# МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

На правах рукописи

## ФАН ВАН ЧЫОНГ

УДК 544.653.2

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ Д16 И ВТ6

Специальность 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

# ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

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

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
ЧАСТЬ 1 КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ 12
Глава 1 Плазменно-электролитическая модификация поверхности алюминиевых и
титановых сплавов 12
1.1 Основные закономерности плазменно-электролитической обработки
алюминиевых и титановых сплавов 12
1.2 Опубликованные механизмы протекания ПЭО алюминиевых сплавов в
щелочных водных растворах, содержащих силикаты или алюминаты щелочных
металлов 17
1.3 Модельные представления ПЭО титанового сплава в щелочных водных
растворах, содержащих силикаты или алюминаты щелочных металлов 19
Глава 2 Способы получения декоративных покрытий на алюминиевых и
титановых сплавах методом ПЭО 25
2.1 Разработанные способы получения декоративных покрытий на алюминиевых
сплавах и их недостатки 25
2.2 Разработанные способы получения черных покрытий на титане и сплавах на
его основе
Заключение по литературному обзору 39
Часть 2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ 41
Глава 3 Используемые образцы, реактивы, экспериментальные установки и
методики проведения экспериментов 41
3.1 Характеристика образцов
3.2 Характеристика электролитов и назначение их компонентов
3.3 Лабораторная и полупромышленная емкостные установки для проведения
процессов ПЭО
3.4 Электрические режимы при проведении процессов ПЭО 49
3.5 Методика определения толщины оксидных покрытий и их шероховатости 49

3.6 Методика исследования распределения различных элементов по толщине
покрытий
3.7 Методика определения фазового состава покрытий 52
3.8 Методика приготовления шлифов 53
3.9 Методика проведения испытаний для оценки износостойкости сплавов Д16 и
Втб и покрытий
3.10 Методика оценки антикоррозионной способности покрытий, полученных
методом ПЭО на сплаве Д1656
3.11. Методика фотографирования плазменных анодных микроразрядов 57
3.12. Методика оценки цветовых оттенков и светлости покрытий 57
ЧАСТЬ З РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ
Глава 4 Кинетика и механизмы формирования покрытий методом ПЭО на сплавах
ВТ6 и Д16
4.1 Кинетические особенности роста толщины покрытия при ПЭО сплавов ВТ6 и
Д16
4.2 Модельные представления роста покрытий на вентильных металлах и сплавах
на их основе
4.3 Причины уменьшения скорости роста толщины покрытий при ПЭО сплава
BT6
4.4 О вероятных механизмах образования высокотемпературной модификации
оксида алюминия (α–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) по всей толщине покрытия после ПЭО сплава BT6 . 75
4.5 Модельные представления о росте покрытий при различных длительностях
протекания процессов ПЭО сплава Д16 78
Глава 5 Модельные представления получения декоративных, в том числе черных,
покрытий на сплавах ВТ6 и Д16 87
5.1 Влияние гидроксида кобальта, введенного в электролит, на изменение цвета
покрытий, полученных методом ПЭО на сплавах ВТ6 и Д16 87
5.2 Способ получения черного покрытия методом ПЭО на сплаве Д16 92
Глава 6. Свойства покрытий, полученных на сплавах ВТ6 и Д16
6.1 Коэффициент светлости покрытий и цветовых оттенков черных покрытий 95

6.2 Износостойкость покрытий, полученных на сплавах ВТ6 и Д16 98	3
6.3 Антикоррозионная способность декоративных покрытий, полученных	
методом ПЭО на сплаве Д16 105	5
Приложение. Примеры получения методом декоративных черных покрытий на	
изделиях из сплавов Д16, ВТ6 и биметаллического материала – аустенитная	
09Х19Г10Н6АМ2Д2 сталь и алюминиевый сплав Д16 100	5
ВЫВОДЫ 109	)
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 11	1

### ВВЕДЕНИЕ

Изделия из титановых и алюминиевых сплавов широко применяются в различных отраслях промышленности, В частности, машиностроении, судостроении, авиа- и ракетостроении [1 - 6]. Однако сплавы титана, обладая в большом ряде сред высокой коррозионной стойкостью и прочностью [7], вследствие своей вязкости практически не применяются в узлах трения. В этом случае на их поверхность наносят износостойкие покрытия. Деформируемые алюминиевые сплавы имеют преимущества перед многими конструкционными материалами: легкость обработки, высокая удельная прочность, приемлемые прочностные характеристики [8 - 10]. Однако их низкая стойкость к коррозии, особенно сплавов, содержащих медь (Д16, В95) [7], и механическому износу не позволяют их применять без модификации поверхности.

В связи с этим развитию и модернизации методов поверхностной обработки алюминиевых и титановых сплавов уделяется большое внимание в России и за рубежом.

Одним из более востребованных в мире видов поверхностной обработки изделий из легких металлов и сплавов на их основе в настоящее время является метод плазменно – электролитической обработки (ПЭО). Этот метод ряд исследователей называют плазменно – электролитическим оксидированием [11 -42], другие исследователи - микродуговым оксидированием [43 - 59]. Однако формирование покрытий при наличии анодных плазменных микроразрядов происходит не только вследствие окисления металлической основы, но и вследствие электролиза и/или электрофореза; т.е. из соединений (в большинстве случаев оксидов) образующихся из компонентов электролита, как правило, с последующей их термохимической обработкой.

У. Нейл и Л. Грасс еще в 1956 – 1965г. смогли использовать эти процессы для получения на аноде сложных оксидных покрытий из компонентов подложки и электролита [60 - 67]. Следовательно, в названии этого метода не должно указываться только оксидирование.

ПЭО легких конструкционных сплавов - это сложные физико – химические процессы, характеристики которых зависят от таких факторов, как их продолжительность, состав и концентрация компонентов электролитов и сплавов, электрических режимов.

Наибольшее влияние из перечисленных факторов на кинетику и свойства покрытий, получаемых на конкретном сплаве, несомненно, оказывает состав электролитов. Для каждого сплава и поставленной цели разрабатывался оптимальный состав электролита.

Вместе с тем отсутствие знаний об особенностях формирования покрытий при плазменно – электролитической обработки наиболее широко применяемых в промышленности деформируемых сплавов ВТ6 и Д16 не позволяло разрабатывать высокопроизводительные, с низкими затратами электроэнергии технологические режимы получения на их поверхности износостойких декоративных, а на алюминиевых сплавах – антикоррозионных покрытий, имеющих высокую адгезию к металлической основе.

## Степень разработанности темы исследования

Эмпирически были подобраны рядом исследователей технологические режимы получения декоративных черных покрытий на поверхности сплавов ВТ6 и Д16. Однако процессы ПЭО при получении таких покрытий обладали рядом недостатков: имели высокие энергозатраты или были использованы сложные составы электролитов, которые в рамках серийного производства трудно контролировать и, соответственно, которые не способны обеспечить стабильность технологических процессов и качество получаемых покрытий. В других случаях применяли экологически недопустимые электролиты, содержащие токсичные соединения, в частности, бихромат калия, молибдат натрия, ферроцианид калия. Кроме того, декоративные покрытия, как правило, полученные по разработанным способам, не обладали высокой износостойкостью и антикоррозионной способностью.

Только понимание путей протекания анодного тока в системах «сплав – оксидное пористое покрытие – электролит – электрическая цепь», сопротивления которых являются функцией от длительности проведения процессов ПЭО и от состава водных щелочных растворов позволит устранить указанные недостатки.

Цель и задачи работы

Цель работы заключалась в выявлении причин кинетических особенностей роста износостойких покрытий, изменения их цвета после проведения ПЭО сплавов Д16 и ВТ6 в разных временных интервалах и электролитах, а также разработать эквивалентные электрические схемы протекания анодного тока при их ПЭО в различных щелочных водных растворах.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1) исследовали кинетику роста покрытий на сплавах ВТ6 и Д16 при идентичных условиях их ПЭО в щелочно – алюминатных электролитах;

2) оценивали среднюю скорость роста толщины покрытий на сплавах ВТ6 и Д16 в разных электролитах и в различных временных интервалах при проведении их ПЭО;

3) устанавливали зависимости длительностей проведения процессов ПЭО до интенсивного осаждения гидроксида кобальта (Co(OH)<sub>3</sub>), полианионов  $n(Si_xO_y)^{m}$ , анионов  $Al(OH)_4^-$ , VO<sub>3</sub><sup>-</sup> по механизмам электролиза и электрофореза на поверхность рабочего электрода от их геометрических размеров;

4) разрабатывали эквивалентные электрические схемы протекания анодной составляющей переменного тока при проведении процессов ПЭО;

5) исследовали элементный и фазовый составы покрытий и выявляли наличие возможных соединений, определяющих их цвет;

6) оценивали коэффициенты светлости и цветовые оттенки покрытий;

7) определяли износостойкость и шероховатость покрытий, полученных способами ПЭО на сплавах ВТ6 и Д16;

8) исследовали антикоррозионную способность декоративных износостойких покрытий, полученных на сплаве Д16.

### Научная новизна работы

1. Предложены наиболее вероятные причины в различии механизмов первоначального роста покрытий на алюминиевых и титановых сплавах. Причины: большая плотность поверхностных плазменных микроразрядов на рабочих электродах при ПЭО алюминиевого сплава, чем при ПЭО титанового сплава; значительно большая концентрация точечных дефектов (вакансий) в покрытиях, содержащих диоксид титана, чем - на основе оксида алюминия.

2. Показана зависимость скоростей осаждения соединений, ионов, полианионов на рабочий электрод от их геометрических размеров и плотности плазменных анодных микроразрядов при проведении процессов ПЭО.

3. Установлены причины изменения цвета покрытий с увеличением длительности ПЭО алюминиевого сплава в щелочно – силикатном электролите и вследствие введения в него гидроксида кобальта, оксида ванадия.

4. Разработаны эквивалентные электрические схемы протекания анодного тока, которые наглядно показывают параллельность процессов, по которым протекает рост декоративных покрытий при ПЭО титанового и алюминиевого сплавов в различных электролитах.

## Практическая значимость работы

1. Предложены модельные представления, позволяющие обоснованно выбирать компоненты электролита для получения декоративных с различным цветом износостойких антикоррозионных покрытий на алюминиевом и титановом сплавах.

2. Разработаны технологические режимы получения декоративных, в том числе черных, износостойких антикоррозионных покрытий на поверхности изделий из сплавов Д16 и ВТ6, а также на биметаллических образцах из аустенитной антикоррозионной стали 09Я19Г10Н6АМ2Д2 с внешним слоем из алюминиевого сплава Д16. Последнее было проведено для выполнения проекта сталей нового «Разработка типа, В том числе легированных азотом, применительно к условиям Арктики для использования при добыче, хранении и транспортировке газа и нефти» (Соглашение № 14.575.21.0071, уникальный идентификатор RFMEFI57514X0071).

3. Заключен благодаря разработанным технологическим режимам договор № 01-MS/2017 "Получение покрытий, получаемых методом плазменноэлектролитической обработки на поверхности образцов из алюминиевых сплавов и оценка их защитных свойств (износостойкости и коррозионной стойкости)" с 4. 12.2017 с LG Electronics Inc. (Республика Корея).

5. Результаты работы использованы в учебном процессе при обучении студентов магистратуры, специализирующихся на кафедре металлургия стали, новые производственные технологии и защита металлов НИТУ «МИСиС», при чтении лекций по курсу «Модификация поверхности легких конструкционных сплавов для создания материалов нового поколения».

Методология и методы исследования

Для разработки модельных представлений получения декоративных покрытий методом ПЭО на алюминиевом и титановом сплавах первоначально исследовали кинетические особенности протекания процессов ПЭО в щелочносиликатном и щелочно-алюминатных электролитах при различных их длительностях. Из этих модельных представлений следовало, что, чем меньше поверхностная плотность плазменных анодных микроразрядов и меньше размер ионов и соединений, тем быстрее происходит их осаждение на поверхность рабочего электрода. Впоследствии процессы ПЭО проводили с введением гидроксида кобальта в электролиты или образованием в щелочно-силикатном электролите аниона ванадата, которые вследствие небольших радиусов через небольшие промежутки времени процесса ПЭО осаждались на рабочий электрод. Оксиды этих металлов и основные оксиды покрытий после плазменнотермохимического преобразования существенно изменяли их цвет (до черного).

Исследовали фазовый и элементный составы декоративных покрытий, полученных на сплавах ВТ6 и Д16 методом ПЭО, их износостойкость, антикоррозионную способность и цвет, используя рентгенофазовый, в том числе количественный, и микрорентгеноспектральный анализы, метод «шарик – диск», а также камеру соляного тумана и спектрофотометр.

#### Основные положения, выносимые на защиту

1. Интенсивный рост толщины покрытий при ПЭО титанового сплава ВТ6 в щелочно – алюминатных электролитах, первоначально протекающий по трем механизмам, с длительностью его ПЭО уменьшается вследствие постоянного торможения миграции и диффузии катионов титана через них и в основном реализуется по механизмам: осаждения ионов Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> и их последующей плазменно – термохимической обработки; окисления металлического дна пор, в которых существовали плазменные анодные микроразряды.

2. Рост толщины покрытий при ПЭО алюминиевого сплава Д16 в щелочно – алюминатном и щелочно - силикатном электролитах, первоначально протекающий по механизму окисления металлического дна пор, в которых были реализованы плазменные анодные микроразряды, возрастает с уменьшением их поверхностной плотности, которое происходит с увеличением толщины покрытий. Реализуется и процесс роста покрытий по механизму осаждения тетрагидроксоалюмината и полианинов n[SixOy]<sup>-m</sup> соответственно.

3. При заданном технологическом условии проведения процесса ПЭО длительности интенсивного начала осаждения диполей, ионов, полианионов

10

являются функцией от их размеров и поверхностной плотности плазменных анодных микроразрядов.

4. Эквивалентные электрические схемы протекания анодного тока иллюстрируют реализацию тех параллельных процессов, которые протекают при ПЭО титанового и алюминиевого сплавов в различных электролитах.

5. Для получения декоративных черных износостойких покрытий на сплаве ВТ6 достаточно в щелочно - алюминатный водный раствор (2 г/л NaOH, 40 г/л NaAlO2) ввести 1,0 г/л Co(OH)<sub>3</sub>, а- на сплаве Д16 необходимо введение в щелочно – силикатный водный раствор (2 г/л NaOH, 10 г/л Na<sub>2</sub>O · 2,9 SiO2 · 9H<sub>2</sub>O) не только 1г/л Co(OH)<sub>3</sub>, но и 1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов определяется использованием комплекса современного аналитического оборудования и методов исследования, воспроизводимостью результатов и их сопоставимостью с данными других исследований в области ПЭО легких конструкционных сплавов, в частности, образованием на алюминиевом сплаве покрытий, содержащих как низкотемпературную ( $\gamma - Al_2O_3$ ), так и высокотемпературную ( $\alpha - Al_2O_3$ ) модификации оксида алюминия при всех толщинах покрытий, а на титановом сплаве при толщинах покрытий более 40 мкм – только  $\alpha - Al_2O_3$  (корунд).

# ЧАСТЬ 1 КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

Глава 1 Плазменно-электролитическая модификация поверхности алюминиевых и титановых сплавов

1.1 Основные закономерности плазменно-электролитической обработки алюминиевых и титановых сплавов

Плазменно-электролитические обработки (ПЭО) – процессы формирования покрытий на электропроводящих материалах при реализации анодных плазменных микроразрядов, как бы перемещающихся по поверхности рабочего электрода, находящегося в электролите.

Основные достоинства метода ПЭО [54, 68 - 70]:

1) возможность получения декоративных оксидных покрытий с высокими показателями физико-химических (термостойкость, теплозащитная и антикоррозионная способности, удельное электрическое сопротивление, напряжение пробоя и др.) и физико-механических (сопротивление усталости, износостойкость и эрозионная стойкость, адгезия к основному материалу и др.) свойств;

2) сокращение площади производственного участка, поскольку не требуется тщательной подготовки поверхности деталей и конструкций из легких конструкционных сплавов (травление, обезжиривание, осветление, промывки горячей и холодной водой), которая обязательно присутствует перед нанесением многофункциональных покрытий на их поверхность другими методами, в частности, анодированием [71];

3) экологическая чистота процессов ПЭО вследствие небольшой концентрации компонентов в водных растворах;

4) возможность получения равномерных по толщине и одинаковых по свойствам покрытий на всей поверхности изделий сложной геометрической формы, в том числе крупногабаритных;

5) нагрев только небольшого поверхностного слоя металлической основы;

6) возможность высокопроизводительной (длительность до 5 мин при плотности тока до 4 А/дм<sup>2</sup>) подготовки поверхности изделий и конструкций из легких конструкционных сплавов для нанесения лакокрасочных покрытий.

Процессы ПЭО проводят при различных заданных плотностях и формах тока: постоянный, переменный с промышленной частотой, в том числе с различной его асимметрией, биполярный импульсный с различной частотой [35, 39, 44, 54, 68, 70, 72- 75, 79]. Кроме того, используют комбинированные способы, например, чередующийся переход от анодно-катодного режима к катодному [68, 76], или с переходом от проведения процессов в гальваностатическом режиме к вольтостатическому. Последний комбинированный способ называют [70] «мягким» электрическим режимом.

В большинстве случаев процессы ПЭО проводят с пропусканием переменного тока в щелочных электролитах [22, 54, 68 – 70, 74, 77]. Последнее, вероятно, обусловлено тем, что анионы ОН<sup>-</sup> образуют локальные катоды над слабыми местами диэлектрического слоя [34, 68, 69], образующегося на металлической поверхности в анодный «полупериод», и приводят к растворению металлической основы и рыхлых соединений в сквозных порах с увеличением pH, насыщая гидроксидами электролит, находящийся в них в катодный «полупериод» протекания тока [68, 80].

До реализации плазменных микроразрядов рабочие электроды из титановых и алюминиевых сплавов, погруженные в щелочные водные растворы, находятся в «активно-пассивном состоянии»; т. е. на их поверхности образуется пористая пленка [7]. При этом поры образуются на одних участках покрытия, учитывая высокую температуру и увеличивающуюся концентрацию компонентов в слое электролита, прилегающего к рабочему электроду, а на другихзалечиваются вследствие пассивации, анодирования и электролиза.

С самого начала проведения процессов ПЭО в щелочных электролитах, проводимого с использованием переменного тока промышленной частоты, протекание анодных реакций (1, 2) вследствие большой эффективной энергии активации, а затем вследствие закипания электролита в сквозных порах покрытия в анодный «полупериод» [55, 56, 58, 68, 69], заторможено в значительно большей степени, чем катодной реакции (3):

$$4OH^{-} \rightarrow O_{2}\uparrow + 2H_{2}O + 4e \tag{1}$$

$$Me + mH_2O \rightarrow Me^{n+}mH_2O + ne$$
(2)

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2 OH^-$$
(3)

Происходит самопроизвольный переход «симметричного» напряжения в асимметричное (рисунок 1).



Рисунок 1 – Характерный вид кривых мгновенных напряжений в анодные и катодные «полупериоды» протекания переменного тока между электродами при проведении процессов ПЭО с использованием емкостной установки; U<sub>A</sub><sup>max</sup>, U<sub>K</sub><sup>max</sup> максимальные анодное и катодное напряжения соответственно,  $\tau_A$ ,  $\tau_K$  – длительность анодного и катодного «полупериодов» соответственно

Дальнейшее самопроизвольное увеличение асимметричности напряжения при проведении процессов ПЭО обусловлено более значительным возрастанием анодного, чем катодного сопротивления вследствие образования парогазовой фазы в сквозных порах покрытия; образуется диэлектрический слой на поверхности рабочего электрода при его анодной поляризации<sup>1</sup>.

При подъеме напряжения между сплавом и так называемыми парциальными (локальными) катодами, которыми являются анионы электролита (рисунок 2) [34], до напряжения пробоя парогазовой фазы в ее слабых местах реализуются микропробои, т.е. в местах, в которых напряжение пробоя парогазовой фазы становится равным напряжению на рабочем электроде при протекании тока в анодный «полупериод».



Рисунок 2. – Схема реализации локального катода, формирующегося при проведении процессов ПЭО

Процессы ПЭО состоят из четырех стадий, которые могут реализоваться при всех заданных электрических режимах в анодный «полупериод» (рисунок 3) [54, 68 - 70]. Длительность этих стадий значительно сокращается при увеличении заданной плотности тока.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Вследствие большей заторможенности протекания анодного процесса по сравнению с катодным при использовании емкостной установки и переменного тока анодный «полупериод» увеличивается, а катодный уменьшается. При использовании емкостной установки одинаковое количество электричества протекает в анодный и катодный «полупериоды».

Плазменные микроразряды на III стадии (рисунок 3) имеют высокую температуру (более 2500 °С [28, 34, 53]).



Рисунок 3 – Типичная формовочная кривая и четыре стадии, которые могут реализоваться при ПЭО лёгких конструкционных сплавов: I) анодирование и/или электролиз с визуально наблюдаемым свечением рабочего электрода в прозрачных электролитах; II) анодирование с наличием множества плазменных микроразрядов, напоминающих искры; III) анодирование с наличием плазменных более крупных микроразрядов; IV) дуговая стадия, приводящая к локальных микро- и макродефектам в покрытиях Вместе с тем модельные представления реализации и протекания процессов ПЭО алюминиевых и титановых сплавов, опубликованные в научной литературе [11, 69, 81, 82], существенно различаются.

1.2 Опубликованные механизмы протекания ПЭО алюминиевых сплавов в щелочных водных растворах, содержащих силикаты или алюминаты щелочных металлов

В [55 – 59, 69] был предложен следующий механизм протекания ПЭО алюминиевых сплавов в водных растворах:

1) рост покрытий происходит вследствие:

а) взаимодействия поверхности металлического дна их сквозных пор и испаряющихся атомов металлических компонентов сплава с окислителями плазмы (например, О, О<sup>-</sup>, О<sup>2-</sup>, О<sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, F);

б) выноса плазмы на поверхность покрытия, ее охлаждение и затвердевание, что приводит к образованию слоя, в основном из оксида металлической основы. При этом при ПЭО алюминиевых сплавов образуются характерные оплавленные устья каналов микроразрядов или, согласно определению авторов [73], «блинчатая» морфология поверхности (рисунок4);

в) вхождение в состав покрытий химических соединений, в большинстве случаев оксидов, образующихся в результате плазменно-термохимического преобразования компонентов электролита;

2) площадь металлического дна «эффективных» сквозных пор, в которых в определенный момент реализуются анодные микроразряды, значительно меньше, чем суммарная сквозная пористость покрытия;

3) рост толщины покрытия приводит к увеличению высоты парогазовой фазы в сквозных его порах, а, следовательно, увеличивается мощность, выделяемая в микроразрядах. Последнее является причиной того, что с увеличением длительности проведения процесса ПЭО при заданном электрическом режиме, последовательно и самопроизвольно происходит переход от стадии «искровых» разрядов на стадию более крупных и более интенсивно горящих плазменных микроразрядов, а, в конечном итоге, если не закончить проведение процесса ПЭО, он переходит на дуговую стадию (рисунок 3);

4) исчезновение локальных плазменных микроразрядов в анодный «полупериод» протекания тока (в том числе постоянного) происходит вследствие того, что напряжение пробоя парогазовой фазы, формирующейся над ними, значительно больше, чем анодное напряжение;

5) первоначальная реализация плазменных анодных микроразрядов происходит на участках поверхности рабочего электрода, где наибольшая плотность тока, проходящего между ним и вспомогательным электродом.





Рисунок 4 – Фотографии морфологии поверхности покрытий толщиной приблизительно 40 мкм, сформированных на сплаве Д16 после его ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем 10 г/л технического жидкого стекла, полученных при увеличениях: а) 2000; б) 5000; верхняя половина фотографий получены с использованием обратно рассеянных электронов, нижняя –вторичных

Авторы [12] предлагают близкий механизм роста покрытий на алюминиевых сплавах к описанному в [55 – 59, 69]. Формирование покрытия,

когда поверхности рабочего электрода горят на плазменные анодные микроразряды, происходит в три этапа. На первом этапе под действием электронной лавины материал в каналах плазменных микроразрядов нагревается до температуры приблизительно 10<sup>4</sup> К. Под действием высокой напряженности электрического поля анионные компоненты электролита втягиваются в эти каналы. Одновременно с этим, компоненты сплава выплавляются из подложки и окисляются. На втором этапе продукты окисления выносятся, как лава, из каналов на поверхность покрытия и увеличивают на локальных участках его толщину. На третьем этапе каналы плазменных микроразрядов охлаждаются и продукты реакции застывают. Эти три этапа повторяются, приводя к относительно равномерному росту толщины покрытия на всей поверхности образцов или изделий из алюминиевых сплавов.

В значительной степени отличаются модельные представления ПЭО алюминиевых и титановых сплавов.

1.3 Модельные представления ПЭО титанового сплава в щелочных водных растворах, содержащих силикаты или алюминаты щелочных металлов

В модели авторов [29, 81] микроразряды (рисунок 5), рождающие при проведении процессов ПЭО, можно разделить на три типа. Микроразряды, которые реализуются: 1) на границе раздела металлическая основа – оксидное покрытие (тип В); 2) в слоях газа, образованных на поверхности покрытия (тип А); 3) внутри открытых, но несквозных, микропорах покрытия (тип С). Покрытия, сформированные вследствие функционирования микроразрядов типа В, содержат в основном компоненты из металлической основы, тогда как остальные типы микроразрядов (А и С) приводят в покрытиях к большому количеству соединений, содержащих элементы из электролита.

Большее количество кремния в поверхностном слое покрытия, сформированном после ПЭО титанового сплава (рисунок 6 в), имеющим структуру холмиков (рисунок 6 а, б), указывает, что рост покрытия происходил не

19

только по механизму миграции ионов, но и по механизму электролиза с термохимической обработкой осажденного вещества.

Обильное выделение кислорода создает газовые прослойки на покрытии, вследствие которых реализуется большая вероятность появления около поверхности образцов микроразрядов [81].



Рисунок 5 – Схемы реализации плазменных микроразрядов при протекании процессов ПЭО циркониевых, алюминиевых (а) и титановых, магниевых сплавов (б) в фосфатном водном растворе, содержащем до 12 г/л Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H2O, согласно

### [81]

В течение процесса ПЭО (рисунок 5) анодный ток ( $I_A$ ), проходящий через покрытие, по мнению авторов [81], разделяется на следующие три составляющие: 1) ионный ток, приводящий к росту покрытия ( $I_p$ ); 2) электронный ток, расходуемый на выделение кислорода ( $I_e$ ); 3) ток, идущий на растворение сплава ( $I_d$ ).

Ток анодного растворения сплава (I<sub>d</sub>), как правило, не учитывают, т.к. на него уходит лишь малая часть анодного тока, как показано в [81]. При ПЭО сплава ВТ6 электронный ток, затрачиваемый на выделение кислорода (I<sub>e</sub>), занимает, по мнению авторов [81], большую часть общего тока, так что разряды типов А и С доминируют. Их доминирование связывают [81] с высокой электропроводностью покрытия и пробоями прослоек из кислорода. Эти пробои

обеспечивают электропроводные пути между поверхностью покрытия и металлической основой (рисунок 5б).



Рисунок 6 – Морфология (а, б) и EDS анализ (в) поверхности покрытия, сформированного после ПЭО титанового сплава в щелочно – силикатном электролите [81]

Микроразряды типов А и С также присутствуют при ПЭО алюминиевых сплавов, но их меньше, чем при ПЭО сплава ВТ6. Однако, как считают авторы [81], их может быть достаточно для протекания не фарадеевских процессов, таких как радиолиз электролита и термической диссоциации воды. Эти мкроразряды, по мнению авторов [81], приводят к аномальному выделению газа (большие пузыри газа на рисунок 5а).

Авторы [81] предполагают, что наличие или отсутствие структуры «блинчиков» на покрытиях, сформированных методом ПЭО на алюминиевых и титановых сплавах соответственно может быть связано с электрическими свойствами оксидов. Оксид алюминия – диэлектрик с широкой запрещенной зоной (~8,8 эВ) и высокой диэлектрической константой (~9), тогда как покрытия на магниевых сплавах, по их мнению, обладают полупроводниковыми свойствами п-типа (авторы [81] ссылаются на [83 - 85]).

Их модельные представления протекания ПЭО титанового сплава не являются корректными, так как в них не учитываются, или противоречат известным фактам следующее:

а) при высокой проводимости оксидных покрытий, если это и имеет место, невозможно при заданных плотностях тока [81] реализовать эффективные плазменные микроразряды;

б) наличие сквозных пор в покрытиях, формирующихся при ПЭО титанового сплава, в которых реализуется парогазовая фаза с последующим ее пробоем;

в) влияние катодной составляющей переменного тока на состав и свойства сформированного покрытия.

Кроме того, в [81] отсутствует объяснение значительного (не менее чем в 3раза) уменьшения скорости роста покрытия с увеличением длительности протекания процесса ПЭО сплава Ti-6Al-4V в щелочно-силикатном электролите. Последнее и затруднительно корректно объяснить, если не расширить рамки модельных представлений протекания процессов ПЭО, предлагаемых авторами [81].

Вышеизложенные модельные представления требуют существенных доработок, особенно при получении методом ПЭО декоративных антикоррозионных износостойких покрытий, как на алюминиевых, так и титановых сплавах.

Для получения износостойких покрытий на титановых сплавах используют щелочные водные растворы не с добавлением в них силикатов, а с введением в них алюмината щелочного металла [82, 86 -96].

Структура покрытий, получаемая методом ПЭО в щелочно-алюминатных электролитах, гетерогенная; часть площади поверхности покрытий занято включениями (рисунок 7). Фаза Al2TiO5, согласно данным исследователей [86], является основой таких покрытий, содержащих небольшие количества рутила и γ-Al2O3.



Рисунок 7 – Типичные виды поверхностного слоя в начальной и конечной стадиях после проведения процессов ПЭО при заданной плотности импульсного тока 20 А/дм<sup>2</sup> в щелочном (pH≈ 12,4) электролите, содержащем16,4 г/л NaAlO<sub>2</sub>, в течение: а)12,5 мин; б) 112,5 мин; поверхности покрытий были отполированы после проведения процессов ПЭО [86]

В [88] установлено, что после введения в щелочной водный раствор относительно небольшой концентрации алюмината натрия (в частности, 4,125 г/л NaAlO<sub>2</sub>), покрытие, сформированное методом ПЭО, в основном состоит из TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (рисунок 8 а), а после введения большой концентрации этой соли (в частности, 12,375 г/л NaAlO<sub>2</sub>) – основой сформированного покрытия является (рисунок 8 б) высокотемпературная модификация оксида алюминия ( $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



Рисунок 8 – Дифрактограммы покрытий, полученных после различных длительностей проведения процессов ПЭО при плотности переменного тока 16 А/дм<sup>2</sup> в водных растворах, содержащих: а) 4,12; б) 12,375 г/л NaAlO<sub>2</sub>

Наличие в покрытиях на основе двойного оксида TiAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> высокотемпературной модификации оксида алюминия (α – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) можетявляться основной причиной их высокой износостойкости [88].

Глава 2 Способы получения декоративных покрытий на алюминиевых и титановых сплавах методом ПЭО

2.1 Разработанные способы получения декоративных покрытий на алюминиевых сплавах и их недостатки

Покрытия, полученные на алюминиевых сплавах методом ПЭО в щелочных водных растворах, содержащих небольшие концентрации полианионов типа  $n[Si_xO_y]^{m}$  (после введения в щелочной электролит не более 10 г/л силиката щелочного металла) при большой поверхностной плотности анодных плазменных микроразрядов, обычно имеют цвет, который зависит от основных легирующих элементов сплавов (рисунок 9), а при относительно небольшой их плотности, но большей выделяемой в них мощности, они, как правило, имеют серо – белый цвет [97].



Рисунок 9 – Внешний вид покрытий, полученных на бинарных алюминиевых сплавах методом ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем 10 г/л ТЖС, при одинаковом электрическом режиме, от различных легирующих элементов (6% масс.) : 1) - Ti; 2) - Mn; 3) - Ni; 4) – Се [97]

Со значительным уменьшением плотности поверхности плазменных анодных микроразрядов цвет покрытий становится серо – белым вследствие образования на их внешней поверхности аморфного диоксида кремния и муллита (2 SiO<sub>2</sub>·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Вместе с тем большое внимание уделяется разработки способов получения декоративных покрытий с заданными, в том числе черным, цветами методом ПЭО на алюминиевых сплавах за счет введения в электролиты различных соединений [98 – 107]. В [107] исследовали влияние вхождения оксидов двухвалентных элементов не только на изменение цвета покрытий, получаемые методом ПЭО, но и на их износостойкость. Однако не было получен декоративный черный цвет на образцах из сплава Д16.

Авторы [98] считают, что в процессах формирования декоративных покрытий этим методом большую роль играют плазмохимические и термические реакции, приводящие к образованию сложных соединений на поверхности рабочего электрода. После введения в электролиты солей переходных металлов получают [98] различную цветовую гамму у покрытий

По данным, приведенным в [104], при обработке алюминия в электролите, содержащем дигидрофосфат натрия, ферроцианид калия, вольфрамат или молибдат натрия, в покрытии установлены следующие оксиды:  $Al_2O_3$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $Al_2O_3 \cdot Fe_3O_4 \cdot WO_3$  или  $Al_2O_3 \cdot Fe_3O_4 \cdot MoO_3$  и  $AlPO_4$ .

Авторы [104] считают, что при анодной поляризации происходит анодное окисление:

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{CN}_{6})\right]^{4-} \to \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{CN}_{6})\right]^{3-},\tag{4}$$

а при наличии кислорода, по их мнению [104], идет распад комплексного соединения:

$$4 \left[ \text{Fe}(\text{CN}_6) \right]^{3-} + 12 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ Fe}(\text{OH})_3 + 12 \text{ HCN} + 12 \text{ CN}^-$$
(5)

В результате плазмохимических реакций на аноде, которые авторы [104] представляют в виде:

$$4Al+ 3O_2 \rightarrow^{T} 2Al_2O_3,$$

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow^{T} Fe_2O_3 + 3H_2O,$$

$$Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow cnлавление до черной шпинели FeAl_2O_4,$$

$$Al_2O_3 + Fe(OH)_3 \rightarrow cnлавление до черной шпинели FeAl_2O_4.$$
(9)

Авторы [104] не считают нужным указать, что при сплавлении указанных соединений, вероятно, выделяются пар, кислород и водород, и происходит восстановление  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ . Черный цвет покрытию, по их мнению [104], придает не только  $FeAl_2O_4$ , но и  $K_3FeO_4$ , образующийся в атмосфере кислорода.

Некорректность их представлений следует из того, что в атмосфере кислорода вряд ли происходит в соединениях восстановление трехвалентного железа до двухвалентного. Наличие восстановительной атмосферы, вероятно, и является основной причиной образования соединений, содержащих двухвалентное железо.

Кроме того, процесс образования шпинели FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> может протекать по реакциям типа:

$$4e \leftarrow [Fe(CN_6)]^{4-} + O_2 \rightarrow FeO + CO + 3N_2$$
(10)  
или  
$$4e \leftarrow [Fe(CN_6)]^{4-} + 2H_2O \rightarrow FeO + CO + 3N_2 + 2H_2,$$
  
FeO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (12)

которые описывают электролиз и термохимическое преобразование осажденного вещества на участках покрытия, близко расположенным к плазменным микроразрядам.

Скорость роста толщины покрытий при проведении процессов ПЭО сплавов на основе алюминия в щелочно-силикатных или щелочно-фосфатно-

силикатных электролитах в различных временных интервалах - практически постоянная величина [68, 69]. Вместе с тем в [105] установлено, что при введении в щелочно-фосфатно-силикатный электролит 10 г/л К<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] скорость роста толщины покрытия первоначально интенсивно уменьшается с увеличением длительности проведения процесса ПЭО, а затем (до наступления дугового режима [68. 69]) практически не зависит от длительности его проведения. Например, от первоначальной средней скорости приблизительно 3,7 мкм/мин при заданной плотности переменного тока 15 А/дм<sup>2</sup> она уменьшается приблизительно 0,30-0,33 мкм/мин И практически остается постоянной величиной до приблизительно в интервале 60 – 80 мин. проведения этого процесса (рисунок 10).



Рисунок 10 – Зависимость средней скорости роста толщины (h/τ) покрытия на сплаве Д16 в электролите, содержащем 10г/л K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], от интервалов проведения процесса ПЭО при заданной плотности тока 15 A/дм2; длительность интервала – 10 мин [105]

После 80 мин проведения процесса ПЭО происходит переход этого процесса в дуговой режим (рисунок 10, пунктирная прямая), приводящий к нарушению декоративного вида покрытия.

Авторы считают [105], что причиной уменьшения скорости роста толщины покрытия (рисунок 10, интервал 1 – 6) является высокая температура плазмы [28, 34, 53, 68. 69], образующейся в сквозных порах покрытия после пробоя парогазовой фазы, сформированной в них вследствие джоулева тепловыделения и образования кислорода в анодный полупериод протекания переменного тока. Высокая температура, по их мнению [105], приводит к испарению атомов металлов, а при остывании плазмы – к образованию расплава и последующему его окислению с выносом на поверхность покрытия [12, 69]. Вынос расплава на поверхность покрытия приводит к образованию: 1) пор, в том числе распложенных на границе сплав-покрытие (рисунок 11); 2) оплавленных устьев канала микроразрядов («блинчиков») [73] на поверхности покрытия, которые имеют в центре углубления [56, 68, 70, 73].

С увеличением толщины покрытия часть энергии, затрачиваемой на проведение процесса ПЭО, расходуется внутри покрытия. Начинается заполнение пор с одновременным уменьшением скорости роста толщины покрытия.

Доказательством корректности этого предположения, авторы [105] считают следующее: при проведении процесса ПЭО при заданной плотности переменного тока, когда скорость роста толщины покрытия перестает уменьшаться и становится практически постоянной величиной (рисунок 10), происходит самопроизвольный переход от горения интенсивных плазменных микроразрядов к тусклым, едва визуально различимым микроразрядам на поверхности рабочего электрода.

Например, при заданных плотностях переменного тока 10; 15 А/дм2 при толщинах покрытий приблизительно 110, 125 мкм соответственно на поверхности рабочего электрода горят с трудом визуально обнаруживаемые микроразряды, а скорость роста покрытий не превышает 0,28; 0,32 мкм/мин соответственно. Вместе с тем, авторы [105] утверждают, что скорость образования покрытия при

проведении процесса ПЭО в гальваностатическом режиме остается большой величиной вследствие специфического механизма образования покрытия: при увеличении его толщины и, особенно, при ее стремлении к предельной толщине, увеличивается доля энергии, расходуемая на рост внутреннего слоя покрытия, который заполняет продольные поры.



Рисунок 11 – Микрофотография поперечного шлифа образцов с черным покрытием, сформированным на сплаве Д16 при проведении процесса ПЭО до самопроизвольного гашения интенсивных плазменных микроразрядов [105]

В этом временном интервале процесс ПЭО в основном протекает в продольных порах, расположенных на границе раздела внешний слой – внутренний слой покрытия. По их мнению [105], это и является основной причиной перехода от горения множества интенсивных плазменных микроразрядов к одиночным, еще более интенсивным, а затем к тусклым, визуально плохо различимым микроразрядам на поверхности рабочего электрода.

При катодной поляризации рабочего электрода вследствие протекания реакции (3) происходит увеличение pH электролита, находящегося в продольных порах на границе раздела композиционная пленка – металлическая основа.

Увеличение рН электролита в этих местах приводит к интенсивному растворению алюминия и образованию аниона его гидроксида по реакциям:

$$Al + mH_2O \rightarrow Al^{3+} mH_2O + 3e^{-},$$

$$Al^{3+} mH_2O + 4OH^{-} \rightarrow Al(OH)_4 + mH_2O.$$
(13)
(14)

Электролит в порах покрытия насыщается анионами Al(OH)<sub>4</sub>. При последующей анодной поляризации рабочего электрода и реализации миропробоев под основной черной частью покрытия происходит плазменнотермохимическое преобразование анионов гидроксида алюминия, например, по реакциям:

$$Al(OH)_4^- \to Al^{3+} + 4O^{2-} + 4H^+,$$
 (15)

$$Al(OH)_4^- \to Al^{3+} + 3O^{2-} + 4H^+ + O + 2e^-$$
 (16)

$$Al(OH)_4 \longrightarrow Al + 2H_2 + 4O + 4e^{-}, \tag{17}$$

$$2\mathrm{Al}^{3+} + 3\mathrm{O}^{2-} \to \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3,\tag{18}$$

а после формирования в порах расплава, как считают авторы [105], протекают реакции:

$$2Al + 3O \rightarrow Al_2O_3, \tag{19}$$

$$2\mathrm{Al} + 3/2 \mathrm{O}_2 \to \mathrm{Al}_2 \mathrm{O}_3. \tag{20}$$

Благодаря формированию внутреннего оксидного слоя в покрытии во временном интервале проведения процесса ПЭО, когда не горят на его поверхности интенсивные плазменные микроразряды, оно уплотняется и практически исчезают продольные поры (рисунок 12).

Наличие внутреннего оксидного слоя на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок12, таблица1), который заполняет ранее образованные продольные поры, как установлено в [105], увеличивает адгезию покрытия к металлической основе не менее чем в 3,5 раза (до 85 МПа).

Рост основного внешнего слоя покрытия протекает не только вследствие окисления металлической основы, но и по плазменно-термохимическому механизму [68. 69], что приводит к вхождению в аморфные покрытия железа и соединений его содержащих (FeAl2O4, Fe3P), оксида кремния и муллита (таблица 2).



Рисунок 12 – Микрофотография покрытия на сплаве Д16, полученного методом ПЭО в водном растворе, содержащем (г/л): 2 NaOH, 5 Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 15 ТЖС, 10 K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; спектры 9-16 – локальные места, в которых определяли элементный состав [105]

Таблица 1 – Элементный состав различных слоев покрытия, полученного методом ПЭО в водном растворе, содержащем (г/л): 2 NaOH, 5 Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 15 ТЖС, 10 K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; номера спектров соответствуют локальным местам покрытия, указанным на рисунке 12

№ спектра	Содержание элементов в покрытии, масс.%

	Fe	Al	0	Si	Р	Mg
9	24,3	25,4	38,4	8,5	3,1	0,3
10	21,8	27,4	39,3	8,5	2,4	0,6
11	18,6	31,5	40,3	8,6	0,9	0,1
12	18,4	30,9	40,5	8,7	1,1	0,4
13	18,9	30,3	40,3	8,6	1,6	0,3
14	18,8	29,7	40,4	9,7	1,1	0,3
15	2,3	49,3	40,3	5,0	2,0	1,1
16	1,0	53,7	42,4	0,5	0,3	2,1

Доля роста этого слоя по плазменно-термохимическому механизму увеличивается при переходе от множества к одиночным интенсивно горящим плазменным микроразрядам на поверхности рабочего электрода [105].

При проведении этого процесса в щелочно-фосфатно-силикатных электролитах, содержащих и гексацианоферрат калия, при увеличении толщины покрытия более 40 мкм цвет его внешнего слоя становится черным.

Таблица 2 – Средняя концентрация кристаллических фаз в аморфных черных покрытиях различной толщины [105]

	Толщина покрытия, мкм				
Фаза	40	80	120	120**	
	Концентра	щия, масс.%	0		
α-Fe (type A2)	9	24	10		
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (type H1.1)	27	34	20		
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (type H1.1)			59	14	
Fe <sub>3</sub> P (type D0e)			11		
$Fe_2O_3$ (type D5.1)				86	

$2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ (mullite)	64	42	

С дальнейшим ростом толщины покрытия данный цвет распространяется на всю глубину его основной части; т.е. до продольных пор, расположенных на границе раздела сплав – внутренний слой покрытия.

Известно [68, 69], что с ростом толщины покрытия происходит уменьшение количества эффективных микроразрядов, что приводит к увеличению энергии, выделяющейся в них при проведении процесса ПЭО в гальваностатическом режиме. Это обуславливает увеличение скорости плазменно-термической обработки электролита, в зоне термического влияния плазменных микроразрядов [69]. После такой обработки образуются различные элементы и соединения, в том числе железо и, очевидно, монооксид углерода(СО). Последний уменьшает окислительную способность атмосферы, находящейся над расплавом, и процесс окисления железа до его высшего оксида (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) становится невозможным (табл.2).

С увеличением толщины покрытия, несомненно, увеличивается количество двойного оксида (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), который и придает покрытию черный цвет [105, 108].

По мнению авторов [105], возможны два альтернативных механизма образования двойного оксида FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в покрытии после плазменно-термического преобразования  $K_4$ [Fe(CN)<sub>6</sub>], приводящего к образованию железа на его поверхности: а) интенсивная диффузия железа вглубь покрытия и его попадание в каналы плазменных микроразрядов, «перемещающихся» по поверхности рабочего электрода. Последующее взаимодействие значительной его доли с окислителями (O<sup>2-</sup>, O<sup>-</sup>, O, O<sub>3</sub>), а при остывании плазмы с кислородом и с оксидом алюминия; б) попадание не только железа, но и алюминия в каналы плазменных микроразрядов и их одновременное взаимодействие с окислителями с образованием двойного оксида при остывании плазмы.

Следовательно, существует большая вероятность протекания реакций типа (12, 18 – 20) и:

34

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e,$	(21)
$Fe + O \rightarrow FeO$ ,	(22)
$\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{O}^{2-} \longrightarrow \mathrm{FeO},$	(23)
$\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{O}^{-} + \mathrm{e} \rightarrow \mathrm{FeO},$	(24)
$3Fe^{2+} + O_3 \rightarrow 3FeO + 6e$ ,	(25)
$\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{O}^{-} + \mathrm{e} \rightarrow \mathrm{FeO},$	(26)
$3\text{Fe} + \text{O}_3 \rightarrow 3\text{FeO},$	(27)
$\mathrm{Fe}^{2+}+2\mathrm{Al}^{3+}+4\mathrm{O}^{2-}\rightarrow\mathrm{FeAl}_{2}\mathrm{O}_{4},$	(28)
$Fe+ 2Al + 4O \rightarrow FeAl_2O_4.$	(29)

Доказательством корректности предложенного авторами [105] механизма образования равномерного по цвету (черного) по толщине внешней основной части покрытия являются данные микроспектрального анализа (таблица 1) по практически одинаковой концентрации железа на различных толщинах покрытия, а также данные рентгенофазового анализа, проведенного для отожжённого при температуре  $600^{0}$ С образца с черным покрытием. После отжига цвет аморфного покрытия трансформировался и стал серо-коричневым вследствие наличия во внешнем слое покрытия из всех модификаций оксидов железа практически только кристаллической фазы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (таблица 2).

Внешний слой покрытия является высокопористым и имеет большую шероховатость (рисунок 13). Это и большие затраты электроэнергии во многих случаях препятствует применению этого способа ПЭО для получения декоративных черных покрытий на изделиях, например, корпусах спортивного и пневматического оружия, приборов.

В [109] предложен более сложный способ получения оптически черного оксидно-керамического покрытия на поверхности алюминия и его сплавов в импульсном анодно-катодном режиме с длительностью пачек анодных импульсов 50 мс, катодных 40 мс, паузами между ними 10 мс и при соотношении средних анодных и катодных токов 1,1 – 0,9.



Рисунок 13 - Морфология поверхности черного декоративного покрытия [105]

Покрытие получали в трех водных растворах при последовательной плазменно – электролитической обработки в каждом из электролитов по 10 мин. Все водные растворы содержали одинаковое количество тетрабората натрия, бихромата калия, вольфрамата натрия, аммония парамолибдата и оксида вольфрама (таблица 3). Однако, содержание в них гидроксида натрия и метасиликата этого щелочного металла было разным [109].

Тетраборат натрия	8,0 - 10,0
Бихромат калия	2,0-4,0
Вольфрамат натрия	8,0-11,0
Аммония парамолибдат	8,0-11,0
Оксид вольфрама	15,0 - 18,0

Таблица 3 - Состав трех электролитов (г/л)

Черное покрытие имеет толщину не более 20 мкм. Черный цвет, по мнению авторов [109], обуславливают высокодисперсные оксиды W, Cr, Mo, полифольрамата натрия и соединениеAl<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>).
Недостатки разработанного авторами способа следующие:

 а) сложный состав электролитов, который в рамках серийного производства трудно контролировать и, соответственно, он не способен обеспечить стабильность технологического процесса и качество получаемых покрытий;

б) применение токсичного бихромата калия;

в) большая энергоемкость процессов вследствие высокой плотности задаваемого тока;

г) низкая антикоррозионная способность покрытия.

В [110] предложен следующий способ получения черного равномерного гладкого покрытия толщиной 10 – 12 мкм методом ПЭО: водный раствор содержащий (г/л) 15 – 25 дигидрофосфата натрия, 20 – 30 ферроцианида калия, 3-7 вольфрамата или молибдата натрия; гальваностатический режим; плотность постоянного тока 3 – 10  $A/дm^2$ ; конечное напряжение 90 – 150 В; длительность проведения процессов 5 – 20 мин. Черный цвет покрытию, по мнению авторов [110], придают находящиеся в нем соединения K<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub> и FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Однако такое покрытие можно использовать только с декоративной целью в «мягких» условиях эксплуатации изделий из алюминиевых сплавов.

Более высокими функциональными свойствами обладают декоративные черные покрытия, полученные в [111]. Однако в водный раствор были введены запрещённые токсичные соединения в большом количестве: красная кровяная соль (K<sub>3</sub>[F<sub>e</sub>(CN)<sub>6</sub>]) – до 15г/л; молибдат натрия (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)– до 10 г/л.

Следовательно, разработки экологически чистых способов получения декоративных, в том числе черных многофункциональных покрытий методом ПЭО на изделиях из алюминиевых сплавов является современной и актуальной задачей. Ее решение возможно только после разработки корректных модельных представлений роста покрытий на алюминиевых сплавах при их ПЭО.

Используя метод ПЭО получают и декоративные, в том числе черные, покрытия и на титановом сплаве ВТ6.

2.2 Разработанные способы получения черных покрытий на титане и сплавах на его основе

В [98] было установлено, что включение Fe, Co, Ni, W (вероятно, включения оксидов этих элементов) при ПЭО сплава Ti-6Al-4V позволяет получать черные или темно – серые покрытия. В [96, 111, 112] также сообщили о получении методом ПЭО черных декоративных покрытий на сплаве ВТ6 при проведении этого процесса в концентрированных силикатных электролитах. Авторы [96, 113, 115] установили, что черный цвет обуславливает образование обсидиана из-за быстрого затвердевания расплава SiO<sub>2</sub> и присутствия небольшого количества оксида ванадия в покрытии после ПЭО титанового сплава, содержащего ванадий (приблизительно 4 %). Для получения черного покрытия на VT1-0 необходимо сплаве ЭТИМ методом ввести ванадат натрия В концентрированные силикатные электролиты [96, 113].

Вышеприведенные данные указывают, что черный цвет покрытия на титановых сплавах приобретают при проведении процессов ПЭО после введения в электролиты солей переходных металлов.

Вместе с тем авторы установили, что, как правило, белый по внешнему виду TiO<sub>2</sub> можно получать методом ПЭО на титане в виде черного «TiO<sub>2</sub>» без введения в покрытия оксидов переходных металлов.

Для своей указывают [115]. доказательства гипотезы ОНИ что синтезировали черный TiO<sub>2</sub> путем прокаливания чисто-белых частиц TiO<sub>2</sub> в камере, заполненной H<sub>2</sub>. Они считают [115], что Ti<sup>3 +</sup> отвечает за черный TiO<sub>2</sub>, тогда как могут быть и другие причины для формирования черного покрытия на сплавах. Причины: а) гидратированный, неупорядоченный титане И его поверхностный слой [116]; б) большой недостаток кислорода по сравнению со стехиометрическим его содержанием в TiO2 или образование низших оксидов титана [117 – 119].

Согласно мнению авторов [115], в начале при анодной поляризации рабочего электрода образуются ионы титана, включая  $Ti^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ . Они

мигрируют под действием электрического поля, образуя оксиды после встречи с анионами по реакциям:

$\mathrm{Ti}^{2+} + \mathrm{O}^{2-} \rightarrow \mathrm{TiO}$	(30)
$2\mathrm{Ti}^{3+} + 3\mathrm{O}^{2-} \rightarrow \mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_3$	(31)
$\mathrm{Ti}^{4+} + 2\mathrm{O}^{2-} \rightarrow \mathrm{TiO}_2$	(32)
$Ti^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow TiO + H_2O$	(33)
$2\mathrm{Ti}^{3+} + 4\mathrm{OH}^{-} \rightarrow \mathrm{Ti}_{2}\mathrm{O}_{3} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + 2\mathrm{H}^{+}$	(34)
$Ti^{4+} + 4OH^{-} \rightarrow TiO_2 + 2 H_2O$	(35)

К сожалению, авторы [115] не объясняют, как образуются анионы кислорода в электролите.

Образованная тонкая анодная оксидная пленка имеет черный цвет на сплавах титана при их ПЭО в концентрированном щелочно – силикатном электролите (4 г/л NaOH, 70 г/л ТЖС), как до появления искр на рабочем электроде, так и после их появления. Образование более низких валентных ионов титана на ранней стадии ПЭО, чем Ti<sup>+4</sup>, может, по их мнению [113], обусловлено скоростью быстрого окисления и недостаточной концентрацией кислорода на ранней стадии процесса ПЭО. Однако при увеличении времени ПЭО, когда образуются более крупные плазменные микроразряды, локализованные на различных участках рабочего электрода, осаждаются на поверхность покрытия полианионы, содержащие кремний. Цвет покрытия становится серо – белым. При этом все катионы титана с более низкой валентностью, чем Ti<sup>+4</sup>, доокисляются.

Из вышеописанного следует, что для получения черных износостойких покрытий методом ПЭО необходимо, чтобы в покрытия входили соединения, содержащие Fe, Co, Ni, W, V.

Заключение по литературному обзору

Метод ПЭО алюминиевых и титановых сплавов позволяет получать на их поверхности износостойкие, антикоррозионные, в том числе декоративные

черные, покрытия. Покрытия с высоким коэффициентом черноты и большой поглощающей способностью очень востребованы для внутренних компонентов космического корабля, особенно в электронных камерах для применения в системах теплового контроля [120, 121], корпусов различных приборов, деталей оружия, медицинского и др. назначения.

Формирование покрытий при ПЭО алюминиевых и титановых сплавов происходит не только за счет анодной составляющей тока, переносимого через микроразряды, но и за счет той части, которая протекает через поверхность образца, свободную от паровой фазы, реализованной над анодными плазменными микроразрядами [22, 56, 65]. Осаждение специальных соединений, введенных в состав электролитов, на поверхность образцов, их последующая термохимическая обработка позволяют получать покрытия с различными, в том числе черным, цветами.

Доля роста покрытий по конкретному механизму, в том числе и при получении покрытий с различным цветом, зависит от природы сплавов, состава электролитов и может значительно изменяться с увеличением длительности проведения ПЭО алюминиевых и титановых сплавов.

К сожалению, до настоящего времени не разработаны модельные представления и, как следствие, способы формирования методом ПЭО декоративных износостойких покрытий на алюминиевых и титановых сплавах.

Понимание причин изменения основных механизмов, по которым происходит рост покрытий с увеличением длительности проведения ПЭО алюминиевых и титановых сплавов, построение эквивалентных электрических схем протекания анодного тока позволят в значительной степени облегчить выбор составов экологически чистых водных растворов для получения износостойких антикоррозионных с различным цветом покрытий.

В связи с вышеизложенным, данная работа посвящена: 1) выявлению механизмов роста покрытий на сплавах ВТ6 и Д16 на различных временных интервалах проведения их ПЭО в щелочных алюминатных и силикатном электролитах; 2) установлению технологических режимов ПЭО сплавов Д16 и

BT6, позволяющих получать на их поверхности защитные покрытия с различной цветовой гаммой.

# Часть 2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Глава 3 Используемые образцы, реактивы, экспериментальные установки и методики проведения экспериментов

3.1 Характеристика образцов

В работе изучали кинетику роста толщины покрытий на цилиндрических образцах (d = 16 мм, h = 14 мм) из сплава ВТ6 (класс  $\alpha$  +  $\beta$ ) и пластинах (18 ×18 × 1,2 мм) из сплава Д16 при их плазменно – электролитической обработки (ПЭО) в различных электролитах. Содержание легирующих элементов и примесей в этих сплавах приведено в таблицах 4, 5.

Таблица 4 – Элементный состав титанового сплава ВТ6

Содержание легирующих элементов и примесей, масс.%									
V	Al	Fe	C	Si	N	0	Н	Zr	Примечание
3,5-	5,3-	0.6	0.1	0.1	0.05	0.2	0.015	0.2	[2, 5]
5,3	6,8	0,0	0,1	0,1	0,05	0,2	0,015	0,3	[3, 3]
43	57	0.57	_	0.12	_	_	_	03	Данные спектрального
т,5	5,7	0,57		0,12				0,5	анализа

Таблица 5-Элементный состав алюминиевого сплава Д16

Содержание легирующих элементов и примесей, масс. %								
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Примечание
0,50 0	0.50	3,8 –	0,3 –	1,2 –	0,10	0,25	0,15	[152, 153]
	0,50	4,2	0,9	1,8				

0,5	0,6	3,9	0,75	1,6	0,1	0,24	0,17	Данные спектрального анализа
-----	-----	-----	------	-----	-----	------	------	---------------------------------

В качестве держателей и токоподвода для образцов из сплава Д16 использовали алюминиевый провод АПВ-6, а для образцов из сплава ВТ6 – провод ВТ1-0. Соединение образцов с токоподводами обеспечивали резьбовым соединением МЗ. Место контакта изолировали от электролита при помощи силикона.

Кроме того, декоративные покрытия методом ПЭО наносили на изделия из сплавов Д16 и ВТ6, их фотографии с покрытиями представлены на рисунках 64 - 66 в и биметаллические образцы размером 20×20×3 мм из аустенитной коррозионностойкой стали 09Х19Г10Н6АМ2Д2 [140] с внешним слоем (толщиной 2,5 мм) из сплава Д16 (рисунок 67). Биметаллические образцы были предоставлены авторами [140] (см. 6.3 Приложение).

#### 3.2 Характеристика электролитов и назначение их компонентов

Базовые электролиты, используемые в работе для проведения процессов ПЭО готовили на основе дистиллированной воды, добавляя в нее необходимое количество реактивов. Для приготовления первых базовых электролитов были использованы: 2 ± 0,25 г/л NaOH (гидроксида натрия), 20; 40г/л NaAlO<sub>2</sub> (алюмината натрия), а для приготовления второго базового электролита –2 ± 0,1 г/л NaOH, 10 г/л технического жидкого стекла (ТЖС соответствовало ГОСТу 13078-81 [122]; модуль 2,9; плотность 1,45 г/см<sup>3</sup>).

Гидроксид натрия необходим для: 1) увеличения электропроводности электролитов; 2) реализации локального катода n(OH<sup>-</sup>), расположенного над парогазовой фазой [34, 68]; 3) получения пористой анодной пленки на стадии анодирования алюминиевых и титановых сплавов [7, 70]. Растворяясь в щелочном водном растворе, алюминат натрия образует анионы тетрагидроксоалюмината (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) [121, 122]. При протекании процессов ПЭО происходит преобразование осажденных (по механизму электролиза) Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> на участки поверхности, прилегающих к плазменным микроразрядам, до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Увеличение в покрытиях оксида алюминия увеличивает их твердость и, что особенно важно, износостойкость сплавов BT6, особенно, если образуется в покрытиях его высокотемпературная его модификация (корунд).

Техническое жидкое стекло (Na<sub>2</sub>O · 2,9 SiO<sub>2</sub> · 9 H<sub>2</sub>O), растворяясь в щелочном водном растворе, образует полианионы типа  $n[Si_xO_y]^{m-2}[74, 122]$ . При протекании процесса ПЭО происходит термохимическое преобразование осажденных (по механизму электролиза) на поверхность покрытия полианионов (в анодный полупериод протекания тока) до SiO<sub>2</sub>. Кроме того, электроны с этих полианионов инжектируются под действием высокой напряженности электрического поля и являются, как и ОН, родоначальниками локальных электронных лавин.

Для установления влияния на начало интенсивного осаждения размеров соединений и ионов на образцы при протекании ПЭО сплавовВТ6 и Д16, а также для получения покрытий с различным, в том числе черным, цветом на их поверхности в первый базовый электролит (40г/л NaAlO<sub>2</sub>) вводили 1,0 г/л гидроксида кобальта (Co(OH)<sub>3</sub>), а во второй базовый электролит вводили: а) 1,0 г/л Co(OH)<sub>3</sub>; б) 1,0 г/л оксида ванадия(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); в) 0,75 г/л Co(OH)<sub>3</sub>+ 1,0 г/лV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; г) 1,0 г/л Co(OH)<sub>3</sub> + 1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Для сохранения низкой токсичности электролитов концентрации вводимых соединений (Co(OH)<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в базовые электролиты не превышали 2 г/л.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Значение стехиометрических коэффициентов у полианионов типал[Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>]<sup>-m</sup> могут быть различными, так как они в значительной степени зависят от pH электролитов [74, 122] в порах и в слое электролита, прилегающего к рабочему электроду.

Для получения гидроксида кобальта (III) смешивали водные растворы растворимой соли кобальта и щелочи, а для ускорения протекания реакции добавляли 37 % перекиси водорода. Согласно реакции:

$$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2NaOH + 1/2 H_2O_2 \rightarrow Co(OH)_3 \downarrow + 2NaNO_3 + 6H2O$$

36)

Введение в водный раствор 254,94 г Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>· 6H<sub>2</sub>O, 80 г NaOH и 460 мл 37% водного раствора  $H_2O_2$  позволяет получать 109,96 г Co(OH)<sub>3</sub> (черно-коричневый осадок).

При приготовлении электролита объемом 2 л, содержащего 2г/л Co(OH)<sub>3</sub>,для проведения экспериментов с помощью лабораторной емкостной установки введенные соединения в дистиллированную воду уменьшали приблизительно в 55 раз и проводили следующие операции:

- полученный раствор тщательно перемешивали (он имел черно- коричневый цвет);
- переставали перемешивать раствор; происходило выпадение осадка гидроксида кобальта (III);
- верхнюю практически прозрачную жидкость сливали и вновь добавляли дистиллированную воду до прежнего уровня раствора (2 л), повторяя эту операцию 5 раз;
- добавляли остальные компоненты электролита до необходимой их концентрации.

При приготовлении электролита на 100 л растворителя проводили следующие операции:

вводили в 10 л дистиллированной воды232 г Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> •6H<sub>2</sub>O, 72,8 г NaOHu добавляли 418 мл. 37% раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для ускорения протекания реакции (36). Полученный раствор тщательно перемешивали (он имел черно- коричневый цвет);

- переставали перемешиватьраствор; происходило выпадение осадка гидроксида кобальта (III);
- 5) верхнюю практически прозрачную жидкость сливали и вновь добавляли дистиллированную воду до прежнего уровня раствора (10 л), повторяя эту операцию 5 раз;
- 6) раствор с осадком гидроксида кобальта заливали в рабочую ванну, содержащую 90 л дистиллированной воды;
- добавляли остальные компоненты электролита до необходимой их концентрации.

Для правильного растворения других компонентов электролита проводили тщательное перемешивание электролитовинтенсивным барботажем и/или электромешалкой.

Все химические компоненты водных растворов электролитов, за исключением ТЖС, были марки ХЧ.

Измерение pH щелочных водных растворов проводили при помощи pHметра «pH 211» (HANNAInstruments).

3.3 Лабораторная и полупромышленная емкостные установки для проведения процессов ПЭО

Схема лабораторной емкостной установки, позволяющей проводить процессы ПЭО, представлена на рисунке 14.

Объем рабочей ванны лабораторной установки составляет 2 л. Такой объем водоохлаждаемой рабочей ванны и наличие электромешалки позволяют проводить эксперименты с хорошей воспроизводимостью в течение достаточно длительного времени (отсутствовал нагрев электролитов до температур выше 28 °C при проведении экспериментов).

Принципиальная схема полупромышленной емкостной установки для получения покрытий методом ПЭО на изделиях из алюминиевого и титанового сплавов представлена на рисунке 16. Установка включает в себя следующие элементы: однофазный силовой повышающий трансформатор переменного тока промышленной частоты (50 Гц), максимальное значение напряжения на вторичной обмотке которого составляет 440 B. Трансформатор имеет влагозащитный кофр, а изоляция в нем обладает повышенным классом стойкости к нагреву. Блок управления установки ПЭО состоит из ряда высоковольтных конденсаторов, которые соединены параллельно и подключены последовательно трансформатора. повышающего Включение И к выходу выключение конденсаторов осуществляется магнитными пускателями. Ониработают в режиме замыкания – размыкания цепи и эквивалентны по расчетной мощности соответствующим конденсаторам. В состав блока контроля установки входят измерительные приборы: вольтметр, амперметр на выходе силового трансформатора; вольтметры измерения анодного и катодного напряжения.



Рисунок 14 - Принципиальная схема лабораторной емкостной установки: Л – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), подключенный к первичной обмотке повышающего трансформатора; Т– повышающий трансформатор; Обр – образец; В – водоохлаждаемая ванна из нержавеющей стали с двойными стенками ,которая является и вспомогательным электродом; О – цифровой осциллограф; А – амперметр переменного тока; М – электромешалка, предназначенная для отвода тепла от образца; Фк- фотокамера; RШ – шунтирующее сопротивление для обеспечения измерения мгновенных значений анодных и катодных токов, напряжения с помощью цифрового осциллографа (рисунок 15)

Объем рабочей ванны - 100 л.



Рисунок 15 - Цифровой осциллографSiglentSDS-1022DL



Рисунок 16 – Принципиальная схема полупромышленной емкостной установки: Т – трансформатор; С<sub>1</sub>-С<sub>n</sub> – емкости; П<sub>1</sub>-П<sub>n</sub> – магнитные пускатели; В – электролизная ванна; Обр – образец (изделие) 3.4 Электрические режимы при проведении процессов ПЭО

ПЭО образцов и изделий из сплавов Д16 и ВТ6 проводили в гальваностатическом режиме при плотности переменного тока 10 А/дм<sup>2</sup>.

Типичные мгновенные значения токов и напряжений представлены на рисунке 17.

Амплитудные анодные и катодные напряжения при максимальных толщинах покрытий (приблизительно 65 мкм), полученных методом ПЭО на сплаве ВТ6, составляли 265 и 140 В соответственно, а - на сплаве Д16 составляли 610 и 160 В соответственно.



Рисунок 17 – Типичные мгновенные значения напряжений (1) и токов (2) при ПЭО алюминиевых и титановых сплавов

3.5 Методика определения толщины оксидных покрытий и их шероховатости

Для определения толщины покрытий, полученных методом ПЭО, использовали толщиномер ISOSCOPE<sup>®</sup> FMP10 (HELMUT FISHER), работающий

по методу вихревых токов. Действие прибора основано на следующем принципе: первичное высокочастотное переменное магнитное поле, генерируемое током, протекающим через датчик, индуцирует вихревые токи в материале подложки (рисунок 18). Возникающее в результате этого вторичное магнитное поле ослабляет первичное. Наблюдаемый эффект ослабления, зависящий от расстояния (т.е. от толщины оксидного покрытия) между материалом подложки и датчиком, прибором преобразуется в значение толщины покрытия.



Рисунок 18 – Схема, поясняющая принцип действия толщиномера, работающего по методу вихревых токов

Прибор калибровали, используя эталоны различной толщины (24,6 – 246 мкм) и отполированные образцы из сплавов ВТ6 или Д16, на которых (на других образцах) измеряли толщину покрытий, перед каждой серией измерений. На различных участках поверхности образца проводили не менее 20 замеров толщины покрытия, после чего фиксировали среднее значение ее толщины и среднеквадратичное отклонение от нее.

Кроме того, из контрольных образцов изготавливали поперечные шлифы и оценивали толщину покрытий при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6610LV «JEOL».

Для определения шероховатости покрытий использовали контактный профилометр SJ-402 (рисунок 19).



Рисунок 19 – Контактный профилометр SJ-402

3.6 Методика исследования распределения различных элементов по толщине покрытий

Исследование распределения различных элементов по толщине проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа «Jeol» «JSM-6610LV» с энергодисперсионным анализатором «INCA SDD X-MAX»и программным обеспечением INCA Energy (рисунок 20). Точность данного метода составляет порядка 1 %, а предел обнаружения элемента достигает 0,01 %.



Рисунок 20 - Сканирующий электронный микроскоп «Jeol» «JSM-6610LV»

#### 3.7 Методика определения фазового состава покрытий

Съемку рентгеновских спектров В НИТУ «МИСиС» на кафедре физического металловедения с покрытий проводили на рентгеновском Rigaku Ultima IV (TOKYO BOEKI) дифрактометре с использованием монохроматизированного Со К $\alpha$ -излучения, а в Chemnitz University of Technology in Institute of Materials Scienceand Engineering (Германия) съемку с покрытия, полученного на сплаве ВТ6, проводили на универсальном рентгеновском дифрактометреD5000 (Siemens), используя то же излучение В течение длительного времени (29 ч.). Расчет объемного количества различных фаз с известной структурой, входящих в покрытия, полученных на титановом сплаве, проводили с помощью широко используемого метода Ритвельда. При этом была использована программа Topas 4.2 Software. Ошибка расчета количественного содержания фаз в покрытии не превышает 4% [125].

3.8 Методика приготовления шлифов

При приготовлении шлифов предварительно осуществляли заливку образцов в смолу «EpometMolldingCompound» (производства «Buehler»), используя автоматический запрессовочный пресс «SimpliMet 1000» (рисунок 21 а). Исследуемые образцы располагали в центре рабочего столика, после чего столик опускали и засыпали образец смолой. При этом контролировали уровень засыпки – сверху образца было не менее 1 см смолы. Затем образцы автоматически запрессовывались при температуре 150 °C и давлении 29 МПа.

Далее, при помощи автоматического шлифовально-полировального станка «VectorPhoenixBeta» (рисунок 21 б) при условиях: скорость вращения – 150 об/сек; нагрузка – 15 Н; последовательное использовали шлифовальные бумаги (от 320 Р до 2500 Р – размерабразивов изменяли приблизительно от 40 до 5 мкм), получали шлифы. Продукты износа во время шлифовки и полировки удалялась струей воды.





Рисунок 21 – Внешний вид запрессовочного пресса «SimpliMet 1000» (а) и шлифовально-полировального станка «VectorPhoenixBeta» (б)

3.9 Методика проведения испытаний для оценки износостойкости сплавов Д16 и Вт6 и покрытий

Предварительно изготавливали образцы с максимально идентичными размерами:20×15×10 мм (отклонение по одной из сторон не превышало 0,1 мм). Затем, на большей части образцов из сплавов ВТ6 и Д16 методом ПЭО получали покрытияприблизительнотолщиной65мкм. При этом необходимые для проведения процессов ПЭО электроконтакты были подсоединены к боковым сторонам образцов. Затем образцы запрессовывали в смолу по методике, описанной вШ.7.

Износ сплавов ВТ6, Д16 без покрытий и с покрытиями исследовали с помощью автоматической машины трения High-temperatureTribometer (CSM Instruments, Швейцария). Для испытаний на износ образцов использовали схему «шарик –диск» (рисунок 22). Контртеломявлялся шарик диаметром (R) 6 мм из оксида алюминия. Контртело было закреплено неподвижно в торце полого стержня, а перпендикулярно ему закрепляли образец. При испытании совершал движение образец, а сферическое контртелооставалось неподвижным в стержневом держателе, который передавал ему заданную нагрузку.

Нагрузка (Р), прикладываемая на стержень, составляла или 5, или 10 Н; линейная скорость – 10см/с. При испытаниях покрытий при комнатной температуре влажность воздуха была приблизительно 65 %.

Площадь вертикального сечения (S) бороздок износа определяли с помощью оптического профилометра WYKO NT1100B (рисунок 23) в трех точках. Этот же профилометр позволял получать 3-х мерные изображения для оценки глубины бороздок износа. Результаты измерений площади сечения бороздок износа были обработаны с использованием компьютерной программы Instrum X (CSM Instruments, Швейцария).

В данной работе приведены в качестве примеров характерные профили дорожек износа для каждого образца из сплавов, прошедшего испытания на износостойкость.



Рисунок 22- Схема испытаний на износ сплавов и покрытий по методу «шарик-

диск»



Рисунок 23 – Оптический профилометр WYKO NT1100B

Скорость износа покрытия рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot A}{l \cdot P},\tag{6}$$

где А – площадь поперечного сечения канавки износа, мм<sup>2</sup>;

1-пройденная шариком дистанция – 200 м;

R – радиус дорожки износа – 3,4 м.

3.10 Методика оценки антикоррозионной способности покрытий, полученных методом ПЭО на сплаве Д16

Оценку антикоррозионной способности покрытий проводили после их выдержки в камере соляного тумана (рисунок 24). Для этого образцы закрепляли в держателе и под углом 6 град. в вертикальном положении помещали в камеру. Постоянные условия:  $35 \pm 1 \,^{\circ}$ C;  $5 \pm 1 \,^{\circ}$ MaCl автоматически поддерживались в камере. Температуру и распыление 1÷2 мл/ч раствора NaCl регулярно фиксировали.



Рисунок 24 – Вид камеры соляного тумана

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

## 3.11. Методика фотографирования плазменных анодных микроразрядов

Фотографирование микроразрядов проводили при помощи цифрового фотоаппарата CanonPowerShotA540 во время ПЭО сплавов Вт6 и Д16 в щелочно – алюминатном электролите. Фотоаппарат надежно фиксировали на штативе. При этом использовали: ручную выдержку при макросъемке 20 мс и 13-кратное увеличение.

3.12. Методика оценки цветовых оттенков и светлости покрытий

В связи с тем, что восприятие цвета субъективно: влияют пол, возраст, настроение, строение глаза и, самое главное, сильно влияет внешнее освещение (ксеноновая вспышка, галогеновая лампа, светодиоды, естественный свет), человек не может объективно оценить истинный цвет покрытий.

В связи с этим оценка цветовых оттенков и светлости(яркости)ряда полученных покрытий были проведены с помощью спектрофотометра «Spectro 45/0 gloss» (BYK-GardnerGmbH), представленном на рисунке 25, с источником света D65.

Принцип действия этого прибора основан на спектральном анализе интерференционных цветов и позволяет определить безразмерные координаты цвета для нелинейной системы цветовых пространств CIE<sup>\*</sup>XYZ, которые неудобны с точки зрения человеческого восприятия. Эти координаты при помощи этого же спектрофотометра пересчитываются в цветовое пространство CIELab<sup>3</sup> (рисунок 26), которое соответствует зрительному восприятию различных цветов и является международным стандартом. Цветовые координаты определяют в у.е..

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Международные системы цветовых пространств -CIE (Commission Internationale del'Éclairage) или российские - МКО (Международная комиссия по освещению), которые основываются на трехцветных цветовых пространствах. (в конце страницы).



Рисунок 25 – Вид светофотометра «Spectro 45/0 gloss»

При облучении белым светом поверхности исследуемого объекта, возникают различные интерференционные цвета. Это приводит к суперпозиции световых волн, отражающихся от поверхности объекта, в частности покрытий.

По полученным спектрометрическим данным была произведена оценка качества «черных» (при визуальной оценке цвета) покрытий, полученных на сплавах ВТ6 и Д16.



<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Чем меньше L, тем темнее покрытие (меньше светлость).

Черные покрытия наиболее востребованы, в частности, при изготовлении корпусов приборов, деталей оружия и др. Каждый заказчик этих изделий выбирает «черное» покрытие с различным оттенком. Оттенок «черных» покрытий зависит от концентрации каждого соединения в электролите и, несомненно, от содержания в нем гидроксида кобальта.

Кроме того, в данной работе исследовали не только светлость (L) «черных» покрытий, полученных на сплавах Д16, Вт6, но и серо- белого и светлокоричневого покрытий, полученных методом ПЭО на сплаве Д16.

Аморфное серо-белое покрытие было специально получено в водном растворе, содержащем 110 г/л ТЖС [68, 126], для оценки достоверности использованной методики по определению светлости.

ЧАСТЬ З РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава 4 Кинетика и механизмы формирования покрытий методом ПЭО на сплавах ВТ6 и Д16

4.1 Кинетические особенности роста толщины покрытия при ПЭО сплавов ВТ6 и Д16

При плазменно-электролитической обработке (ПЭО) сплава ВТ6, в отличие от ПЭО алюминиевого сплава Д16при аналогичных условиях (рисунки 27, 28), имеются следующие кинетические особенности роста толщины покрытий на его поверхности (рисунки 29, 30) [127 -129]:

1) падениескоростиростатолщиныпокрытиясувеличениемдлительностипро теканияэтогопроцесса [130]. При этом интенсивность первоначального уменьшения этой скорости значительно больше, чем на последующем временном участке при длительном проведении процессов ПЭО. Последнее особенно наглядно следует из зависимостей средних скоростей роста толщины покрытий от временных интервалов (рисунок 31);

2) уменьшение предельной толщины покрытий с увеличением концентрации алюмината натрия в щелочном водном растворе (таблица 6) как при ПЭО титанового, так и алюминиевого сплава, т.е. уменьшение максимальной толщины покрытий до перехода процесса ПЭО в дуговой режим, при котором происходят локальные нарушения в покрытиях. Однако предельные толщины покрытий, сформированных на сплаве ВТ6, значительно меньше (приблизительно в 1,78; 1,36 раза при концентрациях NaAlO2 20; 40 г/л соответственно в щелочных водных растворах), чем на сплаве Д16 при одинаковых условиях проведения процессов ПЭО.



Рисунок 27 – Кинетика роста толщины покрытий при ПЭО алюминиевого сплава Д16 при заданной плотности переменного тока10 А/дм<sup>2</sup>в щелочных (pH ≈ 12,2) водных растворах, содержащих: 1) 10г/л Na<sub>2</sub>O·2,9 SiO<sub>2</sub>; 2) 40г/л NaAlO<sub>2</sub>



Рисунок 28 - Изменение средней скорости роста толщины покрытий в различных интервалах протекания процессов ПЭО алюминиевого сплава Д16в щелочных (pH ≈ 12,2) водных растворах, содержащих: 1) 10г/л Na<sub>2</sub>O·2,9 SiO<sub>2</sub>; 2) 40 г/л NaAlO<sub>2</sub>



Рисунок 29 – Кинетика роста толщины покрытий при ПЭО титанового сплава BT6 в щелочных (pH  $\approx$  12,2) водных растворах: 1) 20; 2) 40г/л NaAlO<sub>2</sub>; i = 10 A/дм<sup>2</sup>



Рисунок 30 - Изменение средней скорости роста толщины покрытий (h/t) с увеличением длительности протекания ПЭО сплава ВТ6 в щелочных (pH ≈ 12,2) водных растворах: 1) 20; 2) 40 г/л NaAlO<sub>2</sub>; i = 10 A/дм<sup>2</sup>



Рисунок 31 -Средние скорости роста толщины покрытий в различных интервалах протекания процессов ПЭО сплава ВТ6 в щелочных (pH ≈ 12,2) водных растворах: 1) – 20; 2) – 40г/л NaAlO<sub>2</sub>; i = 10 A/дм<sup>2</sup>

Таблица 6 – Предельные толщины покрытий, полученных на сплавах ВТ6 и Д16 методом ПЭО при различных концентрациях NaAlO<sub>2</sub> в щелочных (pH≈ 12,2) водных растворах

Сплав	C <sub>NaAlO2</sub> , г/л	h <sub>пред</sub> , мкм
BT6	20	$78,5 \pm 3,5$
BT6	40	$71,0 \pm 2,6$
BT6	60	$60,5 \pm 2,8$
Д16	20	$140,0 \pm 22,4$
Д16	40	$96,6\pm\ 6,6$

Значительно морфология отличается поверхностей покрытий, И сформированных на титановом и алюминиевом сплавах (рисунки 32, 33). Морфология поверхностей покрытий, сформированных на сплаве BT6b незначительной степени зависит от длительности проведения процессов ПЭО [81, 82].



Рисунок 32 - Морфология поверхностей покрытий приблизительно толщиной 25 (а); 35 (б) мкм, сформированных после ПЭО титанового (I) и алюминиевого (II) сплавов в щелочном водном растворе, содержащем 20 г/л NaAlO<sub>2</sub>



Рисунок 33 - Морфология поверхностей покрытий приблизительно толщиной: 25 (а); 35 (б) мкм, сформированных после ПЭО титанового (I) и алюминиевого (II) сплавов в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO<sub>2</sub>

4.2 Модельные представления роста покрытий на вентильных металлах и сплавах на их основе

Согласно критическому анализу литературных данных [11, 14, 15, 22, 34, 55 – 59, 68, 69, 72, 75, 81, 82, 91, 94 ] рост покрытий при ПЭО вентильных металлов [78, 131] и сплавов на их основе может протекать в основном по следующим механизмам: 1) миграция и диффузия катионов металла и анионов

кислорода к границам раздела «оксидное покрытие – электролит» и «металлическая основа – оксидное покрытие» соответственно на участках, прилегающих к микроразрядам; 2) термохимическое преобразование осажденных (электролиз) ионов или полианионов, или диполей (электрофорез)на рабочий электрод с последующим взаимодействием с соединениями покрытия; 3) высокотемпературное окисление металлического дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микроразряды.

В зависимости от толщины и природы оксидно-керамического покрытия, поверхностной плотности плазменных микроразрядов, состава электролитов будет реализоваться преимущественный его рост по одному или двум из указанных выше механизмов.

Для эффективного управления процессами ПЭО, используемыми для получения покрытий с заданными свойствами на наиболее широко применяемых в промышленности сплавах ВТ6 и Д16, необходимо иметь представление о преимущественных «долях» роста покрытия по определенным механизмам на различных стадиях протекания процессов ПЭО, так как их элементный, фазовый составы в значительной степени зависят от этих «долей».

Рост покрытий протекает только при анодной поляризации рабочего электрода, и в тех процессах ПЭО, когда был использован переменный ток, а на его поверхности были реализованы только катодные плазменные микроразряды [36, 46, 68, 132].

Согласно описанным выше основным механизмам роста покрытий, анодный ток, протекающий через систему «сплав – пористое оксидное покрытие – электролит – электрическая цепь установки» при протекании процессов ПЭО, можно описать эквивалентной электрической схемой (рисунок 34). Трансформация этой схемы для каждых конкретных условий проведения процессов ПЭО позволяет объяснить особенности их протекания и помогает разрабатывать способы получения декоративных покрытий с заданными цветом и свойствами.



Рисунок 34 – Упрощенная эквивалентная электрическая схема прохождения анодной составляющей переменного тока при протекании процессов ПЭО на II и III стадиях (рисунок 3)

В этой схеме (рисунок 34):  $U_A$  – напряжение в анодный полупериод;  $I_{Me} = I_{\Im,\Pi,\Pi}$  – измеряемое значение тока, протекающего через металлическую основу, электролит и электрическую цепь установки соответственно;  $I_{A.P.}$  – ток, протекающий через анодные реакции до образования парогазовой фазы в порах покрытия;  $I_{\Pi,P.}$  – ток, протекающий через плазму в микроразрядах;  $I_{M,\Pi}$  - ток, протекающий вследствие миграции и диффузии катионов металла и/или анионов кислорода к границам раздела «покрытие – электролит» и/или «металлическая основа – покрытие» на участках, прилегающих к микроразрядам;  $I_{\Im,P.}$  – ток, протекающий вследствие электролиза ионов и/или полианионов;  $I_{\Im,\Phi}$  - ток, протекающий вследствие электролиза ионов и/или полианионов;  $I_{\Im,\Phi}$  - ток,

Параллельно с  $I_{3.P.}$  и  $I_{3.\Phi.}$  может протекать и  $I_{A.O\kappa}$  вследствие возможности реализации анодного выделения кислорода на разогретых участках покрытия, вблизи которых реализовались плазменные микроразряды;  $I_{3}^{I}$ ,  $I_{n.n.}$  – токи через слой электролита, прилегающего к рабочему электроду, и через плазму, образующуюся в результате пробоя газовых пузырей, реализующихся в этом слое электролита, соответственно. Газовые пузыри могут образовываться вследствие протекания анодных и катодных реакций на разогретых участках покрытия. Однако на рост покрытия при проведении процессов ПЭО эти плазменные микроразряды, согласно данным [68, 69], практически не оказывают влияния.

До протекания анодного тока через плазму в микроразрядах сопротивление реостата R<sub>A.P.</sub> (рисунок 34) возрастает, стремясь к большой величине вследствие образования парогазовой фазы в сквозных порах покрытия.

Сопротивления реостатов R<sub>Э.Р</sub>, R<sub>М.Д.</sub> (рисунок 34) в значительной степени зависят от составов сплава и электролита.

Наличие R<sub>ЭЛ.Ц.</sub> (емкостная установка) позволяет поддерживать высокое анодное напряжение при проведении процессов ПЭО, несмотря на наличие плазменных анодных микропробоев на поверхности рабочего электрода.

4.3 Причины уменьшения скорости роста толщины покрытий при ПЭО сплава ВТ6

Эквивалентная электрическая схема протекания анодного тока через систему «сплав – пористая оксидная пленка – электролит – электрическая цепь» при ПЭО титанового сплава в щелочно-алюминатном электролите, вероятно, практически такая же, как и общая эквивалентная схема (рисунок 34). Однако, так как отсутствует рост покрытия по механизму электрофореза ( $R_{Э.Ф.} \rightarrow \infty$ ), то она упрощается (рисунок 35).



Рисунок 35 - Упрощенная эквивалентная электрическая схема протекания анодной составляющей переменного тока при проведении ПЭО сплава ВТ6 на II и III стадиях (рисунок 3); обозначения реостатов, токов и напряжения такие же, как

### на рисунке 34

Действительно, первоначальное интенсивное уменьшение скорости роста толщины покрытия (рисунки 30, 31), большое количество двойного оксида TiAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в покрытиях (рисунок 36), отсутствие «блинчиков» (рисунки32I, 33I) или их малое количество на поверхности образцов, которые всегда в большом количестве присутствуют после ПЭО алюминиевых сплавов на их поверхности (рисунки 32 II, 33II) [68, 70, 73, 81], указывают на то, что первоначальный интенсивный рост покрытия протекает в основном по первому и второму механизмам. Возрастание толщины покрытия с увеличением длительности проведения процесса ПЭО, образование пор в его объеме [68,70], перекрытие путей диффузии оксидом алюминия, входящим в состав покрытия,

приводят к значительному уменьшению скорости роста пленки по миграционнодиффузионному механизму (первый механизм роста покрытия).



Рисунок 36 – Дифрактограмма покрытий толщиной: 30,4 ± 2,0 (a); 40,0± 2,5 (б); 78,2 ± 3,6 (в) мкм, сформированных методом ПЭО на сплаве ВТ6 в щелочном (pH ≈ 12,2) водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO<sub>2</sub>
На временном участке проведения ПЭО сплава ВТ6, когда происходит незначительно изменение средней скорости роста покрытия, практически перестают протекать реакции типа:

$$\mathrm{Ti}^{+4} + 4\mathrm{OH}^{-} \rightarrow \mathrm{TiO}_2 + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}, \tag{37}$$

$$Ti^{+4} + 4OH^{-} \rightarrow TiO(OH)_2 + H_2O, \tag{38}$$

$$TiO(OH)_2 \rightarrow TiO_2 + H_2O. \tag{39}$$

Осаждение анионов тетрагидроксоалюмината (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) на рабочий электрод и последующее термохимическое образование двойного оксида может протекать по реакциям:

$$2e \leftarrow 2Al(OH)_4 \rightarrow Al_2O_3 + 4H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

$$\tag{40}$$

$$Al_2O_3 + TiO_2 \rightarrow TiAl_2O_5 \tag{41}$$

Вместе с тем скорость роста толщины покрытия становится практически постоянной величиной после резкого ее уменьшения, а затем вновь уменьшается, но со значительно меньшей скоростью, чем в начальный период протекания процессов ПЭО (рисунок 31). Возможно, что с постоянным возрастанием мощности, выделяемой в плазменных микроразрядах (рисунок 37) на временном участке 25 – 40 мин. (рисунок 31, кривая 1) и 30 – 40 мин. (рисунок 31, кривая 2), что вызвано уменьшением пор в покрытии, происходит увеличение размеров парогазовой фазы над ними. Это приводит к уменьшению открытой поверхности рабочего электрода, а, следовательно, к уменьшению скорости осаждения анионов Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>.

При ПЭО сплава ВТ6 в щелочном водном растворе, «содержащем» 40 г/л NaAlO2, происходит более быстрое заполнение пор в покрытии, чем - в щелочном водном растворе, «содержащем» 20 г/л NaAlO2.



Рисунок 37 – Изменение поверхностной плотности плазменных микроразрядов на поверхности рабочего электрода в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO<sub>2</sub> при различных длительностях проведения ПЭО сплава ВТ6: а) 10; б) 30; в) 45 мин; съемка 20 мс

Средняя скорость роста покрытий при длительном проведении ПЭО сплава ВТ6 в щелочных водных растворах становится практически одинаковой (рисунок 31) в электролитах с существенно различным содержание в них анионов тетрагидроксоалюмината (с введением в щелочные водные растворы20 или 40 г/л алюмината натрия).

Окисление металлической основы дна пор, в которых функционировали анодные плазменные микроразряды, протекает по реакциям типа:

$Ti + 2O^{2} \rightarrow TiO_2 + 4e,$	(42)
$Ti + 2O^{-} \rightarrow TiO_{2} + 2e,$	(43)
$Ti + 2O \rightarrow TiO_{2,}$	(44)
$Ti + O_3 \rightarrow TiO_2 + 1/2 O_2,$	(45)
$2\mathrm{Al} + 3\mathrm{O}^{2} \rightarrow \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3 + 6\mathrm{e},$	(46)
$Al + 30^{-} \rightarrow Al_2O_3 + 3e,$	(47)
$2A1 + 3O \rightarrow Al_2O_3,$	(48)
$2\mathrm{Al} + 3/2\mathrm{O}_2 \longrightarrow \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3.$	(49)

Следовательно, с увеличением длительности протекания процессов ПЭО титанового сплава в щелочно-алюминатном электролите сопротивления миграции

и диффузии катионов титана через покрытия, электролизу ионов увеличиваются и возрастают доли их роста по механизму окисления металлического дна пор.

4.4 О вероятных механизмах образования высокотемпературной модификации оксида алюминия (α–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) по всей толщине покрытия после ПЭО сплава BT6

Известно [68 – 70, 80], что образование  $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при ПЭО алюминиевых происходит вследствие фазовых переходов низкотемпературных сплавов модификаций оксида алюминия (у –, η – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), из которых первоначально формируются покрытия, в δ –, θ -, α – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для реализации этих фазовых переходов I рода необходимо достаточная длительность сохранения температур выше температур интенсивных фазовых превращений (> 850 °C) [70, 133]. По этой причине после ПЭО алюминиевого сплава покрытия, контактирующие с охлаждаемым электролитом, содержат в основном  $\gamma - \mu \eta - Al_2O_3$ . Однако доля  $\alpha - \mu$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> согласно [80], проходит через минимум с увеличением толщины покрытия. Последнее вероятно обусловлено ДВУМЯ причинами: 1) уменьшением поверхностной плотности плазменных микроразрядов (паровой фазы, которая совместно с выделяющимся анодным кислородом, отделяет электролит от рабочего электрода) с увеличением длительности проведения процессов ПЭО; 2) внешние слои покрытия защищают от охлаждения электролитом внутренние. Это подтверждается тем, что значительно большая концентрация  $\alpha - Al_2O_3$  содержится во внутренних слоях покрытий, полученных на алюминиевых сплавах [68,80].

Вместе с тем в покрытиях, толщина которых 40 и более мкм, из всех известных модификаций оксида алюминия, находится только стабильная (высокотемпературная) модификация оксида алюминия (рисунок 36 б, в). В покрытиях толщиной 32 и менее мкм присутствует только γ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 36 а).

Одной из причин наличия толькоа – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в покрытиях толщиной не менее 40 мкм, сформированных на сплаве BT6 методом ПЭО в щелочно – алюминатных электролитах, может являться следующая: с ростом толщины покрытия

возрастает мощность, выделяемая в плазменных микроразрядах, вследствие увеличения анодного напряжения при незначительном изменении ИХ поверхностной плотности (рисунок 37). Происходит увеличение закрытой поверхности рабочего электрода паровой фазой, что приводит к нагреву покрытия. При этом необходимо учитывать не только экранирование большей части ее поверхности от холодного (18 – 28°C) электролита, но и низкую теплопроводность титана [134]. Нагрев удельную покрытия, возможно, обеспечивает существование временных интервалов, достаточных ДЛЯ поддержания температуры в местах реализации мощных микроразрядов и в областях покрытия, прилегающих к ним, выше температур интенсивных фазовых превращений.

Другой дополнительной причиной существования только высокотемпературной модификации оксида алюминия (α – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в покрытиях, толщина которых 40 и более мкм, может заключаться в протекании эвтектической реакции при достаточно сильном нагреве покрытия (первая вышеописанная причина несомненно «работает»).

По мнению авторов [86], которые в основу своей гипотезы берут фазовую метастабильную диаграмму системы  $TiO_2-Al_2O_3$ (рисунок 38) [135] и высокие (более 2500 °C [28, 34, 53]) температуры в каналах микроразрядов, конденсация фазы  $Al_2TiO_5$  начинается при температуре 2127 К, а при более низкой температуре могут протекать две реакции:

Аl<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>+ L  $\rightarrow$ 3Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50) (при 2087К) Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> + L  $\rightarrow$ Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>·TiO<sub>2</sub> (51) (при 1952 К), где L – расплав.

Однако протекание реакций (50, 51) не объясняет образование стабильной модификации оксида алюминия (α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в покрытии.



Рисунок 38 – Фазовая диаграмма состояния системы  $TiO_2 - Al_2O_3(Po_2 = 10^5 \Pi a)$ 

Вместе с тем не исключена вероятность при плазменно-термохимическом преобразовании покрытия первоначального выпадения на одних его локальных участках из расплава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а на других TiO<sub>2</sub>. Последнее, несомненно, имеет большую вероятность, так как в композиционном покрытии на одних микроучастках больше концентрация оксида алюминия, а на других – оксида титана. В среднем концентрация этих оксидов на макроучастках покрытия практически одинаковая [88].

Образование эвтектической смеси из Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к переходу

последнего в его стабильную модификацию (α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до полной кристаллизации расплава на локальных участках покрытия; т.е. реализуется при закалке реакция типа:

$$Al_2O_3 + L \rightarrow (Al_2TiO_5 \cdot \alpha - Al_2O_3)_{_{3BTEKTUKa}} + \alpha - Al_2O_3.$$
(52)

На других микроучастках большая вероятность протекании реакции типа:

$$TiO_2 + L \rightarrow (Al_2TiO_5 \cdot R - TiO_2)_{_{\mathcal{B}TEKTUKa}} + R - TiO_2,$$
(53)

Данные количественного рентгенофазового анализа покрытий (рисунки 38, 39), толщиной приблизительно 65 мкм, полученные в Chemnitz University of Technology in Institute of Materials Scienceand Engineering (Германия), также, однозначно, указывают на то, что их основой является двойной оксид TiAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и в них содержится рутил, а из всех известных модификаций оксида алюминия, только корунд ( $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>5</sup>.

4.5 Модельные представления о росте покрытий при различных длительностях протекания процессов ПЭО сплава Д16

Практически постоянная скорость роста толщины покрытия длительное время при ПЭО алюминиевого сплава в щелочных электролитах, «содержащих» техническое жидкое стекло или алюминат натрия (рисунок 28), указывает, что рост покрытия не протекает по механизму миграции и диффузии ионов через оксидные покрытия. Последнее обусловлено тем, что покрытие из оксида

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>К сожалению, нельзя утверждать о количественном фазовом составе покрытий, так как рентгеновские лучи не достигали металлической основы. Данные, приведенные на рисунках 38, 39, относятся только к внешним слоям покрытий.

алюминия имеет очень высокое сопротивление диффузии и миграции ионов вследствие низкой концентрации точечных дефектов в нем.



Рисунок 38 - Дифрактограммы покрытий, толщиной приблизительно 67 мкм, полученных методом ПЭО на сплаве ВТ6 в щелочных (pH ≈ 12,2) водных растворах, «содержащих»: а) - 20; б) - 40 г/л NaAlO2



б)

Рисунок 39 - Данные количественного рентгенофазового анализа, покрытий, полученных после ПЭО сплава ВТ6 в щелочных водных растворах, «содержащих»: а) –40; б) - 20 г/л NaAO2; использован метод расчета Ритвельда [125]

Практически линейная кинетика роста толщины покрытия (рисунок 27) ПЭО алюминиевого вероятно, обусловлена первоначально при сплава, преимущественным протеканием процесса окисления металлического дна пор, в которых пробой парогазовой фазы. Процесс происходил окисления металлической основы протекает по реакциям типа (46 - 49).

Эквивалентная электрическая схема первоначального протекания анодного тока (рисунок 34) для ПЭО алюминиевого сплава упрощается. Ее вид представлен на рисунке 40.



Рисунок 40 – Упрощенная эквивалентная электрическая схема протекания анодной составляющей переменного тока при первоначальном проведении ПЭО сплава Д16 на II и III стадиях (рисунок 3); обозначения сопротивлений, токов и напряжения такие же, как на рисунке 34

Вместе с тем после длительного проведения ПЭО сплава Д16 происходит возрастание скорости роста покрытия (рисунок 27, 28). При этом с увеличением толщины покрытия происходит изменение цвета: серый, светло – бежевый, коричневый и затем темно - серый (рисунок 41) [136].

1) Эти изменения цвета указывают на следующее: первоначально полианионов (на происходит анодирование и электролиз металлической данным[70], поверхности, согласно имеются соединения, содержащие кремний);2) с увеличением длительности процесса ПЭО в покрытие входит оксид меди[70, 137]; 3) одновременно с ростом покрытия по механизму окисления металлического дна пор на временном интервале, когда скорость роста его толщины увеличилась (рисунок 27, 28), интенсивно происходит рост покрытия и по механизму электролиза полианионов в соответствии с реакцией:

mne 
$$\leftarrow$$
 n[SixOy]<sup>-m</sup>  $\rightarrow$  nxSiO<sub>2</sub> + n(1/2 y - x) O<sub>2</sub>, (54)

что и приводит к образованию серо – белого внешнего слоя покрытия (рисунок 41), состоящего из аморфного диоксида кремния, муллита и силлиманита [70].

Упрощенная эквивалентная схема «приобретает» вид, представленный на рисунке 42.



Рисунок 41 - Внешний вид образцов из сплава Д16 с покрытиями, полученными после их ПЭО в щелочном водном растворе, «содержащем» 10 г/л ТЖС, толщина которых приблизительно: а)10, б) 25, в) 50; г) 75 мкм

Длительное время не протекает процесс осаждения анионов тетрагидроксоалюмината ([Al(OH)<sub>4</sub>-]) или полианионов n[Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>]<sup>-m</sup> вследствие большой плотности анодных плазменных микроразрядов, функционирующих на Высокая поверхности рабочего электрода. температура В плазменных микроразрядах, как отмечалось ранее, приводит к образованию паровой фазы, анодным кислородом перекрывает которая совместно с большую часть поверхности рабочего электрода. При функционировании большого множества плазменных микроразрядов на поверхности рабочего электрода интенсивно не протекает процесс электролиза полианионов.



Рисунок 42 - Упрощенная эквивалентная схема протекания анодной составляющей переменного тока при относительно длительном протекании ПЭО сплава Д16 на II и III стадиях (рисунок 3); обозначения реостатов, токов и напряжения такое же, как на рисунке 34

Поверхностная плотность этих микроразрядов при ПЭО алюминиевого сплава значительно больше, чем их плотность при ПЭО титанового сплава (рисунки 37, 43). Только с уменьшением поверхностной плотности микроразрядов с увеличением длительности проведения процессов ПЭО алюминиевого сплава начинает интенсивно протекать осаждение полианионов.

Именно, с уменьшением поверхностной плотности плазменных микроразрядов, что реализуется с увеличением длительности проведения процесса ПЭО, на покрытии становится возможным интенсивное осаждение полианионов  $n[Si_XO_Y]^{-m}$  (рисунок 27, 28, 44, 45).



Рисунок 43 – Изменение поверхностной плотности анодных плазменных микроразрядов на поверхности рабочего электрода при ПЭО сплава Д16 в щелочном водном растворе, «содержащем» 40 г/л NaAlO<sub>2</sub>, при различных длительностях проведения процесса: а) 10; б) 50 в) 70 мин;

съемка 20 мс



Рисунок 44 - Распределение кремния в покрытии, толщина которого приблизительно 75 мкм, полученного после ПЭО сплава Д16 в щелочном водном растворе, «содержащем» 10 г/л ТЖС

Их осаждение происходит на участках поверхности покрытия, удаленных от анодныхмикроразрядов, а не на ее местах, в которых они реализовались и прилегающих к ним (рисунок 46).



Рисунок 45 - Карта распределения кремния в покрытии, толщина которого приблизительно 75 мкм, полученного после ПЭО сплава Д16 в щелочном водном растворе, «содержащем» 10 г/л ТЖС



Рисунок 46 - Данные EDS анализа различных участков поверхности покрытия толщиной приблизительно 40 мкм, сформированного на сплаве Д16 после его

ПЭО в щелочно-силикатном электролите, крестиками указаны проанализированные участки поверхности покрытия: красный – вблизи устья канала микроразряда; синий – удаленный от устьев каналов микроразрядов

86

Глава 5 Модельные представления получения декоративных, в том числе черных, покрытий на сплавах ВТ6 и Д16

5.1 Влияние гидроксида кобальта, введенного в электролит, на изменение цвета покрытий, полученных методом ПЭО на сплавах ВТ6 и Д16

Зависимость начала осаждения гидроксидов, ионов и полианионов от их размеров подтверждается и при получении декоративных покрытий на поверхности сплавов ВТ6 и Д16.

Осаждение гидроксида кобальта (радиус 0,196 нм) происходит по механизму электрофореза при проведении ПЭО сплава ВТ6с введением этого соединения (1,0 г/л) в первый базовый электролит (40 г/л NaAlO<sub>2</sub>).

При толщине покрытия приблизительно 15 мкм оно приобретает темносерый, а с увеличением толщины – черный цвет (рисунок 47 а). После ПЭО этого сплава при аналогичных условиях, но без введения в первый базовый электролит Co(OH)<sub>3</sub>, покрытие, начиная с толщины 15 мкм, имеет светло-коричневый цвет (рисунок 47 б).



Рисунок 47 - Внешний вид образцов из сплава ВТ6 с декоративными черным (а) и светло-коричневым (б)покрытиями толщиной 25 мкм

Возможно, черный цвет покрытию придает сложный оксид 2 CoO · TiO<sub>2</sub> (Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) со значительно меньшей температурой плавления (1575<sup>°</sup> C) [138], чем у Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2043; 2044; 2072 <sup>°</sup>C) [139 – 142], TiO<sub>2</sub> (1870<sup>°</sup>C) [143] и TiAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1854<sup>°</sup>C) [135]. Относительно небольшая температура плавления оксида 2CoO · TiO<sub>2</sub> может являться причиной получения черных покрытий с низкой шероховатостью (R<sub>a</sub>< 1,5 мкм).

Образование оксида кобальта в покрытии, возможно, происходит по термохимической реакции типа:

$$Co(OH)_3 \rightarrow CoO + 3/2 H_2 + O_2 \tag{55}$$

с последующим его взаимодействием с оксидом TiO<sub>2</sub>по реакции:

$$2\text{CoO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Co}_2 \text{TiO}_4 \tag{56}$$

После ПЭО сплава Д16 с добавлением в этот электролит 1,0 г/л гидроксида кобальта (III) во второй базовый электролит цвет покрытий также, как и после ПЭО сплава ВТ6, значительно изменяется (рисунок 48) [141].



Рисунок 48 - Внешний вид образцов из алюминиевого сплава Д16 с покрытиями, полученными в базовом электролите с добавлением в него 1 г/л Co(OH)<sub>3</sub>; толщины которых приблизительно: а) 10; б) 25; в) 50; г) 65 мкм

Возможно, светло-синий цвет придает соединение CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а синий – CoSiO<sub>3</sub>. Эти соединения являются, вероятно, аморфными, т.к. не обнаружены рентгенофазовым анализом (рисунок 49а, б).



Рисунок 49 – Дифрактограммы покрытий на сплаве Д16, полученных методом ПЭО в щелочных (pH  $\approx$  12,2) водных растворах, «содержащих» 10 г/л ТЖС, без (а) и с добавлением в него: б) 1,0 г/л Со(OH)<sub>3</sub>; в)1,0 г/л Со(OH)<sub>3</sub> + 1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Осаждение  $Co(OH)_3$  на рабочий электрод при проведении ПЭО сплава Д16начинается при длительности, лежащей в интервале 10 – 25 мин, если судить по изменению цвета покрытия (рисунок48). Боле ранее интенсивное осаждение гидроксида кобальта, чем полианионов обусловлено значительно меньшим его размером, чем –  $n[Si_XO_y]^{m}$ , а образование аморфных фаз обусловлено высокой температурой плазменных микроразрядов и быстрым их охлаждением.

Образование CoO, вероятно, происходит по реакции (55) с последующим его взаимодействием с оксидами алюминия и кремния (термохимическая обработка):

$$\operatorname{CoO} + \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3 \to \operatorname{CoAl}_2\operatorname{O}_4,$$
 (57)

$$\operatorname{CoO} + \operatorname{SiO}_2 \rightarrow \operatorname{CoSiO}_3.$$
 (58)

Наличие этих соединений изменяет морфологию поверхности покрытий. Она имеет более оплавленный вид (рисунок 50 б, в), чем морфология поверхности покрытия, полученного при прочих одинаковых условиях, но в электролите без добавления в него гидроксида кобальта (рисунок 50 а). Сплавление и спекание SiO<sub>2</sub> с CoO и CoOcAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит при температурах 900 и 1000 <sup>0</sup> C соответственно [144, 145].

На нахождение соединений, содержащих Со, в покрытии указывает и карта распределения этого элемента по его толщине (рисунок 51).

Наличие соединений, содержащих кобальт, значительно изменяет морфологию поверхности покрытий; не так четко выявляются «блинчики» (рисунок 50), а шероховатость поверхности покрытия толщиной 65мкм уменьшается с $R_a \approx 5.6$  мкм до $R_a \approx 3.2$  мкм.







в)

Рисунок 50 - Морфологии поверхности покрытий толщиной приблизительно 65 мкм, сформированных после ПЭО алюминиевого сплава в водных растворах, содержащих 2 г/л NaOH, 10 г/л ТЖС (а) без добавки и с добавкой в электролит 1 г/л Со(OH)<sub>3</sub> (б; в)



Рисунок 51 - Распределение кобальта по толщине покрытия толщиной приблизительно 65 мкм

5.2 Способ получения черного покрытия методом ПЭО на сплаве Д16

При попытке получить черные покрытия на алюминиевом сплаве во 2<sup>ой</sup> базовый электролит вводили оксид ванадия (1,0 г/л). Практически с самого начала ПЭО сплава происходило вхождение оксида ванадия в покрытия на что указывали темно-серые, а с увеличением толщины до и более45 мкм черные пятна на покрытиях. Вероятно, вхождение оксида ванадия в покрытие происходит вследствие протекания реакций:

$$V_2O_5 + 2OH^- \rightarrow 2VO_3^- + H_2O, \tag{59}$$

$$2e \leftarrow 2VO_3 \rightarrow V_2O_3 + 3/2O_2. \tag{60}$$

Получение черных пятен на покрытии, толщина которого не менее 45 мкм, можно объяснить образованием черного силиката ванадия [146]:

$$\mathbf{V}_2\mathbf{O}_3 + 3\mathbf{SiO}_2 \longrightarrow \mathbf{V}_2\mathbf{Si}_3\mathbf{O}_9. \tag{61}$$

Вместе с тем при введении во второй базовый электролит оксида ванадия и гидроксида кобальта, когда толщина покрытия приблизительно 60 и более мкм его цвет становится черным (цвет определен визуально) на всей поверхности образца (рисунок 52) [147]. Рентгенофазовый анализ также не указывает на наличие силиката ванадия в покрытии (рисунок 49 в), как и на наличие алюмината кобальта и его силиката (рисунок 49 б). Однако на карте распределения ванадия по толщине покрытия видно, что достаточно равномерно в нем распределены соединения, содержащие этот элемент.

Вследствие небольшого размера VO<sub>3</sub><sup>-</sup> [148] практически с самого начала ПЭО сплава происходило вхождение оксидов ванадия в покрытия, на что указывают более темные их цвета по сравнению с их цветом после вхождения в покрытия только оксида кобальта (рисунок 52).



Рисунок 52 - Внешний вид образцов из алюминиевого сплава Д16 с покрытиями, полученными в базовом электролите с добавлением в него 1,0 г/л Co(OH)<sub>3</sub>и 1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; толщины которых приблизительно: а) 10; б) 25; в) 50; г) 65 мкм



Рисунок53 – Карта распределения ванадия по толщине покрытия (приблизительно 65 мкм), полученного методом ПЭО в щелочно-силикатном электролите с добавлением в него 1,0 г/л Co(OH)<sub>3</sub>и 1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



Рисунок 54 - Упрощенная эквивалентная электрическая схема протекания анодного тока при получении декоративных покрытий с различным цветом на алюминиевом сплаве методом ПЭО; обозначения ряда реостатов, токов и напряжения такие же, как на рисунке 34, с добавлением реостатов и параллельно протекающих токов осаждения различных ионов, имеющих разные размеры, по механизму электролиза Глава 6. Свойства покрытий, полученных на сплавах ВТ6 и Д16

6.1 Коэффициент светлости покрытий и цветовых оттенков черных покрытий

Коэффициент L (коэффициент светлости) в значительной степени зависит от состава электролитов, в которых проводили ПЭО сплавов. Черные покрытия (цвет покрытий определен только визуально) на сплавах ВТ6 и Д16 имеют наименьшую светлость, а наибольшую светлость имеет покрытие на основе аморфного диоксида кремния (рисунок 55).

Следует отметить, что с уменьшением концентрации гидроксида кобальта в электролите от 1,0 до 0,75 г/л коэффициент светлости покрытий, полученных на сплаве Д16, значительно уменьшается (рисунок 55), что указывает на то, что покрытие имеет более «черный» цвет.



Рисунок 55 – Среднее значение коэффициентов светлости (L) покрытий, полученных методом ПЭО на сплаве Д16: 1) – серо-белого; 2) – светло – коричневого; 3) – «черного» на сплаве ВТ6; 4, 5) «черные» покрытия на сплаве Д16, полученные во втором базовом электролите с введенными 1 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+1,0 или0,75 г/л Со(OH)<sub>3</sub> соответственно Однако нельзя утверждать, что «черные» покрытия с увеличением темноты имеют более декоративный вид, так как цвет в значительной степени зависит и от оттенков. Различные оттенки приобретают покрытия после ПЭО алюминиевого сплава во втором базовом электролите, содержащем1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и различные концентрации Co(OH)<sub>3</sub>.

В таблице 7. приведены спектрометрические данные, полученных на сплаве ВТ6 в первом базовом электролите (40г/л NaAlO<sub>2</sub>), содержащем 1,0 г/лСо(OH)<sub>3</sub> (первый электролит), и на сплаве Д16 во втором базовом электролите, содержащем 1,0 г/лСо(OH)<sub>3</sub>и 1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (второй электролит), и0,75 г/лСо(OH)<sub>3</sub>и 1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (третий электролит).

Таблица 7- Спектрометрические данные покрытий (у.е.), полученных в электролитах: 1; 2; 3

No	Спектрометрические показатели, у.е.		
электролита	CIE L*a*b*		
	L*	a*	b*
1	29,12	0,03	0,84
2	24,61	-0,11	-36,06
3	23,02	-0,15	-0,40

Из полученных данных (таблица 7, рисунок 56) видно, что покрытие, полученное на сплаве Д16 после его ПЭО в третьем электролите, имея более темный цвет, стремящийся к черному, чем цвет покрытия, полученного при использовании, имеет серый тон в отличие от покрытия, полученного во втором электролите –основной оттенок которого - синий.

Синий оттенок «черных» покрытий является более предпочтительным для заказчиков, в частности, для сотрудников фирмы LG (Южная Корея). Заключен договор № 01-MS/2017 "Получение покрытий, получаемых методом плазменноэлектролитической обработки на поверхности образцов из алюминиевых сплавов и оценка их защитных свойств (износостойкости и коррозионной стойкости)" 5.12.2017 с LG Electronics Inc. (Республика Корея).



Рисунок 56 - Точки на диаграмме цветности, соответствующие светлости (а) и оттенкам «черных» (б) покрытий, полученных методом ПЭО: 1) в первом базовом электролите (40 г/л NaAlO<sub>2</sub>) с введенным в него 1г/л Co(OH)<sub>3</sub>; 2; 3) во втором базовом электролите, «содержащем»1г/л Co(OH)<sub>3</sub> и 1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и «содержащем» 0,75 г/л Co(OH)<sub>3</sub> и 1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>соответственно

«Черное» покрытие, полученное на сплаве ВТ6, имеет определяемый при помощи прибора серый оттенок. Для большинства изделий из титанового сплава не требуется получать на их поверхности декоративные покрытия, но в ряде случаев следует увеличить их износостойкость.

В связи с этим исследование на износостойкость было проведено для декоративных покрытий, полученных ПЭО сплава Д16 во втором базовом электролите без и с введением в него1,0 г/л Co(OH)<sub>3</sub>и 1,0 г/л Co(OH)<sub>3</sub> + 1,0

г/лV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и покрытия, полученного на сплаве Вт6 после его ПЭО в первом базовом электролите (40 г/л NaAlO<sub>2</sub>).

6.2 Износостойкость покрытий, полученных на сплавах ВТ6 и Д16

Покрытия толщиной приблизительно 65 мкм существенно увеличивают износостойкость образцов из сплавов Д16 (рисунки 57 – 60) и ВТ6 (рисунки 61, 62) [149, 150].



Рисунок 57 – Трехмерное изображение (а) и профиль дорожки износа (б)сплава Д16 после испытаний при нагрузке 5Н





Рисунок 58 – Трехмерное изображение (а) и профиль дорожки износа (б) покрытия, полученного на сплаве Д16 во 2<sup>ом</sup> базовом электролите, после испытаний при нагрузке 5Н



Рисунок 59 – Трехмерное изображение (а) и профиль дорожки износа (б) покрытия, полученного на сплаве Д16 во втором базовом электролите с введением в него 1,0г/л Со(ОН)<sub>3</sub>, после испытаний при нагрузке 5H





Рисунок 60 – Трехмерное изображение (а) и профиль дорожки износа (б) покрытия, полученного на сплаве Д16 во втором базовом электролите с







Рисунок 61 – Трехмерное изображение (а) и профиль дорожки износа(б) сплаваВТ6 после испытаний при нагрузке 10 Н







Рисунок 63 – Трехмерное изображение (а) и профиль дорожки износа (б) покрытия, полученного на сплаве ВТ6 в первом базовом электролите (40 г/л

В таблицах 8, 9 приведены данные по приведенным износам, полученных по схеме «шарик – диск» для сплавов Д16 без и с покрытиями при нагрузке 5 Н и ВТ6 без и с покрытием при нагрузке 10 Н.

Таблица 8 – Приведенные износы сплава Д16(ү) и покрытий (ү<sub>п</sub>) толщиной приблизительно 65мкм, полученных на его поверхности методом ПЭО в различных электролитах; нагрузка 5 Н

Сплав Д16 и покрытия,	Средний приведенный	γ/γπ
полученные в водных	износ, мм <sup>3</sup> /м·Н	
растворах, содержащих г/л		
Сплав Д16	$6,3 \cdot 10^{-4} (\pm 1,5 \cdot 10^{-4})$	_
Покрытие, полученное -2	$0.45 \cdot 10^{-4} (+ 0.15 \cdot 10^{-4})$	14.0
NaOH, 10 ТЖС	0,43 10 (± 0,13 10 )	17,0
Покрытие, полученное - 2	$0.29 \cdot 10^{-4} (+ 0.10 \cdot 10^{-4})$	22.7
NaOH, 10 ТЖС, 1 Со(OH) <sub>3</sub>	0,29 10 (± 0,10 10 )	22,7
Покрытие, полученное - 2		
NaOH, 10 TЖC, 1,0 Co(OH) <sub>3</sub> ,	$0,41 \cdot 10^{-4} \ (\pm \ 0,15 \cdot 10^{-4})$	15,3
$1 V_2O_5$		

Таблица 9– Приведенные износы сплава ВТ6 (у) и покрытий (у<sub>п</sub>) толщиной приблизительно 65 мкм, полученных на его поверхности методом ПЭО; нагрузка 10 Н

Сплав ВТ6 и покрытия,	Средний приведенный	γ/γπ
полученные в водных	износ, мм <sup>3</sup> /м·Н	
растворах, содержащих		
г/л		
Сплав ВТ6	$5,3 \cdot 10^{-4} (\pm 1,50 \cdot 10^{-4})$	_
Покрытие, полученное	$8,4 \cdot 10^{-5} (\pm 1,42 \cdot 10^{-5})$	6,3

Значительно различающиеся значения приведенного износа у покрытий, полученных на сплаве Д16 базовом электролите без и с добавкой в электролит 1,0г/л Co(OH)<sub>3</sub>, вероятно, обусловлено их разным фазовым составом (рисунок 49), особенно, различным содержанием высокотемпературной модификации оксида алюминия (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и их пористостью, которая значительно зависит и от образования легкоплавких соединений.

## 6.3 Антикоррозионная способность декоративных покрытий, полученных методом ПЭО на сплаве Д16

При толщине покрытий приблизительно 65 мкм износостойкие декоративные покрытия на сплаве Д16 имеют высокую антикоррозионную способность.

После выдержки в камере соляного тумана в течение 336 ч на их поверхности отсутствовали очаги коррозионного поражения, а цвет покрытий не изменился.

Высокую антикоррозионную способность имеют и покрытия толщиной 50 мкм. Однако после указанной выдержки в камере соляного тумана на их поверхности появились единичные очаги коррозионного поражения светло-серого цвета, диаметр которых был меньше 0,8 мм. На покрытии, полученном во втором базовом электролите, диаметр единственного очага локального коррозионного поражения - менее 0,3 мм. На покрытиях, полученных во втором базовом электролите с введенном в него 1,0 г/л Co(OH)<sub>3</sub> и 1,0 г/л Co(OH)<sub>3</sub> + 1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, диаметры трех и четырех очагов локального коррозионного поражения соответственно были менее 0,3 мм.

Покрытия толщиной приблизительно 10; 25 мкм, полученные методом ПЭО во всех электролитах, состав которых разработан в данной работе, не удовлетворяют требованием ISO 9227; не обладают высокой антикоррозионной способностью. На их поверхности некоторые очаги коррозии достигали 1,2 мм, а их количество превышало 2,6 коррозионных поражений на 1 дм<sup>2</sup>.

Использование относительно тонких (толщина не более 25 мкм) покрытий в нейтральных средах, содержащих ионы хлора возможно только после их наполнения. Наполнение пористых покрытий, полученных методом ПЭО на сплавах, для увеличения их антикоррозионной широко используется [70, 74].

Приложение. Примеры получения методом декоративных черных покрытий на изделиях из сплавов Д16, ВТ6 и биметаллического материала – аустенитная 09Х19Г10Н6АМ2Д2 сталь и алюминиевый сплав Д16

На рисунках 64 - 66 приведены изделия из сплавов Д16 и ВТ6, а также образец из биметаллического материала, одним из слов которого является сплав Д16 с декоративными черными покрытиями, полученных методом ПЭО.

Следует отметить, что после выдержки в камере соляного тумана в течение 336 ч. корпусов оружия из сплава Д16 с «черными» покрытиями их цвет не изменился, и на их поверхности не были установлены очаги коррозионного поражения. Это подчеркивает, что «черные» покрытия толщиной 65 мкм, полученные методом ПЭО, имеют высокую антикоррозионную способность, а косвенно указывает и на их высокую светостойкость.



Рисунок 64 - Вакуумный столик для лазерного сканирующего анализатора частиц

из сплава ВТ6 с черным покрытием, полученным методом ПЭО в первом базовом электролите (40 г/л NaAlO<sub>2</sub>)





Рисунок 65 - Корпуса оружий из сплава Д16 с черным покрытием, полученным во втором базовом электролите с добавкой в него 1.0 г/л Co(OH)<sub>3</sub> и1.0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



Рисунок 66 -Детали оружий из сплава Д16 с черным покрытием, полученным в базовом электролите с добавкой в него 0,75 г/л Co(OH)<sub>3</sub> и 1,0 г/л  $V_2O_5$ 



Рисунок 67 – Образец из биметалла из сплавов аустенитной стали
 09Х19Г10Н6АМ2Д2 и Д16 с черным покрытием, полученным во втором базовом электролите с добавкой в него 1,0 г/л Со(ОН)<sub>3</sub> и 1,0 г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; виды: а) сверху;
 б) одной боковой стороны
## выводы

1. Разработаны эквивалентные электрические схемы протекания анодной составляющей переменного тока при различных длительностях проведения плазменно – электролитической обработки титанового и алюминиевого сплавов в разных щелочных электролитах, в том числе и при получении декоративных с различным цветом покрытий.

2. Предложены причины значительного различия в кинетике роста покрытий на титановом ВТ6 и алюминиевом Д16 сплавах при одинаковых условиях их плазменно – электролитической обработки (ПЭО) в щелочно – алюминатном электролите. В отличие от ПЭО титанового сплава в щелочных водных растворах, содержащих алюминат натрия, при ПЭО алюминиевого сплава первоначальный рост покрытия протекает в основном по механизму окисления металлического дна пор, а не по механизмам миграции и диффузии ионов через оксидное покрытие анионов тетрагидроксоалюмината И осаждения С последующей плазменно - термохимической обработкой осажденного вещества и соединений покрытия.

3. Показано, что значительное изменение цветовой гаммы покрытий, формирующихся на сплаве Д16 методом ПЭО, зависит не только от основного легирующего элемента металлической основы, природы соединений, вводимых в состав щелочно - силикатного водного раствора, но и от их геометрических размеров и длительности проведения экспериментов. С увеличением длительности проведения процессов ПЭО уменьшается плотность поверхностных микроразрядов и возрастает интенсивность протекания процессов вхождения в покрытия анионов и полианионов из электролита с последующей их плазменно – термохимической обработкой.

4. Разработаны технологические режимы получения методом ПЭО декоративных, в том числе черных с различными оттенками, покрытий на сплавах ВТ6 и Д16. При этом покрытия, полученные на сплавах Д16 и ВТ6, значительно

увеличивают их износостойкость и коррозионную стойкость сплава Д16 в нейтральной среде, содержащей ионы хлора.

5. Высказано предположение, что цвет покрытий, полученных после ПЭО сплавов ВТ6 и Д16 в щелочных электролитах с введенными в них алюминатом натрия или технического жидкого стекла и небольшими концентрациями (не более 1 г/л) гидроксида кобальта или оксида ванадия и гидроксида кобальта в значительной степени зависят от аморфных оксидов: Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (черный), CoSiO<sub>3</sub> (светло–синий), CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (синий), V<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (черный).

6. Проведена апробация разработанных технологических режимов при получении декоративных черных с различными оттенками защитных покрытий на ряде изделий из сплавов Д16, ВТ6 и на биметаллических образцах из сплавов стали 09Х19Г10Н6АМ2Д2 и Д16.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Квасов Ф.И. Титан. Производство, применение, люди / Ф. И. Квасов, И. Н. Каганович, Л.В. Кожевникова. – М.: ВИЛС, 1992. – 357 с.

2. The Science, Technology and Application of Titanium / Ed. by R.I. Jaffee, N. F. Promisel. – Oxford: Pergamon Press, 1970. – 1201 p.

З.Белов С.П. Металловедение титана и его сплавов / С. П. Белов, М. Я. Брун,
С. Г. Глазунов и др. Подред. С. Г. Глазунова и Б. А. Колачева – М.: Металлургия,
1992. – 352 с.

4. Чечулин Б.Б. Титановые сплавы в машиностроении / Б. Б. Чечулин, С. С. Ушков, И. Н. Разуваева, В. Н. Гольдфайн – Л.: Машиностроение, 1977. – 248 с.

5. Колачев Б.А. Механические свойства титана и его сплавов / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, А.А. Буханова – М.: Металлургия, 1974. – 544 с.

6. Бабичев А.П. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев,
Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. Подред. И. С. Григорьева,
Е.З. Мейлихова – М.: Энергозатрат, 1991. – 1232 с.

7. Томашев Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. Уч. пособие для вузов / Н.Д. Томашев, Г. П. Чернова– М.: Металлургия, 1976. – 472 с.

8. Алиева, С.Г. Промышленные алюминиевые сплавы/ Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др // М: Металлургия, 1984. –528 с.

 Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справочник / Под ред. Дж. Е. Хэтча; Пер. с англ. Э. З. Непомнящей; Под ред. И. Н. Фридляндера. — М.: Металлургия, 1989. — 423с.

10. Металловедение алюминия и его сплавов: справочник / А. И. Беляев [и др.]; под ред. И.Н. Фридляндера.— 2-е изд. перераб.и доп. — М.: Металлургия, 1983 .— 279с.

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

растворах силикатов // Физика и химия обработки материалов, 1996. – № 5. –С. 39 – 44.

12. Yerokhin A.L., Voevodin A.A., Lyubimov V.V., Zabinski J., Donley M. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys // Surface and Coatings Technology, 1998. – V. 110 – Is. 3. – P. 140-146.

 Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // Surface and Coatings Technology, 1999. – V. 122. – P. 73 – 93.

14. Ерохин А.Л. Физико-химические процессы при плазменно-электролитической обработке сплавов алюминия в силикатных электролитах / Автореф. дис. канд.тех.наук – Тула, 1995. – 19 с.

15. Yerokhin A.L., Lyubimov V.V., Ashitkov R.V. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys // Ceramics International, 1998. – Vol. 24. – No 1. – P. 1-6.

16. Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium // Surface and Coatings Technology, 2011. – Vol. 206. –  $N_{2}$  6. – P. 1051-1061.

17. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Борисов А.М. и др. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентильных металлов // Известия АН. Серия физическая, 2000. – Т. 64. – № 4. – С. 763-766.

18. Santosh P.S., Etsushi T., Yoshitaka A., Hiroki H. Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte – Understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation // Corrosion Science, – 2012. – Vol. 55. – P. 90-96.

19. Тонконог Н.Л. Плазменное электролитическое оксидирование алюминия в щелочных растворах / Автореф. дис. ... канд.тех.наук. – Днепропетровск, 2005. – 18 с.

20. Магурова Ю.В., Тимошенко А.В. Влияние катодной составляющей на процесс микроплазменного оксидирования сплавов алюминия переменным током // Защита металлов, 1995. – Т. 31. – № 4. – С. 414 – 418.

21. Тимошенко А.В., Магурова Ю.В. Микроплазменное оксидирование сплавов системы Al – Cu // Защита металлов, 1995. – Т. 31. – № 5. – С. 523 – 531.

22. Баковец В.В., Поляков О. В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / Новосибирск: Наука, 1991 -167 с.

23. Curran J.A., Clyne T.W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium // Surf. Coat. Technol, – 2005. – V. 199. – P. 168 – 176.

24. Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E. Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings // Corros. Sci., – 2008. – V. 50. – P. 1744 – 1752.

25. Srinivasan P.B., Liang J., Blawert C., Stormer M., Dietzel W. Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy // Appl. Surf. Sci. – 2009. – V. 255. – P. 4212 – 4218.

26. Tsunekawa S., Aoki Y., Habazaki H. Two-step plasma electrolytic oxidation of Ti - 15V - 3Al - 3Cr - 3Sn for wear-resistant and adhesive coating // Surf. Coat. Technol, - 2001. - V. 205. - P. 75 - 84.

27. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г. Плазменное электролитическое оксидирование металлов и сплавов в тартрат содержащих растворах. – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 144с.

28. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T. W. Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation // Suface& Coatings Tecnology. - 2009. – V. 203. – P. 3410 – 3419.

29. Hussein R.O., Nie D.O.X., Northwood A. Spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti–6Al–4V alloy by plasma electrolytic oxidation // Mater. Chem. Phys. – 2012. – V. 134. – Is. 1. – P. 484 – 492.

30. Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Time dependent statistics of plasma discharge parameters during bulk AC plasma electrolytic oxidation of aluminium // Appl. Surf. Sci. – 2013. – V. 268. – P. 397 – 409.

31. Martin J., Melhem A., Shchedrina I., Duchanoy T., Nomine A., Henrion G., Czerwiec T., Belmonte T. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium // Surf. Coat. Technol. – 2013. – V. 221. – P. 70–76.

32. Nomine A., Troughton S.C., Nomine A.V., Henrion G., Clyne T.W., High-speed video evidence for localized discharge cascades during plasma electrolytic oxidation // Surf. Coat. Technol. – 2015. – V. 269. – P. 125–130.

33. Troughton S.C., Nomine A., Nomine A.V., Henrion G., Clyne T.W. Synchronized electrical monitoring and high-speed video of bubble growth associated with individual discharges during plasma electrolytic oxidation // Appl. Surf. Sci. -2015. - V. 359. - P. 405 - 411.

34. Yerokhin A.L., Snisko A.L., Gurevina N.L. Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – 36. – p. 2110-2120.

35. Gawel L., Nieuzyla L., Nawrat G., Darowicki K., Slepski P. Impedance of corrosion degradation of plasma electrolytic oxidation coatings (PEO) on magnesium alloy // Journal of Alloys and Compounds. -2017. - V.722. - P.406 - 413.

36. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M., The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte // Surf. Coat. Technol. -2015. - P. 138-144.

37. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // Surf. Coat. Technology, – 2009. –

V. 203. – Is. 16. – P. 2207 – 2220.

38. Matykina, Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E. Optimization of the plasma electrolytic oxidation process efficiency on aluminium // Surf. Interface Anal, -2010. - V.42. - P.221 - 226.

39. Jaspard-Mecuson F., Czerwiec T., Henrion G., Belmonte T., Dujardin L., Viola A., Beauvir J. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the plasma

electrolytic oxidation (PEO) process // Surf. Coat. Technol. – 2007. – V. 201. – P. 8677–8682.

40. Matykina E., Arrabal R., Scurr D.J., Baron A., PSkeldon., Thompson G.E. Investigation of the mechanism of plasma electrolytic oxidation of aluminum using O-18 tracer // Corros. Sci., -2010. - V.52. - P.1070 - 1076.

41. Kamal Jayaraja R., Malarvizhib S., Balasubramanian V. Optimizing the micro-arc oxidation (MAO) parameters to attain coatings with minimum porosity and maximum hardness on the friction stir welded AA6061 aluminium alloy welds // Defence Technology, -2017. - V. 13. - P. 111 - 117.

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

43. Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Дунькин О.Н., Невская О.С. Характер разряда в системе металл-оксид-электролит при микродуговом оксидировании на переменном токе // Известия АН. Серия Физическая, 2000 – Т. 64. – № 4. – С. 759-762.

44. Слонова А.И., Терлеева О.П., Марков Г.А. О роли состава силикатного электролита в анодно-катодных микродуговых процессах // Защита металлов, – 1997. – Т. 33. – № 2. – С. 208 – 212.

45. Патент RU 2171865 C1, МПК: C25 D11/02. Способ электролитического микродугового нанесения покрытия на детали из вентильных металлов / Павлов А.Ю., Опанасенко С.Д., Резниченко А.В., Васильев А.А., Соколова О.В. №2000102545/02; заяв. 02.01.2000 (опубл. 10.08.2001. Бюл. №22.)

46. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Зайяр Линн. Условия реализации плазменных мироразрядов 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).

47. Ракоч А.Г., Баутин В.А., Бардин И.В., Ковалев В. Л. Механизм и кинетические особенности микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ5 пч. в электролитах, содержащих NH4F // Коррозия: Материалы, Защита, – 2007. – № 9. – С. 7 – 13.

48. Зайяр Линн Физико – химические модели реализации катодных микроразрядов при проведении процессов микродугового оксидирования: Автореф. к.х.н. М.: НИТУ «МИСиС», 2015 – 23 с.

49. Малышев В.Н., Марков Г.А., Федоров В.А., Петросянц А.А., Терлеева О.П. Особенности строения и свойства покрытий, наносимых методом микродугового оксидирования // Химическое и нефтяное машиностроение, – 1984. – № 1. – С. 26-27.

50. Марков, Г.А. Татарчук В.В., Миронова М.К. Микродуговое оксидирование алюминия в концентрированной серной кислоте // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. Наук, – 1983. – № 7. – Вып. 2. – С. 34-37.

51. Марков Г.А., Миронова М.К., Потапова О.Г., Татарчук В.В. Структура анодных пленок при микродуговом оксидировании алюминия // Изв. СО АН СССР. Неорганические материалы, – 1983. – Т. 19. – № 7. – С. 1110-113.

52. Марков, Г.А. Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий / в кН. : Научные труды МИНХиГП им. Губкина; вып. 185: Повышение износостойкости деталей газонефтяного оборудования за счет реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий. – М., 1985. С. 54-64.

53. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997. – 186 с

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

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

56. 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. – 2: Т. 42. – с. 173-184.

57. Ракоч А.Г., Магурова Ю.В., Бардин И.В., Эльхаг Г.М., Жаринов П.М., Ковалев В.Л. Экзотермическое окисление дна каналов микроразрядов при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – 12. – с. 36 – 40.

58. 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.

59. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г., Сеферян А.Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 2. Влияние формы тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов в щелочных (pH ≤ 12,5) электролитах // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, – 2011. – №3. – с. 59-62.

60. Neil W., Wick R. Effect of various polyvalent metal anion addition to an alkaline magnesium anodizing bath // Electrochem. Soc., - 1957. - V. 104. - № 6. - P. 356-359.
61. Neill W. The preparation of cadmium niobate by an anodic spark reaction // J. Electrochem. Soc. 1958. V. 105. № 9. P. 544-547.

62.Gruss L.L., Neill W. Anodic Spark Reaction Products in Aluminate, Tungstate and Silicate Solutions // Electrochem. Technol. – 1963. – V. 1. – № 9-1. – P. 283-287.

63. Neill W., Gruss L.L. Anodic film growth by anion deposition in aluminate, oungstate and phosphate solutions // J. Electrochem. Soc,  $-1963. - V. 110. - N \otimes 8. - P.$  853-855.

64. Neill W., Gruss L.L., Husted D.G. The anodic synthesis of CdS films // J. Electrochem. Soc. – 1965. – V. 112. –  $N_{2}$  7. – P. 713-715.

65. Pat. 2778789 US. Cr – 22 process / Mc Neil W.; 1957.

66. Pat. 2753952 US. HAE process / Mc Neil W.; 1957.

67. Pat. 3293158 US (Cl. 204-56). Anodic spark reaction process and articles / Mc Neil W., Cruss L.L.; 1966.

68. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / М.: Старая Басманная, – 2012. – 495 с.

69. Ракоч А.Г., Гладкова А.А, Дуб А.В. Плазменно – электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов. - М.: ИЗД. Дом МИСиС, – 2017. – 160 с.

70. Суминов И. В., Белкин П. Н., Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Крит Б. Л, Борисов А. М. Плазменно – электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М. – Техносфера. – 2011. – Т2. – 512 с.

71. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию / М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.

72. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г., Сеферян А.Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 2. Влияние формы тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов в щелочных (pH ≤ 12,5) электролитах // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – М., 2011. – №3. – с. 59-62.

73. Sundararajan G., Rama Krishna L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings technology // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 167. – P. 269 – 277.

74. Черненко В.И., Снежко Л.А., Панакова И.И. Получение покрытий анодноискровым электролизом / Л.: Химия, 1991 – 128 с. 75. Ковалев В. Л., Ракоч А.Г., Гладкова А.А. Влияние формы тока на формирование износостойких микродуговых покрытий на поверхности сплава Д16 в щелочном (pH = 12 – 12.5) электролите // Сбор. Науч. Трудов по материалам международной научно – технической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития». Т.16. – Одесса: Черноморье.2010. С. 66 – 67.

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

77. Снежко Л.А., Руднев В.С. Анодно-искровое оксидирование магния. М.: Техника, 2014. - 160 с.

78. Гюнтершульце А., Бетц Г. Электролитические конденсаторы. – М.: Оборонгиз.
– 1938. – 200 с.

79. Han Jun-xiang, Cheng Yu – lin, Tu Wen-bin, Zhan Ting-Yan, Cheng Ying-liang The black and white coatings on Ti-6Al-4V alloy or pure titanium by plasma electrolytic oxidation in concentrated silicate electrolyte // Applied Surface Science. – 2016. - V. 428. – P. 684 – 697.

80. Слонова А.И., Терлеева О.П. Морфология, структура и фазовый состав микроплазменных покрытий, сформированных на сплаве Al-Cu-Mg // Защита металлов, – 2008. – Т. 4. – № 1. – С. 72 – 83.

81. Yingliang Cheng Shaomei Peing, Xianguan Wu et. al. A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti-Al-V and Zircaloy – 2 alloys in silicate – hexametaphosphate electrolyte // Elecrochimica Acta. – 2015. – V. 165. – P. 301-313.

82. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A. Characterization of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti–6Al–4V alloy// Surface and Coatings Technology,  $-2000. - N_{2} 130. - Vol. 2-3. - P. 195-206.$ 

83. Koo J., Kim S., Jeon S., Jeon H., Kim Y., Won Y., Characteristics of Al2O3 thin films deposited using dimethyl aluminumisopropoxide and trimethylaluminumprecursors by the plasma-enhanced atomic-layer deposition method, J. Korean Phys. Soc, -2006. -V. 48.  $-N_{21}$ . -P. 131 - 136. 84. Duan H., Yan C., Wang F., Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution // Electrochim. Acta, - 2007. - V. 52. - P. 5002 - 5009.

85. Duan, C. Yan, F. Wang, Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D // Electrochim. Acta, – 2007. – V. 52. – P. 3785 – 3793.

86. Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A. Kinetic aspects of aluminium itanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation // Applied Surface Science, – 2002. - V. 200. - P. 172-184.

87. Жуков С.В., Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Желтухин Р.В., Кантаева О.А. Физико-механические свойства, структура и фазовый состав МДО-покрытий на титане // Научные труды (ВЕСТНИКМАТИ), – 2007. - № 13. – С. 60 – 66.

88. Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P., Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing  $\alpha$  – Al2O3 produced by microarc oxidation on Ti– 6Al–4V alloy // Thin Solid Films. – 2005. – V. 471. – P. 194 – 199.

89. Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A., in: Abstracts of the Conference on Electrochem. 2001, SCI, Loughborough, London, 16 - 19 September 2001, P. 31.

90. Xue W., Deng Z., Ma H., Chen R., Zhang T. Microstructure and Phase Composition of Microarc Oxidation Coatings Formed on Ti-6Al-4V Alloy in Aluminate Solution// Surface Engineering, – 2001. –N 17. - Vol. 4. – P. 323-326.

91. Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Суяргулова Р.И. Кинетические особенности роста толщины покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании сплава ВТ6 и Д16 // Ежемесячный научный журнал по материалам XVII Международной научно-практической конференции "Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия", 2015, № 9 (16) / 2015, с. 110-113.

92. Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Гладкова А.А. Износостойкие покрытия на титановом сплаве ВТ6, получаемые методом ПЭО // Цветные металлы, – 2016. – №2. – С. 80-84.

93. Gladkova A.A., Rakoch A.G., Savva V.V., Strekalina D.M. Kinetic features of wear-resistant coating growth on titanium alloy formed in alkaline-aluminate solution by plasma electrolytic oxidation // 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces. Kostroma, Russia, May 16 – 20, 2016: abstracts / – Kostroma : Nekrasov Kostroma State University, 2016. –P. 47.

94. Стрекалина Д.М., Ракоч А.Г., Ермакова М.В. Кинетические особенности роста толщины износостойкого покрытия на сплаве Вт 6 при его микродуговом оксидировании // Тезисы III международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», ИФХЭ РАН, 18-20 апреля 2016, с. 51.

95. Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Суяргулова Р.И. Кинетические особенности роста толщины покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании сплава ВТ6 и Д16 // Ежемесячный научный журнал по материалам XVII Международной научно-практической конференции "Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия", 2015, № 9 (16) / 2015, с. 110-113.

96. Стрекалина Д. М. Модельные представления о формировании методом МДО износостойких декоративных покрытий на сплаве ВТ6: Автореф. дис. канд. хим. наук. М., – 2016. - 21 с.

97. Хла Мо. Оптимизация процесса микродугового оксидирования алюминиевых и магниевых сплавов. Автореф. дис. к.х.н. – М., 2007 – 24 с.

98. Михеев А. Н., Гирн. А, В., Орлова Д.В, Вахтеев Е. В., Трушкина Т. В. Влияние технологических параметров на элементный состав микродугового оксидирования покрытий на алюминиевые и титановые сплавы. // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева. –№20, – с.168 – 171.

99. DD299596 (A7). Elektrolyt zurer zeugungschwarzerkonversionsschichtenaufleicht metallen // J. Schmidt, M. Heppner, A. Hasse, D. Schmidt, U. Bayer, P. Kurze, T. Schwarz, J. Schreckenbach, H.J. Kletke, A. Klaus. Publ. 30.04.1992

100. US5075178 (A). Black surface layer on light metal // J. Schmidt, T. Furche, R. Erdmann, M. Reichert, U. Bayer, P. Kurze, T. Schwarz, J. Schreckenbach, H.J. Kletke, A. Hofmann, M. Heppner, A. Hasse, D. Schmidt, A. Klaus. Publ. 24.12.1991

101. US5035781 (A). Electrolyte for the production of black surface layers on light metals // J. Schmidt, T. Furche, R. Erdmann, M. Reichert, U. Bayer, P. Kurze, T. Schwarz, J. Schreckenbach, H.J. Kletke, A. Hofmann, M. Heppner, A. Hasse, D. Schmidt, A. Klaus. Publ. 30.07.1991

102. Agreement of the member state committee on the identification of potassium chromate as a substance of very high concern. According to Articles 57 and 59 of Regulation (EC. 1907/2006 (REACH). Adopted on 4 June 2010

103. Патент RU 2213166 C2. МПК C25D11/08, C25D11/14, D06F75/38. Керамическое покрытие, подошва утюга и способ получения керамического покрытия на изделиях из алюминия или его сплавов // А.И. Мамаев, П.И. Бутягин, Ж.М. Рамазанова, Д.Г. Мирошников, Ю.Ю. Чеканова. Заявка 2000105396/02 от 06.03.2000. Опубл. 27.09.2003.

104. Способ получения оптически черных защитных покрытий на вентильных металлах: пат. РФ № 2096534 / Яровая Т. П., Гордиенко П. С., Руднев В.С., Недозоров П. М. Опубл.15. 03. 1998. CD25D11/02, CD25D11/04

105. Ракоч А.Г., Мелконьян К.С., Гладкова А.А., Пустов Ю.А., Савва В.В. Особенности строения и формирования декоративных черных защитных покрытий на сплаве Д16 методом плазменно–электролитического оксидирования // Физика и химия обработки металлов, 2015 – №5. – С. 35 – 43.

106. Ракоч А. Г., Монахова Е. П., Гладкова А. А., Фан Ван Чыонг, Предеин Н. А. Влияние растворенных оксидов двухвалентных металлов в покрытиях на основе оксида алюминия на их фазовых состав и износостойкость // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – №3. – С.26-34.

107. Gladkova A.A., Khovaylo V.V., Rakoch A.G., Predein N.A., Phan Van Truong et al. Influence of bivalent alloying elements of alloys on tribological properties of protective coatings formed on functional materials by plasma electrolytic oxidation //

Proceedings of XVII International Symposium on Advanced Fluid Information. Sendai International Center, Japan, November 1–3, – 2016. – P. 90-91.

108. Патент RU 2285066 C1, 2006. Электролит для получения черного керамического покрытия на вентильных металлах и их сплавах, способ его получения и покрытие, полученное данным способом / А.И. Мамаев, Е.В. Хохряков, П.И. Бутягин. Зарег. 14.05.2005.

109. Патент RU 2459890C1 РФ. Способ получения оптически черного оксиднокерамического покрытия на поверхности алюминия и его сплавах / Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Зарег. 27.08.2012

110. Патент RU 2096534 А РФ (C25D11/02). Способ получения оптически черных защитных покрытий на вентильных металлах/ Яровая Т.П., Руднев В.С., Гордиенко П.С., Недозоров П.М. Зарег. 20.11.1997

111. Патент RU 2607875 РФ (C25D11/14) Способ нанесения керамического черного покрытия на вентильные металлы методом микродугового оксидирования и покрытие, полученное этим способом / Сафронова С.С., Большанин А.В., Бутягин П.И. Зарег. 11.01.2017

112. Михеев А.Е., Гирн А.В., Орлова Д.В., Вахтеев Е.В., Трушкина Т.В. Влияние технологических параметров на элементный состав микродугового оксидирования покрытий на алюминиевых и титановых сплавах // Сибирский журнал науки и технологий, – 2012. – С. 168 – 172.

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

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

115. Jun-xiang Han, Yu-lin Cheng, Wen-bin Tu, Ting-Yan Zhan, Ying-liang Cheng The black and white coatings on Ti-6Al-4V alloy or pure titanium by plasma electrolytic  $(TiO_2)$  // Applied Surface Science. – 2018. – 428. - P. 684 – 697.

116. Chen X. B., Liu L., Liu Z., Marcus M. A., Wang W. C., Oyeler N. A., Crass M. E., Mao B. N., Clans P. A. Yu, Guo J.H., Mao S. C. Properties of disorder – engineered black titanium dioxide nanoparticles through hydrogenation // Sci. Rep 3. – 2013. – P.1510 - 1515.

117. Войтович Р. Ф., Головко Э. И. Высокотемпературное окисление титана и его сплавов. – К.: Наукова Думка, 1984. – 256 с

118. Опара Б. К., Фокин М. Н., Ракоч А. Г. и др. Влияние способа нагрева на окисление титана, циркония и стали Ст3 при различных парциальных давлениях кислорода. // Защита металлов, 1976. – Т.12. - №3. – с. 273 – 281.

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

120. Sharma A. K. Surface engineering for thermal control of spacecraft. Sure. Eng. – 2005. – V21. – P. 249 – 253.

121. Yao Z. P., Hu B., Shen Q. X., Niu A. X., Jiang Z. H., Su P. B., Ju P. F. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation // Surf. Coat. Technol. -2014. - V. 253. - P. 166 - 170.

122. ГОСТ 13078-81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. М. 1981. II, 15 с.

123. Глинка Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов. – Л.: Химия. – 1985. – 704 с.

124. Кеше Г. Коррозия металлов /Пер с нем. М.: Металлургия, 1984. – 400 с.

125. Spie L.B., Teichert G., Schwarzer R., Behnken H., Genzel C. Moderne Röntgenbeugung. Röntgen diffraktometrie für Material wissenschaftler, Physikerund Chemiker, Springer Pbl., Germany, – 2009. – V. 564. – P. 273-280.

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

125. Гюнтершульце А. Электролитические выпрямители и вентили. М.: Госэнергоиздат. – 1932. – 272 С.

126. Зайяр Линн Физико – химические модели механизмов реализации катодных микроразрядов при проведении процессов микродугового оксидирования. Автореф. дис. канд. хим. наук. М., 2015. - 23 с.

127. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Фан Ван Чыонг, Ворожцова В.В. Формирование покрытий на сплавах ВТ6 и Д16 на различных временных интервалах их плазменно – электролитической обработки // Коррозия: материалы, защита. – 2018. – №4. – С. 21 – 26.

128. Gladkova A.A., Khovaylo V.V., Rakoch A.G., Predein N.A., Phan Van Truonge tal. Development of plasma electrolytic oxidation method for formation of protective coatings on functional materials // Proceedings of XVI International Symposium on Advanced Fluid Information. Sendai International Center, Japan, October 10–12, 2016. – P.140-142.

129. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Фан Ван Чыонг, Ворожцова В.В. Кинетика и механизмы формирования покрытий на сплавах ВТ6 и Д16 в различных временных интервалах их плазменно – электролитической обработки // Тезисы МЕТЕ-2017 Международной научно-технической конференции «Modern Electrochemical Technologies and Equipment – 2017». Минск, Белоруссия, 28-30 ноября 2017. – С. 207 – 210.

130. Tailor S., Rakoch A.G., Gladkova A.A., Phan Van Truongetal Kinetic Features of Wear-Resistant Coating Growth on Ti-Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation // Surface Innovations, -2017. - P.1 - 9.

133. Химическая энциклопедия. Т1. – М.: Советская энциклопедия. 1988. – 623 с.

134. Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. и др. Физико-химические свойства оксидов. Справочник. Изд – во «Металлургия». 1978. – 472 с.

135. In-Ho Jung, Gunnar Eriksson, Ping Wu, Arthur Pelton. Thermodynamic Modeling of the  $Al_2O_3 - Ti_2O_3 - TiO_2$  System and Its Application on the Fe – Al – Ti – O inclusion Diagram // ISIJ international. – 2009. – V. 49. – P. 1290 – 1297. 136. Патент RU 2 584 315 C1, опубликовано: 20.05.2016, Бюл. № 14

136. Rakoch A.G., Savva V.V., Gladkova A.A., Phan Van Truong Decorative wearresistant coatings produced on aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation // Proceedings of the 5th International Conference and Exhibition "Aluminum-21/Surface Treatment & Finishing", Hotel 'Palmira business club'. Moscow, Russia, October 3–5, 2017. – P.19

137. A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland,
A. Matthews, Surf. Coat. Technol, 2005 – №199 – P.150–157.

138. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Анализ фазовых равновесий в системах Со -Cr – O, Co – V – O и Co – Ti – O в условиях существования жидкого металла, Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия», – 2013. – том 13. – №2. – С.6 – 10.

139. Эллиот Р. П. Структура двойных сплавов, М.: Металлургиздат, 1962. – 1188 с.

140. Шанк Ф. А. Структура двойных сплавов, М.: Металлургия, 1973. – 760 с.

141. Rakoch A.G., Savva V.V., Gladkova A.A., Phan Van Truong Decorative wearresistant coatings produced on aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation // Proceedings of the 5th International Conference and Exhibition "Aluminum-21/Surface Treatment & Finishing", Hotel 'Palmira business club'. Moscow, Russia, October 3–5, 2017. – P.19.

142. Диаграммы двойных металлических систем: Т. 1/ под общ. ред. Лякишева Н. П. – М.: Машиностроение, 1966. – 992 с.

143. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Т. 3. Кн 1/ под общ. ред. Лякишева Н. П. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.

144. Мануйлов Л. А., Клоковский Г.И. Физическая химия и химия кремния. М.:
 Высшая школа, 1962. – 3<sup>e</sup> изд. – 311 с.

145. Перельман Ф. М. Зворыкин А.Я. Кобальт и никель. М.: Изд. Наука, 1975. – 215 с.

146. Киндяков П.С. Химия редких и рассеянных элементов. М.: Высшая школа, 1969. – 640 с.

147. Rakoch A. G., Savva V. V., Gladkova A. A., Phan Van Truong Decorative wearresistant coatings produced on aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation // Proceedings of the 5th International Conference and Exhibition "Aluminum-21/Surface Treatment & Finishing", Hotel 'Palmira business club'. Moscow, Russia, October 3–5, 2017. – P.19.

148. Музгин В.Н. Аналитическая химия ванадия. Изд. «Наука», 1981. – 215 с.

149. Ракоч А. Г., Фан Ван Чыонг, Гладкова А. А., Предеин Н. А. Фазовый состав покрытий, формирующихся при проведении ПЭО сплава ВТ6 и их износостойкость // Известия вузов. Цветная металлургия, – 2018. – №1. –С.70-75.

150. Ноу-Хау № 34-338-2016 ОИС от 8 ноября 2016 г. Состав электролита и способ получения износостойкого покрытия на изделиях из сплава ВТ6 / А. Г. Ракоч, А. А. Гладкова, Фан Ван Чыонг, Н. А. Предеин, Д. М. Стрекалина.

151. Конструкционная криогенная аустенитная высокопрочная коррозионностойкая, в том числе в биоактивных средах, свариваемая сталь и способ ее обработки: патент РФ №2584315 С1 / М.Р. Филонов, В.Е. Баженов, А.Г. Глебов, Л.М. Капуткина и др.; патентообладатель ФГАОУВО «Национальный исследовательский университет «МИСиС». - 2015121315/02, заявл. 04.06.2015; опубл. 20.05.2016, Бюл. № 14. – 8 с.

152. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов (20е издание переработанное и дополненное). / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, В. И. Елагин–М.: Металлургия, 1981. – 416 с.

153. ГОСТ 4784-97 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. – Взамен ГОСТ 4784-97; введ. 2000-07-01. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. – II, 19 с.