brady M.P., Humphrey D.L. A phosphoric acid surface treatment for improved oxidation resistance of gamma titanium aluminides // Intermetallics, 1998: Elsevier. 4: Vol. 6. P. 335 – 337.
154. Yoshiaki Shida, Hiroyuki Anada. The effect of various ternary additives on the oxidation behavior of TiAl in High – temperature air // Oxidation of Metals. Vol 45. 1996. P.197 – 219

155. Varma S.K., Rabindra Mahaparta, Carlos Hernandez, Alvaro Chan, Erica Corral. Microstructures During Static and Cyclic Oxidation // Materials and Manufacturing Processes, 1999. 14. P. 821 – 835.

156. Meier G.H., Pettit F.H., Hu S. Oxidation Behavior of Titanium Aluminides / France: Phys. IV, 1993. Vol. 3. P. 395 – 402.

157. Zheng N., Quadackers W.J., Gil A., Nickel H. Studies Concerning the Effect of Nitrogen on the Oxidation Behavior of TiAl – Based Intermettals at 9000C // Oxid. Metals, 1995. Vol. 44 (5/6). P. 477 – 499.

158. Линецкий Б.Л., Крупин А.В., Опара Б.К., Ракоч А.Г. Безокислительный нагрев редких металлов и сплавов в вакууме. / М.: Металлургия, 1985. – 184 с.

159. Ракоч А.Г. Высокотемпературная пассивность и управления процессом окисления металлов подгруппы титана и сплавов на их основе / М.: Автореферат диссертации на соиск. уч. ст. д.х.н., 1992. – 40 с.

160. Фокин М.Н., Опара Б.К. Высокотемпературная пассивность // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии / М.: ВИНТИ. 1976. т.5. С. 5 – 43.