

На правах рукописи



ЗАЙЯР ЛИНН

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

Специальность 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
РАКОЧ Александр Григорьевич
НИТУ «МИСиС»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
КРИТ Борис Львович
Российский государственный технологический
университет «МАТИ» им. К.Э. Циолковского,
г. Москва

кадидат химических наук,
ДУШИК Владимир Владимирович
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН,
г. Москва

Ведущее предприятие: Акционерное общество «Ордена Трудового
Красного Знамени научно-исследовательский
физико-химический институт имени
Л. Я. Карпова»

Защита диссертации состоится « 26 » ноября 2015 г. в 16:00 на заседании
диссертационного совета Д 212.132.12 Национального исследовательского технологического
университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, ауд. Б - 607
.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте
<http://www.misis.ru>.

Автореферат разослан « 25 » сентября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.т.н.

М.В.Горшенков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Микродуговое оксидирование (МДО), часто называемое и как пламенно-электролитическое оксидирование, искровое анодирование или микроплазменное оксидирование, привлекло в настоящее время внимание как технологический процесс формирования оксидно-керамических покрытий с высокими функциональными свойствами на поверхности легких металлов (Al, Mg и Ti) и сплавов на их основе. Толщина покрытий варьируется от десятков до сотен мкм и они демонстрируют высокие антикоррозионные, трибологические свойства и адгезию к металлической основе. Процесс МДО включает образование большого числа короткоживущих микроразрядов, «перемещающихся» по всей поверхности рабочего электрода.

Необходимым условием возникновения плазменных микроразрядов на поверхности рабочего электрода, по мнению большого ряда исследователей, является наличие паровой или парогазовой фазы между электролитом и металлической основы. При этом, плотность тока, необходимая для реализации плазменных микроразрядов на поверхности рабочего электрода, уменьшается 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 методом электрохимико-термической обработки, когда на их поверхности не образуются диэлектрические или полупроводниковые покрытия, закрывающие большую часть их поверхности, для реализации разрядов требуется задавать плотность тока более 100 А/дм^2 . Вместе с тем при проведении МДО легких конструкционных сплавов вследствие наличия стадии анодирования и электролиза, возможно, и электрофореза плотность задаваемого тока на порядок или несколько порядков меньше. Например, МДО магниевых сплавов в щелочно-фторидных электролитах, как правило, проводят при плотности задаваемого переменного тока $2 - 4 \text{ А/дм}^2$, а МДО алюминиевых сплавов в щелочно-силикатных электролитах – при $8 - 20 \text{ А/дм}^2$.

Вместе с тем, большой ряд ученых, занимающихся изучением процесса МДО, считают, что реализация анодных плазменных разрядов 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 микропробы реализуются при значительно меньших напряжениях, чем анодные; т.е. в них выделяется существенно меньшая мощность, чем в анодных микроразрядах. Кроме того, их зарождение начинается от металлической основы (в глубине покрытия), а не от границы раздела паровая фаза – электролит.

Японские исследователи S.P. Sah, E. Tsuji, Y. Aoki, H. Nabazaki считают, что при проведении процесса МДО с частотой задаваемого тока 50 Гц. и более реализовать катодные микроразряды невозможно вследствие малой длительности катодного «полупериода».

Вместе с тем, проводя процесс МДО сплава МЛ5 в водном растворе, содержащем 20 г/л фторида аммония, сотрудниками кафедры защиты металлов и технологии поверхности были реализованы интенсивные катодные микроразряды 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.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время наиболее перспективным методом получения multifunctional покрытий на изделиях из легких конструкционных сплавов, как в России, так и за рубежом считается МДО. В России только за последние 10 лет опубликовано 6 монографий по механизму и кинетике протекания этого процесса, о различных способах получения функциональных покрытий этим методом. Соавторами этих монографий являются ведущие ученые в этой области: Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Борисов А.М., Крит Б.Л., Людин В.Б., Мамаев А.И., Мамаева В.А., Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гордиенко П.С., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Из российских ученых, внесших ощутимый вклад в понимание механизма роста микродуговых покрытий на легких конструкционных сплавах, также необходимо отметить следующих: Марков Г.А., Малышев В.Н., Снежко Л.А., Терлеева О.П., Черненко В.И., Руднев В.С., а из зарубежных: Leyland A., Matthews A., Nie X., Yerokhin A.L., Dowey S., Curran. J.A., Clyne T.W., Arrabal R., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E., Nabazaki H., Sah S.P., Tsuji E., Aoki Y., Krysmann W., Kurze P., Dittrich H.G., Jaspard-Mecuson F.

Однако, не были установлены условия реализации интенсивных (видимых невооруженным взглядом) катодных разрядов на поверхности рабочего электрода, управления энергией, выделяемой в них, при проведении МДО легких конструкционных

сплавов в анодно-катодном (АК) режиме. Последнее в значительной степени затрудняло управление процессом МДО, направленным на получение покрытий с заданными свойствами на изделиях из легких конструкционных сплавов при минимальных энергозатратах.

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

Цель и задачи работы

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

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- установить влияние рН электролита на интенсивность горения катодных микроразрядов при МДО сплавов на основе магния, алюминия и γ -TiAl;
- определить условия одновременной реализации анодных и катодных микроразрядов на поверхности рабочего электрода при МДО легких конструкционных сплавов;
- разработать модельные представления о механизмах реализации катодных микроразрядов и экспериментально подтвердить их при проведении МДО сплавов на основе алюминия, магния и γ -TiAl в различных электролитах;
- выявить влияние интенсивности горения микроразрядов 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 микроразрядов и способы управления энергией, выделяемой в них, при МДО алюминия, магния и сплавов на их основе и на основе γ -TiAl. Зажигание катодных микроразрядов 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 АК 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 проведения процесса МДО; 2) для получения равномерных по толщине и составу покрытий на всей поверхности образцов или изделий из сплавов на основе γ -TiAl концентрации щелочи и технического жидкого стекла (ТЖС) 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.); 3) №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 значением pH (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 микроразрядов.

Для установления наличия анодных и катодных микроразрядов 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 микроразрядах при МДО легких конструкционных сплавов с пропусканием переменного тока между электродами, необходимо изменять pH 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 АК режимах является наличие катодных микроразрядов малой мощности. Вследствие их функционирования и увеличения pH 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 микроразряды, 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 γ -TiAl после проведения процесса МДО в АК режиме является отсутствие интенсивных (легко фиксируемых) катодных микроразрядов 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 сплавов на основе γ -TiAl. Провел основную часть экспериментов. После обсуждения с научным руководителем полученных результатов сделал научные и практические выводы, участвовал в написании научных статей и тезисов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Главы 1–3 содержат краткий литературный обзор, в котором рассмотрены:

1) различные механизмы возникновения анодных плазменных микроразрядов при протекании процесса МДО. При этом, указано, что наиболее корректным и обоснованным

является следующий механизм – реализация микроразрядов вследствие пробоев парогазовой фазы, образующейся в сквозных порах покрытия. Образование парогазовой фазы, имеющей небольшую электрическую прочность, происходит за счет выделяемого джоулева тепла и образования кислорода в анодный полупериод протекания тока;

2) роль катодной составляющей переменного тока на кинетику протекания процесса МДО с заданными различными АК и комбинированными электрическими режимами – чередование АК и катодного (К) режимов;

3) механизм реализации катодных разрядов при электрохимико-термической обработке металлических материалов, в основном сталей.

В главах 4, 5 описаны образцы из алюминия (99,99 %), алюминия, напыленного на сталь, и легких конструкционных сплавов на основе Al, Mg и γ -TiAl. Для нанесения алюминия толщиной приблизительно 300 мкм на пластины из стали 20 (Ст20) использовали малогабаритную установку для плазменного напыления с инверторным источником тока (ПНИИ 40).

Дано обоснование выбора состава щелочных и кислых электролитов, используемых при проведении процессов МДО.

Приведены схема и краткое описание емкостной лабораторной установки номинальной мощностью 1 кВт. Описаны электрические режимы проведения процесса и методика определения, в какой полупериод протекания переменного тока реализуются интенсивные плазменные микроразряды. В описании указан кремниевый p-n фотодиод BPW21R со временем включения-выключения 3 мкс и относительно высокой чувствительностью. В качестве световода применяли стеклянный стержень, соединенный с фоточувствительным элементом фотодиода. Фото-ЭДС регистрировалась на цифровом осциллографе по одному из каналов с одновременной синхронизацией мгновенных значений напряжения по другому каналу. По осцилляциям на кривой мгновенных значений напряжения также судили о наличии микроразрядов в анодные и катодные «полупериоды» протекания тока.

Фотографирование микроразрядов, реализующихся при проведении процесса МДО, проводили при помощи цифрового фотоаппарата Canon PowerShot A540. При фотографировании использовали ручной режим макросъемки; 13-кратное увеличение.

Для определения толщины покрытий, полученных способом МДО на алюминии и легких конструкционных сплавах, применяли толщиномер ISOSCOPE® FMP10 (HELMUT FISHER), работающий по методу вихревых токов. Также при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV определяли толщину

покрытий после изготовления поперечных шлифов из образцов из легких конструкционных сплавов, прошедших МДО.

Съемку рентгеновских спектров образцов с покрытиями проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (TOKYO BOEKI) с использованием монохроматизированного $\text{Co-K}\alpha$ -излучения. Проводили как симметричную, так и асимметричную съемку скользящим пучком с углом $\alpha = 5^\circ$.

Для заливки образцов в смолу использовали установку – автоматический запрессовочный пресс «SimpliMet 1000». Затем, при помощи автоматического шлифовально-полировального станка «Vector Phoenix Beta», получали высококачественные шлифы.

Исследование микроструктуры покрытий, полученных методом МДО на легких конструкционных сплавах, проводили с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV.

Для оценки адгезии покрытий к сплаву в электропечи СНОЛ 12/16 при температуре $150 \pm 10^\circ\text{C}$ попарно склеивали образцы с практически одинаковой толщиной покрытий, используя клей Polymer Metals Ceramium BD (Multi Metal), временной предел прочности которого не менее 110 МПа. Затем проводили испытания на разрыв при помощи универсальной машины ИР 5057-50.

Антикоррозионную способность покрытий, полученных на образцах из сплава МЛ5 после их 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 при различных электрических режимах, проводили сравнительную оценку защитной способности покрытий после их выдержки в камере 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 $2,6 \text{ П/дм}^2$.

Высокотемпературное (950°C) окисление образцов на воздухе проводили в лабораторной камерной электропечи сопротивления СНОЛ 12/16, а в вакууме – в электропечи сопротивления ТУ1Б. Автоматические устройства, встроенные в корпус печей, позволяли поддерживать температуру с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$.

Плотность покрытий ($d_{\text{ок}}$), сформированных на сплаве Д16 после проведения процесса МДО в А и АК режимах в щелочно-силикатном электролите, рассчитывали по уравнению:

$$d_{ок} = \frac{(h_{ок} - \Delta h_{\Gamma}) \cdot M_{ок} \cdot d_{Ме}}{h_{ок} \cdot n \cdot M_{Ме}}, \quad (1)$$

где $h_{ок}$ – толщина оксидного покрытия; Δh_{Γ} – изменение половины толщины образца; $d_{Ме}$ – плотность металла; $M_{ок}$, $M_{Ме}$ – молекулярные массы оксида и металла соответственно; n – количество атомов металла в молекуле оксида.

Объемную пористость покрытий (β_v) рассчитывали по уравнению:

$$\beta_v = \left(100 - \frac{100 \cdot d_{ок}}{d_c} \right), \quad (2)$$

учитывая среднюю плотность покрытия (d_c), которую рассчитывали с учетом объемной доли различных модификаций оксида алюминия (V_i) при допущении образования беспористого покрытия:

$$d_c = V_1 \cdot d_1 + V_2 \cdot d_2 + \dots + V_n \cdot d_n, \quad (3)$$

Расчет изменения удельной массы образца проводили по уравнению:

$$\frac{\Delta m}{S} = d_c \cdot h_{ок} \cdot \left(\frac{100 - \beta_v}{100} \right) \cdot \frac{mA_0}{M_{ок}} = d_{ок} h \frac{mA_0}{M_{ок}}, \quad (4)$$

где m – количество атомов кислорода в оксиде; A_0 – атомный вес кислорода.

В главе 6 приведены данные, из которых следует, что максимальное анодное и катодное напряжения при проведении МДО алюминия и сплавов Д16, МЛ5, МА20 в щелочных электролитах или практически не зависит, или в слабой степени зависит от заданной плотности переменного тока (например, рисунок 1). Причиной практической независимости максимальных значений анодных и катодных напряжений при проведении процесса МДО от плотности переменного тока является ограничение их роста реализующимися пробоями паровой фазы, сформированной в сквозных порах покрытия, высота которых практически не изменяется с увеличением плотности тока, но незначительно возрастает с ростом толщины покрытия.

Фиксируемый ток начинает протекать в анодный «полупериод» при значительно больших напряжениях, чем в «катодный» (рисунок 2). Паровая фаза, закрывающая сквозные поры покрытия, образуется в анодный «полупериод» протекания тока. 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 напряжения при окончании анодного «полупериода» (например, рисунок 2).

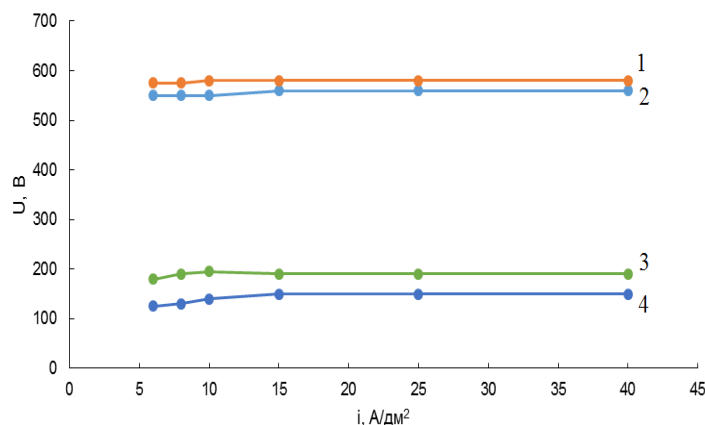


Рисунок 1. Зависимость максимальных анодных (1,2) и катодных (3,4) напряжений от плотности заданного переменного тока при проведении МДО сплава Д16 в щелочном ($\text{pH} = 11,35$) водном растворе, содержащем 7 г/л ТЖС ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), при достижении толщин покрытий приблизительно 100 (1,3), 60 (2,4) мкм

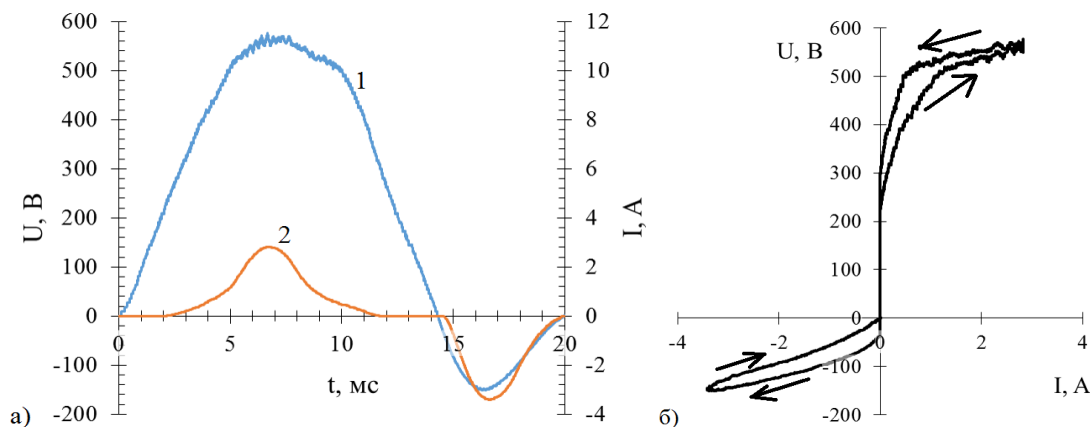


Рисунок 2. Осциллограммы напряжения (1а) и тока (2а) и динамическая вольт-амперная характеристика (б) при МДО сплава Д16 в щелочно-силикатном электролите ($\text{pH} = 11,35$), когда толщина покрытия приблизительно 60 мкм

Микропробои паровой фазы в катодный «полупериод» приводят к протеканию тока между электродами. При этом, учитывая значительно большее максимальное напряжение в анодный «полупериод» протекания тока (рисунок 2), чем в катодный, в анодных микроразрядах выделяется значительно большая энергия (реализуются интенсивные микроразряды), чем в катодных микроразрядах.

Доказательством того, что именно в «анодный» полупериод происходит образование паровой фазы является то, что при переходе от АК к К режиму при МДО алюминиевого сплава значительно (как правило, более чем в 7 раз) уменьшается максимальное катодное напряжение.

Реализовать фиксируемые катодные микроразряды, не разрушающие защитные свойства покрытия, за счет увеличения плотности тока в К режиме невозможно. В К режиме при МДО алюминия и сплавов на его основе при плотностях тока $240 - 270 \text{ А/дм}^2$ происходят дуговые пробои, приводящие к локальным макродефектам в покрытии

В главе 6 представлены модельные представления о механизмах реализации интенсивных катодных микроразрядов и их экспериментальное подтверждение. Реализация катодных и анодных микроразрядов связана с перезарядкой границы раздела паровая фаза – электролит при переходе от анодной к катодной поляризации рабочего электрода (рисунок 3). При этом, первоначально была высказана гипотеза: для создания на поверхности рабочего электрода интенсивных, легко фиксируемых не только анодных, но и катодных микроразрядов, необходимо уменьшить рН электролита, т.е. создать эффективный локальный анод, в основном, состоящий из катионов водорода.

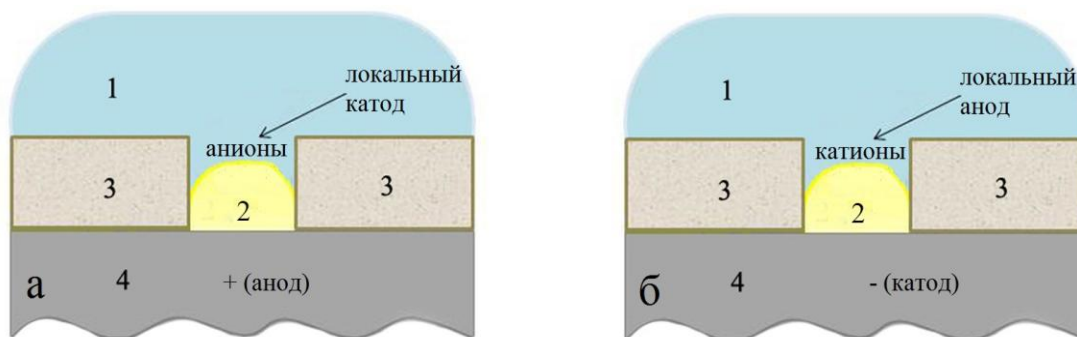


Рисунок 3. Локальные катод (а) и анод (б), формирующиеся при проведении процесса МДО при пропускании переменного тока между электродами: 1) электролит; 2) паровая фаза; 3) оксидно-керамическое покрытие; 4) металлическая основа

Протоны при относительно небольшой напряженности электрического поля могут приобретать вследствие наименьших массы и радиуса по сравнению с другими катионами 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 высокоэнергетической электронной лавины.

При катодной поляризации рабочего электрода в щелочном электролите ($\text{pH} > 11$) невозможна преимущественная локализация катионов водорода на этой границе. Локализующиеся на этой границы другие катионы (например, Na^+ , NH_4^+) вызывают пробой паровой фазы. Однако, их кинетической энергии при относительно низкой напряженности электрического поля недостаточно для реализации мощной электронной лавины и фиксации катодных разрядов при помощи фото-ЭДС.

После дальнейших исследований модельные представления о причинах реализации легко фиксируемых катодных микрозарядов при проведении процесса МДО были дополнены нижеследующим положением: интенсивные катодные разряды реализуются при пропускании переменного тока между электродами и в щелочных электролитах, если произошло достаточное для этого уменьшение «эффективных» сквозных пор покрытия (пор, в которых выделяется большая мощность при пробоях паровой фазы в них), или изменилось распределение электронной плотности в поверхностном слое металлической основы (значительного увеличения ее в металлической основе под паровой фазой). Высокая концентрация электронов происходит в местах хемосорбции фтора, в которых образуются глубокие потенциальные ямы.

Эксперименты однозначно подтвердили приведенные выше модельные представления.

На рисунке 4 приведены осциллограммы тока и напряжения, фото-ЭДС, которые являются типичными при протекании МДО алюминия, магния и сплавов на их основе в щелочных электролитах ($\text{pH} > 11$), не содержащих фториды.

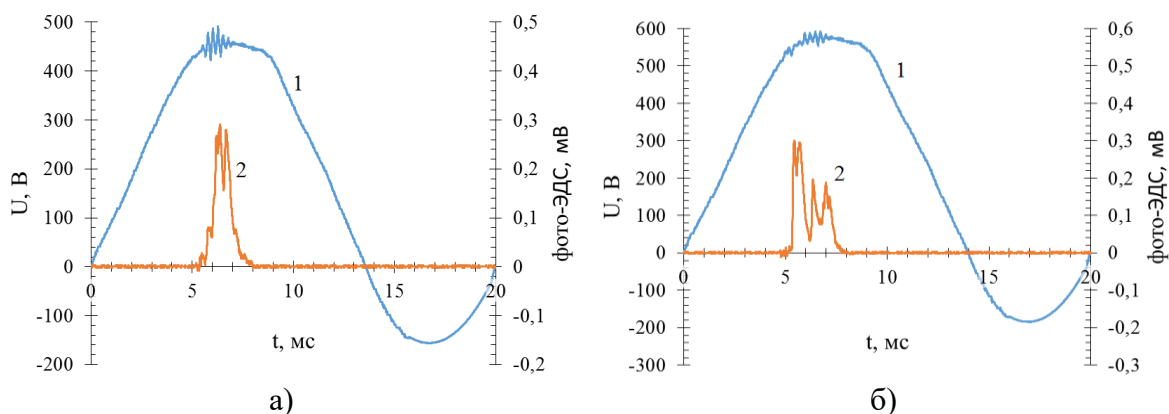


Рисунок 4. Мгновенные значения напряжения (1) и фото-ЭДС (2) при МДО сплавов МЛ5 (а), Д16 (б) в щелочных водных растворах, содержащих (г/л): а) 2 NaOH, 4 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ($\text{pH} = 11,7$); б) 2 NaOH, 7 ТЖС, ($\text{pH} = 11,35$)

Вместе с тем, при проведении МДО сплава Д16 в кислых водных растворах с различным содержанием фосфорной кислоты (рН от 2,95 до 3,8) на поверхности рабочих электродов горят, как и следовало ожидать, согласно приведенным выше модельным представлениям, не только анодные, но и катодные микроразряды (например, рис.5).

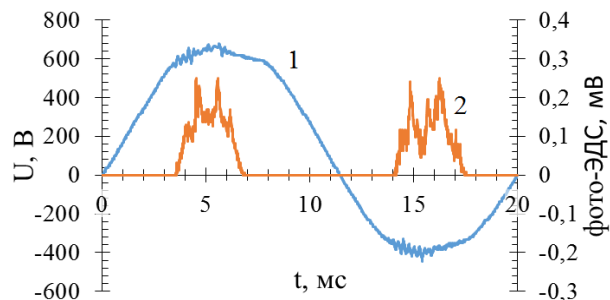


Рис. 5. Мгновенные значения напряжения (1) и фото – ЭДС (2) при МДО сплава Д16 в водном растворе, содержащем 5 г/л H_3PO_4 (рН = 3,2)

Независимо от рН электролита, на поверхности рабочего электрода при МДО магниевого сплава в водных растворах, содержащих NH_4F , горят и катодные микроразряды. Однако, энергия, выделяющаяся в катодных и анодных микроразрядах (интенсивность их горения), в значительной степени зависит от рН электролита (рисунок 6).

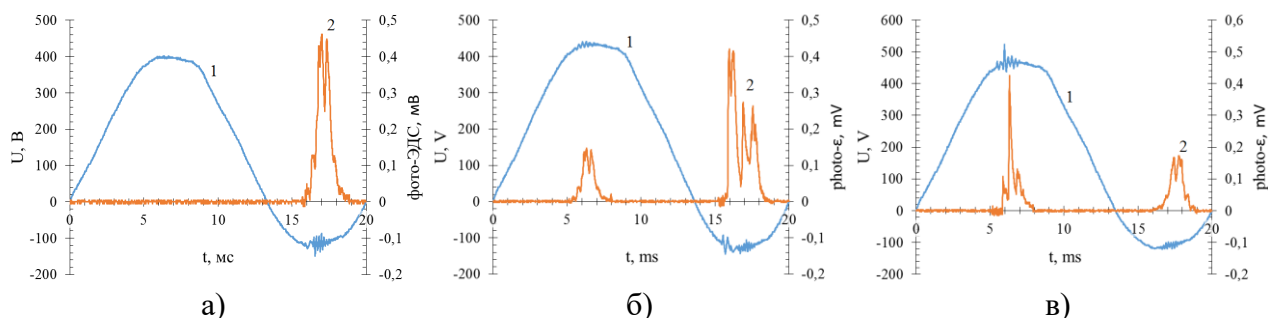


Рисунок 6. Мгновенные значения напряжения (1) и фото-ЭДС (2) при МДО сплава МЛ5 в водных растворах, содержащих NH_4F , рН которых: а) 5,35; б) 8,2; в) 13,2

Согласно целому ряду научных работ, электронное состояние поверхностных слоев Mg, Ti, Zr, Fe и сплавов на их основе изменяется при хемосорбции на их поверхности фтора. При этом, образуются «шапки» зарядов вокруг хемосорбированных ионов. Максимальная зарядовая «шапка» – у иона фтора из анионов F, B, C, N_2 , O_2 . Фтор имеет самую глубокую потенциальную яму. Образование зарядовых «шапок» вокруг хемосорбированных ионов 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.

Следовательно, в местах, на которых произошла хемосорбция фтора, образовались зарядовые «шапки». Нахождение этих зарядовых «шапок» под паровой фазой, образованной в сквозных порах покрытия при МДО магниевого сплава и приводит к реализации интенсивных катодных микроразрядов, вероятно, вследствие того, что локализованные электроны становятся родоначальниками электронной лавины.

Косвенным доказательством реализации интенсивных катодных микроразрядов 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 хемосорбцию фтора на поверхность этого сплава. Действительно, хемосорбция анионов фосфата (PO_3^-) на магниевом сплаве после введения в щелочно-фторидный электролит 4 г/л гексаметафосфата натрия не позволило реализоваться интенсивным катодным микроразрядам.

В главе 7 приведены данные, показывающие, что для получения антикоррозионных покрытий, имеющих высокую адгезию к металлической основе необходимо проводить МДО легких конструкционных сплавов в АК режиме без реализации интенсивных катодных микроразрядов на поверхности рабочего электрода. Как катодные, так и анодные интенсивные микроразряды, в которых выделяется большая энергия, приводят к выносу расплава, образующегося после остывания плазмы, на поверхность покрытия и, частично, в электролит. Это и приводит к образованию рыхлых покрытий с низкой адгезией к металлической основе.

При МДО алюминиевого и магниевого сплава с пропусканием переменного тока между электродами катодные разряды малой мощности отвечают за насыщение щелочного электролита, находящегося в сквозных порах, особенно вблизи металлической поверхности, анионами гидроксида алюминия или гидроксидами магния. Образование этих анионов происходит вследствие образования катионов алюминия или магния при функционировании пробоев и последующего протекания реакций в электролитах, находящихся в сквозных порах покрытий:



Кроме того, при катодной поляризации алюминиевого сплава после реализации микроразрядов в катодный «полупериод» происходит растворение алюминия вследствие протекания реакции:



приводящей к увеличению рН электролита в сквозных порах покрытия, что приводит к еще большему образованию $Al(OH)_4^-$.

Увеличение количества расплавов оксида алюминия при МДО алюминиевого сплава или оксида магния при МДО сплава на основе этого металла после реализации анодных плазменных микропробоев, по нашему мнению, и является основной причиной, которая приводит к возрастанию степени заполнения сквозных пор в покрытиях.

В результате покрытия получаются более плотными и отсутствуют пустоты на границе раздела покрытие – сплав после проведения МДО алюминиевого сплава в щелочно-силикатном электролите (рисунок 7) и сплава МЛ5 в щелочно-фосфатно-фторидном электролите в АК режимах (рисунок 8). Это и является основной причиной того, что только покрытия, полученные в АК режимах без реализации интенсивных (фиксируемых при помощи фото-ЭДС) катодных микрозарядов имеют высокие антикоррозионную способность и адгезию к металлической основе. Например, средняя адгезия покрытия толщиной приблизительно 80 мкм к сплаву Д16 – 70 МПа, а максимальная – 95 МПа. Адгезия покрытий приблизительно той же толщины, полученных в анодном (А) режиме, к сплаву Д16 не превышает 30 МПа.

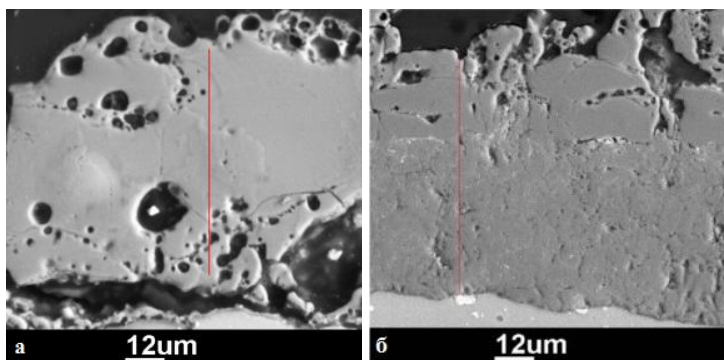


Рисунок 7. Фотографии поперечных шлифов покрытий толщиной приблизительно 80 мкм, полученных после МДО сплава Д16 в щелочно-силикатном электролите (рН = 11,35) в А (а) и АК (б) режимах

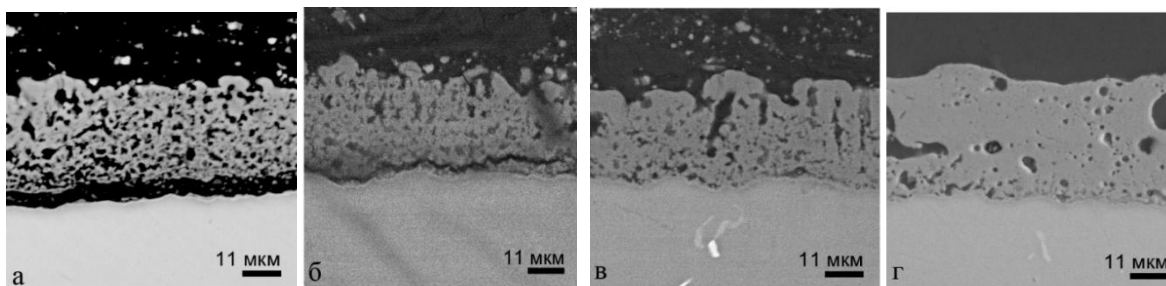


Рисунок 8. Типичное строение покрытий, полученных на сплаве МЛ5 в щелочно-фосфатно-фторидном (а, г) фторидном (б) и щелочно-фторидном (в) электролитах, рН которых 8,2; 5,35; 13,2 соответственно, при проведении процессов МДО с пропусканием: а) выпрямленного тока, плотность которого 2 А/дм²; б), в), г) переменного тока, плотность которого 4 А/ дм²

Доказательством того, что скорость роста толщины покрытия значительно отличается от скорости его образования, а объемная пористость покрытий существенно зависит от заданного электрического режима являются данные расчета (таблица 1) по уравнениям (1 – 4), проведенного после измерения изменения геометрического размера образцов (таблица 2) и количественного рентгенофазового анализа покрытий.

Покрытия толщиной приблизительно 80 мкм были получены в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС при плотностях тока: переменного – 15 А/дм², выпрямленного – 7,5 А/дм².

Таблица 1 – Плотность, объемная пористость покрытий толщиной 80 мкм и удельное изменение массы образцов из сплава Д16 после их МДО при различных электрических режимах.

Режим	$d_{ок}, \text{г/см}^3$	$V_v, \%$	$\Delta m/S \cdot 10^3, \text{г/см}^2$
А	2,38	33	8,96
АК	3,09	13	11,6

Таблица 2 – Среднее изменение половины толщины образца (Δh_T), плотность и сумма объемных долей различных модификаций оксида алюминия в покрытиях, полученных после МДО сплава Д16 при различных электрических режимах.

Электрический режим	$\Delta h_T, \text{мкм}$	Сумма из объемных долей различных модификаций оксида Al_2O_3 в покрытиях	Плотность различных модификаций оксида алюминия	Средняя плотность беспористых покрытий, г/см^3
А; 7,5 А/дм ²	42,6	$0,544 \eta + 0,156 \alpha + 0,11 \gamma + 0,19 \delta$	η - или γ -; δ -; α - Al_2O_3 – 3,42; 3,66; 3,99 соответственно	3,55
АК; 15А/дм ² .	31,5	$0,501 \eta + 0,204 \delta + 0,152 \alpha + 0,143 \gamma$		3,56

После проведения процесса МДО в АК режиме значительно больше плотность покрытия (практически в 1,3 раза) вследствие уменьшения объемной его пористости (приблизительно в 2,5 раза). Средняя скорость образования покрытия больше в АК режиме протекания процесса МДО (приблизительно в 1,3 раза) по сравнению с проведением этого процесса в А режиме при прочих одинаковых условиях и при практически одинаковой средней скорости роста толщин покрытий.

Коррозионные испытания показали: 1) начало появления первых пузырьков водорода, отчетливо видимых питтингов на поверхности образцов из сплава МЛ5 с покрытиями после их выдержки в 3% водном растворе NaCl, полученных при проведении процесса МДО в АК режиме в водных растворах, содержащих: 1) 2 г/л NaOH, 4 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 20 г/л NH_4F (рН = 8,1); 2) 2 г/л NaOH, 20г/л NH_4F (рН = 8,2); 3) 20 г/л NH_4F (рН = 5,35) в среднем составило: 780

и 940; 625 и 710; 19 и 26 мин. соответственно; 2) после выдержки в камере соляного тумана в течение 246 ч на поверхности образцов из сплава Д16, полученных в А режиме в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, и в АК режиме в водном растворе, содержащих 5 г/л H_3PO_4 , появились питтинги. При этом, диаметр отдельных питтингов превышал 0,8 мм. Вместе с тем, на покрытиях, полученных при проведении процесса МДО в АК режиме в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, отсутствовали коррозионные поражения после выдержки в этой камере в течение 336 ч.

Наглядным доказательством необходимости проведения процесса МДО, когда целью является получение защитного покрытия на сплаве на основе γ -TiAl, в АК режиме в электролите с большим содержанием щелочи и относительно небольшой концентрацией ТЖС (т.е. при условиях, при которых исключено зажигания интенсивных катодных микроразрядов на поверхности рабочего электрода) явились следующие эксперименты.

При проведении МДО сплавов на основе γ -TiAl при пропускании между электродами переменного тока, плотность которого не менее 15 А/дм^2 , в щелочных (3 г/л NaOH) водных растворах, содержащих относительно большие концентрации ТЖС (не менее 10 г/л), на поверхности рабочего электрода горят как анодные, так и катодные микроразряды (например, рисунок 9).

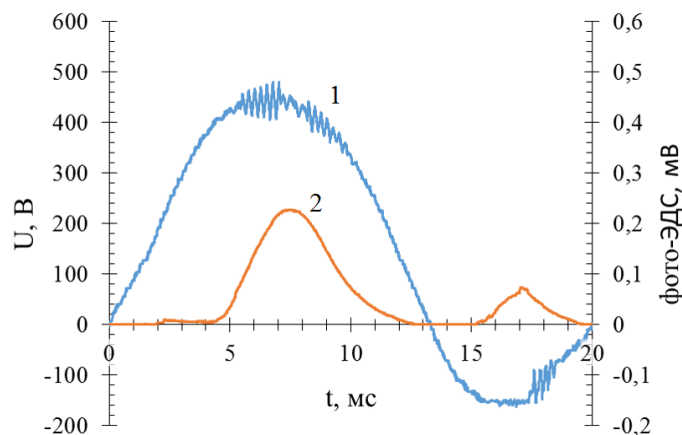


Рисунок 9. Осцилляции на мгновенных значениях напряжения (1) и фото-ЭДС (2) при протекании МДО сплава на основе γ -TiAl при плотностях переменного тока 15 А/дм^2 в щелочном (3 г/л NaOH) водном растворе, содержащем 20 г/л ТЖС

При этом, интенсивные микроразряды были локализованы на отдельных участках поверхности образца, что, очевидно, и приводило к образованию высокопористых покрытий. Скорость роста толщины покрытия была не менее $3,3 \text{ мкм/мин}$.

Для увеличения количества эффективных анодных микроразрядов, «перемещающихся» по всей поверхности образца, уменьшили концентрацию ТЖС в водном растворе и увеличили концентрацию щелочи до 4 г/л.

Покрывтия стали более плотными (рисунок 10), а средняя скорость роста их толщины ($0,81 \text{ мкм/мин}$), как и следовало ожидать, уменьшилась практически в 4 раза (при

проведении МДО сплава Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo в щелочном (4 г/л NaOH) электролите, содержащем 4 г/л ТЖС). При этом, с самого начала проведения процесса МДО отсутствовали катодные микроразряды.

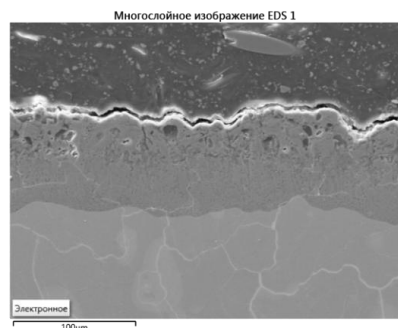


Рисунок 10. Типичный вид поперечных шлифов образцов из сплава на основе γ -TiAl после их МДО в водном растворе, содержащем (г/л): 4 NaOH, 4 ТЖС (pH = 12,9)

Покрытие толщиной $75,0 \pm 4,5$ мкм, полученное на сплаве γ -TiAl, легированном 4,5% Nb, 1,7% Mo, согласно данным рентгенофазового анализа, в основном состоит из диоксида титана и двойного оксида (TiAl_2O_5). Оно позволяет уменьшить скорость окисления этого сплава при температуре 950 °С на воздухе (1 атм.) не менее чем в три раза (с 0,97 до 0,32 мг/см²·ч), а при окислении в вакууме ($2 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст.) практически в 4,75 раза (с 1,95 до 0,41 мг/см²·ч). Следует отметить, что при окислении сплавов на основе γ -TiAl в газовой среде часто наблюдается высокотемпературная пассивность – увеличение скорости окисления сплава с уменьшением окислительной способности газовой среды.

ВЫВОДЫ

1. Установлены следующие условия зажигания катодных микроразрядов на рабочем электроде при МДО легких конструкционных сплавов: а) небольшое количество сквозных пор в покрытиях, в которых реализуются эффективные микроразряды (для сплавов на основе Al, γ -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 магниевых сплавов).

2. Управлять энергией, выделяемой в катодных и анодных плазменных микроразрядах можно за счет: а) изменения pH электролита при МДО легких конструкционных сплавов; б) изменения концентрации технического жидкого стекла и щелочи в водном растворе при МДО сплава на основе γ -TiAl; в) введения растворимого фторида (фтор-ионов) как в кислый, так и в щелочной электролит при МДО сплавов на основе Mg; 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 АК 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.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. 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.

2. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Пустов Ю.А., Стрекалина Д.М., Аванесян Т.Г., Зайяр Линн. Термостойкость сплава на основе интерметаллидов $TiAl$, Ti_3Al и ее увеличение после микродуговой обработки // «Коррозия: материалы и защита», 2014, № 2, с. 39-42.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Зайяр Линн. Условия реализации плазменных микрозарядов при микродуговом оксидировании легких конструкционных сплавов // Материалы конференции «Перспективные технологии для защиты от коррозии авиационной техники», посвященной 100-летию со дня рождения профессора д.т.н. Л.Я. Гурвич», 27 марта 2014 г. научное электронное издание локального распространения (<http://ВИАМ.РФ>).

Подписано в печать: 21.09.15
Объем 1,0 усл.п.л.
Тираж: 100 экз. Заказ № 131
Отпечатано в типографии «Реглет»
г. Москва, Ленинский проспект, д.2
+7(495)978-66-63, www.reglet.ru