

БАРДИН

Илья Вячеславович

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ
АЛЮМИНИЕВОГО И МАГНИЕВОГО СПЛАВОВ
В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА 2009

Работа выполнена в Национальном исследовательском технологическом университете «Московский институт стали и сплавов».

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

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

кандидат физико-математических наук,
РОДИН А. О.
(Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»),
г. Москва

Ведущее предприятие: **ФГУП «ММПП «Салют»**

Защита диссертации состоится «17» _____ декабря 2009 г. в _____ час. на заседании диссертационного совета Д 212.132.03 при Национальном исследовательском технологическом университете «Московский институт стали и сплавов» по адресу: 110949, Москва, Ленинский проспект, д. 4, ауд. _____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «Московский институт стали и сплавов».

Автореферат разослан «_____» _____ 2009 г.

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



Я. М. Муковский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Ускорение научно-технического прогресса и развитие современной промышленности требуют разработки высокопроизводительных способов получения многофункциональных покрытий на поверхности легких конструкционных материалов.

В настоящее время, как в России, так и за рубежом наиболее перспективным методом нанесения защитных покрытий на изделия из алюминиевых и магниевых сплавов считается микродуговое оксидирование.

Микродуговое оксидирование (МДО) – процесс получения покрытий на поверхности электропроводящего материала, находящегося в электролите в качестве рабочего электрода, в высоковольтном режиме, обеспечивающем наличие локальных микрозарядов, перемещающихся по его поверхности при анодной поляризации.

Предложены различные механизмы протекания процесса МДО. Наиболее корректными, на наш взгляд, являются модельные представления о механизме протекания процесса МДО, в основе которых лежат следующие положения:

1) формирование парогазовой фазы в сквозных порах первоначально анодного покрытия, а затем и микродугового происходит вследствие джоулевого тепловыделения и образования газов (O_2+H_2) при протекании анодного и катодного процессов;

2) электрический пробой этой парогазовой фазы и образование плазмы;

3) вынос плазмы на поверхность покрытия;

4) параллельное протекание двух процессов, доля влияния которых на рост покрытия в существенной степени определяется составом электролита:

а) экзотермическое взаимодействие окислителей плазмы с металлической поверхностью дна каналов микрозарядов с последующим окислением испаряющихся атомов металлических компонентов сплава;

б) вхождение в состав покрытия оксидов после плазмо- и термохимических преобразований соответствующих химических компонентов электролита типа Na_2SiO_3 , $NaAlO_2$, технического жидкого стекла.

Однако в этих модельных представлениях:

1) не полностью раскрыты функции влияния плотности и катодной составляющей переменного тока на кинетику роста микродуговых покрытий в различных электролитах и предельную (максимально возможную) их толщину без локальных дефектов в них. Вместе с тем, протекание катодной реакции увеличивает рН электролита, находящегося в сквозных порах, а это может приводить при микродуговом оксидировании:

- а) алюминиевых сплавов – к расширению, углублению и увеличению количества сквозных пор в покрытии;
- б) магниевых сплавов – к закрытию части сквозных пор покрытия пассивной пленкой или малорастворимым гидроксидом магния ($PP = 10^{-11,17}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$).

В связи с вышеизложенным, можно ожидать различное влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых и магниевых сплавов. К сожалению, отсутствуют работы, в которых были бы проведены систематические исследования по установлению влияния катодной составляющей переменного тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности этих сплавов;

2) не рассмотрен механизм дополнительной непроизводительной затраты электроэнергии при переходе процесса МДО от только мелких микроразрядов, функционирующих на поверхности рабочего электрода, к крупным, интенсивно горящим микроразрядам на фоне искр;

3) не выявлен механизм реализации катодных микроразрядов и их влияния на кинетику роста микродуговых покрытий;

4) не учтено наличие при проведении процесса МДО перемещающихся по поверхности электрода неэффективных и эффективных микроразрядов, т.е. микроразрядов, выделяющаяся энергия в которых соответственно не достаточна и достаточна для реализации роста покрытия в локальных местах системы «поверхностный слой сплава – покрытие» в анодный «полупериод» протекания тока;

5) не определен механизм ограничения роста толщины защитных микродуговых покрытий, формируемых на поверхности алюминиевого сплава, а следовательно, и способ возможного значительного увеличения их предельной толщины.

Цель и задачи исследования. Основной целью данной работы являлось установление механизма влияния плотности и формы тока, а также комбинированных электрических режимов, в которых анодно-катодный режим чередуется с катодным, на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевого и магниевого сплавов в различных щелочных электролитах.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1) обосновывали и экспериментально доказывали локальный механизм роста микродуговых покрытий в анодный «полупериод» протекания тока, т.е. рост только по эффективным микроразрядам, в которых выделяющаяся энергия достаточна для реализации процесса экзотермического окисления металлического дна каналов этих микроразрядов;

2) исследовали кинетику роста микродуговых покрытий на алюминиевом сплаве Д16 при различных плотностях тока в электролите, в котором рост микродуговых покрытий

происходит в основном за счет экзотермического окисления металлического дна каналов микроразрядов;

3) исследовали влияние различных форм тока, пропускаемого между электродами (выпрямленного, прямого – анодные (А) режимы проведения процесса МДО, переменного симметричного и асимметричного – анодно-катодные (АК) режимы проведения процесса МДО), а также комбинированного электрического режима на кинетику роста микродуговых покрытий на алюминиевом сплаве Д16 и их предельную толщину;

4) устанавливали влияние промежуточных обработок в щелочном растворе ($\text{pH} \rightarrow 14$) образцов из алюминиевого сплава с микродуговым покрытием на изменение средней скорости роста покрытия и его предельную толщину без изменения условий проведения процесса;

5) исследовали влияние добавки в щелочно-фосфатный электролит фторида аммония (NH_4F), плотности и формы тока, а также температуры электролита на механизм и кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности магниевого сплава МЛ5 на различных стадиях протекания процесса МДО;

6) определяли наличие микродуговых разрядов в анодный и катодный «полупериоды» протекания тока по наличию осцилляций на кривых мгновенных значений тока, напряжения и фотоэлектродвижущей силы (фото-ЭДС);

7) исследовали свойства, фазовый и элементный состав микродуговых покрытий, получаемых на сплавах Д16 и МЛ5 по оптимальным, согласно результатам данной работы, технологическим режимам.

Научная новизна. Разработаны научные положения, позволяющие углубить наши представления о механизме роста покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов при различных электрических режимах проведения процесса МДО.

Положения:

1) существуют неэффективные и эффективные микроразряды, различающиеся тем, что в последних, в отличие от первых, выделяется энергия, достаточная для реализации роста покрытий по механизмам вхождения в состав покрытия продуктов плазмо- и термохимического преобразования химических компонентов электролита и/или экзотермического окисления металлического дна сквозных пор;

2) чем больше количество эффективных микродуговых разрядов, тем больше предельная толщина микродуговых покрытий, которую можно получить на поверхности алюминиевых сплавов без локальных нарушений в этих покрытиях;

3) только при значительном увеличении количества эффективных микроразрядов можно увеличить производительность процесса получения микродуговых покрытий на поверхности алюминиевого и магниевого сплавов;

4) от отношения плотности катодного тока (i_k) к плотности анодного (i_a) зависит значение рН электролита, находящегося в сквозных порах покрытий и, как следствие, количество эффективных микрозарядов. С возрастанием рН в сквозных порах покрытий количество эффективных микрозарядов увеличивается (уменьшается) при проведении МДО алюминиевого (магниевого) сплава. Увеличение или уменьшение эффективных микрозарядов связано с различным коррозионным поведением алюминиевых и магниевых сплавов в щелочных электролитах;

5) фторид-ион, введенный в состав электролита, активирует поверхность магниевого сплава и, как следствие, увеличивает количество сквозных пор, длительность стадии искрения и скорость роста микродугового покрытия;

6) реализация катодных микродуговых разрядов на магниевом сплаве возможна только при очень малом поперечном сечении сквозных пор в микродуговом покрытии;

7) катодные микродуговые разряды при проведении процесса МДО магниевого сплава практически не оказывают влияния на кинетику роста микродуговых покрытий.

Практическая значимость. Основная практическая ценность данной работы заключается в установленных оптимальных технологических режимах для получения:

1) антикоррозионных микродуговых покрытий на поверхности изделий из алюминиевого сплава Д16, в том числе крупногабаритных, с низкими энергозатратами и высокой производительностью процесса МДО. Технологический режим: АК электрический режим с промежуточной катодной обработкой или выдержкой не более 20 мин в щелочном растворе (рН \rightarrow 14) изделия с покрытием; плотность переменного симметричного тока – 3 А/дм², катодного – 3-10 А/дм² (промежуточная обработка при катодной поляризации образца); электролит: водный раствор, содержащий 180 г/л технического жидкого стекла (ТЖС);

2) твердых (микротвердостью до 2100 НВ), износостойких, антикоррозионных, толстых (до 350 мкм) микродуговых покрытий, имеющих высокую адгезию к металлической основе. Технологический режим: электролит (г/л): 3 гидроксид натрия (NaOH); 7 ТЖС; пропускание асимметричного переменного тока с отношением плотности катодного тока к плотности анодного (i_k/i_a) – 1,1; 1,2*;

3) на поверхности магниевого сплава МЛ5 микродуговых покрытий, имеющих высокую адгезию к металлической основе, смачиваемость и относительно высокую микротвердость (360±80 НВ), а также незначительно уменьшающих сопротивление усталости сплава. Технологический режим: электролит (г/л): 2 NaOH; 4 гексаметафосфат

* Плотность анодного тока зависит от мощности источника тока, геометрической формы и размеров образца или изделия, а также от интенсивности охлаждения электролита. Величина i_a определяется эмпирически для каждого изделия из алюминиевого сплава и имеющейся в наличии установки МДО.

натрия ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$); $20 \text{ NH}_4\text{F}$; при нанесении микродуговых покрытий на сплав МЛ15 толщиной менее 150 мкм использовать прямой ток, а больше этой величины – выпрямленный; плотность тока – 2 А/дм^2 .

Результаты данной работы были использованы при выполнении договоров с ОАО «Авиационный комплекс им. С.В. Ильюшина», EADS Deutschland GmbH Corporate Research Center Germany МНИИПУ. Они вошли в промежуточные отчеты по выполнению первых этапов следующих договоров и государственных контрактов: ГК № 02.740.11.0161 «Разработка высокопрочных сверхпластичных авиационных материалов на основе алюминия со структурой композитов, упрочненных микро- и наночастицами»; ГК № 02.518.11.7132 «Исследование структуры и свойств наноструктурных микродуговых покрытий, полученных на легких конструкционных сплавах при помощи установки локализации процесса микродугового оксидирования и плазменно-электролитического контакта (УЛиПЭК)»; договор с «The Seok Hwa Hi Tech Co», Ltd KR-05/2008 «Разработка технической документации на изготовление опытного образца лабораторной установки для анодирования алюминиевых сплавов», договор с Корейским политехническим университетом KR-04/2008 «Создание лабораторной установки и отработка типового режима процесса анодирования магниевых сплавов».

Апробация работы. Материалы диссертации были изложены на следующих международных и всероссийских конференциях: III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах», Россия, г. Воронеж, 8-14 октября 2006 г; Международная научно-практическая конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития», Украина, г. Одесса, Одесский Национальный Морской Университет, 1-15 октября 2007 г; IV Всероссийская научно-практическая конференция «Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении», Россия, г. Пенза, 2-3 октября 2007 г; Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием), Россия, г. Москва, 10-14 ноября 2008 г; Международный форум по нанотехнологиям – Rusnanotech 08, Россия, г. Москва, 3-5 декабря 2008 г.; V конференция молодых специалистов «Металлургия 21 века», Россия, г. Москва, ВНИИМЕТМАШ, 10-13 февраля 2009 г; Научно-практическая конференция «Защита от коррозии: Новые материалы и технологии противокоррозионной защиты», Россия, г. Москва, 10-11 марта 2009 г; Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные проблемы металловедения», Абхазия, г. Пицунда, 18-22 мая 2009 г; IX Всероссийская выставка научно-технического творчества молодежи «НТТМ-2009», г. Москва, ВВЦ, 24-27 июня 2009 г; выставка-семинар «Новейшие разработки российских и болгарских организаций в области

нанотехнологий и наноматериалов», г. Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 28-30 сентября 2009 г.

Публикации. По результатам работы опубликовано 7 статей, 9 тезисов, 1 патент, 2 ноу-хау.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 частей, 8 глав, списка использованных источников из 188 наименований. Диссертация изложена на 179 страницах, содержит 16 таблиц и 64 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В аналитическом обзоре литературы кратко рассмотрены предлагаемые различными исследователями многочисленные механизмы реализации и протекания процесса МДО алюминиевых и магниевых сплавов. Выбраны наиболее корректные модельные представления о механизме протекания этого процесса.

Особое внимание уделено рассмотрению экспериментальных данных различных исследователей по влиянию формы тока и комбинированных электрических режимов на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых и магниевых сплавов и их предельную толщину.

При этом указано, что все исследователи, изучающие влияние формы тока и комбинированных электрических режимов на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов и их предельную толщину, считают, что необходима дальнейшая работа и постановка специальных экспериментов для установления механизма этого влияния.

Методическая часть. Для нанесения микродуговых покрытий на наиболее широко используемые в различных отраслях промышленности алюминиевые сплавы Д16, АК12 и магниевый сплав МЛ5 использовали две лабораторные (емкостная и прямого тока; максимальная мощность каждой – 3 кВт) и опытно-промышленную (максимальная мощность – 30 кВт) установки. Данные установки позволяли проводить процесс МДО в: 1) АК режиме с различным отношением i_k/i_a ; 2) А режиме с пропуском между электродами выпрямленного и прямого тока; 3) комбинированном режиме – АК режим (переменный симметричный ток) с промежуточной катодной (К) обработкой системы «сплав-покрытие», т.е. в АК-К-АК-...-АК-К-АК режиме.

МДО алюминиевых сплавов Д16 и АК12 проводили в следующих электролитах, ранее выбранных как оптимальные: 1) 3 г/л NaOH; 7 г/л ТЖС – для получения износостойких покрытий; 2) 180 г/л ТЖС – для получения антикоррозионных покрытий с высокой производительностью и низкой энергоемкостью процесса. МДО магниевого сплава МЛ5

проводили в следующих электролитах: 1) щелочно-фосфатный: 2 г/л NaOH; 4 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$; 2) щелочно-фосфатно-фторидный: 2 г/л NaOH; 4 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, n г/л NH_4F , где n = 4; 8; 12; 16; 20; 25; 3) щелочно-фторидный: 2 г/л NaOH, 20 г/л NH_4F ; 4) фторидный: 20 г/л NH_4F .

При проведении процесса МДО фиксировали мгновенные значения напряжения, тока и фото-ЭДС с помощью кремниевого фотодиода BPW21R, цифрового осциллографа PCS500 и персонального компьютера. Фотографировали микродуговые разряды во время МДО при помощи фотокамеры Canon PowerShot A540. При этом использовали ручной режим макросъемки с выдержкой 20 мс и 3 с при 13-кратном увеличении образца.

Измерение толщины микродуговых покрытий, полученных на алюминиевом и магниевом сплавах, проводили при помощи толщиномера Elcometer 456. Кроме того, изготавливали поперечные шлифы из контрольных образцов и измеряли толщину микродугового покрытия, используя микротвердомер Buehler Micromet 5101.

Количественную оценку элементного состава переходного слоя, а также изучение морфологии внешней поверхности микродуговых покрытий проводили при помощи полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F фирмы JEOL (Япония). Использовали программное обеспечение «Analysis Station» в операционной системе WINDOWS XP для установления содержания элементов в выбранных местах переходного слоя микродугового покрытия.

Определение фазового состава различных слоев микродуговых покрытий проводили при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ с использованием монохроматизированного CuK_α -излучения. Проводили как симметричную, так и асимметричную съемки в скользящей геометрии.

Антикоррозионную способность микродуговых покрытий, нанесенных на алюминиевый сплав Д16, оценивали путем визуального осмотра поверхности образцов после их выдержки в электролите 5,7 % NaCl; 0,3 % H_2O_2 или в камере соляного тумана.

Микротвердость покрытий измеряли на поперечных шлифах с помощью микротвердомера Buehler Micromet 5101. Размеры полученных отпечатков индентора, а также значения микротвердости покрытия определялись автоматически при помощи программного обеспечения OmniMet MHTFS в операционной системе Windows XP.

Испытания на сопротивление усталости образцов из магниевого сплава МЛ15 без и с микродуговым покрытием проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 5.502-79 специалисты «ЦНИИТМАШ-АНАЛИТИКА-ПРОЧНОСТЬ».

Для количественной оценки адгезии к алюминиевому сплаву Д16 микродуговых покрытий, полученных в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH и 7 г/л ТЖС, были проведены испытания на универсальной машине ИР 5057–50. Метод поперечных насечек и

соответствующий ему международный стандарт DIN EN ISO NF2409 были использованы для оценки адгезии к сплавам Д16, МЛ5 покрытий, полученных при проведении процесса МДО в других электролитах.

Испытания на стойкость образцов из сплава Д16 с микродуговым покрытием к тепловым ударам (термостойкость) проводили в печи сопротивления ПК-12 по следующему режиму: циклический нагрев до температуры $(540 \pm 10)^\circ\text{C}$, выдержка при этой температуре в течение 30 мин и последующее охлаждение до комнатной температуры на воздухе. Фиксировали количество циклов до момента растрескивания покрытия или его отслоения от металлической основы.

Оценку электрической прочности микродуговых покрытий с порами, заполненными воздухом, проводили на специальной установке по измерению напряжения пробоя.

Для определения смачиваемости микродуговых покрытий на их поверхность при помощи пипетки наносили капли воды и этиленгликоля.

Расчет гипотетической толщины покрытия ($h_{\text{гип}}$), формируемой на всей поверхности образца за один анодный «полупериод» протекания тока, проводили по уравнению:

$$h_{\text{гип}} = V \cdot \tau_{n/n}$$

где V – средняя скорость роста покрытия;

$\tau_{n/n}$ – длительность анодного «полупериода», равная приблизительно 12 мс.

Последнее связано с тем, что в анодный и катодный «полупериоды», согласно специфике работы емкостной установки, должно расходоваться одинаковое количество электричества. Вместе с тем, протекание анодных процессов заторможено в значительно большей степени, чем протекание катодной реакции выделения водорода, что приводит к увеличению (уменьшению) длительности анодного (катодного) «полупериода».

Расчет суммарной площади эффективных микродуговых разрядов ($S_{\text{эф}}$), реализуемых за один анодный «полупериод» протекания тока, проводили по уравнению:

$$\frac{h_{\text{гип}}}{h_{\text{покр}}} = \frac{S_{\text{эф}}}{S_{\text{обр}}} \Rightarrow S_{\text{эф}} = \frac{h_{\text{гип}}}{h_{\text{покр}}} S_{\text{обр}} = \frac{V \tau_{n/n}}{h_{\text{покр}}} S_{\text{обр}}$$

где $h_{\text{покр}}$ – толщина покрытия;

$S_{\text{обр}}$ – площадь образца.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Рост микродугового покрытия, происходящий только при анодной поляризации сплава (рабочего электрода), невозможен одновременно не только на всей его площади, но и на площади, занятой сквозными порами. Данный вывод сделан после:

1) сравнения расчетной гипотетической толщины микродугового покрытия, формируемого из оксидов алюминия за один анодный «полупериод» при различных плотностях тока на всей поверхности рабочего электрода, и периодов решетки α - и γ - Al_2O_3 ;

2) экспериментального доказательства локального роста микродугового покрытия на всю его толщину и при достаточно длительном проведении процесса МДО;

3) расчета площади, на которой может формироваться микродуговое покрытие за один анодный «полупериод»;

4) сопоставления расчетного количества эффективных (интенсивно горящих) микрозарядов за один анодный «полупериод» с их количеством на фотографиях, полученных при фотосъемке с выдержкой 20 мс.

Таким образом, рост микродугового покрытия происходит только по интенсивно горящим (эффективным) микрозарядам, т.е. микрозарядам, выделяющаяся энергия в которых ($W_э$) является достаточной для реализации роста покрытия. В остальных сквозных порах покрытия могут формироваться пузыри парогазовой или газовой фазы, которые, очевидно, не перекрывают сквозную пору и пробой которых практически приводит не к росту покрытия, а только к утечке тока (нежелательные энергозатраты).

Скорость роста микродугового покрытия пропорциональна энергии, выделяющейся в эффективных микродуговых разрядах:

$$W_э = \int_0^{\tau} q_э(\tau) U_a(\tau) d\tau,$$

а затрачиваемое количество энергии в анодный «полупериод» (W_{Σ}^a):

$$W_{\Sigma}^a = \int_0^{\tau} \{q_э(\tau) + q_n(\tau)\} U_a(\tau) d\tau,$$

где U_a – анодное напряжение; τ – длительность проведения процесса МДО; $q_э$, q_n – количество электричества, проходящее через эффективные микрозаряды, а также неэффективные микрозаряды и сквозные поры до и после реализации микродуговых разрядов соответственно.

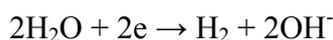
Уменьшение количества эффективных микрозарядов (вплоть до одного-трех микрозарядов) приводит к локальному кратерообразному дефекту в покрытии при проведении процесса МДО в А или АК режиме при $i_k/i_a=1$, т.е. существует предельная толщина при получении защитного покрытия на алюминиевом сплаве при заданном технологическом режиме проведения этого процесса (рис. 1, кривая 1, 2).

Так как скорость роста покрытия является постоянной величиной при заданной плотности переменного тока, то и количество энергии, выделяющейся в эффективных разрядах, не зависит от длительности процесса на стадии собственно МДО. С увеличением времени проведения этого процесса уменьшается количество эффективных микрозарядов, но

возрастают их геометрические размеры и интенсивность горения, что указывает на увеличение энергии, выделяющейся в каждом эффективном микрозаряде.

Вместе с тем, с повышением плотности тока при проведении процесса МДО в АК режиме ($i_k/i_a=1$) скорость роста микродуговых покрытий возрастает в большей степени, чем происходит увеличение произведения этой плотности тока на амплитудное анодное напряжение.

Нами была высказана рабочая гипотеза, основное положение которой заключается в том, что вследствие увеличения рН электролита, находящегося в сквозных порах покрытий, из-за протекания катодной реакции:



ускоряется постоянный переход части сквозных неэффективных пор в эффективные.

Эта рабочая гипотеза была подтверждена следующими экспериментальными данными:

1) скорость роста микродугового покрытия, его предельная толщина возрастают с увеличением отношения i_k/i_a (рис. 1, кривые 2-4), вследствие увеличения количества эффективных микрозарядов, несмотря на уменьшение:

а) амплитудного анодного напряжения при относительно длительном проведении процесса МДО (рис. 2) в электролите (г/л): 3 NaOH; 7 ТЖС;

б) их геометрических размеров и интенсивности их горения (рис. 3);

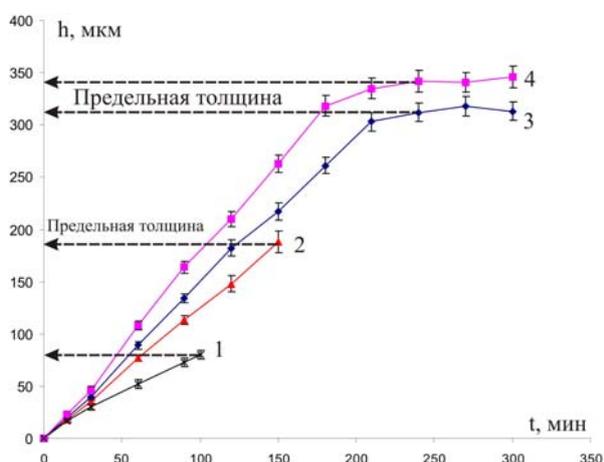


Рис. 1. Кинетика роста толщины покрытий на алюминиевом сплаве Д16 в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH; 7 ТЖС, в А (1) и АК (2-4) режимах при плотности анодного тока 10 А/дм^2 и отношении $i_k/i_a = 1$ (2); 1,1 (3); 1,2 (4)

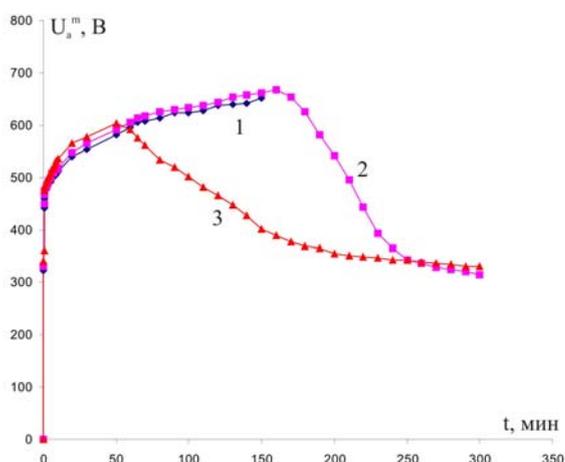


Рис. 2. Влияние асимметричности задаваемого переменного тока ($i_k/i_a > 1$) на формовочную кривую роста микродуговых покрытий на сплаве Д16 в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH; 7 ТЖС, при плотности анодного тока 10 А/дм^2 : $i_k/i_a = 1$ (1); 1,1 (2); 1,2 (3)

При дальнейшем увеличении длительности проведения процесса МДО при $i_k/i_a = 1,1$ или $1,2$ происходит значительное уменьшение количества микрозарядов, их интенсивности горения и геометрических размеров, т.е. заряды становятся неэффективными (рис. 1, 3). Максимальная (предельная) толщина микродугового покрытия при проведении процесса с отношением $i_k/i_a=1,1$ или $1,2$ связана не с появлением локальных кратерообразных дефектов в нем, как при проведении процесса при $i_k/i_a = 0$ или 1 , а практически с самогашением процесса МДО; при $i_k/i_a > 1,2$ происходит интенсивное травление переходного слоя и отслаивание покрытия;

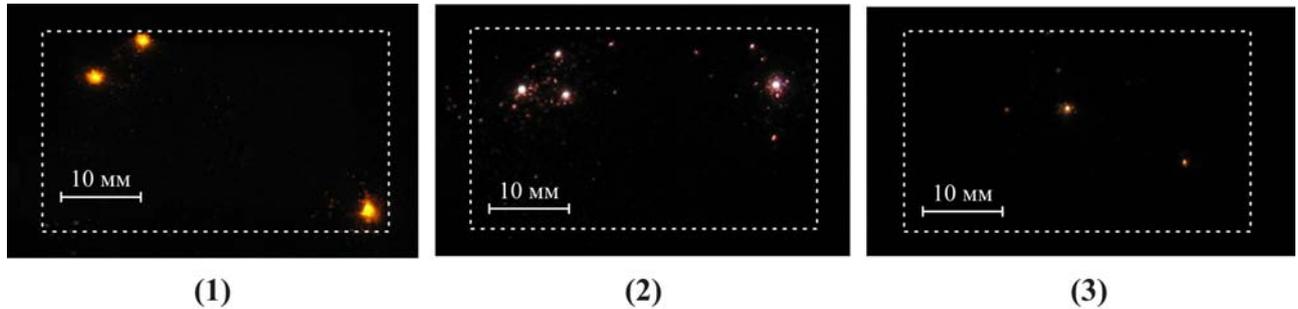


Рис. 3. Фотографии образцов при проведении МДО алюминиевого сплава Д16 в АК режиме с отношением $i_k/i_a = 1,2$ в электролите 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС на 50-й (1); 150-й (2) и 250-й (3) минуте. Штриховой линией указан контур образца

2) предельная толщина микродугового покрытия, получаемого на алюминиевом сплаве Д16 в водном растворе, содержащем 180 г/л ТЖС, существенно возрастает (от 43 до 90 мкм) при переходе от проведения процесса МДО в АК режиме при $i_k/i_a=1$ к комбинированному электрическому режиму: АК-К-АК-...-К-АК. После промежуточной катодной обработки (К) при дальнейшем проведении процесса МДО в АК режиме каждый раз первоначально происходит уменьшение геометрических размеров и интенсивности горения эффективных микрозарядов с одновременным увеличением их количества, а также падение амплитудного анодного напряжения;

3) значительно увеличивается предельная толщина микродугового покрытия (рис. 4, кривая 1) за счет промежуточной обработки алюминиевого сплава Д16 с этим покрытием в щелочном растворе ($pH \rightarrow 14$; $t = 20-25$ °C). При этом, как и после промежуточной катодной обработки, появляются аналогичные явления, связанные с увеличением количества эффективных микрозарядов (см. п. 2).

Кардинально иное влияние катодная поляризация рабочего электрода должна оказывать на скорость роста микродуговых покрытий на поверхности магниевых сплавов, т.к. магний в отличие от алюминия устойчив в щелочных растворах при комнатной температуре, а при повышенных температурах происходит его растворение, но с образованием малорастворимого гидроксида магния в приэлектродном пространстве электролита.

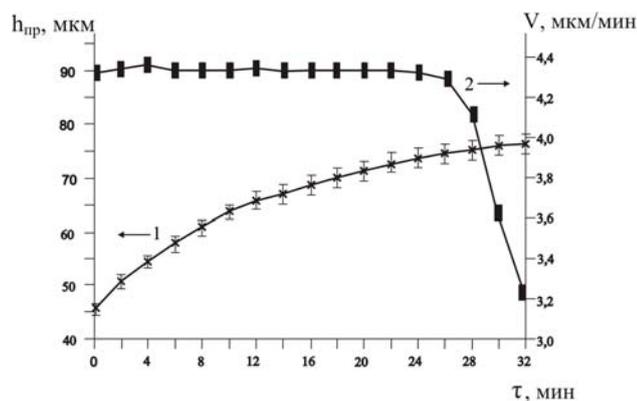


Рис. 4. Зависимость предельной толщины микродугового покрытия (1) и средней скорости его роста (2) при проведении процесса МДО алюминиевого сплава Д16 в электролите, содержащем 180 г/л ТЖС, в АК режиме ($i = 3 \text{ А/дм}^2$) от длительности промежуточной обработки в щелочном растворе

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ5 В РАЗЛИЧНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В щелочно-фосфатном электролите (2 г/л NaOH; 4 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$), но не в щелочных водных растворах (1-4 г/л NaOH), реализуется процесс МДО магниевого сплава МЛ5. При этом в отличие от МДО алюминиевого сплава, стадия искрения на магниевом сплаве имеет более длительный временной интервал. Переход процесса МДО от его протекания на стадии искрения к стадии собственно МДО, когда появляются значительно более крупные, интенсивно горящие микродуговые разряды, приводит к значительному уменьшению скорости роста покрытия (рис. 5). При этом скорость роста микродугового покрытия на обеих стадиях является практически постоянной величиной (рис. 5б). Уменьшение скорости роста микродугового покрытия на поверхности магниевого сплава МЛ5 с появлением крупных микродуговых разрядов, несомненно, связано с уменьшением количества эффективных микроразрядов. Это уменьшение при проведении процесса МДО в АК режиме ($i_k/i_a = 1$) происходит не только в результате закрытия эффективных пор микродугового покрытия продуктами окисления металлического дна каналов микроразрядов, но и в результате их заполнением малорастворимым гидроксидом магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образующимся как после анодного растворения магния, так и вследствие его растворения в катодный «полупериод» протекания тока из-за значительного увеличения рН электролита в сквозных порах покрытия.

Именно заполнение неэффективных сквозных пор малорастворимыми химическими соединениями магния в катодный «полупериод» протекания тока является основной причиной того, что скорость роста микродугового покрытия в А режиме (выпрямленный ток)

проведения процесса МДО как на стадии собственно МДО, так и на стадии искрения значительно больше, чем при проведении этого процесса в АК режимах (рис. 6).

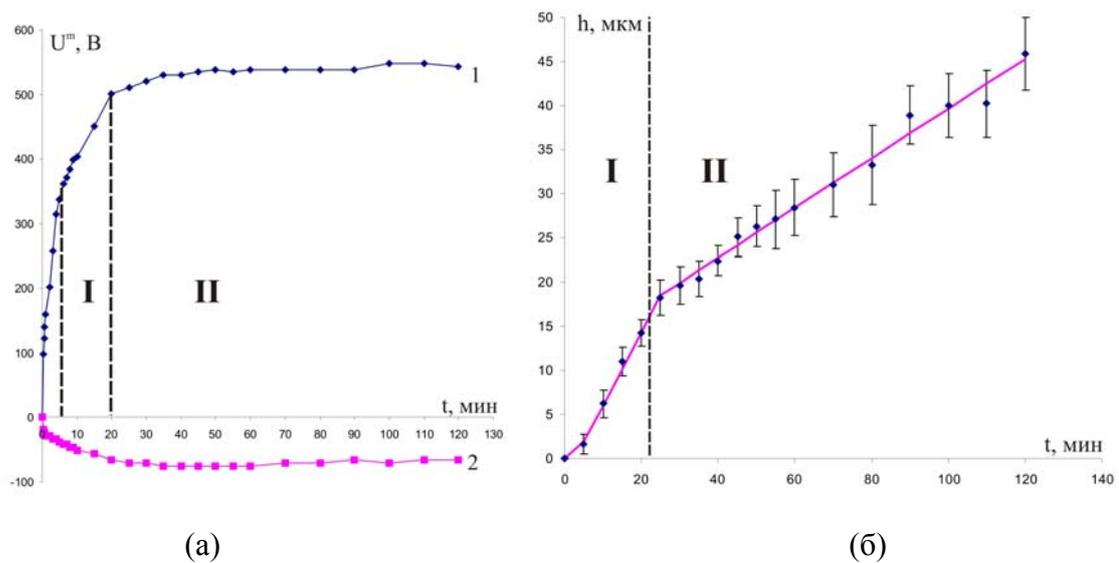


Рис. 5. Зависимость анодного (а – кривая 1), катодного (а – кривая 2) амплитудного напряжения и толщины микродугового покрытия (б) от времени проведения МДО магниевого сплава МЛ15 в водном растворе, содержащем (г/л): 2 NaOH, 4 Na₆P₆O₁₈, при плотности тока 4 А/дм² ($i_k/i_a = 1$); I – стадия искрения, II – стадия собственно МДО

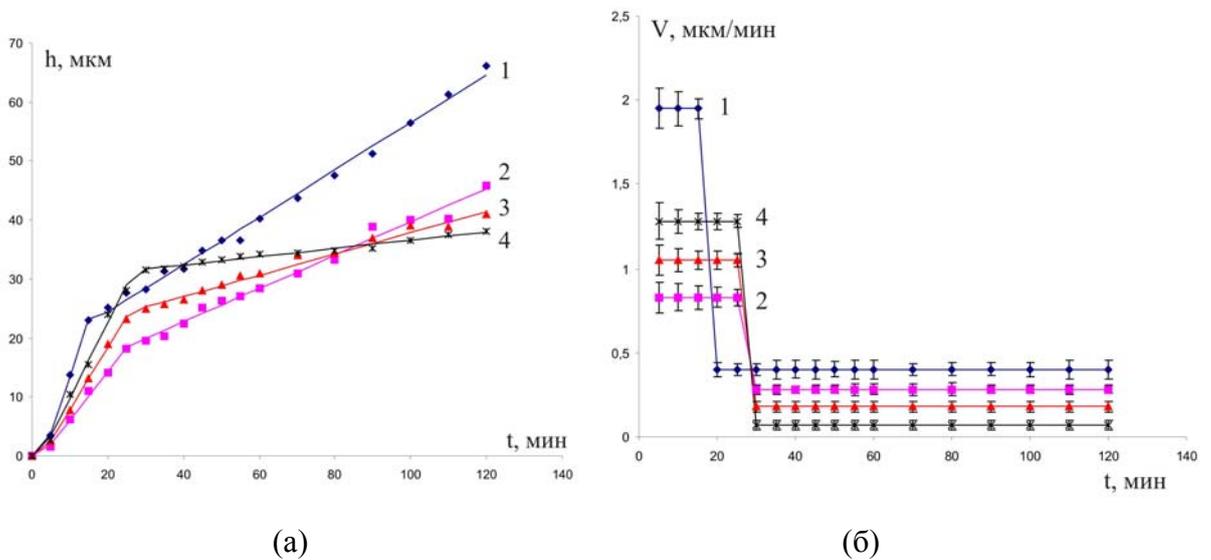


Рис. 6. Кинетика (а) и скорость роста (б) микродугового покрытия на поверхности магниевого сплава МЛ15 в водном растворе, содержащем (г/л): 2 NaOH, 4 Na₆P₆O₁₈ при $i_a = 2$ А/дм² и различных отношениях i_k/i_a : 0 (1); 1 (2); 1,1 (3); 1,2 (4)

Казалось бы, увеличение плотности анодного тока должно приводить к увеличению производительности процесса МДО в А режиме при получении микродуговых покрытий любой толщины на поверхности магниевого сплава. Однако при увеличении плотности анодного тока в 2 раза (от 2 до 4 А/дм²) скорость роста покрытия до его толщины 35 МКМ

уменьшается. Эффект уменьшения скорости роста микродугового покрытия с увеличением плотности выпрямленного тока (А режим) связан с практически мгновенным переходом процесса от стадии искрения на стадию собственно МДО и, как следствие, с большой утечкой тока через неэффективные микроразряды. Следует отметить, что при увеличении плотности переменного тока с 4 до 8 А/дм² ($i_k/i_a = 1$) данный эффект отсутствует. Очевидно, это связано с тем, что интенсивно выделяющийся водород выносит часть малорастворимых химических соединений магния из сквозных пор и, кроме того, приводит к охлаждению электролита, находящегося в сквозных порах покрытия вследствие его перемешивания с электролитом рабочей ванны – эффект специфической катодной «мешалки». Однако скорость роста покрытия на магниевом сплаве МЛ15 при двукратном увеличении заданной плотности переменного тока ($i_k/i_a = 1$) в АК режиме ($i = 8$ А/дм²) меньше, чем при проведении процесса МДО в А режиме при плотности выпрямленного тока 2 А/дм².

Большое влияние температуры на образование в электролите малорастворимых химических соединений магния подтвердили следующие экспериментальные данные:

1) с увеличением температуры электролита от 20 до 50 °С процесс МДО длительное время не реализуется и соответственно не происходит рост анодного напряжения (рис. 7);

2) процесс после своего начала практически сразу переходит на стадию собственно МДО (аналогичные эффекты как и при проведении МДО магниевом сплаве МЛ15 в А режиме при плотности выпрямленного тока, равной 4 А/дм²).

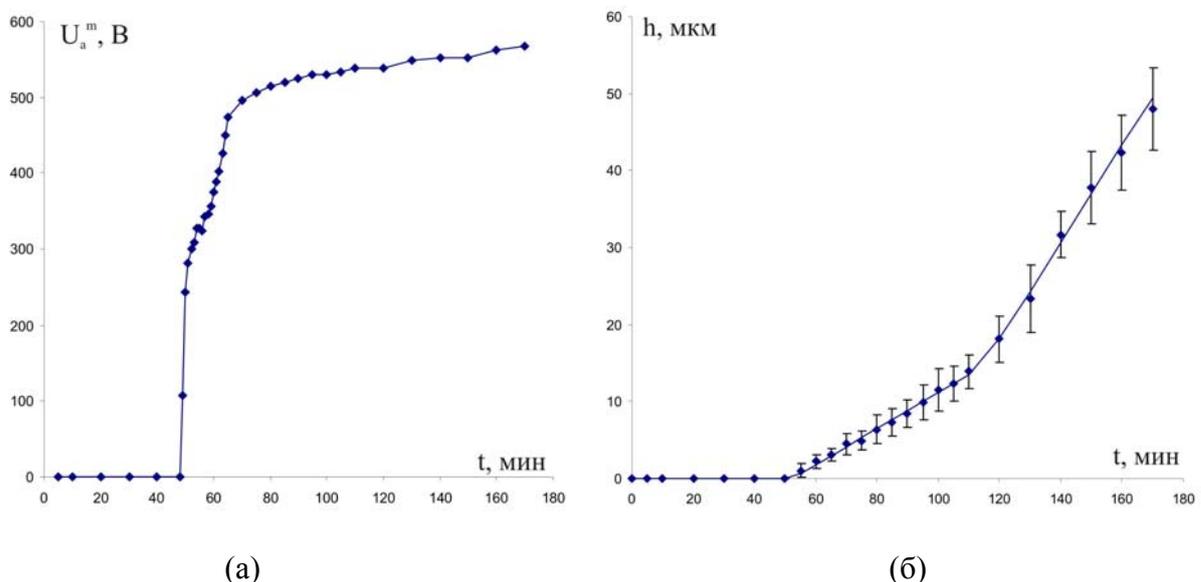


Рис. 7. Зависимость амплитудного анодного напряжения (а) и толщины покрытия (б) от времени проведения МДО магниевом сплаве МЛ15 в А режиме при плотности анодного тока 2 А/дм² в электролите, содержащем (г/л): 2 NaOH, 4 Na₆P₆O₁₈, при его температуре 50 °С

Из представленных выше экспериментальных данных следует, что для получения с минимальными энергозатратами микродуговых покрытий на поверхности магниевом сплава

МЛ5 методом МДО с использованием щелочно-фосфатного электролита необходимо применять следующий технологический режим: плотность выпрямленного тока – 2 А/дм² (А режим); температура электролита – 20±2 °С.

Уменьшение энергозатрат при получении микродуговых покрытий заданной толщины на магниевом сплаве МЛ5 вследствие увеличения производительности процесса МДО осуществили за счет введения в щелочно-фосфатный электролит фторида аммония.

Увеличение скорости роста микродуговых покрытий при введении в электролит фторид-иона (рис. 8) связано не только с тем, что фтор является элементом, имеющим наибольшее сродство к металлам по сравнению с другими окислителями, но и с активацией им поверхностных слоев магния. Последнее приводит к увеличению длительности стадии искрения (табл. 1), на которой скорость роста покрытий более чем в 2,3 раза превышает таковую на стадии собственно МДО (рис. 8). Увеличение длительности стадии искрения за счет введения NH₄F в электролит, очевидно, связано с образованием большого количества сквозных пор с малым поперечным сечением.

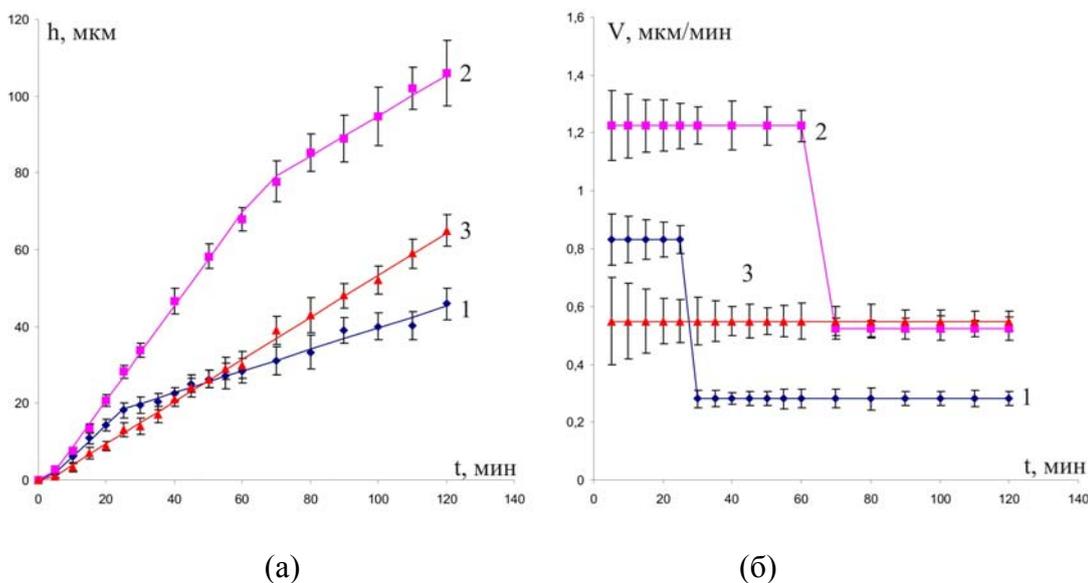


Рис. 8. Кинетика (а) и скорость роста (б) покрытия при МДО магниевого сплава МЛ5 в АК режиме ($i_k/i_a = 1$) в электролите, содержащем (г/л): 2 NaOH, 4 Na₆P₆O₁₈ (1); 2 NaOH, 4 Na₆P₆O₁₈, 20 NH₄F (2); 2 NaOH, 4 Na₆P₆O₁₈, 25 NH₄F (3) при плотности тока 4 А/дм²

Таблица 1.

Длительность стадии искрения (мин) при проведении МДО магниевого сплава МЛ5 в щелочно-фосфатном электролите при различных концентрациях в нем NH₄F

Концентрация NH ₄ F, г/л					
0	4	8	12	16	20
20	23	27	29	34	44

Доказательством малого поперечного сечения сквозных пор является появление катодных микрозарядов при проведении процесса МДО магниевого сплава только в

электролитах, содержащих NH_4F . Катодные микрозаряды имели зеленый цвет. Очевидно, что вследствие малого поперечного сечения сквозных пор в покрытиях, формируемых при проведении процесса МДО в электролитах, содержащих NH_4F , водородные пузырьки перекрывают эти поры, и впоследствии происходит их пробой.

Однако скорость роста микродугового покрытия на магниевом сплаве МЛ5 в водном растворе, содержащем 20 г/л NH_4F или 2 г/л NaOH и 20 г/л NH_4F , в пределах ошибки эксперимента одинакова при проведении процесса в этих электролитах в А и АК режиме, когда на поверхности рабочего электрода интенсивно горели катодные микродуговые заряды.

Отсутствие изменения в кинетике роста микродуговых покрытий за счет реализации катодных микрозарядов, возможно, связано с противонаправленным движением реагирующих ионов в электрическом поле в плазменном канале микродугового разряда и с восстановительным характером среды, формирующейся вследствие бурного выделения водорода, а также с уменьшением приповерхностной концентрации анионов химических компонентов водного раствора, прилегающего к рабочему электроду.

Следует отметить, что в щелочно-фосфатных электролитах как не содержащих, так и содержащих 20 г/л NH_4F , основные кинетические закономерности роста микродуговых покрытий на магниевом сплаве МЛ5 одни и те же:

1) скорость роста микродугового покрытия на стадии искрения значительно больше, чем на стадии собственно МДО. Например, при проведении процесса в А или АК ($i_k/i_a = 1$) режимах в щелочно-фосфатном электролите, содержащем 20 г/л NH_4F , скорость роста микродугового покрытия на стадии искрения приблизительно в 2,3 раза больше, чем на стадии собственно МДО;

2) скорость роста микродугового покрытия при проведении процесса МДО в А режиме (выпрямленный ток) больше, чем в АК режимах его проведения. При этом различие в скоростях роста микродуговых покрытий при сравниваемых режимах (А и АК) проведения процесса МДО тем значительнее, чем больше отношение i_k/i_a . В частности, скорость роста микродугового покрытия при экспозиции протекания процесса МДО 100 мин при переходе от отношения $i_k/i_a = 0$ (А режим) к $i_k/i_a = 1$; 1,1; 1,2 приблизительно уменьшается в 2,0; 2,3; 3,8 раза соответственно.

При пропускании между электродами прямого тока скорость роста микродугового покрытия на стадии искрения при относительно небольших экспозициях протекания процесса значительно больше, чем при пропускании выпрямленного тока (рис. 9). Однако вследствие нагрева системы «слои сплава и электролита, прилегающие к микродуговому покрытию – покрытие со сквозными порами, заполненными электролитом» длительность стадии искрения существенно сокращается, и скорость роста становится значительно меньше, чем при

пропускании выпрямленного тока между электродами при прочих одинаковых условиях проведения процесса МДО (рис. 9).

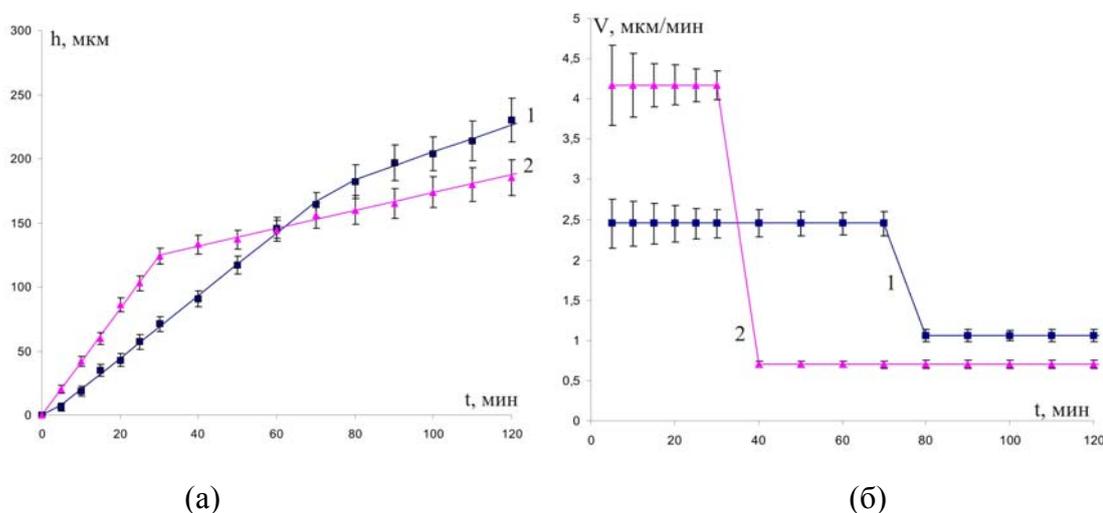


Рис. 9. Кинетика (а) и скорость роста (б) покрытия при МДО магниевого сплава МЛ5 в электролите, содержащем (г/л): 2 NaOH, 4 Na₆P₆O₁₈, 20 NH₄F, при плотности анодного тока 2 А/дм² в А режиме с пропуском выпрямленного (1) и прямого (2) тока

Таким образом, для уменьшения энергозатрат и увеличения производительности процесса МДО магниевого сплава МЛ5 его следует проводить по следующему технологическому режиму:

- 1) в водном растворе, содержащем (г/л): 2 NaOH, 4 Na₆P₆O₁₈, 20 NH₄F;
- 2) плотность тока – 2 А/дм²;
- 3) форма тока – выпрямленный ток при получении покрытий толщиной более 150 мкм и прямой ток при получении покрытий менее 150 мкм.

СВОЙСТВА МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СПЛАВОВ ПО НОВЫМ СПОСОБАМ

Микродуговые покрытия, формируемые на поверхности алюминиевого сплава Д16 при проведении процесса МДО в водном растворе, содержащем 180 г/л ТЖС, при плотности тока 3 А/дм² как в АК режиме при $i_k/i_a = 1$ ($h \approx 43,0 \pm 2,7$ мкм), так и в комбинированных режимах (АК режим с промежуточной катодной обработкой при плотности тока 10 А/дм² или выдержкой в щелочном растворе (рН → 14) в течение 20 мин; $h > 62,3$ мкм) являются в основном аморфными (очевидно, SiO₂), но в них находится муллит (2SiO₂·3Al₂O₃) и алюминий.

Свойства этих микродуговых покрытий, средняя толщина которых не менее 40 мкм, практически не отличаются. Они имеют высокую антикоррозионную способность: на

поверхности образцов из алюминиевого сплава Д16 с микродуговыми покрытиями ($h_{cp} \geq 40$ мкм) отсутствовали коррозионные поражения после их выдержки в камере солевого тумана в течение 336 ч и в водном растворе 5,7 % NaCl; 0,3 % H₂O₂ в течение 228 ч. Адгезия всех микродуговых покрытий, полученных после проведения процесса МДО в водном растворе, содержащем 180 г/л ТЖС, является высокой – балл 0 (метод поперечных насечек). Смачивание водой и органической жидкостью – полное. Однако среднее значение микротвердости покрытий, полученных на алюминиевом сплаве Д16 при комбинированных электрических режимах (450 ± 90 HV_{0,05}), на 17 % больше, чем у микродугового покрытия, полученного в АК режиме при $i_k/i_a = 1$ (380 ± 70 HV_{0,05}).

Свойства микродуговых покрытий, полученных на алюминиевом сплаве Д16 в щелочно-силикатном водном растворе (3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС) при проведении процесса в АК режиме с использованием симметричного ($i_k/i_a = 1$) и асимметричного тока ($i_k/i_a = 1,2$) при плотности анодного тока $i_a = 10$ А/дм² являются высокими и представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Свойства микродуговых покрытий, полученных на алюминиевом сплаве Д16 в электролите, содержащем (г/л): 3 NaOH, 7 ТЖС при проведении процесса МДО с использованием различных электрических режимов, но при одинаковой плотности анодного тока 10 А/дм²

Свойства*	Заданное отношение i_k/i_a	
	1	1,2
Антикоррозионная способность	Высокая – коррозионные поражения на поверхности образцов с покрытием отсутствовали после их выдержки как в растворе 5,7 % NaCl; 0,3 % H ₂ O ₂ в течение 228 ч, так и в камере солевого тумана в течение 336 ч	
Смачиваемость водой и органической жидкостью	Полная	
Адгезия покрытия к металлической основе, МПа	85±15	60±20
Микротвердость (HV) на различном расстоянии от границы раздела «покрытие-воздух» (мкм):		
20-40	1430±240	1140±330
80-95	1790±310	1740±270
120-135	1540±210	1680±330
200-220	-	1440±450
Термостойкость	15	33
Напряжение пробоя, В	1340±90	2620±120
Примечание. * Средняя толщина покрытий – 160-185 мкм и 270-295 мкм после проведения МДО сплава Д16 с использованием симметричного и асимметричного тока соответственно.		

Высокая величина микротвердости микродуговых композиционных покрытий, достигающая на расстоянии от границы раздела «воздух-покрытие» 80-95 мкм до 2100 HV,

указывает на то, что основным компонентом композита является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (теоретическая микротвердость корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) составляет $2170\div 2270$ HV).

Микродуговые покрытия, полученные на поверхности магниевого сплава МЛ5 в щелочно-фосфатных электролитах, как не содержащих, так и содержащих 20 г/л NH_4F , имеют высокую смачиваемость, адгезию к металлической основе и практически не ухудшают сопротивление усталости сплава (циклическую долговечность).

Вместе с тем, микродуговое покрытие, полученное в щелочно-фосфатном электролите, содержащем 20 г/л NH_4F , имеет значения средней и максимальной микротвердости (360 и 440 HV соответственно) значительно (более чем в 1,6 раза) превышающие таковые у покрытий, полученных после проведения процесса МДО при аналогичных условиях, но в электролитах, не содержащих фторид-ионы. Различие в микротвердости микродуговых покрытий, полученных в этих электролитах, несомненно, связано с различным их фазовым составом. Если после проведения процесса в щелочно-фосфатном электролите покрытие состоит в основном из оксидов и гидроксифосфата магния, то после МДО этого же сплава МЛ5 в щелочно-фосфатно-фторидном электролите – в основном из фторфосфата и фторида магния.

Таким образом, разработанные технологические режимы получения микродуговых покрытий на сплавах Д16 и МЛ5 по сравнению с известными в настоящее время способами их МДО являются оптимальными.

ВЫВОДЫ

1) Сделаны существенные дополнения в механизм протекания микродугового оксидирования легких конструкционных сплавов в щелочных электролитах:

- а) существуют эффективные и неэффективные микродуговые разряды, различающиеся тем, что в первых, в отличие от вторых, выделяющаяся энергия достаточна или существенно превышает энергию, необходимую для протекания процессов экзотермического окисления металлических основ дна каналов микрозарядов;
- б) скорость роста микродуговых покрытий и их предельная толщина являются функцией от энергии, выделяющейся в эффективных микродуговых разрядах;
- в) катодная составляющая переменного тока увеличивает (уменьшает) количество эффективных микродуговых разрядов при МДО алюминиевого (магниевого) сплава вследствие увеличения рН в сквозных порах покрытия и, как следствие, образования растворимых (малорастворимых) соединений алюминия (магния).

2) Выявлено, что для существенного увеличения (от 185-215 до 315-340 мкм) предельной толщины микродугового износостойкого покрытия, формируемого на поверхности алюминиевого сплава Д16 в основном вследствие экзотермического окисления металлического дна каналов микроразрядов, процесс МДО необходимо проводить при пропускании асимметричного тока между электродами ($i_k/i_a = 1,1; 1,2$ при $i_a = 10 \text{ А/дм}^2$).

3) Установлено, что при проведении процесса МДО в водном растворе, содержащем 180 г/л ТЖС, в АК режиме с промежуточными катодными поляризациями рабочего электрода можно существенно (не менее чем в 2 раза) увеличить предельную толщину микродугового покрытия, формируемого на алюминиевом сплаве Д16.

4) Установлено, что для стабильного получения антикоррозионных покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16 с малыми энергозатратами процесс МДО необходимо проводить в водном растворе, содержащем 180 г/л ТЖС, в АК режиме с промежуточной обработкой системы «сплав-покрытие» в щелочном растворе.

5) Выявлены условия реализации катодных микродуговых разрядов на поверхности рабочего электрода (магниевый сплав МЛ5) и доказано, что функционирование данных микроразрядов не приводит к изменению кинетики роста покрытия.

6) Разработаны оптимальные технологические режимы (состав электролита, форма и плотность тока, комбинированные режимы) формирования многофункциональных покрытий на поверхности сплава Д16 и МЛ5 с минимальными энергозатратами и высокой производительностью процесса МДО.

Основные положения диссертационной работы полно отражены в следующих публикациях:

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

2) Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Хла Мо, Жаринов П.М., Баутин В.А., Бардин И.В. Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно-керамических покрытий при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: Материалы, Защита. 2007. № 1. С. 28-33.

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

4) Ракоч А.Г., Баутин В.А., Бардин И.В., Ковалев В.Л. Механизм и кинетические особенности микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ5пч в электролитах, содержащих NH_4F // Коррозия: Материалы, Защита. 2007. № 9. С. 7-13.

5) Ракоч А.Г., Магурова Ю.В., Бардин И.В., Эльхаг Г.М., Жаринов П.М., Ковалев В.Л. Экзотермическое окисление дна каналов разрядов при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: Материалы, Защита. 2007. № 12. С. 36-40.

6) Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Жаринов П.М., Щедрина И.И., Ковалев В.Л. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов // Коррозия: Материалы, Защита. 2008. № 11. С. 30-34.

7) Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Сеферян А.Г., Щедрина И.И. К вопросу о влиянии комбинированных режимов на предельную толщину микродуговых покрытий // Коррозия: Материалы, Защита. 2009. № 11. С. 32-36.

8) Патент RU 2286406 С1 МПК: С25 D 11/02. Способ электролитического микроплазменного нанесения покрытий на электропроводящее изделие / Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Баутин В.А., Бардин И.В., Лебедева Н.А. № 2005134241/02; заявл. 07.11.2007 (опубл. 27.10.2006 Бюл. № 30).

9) Ноу-хау Способ получения антикоррозионных микродуговых покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов / Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Белов Н.А., Щедрина И.И., Сеферян А.Г. №6-023-2009 ОИС от 16.04.2009 г.

10) Ноу-хау Состав электролита и способ получения защитных микродуговых покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов / Дуб А.В., Ракоч А.Г., Ковалев В.Л., Бардин И.В. № 7-023-2009 ОИС от 07.04.2009 г.

11) Бардин И.В., Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Эльхаг Г.М. Влияние активатора на склонность к пассивации и механизм МДО сплава МЛ5 в щелочно-фосфатном электролите // Тез. докл. III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» - ФАГРАН-2006, Воронежский государственный университет, 8-14 октября 2006 г. – Воронеж: Научная книга, 2006, с. 51-52.

12) Ракоч А.Г., Жаринов П.М., Баутин В.А., Бардин И.В., Эльхаг Г.М. Влияние катодной составляющей переменного тока на механизм роста и механические свойства микроплазменных покрытий, формируемых на поверхности сплава Д16 // Тез. докл. Международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2007», Том 15. – Одесса: Черноморье, 2007, с. 8-13.

13) Бардин И.В., Ковалев В.Л. Кинетические особенности микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ5пч в анодно-катодном и анодном режиме // Тез. докл. IV Всероссийской научно-практической конференции «Защитные и специальные покрытия,

обработка поверхности в машиностроении и приборостроении». – Пенза: Приволжский дом знаний, 2007, с. 12-14.

14) Жаринов П.М., Бардин И.В. Механизмы роста микродуговых покрытий, формируемых на поверхности сплава Д16 в анодно-катодном и анодном режиме // Тез. докл. IV Всероссийской научно-практической конференции «Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении». – Пенза: Приволжский дом знаний, 2007, с. 35-37.

15) Ракоч А.Г., Бардин И.В., Жаринов П.М., Баутин В.А. Влияние наноструктурного переходного слоя на циклическую долговечность и электродные потенциалы систем «алюминиевый сплав – микродуговое покрытие» // Тез. докл. Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием), посвященная 90-летию Карповского института (10-14 ноября 2008 г) – Москва: Оптима-пресс, 2008, с. 168-169.

16) Ракоч А.Г., Бардин И.В., Щедрина И.И., Баутин В.А. Модельные представления о механизме роста защитно-коррозионных микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах // Тез. докл. Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием), посвященная 90-летию Карповского института (10-14 ноября 2008 г) – Москва: Оптима-пресс, 2008, с. 169-170.

17) Ракоч А.Г., Бардин И.В., Жаринов П.М., Ковалев В.Л. Влияние наноструктурного переходного слоя на механические свойства системы «алюминиевый сплав – микродуговое покрытие» // Тез. докл. Международного форума по нанотехнологиям 3-5.12.08 Rusnanotech 08 – Москва, 2008, Т.1, с. 546.

18) Ракоч А.Г., Бардин И.В. Создание многофункциональных покрытий на поверхности изделий из легких конструкционных сплавов // Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные проблемы металловедения»: Сборник лекций, Пицунда, Абхазия, 18-22 мая 2009 – Издательство МИСиС, 2009, с. 49-60.

19) Бардин И.В., Ракоч А.Г. Материалы нового поколения на основе легких сплавов с наноструктурными микродуговыми покрытиями // Тез. докл. выставки-семинара «Новейшие разработки российских и болгарских организаций в области нанотехнологий и наноматериалов», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 28-30 сентября 2009 г, Москва: ООО «Возрождение, 2009, с. 147-149.