

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«Всероссийский научно-исследовательский институт  
авиационных материалов»  
Государственный научный центр Российской Федерации  
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ).

На правах рукописи

**Козлов Илья Андреевич**

**ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ ПРОЦЕСС ПЛАЗМЕННОГО  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ДЛЯ  
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ5**

05.16.09 – «Материаловедение (машиностроение)»

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук,  
Виноградов С.С.

**г. Москва – 2019 г.**

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Коррозия магния и его сплавов .....	9
1.2 Защита магниевых сплавов от коррозии .....	11
1.3 Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) .....	20
1.3.1 Теоретические представления о механизме ПЭО .....	21
1.3.2 Влияние состава электролита на свойства ПЭО покрытий.....	26
1.3.3 Влияние режимов поляризующего тока на свойства ПЭО покрытий .....	28
1.3.4 Влияние химического состава сплава и его термической обработки на свойства ПЭО покрытий .....	32
1.4 Результаты анализа литературных данных и постановка цели и задач исследования .....	36
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	38
2.1 Используемые материалы и их свойства.....	38
2.2 Используемые экспериментальные установки .....	38
2.3 Методы исследования свойств ПЭО покрытия .....	40
2.3.1 Методика анализа топографии поверхности .....	40
2.3.2 Методика определения толщины оксидных покрытий .....	40
2.3.3 Методика определения микротвёрдости ПЭО покрытия .....	41
2.3.4 Методика исследования структуры и химического состава ПЭО покрытия .....	41
2.3.5 Методика определения адгезии лакокрасочных покрытий.....	42
2.3.6 Методы потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии .....	43
2.3.7 Методика ускоренные коррозионные испытания при воздействии соляного тумана .....	46
2.3.8 Методика натуральных климатических испытаний .....	48
2.3.9 Методика определения коррозионной стойкости магниевых сплавов в авиационном масле .....	49
2.3.10 Методика определения кислотности растворов электролитов .....	51
2.3.11 Методика измерения удельной электропроводности водных растворов.....	51

2.3.12 Методика измерения затрачиваемой электроэнергии на реализацию процесса ПЭО.....	52
<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ И МОРФОЛОГИИ ПЭО ПОКРЫТИЯ, ФОРМИРУЕМОГО НА ЛИТЕЙНОМ МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МЛ5 .....</b>	<b>53</b>
3.1. Влияние химического состава поверхности сплава МЛ5 на защитные свойства и структуру ПЭО покрытия .....	53
3.2 Влияние формы, последовательности и амплитуды поляризующего напряжения на ПЭО процесс, структуру и защитные свойства покрытия ..	69
3.2.1. Влияние формы поляризующих импульсов на структуру и защитные свойства ПЭО покрытия.....	69
3.2.2 Влияние очередности следования поляризующих импульсов напряжения на структуру и свойства ПЭО покрытия .....	79
3.2.3 Влияние соотношения амплитуд поляризующего тока на структуру и свойства ПЭО покрытия .....	87
3.3. Оптимизация состава электролита для получения ПЭО покрытия с максимальными защитными свойствами .....	98
3.3.1. Выбор компонентов электролита и исследование их стабильности	98
3.3.2 Структура и свойств ПЭО покрытия, формируемого в силикатно-фосфатном электролите.....	105
3.3.3 Оптимизация компонентного состава силикатно-фосфатного электролита.....	113
3.4 Коррозионная стойкость магниевого сплава с ПЭО покрытием .....	123
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>131</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>132</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

Металлические материалы играют значительную роль в отечественной промышленности и во многом определяют экономический потенциал страны. В настоящее время основным конструкционным материалом в авиастроении остаются металлы, производство которых в мире значительно превосходит производство других материалов. Роль металлов как основного авиационного материала в ближайшем будущем, очевидно, будет сохраняться, несмотря на увеличение доли композиционных материалов в конструкциях. Необходимо отметить, что в последние десятилетия наблюдается тенденция использования в современной технике металлов с высокой удельной прочностью. К ним следует отнести и такой металл, как магний.

### *Актуальность работы*

Сплавы магния, благодаря высоким удельным прочностным характеристиками, широко востребованы в авиационной промышленности. Однако низкая коррозионная стойкость магниевых сплавов существенно ограничивает их применение. Существующие в настоящее время технологии защиты от коррозии магниевых сплавов не полностью отвечают предъявляемым требованиям.

В основе современных технологий защиты должны лежать методы формирования покрытий, отвечающие экологическим требованиям, обеспечивающие энергетическую эффективность, а сами покрытия должны выполнять не только антикоррозионные функции, но и иметь ряд дополнительных свойств. Таким требованиям в наибольшей степени удовлетворяет процесс плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Процесс ПЭО широко востребован для алюминиевых сплавов. Применительно к магниевым сплавам ПЭО находится на стадии становления.

Широкому применению ПЭО магниевых сплавов препятствуют: высокие энергозатраты при реализации процесса ПЭО, сложность получения стабильного качества покрытия на одном и том же сплаве с различной термической обработкой, низкие защитные свойства ненаполненного ПЭО покрытия при толщинах менее 40 мкм, малый ресурс электролитов для плазменного электролитического оксидирования.

Перечисленные проблемы определили постановку и решение научной задачи - разработка энергетически эффективной технологии модифицирования поверхности методом плазменного электролитического оксидирования на примере наиболее распространённого магниевого сплава МЛ5, включающей предварительную обработку поверхности сплава, совершенствование режима поляризации, а также оптимизацию состава электролита.

**Объектом исследований** в данной работе является защитное покрытие, формируемое методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности литейного магниевого сплава МЛ5.

**Цель работы** – разработка энергоэффективного процесса плазменного электролитического оксидирования для модифицирования поверхности магниевого сплава МЛ5, обеспечивающего получение ненаполненного ПЭО покрытия с высокими защитными свойствами.

Для достижения поставленной цели в работе решали следующие задачи:

- 1) Исследовать влияние электрохимической гетерогенности поверхности сплава МЛ5 на защитные свойства и структуру ПЭО покрытия.
- 2) Исследовать влияние формы, последовательности и амплитуды поляризующего напряжения как на энергетическую эффективность процесса ПЭО магниевого сплава МЛ5, так и на свойства формируемого покрытия.
- 3) Исследовать возможность оптимизации состава силикатного электролита, используемого для плазменного электролитического

оксидирования с целью обеспечения высокой коррозионной стойкости магниевого сплава МЛ5.

4) Разработать практические рекомендации для промышленного освоения технологии ПЭО магниевого сплава МЛ5.

### ***Научная новизна работы.***

1. Установлена зависимость структуры и защитных свойств ненаполненного плазменного электролитического оксидного покрытия от электрохимической неоднородности обрабатываемой поверхности.

2. Установлено, что анодный поляризующий импульс, длительность которого сопоставима с периодом горения микроплазменного разряда (порядка  $10^{-4}$  с), позволяет реализоваться единичному разряду максимальной мощности, что снижает количество пор в плазменном электролитическом оксидном покрытии.

3. Показана зависимость структуры и защитных свойств формируемого ненаполненного плазменного электролитического оксидного покрытия от принудительного начала и естественного окончания горения микроплазменных разрядов, реализуемых чередованием катодного и анодного импульсов и паузы.

4. Установлен механизм влияния тринатрийфосфата в составе силикатного электролита на увеличение изоляционных свойств покрытия и снижение тока коррозии, что обусловлено наличием в порах покрытия фосфатов металлов, затрудняющих доступ коррозионно-активных агентов к поверхности магниевого сплава и повышающих рН водной среды.

### ***Практическая значимость работы***

1. Показано уменьшение затрачиваемой электроэнергии при использовании прямоугольных поляризующих импульсов продолжительностью  $2 \cdot 10^{-4}$  с взамен синусоидальных поляризующих импульсов продолжительностью  $2 \cdot 10^{-2}$  с, следующих с частотой 50 Гц.

2. Разработан состав электролита для плазменного электролитического оксидирования с применением фосфатных соединений, увеличивающий защитную способность плазменного электролитического оксидного покрытия на сплаве МЛ5.

3. Предложен способ формирования плазменного электролитического оксидного покрытия на поверхности сплава МЛ5, обеспечивающий высокий уровень защитных свойств ненаполненного покрытия (720 часов в камере солевого тумана), повышение его микротвердости на 13 % и снижение энергетических затрат на 33 %. Получен патент РФ № 2447202 «Способ получения защитных покрытий на магниевых сплавах».

4. Сформулированы практические рекомендации для промышленного освоения технологии плазменного электролитического оксидирования, на основании которых разработана технологическая рекомендация ТР 1.2.2255-2012 «Нанесение микродугового покрытия на деформируемые и литейные магниевые сплавы».

#### **На защиту выносятся:**

1. Влияние электрохимической гетерогенности обрабатываемой поверхности на свойства и структуру ПЭО покрытия на примере литейного магниевого сплава МЛ5.

2. Влияние формы, последовательности и амплитуды поляризирующего напряжения на энергетическую эффективность процесса ПЭО сплава МЛ5 и на структуру и защитные свойства формируемого покрытия.

3. Оптимизация состава силикатного электролита ПЭО для получения максимальных защитных свойств.

4. Способ формирования на магниевом сплаве МЛ5 ненаполненных ПЭО покрытий с высокими защитными свойствами.

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных данных по теме исследования, постановке цели и задач исследований, планировании и

проведении экспериментов, выборе методов исследований; проведении испытаний и исследований ПЭО покрытий, в выполнении анализа, обобщении и формулировании выводов. Подготовка к публикации результатов исследований.

**Достоверность полученных в работе результатов** обеспечивается применением комплекса современного аттестованного оборудования и методик исследований, метрологической обеспеченностью оборудования, большим объёмом экспериментальных данных и их статистическим анализом. Достоверность результатов работы подтверждается согласованностью полученных данных и выявленных зависимостей с общими теоретическими представлениями о механизмах процесса ПЭО и результатами исследований в данной области, известными из литературных источников.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения выдающегося учёного-металловеда, академика РАН И.Н. Фридляндера в 2013 г., г. Москва; конференции «Перспективные технологии для защиты от коррозии авиационной техники» в 2014 г., г. Москва; конференции «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки лёгких сплавов» в 2016 г., г. Москва; II международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России» в 2017 г., г. Москва; IV всероссийской конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» в 2018 г., г. Москва.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 7 работ в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ и 1 патент РФ.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка использованных источников. Содержит

152 страниц машинописного текста, в том числе 52 рисунка и 18 таблиц. Библиографический список включает 190 наименований.

## **ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

### ***1.1 Коррозия магния и его сплавов***

Наиболее существенной проблемой, ограничивающей применение магниевых сплавов в жёстких климатических условиях, например, при эксплуатации в морских условиях, является их низкая коррозионная стойкость по сравнению с другими конструкционными материалами [1]. Вместе с тем необходимо отметить, что магниевые сплавы в отличие от сталей или алюминиевых сплавов проявляют намного меньшую склонность к коррозионному растрескиванию и совершенно не склонны к межкристаллитной и расслаивающей коррозии (кроме магниево-литиевых сплавов).

Стационарный потенциал магния  $-2,3638$  В. Потенциал магния может меняться в зависимости от среды от  $+0,5$  до  $-1,64$  В, что связано с состоянием поверхности, с образованием на ней оксидной плёнки. Наиболее стойки магний в растворах щелочей [2]. Ионы хлора усиливают как анодный процесс, участвуя в ионизации магния с образованием промежуточного комплекса, так и катодный процесс, протекающий как с кислородной, так и с водородной деполяризацией. При низких концентрациях ионов хлора коррозия магния протекает со значительной долей кислородной деполяризации. В этом случае ионы хлора адсорбционно вытесняют кислород с поверхности магния, не давая образовываться оксидной плёнке. При повышенных концентрациях ионов хлора скорость коррозии магния лимитируется катодным процессом, который протекает преимущественно с водородной деполяризацией. В этом случае ионы хлора увеличивают долю не окисленной поверхности, на которой перенапряжение водорода ниже, чем на окисленной, т.е. приводят к водородной деполяризации [3, 4].

Коррозия магния и его сплавов в атмосферных условиях зависит от влажности и температуры воздуха, содержания в атмосфере газов и солей. При этом основную роль играет длительность пребывания плёнки влаги на поверхности металла. В атмосферных условиях коррозия магния и его сплавов протекает преимущественно с кислородной деполяризацией.

Кроме того, коррозионная стойкость магниевых сплавов зависит от наличия легирующих добавок, металлических примесей, неметаллических включений. Сплавы магния в большинстве случаев менее коррозионностойки, чем магний высокой чистоты, и значительно более стойки, чем технический магний.

Увеличение скорости коррозии под влиянием металлических примесей и легирующих добавок связано, прежде всего, с высоким перенапряжением водорода на магнии. Поэтому такие включения, как железо, никель, кобальт, медь, имеющие низкое перенапряжение водорода, в значительной мере увеличивают скорость коррозии в средах, где процесс протекает преимущественно с водородной деполяризацией [5]. Все легирующие элементы в большей степени влияют на катодный процесс, чем на анодный. Поэтому элементы, повышающие перенапряжение катодной реакции, снижают скорость коррозии магния. Для легирования магния применяются самые разнообразные элементы: алюминий, марганец, серебро, кальций, церий, литий, кадмий, торий, редкоземельные металлы и др. Как правило, легирующие компоненты обладают ограниченной растворимостью в магнии. Большинство из них дают с магнием интерметаллические соединения  $Mg_4Al_3$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgCa$  и др. Последние могут играть роль либо самостоятельных катодов, либо избирательно растворяться. Роль интерметаллических соединений в коррозионном поведении магниевых сплавов еще недостаточно изучена [6]. Имеются лишь данные по величинам разности потенциалов магния или твёрдых растворов и некоторых интерметаллических соединений в неполяризованном состоянии в 3%-ном растворе NaCl.

Исследованием влияния большого числа легирующих добавок на коррозию очень чистого магния, полученного многократной дистилляцией, установлено, что наиболее значительное увеличение скорости коррозии вызывают никель, кобальт, железо, медь. Другие добавки увеличивают скорость коррозии в меньшей степени или не оказывают никакого влияния.

Наиболее благоприятными легирующими элементами в отношении коррозионной стойкости являются: Zn, Mn, Cd, Nd, Pb, Be, Ti. Легирование до 0,5 % такими металлами, как Al, Zn, Yn, Tl, La, Ce, Y позволяет также замедлить скорость растворения магния [7-8].

Термическая обработка оказывает заметное влияние на коррозионную стойкость магниевых сплавов, что связано с изменением фазового состава. Например, сплав МЛ5 (система Mg-Al-Zn-Mn) в состоянии Т4 обладает более низкой коррозионной стойкостью, чем в литом состоянии или состаренном. Это обусловлено отсутствием на поверхности интерметаллидных фаз, насыщенных алюминием. Данная фаза, типа  $Mg_{17}Al_{12}$ , является малоэффективным катодом и обладает высокой коррозионной стойкостью [6, 9-11]. Из-за их наличия на поверхности формируется более устойчивая естественная оксидная плёнка, содержащая не только оксиды магния, но и оксиды алюминия. Для сплавов других систем присутствие в структуре интерметаллических фаз, являющихся катодами, негативно влияет на их коррозионную стойкость.

### ***1.2 Защита магниевых сплавов от коррозии***

В конструкции авиационной техники металлические материалы применяются только с системой покрытий, обеспечивающих надёжную противокоррозионную защиту [12-13]. Поэтому при определении возможности использования магниевых сплавов для изготовления конструкций и деталей машин решающее значение имеет наличие надёжной защиты, что является важной научно-технической задачей [14-15].

Наиболее распространённым способом защиты магниевых сплавов от коррозии является нанесение гальванических и неорганических неметаллических покрытий [16]. Однако они не могут служить надёжной защитой металлических изделий при длительной эксплуатации в различных климатических условиях, поэтому детали дополнительно окрашивают лакокрасочными покрытиями (ЛКП). Установлено, что неорганические покрытия улучшают адгезию системы ЛКП к металлу, а также повышают эффективность защиты лакокрасочных покрытий, являясь промежуточным слоем, тормозящим проникновение влаги к металлу [17]. На сегодняшний день разрабатываются новые неорганические неметаллические покрытия с улучшенными физико-механическими свойствами, что позволяет значительно расширить область применения магниевых сплавов в промышленности [18, 19].

***Гальванические покрытия.*** Зачастую, чтобы придать поверхности металла новые функциональные или декоративные свойства и защитить от коррозионного воздействия внешней среды, применяют гальванические покрытия. В процессе формирования покрытия происходит осаждение ионов металла из электролита на обрабатываемую поверхность. Такие процессы могут происходить как без наложения потенциалов извне, так и с использованием электрического тока.

Одним из наиболее распространённых гальванических процессов для магниевых сплавов является никелирование. Для достижения удовлетворительных защитных свойств за счёт снижения количества сквозных дефектов толщина таких покрытий должна быть не менее 50 мкм. Несоблюдение данного условия приводит к возникновению контактной коррозии в связи с тем, что магний и его сплавы имеют электрохимический потенциал значительно отрицательнее, чем у осаждаемых металлов [20]. Несмотря на это никелирование оказалось полезным в компьютерной и электронной промышленности для обеспечения коррозионной стойкости и улучшения паяемости электронных контактов [21]. Широкое применение

нашёл процесс, разработанный фирмой PMD (Великобритания) [22,23]. Существенную роль при осуществлении гальванического процесса играет предварительная подготовка поверхности, оказывающая влияние на качество гальванического покрытия [24]. Из-за высокой химической активности поверхность магния и его сплавов в присутствии кислорода покрывается оксидной плёнкой, которая негативно сказывается на качестве покрытий. Для исключения этого эффекта необходимо применять дополнительную подготовку поверхности [25]. Особенно трудно поддаются гальванической обработке сплавы системы Mg-Al-Zn за счёт наличия по границам зёрен крупных фаз типа  $Mg_xAl_y$ , что приводит к электрохимической гетерогенности поверхности [26, 27].

Одним из препятствий для покрытия магния никелем является то, что большинство обычных ванн никелирования являются агрессивными и существенно растравливают поверхность магниевых сплавов. В некоторых случаях в электролитах никелирования используется пассивирующий эффект фторида при покрытии магниевых сплавов МА-8 [28]. В этом случае ванна никелирования содержит фторид для ингибирования коррозии подложки во время нанесения покрытия. Установлено, что такие ванны менее агрессивны [29]. Однако срок службы ванны слишком короткий, чтобы быть промышленно применимым.

Другим не менее распространенным способом является цинкование. Данный процесс в большинстве случаев используется как подготовка поверхности под нанесение других металлов [12, 30,31]. Цинковое покрытие довольно требовательно к поверхности. Во многих случаях неравномерное формирование цинкового покрытия связано с крупной гетерогенной структурой литейных магниевых сплавов [35]. Из-за ряда объективных причин детали сложной формы из магниевых сплавов довольно трудно покрыть равномерным цинковым покрытием. Для решения этих задач предложен процесс, исключаяющий стадию обработки в растворе с цианидом меди. Наибольшее распространение в промышленности получили процессы

Dow, Norsk-Hydro и WCM Canning Process. Однако данные процессы имеют аналогичные особенности, что и технологии никелирования.

**Химические конверсионные покрытия.** Химические покрытия можно разделить по составу образующихся соединений. Хорошо себя зарекомендовали покрытия, состоящие из нерастворимых фосфатов, фторидов, хроматов, станнатов и соединений редкоземельных металлов [32-38].

Покрытия могут использоваться в качестве предварительной обработки перед процессами герметизации, склеивания или нанесения систем лакокрасочных покрытий (ЛКП) для обеспечения повышения адгезии.

Хроматные покрытия являются наиболее распространёнными, используемыми для защиты от коррозии магниевых сплавов [32]. Получение покрытий в растворах хромовых солей происходит в результате протекания окислительно-восстановительной реакции, при которой металл переходит в ионное состояние – окисляется, а шестивалентный хром восстанавливается до трёхвалентного [34]:



Накапливающиеся ионы магния и трёхвалентного хрома, а также изменение pH раствора на границе металл – раствор в щелочную сторону создают условия для образования труднорастворимых соединений, которые, осажаясь на поверхности металла, формируют неорганическое покрытие.

Для формирования хроматных слоёв используются растворы хромовых кислот с pH около 1-2 с добавками солей хрома и ионами-активаторами металлической поверхности, такими как сульфаты, хлориды, фториды, фосфаты и комплексные ионы цианидов [34, 35]. На сегодняшний день существует большое количество ванн хроматирования, которые рекомендуется применять в зависимости от состава сплава, вида полуфабриката, скорости растворения металла.

Хроматные конверсионные покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью, обеспечивают защиту от коррозии магниевых сплавов на

высоком уровне. Однако на сегодняшний день применение процесса хроматирования магниевых сплавов ограничено из-за содержания токсичных соединений Cr (VI) [37].

Защитные свойства хроматных покрытий ухудшаются при нагревах выше 100 °С, так как это снижает самовосстанавливающуюся способность покрытия [38]. Покрытие сохраняет свои характеристики самовосстановления, пока оно остается в его гидратированной форме. Стабильность плёнок при высокой температуре может быть улучшена путём дополнительной обработки органическими составами.

Менее распространённым способом формирования химических покрытий является обработка в фосфорсодержащих водных растворах [39-48]. Принцип образования фосфатных покрытий заключается в образовании нерастворимых фосфатов на металлической поверхности обрабатываемых деталей [39]. Входящие в состав фосфатирующих растворов монофосфаты марганца, цинка и других металлов гидролизуются по схеме:



При обработке в растворах монофосфатов металлов, в частности, магния, свободная ортофосфорная кислота взаимодействует с ним, образуя монофосфат магния по реакции:



В результате увеличивается pH раствора в пограничном с магнием слое, и равновесие смещается в сторону образования нерастворимых двух- и трёхзамещённых фосфатов металла. При достижении произведения растворимости фосфаты кристаллизуются на поверхности металла с образованием фосфатной плёнки. Помимо соединений поливалентных металлов в состав раствора вводят комплексные соединения, такие как нитрат натрия, стабилизирующие фосфатные растворы, а также метаванадаты различных металлов ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{NaVO}_3$  или  $\text{KVO}_3$ ), обеспечивающие формирование равномерного плотного фосфатного слоя на

магниевого сплаве [44]. Существенное улучшение защитных свойств наблюдается при использовании в растворе перманганата [45-47].

Предпосылкой для активного развития технологии фосфатирования магниевых сплавов послужил разработанный фирмой Dow Chemical Company электролит, содержащий соединения аммония 9,4-19,5 г/л, соединения фосфатов 50-103 г/л, соединения кальция 1,0-2,8 г/л и обеспечивающий формирование конверсионных слоёв по качеству и защитным характеристикам, не уступающим хроматным плёнкам.

На сегодняшний день в промышленности применяются растворы фосфатирования целевого назначения. Так, например, фторидно-фосфатное покрытие, получаемое в растворе, содержащем монофосфат цинка, азотнокислый цинк и фтористый натрий. Формируемые в указанном электролите фосфатные плёнки толщиной 18-20 мкм являются хорошим подслоем под лакокрасочные покрытия только на магниево-литиевых сплавах, на других магниевых сплавах качественное покрытие не образуется [40, 48].

Менее известные станнатные покрытия также разрабатывались в качестве альтернативы хроматным [49-53]. Особенностью станнатирования является одновременное образование покрытия на магниевом сплаве и на контактируемом с ним металле, что позволяет защищать от контактной коррозии сборочные единицы. Кроме того данные покрытия обеспечивают защиту деталей от питтинговой и щелевой коррозии за счёт формирования непрерывного барьерного слоя, препятствующего диффузии кислорода к металлической поверхности [49].

Станнатные плёнки используют в качестве подслоя под гальванические покрытия. Например, установлено, что при формировании гальванического никелевого покрытия на поверхности станнатного слоя наблюдается значительное улучшение коррозионной стойкости материала. На основании электрохимических исследований выявлено, что конверсионный слой

уменьшает различие электрохимических потенциалов между никелевым покрытием и магниевым сплавом [49,55].

Использование метода станнатирования позволяет получать защитные матовые серые покрытия толщиной 3-5 мкм на деталях высокого класса точности. Конверсионные слои, полученные при станнатировании, применяются для защиты деталей, длительно работающих при температурах до 300 °С, что является преимуществом по сравнению с хроматными покрытиями, выдерживающими нагрев не более 100 °С.

На сегодняшний день повышенный интерес в научном сообществе представляют химические покрытия на основе редкоземельных металлов. Покрытия на основе редкоземельных металлов, таких как церий и лантан, с недавнего времени эффективно используются для защиты от коррозии стали и алюминиевых сплавов. Учитывая, что церий и лантан обладают высоким сродством к металлическим материалам и ингибируют коррозионные процессы на металлической поверхности, авторами [56-65] исследовалась возможность использования кислых водных растворов солей Ce и La для защиты от коррозии различных металлических материалов, используемых в авиационной промышленности. При этом эффективная защита от коррозии достигается за счёт образования плёнок оксидов редкоземельных металлов, блокирующих катодные участки металлической поверхности [56, 57].

Как правило, конверсионные покрытия на основе церия формируют в растворах, содержащих в качестве основных компонентов соли церия  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CePO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ . В раствор обязательно вводят поверхностно-активные вещества (смачиватели), активаторы, буферные добавки для поддержания заданного уровня pH, ингибиторы коррозии. В ряде случаев в состав электролитов вводят добавки  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{F}_z$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [59-64].

Химические конверсионные покрытия при наличии на поверхности крупных интерметаллидных фаз или неметаллических включений требуют

многостадийной тщательной подготовки поверхности для минимизации дефектов покрытия.

Несмотря на высокие защитные свойства, стабильность и технологичность процессов химического оксидирования в растворах, содержащих соли хрома, научные коллективы многих стран направляют свои усилия на создание альтернативных технологий без применения токсичных химических соединений. На сегодняшний день существуют перспективные направления в этой области и большой научно-технический задел как в России, так и у иностранных организаций [65].

Разрабатываемые процессы далеки от совершенства и не позволяют говорить о применении в серийном производстве: остаются открытыми вопросы их технологичности, не решены вопросы универсальности растворов, их стабильности, регенерации и долговечности.

***Электрохимические конверсионные покрытия.*** Наиболее распространённым из электрохимических покрытий является анодное оксидирование (анодирование) [12, 66-81]. Анодирование представляет собой процесс получения устойчивой оксидной плёнки на металлах и сплавах при наложении электрического тока [66]. Покрытие образуется на аноде в щелочных или кислых электролитах. В процессе анодного окисления на поверхности формируются оксидные и гидроксидные соединения магния и легирующих металлов, что обусловлено миграцией (переходом) ионов металла из сплава к поверхности в процессе наложения тока. Немаловажную роль играют и компоненты электролита. В зависимости от химического состава раствора возможно получение покрытия, имеющего в своём составе фториды, хроматы, фосфаты и другие труднорастворимые соединения [12, 68-71].

Анодное оксидирование имеет типичное послойное строение: тонкий барьерный слой на границе металлического покрытия, а затем слой, который имеет более развитую пористую структуру [71,72]. Размер пор внешнего слоя

зависит от различных факторов, таких как: тип электролита, температура, плотность тока и величина приложенного напряжения.

При формировании в щелочных электролитах покрытие преимущественно состоит из гидроксида магния и имеет значительную пористость [70, 72, 73]. Наиболее яркими представителями такой технологии являются методы DOW-17 [82-84] и НАЕ [85, 86], электролиты анодирования которых состоят из гидроксида натрия, силикатов, этиленгликоля и других органических стабилизаторов. Процессы реализуются при переменном токе высокой плотности. Существуют различные варианты модификации данных процессов путём введения в электролит карбонатов, фторидов, ванадатов и др.

В связи с тем, что формируемые анодно-оксидные покрытия имеют относительно низкую защитную способность, широкое распространение получили различные методы уплотнения покрытий. Уплотнение анодированной плёнки необходимо для повышения её износостойкости и коррозионной стойкости. На этой стадии пористую оксидную плёнку герметизируют путём осаждения в порах гидратированных основных металлов. Это может быть достигнуто путём кипячения в воде, паровой обработке, уплотнении хроматами и полимерами [82]. Износостойкие свойства анодированных покрытий возможно улучшить за счёт заполнения пор политетрафторэтиленом или дисульфидом молибдена [12].

Наряду с традиционными методами нанесения защитных неметаллических неорганических покрытий на детали из магниевых сплавов всё большую популярность набирает технология плазменного электролитического оксидирования [88-164]. Этот метод также известен как микродуговое окисление [88-95], микроплазменное окисление [106,107] и анодное искровое осаждение [104, 119]. Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) – недорогой и относительно экологически чистый процесс [91,92]. В процессе ПЭО реализуется формирование оксидного покрытия на поверхности металла под воздействием микроплазменных

разрядов, возникающих при высоких плотностях тока и потенциалах. Полученные покрытия обладают высокими механическими и защитными свойствами [94].

Стоит отметить экологический аспект этого способа. Так в процессе плазменного электролитического оксидирования магниевых сплавов возможно применение кислых и щелочных электролитов так же, как и для анодного оксидирования. Наибольшее распространение получили щелочные электролиты на основе фосфатов, фторидов и силикатов [101]. Отличительной особенностью данного процесса является относительно небольшая концентрация компонентов электролита. Как показывает практика, общее количество солей в используемом растворе не превышает 30 %.

Технология плазменного электролитического оксидирования постоянно совершенствуется, и по мнению мирового научного сообщества является наиболее эффективным методом формирования защитных покрытий на магниевых сплавах [119]. Процесс ПЭО постоянно совершенствуется и до сих пор находится на стадии становления, чему способствует развитие технологического оборудования и получение новых знаний о электрохимических и плазменных процессах.

### ***1.3 Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО)***

Плазменное электролитическое оксидирование – эффективный способ повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов. Установлено, что основными факторами, влияющими на структуру оксидного покрытия, являются: состав электролита, режим поляризующего тока, время оксидирования и материал образца. В связи с этим проведено множество исследований в этом направлении.

### *1.3.1 Теоретические представления о механизме ПЭО*

На сегодняшний день учёные всего мира исследуют различные аспекты как самого процесса ПЭО, так и свойств формируемых ПЭО покрытий на магниевых сплавах. Исследуются факторы, влияющие на морфологию, фазовый состав, механические свойства, физические свойства и защитную способность ПЭО покрытия.

Исследование механизма образования покрытия позволили существенно расширить знания о процессе ПЭО в целом [91,94]. Образование первичного оксидного покрытия, растворение естественной плёнки и превращения плазменных микрозарядов на поверхности металла являются основополагающими при реализации ПЭО [94,97,99] (рисунок 1.1). Данные стадии обусловлены изменением структуры оксидного слоя с течением времени. В первоначальный момент времени процесс развивается аналогично анодному оксидированию и соответствует законам М. Фарадея [108-110]. Реализуется рост естественной оксидной плёнки магния за счёт приложения достаточного электрического потенциала. Таким образом, на поверхности образуется изоляционный слой, и как следствие существенное увеличение напряжения в системе металл–электролит, которое может достигать нескольких тысяч вольт.

Рост напряжения продолжается до тех пор, пока плазменные микрозаряды не приведут к разрушению оксидного слоя. Такие энергетические выбросы вызывают локальные плазменные реакции, выражающиеся искрением на обрабатываемой поверхности металла [95,99].

Свечение или искровые разряды возникают вследствие пробоя газопаровой смеси в порах и приповерхностном слое, образующейся при электролизе электролита и его локальном разогреве до температуры кипения [94]. Реализация плазменных разрядов включает образование плазмы, оплавление, спекание, затвердевание, диффузию и уплотнение оксидной плёнки.

Увеличение толщины и изоляционных свойств оксидного слоя приводит к локализации микроплазменных разрядов, что характерно для стадии плазменного электролитического оксидирования. Переход процесса от одной стадии к другой объясняют изменениями электрических и тепловых параметров осуществления микроплазменных процессов [111]. Стоит отметить, что на второй и третьей стадии механизм реализации микроплазменных разрядов и роста покрытия особых отличий не имеет.

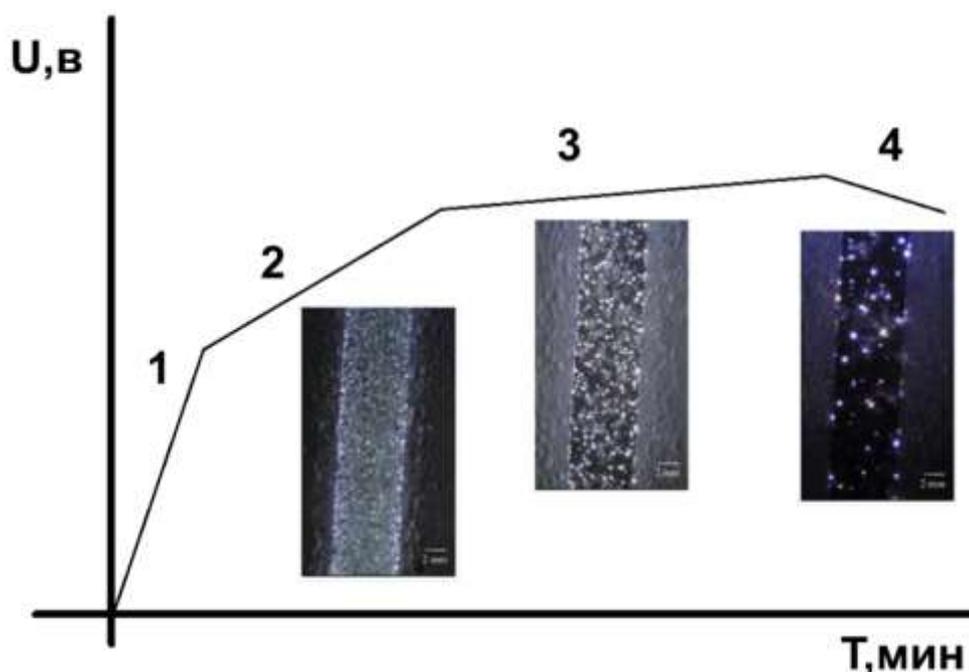


Рисунок 1.1. Хронограмма напряжения процесса ПЭО: 1 – анодирование, 2 – люминисценция, 3 – микроплазменные разряды, 4 – дуговые разряды

В дальнейшем при достижении высоких изоляционных свойств ПЭО покрытия наблюдается существенное увеличение мощности разрядов вследствие еще большей их локализации. Такие разряды принято называть дуговыми, а саму стадию – дуговой. На данном этапе происходит горение плазменных разрядов не только в каналах оксидного слоя, но и на поверхности. Имеют место кавитации, что ведёт к образованию локальных дефектов покрытия. Данная стадия в процессе ПЭО является последней [113].

Таким образом, процесс ПЭО состоит из четырёх стадий, что обеспечивает формирование покрытия с различной структурой и фазовым составом [114].

Существенный вклад в исследование плазменных процессов внесли исследования методом оптической эмиссионной спектроскопии [120-123]. Оценка спектров, полученных в процессе оксидирования, позволила получить знания о температуре, плотности и химическом составе плазмы [121]. Установлено, что при ПЭО магния период длительности жизни плазменного разряда составляет от 50 до 110 мкс [122.123].

Более детальные исследования непосредственно процесса горения микроплазменных разрядов показали, что он реализуется в три стадии. Данные стадии зафиксированы видеосъёмкой с применением высокоскоростной камеры (рисунок 1.2).

Первая стадия включает в себя образование пузырьков газа, а также тонкой оксидной плёнки на поверхности образца (рисунок 1.2 а). Следующим этапом считается образование плотного газопарового слоя у поверхности образца (рисунок 1.2 б). Данному действию могут способствовать анионы электролита, притягивающие пузырьки к поверхности образца, а также накопление свободных электронов на поверхности металла из-за сильнейших электрических полей. Происходит ионизация газопаровой смеси с последующим пробоем и горением газопаровой смеси (рисунок 1.2 с и d). Одновременно с этим подтверждается, что возникновение электрического разряда происходит в самой слабой диэлектрической точке, являющейся дефектом. В последующем в этих точках происходит многократное повторение разрядов.

Нечаев и др. [120] предложили динамическую модель образования микроразрядов. Газовые пузырьки, содержащие ионы электролита, при сильных электрических полях оказывают разогревающее воздействие на поверхность оксидной плёнки внутри пор. Одновременно с этим около переходной границы металл–покрытие свободные электроны также

ускоряются при наложении электрических полей, что приводит к возникновению лавинной реакции и последующему пробой (рисунок 1.3 а). После чего находящаяся газопаровая смесь в поре превращается в плазму (рисунок 1.3 б) и образуется канал разряда.

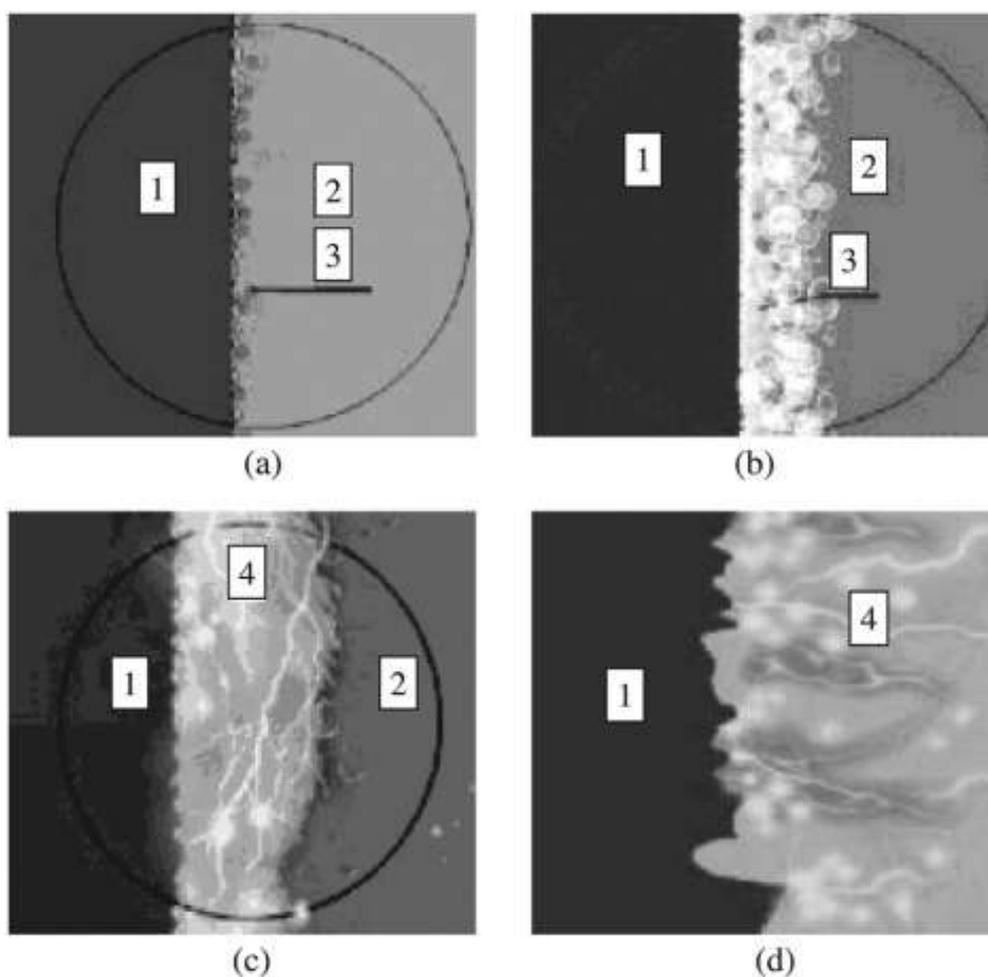


Рисунок 1.2 - Фото процесса ПЭО: (а) – первая стадия (накопление пузырьков газа), (б) – вторая стадия (образование газопарового слоя), (с) и (д) – третья стадия (электрический разряд (пробой)). 1 – электролит, 2 – магниевый сплав, 3 – газовая смесь, 4 – микроплазменный разряд.

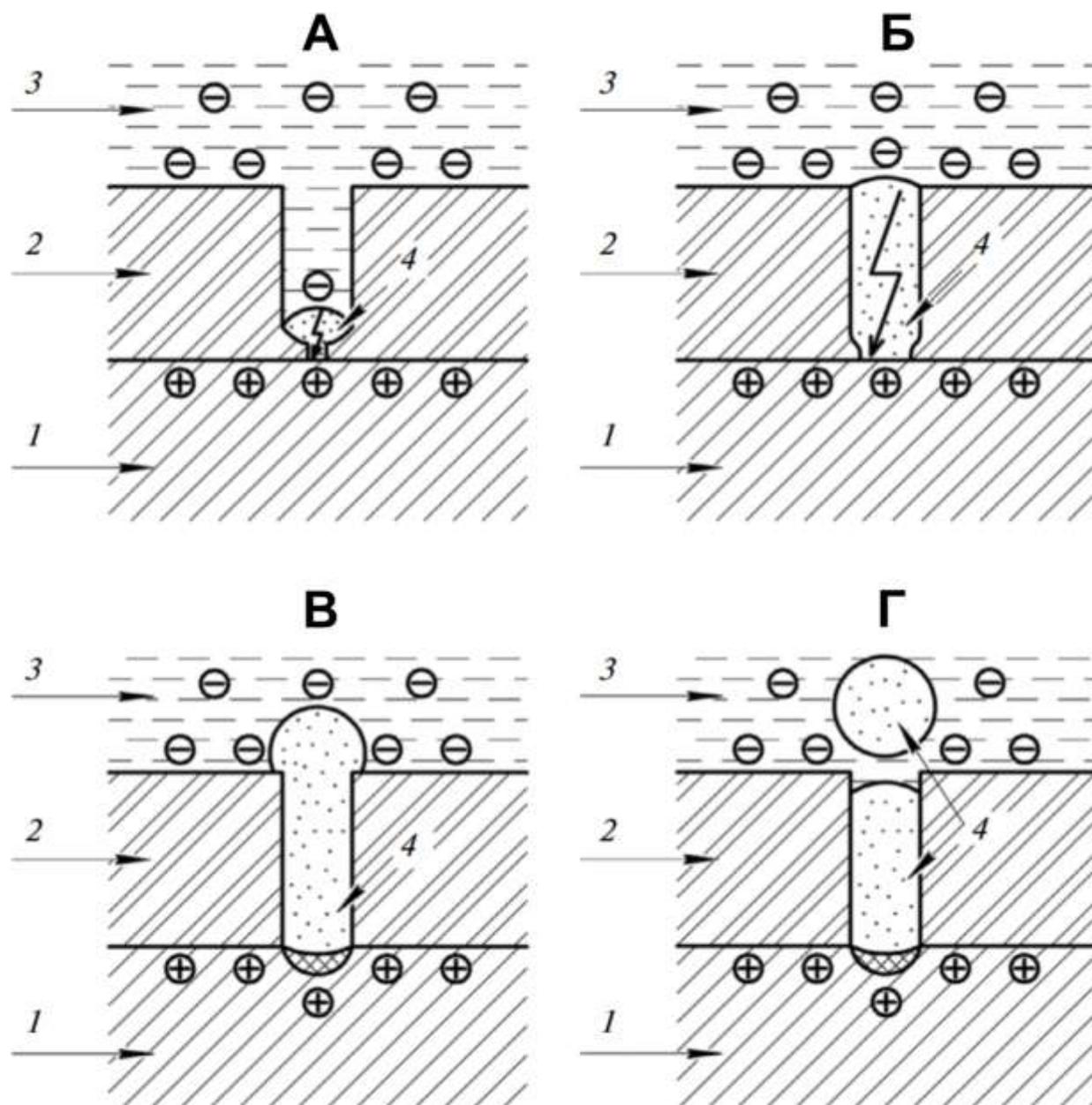


Рисунок 1.3 - Схема горения микроплазменного разряда: А – формирование микроразряда; Б – развитие микроразряда; В – изменение в геометрии, охлаждение катода, и прекращение микроразряда; Г – ликвидация парового газового пузыря; 1 – металл, 2 – оксидный слой, 3 – электролит, 4 – плазма

[120]

Стенками канала разряда (электродами) служат устье поры у границы металл–покрытие с положительным зарядом и электролит с отрицательным зарядом. Таким образом, заряд остается постоянным за счёт эмиссии

электронов с жидкого катода. Электронная эмиссия приводит к лавине электронов, а затем приводит к нагреву плазмы.

Плазма расширяется при нагревании, и граница электролита движется от конца поры к её отверстию. Пузырьки расширяются в порах до тех пор, пока не достигнут отверстия (рисунок 1.3 в). При достижении плазмой верхней границы поры её расширение не заканчивается. Площадь поверхности плазменного пузыря увеличивается из-за изменения геометрии, что сказывается на характере излучения света. Происходит охлаждение катода, и электронная эмиссия прекращается. Окончание эмиссии приводит к резкому охлаждению продуктов реакции и взрыву пузырька (рисунок 3 г). В процессе окончания горения плазмы продукты плазменных и электрохимических реакций конденсируются и осаждаются на стенки и дно каналов.

Описанные процессы многократно повторяются на поверхности магниевого сплава на различных участках, что приводит к формированию ПЭО покрытия.

Однако сложность физико-химических процессов, протекающих при ПЭО, до сих пор не позволила выработать общепринятую модель процесса возникновения пробоя. Знания о механизме микроплазменных разрядов на границе раздела металл–покрытие–электролит весьма противоречивы. Предлагаемые теории пробоя и возникновения искрения можно разделить на две группы [107]: ионную и электронную. Ионный механизм разряда предполагает проникновение в оксидную плёнку ионов электролита, что приводит к росту электропроводности. Возникновение электронного пробоя предполагает внедрение электронов в оксидную структуру и зарождение электронной лавины. Электронная теория является более предпочтительной.

### ***1.3.2 Влияние состава электролита на свойства ПЭО покрытий***

Наиболее распространёнными для магниевых сплавов являются щелочные электролиты. Они обеспечивают стабильное формирование покрытия и позволяют избежать быстрого растворения металла, как при

использовании кислотных электролитов [122]. В составах электролитов используют гидроксиды щелочных металлов (NaOH [122, 123] и KOH [124, 125]) в качестве регулятора pH и обеспечения высокой проводимости раствора. Существует множество работ по изучению различных добавок в электролит, приводящих к изменению свойств электролитов, получению новых соединений в составе ПЭО покрытия [127,128].

Обнаружено, что коррозионная стойкость покрытия повышается при введении в электролит KF. Несмотря на более крупные поры, структура покрытия являлась компактной. Был сделан вывод, что присутствие  $MgF_2$  и MgO может оказать благоприятное влияние на коррозионную стойкость [129]. Введение KF в электролит изменяет фазовый состав покрытий за счёт новых электрохимических реакций во время оксидирования [130]. Покрытия, полученные в электролитах с фторидом калия, содержали 2-4 ат.% F [131].

Алюминаты, силикаты и фосфаты являются также распространёнными добавками для электролитов при ПЭО магниевых сплавов. Эти добавки могут привести к значительным изменениям свойств покрытия. Показано, что анионы непосредственно способствуют процессу формирования покрытий помимо MgO, который является основой для всех типов покрытий [132].

Исследования ПЭО покрытий, формируемых в электролитах, содержащих фосфатные соединения, разнятся в результатах. В работе [133] показано, что силикатный электролит позволяет получить ПЭО покрытие более компактное, чем с фосфатными соединениями. Однако в другом исследовании [134] обнаружено, что покрытие, образованное в фосфатном электролите, имеет большую толщину и изоляционную способность, чем в силикатном электролите при аналогичных плотностях тока.

Обнаружено [135-138], что введение в силикатный электролит фосфатов должно быть в определенных пропорциях, нарушение которых ведёт к ухудшению защитных свойств покрытия.

Стоит также отметить интерес научного мира к модифицированию стандартных электролитов ПЭО органическими добавками, такими как

глицерин [139], фитиновая кислота [140] и другие [141]. Отмечено, что введение глицерина приводит к увеличению плотности структуры покрытия и обеспечивает равномерное распределение микроплазменных разрядов по поверхности образца. Покрытия в электролите с фитиновой кислотой получаются более тонкие, чем формируемые в традиционном силикатном электролите, однако имеют лучшую защитную способность. Покрытие, сформированное в силикатном электролите, аморфное, а покрытие, сформированное в электролите с фитиновой кислотой, в основном состоит из MgO.

На основании вышеизложенного предположено, что приведённые составы и сочетания компонентов не всегда остаются стабильными с течением времени, что объясняет противоречивые результаты.

К примеру, наиболее распространённые электролиты на основе силикатов очень требовательны к pH раствора, незначительное изменение которого за счёт введения KF или иных компонентов может привести к выпадению осадка. Данный факт позволяет предположить, что с течением времени свойства и химический состав электролитов будет меняться. Исследований в области изучения стабильности электролитов во времени или разработки составов электролитов, обеспечивающих стабильные свойства ПЭО покрытий при длительных сроках работы, найдено не было.

### ***1.3.3 Влияние режимов поляризующего тока на свойства ПЭО покрытий***

В годы становления технологии плазменного электролитического оксидирования работы велись с использованием выпрямленного тока, однако исследования показали, что наиболее эффективным является применение биполярного пульсирующего сигнала [142]. По сравнению с однополярным импульсным током использование биполярного импульсного тока улучшает условия возникновения и существования плазмы. Биполярный режим позволяет обеспечить точный контроль процесса за счёт отношения

отрицательных и положительных импульсов.

Применение импульсных токов при ПЭО обеспечивает использование катодной поляризации [143]. В момент подачи катодного импульса так же, как и анодного, происходит пробой. Однако это не сопровождается образованием оксидных соединений. Во время катодного импульса ионы щелочных металлов возгоняются, что является положительным моментом, так как наличие в защитном покрытии легкоплавких компонентов нежелательно. Помимо этого в точке пробоя катодный импульс обнажает участок обрабатываемой поверхности, что облегчает протекание анодного пробоя [144].

Токовый режим ПЭО оказывает одно из основных влияний на структуру и свойства получаемых покрытий. При осуществлении ПЭО формирование микроплазменного разряда может быть принудительным и естественным [145]. Приложение плавно нарастающего напряжения приводит к естественному началу пробоя и горению микроплазменного разряда. Наложение заведомо высокого потенциала в начальный период обеспечивает принудительное начало пробоя. То же самое относится к окончанию горения микроплазменного разряда.

Совершенствование компонентной базы источников тока, программного управления технологическим процессом и исследовательского оборудования открывает новые возможности получения знаний о ПЭО магниевых сплавов.

В работах [146-148] показана возможность повышения эффективности технологии плазменного электролитического оксидирования за счёт совершенствования токовых режимов. В частности, установлена эффективность режима оксидирования алюминиевых сплавов с использованием коротких поляризующих импульсов прямоугольной формы, что позволяет получать ПЭО покрытия с аналогичными свойствами при меньших энергетических затратах.

Представители Кембриджского университета, используя камеру высокоскоростной съёмки и осциллограф с высоким разрешением [149,150],

определили, что в процессе ПЭО алюминиевых сплавов в анодный полупериод при частоте 50 Гц и длительности импульсов свыше 5 мс происходит по очередности множество искровых разрядов, которые воспринимаются невооруженным глазом как единое целое. При этом микроплазменные разряды реализуются без принудительного инициирования и окончания. Разряды загорались в одном и том же месте на поверхности образцов. Одновременно с этим учёными из Кембриджа установлено, что период «жизни» микроплазменных разрядов составляет приблизительно 30-300 мкс, а время так называемой перезарядки около 100-1000 мкс. Дальнейшие их исследования были направлены на локализацию одного единственного пробоя из каскада путём уменьшения длительности поляризирующего импульса при увеличенной в 50 раз частоте [151]. Процесс горения микроплазменного разряда инициировался и заканчивался принудительно, паузы между анодными и катодными импульсами отсутствовали, однако такая локализация дала возможность изучения стадий горения микроплазменного разряда и подтвердила доводы, приведённые ранее.

Показано, что во время длительных поляризирующих импульсов возникает каскад естественно инициированных микроплазменных разрядов малой энергии, а повышение эффективности процесса возможно только при принудительном инициировании пробоя с использованием коротких поляризирующих импульсов. На основании этих данных можно предположить, что такой подход позволит избавиться от лишних энергетических затрат при реализации ПЭО процесса на магниевых сплавах, а качество покрытия при этом будет на сопоставимом уровне.

Исследования влияния частот следования импульсов позволило установить, что покрытия, нанесённые при высоких частотах следования импульсов, обладают лучшими коррозионными свойствами [152-156]. В соответствии с результатами электрохимических исследований коррозионная стойкость плёнки ПЭО, сформированной при 1000 Гц, была примерно в 32

раза плотнее, чем при более низких частотах (рисунок 1.4)

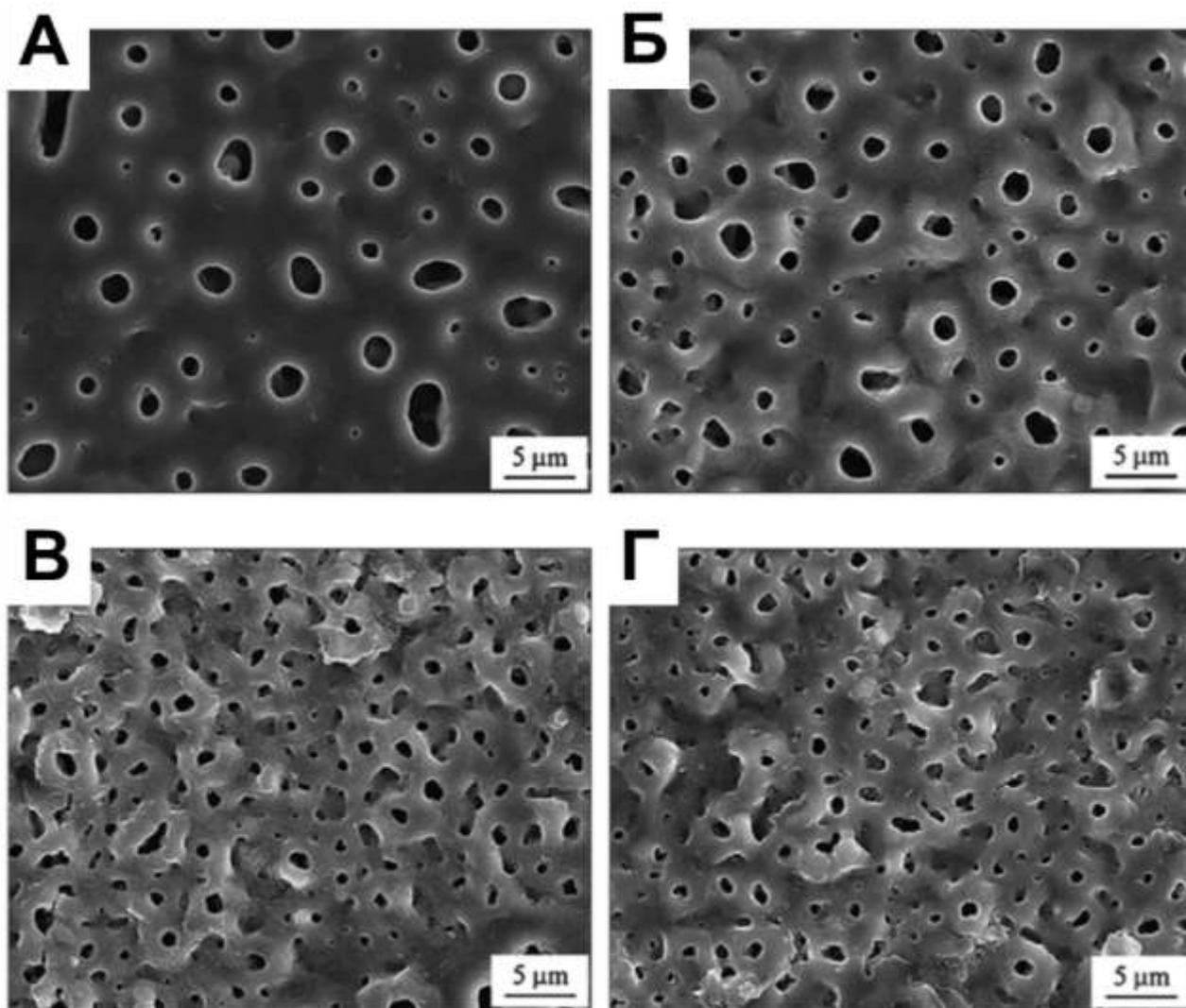


Рисунок 1.4 - Структура поверхности ПЭО покрытия при использовании различных частот следования поляризующих импульсов (А – 60 Гц, Б – 500 Гц, В – 1000 Гц, Г – 2000 Гц) [156]

Покрытие при использовании высокой частоты поляризации менее пористое и более плотное [156]. Увеличение частоты привело к увеличению количества каналов разряда и уменьшению их размера [152, 153, 155]. Однако существуют публикации, опровергающие данную теорию [157]. Структура покрытия, полученного при 10 Гц, более плотная, чем при использовании 1000 Гц и обладает лучшими защитными свойствами. Авторами предположено, что это связано с лучшими условиями спекания во

время отрицательных импульсов с более высокой энергией и образованием фаз, которые требуют высоких температур плазмы, которые существуют при производстве покрытия на низких частотах.

Рассмотренные выше режимы изменения сигналов токов являются определяющими, но не основными. Как и для традиционных электрохимических процессов, так и для процессов ПЭО основным параметром является плотность тока. Исследования влияния плотности тока на фазовый состав, структуру и свойства покрытий показали, что увеличение значения данного параметра ведёт к возрастанию скорости роста оксидного покрытия [158].

Исследование влияния времени оксидирования позволили установить, что длительность процесса влияет на свойства ПЭО покрытия аналогично плотности тока [159,160]. Обнаружено, что ПЭО покрытия имеют лучшие изоляционные свойства при использовании низких плотностей тока и длительном времени оксидирования. Дальнейшие исследования показали, что при превышении оптимального времени окисления наблюдается ухудшение защитных свойств покрытия [161,162].

#### ***1.3.4 Влияние химического состава сплава и его термической обработки на свойства ПЭО покрытий***

При реализации ПЭО на образцах из разных магниевых сплавов покрытия различаются по фазовому составу и морфологии поверхности из-за влияния легирующих элементов (рисунок 1.5). Это в свою очередь влияет на механизмы коррозии [115]. Установлено, что скорость роста покрытий увеличивается с увеличением содержания алюминия в сплаве.

По результатам других исследований установлено, что добавление незначительного количества неодима в сплав AZ91 вызывает существенное уплотнение микроструктуры ПЭО покрытия [163].

Существенное влияние оказывает размер зерна магниевое сплава. Так, сравнивая образцы с крупнозернистой и мелкозернистой структурой, установлено, что более мелкое зерно оказывает благоприятное влияние на структуру и защитные свойства покрытия. Сверхтонкий зернистый магний в матрице с малыми фазами приводит к гомогенному искрообразованию во время процесса ПЭО, что обеспечивает снижение объёмных дефектов в покрытии.

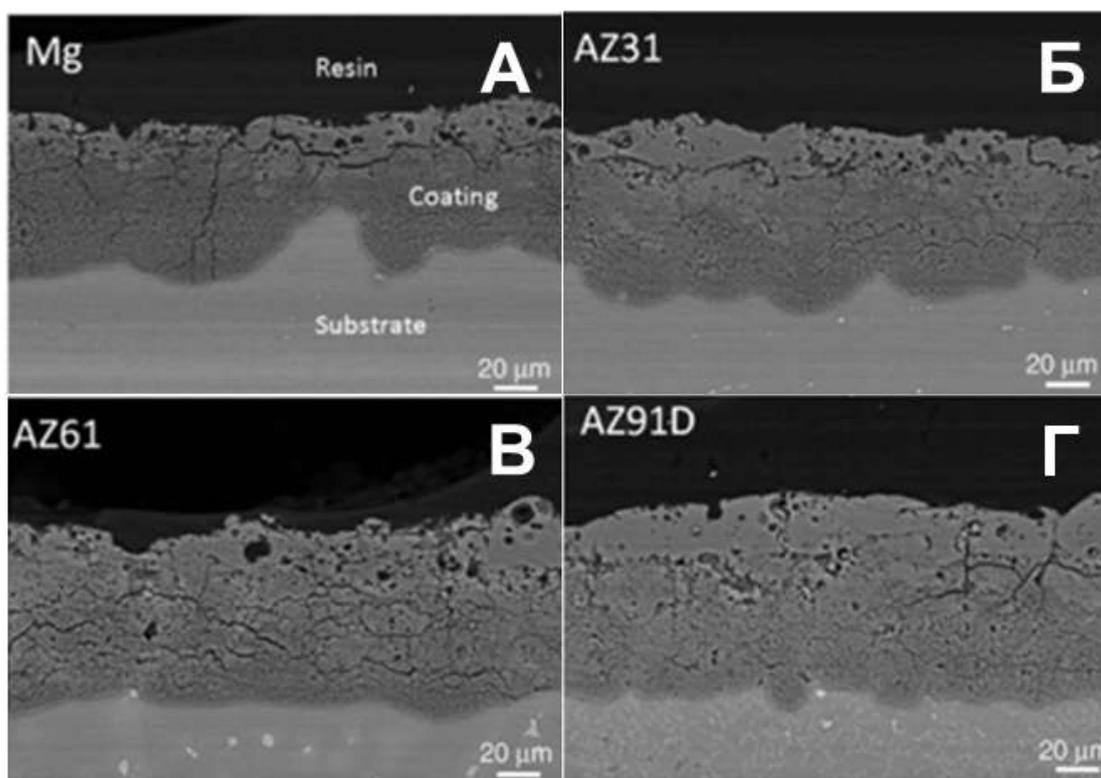


Рисунок 1.5 – Структура ПЭО покрытия, нанесённого на магниевые сплавы различных систем легирования (А – не содержит алюминий, Б – содержание алюминия около 3%, В – содержание алюминия около 6%, Г – содержание алюминия около 9%)

В работе [163] подробно рассмотрена роль фазы  $Mg_{17}Al_{12}$  сплава AZ91D. Так установлено, что на ранних стадиях ПЭО наблюдается разная скорость образования оксидных фаз вблизи фазы  $Mg_{17}Al_{12}$  и на остальной

поверхности. Данное обстоятельство приводит к образованию дефектов структуры покрытия (рисунок 1.6).

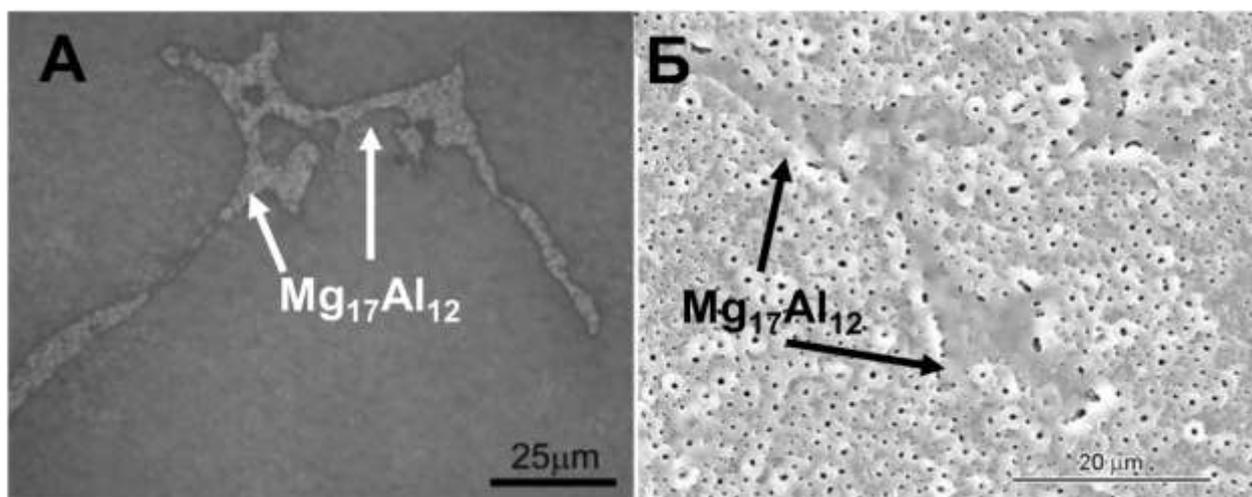


Рисунок 1.6 - Структура поверхность сплава AZ91D  
(А – исходное состояние, Б – поверхность после ПЭО).

На приведённой фотографии поверхности (рисунок 6, б) отчётливо видно различие в морфологии и структуре формируемого оксидного слоя.

В работах [164,165] в процессе исследования влияния термического состояния на структуру и свойства ПЭО покрытий установлено схожее влияния алюминий-содержащей фазы (рисунок 1.7). Установлено, что микроструктура и химический состав выходящих на поверхность фаз магниевого сплава влияет на электрохимические свойства ПЭО покрытия. Наиболее слабым местом данного вида покрытия с точки зрения коррозии являются зоны с фазой  $Al_yMn_x$  (рисунки 1.7 б, г, е). Около этой фазы формируется рыхлое покрытие, имеющее большое количество дефектов.

При более детальном анализе приведённых в статье фотоматериалов найдена зависимость пористости структуры покрытия от гетерогенности исходной поверхности.

Без покрытия

С ПЭО покрытием

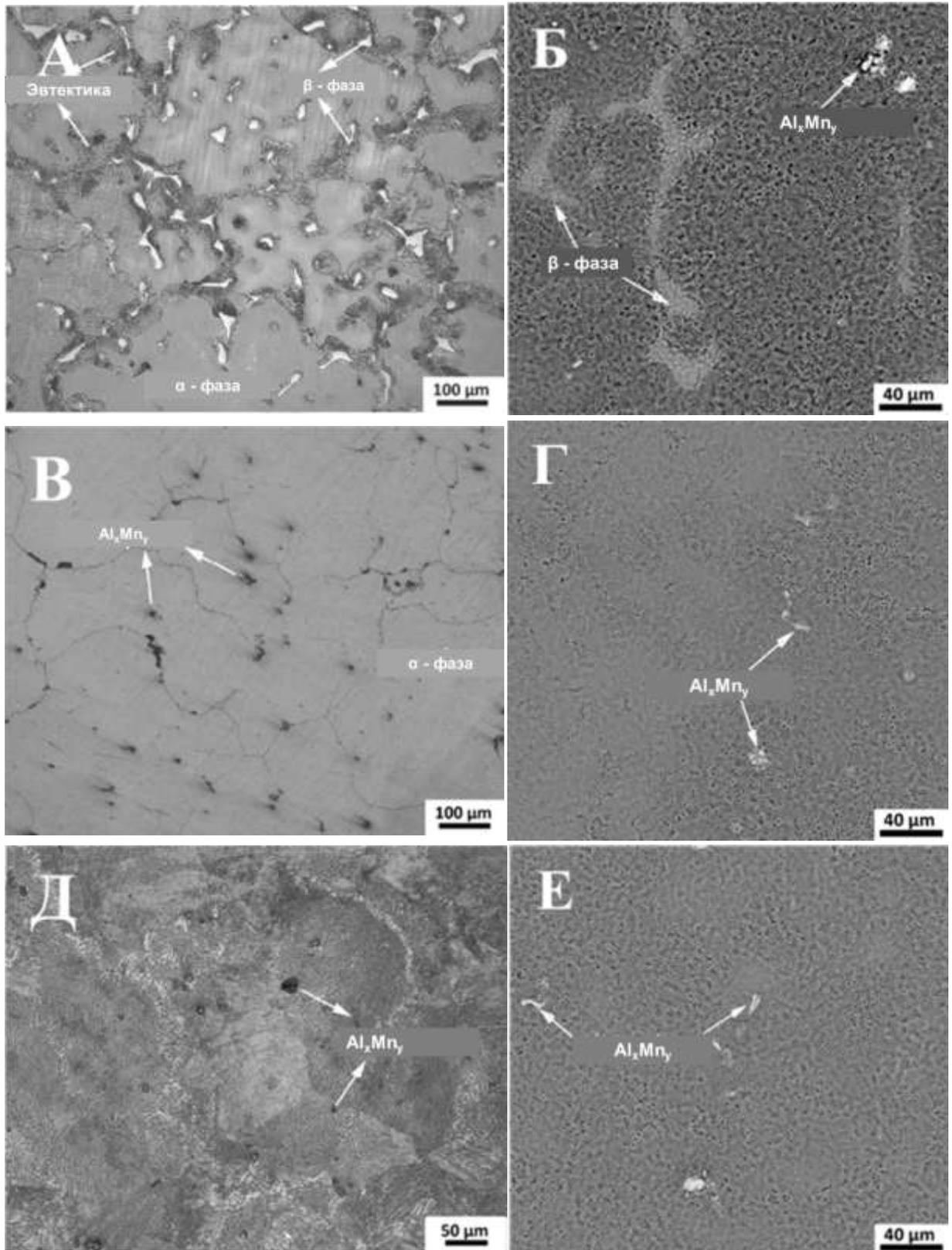


Рисунок 1.7 - Поверхность образцов магниевого сплава в различном термическом состоянии:

А – литое состояние, Б – литое состояние с ПЭО, В – состояние Т4, Г – состояние Т4 с ПЭО, Д – состояние Т6, Е – состояние Т6 с ПЭО:

Для сплава системы Mg-Al-Zn-Mn (AZ91) в литом и в состаренном состоянии (Т6) на обрабатываемой поверхности присутствует  $\beta$ -фаза ( $Mg_{17}Al_{12}$ ). При нанесении ПЭО количество пор на поверхности и их диаметр больше (рисунок 1.7 Б, Е), чем при использовании образцов после закалки (рисунок 1.7 Г). В состоянии Т4 поверхность более гомогенна, на поверхности не успевает выделиться  $\beta$ -фаза, поэтому присутствует только пересыщенная  $\alpha$ -фаза.

#### ***1.4 Результаты анализа литературных данных и постановка цели и задач исследования***

Анализ состояния технологических решений защиты от коррозии магниевых сплавов показал наличие ряда нерешённых проблем.

Наиболее перспективными следует считать электрохимические методы нанесения оксидных и гидроксидных покрытий на магниевые сплавы, обеспечивающие наиболее высокие защитные свойства. Наиболее распространёнными электрохимическими процессами являются анодирование и плазменное электролитическое оксидирование. Процессы анодного окисления и ПЭО имеют много общего, однако при сопоставимых энергетических затратах для формирования ПЭО покрытия используются электролиты с пониженной в разы концентрацией компонентов. Такие свойства как твёрдость и износостойкость у ПЭО покрытий выше за счёт формирования высокотемпературных оксидных соединений в процессе плазмохимических реакций.

Несмотря на довольно большой объём публикаций [94-166], посвящённых исследованию плазменного электролитического оксидирования магниевых сплавов, в научных работах мало уделено внимания влиянию формы поляризующего сигнала на структуру и свойства ПЭО покрытия, а также отсутствуют пути снижения количества объёмных дефектов покрытий, связанных с электрохимической гетерогенностью

поверхности. Используемые электролиты для экспериментальных исследований не обеспечивают стабильную работу по истечению длительного времени хранения, что затрудняет промышленное освоение технологии в целом. Однако одним из основных факторов, тормозящим процесс освоения ПЭО магниевых сплавов, является его низкая энергетическая эффективность.

В связи с вышеизложенным представляется целесообразным изучение влияния на структуру и свойства ПЭО покрытия формы поляризующего сигнала, компонентного состава электролита и гетерогенности поверхности магниевого сплава с целью разработки энергоэффективного процесса плазменного электролитического оксидирования наиболее распространённого магниевого сплава МЛ5, обеспечивающего повышение защитных свойств ненаполненного ПЭО покрытия.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Исследовать влияние электрохимической гетерогенности поверхности сплава МЛ5 на защитные свойства и структуру ПЭО покрытия.

2) Исследовать влияние формы, последовательности и амплитуды поляризующего напряжения как на энергетическую эффективность процесса ПЭО магниевого сплава МЛ5, так и на свойства формируемого покрытия.

3) Исследовать возможность оптимизации состава силикатного электролита, используемого для плазменного электролитического оксидирования с целью обеспечения высокой коррозионной стойкости магниевого сплава МЛ5.

4) Разработать практические рекомендации для промышленного освоения технологии ПЭО магниевого сплава МЛ5.

Важность решаемой задачи определяется её научной и практической значимостью: применение технологии ПЭО для деталей из магниевых сплавов существенно повысит назначенный срок службы и снизит вероятность отказов авиационной техники по причине коррозии.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Используемые материалы и их свойства

В качестве образцов использовали металлические пластины размером 50x50x5 мм из литейного магниевого сплава МЛ5, химический состав которого приведён в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Химический состав сплава МЛ5

Компоненты	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Zr
					не более				
Содержание, масс.%	Основа	7,5-9	0,2-0,8	0,15-0,5	0,25	0,1	0,06	0,01	0,002

Перед формированием покрытия поверхность образцов из магниевого сплава зачищали наждачной бумагой с зернистостью от 400 до 1000, затем протирали ветошью, смоченной в органическом растворителе.

### 2.2 Используемые экспериментальные установки

Плазменное электролитическое оксидирование образцов магниевого сплава проводили, используя установку MicroArc 3.0 производства ООО НПП «ИНСИТЕК» (г. Томск) и установку производства ФГУП «ВИАМ» (г. Москва).

Основная работа проведена на установке плазменного электролитического оксидирования MicroArc 3.0, позволяющая варьировать сигнал поляризующего тока по напряжению до 700 В катодного и анодного полупериода, по частоте в диапазоне от 1 Гц до 250 Гц и по длительности импульсов от 1 мкс до 250 мкс (рисунок 2.1.).

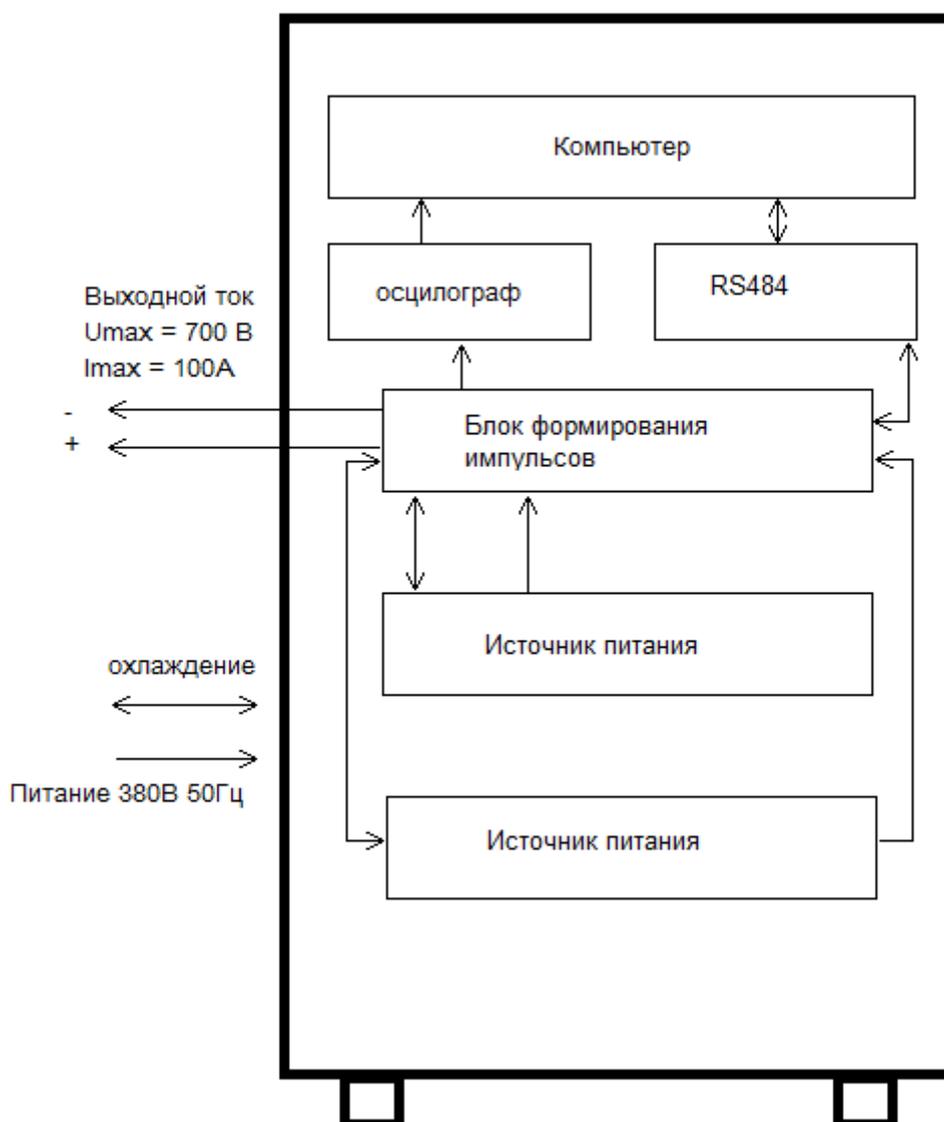


Рисунок 2.1. Схема установки ПЭО «MicroArc 3.0»

В качестве ванны использовали ёмкость из нержавеющей стали типа 12ХН10Т, оборудованная системой водяного охлаждения, обеспечивающей постоянную температуру водного раствора электролита и оборудованную механическим перемешивающим устройством. Образцы крепили к штанге алюминиевыми подвесами, изолированными полимерной плёнкой от контакта с электролитом. Электродом служил корпус ванны. Расстояние от одной из стенок ванны до образцов не превышало 100 мм.

## ***2.3 Методы исследования свойств ПЭО покрытия***

### ***2.3.1 Методика анализа топографии поверхности***

Микро и макроструктурный анализ топографии образцов с ПЭО покрытием исследовали с помощью лазерной сканирующей микроскопии (CLSM) с применением оптического профилометра S NEOX Sensofar-Tech. Принцип данного метода заключается в фиксации множества фокальных изображений между крайними фокусными точками исследуемой поверхности с последующей компьютерной обработкой и построением трёхмерной модели. Такой анализ позволял получить представление о характере распространения пор покрытия.

Анализ количества и глубины проникновения таких пор проводили путём среза фокальных плоскостей трёхмерной модели от «нулевой точки» вглубь покрытия. За нулевую точку принимали плоскость трёхмерной модели, где наблюдался максимальный процент поверхности, попавший в фокус.

### ***2.3.2 Методика определения толщины оксидных покрытий***

Для определения толщины формируемых ПЭО покрытий на магниевом сплаве использовали толщиномер MiniTest 2100 и датчик N02, 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. Возникающее в результате этого вторичное магнитное поле ослабляет первичное. Наблюдаемый эффект ослабления, зависящий от расстояния (т.е. толщины покрытия) между датчиком и материалом подложки, конвертируется прибором в значение толщины покрытия.

Характеристики применяемого датчика:

- область измерений толщины покрытия – от 1 до 150 мкм;
- точность измерения – 0,1 мкм.

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

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

Кроме того, из контрольных образцов изготавливали поперечные шлифы и измеряли толщину покрытия при помощи оптической микроскопии.

### ***2.3.3 Методика определения микротвёрдости ПЭО покрытия***

Микротвёрдость покрытия определяли по методу Виккерса на приборе Emcotest Durascan на поперечном шлифе путём определения величины отпечатка индентора, внедряемого при заданной и постоянной нагрузке 0,0981 Н в течение 15 с. В качестве индентора применялась четырёхгранная алмазная пирамида с углом при вершине, равным 136 °. Количество точек измерения составляло не менее 5 на каждый образец.

Значения твёрдости вычисляли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 путём деления нагрузки F на квадрат среднеарифметического значения диагонали отпечатка:

$$HV = 0,189 \frac{F}{d^2}$$

где: F – нагрузка на индентор, Н;

d – среднеарифметическое значение длин диагоналей d1 и d2 отпечатка пирамидки на исследуемом объекте, мм.

### ***2.3.4 Методика исследования структуры и химического состава ПЭО покрытия***

Исследования структуры ПЭО покрытия проводили методом электронной сканирующей микроскопии. Определение различных

химических элементов в покрытии вели методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

В работе применялся сканирующий (растровый) автоэмиссионный электронный микроскоп JSM-6490LV, оснащённый приставкой для микрорентгеноспектрального анализа INCA-450 (производство фирмы Jeol, Япония). Исследования проводили в режиме эмиссии в режимах вторичных (SEI) и обратно отражённых (BEC или COMPO) электронов. Количественный анализ структуры определяли с помощью программного модуля Eimage Expert Pro3 фирмы NEXIS. Для исследований использовали поперечные шлифы образцов из магниевого сплава с ПЭО покрытием.

Для каждого из образцов с ПЭО покрытием количество областей исследований выбирали индивидуально, исходя из его толщины, но так, чтобы количество областей сканирования составляло не менее 5, но не более 15. Размеры областей сканирования выбирали так, чтобы минимальная площадь каждой области была в диаметре не менее 3 мкм.

### ***2.3.5 Методика определения адгезии лакокрасочных покрытий***

Методика определения адгезии лакокрасочных покрытий к поверхности магниевого сплава с ПЭО покрытием определяли путём непосредственного нанесения системы покрытий, состоящей из одного слоя грунтовки ЭП-0215 и фторполиуретановой эмали. ЛКП наносили путём распыления из краскопульта. Применяемые лакокрасочные материалы и технология их нанесения являются стандартными для деталей из магниевых сплавов в авиационной отрасли.

После окончательного отверждения на готовое лакокрасочное покрытие наносили решётчатые надрезы и визуально оценивали состояние покрытия по четырёхбалльной системе. Нанесение надреза осуществляли стальным лезвием с углом заточки режущей части  $20^\circ - 30^\circ$  и толщиной кромки 0,05 – 0,10 мм по специальному шаблону на расстоянии не менее 10 мм от края. При этом скорость резания составляла от 20 до 40 мм/с. Так как толщина

системы ЛКП составляла больше 60 мкм, расстояние между надрезами составляло 2 мм. Отслоившиеся части покрытия смахивали кистью и оценивали внешний вид поверхности с надрезом. Балльная система имела следующие критерии:

- 1 балл – если края надрезов полностью гладкие, нет признаков отслаивания ни в одном квадрате решётки;
- 2 балл – если имелось незначительное отслаивание покрытия в виде мелких чешуек в местах пересечения линий решётки;
- 3 балл – если имело место частичное или полное отслаивание покрытия вдоль линий надрезов решётки или в местах их пересечения;
- 4 балл – если наблюдается полное отслаивание покрытия или частичное, превышающее 35 % поверхности решётки.

### ***2.3.6 Методы потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии***

Электрохимические параметры магниевого сплава с ПЭО покрытием и без исследовали методом потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) с использованием электрохимической системы производства «Solartron Analytical» (Великобритания), представляющей собой электрохимический интерфейс SI 1287A и анализатор частотного отклика SI 1260, сопряжённые с компьютером (рисунок 2.2). Измерения проводили в трёхэлектродных ячейках Model K0235 Flat Cell («PAR», USA). Видимая рабочая площадь образца составляла 1 см<sup>2</sup>.

При проведении измерений в качестве электролита использовали 3 % водный раствор NaCl (pH = 7). Эксперименты проводили при комнатной температуре. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl (потенциал относительно нормального водородного электрода согласно паспорту равен +0,201 В). Перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в

растворе в течение 15 мин для установления потенциала свободной коррозии  $E_k$ . Поляризационные кривые были получены при скорости развертки потенциала, равной 15 мВ/с. Образцы поляризовали в анодном направлении начиная от потенциала  $E = E_k - 300$  мВ.



Рисунок 2.2 - Внешний вид стенда электрохимических исследований

При проведении импедансных измерений в качестве возмущающего сигнала использовали сигнал синусоидальной формы амплитудой 100 мВ. Частоты изменялись в диапазоне от  $10^{-1}$  Гц до  $10^5$  Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Управление экспериментом осуществляли с использованием программного обеспечения CorrWare/ZPlot. Обработку данных и подгонку импедансных спектров проводили с применением метода наименьших квадратов комплексных нелинейных величин с помощью программы CorrView/ZView. При этом исследуемый объект рассматривается

как эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), включающая в себя элементы, характеризующие границами раздела металл-покрытие-электролит. Руководствуясь результатами полученных импедансных спектров, установлено, что систему металл-покрытие-электролит можно адекватно смоделировать эквивалентной электрической схемой (рисунок 2.3).

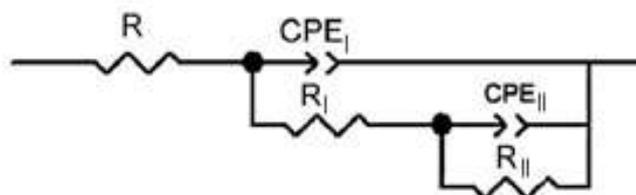


Рисунок 2.3 - Эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования экспериментального импедансного спектра

В данной схеме вместо электрической ёмкости использован элемент постоянного сдвига фазы CPE (constant phase element), применяемый, как правило, при описании неидеальных конденсаторов (гетерогенных поверхностных слоёв, неоднородных по составу и толщине, характеризующихся сложной морфологией). Элемент постоянного сдвига фазы используется при современном электрохимическом моделировании различных сложных объектов, в том числе для описания процессов, происходящих на фазовых границах анодных оксидных слоёв.  $R_I$  и  $R_{II}$  – сопротивление внешнего слоя и внутреннего слоя соответственно,  $R$  – сопротивление электролита. Импеданс CPE описывается формулой:

$$Z_{CPE} = 1/Y_o(j\omega)^n,$$

где  $j$  – мнимая единица,  $\omega$  – угловая частота ( $\omega = 2\pi f$ ),  $n$  и  $Y_o$  – показатель экспоненты и частотно независимый предэкспоненциальный множитель соответственно.

$CPE_I$  представляет собой геометрическую ёмкость всего композиционного слоя. Параллельный с  $CPE_I$  элемент  $R_I$  отвечает за электрическое сопротивление пор ионному току. Элементы параллельного

соединения  $CPE_{II}$  и  $R_{II}$  предназначены для описания процесса переноса заряда на границе раздела металл-покрытие.

Все электрохимические измерения проведены не менее трёх раз для обеспечения надёжности и воспроизводимости эксперимента.

### ***2.3.7 Методика ускоренные коррозионные испытания при воздействии соляного тумана***

Испытания проводят с целью определения коррозионной стойкости изделий, материалов и систем материалов и покрытий для защиты от коррозии, а также пригодности изделий к эксплуатации во влажной атмосфере в присутствии солей. Метод испытаний предназначен, главным образом, для ускоренных сравнительных испытаний коррозионной стойкости однотипных образцов, в том числе покрытий по металлам (металлических, анодных, катодных и некоторых видов конверсионных, а также органических), и для оценки стабильности технологии и качества покрытий (в частности для оценки пористости).

Сущность метода заключалась в ускорении коррозионного процесса повышением температуры, относительной влажности и введением в атмосферу раствора хлористого натрия. Испытания проводили при постоянном распылении 5 %-ного раствора хлористого натрия при температуре 35 °С и относительной влажности 95–98 %. Испытания образцов из магниевых сплавов с ПЭО покрытием проводили в камере соляного тумана Votsch VSC-1000 (рисунок 2.4) . Камера, ёмкости для приготовления растворов и другая испытательная аппаратура, а также приспособления для крепления образцов были выполнены из некоррозионно-агрессивных и стойких к воздействию коррозионной среды материалов. Конструкция камеры обеспечивала стабильный режим работы, колебания температуры не превышали  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Камера соляного тумана соответствовала следующим требованиям:

- а) солевой раствор распылялся при помощи аэрозольного аппарата;

б) распыляемый аэрозоль образовывал в камере равномерную взвесь (туман), свободно циркулировал вокруг всех образцов для испытаний, но не попадал на образцы для испытаний непосредственно с распыляющего устройства;

в) отработанный солевой раствор удалялся из рабочего объёма камеры, для чего в днище камеры предусмотрен сток: отработанный солевой раствор не использовался повторно;

г) камера и все её вспомогательные части изготовлены из материалов, не влияющих на результаты испытаний.



Рисунок 2.4 - Внешний вид камеры солевого тумана

Распылительная камера имела размеры и форму, при которых количество распыляемого раствора, собранного в коллекторы, соответствовало усредненным значениям норм за время работы камеры в течение не менее 16 ч.

Устройство для распыления солевого раствора состояло из устройства подачи чистого воздуха, давление и влажность которого регулировалось, резервуара для распыляемого раствора и нескольких распылителей.

Сжатый воздух, подаваемый в распылители, проходили через фильтр, задерживающий твёрдые частицы или масло. Воздух подавался под давлением 70 – 170 кПа.

Для предупреждения испарения распыляемых капелек раствора воздух перед подачей в распылитель был увлажнен в сатураторе, заполненном водой с температурой, превышающей на несколько градусов температуру в камере. Температуру регулировали таким образом, чтобы добиться требуемых скорости осаждения тумана в камере и концентрации собранного раствора. Уровень воды поддерживался постоянным для обеспечения необходимого увлажнения.

Перед испытанием в камере соляного тумана образцы выдержали в нормальных климатических условиях. Размещение образцов в камере производилось таким образом, чтобы они не занимали более 15 % объёма камеры.

При осмотре образцов фиксируют начало появления коррозионных очагов. Продолжительность испытаний составляла от 7 до 10 суток. Периодичность осмотров и съёмов образцов с испытаний 1, 2, 4, 7 и 10 сутки.

Оценку защитных свойств ПЭО покрытия проводили по следующим параметрам: глубина коррозионных поражений, изменение механических свойств, процент площади поверхности коррозионных поражений и характер коррозионных поражений, видимых под микроскопом (металлографический способ).

### ***2.3.8 Методика натурных климатических испытаний***

Натурные климатические испытания образцов из магниевого сплава МЛ5 с ПЭО покрытием проводили в условиях умеренно тёплого климата приморской зоны г. Геленджика и в условиях умеренного климата промышленной зоны г. Москва. Для климатических испытаний использовали стенды удовлетворяющие требованиям ГОСТ 9.906. Образцы с ПЭО покрытием крепились к стенду на леске таким образом, чтобы одна из сторон

образца, обладающая наибольшей площадью, была обращена вверх и направлена к югу. Крепление образцов обеспечивало их устойчивую фиксацию при различных атмосферных явлениях (порывам ветра, воздействию снега и др.). При этом также обеспечивалась свободная циркуляция воздуха вокруг образцов. Оценку образцов проводили по изменению внешнего вида поверхности. Для экспозиции на каждый вариант использовали по 3 образца.

### ***2.3.9 Методика определения коррозионной стойкости магниевых сплавов в авиационном масле***

К применяемым в авиации маслам предъявляют особые требования, так как они должны обеспечивать стабильную работу механизмов на протяжении длительного периода времени при жёстких условиях эксплуатации. В виду этого масла насыщены различными присадочными материалами, которые могут быть коррозионно агрессивны по отношению к магниевым сплавам. Поэтому в большинстве случаев детали из магниевых сплавов (крышки, корпуса редукторов и т.п.) подвергают дополнительной защите в виде химического оксидирования или других покрытий. Поэтому для разрабатываемых защитных покрытий для магниевых сплавов следует предъявлять требования к защитной способности их в маслах.

Сущность метода основана на изменении веса и состояния поверхности металлических пластинок после их испытания в контакте с маслом в течение 100 часов при заданном температурном режиме.

Выбор температурного режима при определении коррозионной агрессивности масел в каждом конкретном случае производится индивидуально в соответствии с СТО 1-595-591-499-2015. В связи с тем, что максимальная рабочая температура у магниевого сплава МЛ5 составляет 150 °С с возможными кратковременными нагревами до 175 °С, был взят трёхступенчатый режим испытаний (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Температурные режимы испытания

Ступени испытаний	Режим испытаний	
	Температура, °С	Продолжительность испытания, ч
1	100	10
2	125	80
3	150	10

Перед испытаниями производилось измерение геометрических размеров образцов с целью определения их площади поверхности, а также определение их массы на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Испытания проводили в чистых фарфоровых стаканчиках. В эти ёмкости наливали 200-250 мл профильтрованного масла, и погружали в него на специальном стеклянном подвесе испытываемые образцы. Стакан устанавливали внутри металлического контейнера. Контейнер закрывается крышкой с болтовым соединением (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Контейнер для испытаний

Герметично закрытые контейнеры помещаются в термостат, обеспечивающий равномерный нагрев масла до заданной температуры и автоматическую регулировку температуры с погрешностью  $\pm 2$  °С.

Отсчёт времени испытания начинается после часовой выдержки контейнеров в нагретом термостате. По окончании испытания из контейнера извлекали испытуемые образцы и промывали их в органическом растворителе с последующей протиркой фильтровальной бумагой. После просушки образцы взвешивались. После вычисляли потерю массы образцов, и в случае если она составляла не более  $0,1 \text{ г/м}^2$ , защитную способность покрытия считали удовлетворительной.

#### ***2.3.10 Методика определения кислотности растворов электролитов***

Определение кислотности растворов электролитов проводили с помощью рН-метра S400 Seven Excellence производства Mettler-Toledo International, работающим по принципу измерения величины ЭДС электродной системы, которая пропорциональна активности ионов водорода в растворе. В паре с рН-метром использовали твердотельный электрод InLab Expert, обеспечивающий измерения с точностью 0,01 единицы рН в диапазоне от 0,1 до 14 рН.

Измерения проводили при одинаковой и неизменной температуре растворов. На каждый вариант измерения осуществлялось не менее 3-х замеров с последующим расчётом среднего значения.

#### ***2.3.11 Методика измерения удельной электропроводности водных растворов***

Измерение удельной электропроводности раствора проводили с помощью кондуктометра марки АНИОН-4120, оснащённого датчиком удельной электропроводимости. Измерения проводили путём определения

величины сопротивления раствора высокочастотному электрическому току методом компенсации. Измерение сопротивления проводилось в полимерном сосуде и погруженным в раствор датчиком. Так как электрический ток распространялся через весь объём раствора, расстояние между пластинами (электродами) было зафиксировано конструкционной особенностью датчика. Диапазон измерения кондуктометра составлял от 0,001 до 100 мСм/см с погрешностью измерения 2 %.

Измерения проводили при одинаковой и неизменной температуре растворов. На каждый вариант измерения осуществлялось не менее 3-х замеров с последующим расчётом среднего значения.

### ***2.3.12 Методика измерения затрачиваемой электроэнергии на реализацию процесса ПЭО***

Для оценки энергоэффективности режимов формирования ПЭО покрытия при различных токовых режимах использовали прибор учёта электрической энергии марки Меркурий 230ART. Прибор подключали к питающему кабелю перед экспериментальными установками. Учитывая, что цена деления прибора 0,1 кВт, показания снимали после обработки 6 образцов литейного магниевого сплава МЛ5 с одинаковой площадью поверхности, что составляло 1 час работы. Перед каждым замером счётчик обнуляли с помощью специализированного программного обеспечения.

### ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ И МОРФОЛОГИИ ПЭО ПОКРЫТИЯ, ФОРМИРУЕМОГО НА ЛИТЕЙНОМ МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МЛ5

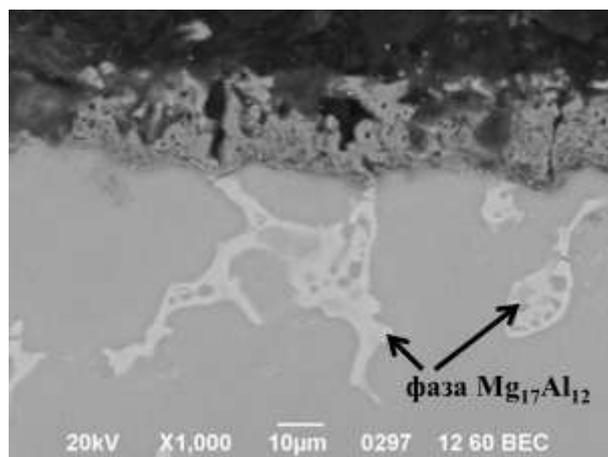
#### *3.1. Влияние химического состава поверхности сплава МЛ5 на защитные свойства и структуру ПЭО покрытия*

Влияние химического состава поверхности на структуру и свойства ПЭО покрытия на магниевых сплавах изучено не так широко. Например, в работах [164-166] рассматривается вопрос влияния термического состояния сплава AZ91 на свойства ПЭО покрытия.

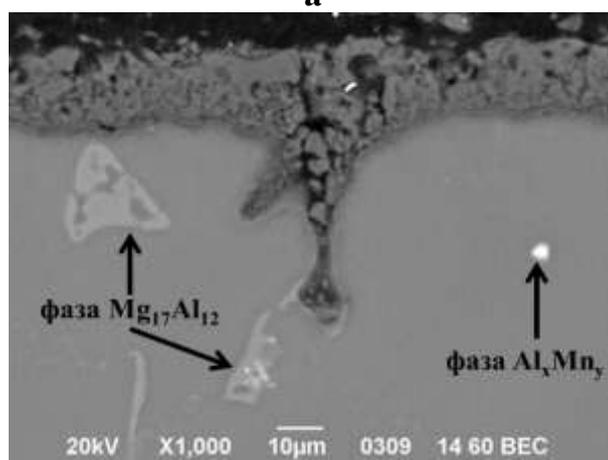
Установлено [165], что микроструктура и химический состав выходящих на поверхность образцов фаз магниевого сплава влияет на электрохимические свойства ПЭО покрытия. Предположено, что наиболее слабым местом данного вида покрытия с точки зрения коррозии является зоны с фазой  $Al_yMn_x$ . Около этой фазы формируется рыхлое покрытие, имеющее большое количество дефектов. Для уменьшения дефектности ПЭО покрытия необходимы мероприятия по снижению гетерогенности поверхности магниевого сплава.

Реализуемые электрохимические и химические процессы при плазменном электролитическом оксидировании вблизи фаз магниевого сплава характеризуются разными скоростями образования оксидных соединений. Данным фактом нельзя пренебрегать, так как размер фазовых составляющих литейного сплава достигает 20 и более микрометров, что должно оказывать существенное воздействие на микроструктуру ПЭО покрытия.

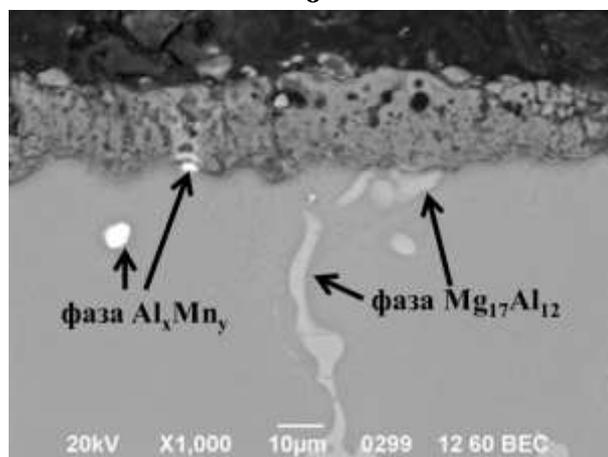
На рисунке 3.1 представлены поперечные шлифы сплава МЛ5 с ПЭО покрытием, полученным на разных участках образца, имеющие включения фазы  $Mg_{17}Al_{12}$  (светло-серые области разветвлённой формы) и фазы  $Al_xMn_y$  (белые области в виде пятен). Из рисунка видно, что на разных участках образца микроструктура ПЭО покрытия разная.



**а**



**б**



**в**

Рисунок 3.1 - Поперечный шлиф сплава МЛ5 с ПЭО покрытием:  
**а** – участок ПЭО покрытия, формирующегося на фазе  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  
 изначально находящейся на поверхности сплава,  
**б** – участок ПЭО покрытия, сформированного на месте фазы  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  
 в глубине магниевого сплава, **в** – участок ПЭО покрытия с минимальным  
 количеством сквозных дефектов, образовавшихся на фазе  $Al_xMn_y$ ,  
 изначально находящейся на поверхности

ПЭО покрытие, сформированное на участке магниевого сплава без включений алюминий-содержащих фаз, плотное и без больших и сквозных дефектов. Такая же структура ПЭО покрытия, сформированного на участке магниевого сплава, на поверхности которого изначально (до начала формирования ПЭО покрытия) не присутствовала алюминий-содержащая фаза. На участке магниевого сплава, на поверхности которого изначально присутствовала алюминий-содержащая фаза (фаза  $Mg_{17}Al_{12}$  на рисунок 3.1 а и 3.1 б; фаза  $Al_xMn_y$  на рис. 3.1 в), формируется ПЭО покрытие, имеющее крупные дефекты и сквозные поры.

Данное явление объясняется тем, что на ранней стадии ПЭО в начале роста напряжения на разных фазах магниевого сплава формируется плотный барьерный оксидный слой разной толщины и с разным сопротивлением. Более низкая толщина и меньшее электросопротивление у барьерного оксидного слоя, сформированного на фазах  $Mg_{17}Al_{12}$  и  $Al_xMn_y$ .

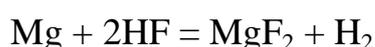
При переходе к следующей стадии ПЭО при высоком напряжении появляется свечение на поверхности образца из-за образования микроискр в результате пробоя оксидного слоя. Возникновение искр и, соответственно, поджог газопаровой смеси происходит в энергетически выгодных местах покрытия, каковыми являются участки с меньшим электросопротивлением барьерного оксидного слоя. Для сплава МЛ5 такими местами являются участки покрытия с меньшей толщиной оксидного слоя на фазах  $Mg_{17}Al_{12}$  и  $Al_xMn_y$ . Кроме того, эти участки характеризуются более низким удельным электрическим сопротивлением. В качестве примера можно привести удельное электрическое сопротивление чистых магния и алюминия:  $0,37 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  и  $0,227 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , соответственно [167]. Исходя из этого, велика вероятность возникновения множества пробоев на алюминий-содержащей фазе, реализованных за довольно короткий период времени. Чем больше пробоев, тем сильнее разогрев оксидной плёнки и тем сильнее уменьшается её электросопротивление и тем больше возникает пробоев. Часто возникающие микроплазменные разряды вблизи одной и той же точки

приводят к локальному разрушению покрытия и образованию сквозного дефекта. Поэтому на фазах  $Mg_{17}Al_{12}$  и  $Al_xMn_y$  и вблизи их наблюдается локальное увеличение количества пробоев и, следовательно, образование большого количества дефектов в ПЭО покрытии.

Локализация микроплазменных разрядов на фазах  $Mg_{17}Al_{12}$  и  $Al_xMn_y$  и вблизи их в процессе ПЭО приводит к выборочному окислению этих фаз и распространению ПЭО покрытия в глубину магниевго сплава (рисунок 3.1 б).

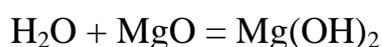
На основании представленных результатов можно предположить, что отсутствие на поверхности интерметаллидных соединений должно снизить количество сквозных дефектов и повысить изоляционные свойства ПЭО покрытия. Добиться этого возможно предварительной химической обработкой магниевго сплава, позволяющей скрыть алюминий-содержащие фазы, выходящие на поверхность сплава, под слоем малорастворимых соединений магния, которые обеспечивают химическую гомогенность поверхности на микроуровне. Такими малорастворимыми соединениями магния являются фторид и гидроксид магния.

Подготовку поверхности осуществляли в растворах щёлочи и плавиковой кислоты. При обработке сплава в растворе плавиковой кислоты на его поверхности образуется плёнка из нерастворимого фторида магния:



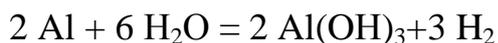
Остальные компоненты (алюминий и марганец) не могут обеспечить себе защиту в виде пассивной плёнки, вследствие чего активно взаимодействуют с плавиковой кислотой вплоть до полного растворения.

Щелочь на магний не действует. При обычных условиях поверхность магния покрыта довольно прочной защитной плёнкой оксида магния  $MgO$ , который хоть и медленно, но все же реагирует с водой, образуя при этом нерастворимый гидроксид магния:



Другие фазовые составляющие сплава МЛ5, насыщенные алюминием, растворяются в растворе щёлочи с образованием алюмината натрия или

гидроксида алюминия, растворимые в избытке щёлочи:



Для дальнейших исследований выбраны два раствора, содержащие 30 % плавиковую кислоту и 200 г/л щёлочи. Стоит отметить, что щелочной раствор хорошо себя зарекомендовал в промышленности для снятия хроматных плёнок с магниевых сплавов. В качестве образцов использовали пластинки магниевого сплава МЛ5 в литом состоянии, обеспечивающем присутствие всех типов фаз. Максимальное время обработки установлено экспериментально и составляет 450 с. Дальнейшее увеличение времени обработки обеспечивает существенное изменение поверхности, видимое невооруженным глазом, при этом не происходит изменения фазового состава поверхности (рисунок 3.2).

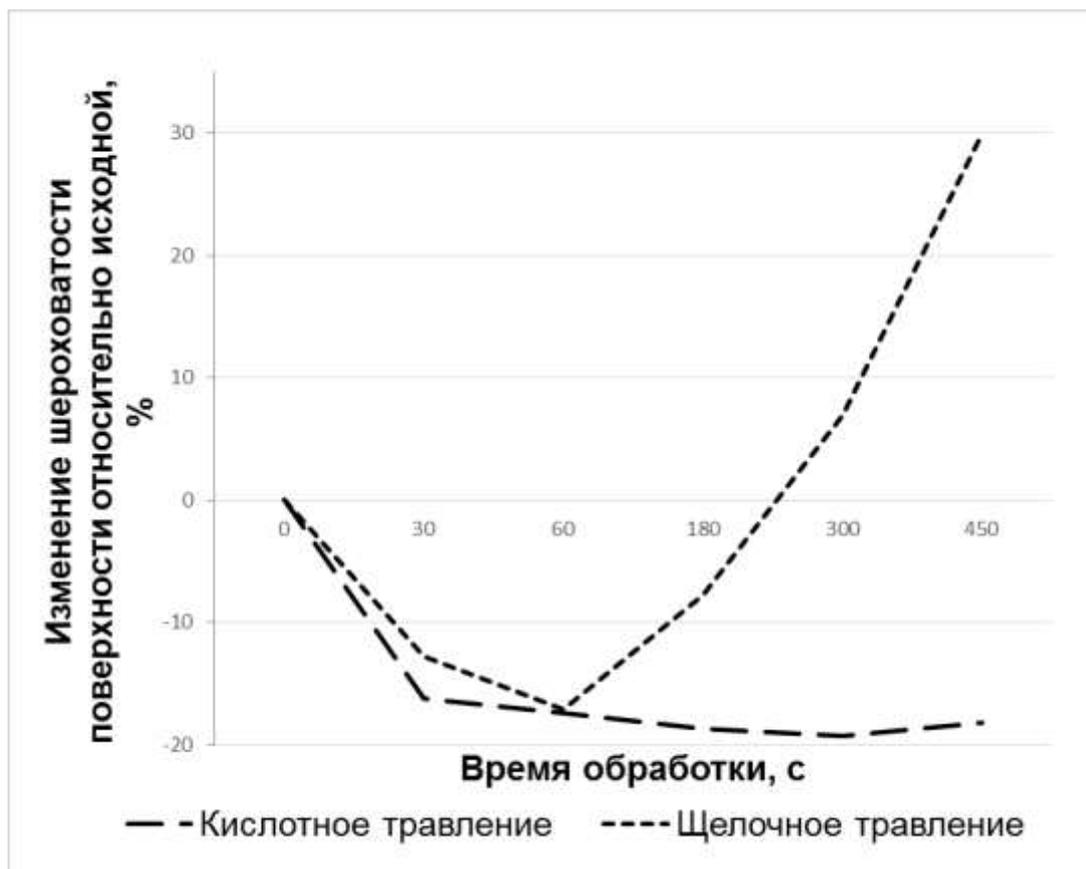


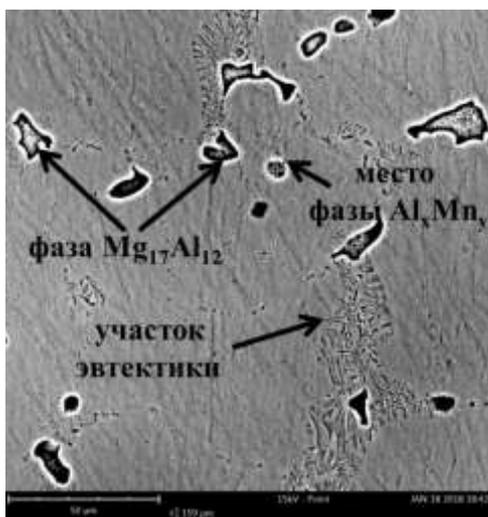
Рисунок 3.2 - Зависимость изменения шероховатости поверхности магниевого сплава МЛ5 от времени обработки в кислотном и щелочном растворах

Стоит отметить, что после травления в щелочном растворе наблюдалось изменение цвета поверхности образцов на светло-серо-коричневый. При травлении в кислотном растворе изменение цвета, видимое глазу, не наблюдалось.

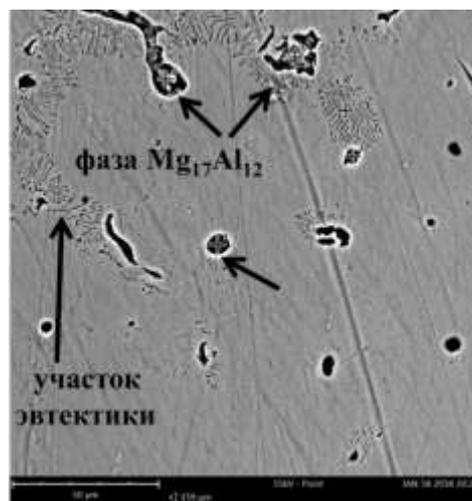
Анализ поверхности вели с помощью спектральной электронной микроскопии и лазерной конфокальной микроскопии. Фиксацию поверхности осуществляли после 30 с, 60 с, 180 с, 300 с, и 450 с травления, что позволило оценить степень растворения интерметаллидных фаз  $Mg_{17}Al_{12}$  и  $Al_xMn_y$  магниевое сплава (рисунки 3.3 и 3.4).

Установлено, что в процессе обработки в растворе HF (рисунок 3.3) постепенно растворяются интерметаллидные фазы вплоть до их полного исчезновения. Растворение фаз, содержащих марганец, происходит в впервые 30-60 с. За это же время наблюдается существенное уменьшение геометрических размеров фазы  $Mg_{17}Al_{12}$  и практически полное растворение эвтектики. В связи с тем, что фаза  $Mg_{17}Al_{12}$  обладает относительно большими геометрическими размерами, её травление происходит более продолжительное время. Вплоть до 300 с обработки фиксировалось её наличие. Одновременно с этим стоит отметить, что на снимках сложно выявить границы зёрен сплава, что подтверждает предположение о минимальном химическом взаимодействии основной фазы с плавиковой кислотой.

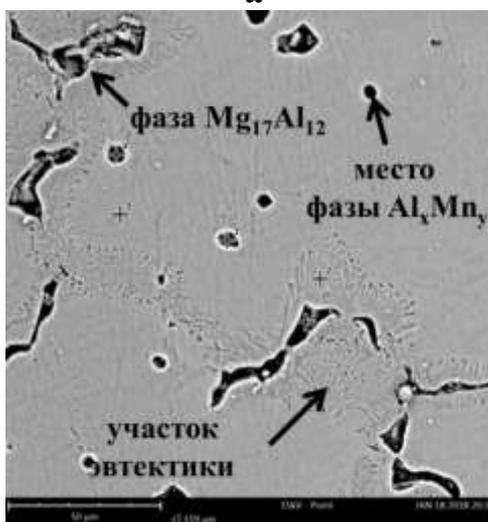
Эффект от использования щелочного раствора для обработки образцов магниевое сплава МЛ5 иной. Предположение о том, что щелочной раствор будет интенсивно взаимодействовать с алюминием, подтвердился не полностью. Зафиксировано растворение эвтектики и уменьшение геометрических размеров  $Al_xMn_y$  фазы. Полного растворения интерметаллидных фаз не зафиксировано (рисунок 3.4). Поверхность образцов стала матовой.



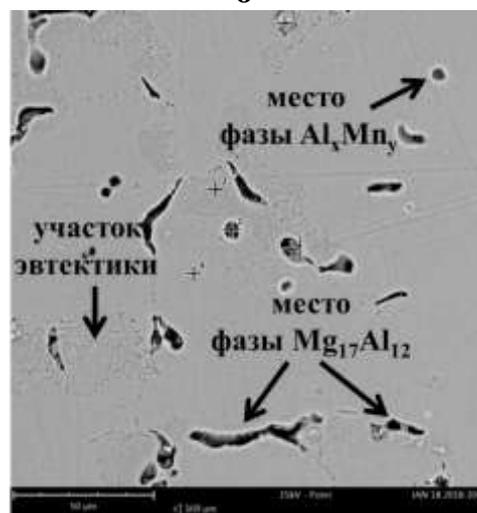
**а**



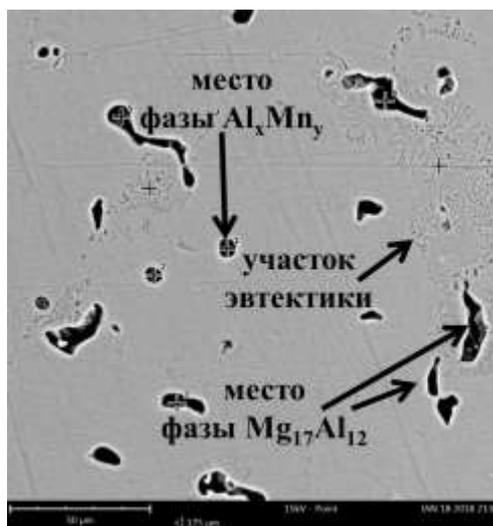
**б**



**в**

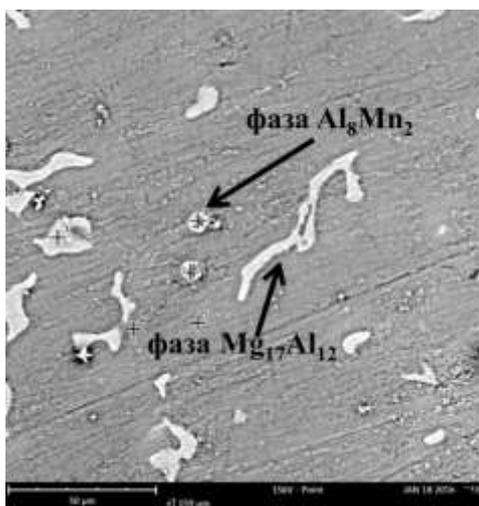


**г**

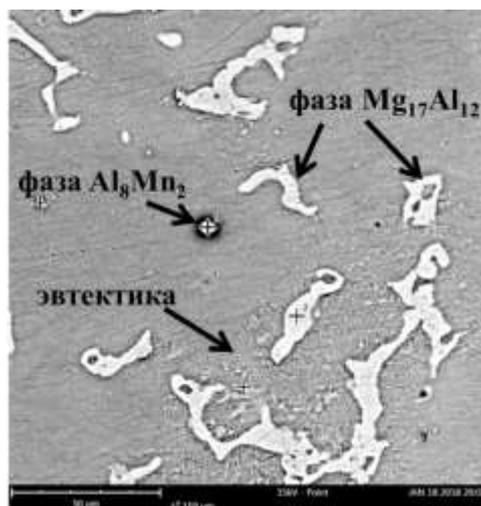


**д**

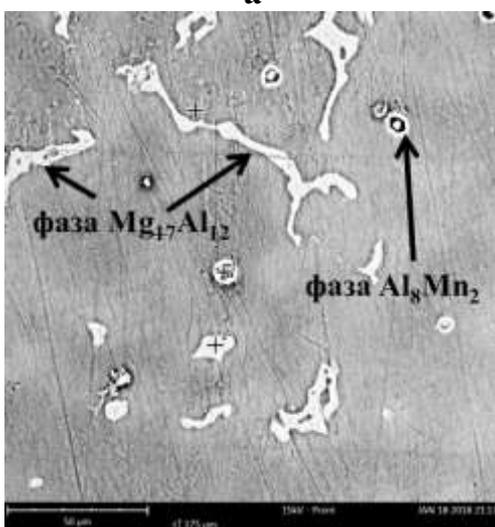
Рисунок 3.3 - Состояние поверхности после кислотного травления в растворе HF: **а** – в течение 30 с; **б** – в течение 60 с; **в** – в течение 180 с; **г** – в течение 300 с; **д** – в течение 450 с



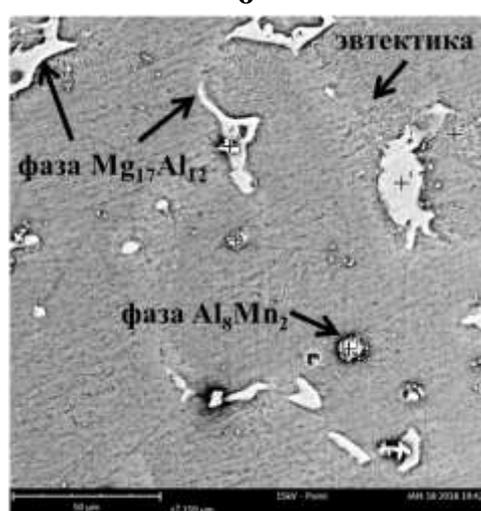
**а**



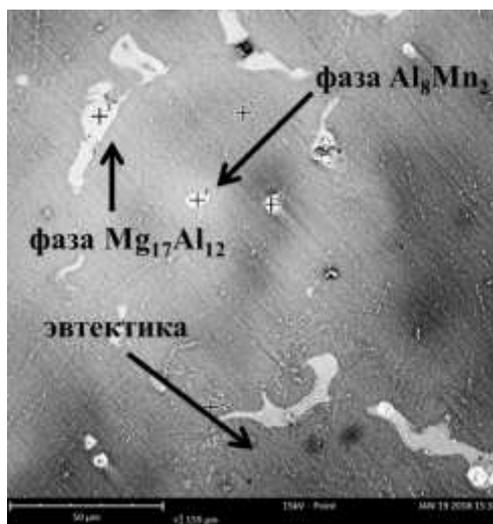
**б**



**в**



**г**



**д**

Рисунок 3.4 - Состояние поверхности после щелочного травления:

**а** – в течение 30 с; **б** – в течение 60 с; **в** – в течение 180 с;

**г** – в течение 300 с; **д** – в течение 450 с

Исследование методом конфокальной лазерной микроскопии образцов после обработки позволило зафиксировать изменение шероховатости поверхности образцов сплава МЛ5 во время обработки в щелочном и кислотном растворах травления, а также построить трёхмерную модель поверхности образца: на рисунках 3.5 и 3.6 более тёмный цвет соответствует более глубоким участкам поверхности. Анализ моделей поверхности показал, что наиболее сильное воздействие на поверхность образцов оказывает щелочное травления. На фокальных моделях поверхности образцов зафиксировано травящее воздействие на фазы, содержащие магний, алюминий и марганец. Наиболее сильное влияние оказывается на фазу  $Al_xMn_y$ . На рисунках места, где была вытравлена эта фаза, выглядят как чёрные точки, имеющие наибольшую глубину.

Серые участки поверхности на трёхмерных моделях обозначены места травления фазы  $Mg_{17}Al_{12}$ . Они становятся заметны после 60-й секунды травления. Начиная с 180-й секунды травления в щелочи, зафиксировано существенное растравление поверхности вне зависимости от химического состава фаз, что сопровождается увеличением шероховатости поверхности вплоть до 30 % относительно исходной. Предположено, что такой эффект вызван наличием в твёрдом растворе алюминия, что не позволяет формировать на поверхности защитную гидроксидную плёнку, в отличие от чистого магния или иных сплавов.

Травление в плавиковой кислоте дало иной эффект. Отличия между фокальными моделями поверхности не столь велики. Участки, на которых вытравлен марганец, также изображены в виде чёрных точек. Эти места самые глубокие. После 60-й секунды травления в кислоте становятся более заметными места, где вытравлены фазы, насыщенные алюминием. Дальнейшее воздействие кислоты вплоть до 450 с значительных изменений в топографию поверхности не оказывает. Воздействие на основную фазу сплава минимально. Применение травления в плавиковой кислоте уменьшает растравливание поверхности сплава по сравнению с щелочным травлением: шероховатость поверхности образцов увеличена на 17-19 % относительно исходной.

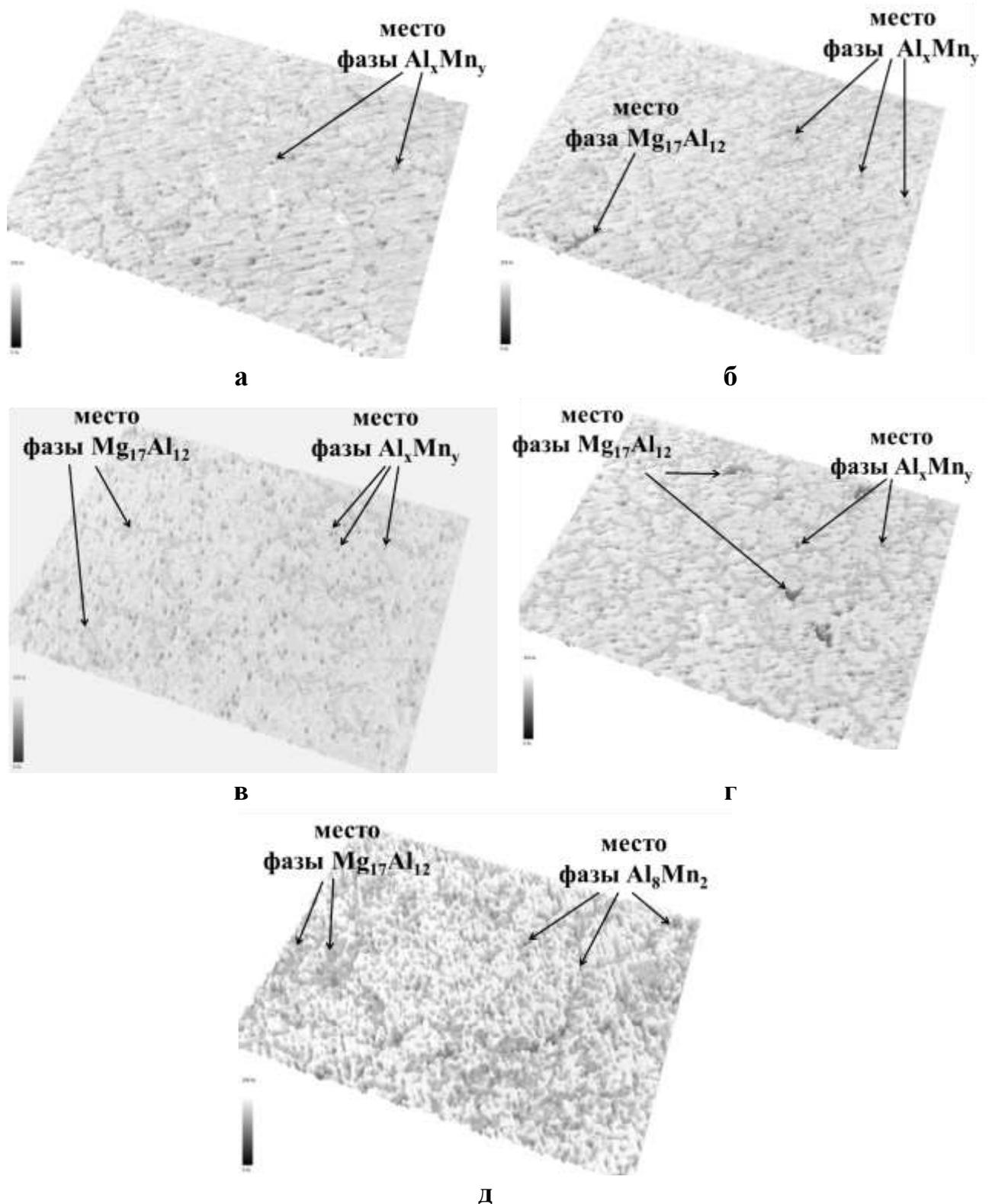


Рисунок 3.5 - Трёхмерная модель поверхности после травления в NaOH:

**а** – в течение 30 с; **б** – в течение 60 с; **в** – в течение 180 с;

**г** – в течение 300 с; **д** – в течение 450 с

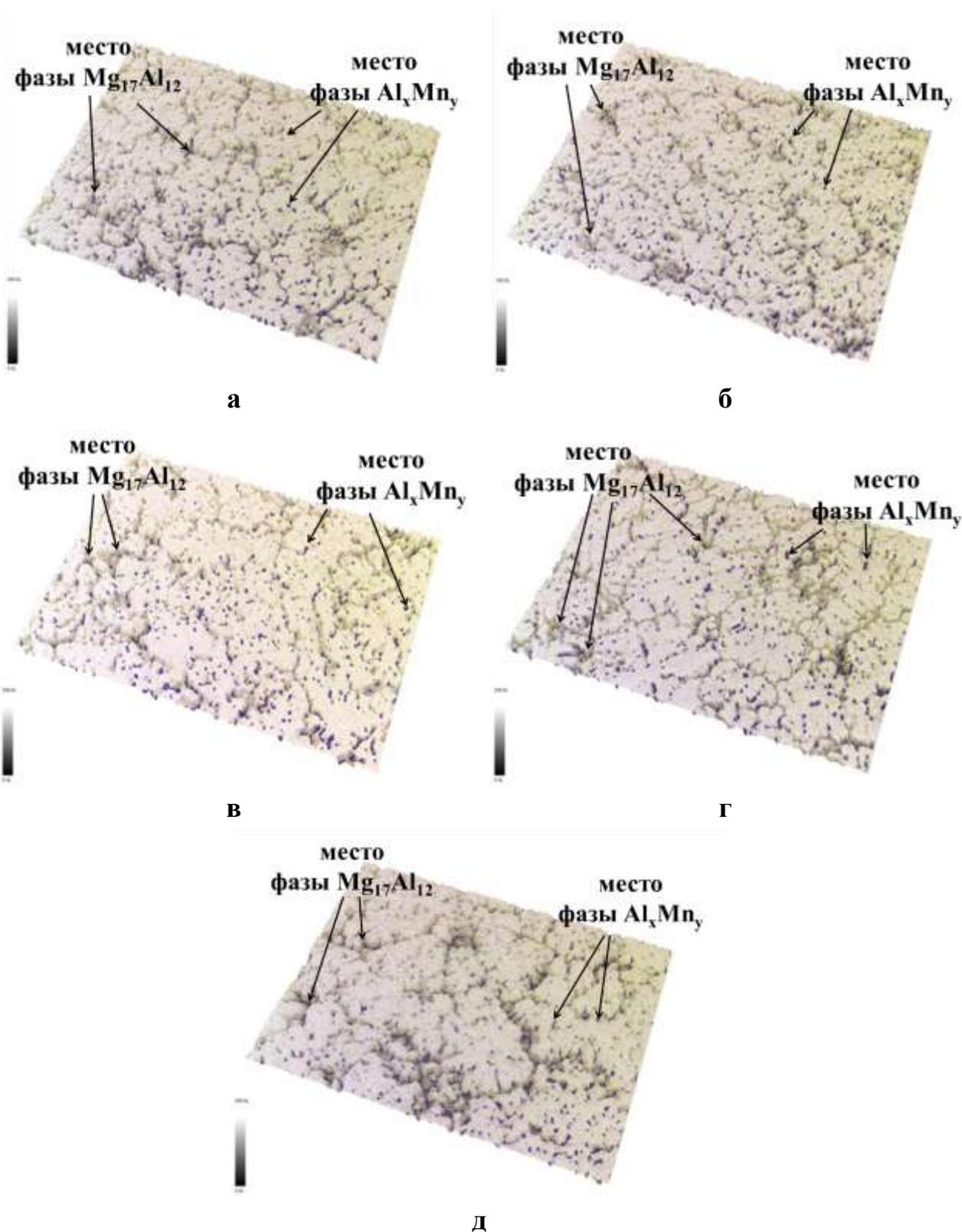


Рисунок 3.6 - Трёхмерная модель поверхности после травления в HF:

а – в течение 30 с; б – в течение 60 с; в – в течение 180 с;

г – в течение 300 с; д – в течение 450 с

С целью подтверждения теоретических предположений, о влиянии химического состава обрабатываемой поверхности на структуру и изоляционные свойства ПЭО покрытия, осуществлено оксидирование образцов в исходном состоянии поверхности и травленом. На основании полученных результатов для травления в щелочи и плавиковой кислоте выбрано время обработки 450 с и 300 с соответственно. Данные временные промежутки травления позволяют получить характерный для выбранных типов обработки рельеф и фазовый состав на поверхности образцов.

Формирование покрытия на образцах как предварительно травленных, так и без обработки, осуществляли при одном и том же поляризующем режиме в силикатно-щелочном электролите. В процессе нанесения осуществлялось визуальное наблюдение за образцами, однако явных отличий в характере плазменных микроразрядов обнаружено не было. Фиксация тока и напряжения также не позволила выявить существенные различия. Установлено, что конечное значение катодного и анодного напряжения на образцах, обработанных в кислоте и щелочи, находилось на 2-3 % выше.

При визуальном осмотре поверхности образцов после плазменного электролитического оксидирования установлено, что поверхность образцов имеет равномерный матовый белый цвет. Замер толщины покрытия токовихревым методом показал, что на всех образцах толщина покрытия находится в пределах 30-35 мкм. Уменьшение покрытия наблюдается от края к центру образца. Разница в толщине покрытия на образцах без подготовки и с подготовкой поверхности находится на уровне погрешности метода.

Проведённые электрохимические исследования методом импедансной спектроскопии образцов с ПЭО покрытия позволили установить, что подготовка в растворах травления позволяет достичь лучшей изоляционной способности покрытия в 3 %-ном растворе хлорида натрия. Значение модуля импеданса ( $|Z|$ ) для образцов, обработанных в плавиковой кислоте, составляет от 71 до 76  $\text{кОм}\cdot\text{см}^{-2}$ , для образцов, обработанных в щелочи, – от 60 до 64  $\text{кОм}\cdot\text{см}^{-2}$ , для образцов без обработки – от 27 до 30  $\text{кОм}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Данные результаты показывают, что предварительная подготовка

позволяет обеспечить повышение изоляционной способности покрытия в два раза. Детальный анализ электрохимических свойств покрытия проведён путём построения эквивалентной схемы, представляющей собой ряд сопротивлений и ёмкостей, выстроенных в определенном порядке, имитирующем электрохимическое поведение покрытия.

Расчётные данные параметров элементов эквивалентной электрической схемы позволили установить, что внешний слой покрытия имеет сопротивление в 5-10 раз меньше чем внутренний (таблица 3.1). Данный результат говорит о том, что поверхностный слой имеет большее количество открытых пор и трещин, чем внутренний. При электрохимическом измерении такие дефекты заполняются электролитом, снижая электросопротивление слоя или всего покрытия в целом.

Таблица 3.1 – Расчётные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для ПЭО-покрытия

Тип подготовки	Удельное электрическое сопротивление		Модуль импеданса $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ , $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$
	внешнего слоя покрытия $R_I, \text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	внутреннего слоя покрытия $R_{II}, \text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	
Без подготовки	25772	91807	27000
Обработка в HF	24162	332950	71000
Обработка в NaOH	44336	116000	63000

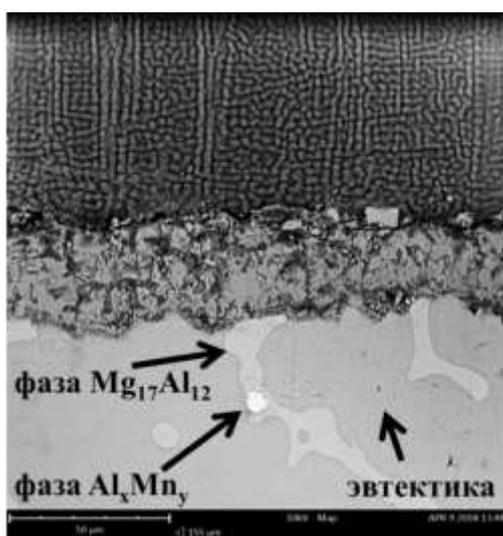
Сравнивая расчётные значения элементов эквивалентной схемы, стоит отметить высокую изоляционную способность внутреннего слоя ПЭО покрытия, сформированного на образце после подготовки в плавиковой кислоте. Его суммарное сопротивление в 3 раза превосходит суммарное сопротивление ПЭО покрытия без подготовки и в 2 раза превосходит суммарное сопротивление ПЭО покрытия после щелочного травления. Это связано с более плотной структурой оксидного покрытия, сформированного на поверхности, предварительно протравленной в растворе плавиковой

кислоты. Такое различие в структуре ПЭО покрытия и, следовательно, его сопротивлении объясняется структурой и сопротивлением плотного барьерного слоя, который начинает формироваться в начале роста напряжения. При низком напряжении структура барьерного слоя соответствует исходной структуре поверхности сплава: плотность барьерного слоя будет увеличиваться при переходе от алюминий- и марганецсодержащих фаз к фазе магниевого сплава, от поверхности, травлённой в щелочи, к поверхности, травлённой в плавиковой кислоте. При увеличении напряжения до напряжения микродугового режима оксидирования барьерный слой начинает углубляться в толщу магниевого сплава. Его структура практически не изменяется вне зависимости от наличия различных фаз под поверхностью сплава, так как в начале процесса сформированная структура определяет локальную мощность пробоев. Как уже было ранее сказано, чем больше пробоев, тем сильнее разогрев оксидной плёнки, тем сильнее уменьшается её электросопротивление и тем больше возникает пробоев. То есть барьерный слой с менее плотной структурой воспроизводит внешний оксидный слой с той же структурой.

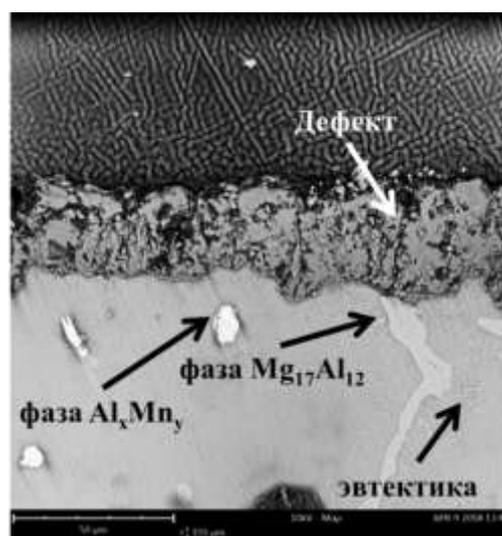
Анализ поперечных шлифов методом сканирующей электронной микроскопии подтвердил зависимость характера ПЭО покрытия от начальной структуры барьерного слоя, сформированного на начальной стадии плазменного электролитического процесса, то есть от исходного состояния поверхности образца, и отсутствие зависимости характера ПЭО покрытия от наличия разных фаз в глубине сплава. На рисунке 3.7 представлена структура ПЭО покрытия, сформированного на магниевом сплаве с различным состоянием исходной поверхности.

На рисунке 3.7 А представлена структура ПЭО покрытия с минимальным количеством дефектов и практически полным отсутствием сквозных пор, сформированного на предварительно травлённой в плавиковой кислоте поверхности сплава, вне зависимости от включения в процесс формирования покрытия алюминий-содержащей фазы. Размер дефектов относительно мал, а сами они распределены в основном объёме покрытия. Из

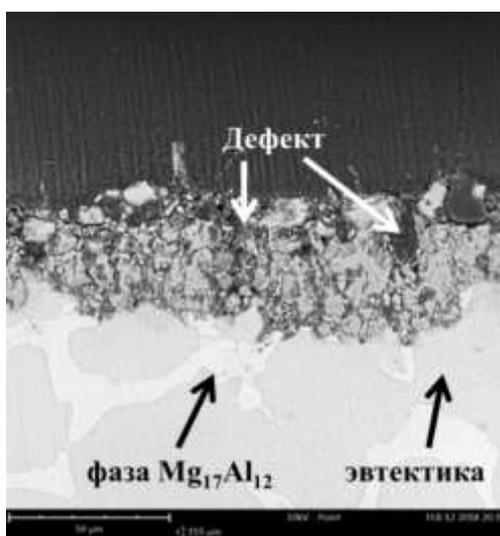
рисунка 3.7 Б видно, что предварительное травление магниевого сплава в растворе щелочи ухудшает структуру ПЭО покрытия: там, где ПЭО покрытие сформировано на алюминий-содержащей фазе появилась сквозная пора. ПЭО покрытие на образцах без обработки имеет максимальное количество дефектов, особенно вблизи фаз, насыщенных алюминием (рисунок 3.7 В). Большинство дефектов имеют сквозной характер, что привело к пониженному электросопротивлению покрытия в 3 %-ном растворе NaCl.



**А**



**Б**



**В**

Рисунок 3.7 - Поперечные шлифы образцов с ПЭО покрытием: **А** – травление в растворе HF, **Б** – травление в растворе NaOH, **В** – без травления

Проведённый микрорентгеноспектральный анализ зафиксировал наличие в ПЭО покрытии, сформированном как на травлённой, так и на

необработанной поверхности сплава, повышенное содержание алюминия в тех местах покрытия, которые сформировались как на фазе  $Mg_{17}Al_{12}$ , так и вблизи неё. Это подтверждает ранее высказанное предположение о том, что структуру ПЭО покрытия определяет главным образом исходное состояние поверхности магниевого сплава. Последующее включение в формирующееся ПЭО покрытие алюминий-содержащей фазы практически не изменяет характера структуры покрытия.

На основании выше изложенного установлено, что структура ПЭО покрытия зависит от исходного состояния поверхности магниевого сплава МЛ5. Наличие на поверхности сплава алюминий- и марганецсодержащих фаз приводит к развитию в ПЭО покрытии объёмных дефектов и сквозных пор. Изолирующая и, следовательно, защитная способность такого покрытия низкая.

Предварительное вытравливание алюминий- и марганецсодержащих фаз повышает химическую гомогенность поверхности магниевого сплава МЛ5 и улучшает структуру ПЭО покрытия.

Дополнительное улучшение структуры ПЭО покрытия на магниевом сплаве МЛ5 достигается при формировании в процессе вытравливания алюминий- и марганецсодержащих фаз нерастворимых плёнок, обладающих повышенным электросопротивлением. Такие плёнки на начальных стадиях плазменного электрохимического оксидирования при малых напряжениях препятствуют анодному травлению компонентов сплава и способствуют формированию плотного барьерного слоя при повышенном напряжении, что делает его по всей поверхности образца более равномерным как по толщине, так и по электрическим параметрам. Наилучший эффект достигается при предварительном травлении магниевого сплава МЛ5 в 30 %-ном растворе плавиковой кислоты в течение 300 с.

Анализ поперечных шлифов методом сканирующей электронной микроскопии и проведённый микрорентгеноспектральный анализ ПЭО покрытий показали, что структуру ПЭО покрытия определяет главным образом исходное состояние поверхности магниевого сплава; последующее

включение в формирующееся ПЭО покрытие алюминий-содержащей фазы практически не изменяет характера структуры покрытия.

### ***3.2 Влияние формы, последовательности и амплитуды поляризирующего напряжения на ПЭО процесс, структуру и защитные свойства покрытия***

#### ***3.2.1. Влияние формы поляризирующих импульсов на структуру и защитные свойства ПЭО покрытия***

Из литературных данных установлено, что длительность плазменного электролитического разряда составляет приблизительно 30-300 мкс, а время, так называемой, перезарядки около 100-1000 мкс. Поэтому при реализации процесса ПЭО по стандартной технологии с частотой следования импульсов 50 Гц в анодный полупериод длительностью свыше 5 мс происходит по очередности множество искровых разрядов. Микроплазменные разряды реализуются без принудительного инициирования и окончания, и загораются в одном и том же месте на поверхности образцов. Таким образом, во время длительных поляризирующих импульсов возникает каскад естественно инициированных микроплазменных разрядов малой энергии, а повышение эффективности процесса возможно только при принудительном инициировании пробоя с использованием коротких поляризирующих импульсов.

Предположено, что такой подход позволит избавиться от лишних энергетических затрат при реализации ПЭО процесса на магниевых сплавах, а качество покрытия при этом будет на сопоставимом уровне.

Для подтверждения данного предположения проведены исследования ПЭО покрытий сформированного на образцах магниевого сплава по разным режимам. Плазменное электролитическое оксидирование образцов магниевого сплава вели в течение 10 мин при подаче напряжения различной формы по двум режимам, параметры которых приведены в таблице 1. При

формировании ПЭО покрытий фиксировали мгновенные значения напряжения и тока. Соотношение анодного тока к катодному задавалось одинаковое для обоих режимов.

Под длительностью импульсов при формировании ПЭО покрытия по режиму «А» и «Б» понимали продолжительность поляризации, подаваемой на ванну. Значение длительности импульсов тока определяли по осциллограмме, считая временной отрезок, за который график пересекает ось абсцисс при возрастании и последующем убывании.

Таблица 3.2 – Параметры поляризующих импульсов с частотой 50 Гц

Режим	Среднее значение плотности тока, А/дм <sup>2</sup>	Длительность поляризующих импульсов, с	Наличие паузы между импульсами	Форма импульса
А	4	$2 \cdot 10^{-2}$	Без паузы	«Синусоидальная»
Б		$1 \cdot 10^{-4}$	Пауза после анодного импульса	«Прямоугольная»

В процессе формирования ПЭО покрытия на магниевом сплаве велось визуальное наблюдение за самим процессом оксидирования. При использовании режима «А» с более длительными поляризующими импульсами наблюдался быстрый переход от стадии люминесценции к искрению микрозарядов. Ближе к окончанию процесса оксидирования наблюдалось увеличение размеров микрозарядов и их интенсивность. При использовании режима «Б» с меньшей длительностью поляризующих импульсов переход от люминесценции к микроплазменным разрядам был плавным, а при окончании процесса на 9-10 минуте не наблюдалось видимых изменений микроплазменных разрядов.

Также в процессе плазменного электролитического оксидирования фиксировались мгновенные значения тока в анодный и катодный полупериоды. При использовании более длительных импульсов (режим «А») единичные пиковые значения тока (максимумы), характеризующие пробой,

наблюдались исключительно в анодный полупериод аналогично результатам работы [147]. Длительность регистрируемых анодных и катодных импульсов тока составляла от 5 до 6 мс. Первый из фиксируемых максимумов импульса тока превышал по амплитуде все последующие (рисунок 3.8 а).

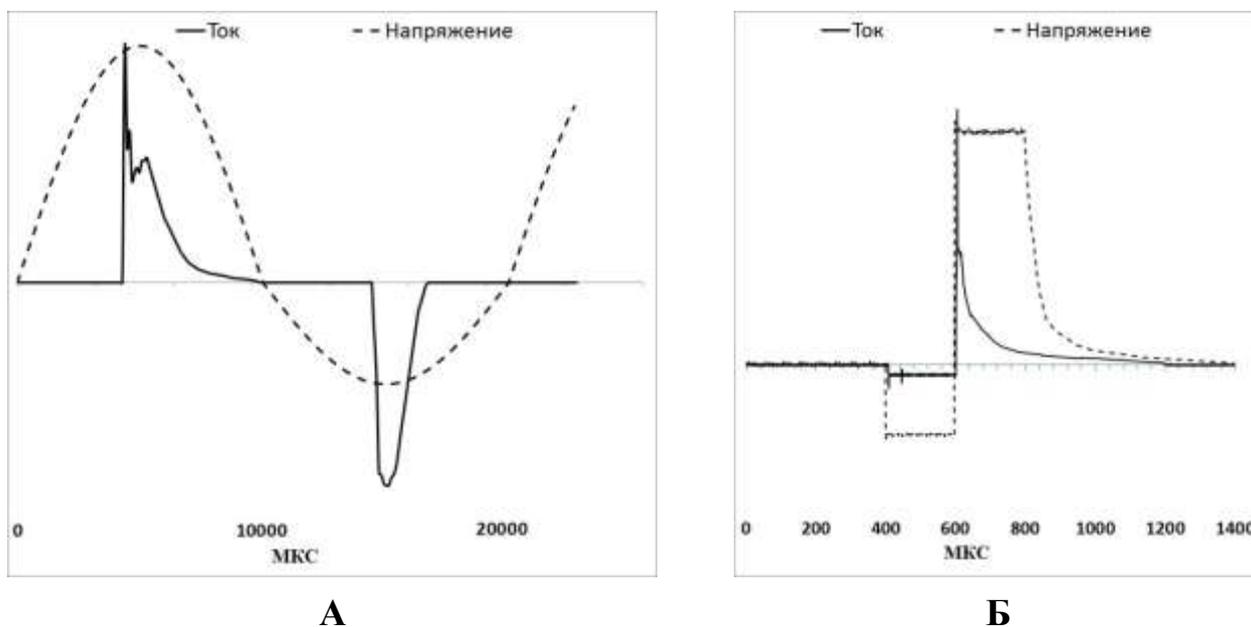


Рисунок 3.8 - Эскиз осцилляций напряжения и тока в процессе ПЭО:

А – синусоидальная форма, Б – прямоугольная форма  
поляризирующего импульса

Использование поляризирующих импульсов меньшей продолжительности (режим «Б») привело к получению единичных пиковых значений тока (рисунок 3.8 б). Длительность регистрируемых анодных и катодных импульсов тока не превышала 0,2 мкс. Пологое окончание катодного и анодного импульсов напряжения и тока предположительно связано с особенностями системы «металл-электролит», представляющей собой электрическую ёмкость. В виду сложной схемы подключения осциллографа в установке плазменного электролитического оксидирования пиковые значения тока рассчитать не удалось.

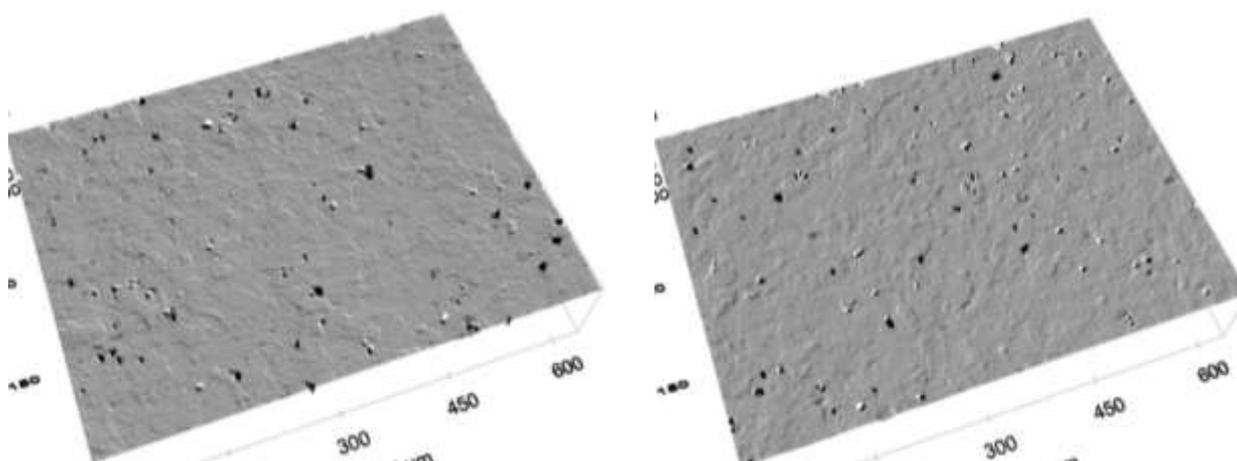
По результатам замеров количества энергии потраченного на оксидирование 6 образцов по рассматриваемым режимам установлено, что

установка, реализующая процесс по токовому режиму «Б», затратила 1200 Вт ( $0,4 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^2$ ), а установка, реализующая процесс по токовому режиму «А», затратила 1800 Вт ( $0,6 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^2$ ).

Измерение толщины ПЭО покрытий показало, что скорость формирования покрытия по обоим режимам не отличается, несмотря на видимые различия в протекании процесса оксидирования. Так диапазон толщин для ПЭО покрытия при использовании токового режима «Б» составил от 19 до 19,4 мкм, а при использовании режима «А» – от 18,6 до 19,6 мкм.

В связи с тем, что ПЭО покрытия, формируемые в силикатных электролитах, состоят преимущественно из ортосиликата магния, оксида магния и оксидов легирующих металлов [169-172], которые являются во влажной среде электрохимически инертными по отношению к магниевому сплаву МЛ5, защитный механизм покрытия сводится к изоляции металла от воздействия внешней среды. Наличие дефектов в виде пор, кратеров и каналов является критичным фактором, существенно снижающим защитную способность ПЭО покрытия.

Аналогично работам [172,173] использование оптической микроскопии позволило построить трёхмерную модель поверхности ПЭО покрытия, полученного при различных режимах поляризующего импульса. Полученные модели позволили установить количество пор на единицу площади поверхности, их диаметр и глубину. Как видно на трёхмерных изображениях поверхности (рисунок 3.9), построенных при увеличении  $\times 20$ , покрытие, сформированное как по режиму «Б», так и по режиму «А», имеют практически одинаковое количество пор на единицу поверхности, их диаметр и глубина различаются незначительно, что позволяет утверждать о сопоставимых изоляционных и, следовательно, защитных свойствах [174,175].



**Режим «А»**

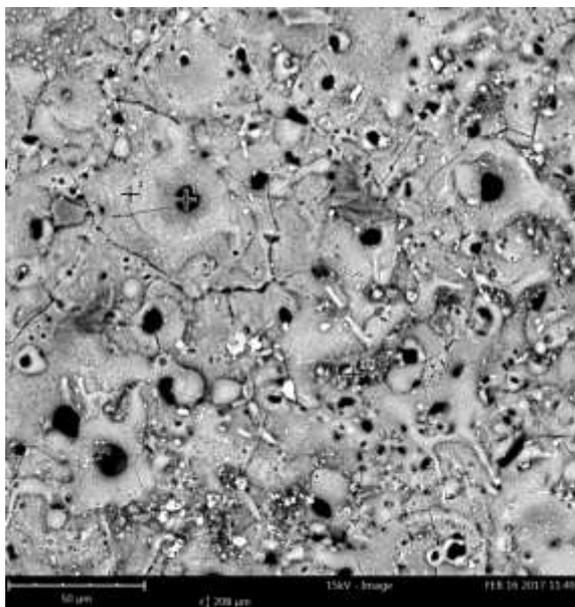
**Режим «Б»**

Рисунок 3.9 - Фокальная плоскость среза трёхмерной модели поверхности на глубине 10 мкм. Увеличение 20×

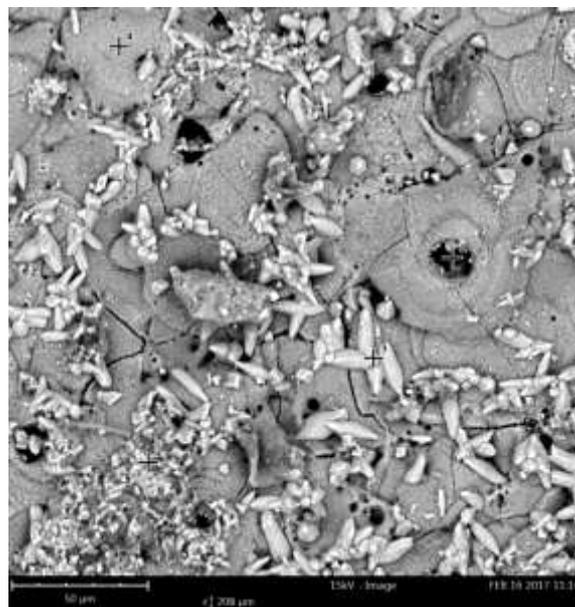
Для получения более детального представления о поверхности ПЭО покрытия, сформированного по различным режимам поляризации, дополнительно проведён анализ поверхности методом растровой микроскопии (рисунок 3.10).

На полученном изображении поверхности ПЭО покрытия, сформированного по режиму «Б», видны ярко выраженные поры (кратеры горения микроплазменных разрядов) диаметром до 15 мкм, расположенные в отдалении друг от друга на расстоянии более двух их диаметров. На поверхности присутствуют трещины, идущие от кратеров или огибающие их по периметру. Протяжённость таких трещин достигает 200 мкм, а их раскрытие не превышает 3 мкм. Помимо этого на поверхности присутствуют включения низкой плотности продолговатой формы, имеющие размер до 20 мкм, а также отмечено наличие других более мелких частиц. Данные включения располагаются на от 25 до 30 % площади поверхности образца. Анализ химического состава этих включений показал высокое содержание щелочноземельных металлов, таких как калий, натрий, кальций. Наибольшее содержание силиката обнаружено на поверхности ПЭО покрытия по краям кратеров, свободной от включений. Одновременно с этим стоит отметить,

что многие компоненты находятся в аморфном состоянии, что не позволяет получить детальной картины.



**Режим «А»**



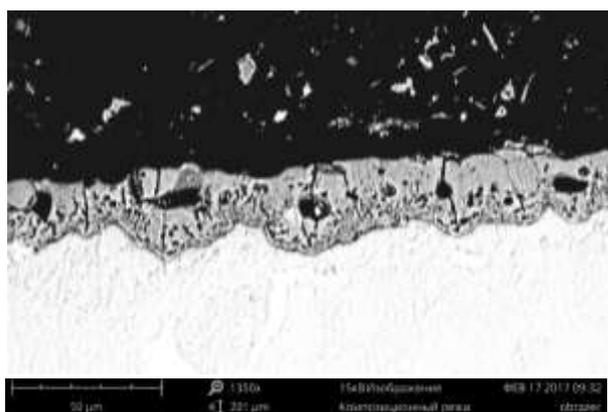
**Режим «Б»**

Рисунок 3.10. Морфология поверхности ПЭО покрытия при различных режимах формирования покрытия (увеличение  $\times 1300$ )

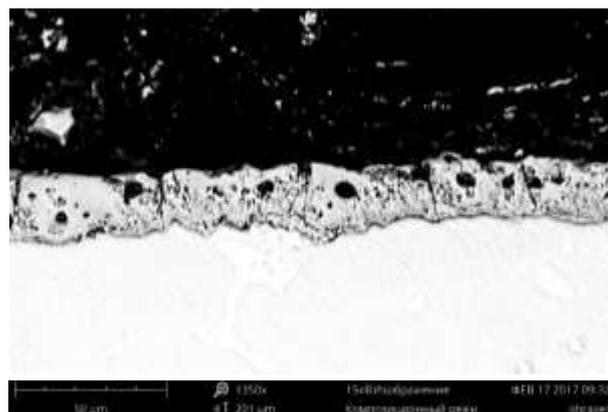
На фотографии поверхности ПЭО покрытия, сформированного по токовому режиму «А», видно наличие большого количества пор (кратеров) разного диаметра. Как и при использовании режима «Б» в покрытии присутствуют трещины, которые проходят через кратеры малого диаметра, объединяя их. По сравнению с ПЭО покрытием по режиму «Б» на ПЭО покрытии, сформированном по режиму «А», практически отсутствуют включения низкой плотности. Химический анализ поверхности показал схожесть химического состава поверхности покрытий, сформированных по обоим режимам.

Помимо исследований поверхности ПЭО покрытия методом растровой микроскопии проведён анализ структуры на поперечных срезах образцов (рисунок 3.11). Использование режима «Б» приводит к образованию ПЭО покрытия, неравномерного по толщине. Верхняя часть (ближе к

поверхности) покрытия менее насыщена дефектами, а ближе к металлу подложки ПЭО покрытие имеет существенно большее количество малых дефектов, пор и каналов, соединяющих их. В объёме покрытия, примерно в середине толщины, располагаются крупные поры сферической формы, соединённые с поверхностью узким каналом. Стоит отметить, что данные поры отделены от металла подложки оксидным слоем толщиной от 7 до 10 мкм, огибающим эти дефекты. Покрытие, сформированное по режиму «А», обладает участками с минимальным количеством дефектов. Поры малых размеров и каналы, соединяющие их, располагаются не только вблизи металла подложки, но и по всей толщине покрытия. В покрытии также имеются крупные поры, расположенные ближе к поверхности, но их диаметр меньше чем в ПЭО покрытии, сформированном по режиму «Б».



**Режим «А»**



**Режим «Б»**

**Рисунок 3.11 - Структура ПЭО покрытия, полученного по различным режимам поляризующего импульса**

Исследование химического состава ПЭО покрытия, сформированного по обоим режимам, в области с минимальным количеством дефектов, в поре и каналах показал, что в покрытии преимущественно присутствуют кислород, магний, кремний и алюминий. При этом стоит отметить, что по мере удаления от поверхности вглубь покрытия уменьшается объёмное содержание кремния и незначительно возрастает содержание алюминия. В работах авторов [176-178] установлено, что ПЭО покрытия на магниевых

сплавах, формируемые в силикатных электролитах, состоят преимущественно из оксидов и силикатов магния.

Разница в морфологии поверхности и структуре ПЭО покрытий, полученных по исследуемым режимам поляризации, связана с отличиями в продолжительности и форме поляризующих импульсов.

По режиму «А» постепенное возрастание напряжения обеспечивает самопроизвольное начало искрового пробоя, а продолжительность импульса 5 мс согласно работам [155, 156] обеспечивает поочерёдное протекание в течение одного поляризующего импульса множества искровых разрядов без принудительного инициирования. С учётом продолжительности «жизни» микроплазменных разрядов (0,03-0,3 мс) и перезарядки (0,1-1,0 мс) [157] за время одного поляризующего импульса по режиму «А» (от 5 до 6 мс) может протекать несколько микроплазменных разрядов малой энергии.

В случае использования режима «Б» реализуется принудительное начало искрового пробоя с потенциалом заведомо выше, чем необходимо для самопроизвольного образования искрового пробоя. Этому факту способствует близкая к прямоугольной форма поляризующих импульсов, при её использовании наложение заданного потенциала происходит мгновенно (рисунок 3.8). За время поляризующего импульса по режиму «Б» (0,2 мс) происходит только один микроплазменный разряд большой энергии. Следующая после наложения потенциала пауза позволяет реализовать самопроизвольное затухание микроплазменного разряда [172].

Таким образом, по режиму «Б» за счёт протекания одного микроплазменного разряда с высокой энергией формируется единичная пора большого размера, а по режиму «А» в анодный полупериод поляризации протекают многократные искровые пробои меньшей энергии, приводящие к образованию множества пор меньшего диаметра. Причём, если по режиму «Б» формируются микроплазменные разряды одинаковой энергии, то по режиму «А» величина энергии микроплазменных разрядов различна. Поэтому по режиму «А» помимо пор большого диаметра на поверхности

ПЭО покрытия присутствует большое количество пор небольшого диаметра.

Большой диаметр пор по режиму «Б» при реализации принудительного инициирования пробоя диктует необходимость подбора оптимального значения амплитуды потенциала.

Проведение процесса по режиму «Б» позволяет получать более твёрдые покрытия на магниевом сплаве МЛ5, легированном алюминием, за счёт армирующего эффекта фаз, содержащих оксид алюминия. Это можно объяснить тем, что высокая энергия микроплазменных разрядов по режиму «Б» способствует образованию твёрдых высокотемпературных фаз оксида алюминия. В тоже время недостаточная энергия микроплазменных разрядов по режиму «А» приводит к формированию фаз оксида алюминия менее твёрдых, вплоть до аморфного состояния. Этот факт косвенно подтверждается результатами замера микротвёрдости ПЭО покрытий. Установлено, что в обоих случаях микротвёрдость формируемого покрытия существенно превышает микротвёрдость магниевого сплава 50 HV<sub>10</sub>. При использовании токового режима «А» покрытие обладает микротвёрдостью от 277 до 290 HV<sub>10</sub> при среднем значении 281 HV<sub>10</sub>, а при применении режима «Б» – от 312 до 330 HV<sub>10</sub> при среднем значении 319 HV<sub>10</sub>. При этом существенной разницы между твёрдостью покрытия, сформированного по обоим режимам, у поверхности и ближе к металлу подложки не наблюдается.

Проведённые электрохимические исследования образцов с покрытием методом импедансной спектроскопии позволили сравнить по значению модуля импеданса при низких частотах ( $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ , Ом·см<sup>-2</sup>) изоляционные свойства ПЭО покрытий, получаемых по исследованным поляризующим режимам. Расчётные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для ПЭО покрытия, сформированного на сплаве МЛ5, приведены в таблице 3.3.

Несмотря на различия в структуре ПЭО покрытия, результаты импедансной спектроскопии показали, что в целом изоляционные свойства покрытий, сформированных по разным режимам, находятся на одном уровне.

Таблица 3.3 – Расчётные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для ПЭО покрытия

Режим	Удельное электрическое сопротивление		Модуль импеданса $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$
	внешнего слоя покрытия $R_1, \text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	внутреннего слоя покрытия $R_2, \text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	
«А»	34307	93239	$0,90 \cdot 10^5$
«Б»	24017	94078	$0,89 \cdot 10^5$

С целью подтверждения электрохимических исследований и достижения объективной оценки защитных свойств ПЭО покрытий, сформированных по обоим режимам, проведены сравнительные ускоренные испытания в КСТ. Внешний вид образцов представлен на рисунке 3.12.



**Режим «А»**



**Режим «Б»**

Рисунок 3.12 - Образцы из магниевого сплава с ПЭО покрытием после экспозиции в течение 96 часов в КСТ

Результаты сравнительных ускоренных коррозионных испытаний полностью коррелируют с данными электрохимических исследований. Осмотр внешнего вида показал, что ПЭО покрытия не имеют изменения цвета, зафиксированы лишь подтеки распыляемого раствора. На образцах

имеются единичные коррозионные поражения диаметром менее 1 мм.

Данные результаты подтвердили изложенные выше предположения о сопоставимых защитных свойствах ПЭО покрытий, полученных с применением разных режимов поляризующих импульсов. Как при синусоидальном импульсе продолжительностью в  $1 \cdot 10^{-2}$  с, так и при наложении прямоугольного импульса продолжительностью в  $2 \cdot 10^{-4}$  с, при одинаковой частоте 50 Гц в силикатном электролите на магниевом сплаве МЛ5 формируются ПЭО покрытия с сопоставимым количеством крупных дефектов на единицу поверхности. Стоит отметить, что при прочих равных на реализацию режима «Б» затрачивается не менее чем на 30 % электрической энергии меньше, чем на реализацию режима «А».

### ***3.2.2 Влияние очередности следования поляризующих импульсов напряжения на структуру и свойства ПЭО покрытия***

Установлено, что наряду с формой поляризующего напряжения на структуру ПЭО покрытий оказывает влияние последовательность следования импульсов поляризующего напряжения и релаксирующей паузы. При использовании синусоидальной формы поляризующего тока (рисунок 3.8 А) из-за относительно медленного и плавного наложения и снятия потенциала происходят процессы естественного возникновения и естественного затухания микроплазменного разряда. Использование близкой к прямоугольной формы поляризующих импульсов малой длительности (рисунок 3.8 Б) обеспечивает практически мгновенное наложение потенциала пробоя, а регулирование паузы между анодным и катодными периодами поляризации позволяет обеспечить как естественное, так и принудительное затухание горения.

Учитывая, что вопросу влияния на структуру ПЭО покрытия на магниевых сплавах реализации естественного или принудительного

окончания горения микроплазменных разрядов в известных литературных источниках должного внимания не уделено, с целью изысканий возможности дальнейшего улучшения защитных свойств формируемого ПЭО предложено провести сравнительный анализ покрытий, сформированных при различных последовательностях чередования поляризующих импульсов.

Плазменное электролитическое оксидирование образцов магниевого сплава МЛ5 проводили, используя установку MicroArc 3.0, позволяющую варьировать сигнал поляризующего тока. Формирование покрытия проводили при значении средней плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$  и частоте следования импульсов 250 Гц при следовании импульсов по режиму принудительного и естественного окончания горения (рисунок 3.13).



Рисунок 3.13 - Последовательность поляризующих импульсов:

а – режим принудительного окончания горения,

б – режим естественного окончания горения

Зная, что длительность горения микроплазменных разрядов находится в пределах 30-300 мкс [147-150], принудительное окончание горения микроплазменных разрядов осуществлялось за счёт смены полярности

поляризирующего сигнала, при этом паузы между сигналами не было (рисунок 3.13 а). Естественное окончание микроплазменного горения в анодный период реализовывалось за счёт длительной пазы после анодного полупериода (рисунок 3.13 б). Длительность поляризирующих импульсов не превышала 250 мкс.

Исследование морфологии поверхности образцов с покрытием, полученным по различным режимам плазменного электролитического оксидирования, методом оптического сканирования поверхности и последующим построением трёхмерной модели, позволяющей получить представление о характере распространения открытых пор. Такие поры наиболее опасны с точки зрения коррозионных процессов, так как возможность их запечатывания чрезвычайно мала, а дно пор является самым тонким местом покрытия, куда могут проникнуть коррозионно-активные компоненты окружающей среды. Анализ количества и глубины проникновения таких пор проводили путём среза фокальных плоскостей трёхмерной модели от «нулевой точки» вглубь покрытия до уровня минус 4 мкм. За нулевую точку принята плоскость трёхмерной модели, где наблюдался максимальный процент поверхности, попавший в фокус.

Как видно из полученных данных (рисунок 3.14) во всех исследованных режимах обработки формируются покрытия, поверхность которых сильно развита и насыщена микропорами. Кроме того видны следы повторного возникновения микроразрядов, имеющих вид оплавленных участков глобулярной формы вокруг поры.

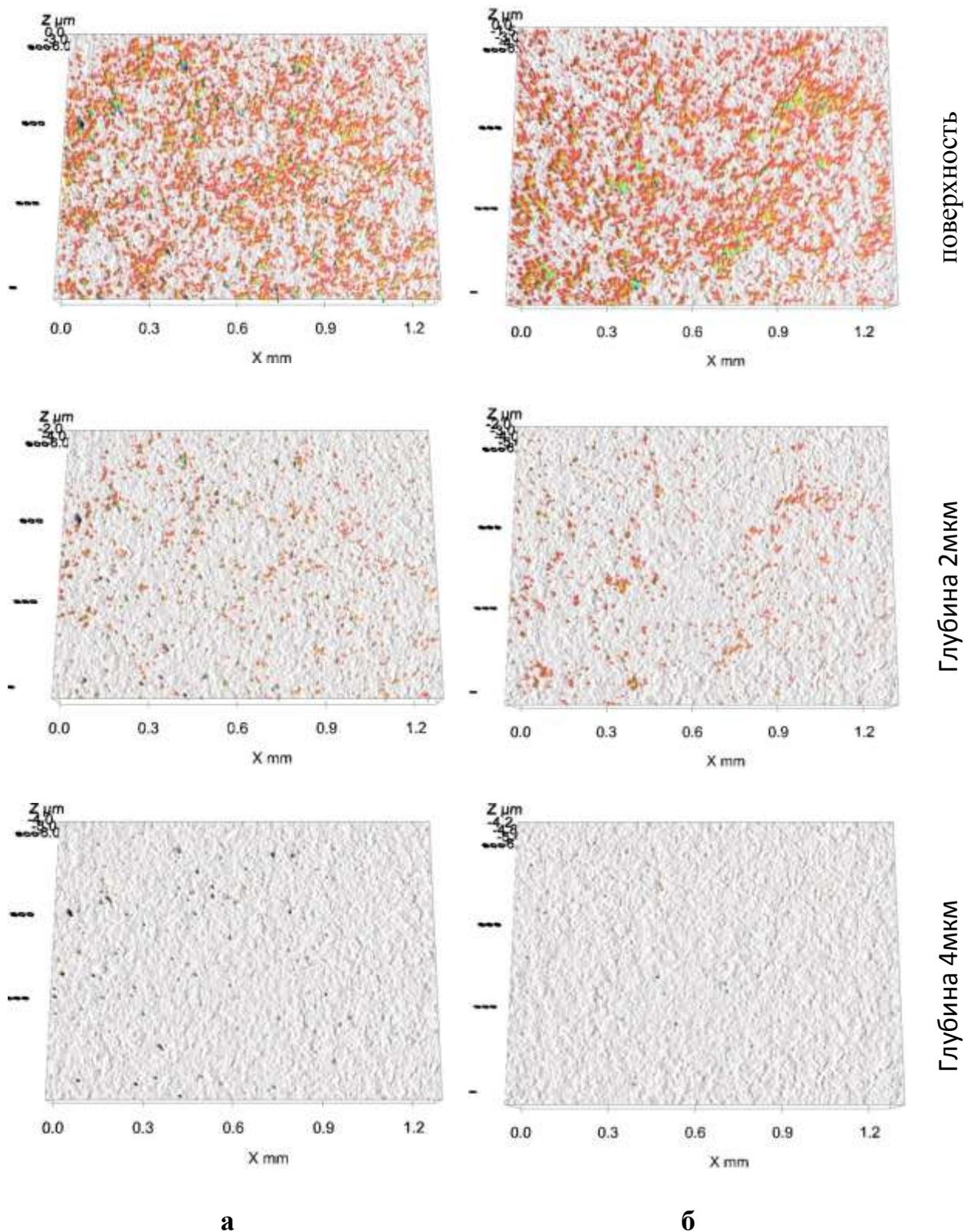


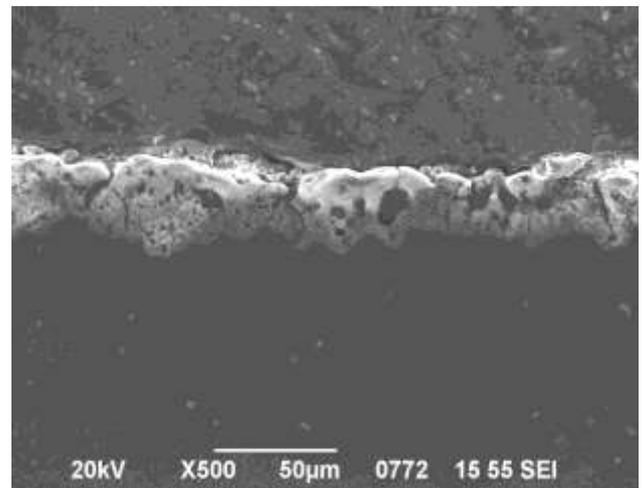
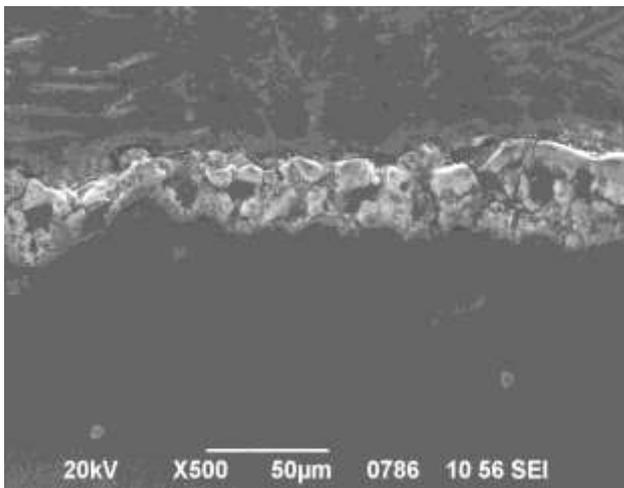
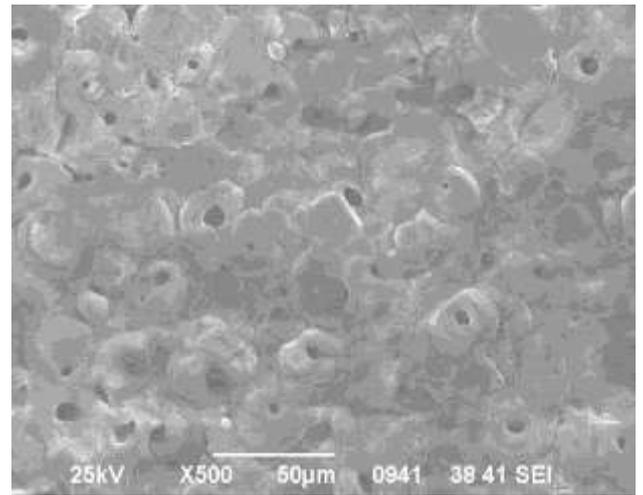
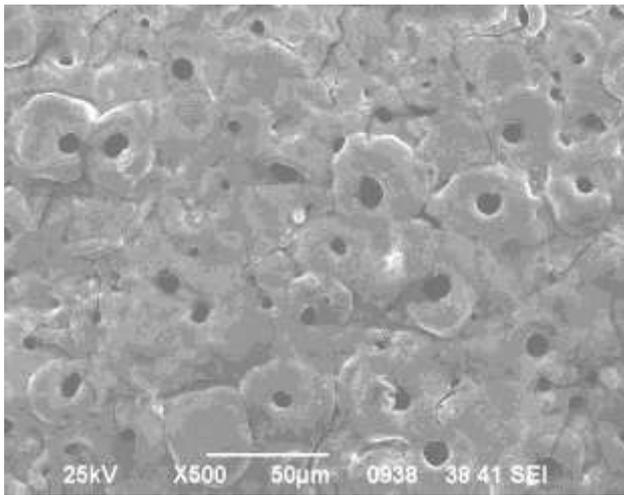
Рисунок 3.14 – Морфология поверхности покрытий  
 (а – режим принудительного окончания горения, б – режим  
 естественного окончания горения)

На рисунке 3.14 представлены срезы (фокальной плоскости) трёхмерной модели покрытий, на которых тёмными точками обозначены раскрытые поры. При изучении нулевого среза и среза при углублении минус 2 мкм видно, что диаметр и количественное соотношение открытых пор одинаково, при срезе на глубину 4 мкм наблюдается уменьшение как диаметра, так и количества пор покрытия, сформированного по режиму естественного окончания горения, что должно благоприятно сказаться на защитной способности покрытия.

К сожалению, методом сканирования поверхности формируемых покрытий невозможно в полной мере оценить их строение, поэтому были изготовлены поперечные шлифы образцов с покрытием, которые исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3.15). Как видно из фотографий поперечного шлифа структура покрытий очень развита с большим количеством скрытых и открытых пор, трещин.

В соответствии с литературными данными [179-182] влияние катодной составляющей переменного тока промышленной частоты, так называемого катодного импульса, на формирование покрытий методом ПЭО можно объяснить следующими процессами: образованием высокотемпературных фаз при катодном пробое; образованием дефектов облегчающих анодную поляризацию; образованием избытка водорода, повышающего температуру плазмы при последующем анодном пробое и т.д.

При этом большинство исследователей сходятся во мнении, что рост ПЭО покрытий при катодных пробоях не происходит вследствие образования лавины плазменного разряда от поверхности металла к раствору [183]. С учётом данных обстоятельств при проведении оксидирования магниевых сплавов для экономии электроэнергии считается целесообразным проводить ПЭО только в анодном режиме, при этом исключается влияние катодного режима на структуру покрытия.



**а**

**б**

Рисунок 3.15 – Структура ПЭО покрытий (а – режим принудительного окончания горения, б – режим естественного окончания горения)

С учётом фиксируемых осциллографом кривых изменения величины тока при нанесении ПЭО покрытий можно заключить, что при использовании режима принудительного окончания горения обработки плазменные микроразряды затухают принудительно, режим естественного окончания горения сопровождается естественным затуханием микроразрядов. При естественном затухании микроразрядов системе металл-покрытие-электролит сообщается больше энергии, в результате образуется больше продуктов электрохимической реакции: нерастворимых или малорастворимых оксидов и гидроксидов. При принудительном завершении

горения плазменных микрозарядов энергия, передаваемая системе значительно меньше, что приводит к менее интенсивному образованию продуктов электрохимических реакций. Таким образом, покрытие, сформированное по режиму принудительного окончания горения, обладает большим количеством открытых пор, в верхней части которых наблюдается оплавление в виде вершины кратера. Покрытие, сформированное по режиму естественного окончания горения более плотное, его поры в большинстве случаев закрыты, но имеют сквозные каналы малого размера. Независимо от режима формирования, покрытия имеют послойное строение и состоят из верхнего толстого пористого слоя и нижнего (внутреннего) слоя, обладающего значительно меньшей толщиной и пористостью.

Проведены электрохимические исследования методом импедансной спектроскопии для оценки защитной способности покрытия. Для анализа данных использовалась эквивалентная схема системы электролит-покрытие-металл приведенная в п. 2.3.6. Рассчитаны значения модуля импеданса  $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$  ( $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ ) покрытий, сформированных при разных режимах обработки. Математическое описание экспериментальных электрохимических данных позволяет разделить вклад внешнего и внутреннего слоёв покрытия и получить численные характеристики каждого из них [184].

Таблица 3.4 – Расчётные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для ПЭО-покрытия.

Режим	Удельное электрическое сопротивление		Модуль импеданса $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ , $\text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$
	внешнего слоя покрытия $R_I, \text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	внутреннего слоя покрытия $R_{II}, \text{Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	
Принудительное окончание горения	22249	251510	$1,37 \cdot 10^5$
Естественное окончание горения	13664	237840	$1,68 \cdot 10^5$

На рисунке 3.16 представлены диаграммы Боде исследуемых покрытий. Как видно из данных диаграммы Боде величина  $|Z|$  в области низких частот для покрытия по режиму естественного окончания горения больше, чем для покрытия по режиму принудительного окончания горения, что согласуется с результатами профилометрического исследования покрытия. Таким образом, хорошей защитной способностью обладают плёнки, сформированные по режиму естественного окончания горения.

На основании рассчитанных значений элементов эквивалентной схемы установлено, что независимо от режима формирования сопротивление верхнего пористого и внутреннего слоев одинаковы для всех покрытий.

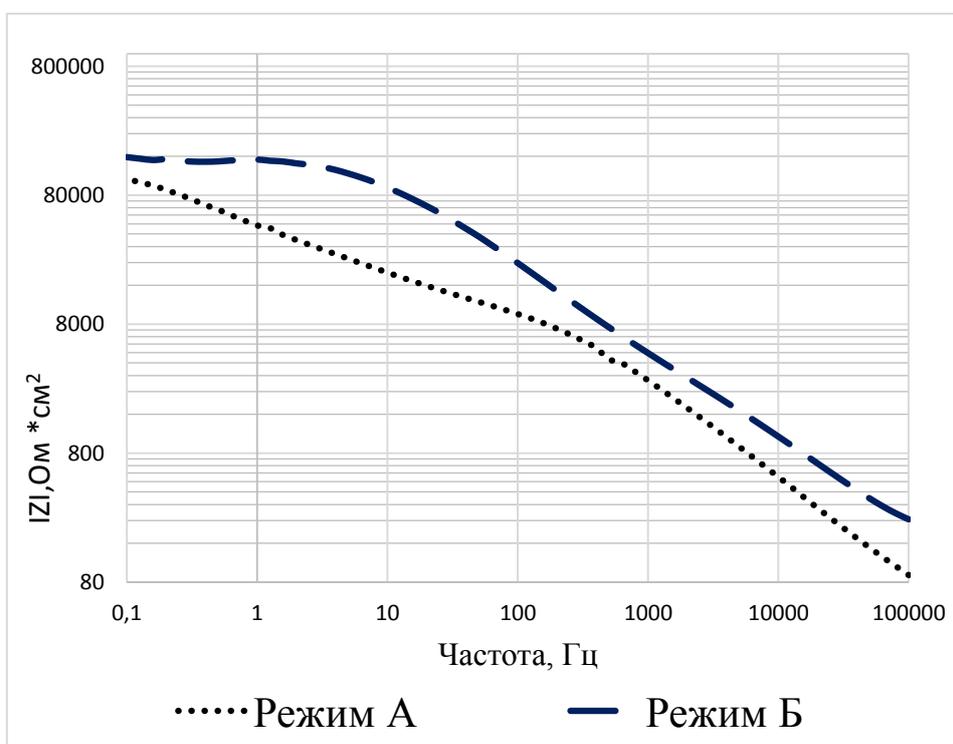


Рисунок 3.16 - Диаграмма Боде для образцов из магниевого сплава МЛ5 с ПЭО покрытием (режим А – принудительное окончание горения, режим Б – естественное окончание горения)

На основании полученных экспериментальных данных электрохимических исследований сделано предположение, что при

формировании покрытия в режиме естественного окончания горения, сопровождающимся выделением большого количества энергии, в канале самозатухающего микроплазменного анодного разряда образуется больше фазы MgO.

В процессе формирования защитного слоя по режиму принудительного окончания горения анодный полупериод ограничен 250 мкс, плазменный разряд затухает принудительно, поэтому не происходит образование должного количества фазы MgO, составляющей основу покрытия.

Так установлено, что покрытия, формируемые при использовании режима принудительного окончания горения, менее плотные, чем по режиму естественного окончания горения. Это предположительно связано с отсутствием образования должного количества фазы MgO, составляющей основу покрытия. В формировании покрытия участвуют только плазменные процессы. Режим естественного окончания горения позволяет полностью израсходовать полученную системой энергию на образование оксидных фаз как при плазмохимических, так и при электрохимических процессах.

### ***3.2.3 Влияние соотношения амплитуд поляризирующего тока на структуру и свойства ПЭО покрытия***

На основании результатов предыдущих исследований для получения ПЭО покрытий был выбран катодно-анодный режим следования поляризирующих импульсов при микродуговом оксидировании образцов магниевого сплава МЛ5. Данный токовый режим обеспечивает формирование более плотного покрытия за счёт естественного затухания микроарядов в системе металл-покрытие-электролит, сопровождающееся интенсивным образованием нерастворимых оксидов и гидроксидов металла основы, включающихся в состав покрытия. При этом процесс ПЭО не сопровождается кипением и выбросом вещества покрытия с образованием дефектов, облегчающих анодную поляризацию [185-188]. Одним из основных факторов катодно-анодного режима следования поляризирующих

импульсов при микродуговом оксидировании, влияющим на защитные характеристики ПЭО покрытий, является соотношение амплитудных значений анодного и катодного токов  $I_a/I_k$ . Большой диаметр пор по режиму «Б» (таблица 3.2) при реализации принудительного инициирования пробоя диктует необходимость оптимизации соотношения катодной и анодной амплитуд поляризующего тока. При неизменной средней плотности тока исследованный интервал соотношений амплитуд анодного и катодного тока составлял от 0,5 до 2,0.

С учётом вышеизложенного были исследованы защитные свойства ПЭО покрытий, сформированных на магниевом сплаве МЛ5. Проведённые ранее [189] исследования рентгеноструктурного фазового анализа плазменного электролитического покрытия, сформированного на сплаве МЛ5, показали, что оксидный слой представляет собой гетерооксидную структуру, состоящую преимущественно из слаборастворимых соединений.

По результатам замера толщины ПЭО покрытия при различных токовых режимах нанесения установлена параболическая зависимость толщины покрытия от соотношения амплитудных значений анодной и катодной составляющей тока (рисунок 3.17).

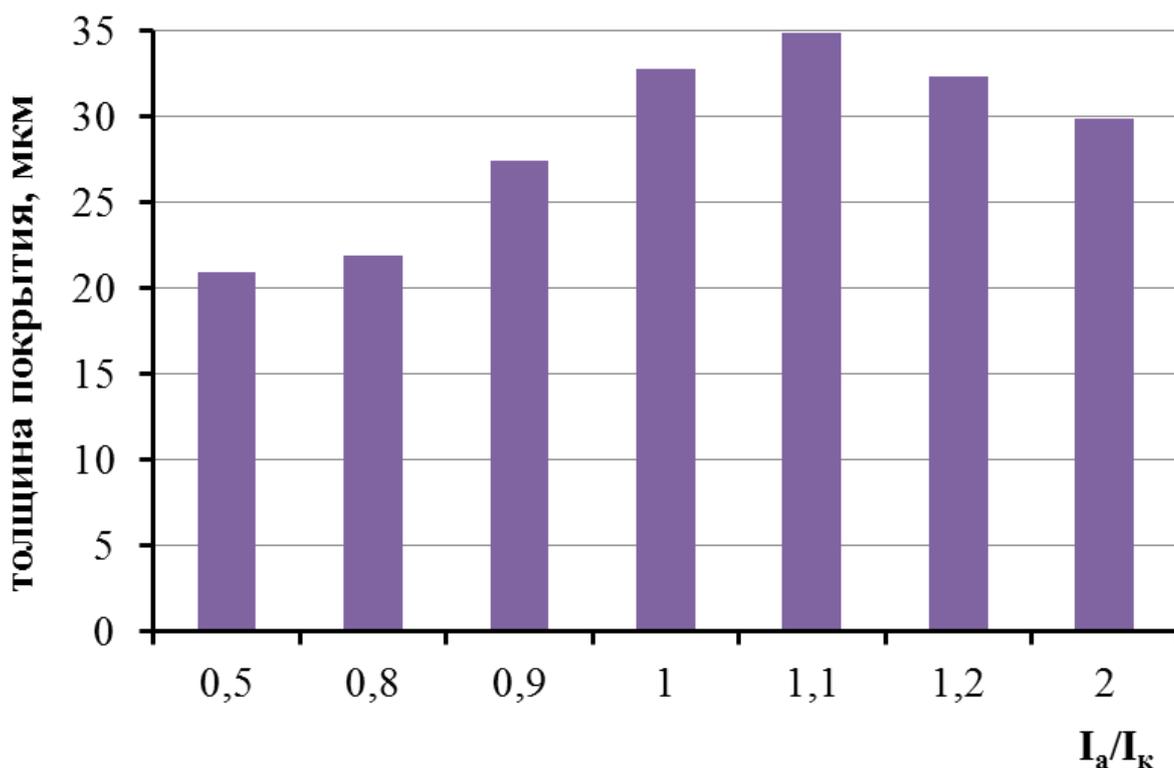


Рисунок 3.17. Зависимость средней толщины ПЭО покрытия от соотношения катодного и анодного токов  $I_a/I_k$

При увеличении амплитудного значения анодного поляризующего тока наблюдается практически линейное возрастание толщины формируемого покрытия. Такая динамика сохраняется вплоть до соотношения значений  $I_a/I_k$  равных 1,1. При дальнейшем снижении катодной составляющей поляризующего тока наблюдается снижение толщины формируемого покрытия.

Анализ поперечных шлифов покрытий, формируемых при различных режимах обработки, позволил установить, что структура покрытия развита с большим количеством скрытых и открытых пор, трещин (рисунок 3.18).

Наиболее компактное покрытие с меньшим количеством дефектов и сквозных пор формируется в интервале токовых соотношений  $I_a/I_k = 1,1$ . В остальных случаях на поверхности магниевом сплава не наблюдается образование качественного ПЭО слоя. Так при соотношении  $I_a/I_k = 0,5-0,8$  формируются тонкое покрытие с высоким содержанием пор, распределённых относительно равномерно по объёму покрытия. При соотношении

$I_a/I_k = 1,2-2,0$  диаметр пор существенно возрастает, появляются сквозные поры, пролегающие от поверхности до переходного слоя (металл-покрытие), а в некоторых случаях – проходящие по границе раздела фаз.

Проведены электрохимические исследования методом импедансной спектроскопии для оценки защитной способности покрытия. Для анализа данных использовалась эквивалентная схема системы электролит-покрытие-металл приведенная ранее. Рассчитаны значения модуля импеданса  $|Z|_{f = 0,1 \text{ Гц}}$  (Ом·см<sup>-2</sup>) покрытий, сформированных при разных соотношениях катодного и анодного тока  $I_k/I_a$ .

На рисунке 3.19 представлены диаграммы Боде исследуемых покрытий. Как видно из данных наиболее высокими значениями модуля импеданса  $|Z|$  в области низких частот характеризуются покрытия, полученные при токовом соотношении  $I_a/I_k$ , равном 1,1 и 0,9. Такие покрытия обладают более высокими защитными свойствами, что согласуется с результатами ускоренных коррозионных испытаний. ПЭО слои, сформированные при прочих исследуемых соотношениях анодного и катодного токов, обладают более низкой величиной  $|Z|$  (таблица 3.5), следовательно, не обеспечивают хорошую защиту от коррозии магниевого сплава.

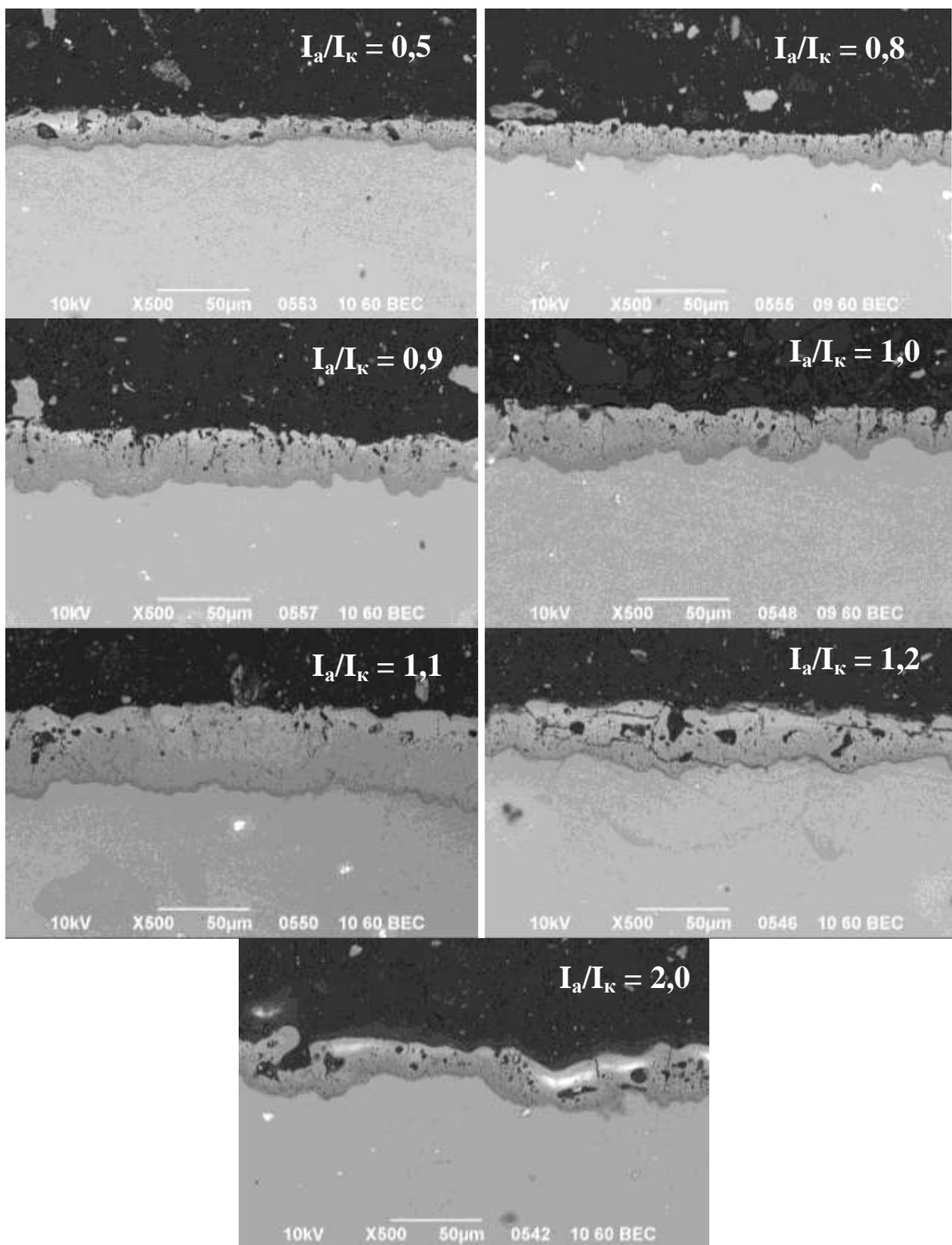


Рисунок 3.18 – Структура ПЭО покрытий, сформированных при разном соотношении катодного и анодного токов  $I_a/I_k$

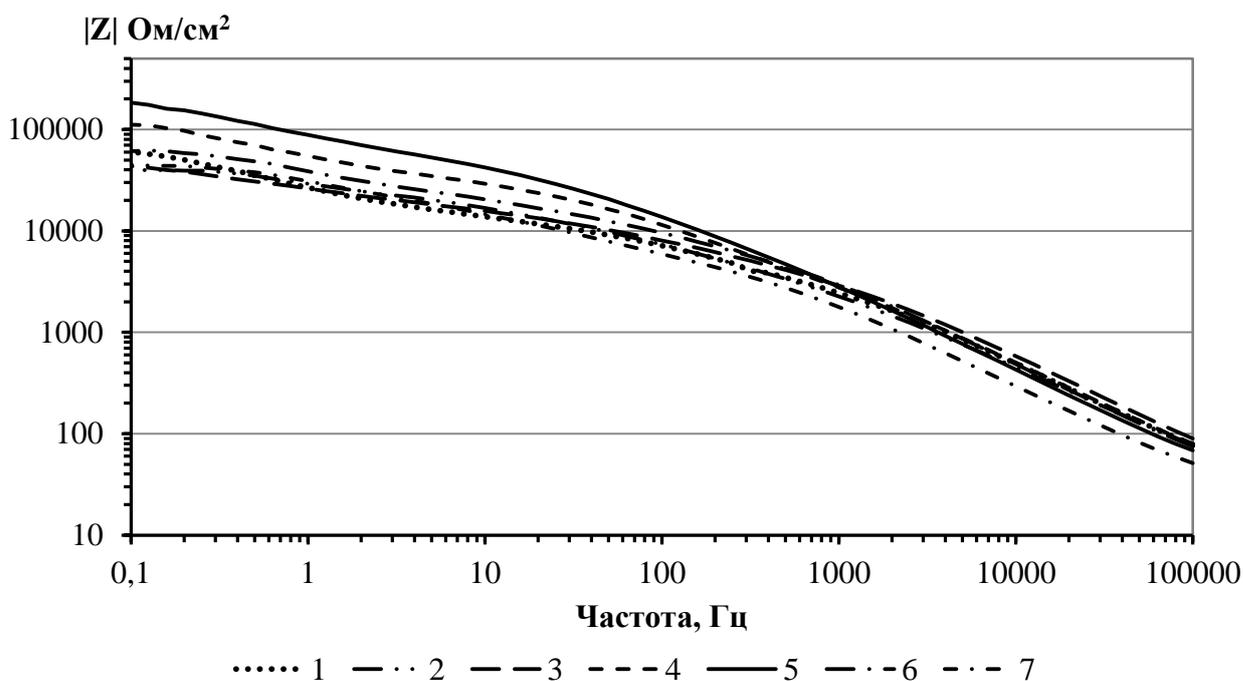


Рисунок 3.19 - Диаграмма Бode для образцов из магниевого сплава МЛ5 с ПЭО покрытием, сформированного при следующем соотношении  $I_a/I_k$ :  
**1 – 0,5; 2 – 0,8; 3 – 0,9; 4 – 1,0; 5 – 1,1; 6 – 1,25; 7 – 2,0**

Таблица 3.5 – Расчётные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для ПЭО-покрытия

$I_a/I_k$	Удельное электрическое сопротивление		Модуль импеданса $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$
	внешнего слоя покрытия $R_I, \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	внутреннего слоя покрытия $R_{II}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	
0,5	5498	53647	$0,44 \cdot 10^5$
0,8	5831	98420	$0,6 \cdot 10^5$
0,9	23070	254010	$1,05 \cdot 10^5$
1,0	2313	59641	$0,4 \cdot 10^5$
1,1	20590	425200	$1,75 \cdot 10^5$
1,25	5688	318290	$0,57 \cdot 10^5$
2,0	213	196230	$0,42 \cdot 10^5$

Результаты коррозионных испытаний показали, что при полном погружении образцов магниевого сплава с ПЭО покрытиями, сформированными при соотношении анодного и катодного токов  $I_a/I_k < 0,8$ ,  $I_a/I_k > 1,25$  и  $I_a/I_k = 1$  в 3% раствор NaCl наблюдается интенсивное выделение водорода с поверхности образцов, сопровождающееся образованием локальных коррозионных поражений. Данные обстоятельства свидетельствуют о разрушении покрытия и ненадёжной защите от коррозии металла подложки.

Относительно высокой коррозионной стойкостью обладает ПЭО покрытие, полученное при соотношении анодной и катодной плотности тока  $I_a/I_k = 1,1$  – после 168 часов испытаний при погружении в 3% раствор NaCl среднее количество выделившегося водорода составляет  $0,33 \text{ см}^3/\text{см}^2$  (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Скорость коррозии образцов с ПЭО покрытиями, определенная по количеству выделившегося водорода

Соотношение $I_a/I_k$	Кол-во выделившегося $\text{H}_2$ за 168 ч, $\text{см}^3/\text{см}^2$
0,5	2,18
0,8	0,72
0,9	0,42
1,0	1,40
1,1	0,33
1,25	0,36
2,0	2,09

На образцах с покрытием, полученном при соотношениях анодной и катодной плотности тока 1,1; 1,25; 0,9, видимых разрушений покрытия не обнаружено. Исходя из вышеизложенного, предположено, что накопленный газ является продуктом дегазации испытательного раствора и не является

продуктом окислительной реакции. Для сравнения подтверждения полученных результатов проведены дополнительные испытания в камере соляного тумана (КСТ).

Установлено, что результаты коррозионных испытаний ПЭО покрытий в КСТ коррелируют с данными, полученными при исследовании коррозионной стойкости ПЭО слоёв по количеству выделившегося водорода при погружении образцов в 3% раствор NaCl и электрохимическими измерениями. После 168 часов экспозиции в камере соляного тумана на поверхности образцов магниевого сплава МЛ5 с покрытиями, сформированными при токовых соотношениях  $I_a/I_k < 0,8$ ,  $I_a/I_k > 1,25$  и  $I_a/I_k = 1$  наблюдается образование локальных коррозионных поражений. Следовательно, данные покрытия не могут быть использованы для защиты от коррозии магниевого сплава. Наиболее высокой коррозионной стойкостью обладают ПЭО слои, полученные при соотношении анодного и катодного токов  $I_a/I_k = 0,8-0,9$  и  $I_a/I_k = 1,1$  – после 168 часов экспозиции в КСТ коррозионные поражения отсутствуют (рисунок 3.20).

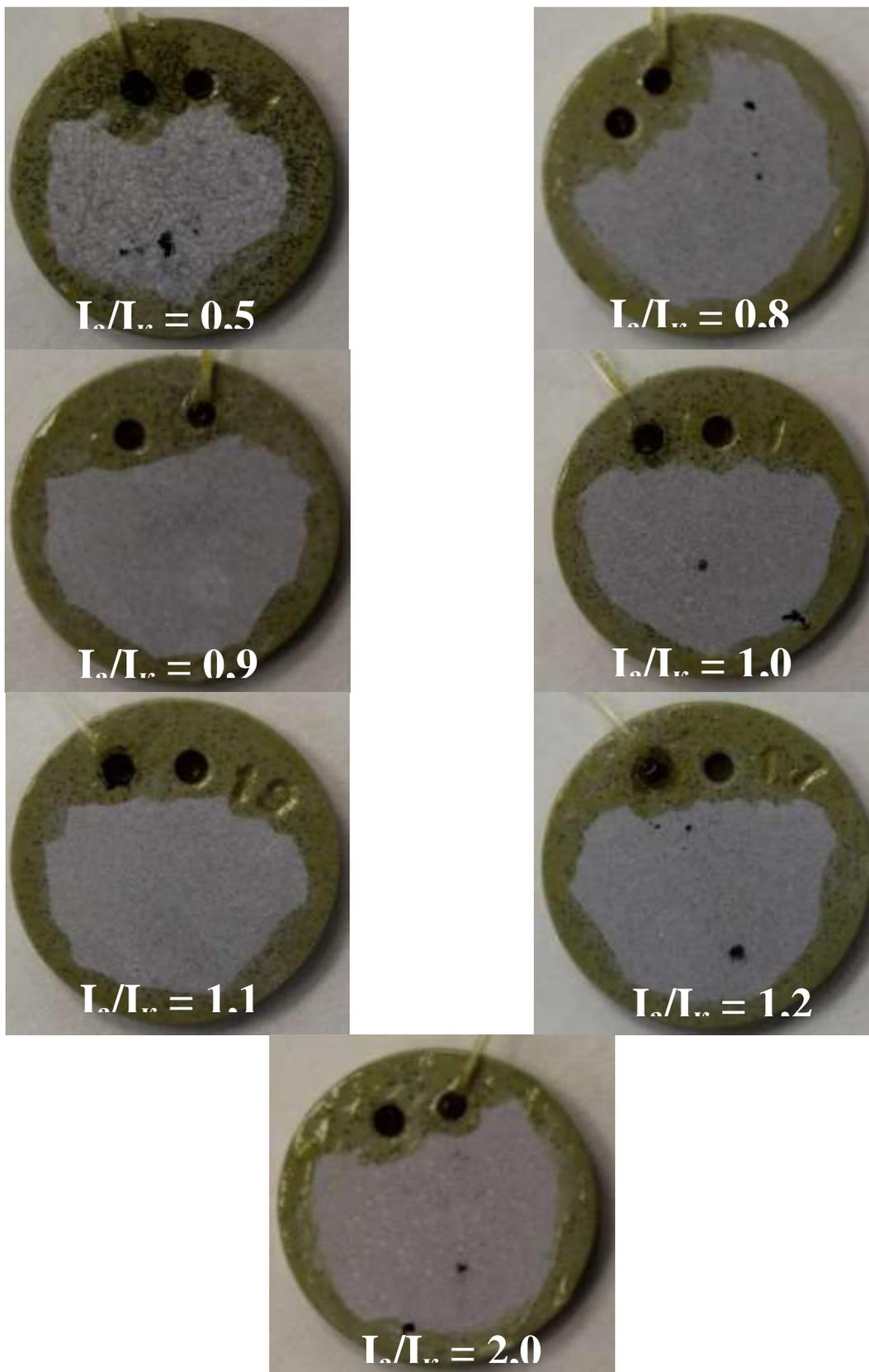
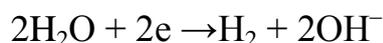


Рисунок 3.20 - Фотографии образцов после 168 часов экспозиции в КСТ

В общем случае процесс ПЭО сопровождается следующими электрохимическими реакциями:

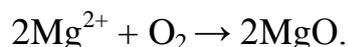
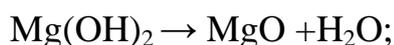
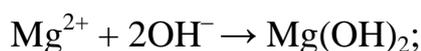
в катодный полупериод



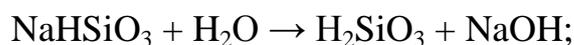
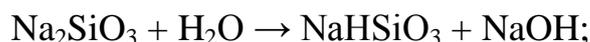
в анодный полупериод



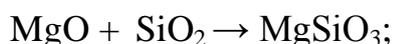
Таким образом, при катодной поляризации рабочего электрода происходит подщелачивание электролита в сквозных порах, что при высокой температуре и анодной поляризации приводит к заполнению сквозных пор малорастворимыми химическими соединениями  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{MgO}$ :



Помимо электрохимических процессов на границе раздела фаз металл-электролит в анодный полупериод сопровождается гидролизом силиката натрия, входящего в состав раствора в виде жидкого стекла, с образованием диоксида кремния:



Последующее термическое воздействие способствует взаимодействию  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$  с образованием и осаждением труднорастворимых силикатов в канале горения микроплазменного разряда [185]:



Быстрое заполнение сквозных пор труднорастворимыми химическими соединениями приводит к снижению пористости и увеличению скорости роста толщины покрытия [27]. Таким образом, можно предположить, что чем выше скорость анодной реакции, тем лучше качество получаемых ПЭО слоёв. Однако результаты испытаний показали, что превышение анодного тока над катодным на 20 % и более ( $I_a/I_k > 1,25$ ) неблагоприятно сказывается на качестве защитных покрытий. Вероятно, при данных параметрах процесса ПЭО через систему проходит недостаточное количество электричества для реализации катодной реакции, которая сопровождается подщелачиванием электролита в сквозных порах с образованием малорастворимых химических соединений  $Mg(OH)_2$  и  $MgO$ , участвующих в формировании ПЭО плёнок. Кроме того недостаточное количество  $MgO$  снижает возможность заполнения пор покрытия труднорастворимыми силикатами.

Увеличение катодного тока также неблагоприятно влияет на качество формируемых ПЭО слоёв. Во-первых, это связано с тем, что выделяющийся в катодный полупериод водород способствует удалению (отслаиванию) плёнки с металлической поверхности. Во-вторых, подавление анодной составляющей процесса ПЭО способствует уменьшению количества ионов магния, выделяющихся в анодный полупериод в приповерхностном слое и участвующих в образовании покрытия. Данные обстоятельства подтверждаются экспериментальными данными: при  $I_a/I_k < 0,9$  формируются тонкие покрытия с большим количеством сквозных пор, не обеспечивающих требуемой защиты от коррозии магниевых сплавов.

Из вышесказанного следует, что более плотные компактные покрытия большей толщины предпочтительно формировать при незначительном превышении анодной составляющей тока (при токовом соотношении  $I_a/I_k = 1,1$ ), поскольку в данном случае создаются предпосылки для максимального заполнения пор покрытия продуктами химических и электрохимических реакций с последующим их оплавлением, что подтверждается результатами испытаний [161].

### ***3.3. Оптимизация состава электролита для получения ПЭО покрытия с максимальными защитными свойствами***

Основополагающую роль в формировании электрохимических покрытий играет компонентный состав электролита. При традиционных процессах осаждения покрытий именно соли электролита определяют структуру и свойства покрытия, формируемого на поверхности магниевых сплавов. В процессе ПЭО данная тенденция сохраняется, хотя роль режима поляризующего тока существенно увеличивается.

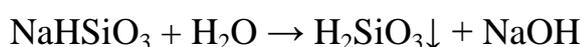
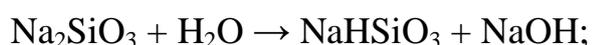
Проведённые исследования влияния формы поляризующего сигнала при реализации процесса плазменного электролитического оксидирования магниевого сплава МЛ5 показали, что можно существенно увеличить защитную способность ПЭО покрытия за счёт токового режима. Однако полученные данные по защитным свойствам являются недостаточными и для решения поставленной задачи необходимо провести оптимизацию состава используемого электролита.

#### ***3.3.1. Выбор компонентов электролита и исследование их стабильности***

Используемый силикатный электролит позволяет получать защитные ПЭО покрытия, работающие как изолятор, отделяющий металл от внешней среды. Защитная способность таких покрытий напрямую зависит от наличия дефектов в виде сквозных пор и трещин. Однако сам механизм процесса ПЭО располагает к образованию пористой структуры. Помимо этого необходимо учитывать факторы разнородности поверхности магниевых сплавов и компонентный состав электролитов.

В связи с этим для доработки электролита с целью придания покрытию не только изоляционных свойств, но и возможности пассивации магния в дефектных зонах в электролит решено ввести соли, обеспечивающие пассивирование магниевых сплавов.

Стабильность применяемых электролитов ПЭО на основе натриевого или калиевого жидкого стекла чрезвычайно зависима от pH и присутствующих в растворе ионов. Изменение показателя кислотности приводит к образованию кремниевой кислоты в результате гидролиза.



Учитывая, что одним из основных требований к растворам электролита является стабильность его во времени, внесение изменений в систему не должно повлечь за собой преждевременного прихода раствора в негодность из-за выпадения в осадок кремнезёма. Промышленности экономически не выгодно и экологически вредны растворы обработки металлов, имеющие малый рабочий срок использования. Одновременно с этим введение новых компонентов электролита не должно ухудшить технологичность процесса ПЭО и свойств формируемых покрытий.

Руководствуясь вышесказанным, для исследований были выбраны следующие соли: тринатрийфосфат, натрий фтористый, натрий молибденовокислый, натрий ванадиевокислый, натрий вольфрамвокислый. Учитывая, что анализ справочных данных не позволил выявить влияние данных компонентов на кислотный показатель (pH), проведён ряд исследований в этом направлении.

Исследование влияния выбранных солей на кислотность раствора осуществляли замером pH водных растворов с концентрацией 1 г/л, 2,5 г/л, 5 г/л и 10 г/л. Растворы готовили на дистиллированной воде с последующей выдержкой в нормальных условиях в течение 120 мин.

В процессе исследований были построены зависимости pH растворов от концентрации солей (рисунок 3.21).

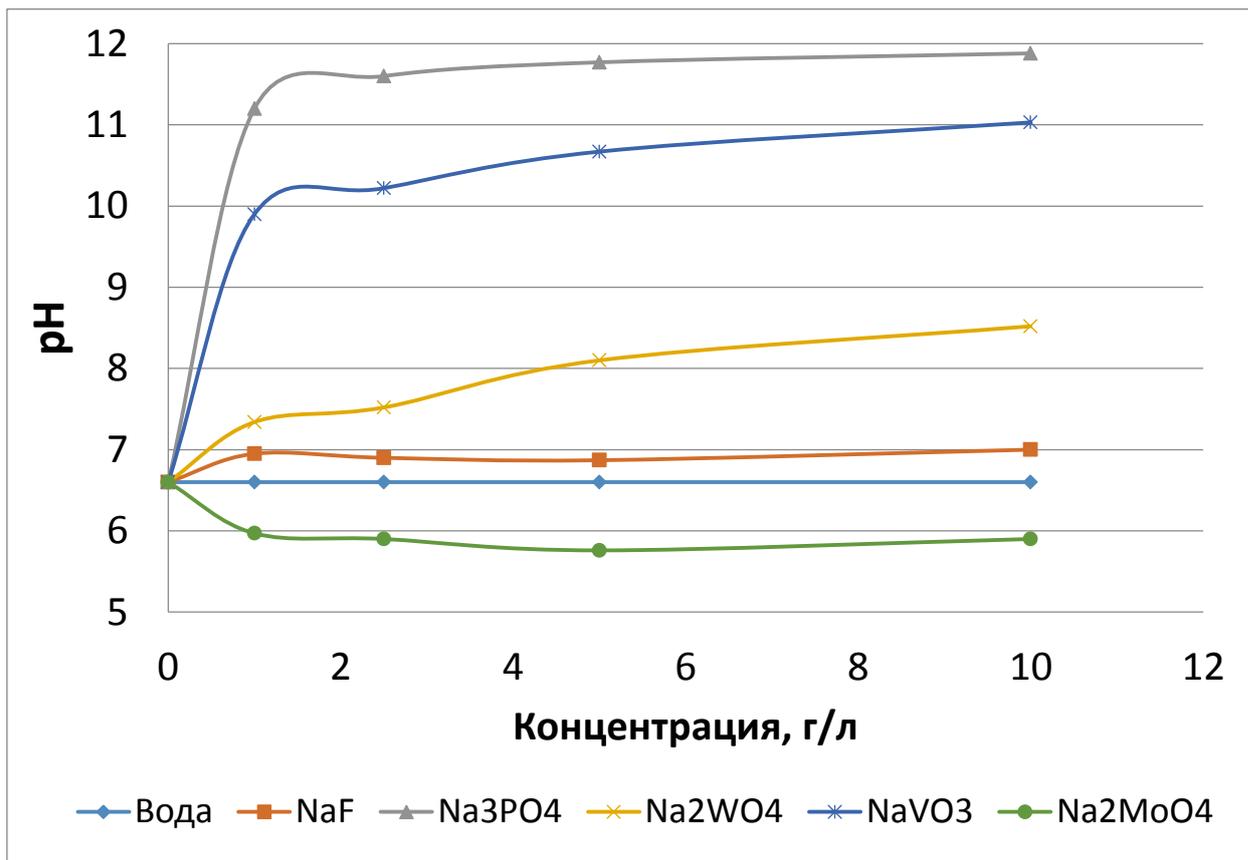


Рисунок 3.21 - Зависимость pH водных растворов солей от концентрации компонентов.

Установлено, что добавление 1 г/л выбранных солей приводит к резкому изменению pH исходной воды. При добавлении 2 г/л и более наблюдается некоторая стабилизация изменения pH.

Наименьшее изменение показателя pH при всех рассматриваемых концентрациях зафиксировано у растворов, содержащих натрий фтористый. В данном случае значение pH воды составляет порядка 6,61, а максимальное значение pH раствора с фторидом натрия составило 7,0.

Введение тринатрийфосфата и натрия ванадиевокислого наоборот показали существенное защелачивание растворов до 11,88 и 11,03, соответственно. Использование натрия молибденовокислого привело к подкислению раствора до значения pH 5,90.

Аналогичные исследования были проведены с раствором 10 г/л низко модульного технического жидкого стекла (ТЖС): фиксировалось изменение рН раствора при введении различных количеств натрия фтористого, тринатрийфосфата, натрия вольфрамовокислого, натрия ванадиевоокислого и натрия молибденовоокислого.

На основании полученных данных построены графики зависимости рН электролитов от концентрации выбранных солей (рисунок 3.22). Одновременно с этим осуществлялось визуальное наблюдение за растворами для фиксации выпадения в осадок кремнезёма (таблица 3.7).

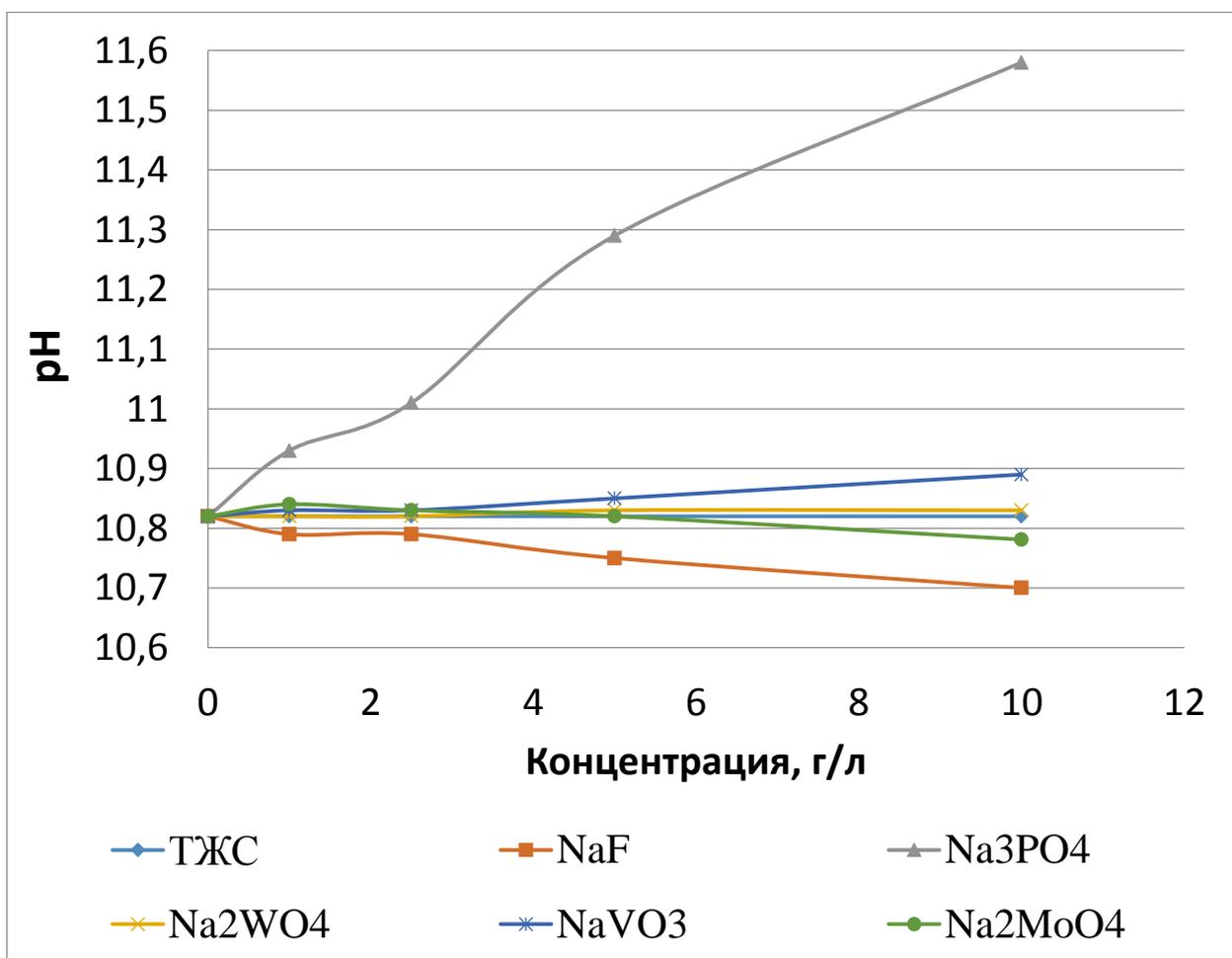


Рисунок 3.22 - Зависимость рН силикатного электролита (10 г/л) от концентрации солей.

Таблица 3.7 – Изменение внешнего вида электролита на основе натриевого жидкого стекла с различными добавками

Составы электролитов	Время экспозиции*, ч					Внешний вид
	24	48	72	168	336	
10 г/л ТЖС, 1 г/л NaF	–	–	–	+	+	Помутнение раствора
10 г/л ТЖС, 2,5 г/л NaF	–	–	–	+	+	Помутнение раствора
10 г/л ТЖС, 5 г/л NaF	+	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС, 10 г/л NaF	+	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС, 1 г/л Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	Изменений нет
10 г/л ТЖС, 2,5 г/л Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	Изменений нет
10 г/л ТЖС, 5 г/л Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	Изменений нет
10 г/л ТЖС, 10 г/л Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	Изменений нет
10 г/л ТЖС, 1 г/л Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	–	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС, 2,5 г/л Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	–	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС, 5 г/л Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	+	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС, 10 г/л Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	+	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС, 1 г/л NaVO <sub>3</sub>	–	–	–	–	+	Помутнение раствора
10 г/л ТЖС, 2,5 г/л NaVO <sub>3</sub>	–	–	–	–	+	Помутнение раствора
10 г/л ТЖС, 5 г/л NaVO <sub>3</sub>	–	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС, 10 г/л NaVO <sub>3</sub>	–	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС, 1 г/л Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	+	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС, 2,5 г/л Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	+	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС, 5 г/л Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	+	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС, 10 г/л Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	+	+	+	+	+	Осадок белого цвета
10 г/л ТЖС	–	–	–	–	–	Изменений нет

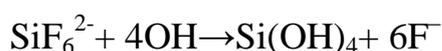
\* - «+» наличие изменения внешнего вида раствора.

В качестве базового электролита выбран водный раствор ТЖС концентрацией 10 г/л. Значение рН для данного раствора составляет 10,82. Анализ данных, полученных в ходе исследований влияния выбранных солей на рН электролита, содержащего 10 г/л ТЖС, позволил установить, что наибольшее влияние на кислотность раствора оказывает тринатрийфосфат ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Его добавление даже в малой концентрации (1 г/л) резко подщелачивает водный раствор и при содержании 10 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  рН электролита составляет 11,58. В значительно меньшей степени оказывают влияние на электролит соли  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaVO}_3$ , максимальные значения рН составляют 10,83 и 10,89, соответственно. Введение в раствор  $\text{NaF}$  уже при концентрации 1 г/л приводит к подкислению системы и с увеличением его концентрации рН снижается до 10,7.

Анализ изменения внешнего вида приготовленных растворов позволил наглядно оценить стабильность их при хранении (таблица 3.7). Установлено, что наиболее стабильными растворами являются раствор технического натриевого жидкого стекла и раствор технического жидкого стекла с добавлением тринатрийфосфата.

Наиболее показательными являлись составы с максимальной концентрацией солей. Так спустя 24 часа в электролитах с  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaVO}_3$  на дне колб наблюдался осадок белого цвета (рисунок 3.23).

Выпадение осадка в растворах с молибденовокислым и вольфрамовокислым натрием и фторидом натрия связано с уменьшением рН, повышающим вероятность выпадения в осадок кремниевой кислоты из-за нейтрализации щелочи и сдвига реакций гидролиза метасиликата натрия в сторону образования кремниевой кислоты. Кроме того, в присутствии  $\text{NaF}$  образуется гексафторосиликат натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , который в щелочной среде способствует выпадению в осадок кремниевой кислоты:





**А**



**Б**



**В**



**Г**



**Д**



**Е**

Рисунок 3.23 - Внешний вид растворов после 336 часов выдержки: **А** – без добавок, **Б** – добавка NaF 10 г/л, **В** – добавка Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10 г/л, **Г** – добавка Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 5 г/л, **Д** – добавка NaVO<sub>3</sub> 10 г/л, **Е** – добавка Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 10 г/л

Введение в раствор технического жидкого стекла тринатрийфосфата не нарушило его стабильности. Произошло лишь перераспределение ионов в

растворе. Это связано с тем, что для приготовления растворов использовалось жидкое стекло с относительно низким модулем, и перераспределение воды между гидратными оболочками силиката натрия и вновь вводимыми фосфат-ионами не привело к потере устойчивости системы.

На основании полученных результатов для дальнейших исследований решено использовать растворы на основе натриевого жидкого стекла и тринатрийфосфата, как наиболее стабильные растворы из исследуемых.

### ***3.3.2 Структура и свойств ПЭО покрытия, формируемого в силикатно-фосфатном электролите***

Как установлено ранее наиболее стабильным при длительном хранении является силикатный электролит с добавкой тринатрийфосфата. С целью установления влияния данной добавки на процесс ПЭО и свойства получаемых на магниевом сплаве МЛ5 покрытиях проведён ряд исследований. Для этого использовали два типа электролита, в состав которых входили натриевое жидкое стекло, гидроксид натрия и тринатрийфосфат в различных концентрациях (таблица 3.8). Растворы электролитов готовили путём последовательного растворения компонентов в дистиллированной воде с последующей выдержкой в течение трёх часов.

Таблица 3.8 – Состав электролитов для плазменного электролитического оксидирования

Название электролита	Компоненты электролита, г/л.			Удельная электропроводность при 23 °С, См/м
	Натриевое жидкое стекло	Гидроксид натрия	Тринатрий-фосфат	
Силикатный	10	10	–	3,48
Силикатно-фосфатный	10	10	5	4,26

Плазменное электролитическое оксидирование образцов магниевого сплава проводили в течении 12 мин при средней плотности тока  $4 \text{ А/дм}^2$  и частоте импульсов 250 Гц, используя установку плазменного электролитического оксидирования MicroArc 3.0

Установлено, что введение в силикатный электролит тринатрийфосфата в количестве 5 г/л существенно влияет на протекание процесса. Как в силикатном, так и в силикатно-фосфатном электролитах начальная стадия процесса ПЭО протекала практически идентично, но дальнейшее развитие микроплазменных разрядов и их распределение отличалось. При использовании силикатного электролита наблюдались многочисленные микроплазменные разряды, равномерно распределённые по поверхности образца и увеличивающиеся в своём размере с течением времени оксидирования. При использовании силикатно-фосфатного электролита количество микроплазменных разрядов было значительно меньше, но их размеры были больше.

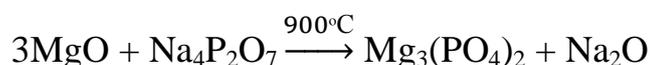
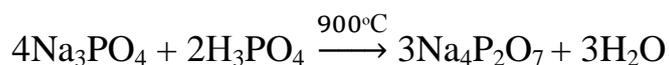
Образцы магниевого сплава после ПЭО в различных электролитах имели незначительные отличия по цвету. В случае применения силикатного электролита покрытие имело матовый белый цвет. Оксидирование в силикатно-фосфатном электролите придало покрытию желтоватый оттенок.

По результатам измерения толщины ПЭО покрытий установлено, что скорость формирования покрытия в силикатно-фосфатном электролите выше. Так диапазон толщин для ПЭО покрытия при использовании силикатного электролита составляет от 27,2 до 36,9 мкм, а при использовании силикатно-фосфатного электролита – от 39,6 до 42,8 мкм. Стоит отметить, что формируемое в силикатно-фосфатном электролите покрытие более равномерно по толщине: разброс толщин составляет не более 7-10 %.

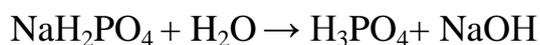
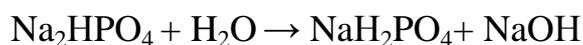
Существенное увеличение скорости роста покрытия в среднем на 23-25 %, может быть связано с несколькими факторами. Увеличение электропроводности электролита (таблица 3.8) привело к уменьшению потерь электрической энергии в процессе ПЭО и ускорило

электрохимические процессы. Помимо этого присутствие фосфатной соли позволило реализовать новые химические и электрохимические процессы, и как следствие увеличился выход продуктов реакций, образующих ПЭО покрытие.

Так предположено, что в процессе ПЭО в силикатно-фосфатном электролите помимо традиционно протекающих реакций с образованием  $Mg(OH)_2$ ,  $MgO$ ,  $Mg_2SiO_4$  возможно образование фосфатных солей (ортофосфата магния, пирофосфата натрия и др.):



При этом  $H_3PO_4$  образуется в результате гидролиза тринатрийфосфата:



Исследование микротвёрдости ПЭО покрытия на поперечном шлифе показало, что применение фосфатов не ухудшает свойства ПЭО покрытия. При использовании силикатного электролита среднее значение показателя составляет  $176 HV_{10}$ , а при применении силикатно-фосфатного электролита –  $168 HV_{10}$ . Стоит отметить, что микротвёрдость сплава МЛ5 (подложки) в 3 раза ниже и составляет порядка  $50 HV_{10}$ .

Исследование оптической микроскопией топографии поверхности образцов после ПЭО в различных электролитах позволило установить их незначительное отличие друг от друга. Как видно на трёхмерных изображениях поверхности (рисунок 3.24), построенных при увеличении  $50\times$ , покрытие, сформированное в силикатном электролите, имеет малый диаметр пор (кратеров) на поверхности (рисунок 3.24 А), а при использовании

силикатно-фосфатного электролита поры увеличиваются в диаметре (рисунок 3.24 Б).

Различие в топографии поверхности образцов с ПЭО покрытием, формируемым в силикатно-фосфатном или силикатном электролитах, обусловлено отличием толщин оксидных плёнок. Образованию крупных участков оплавления оксидной структуры покрытия (кратеров) связано с увеличением энергии микроплазменного разряда, затрачиваемой на пробитие оксидного слоя большей толщины, что характерно в большей степени при использовании силикатно-фосфатного электролита.

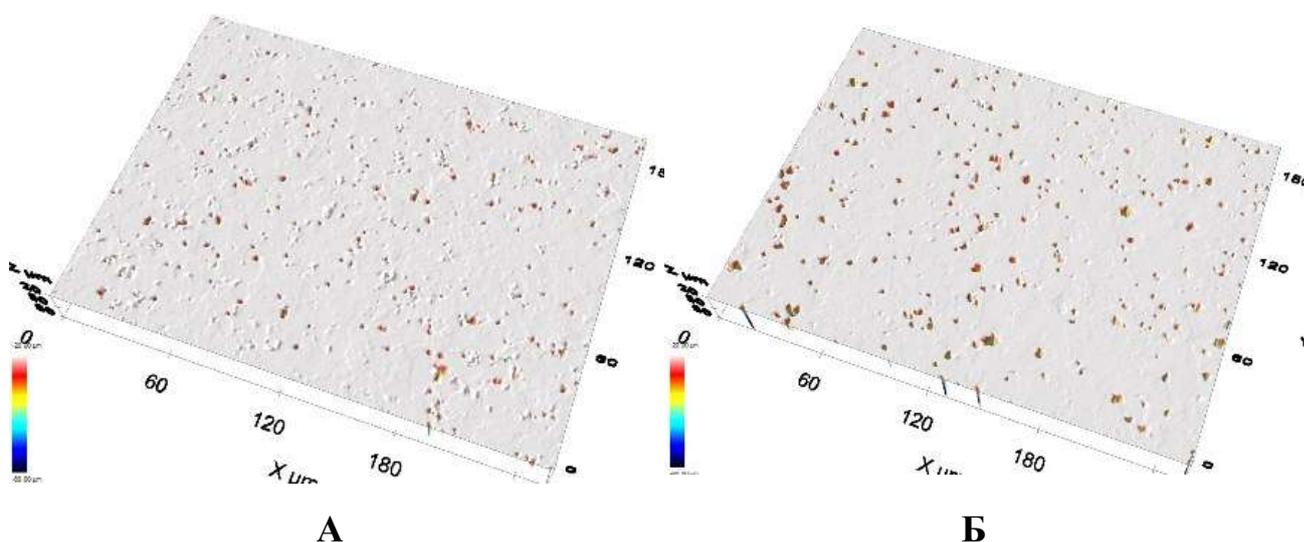
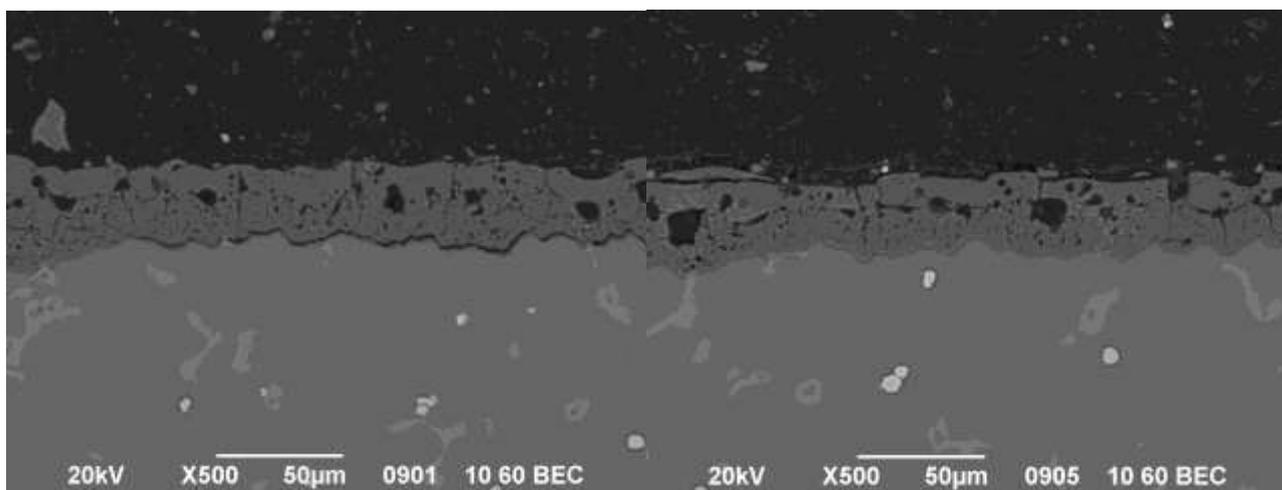


Рисунок 3.24 - Топография поверхности образцов сплава МЛ5 с ПЭО покрытиями: А – силикатный электролит; Б – силикатно-фосфатный электролит

Исследование методом растровой микроскопии структуры покрытия на поперечных шлифах (рисунок 3.25) также показало значительное сходство строения. Верхняя часть покрытия имеет плотную структуру с малым количеством пор. Внутри покрытия и ближе к поверхности металла количество дефектов и пор возрастает.



А

Б

Рисунок 2.25 - Структура ПЭО покрытия на образцах сплава МЛ5  
(А – силикатный электролит; Б – силикатно-фосфатный электролит)

Построение карт распределения химических элементов по поперечному сечению ПЭО покрытий (рисунок 3.26) позволило установить, какие элементы присутствуют в покрытии и каково их распределение в объёме. Как и во многих работах, проведённых ранее, выявлены характерные для ПЭО покрытия черты градиентного распределения элементов. Так максимальная концентрация кремния находится ближе к поверхности покрытия и убывает по мере приближения к подложке. Наличие алюминия в покрытии обусловлено наличием в приповерхностном слое сплава МЛ5 фаз  $Mg_{17}Al_{12}$ . Распределение алюминия в ПЭО покрытии неравномерно. Его максимальная объёмная концентрация наблюдается около алюминий-содержащих фаз и убывает по мере отдаления от них, что, по-видимому, связано с образованием соединений  $MgAl_2O_4$ ,  $Al_2O_3$  и  $Al_2SiO_5$ . Карты по распределению кремния, алюминия и магния аналогичны как для силикатного, так и для силикатно-фосфатного покрытия. Как и ожидалось, следы фосфора обнаружены только в покрытии, полученном в силикатно-фосфатном электролите. Распределение фосфора по объёму покрытия равномерно, а его концентрация значительно уступает выше перечисленным элементам [190].

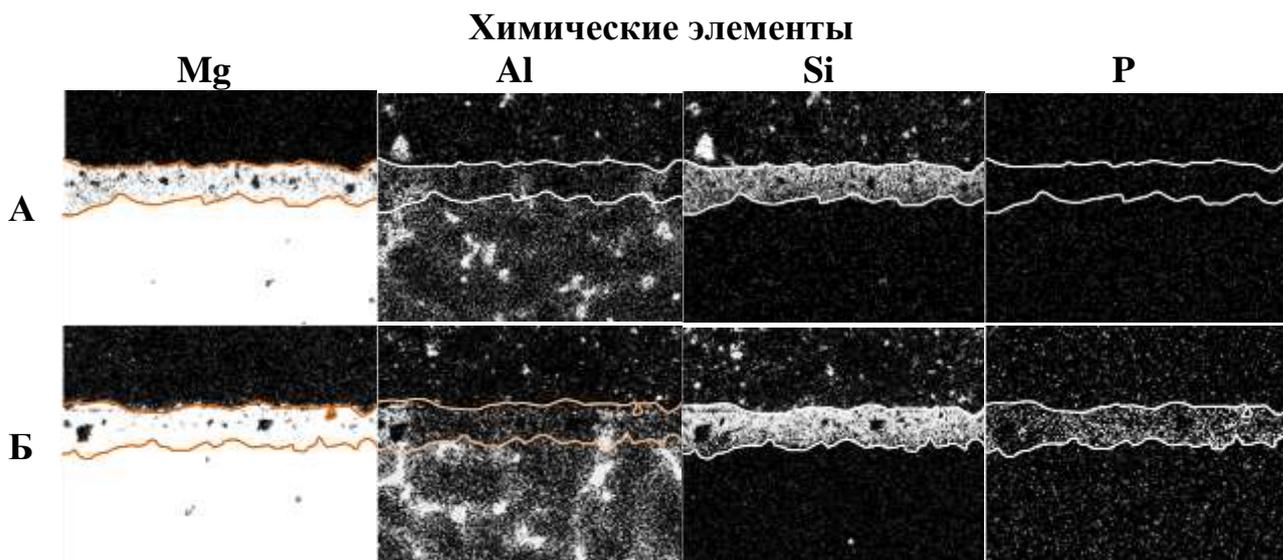


Рисунок 3.26 – Электронная карта распределения элементов в ПЭО покрытия на образцах сплава МЛ5: А – силикатный электролит; Б – силикатно-фосфатный электролит

Проведённые электрохимические исследования образцов с покрытием методом импедансной спектроскопии позволили сравнить между собой изоляционные свойства ПЭО покрытий по значению модуля импеданса при низких частотах  $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ , ( $\text{Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ ), получаемых в исследованных электролитах.

Расчётные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для ПЭО покрытия на сплаве МЛ5 приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Расчётные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для ПЭО-покрытия

Электролит	Удельное электрическое сопротивление		Модуль импеданса $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ , $\text{Ом}\cdot\text{см}^{-2}$
	внешнего слоя покрытия $R_1$ , $\text{Ом}\cdot\text{см}^{-2}$	внутреннего слоя покрытия $R_2$ , $\text{Ом}\cdot\text{см}^{-2}$	
Силикатный	9587	102714	$1,19\cdot 10^5$
Силикатно-фосфатный	14478	103528	$1,25\cdot 10^5$

Расчётные значения модуля импеданса системы металл-покрытие показали, что большей изоляционной способностью обладает ПЭО покрытие, полученное в силикатно-фосфатном электролите. Разница между изоляционными свойствами составляет 24 %, что практически сопоставимо с отличием величин толщин ПЭО покрытий, находящемся в диапазоне от 14 % до 32 %. При сопоставлении расчётных значений сопротивлений эквивалентной схемы установлено, что сопротивление внутреннего слоя покрытий сопоставимо, а сопротивление поверхностного слоя при использовании силикатно-фосфатного электролита на 34 % больше, чем при использовании силикатного электролита.

Для установления коррозионных свойств образцов магниевого сплава МЛ5 с ПЭО покрытием, сформированным в силикатном и силикатно-фосфатном электролитах, проведены электрохимические исследования и построены кривые зависимости тока от потенциала при скорости развёртки потенциала 15 мВ/с (рисунок 3.27).

Установлено, что ПЭО обработка позволяет сместить потенциал коррозии магниевого сплава МЛ5 в более положительную область относительно сплава МЛ5 без покрытия. При использовании силикатного электролита наблюдается незначительное смещение потенциала на 0,025 В. Значительно большее смещение потенциала системы при использовании силикатно-фосфатного электролита. Разница между потенциалом коррозии сплава МЛ5 и сплава с силикатно-фосфатным ПЭО покрытием составляет 0,172 В.

Характер катодных участков поляризационных кривых показывает, что при коррозии ПЭО покрытия, полученного из силикатного электролита, катодный процесс протекает как с кислородной, так и с водородной деполяризацией. В тоже время катодный процесс при коррозии ПЭО

покрытия, полученного из силикатно-фосфатного электролита, протекает исключительно с кислородной деполяризацией.

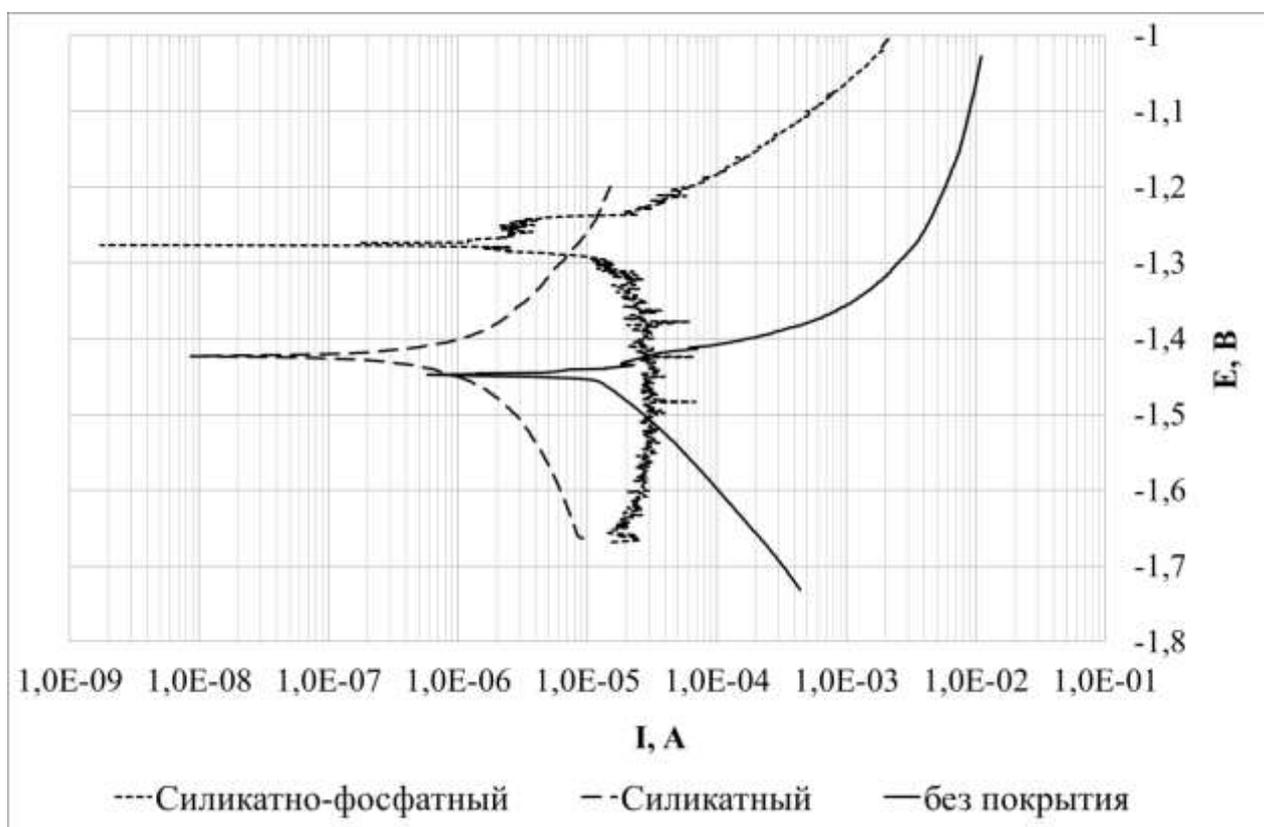
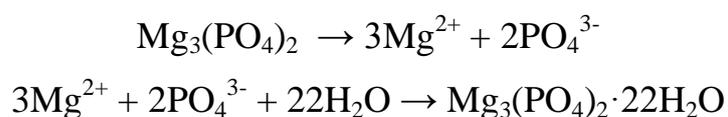


Рисунок 3.27 - Поляризационные кривые образцов сплава МЛ5 с ПЭО покрытиями

Несмотря на то, что ПЭО покрытия, получаемые в обоих электролитах, пористы, их коррозионное поведение существенно различается. Сдвиг значения потенциала пробоя в менее отрицательную область в случае использования силикатно-фосфатного электролита по сравнению с использованием силикатного электролита (рисунок 3.27) можно объяснить заполнением пор в ПЭО покрытии гидратированным ортофосфатом магния в присутствии водной среды:



Это же явление заполнения пор гидратированным ортофосфатом магния уменьшает площадь контакта магниевого сплава с коррозионной средой и затрудняет доступ коррозионно-активных агентов к поверхности магниевой подложки, тем самым увеличивает сопротивление поверхностного слоя при использовании силикатно-фосфатного электролита на 34 % больше, чем при использовании силикатного электролита (таблица 3.9).

Наличие в порах ПЭО покрытия, сформированного в силикатно-фосфатном электролите, фосфатов магния, натрия и, возможно, алюминия приводит к повышению щелочности жидкой среды, образующейся при увлажнении покрытия. С повышением pH коррозионной среды облегчается кислородная и затрудняется водородная деполяризация. Это подтверждается вертикальным ходом катодного участка поляризационной кривой в случае фосфорсодержащего ПЭО покрытия (рисунок 3.27), характерного для предельного тока восстановления кислорода.

Кроме того из поляризационных кривых (рисунок 3.27) видно, что ток коррозии ПЭО покрытий, получаемых в силикатно-фосфатном растворе, на порядок ниже тока коррозии ПЭО покрытий, получаемых в силикатном растворе.

### ***3.3.3 Оптимизация компонентного состава силикатно-фосфатного электролита***

Для оптимизации состава силикатно-фосфатного электролита был применен математический метод планирования эксперимента (симплекс-планирование). С помощью симплекс-планирования эксперимента исследовано влияние состава трёхкомпонентного силикатно-фосфатного электролита на электрохимические свойства плазменного электролитического покрытия, сформированного на литейном магниевом сплаве МЛ5.

В процессе исследований варьировали концентрацией компонентов. Выбор оптимального состава раствора для формирования ПЭО покрытия на

магниевоМ сплаве МЛ5 осуществляли на основании полученных данных защитной способности покрытий, характеризующейся величиной модуля импеданса  $|Z|$  покрытий.

При планировании эксперимента для систем, представляющих собой смеси нескольких компонентов ( $q$ ) оперировали факторным пространством в виде  $(q-1)$ -мерного правильного симплекса при условии, что сумма компонентов смеси нормируется в соответствии со следующим выражением:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (x_i \geq 0),$$

где  $x_i$  – относительное содержание  $i$ -го компонента в смеси;

$q$  – количество компонентов в смеси.

Каждой точке такого симплекса соответствует смесь определённого состава, и, наоборот, любой комбинации соотношений компонентов соответствует определённая точка симплекса. Поскольку геометрическое место точек в пространстве ограничивается симплексом, то координаты компонентов целесообразно определять не в обычной системе координат, а в специальной – симплексной, в которой относительное содержание каждого компонента откладывается вдоль соответствующих сторон симплекса. В данном случае для рассматриваемой трёхкомпонентной системы ( $q=3$ ) симплекс представляет собой равносторонний треугольник с вершинами в  $(q-1)$ - мерном пространстве.

На основе результатов приведённых в работах [141-144] каждый из рассматриваемых компонентов является независимым и оказывает влияние на свойства ПЭО покрытия, поэтому для построения математической модели состав-свойство использовали полином Шеффе имеющий общий вид:

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{m=2}^n \left\{ \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij}^{(m)} x_i x_j (x_i - x_j)^{m-2} \right\} +$$

$$+ \sum_{m=3}^n \left\{ \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_m \leq q} \beta_s x_{i_1}^{s_1} x_{i_2}^{s_2} \dots x_{i_m}^{s_m} \right\}$$

где  $s = s = i_1^{s_1} i_2^{s_2} \dots i_m^{s_m}, s_1 + s_2 + \dots + s_m = n$

Полиномы такого вида (приведённые) получают из обычных полиномов типа [191]:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{1 \leq i \leq k} b_1 x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k} b_{ij} x_i x_j + \dots + \sum_{i_1, i_2, \dots, i_k} b_{i_1 i_2 \dots i_k} x_1^{i_1} x_2^{i_2} \dots x_k^{i_k}$$

путем введением соотношения  $\sum_{1 \leq i \leq k} x_i = 1$  и содержат  $C_{q+n-1}^n$  коэффициентов.

С учётом того, что независимо друг от друга варьируется содержание только двух компонентов смеси, содержание третьего определяется как остаток от общей суммы, исключается из рассмотрения один смесевой компонент и для оставшихся независимых переменных строится полином второй степени, имеющий вид:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2.$$

Данный полином в приведённой форме за счёт условия

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

примет следующий вид:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3$$

При переходе к приведённой форме постоянный член  $b_0$  исключается из уравнения умножением обеих сторон на  $b_0 = b_0 x_1 + b_0 x_2 + b_0 x_3$ . Исключение квадратичных членов достигается подстановкой значений:

$$x_1^2 = x_1 + x_1 x_2 + x_1 x_3,$$

$$x_2^2 = x_2 + x_1 x_2 + x_2 x_3,$$

$$x_3^2 = x_3 + x_1 x_3 + x_2 x_3$$

Образованных при исключении  $b_0$ . После данных преобразований получим следующий вид [191]:

$$\hat{y} = (b_0 + b_1 + b_{11})x_1 + (b_0 + b_2 + b_{22})x_2 + (b_0 + b_3 + b_{33})x_3 + (b_{12} + b_{11} + b_{22})x_1x_2 + (b_{13} + b_{11} + b_{33})x_1x_3 + (b_{23} + b_{22} + b_{33})x_2x_3$$

В дальнейшем при введении условий:

$\beta_1 = b_0 + b_1 + b_{11}$ ,  $\beta_2 = b_0 + b_2 + b_{22}$ ,  $\beta_3 = b_0 + b_3 + b_{33}$  и т.д. уравнение примет приведённый вид.

Для более детальной информации в центральной области симплекса введена тройная точка с равными пропорциями компонентов  $\beta_{123}x_1x_2x_3$ . В связи с чем, модель приняла следующий вид (неполная кубическая модель):

$$\hat{y} = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3$$

Для данного полинома составлена матрица эксперимента (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Матрица плана эксперимента второго порядка на симплексе (q=3)

№ раствора	Концентрации в коде			Натуральные концентрации		
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	ТЖС, г/л	NaOH, г/л	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , г/л
1	1	0	0	20	5	1
2	0	1	0	5	20	1
3	0	0	1	5	5	20
4	0,5	0,5	0	12,5	12,5	1
5	0	0,5	0,5	5	12,5	10,5
6	0,5	0	0,5	12,5	5	10,5
7	0,33	0,33	0,33	10	10	7,3

Матрица эксперимента содержит данные о составе электролита и включает в себя семь точек эксперимента. Компоненты рабочего раствора Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> представлены в матрице переменными x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> и x<sub>3</sub>, соответственно. Значения переменных равные 1 и 0 в матрице соответствуют предельным концентрациям компонента в электролите (начальная и конечная

точки). В таблице 1 представлены составы электролитов, приготовленных в соответствии с заданной матрицей эксперимента.

Поскольку симплекс-решетчатый план является насыщенным, то число исследуемых точек (вариантов) равно числу коэффициентов полинома. Расчётные формулы коэффициента получены методом подстановки [191]:

$$\beta_1 = y_1 \text{ и т.д.};$$

$$\beta_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2 \text{ и т.д.};$$

$$\beta_{123} = 27y_{123} - 12(y_{12} + y_{13} + y_{23}) + 3(y_1 + y_2 + y_3)$$

С целью исключения ошибок и более быстрой обработки данных использовалось специализированное программное обеспечение, позволяющее не только произвести математический расчёт, но и построить тройные диаграммы зависимости свойств покрытия от компонентного состава электролита.

На основании матрицы эксперимента были составлены электролиты и проведены процессы ПЭО образцов из литейного магниевых сплава МЛ5. Токовый режим, температура электролита и время нанесения покрытия являлись одинаковыми для всех вариантов электролитов. Результаты электрохимических исследований методом импедансной спектроскопии образцов с ПЭО покрытием представлены в таблице 3.11.

В связи с тем, что при реализации исследований электрохимических свойств ПЭО покрытия невозможно создать идеальные условия, результаты измерений включают в себя ошибку опыта (ошибку воспроизводимости), являющейся суммарной величиной.

Таблица 3.11 – Результаты электрохимических исследований

№ раствора	Значение $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ Ом·см <sup>-2</sup>				$\sigma\{y\}$
	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$\bar{y}$	
1	33000	39000	36000	36000	3000
2	80000	85000	78000	81000	3606
3	354000	362000	367000	361000	6557
4	44000	49000	51000	48000	3606
5	95000	104000	92000	97000	6245
6	69000	73000	65000	69000	4000
7	455000	461000	461000	459000	3464

Знание дисперсии воспроизводимости, зависящей от величины ошибки опыта, необходимо для анализа данных эксперимента. Воспроизводимость опыта оценивают по результатам трёх параллельных опытов, реализуемых при одних и тех же условиях. Определение дисперсии воспроизводимости полученных результатов осуществляли по формуле [191]:

$$\sigma\{y\} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{r_v} (y_{vi} - \bar{y}_v)^2}{r_v - 1}}$$

где:  $\bar{y}_v$ - среднее арифметическое значение параметров,

$r_v$ - количество опытов.

В процессе исследований получены результаты электрохимических исследований ПЭО покрытия, сформированного в семи различных электролитах, и для каждого результата рассчитывалась дисперсия воспроизводимости (таблица 3.11).

Полученные значения сравнивались на однородность. Требование однородности дисперсий является одним из требований регрессивного анализа. В связи с тем, что количество параллельных опытов во всех случаях

одинаково однородность дисперсий проверяли расчётом экспериментального значения критерия Кохрена по формуле [191]:

$$G = \sigma_{max}^2 \{y\} / \sum_{u=1}^N \sigma_u^2 \{y\}$$

Установлено, что расчётное значения критерия составляет 0,4215, что не превышает табличное значение (0,4800) для трёх степеней свободы и семи рассматриваемых дисперсий при уровне значимости  $\alpha=0,05$ . Данный результат позволяет говорить об однородности дисперсий опытов.

Одновременно с этим проведен расчёт дисперсии предсказанных значений модуля импеданса для ПЭО покрытия, формируемого на магниевом сплаве МЛ5. Для выбранной не полной кубической модели дисперсность предсказания для каждой точки определяли, используя формулу:

$$\sigma^2 \{\hat{y}\} = \sigma_{опыта}^2 \{y\} \frac{\xi}{r}$$

где

$$\xi = \sum b_i^2 + \sum b_{ij}^2 + \sum b_{ijk}^2$$

где коэффициенты рассчитываются следующим образом:

$$b_i = \frac{1}{2} x_i (6x_i^2 - 2x_i + 1) - 3,$$

$$b_{ij} = 4x_i x_j (3x_i + 3x_j - 2),$$

$$b_{ijk} = 27x_i x_j x_k.$$

Результаты расчётных значений дисперсии предсказанных значений для рассматриваемых составов электролитов приведены в таблице 3.12.

Полученные значения дисперсии предсказания также, как и дисперсия опыта, проверялась на однородность расчётом экспериментального значения критерия Кохрена и сравнением его с табличным значением. Установлено, что расчётное значения критерия составляет 0,3998, что не превышает табличное значение (0,4800) для трёх степеней свободы и семи

рассматриваемых дисперсий при уровне значимости  $\alpha=0,05$ . Данный результат позволяет говорить об однородности дисперсий предсказаний.

Таблица 3.12 – Дисперсии предсказанных значений

№ раствора	$\sigma\{\hat{y}\}$	$\xi$
1	7399	18,25
2	8893	18,25
3	16174	18,25
4	9936	22,78
5	17583	23,78
6	11262	23,78
7	10014	25,07

Исходя из полученных результатов, были оценены коэффициенты:

$$\beta_1 = 36000, \beta_2 = 81000, \beta_3 = 361000, \beta_{12} = -42000,$$

$$\beta_{13} = -518000, \beta_{23} = -496000, \beta_{123} = 11259000$$

На основании полученных результатов неполная кубическая модель приняла следующий вид:

$$\hat{y} = 0,36 \cdot 10^5 x_1 + 0,81 \cdot 10^5 x_2 + 3,61 \cdot 10^5 x_3 - 0,42 \cdot 10^5 x_1 x_2 -$$

$$-5,18 \cdot 10^5 x_1 x_3 - 4,96 \cdot 10^5 x_2 x_3 + 112,59 \cdot 10^5 x_1 x_2 x_3$$

Для проверки адекватности модели были взяты две точки на диаграмме №8 и №9, расчёт соотношения компонентов путём построения через выбранную точку прямых параллельных осям координат диаграммы ( $X_1, X_2, X_3$ ). Отрезки на осях диаграммы, заключенные между вершинами и точками пересечения построенных параллельных прямых, определяют количество того компонента, вершина которого противоположна стороне, параллельно которой проведена прямая. При этом отсчёт производился так, что концентрация

компонентов откладывались в одном направлении. Полученные концентрации компонентов электролитов приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Расчётные концентрации компонентов

№ раствора	Концентрации в коде			Натуральные концентрации		
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	ТЖС, г/л	NaOH, г/л	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , г/л
8	0,2	0,6	0,2	9	17	5
9	0,4	0,2	0,4	13	9	9

Электролиты готовили аналогичным образом, что и ранее. Процесс ПЭО реализовывался также при одинаковом токовом режиме, температуре электролита и времени. Результаты электрохимических исследований методом импедансной спектроскопии образцов с ПЭО покрытием представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Результаты электрохимических исследований для проверки адекватности

№ раствора	Экспериментальное значение * Z  <sub>f=0,1 Гц</sub> , Ом·см <sup>-2</sup>				σ{y} опыта	Предсказанное * Z  <sub>f=0,1 Гц</sub> , Ом·см <sup>-2</sup>
	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	$\bar{y}$		$\hat{y}$
8	327000	336000	330000	331000	4583	312900
9	385000	392000	399000	392000	7000	409400

\* Среднее значение |Z|<sub>f=0,1 Гц</sub> – модуль импеданса на частоте f = 0,1 Гц

Далее для проверочных точек определили разность  $d = |\hat{y} - \bar{y}|$  для раствора №8  $d = |3,129 \cdot 10^5 - 3,31 \cdot 10^5| = 0,181 \cdot 10^5$ , а для раствора №9  $d = |4,094 \cdot 10^5 - 3,92 \cdot 10^5| = 0,174 \cdot 10^5$ . Зная эти данные, был проведён расчёт экспериментального значения t – критерия для проверочных точек по следующей формуле [191]:

$$t_p = \frac{\sqrt{r} \cdot d_i}{\sigma(y) \cdot \sqrt{1 + \xi}}$$

где  $r$  – число параллельных опытов на одну точку.

Установлено, что для электролита №8 значение  $t$  – критерия составляет 1,38 ( $t_{0,05} = 2,26$ ), а для электролита №9 составляет 1,16, что ниже табличного значения. На основании полученных результатов установлено, что полученная неполная кубическая модель адекватно описывает экспериментальные результаты и, следовательно, контурные кривые могут быть использованы для выбора оптимального состава электролита.

На основании этих результатов была построена трёхкомпонентная диаграмма состав-свойство (рисунок 3.28).

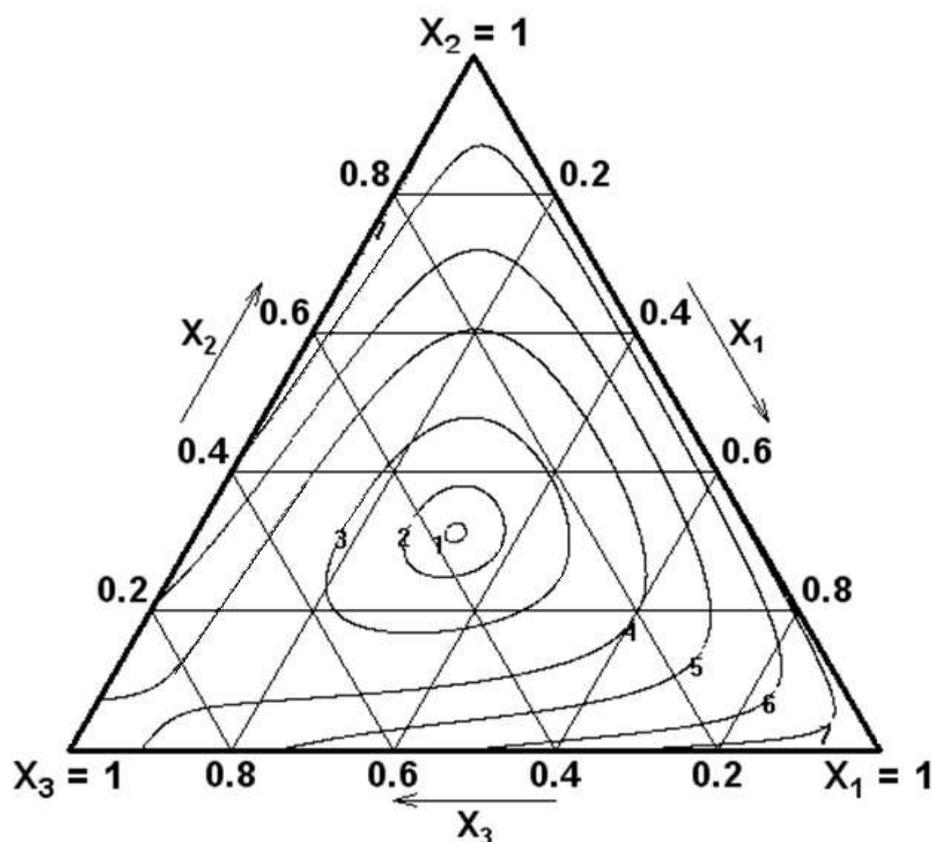


Рисунок 3.28 - Трёхкомпонентная диаграмма состав-свойство. ( $X_1$  - ТЖС,  $X_2$  - NaOH,  $X_3$  -  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Распределение значений  $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$  в пространстве диаграммы, где области: 1 -  $461000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ , 2 -  $450000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ , 3 -  $400000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ , 4 -  $300000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ , 5 -  $200000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ , 6 -  $100000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ , 7 -  $50000 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Таким образом, на основании результатов исследований выбран оптимальный состав, приведённый в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Оптимальный состав

$x_1$	$x_2$	$x_3$	ГЖС, г/л	NaOH, г/л	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , г/л
0,31	0,32	0,37	9,65	9,8	8,0

При использовании растворов электролитов в данном диапазоне концентраций позволяет сформировать ПЭО покрытие на магниевом сплаве МЛ5 с высокой защитной способностью – среднее значение  $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 495000 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ , при этом дисперсия опыта составляет 17000, расчётное значение критерия  $t = 0,66$ .

### ***3.4 Коррозионная стойкость магниевого сплава с ПЭО покрытием***

На основании полученных результатов оптимизации режима поляризующего сигнала и состава силикатного электролита проведено модифицирование поверхности магниевого сплава МЛ5 методом плазменного электролитического оксидирования.

Процесс плазменного электролитического оксидирования осуществляли в электролите, состав которого приведен в таблице 3.15. Средняя плотность тока составляла  $4 \text{ А/дм}^2$ , при этом поляризация осуществлялась импульсами прямоугольной формы длительностью 250 мкс, очередностью следования катодный-анодный-пауза и при соотношении  $I_a/I_k$ , равном 1,1. Толщина формируемого ПЭО покрытия на всех испытуемых образцах была в пределах от 28 до 34 мкм, а микротвёрдость находилась в пределах от 180 до 212 HV<sub>10</sub>.

Предварительная оценка коррозионной стойкости в камере соляного тумана образцов литейного магниевого сплава МЛ5 с модифицированной поверхностью методом плазменного электролитического оксидирования показали результаты сопоставимые с коррозионной стойкостью литейного

алюминиевого сплава АЛ4 с нанесённым сернокислотным анодным оксидированием с наполнением в воде (рисунок 3.29).

На образцах общая площадь поверхности которых превышала 1 дм<sup>2</sup> после 720 часов экспозиции (30 суток) наблюдался один очаг коррозии диаметром менее 1 мм. Цвет поверхности остался не измененным.

Однако в авиационной промышленности металлические материалы за редким исключением применяются с окрашиванием поверхности. Поэтому одним из немаловажных факторов является адгезия системы лакокрасочных покрытий к поверхности металлического изделия. На основании этого проведены исследования адгезии современной системы ЛКП на основе эпоксидного грунта ЭП-0215 и фторполиуретановой эмали.

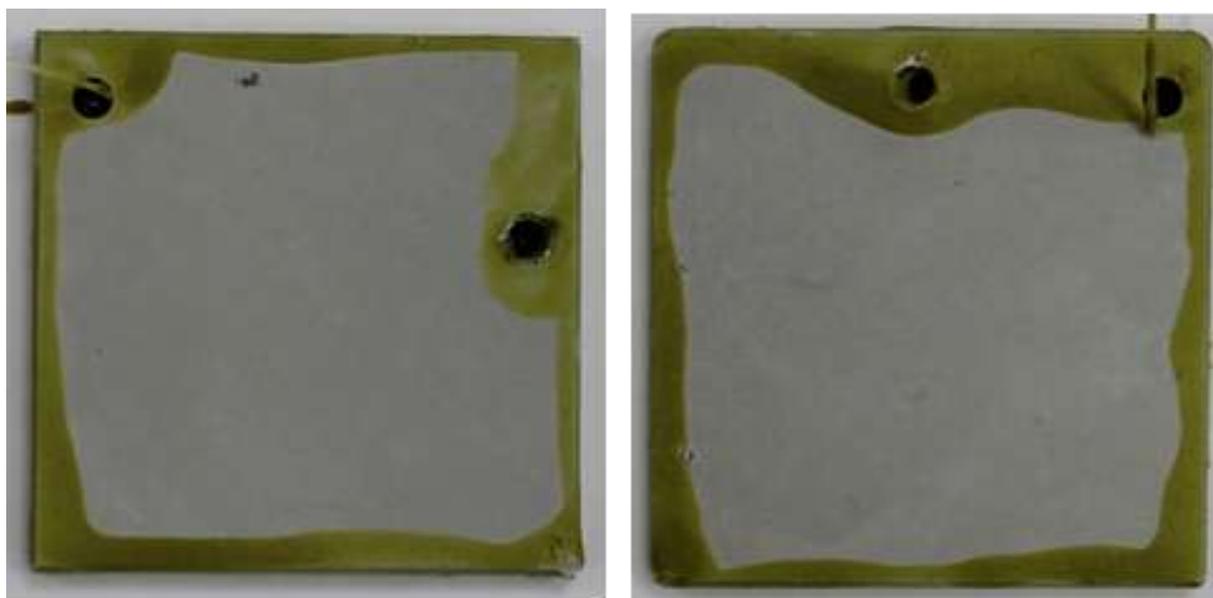


Рисунок 3.29 - Внешний вид образца сплава МЛ5 с ПЭО покрытием, после экспозиции 720 часов в КСТ

Оценку адгезии системы ЛКП осуществляли методом нанесения параллельных надрезов (рисунок 3.30).



Рисунок 3.30 - Внешний вид образца сплава МЛ5 с ПЭО покрытием, окрашенный системой ЛКП (грунтовка ЭП-0215 + фторполиуретановая эмаль)

Установлено, что модифицированная методом плазменного электролитического оксидирования поверхность обеспечивает отличные адгезионные свойства современной системы ЛКП. Для подтверждения полученных результатов проведены сравнительные исследования защитных свойств выбранной системы ЛКП в камере соляного тумана в течение 720 часов. Стоит отметить, что для сравнения взята стандартная подготовка поверхности магниевого сплава под нанесение различных систем ЛКП в виде химического оксидирования в растворе хроматов. Оценку вели по отслоению (вспучиванию) покрытия от надреза (рисунок 3.31).

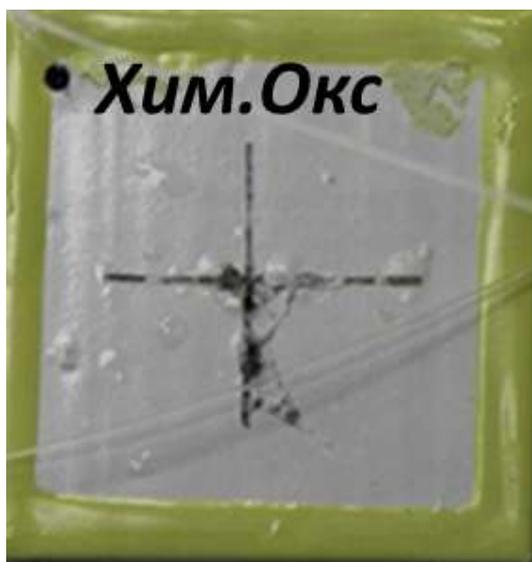


Рисунок 3.31 - Внешний вид образца сплава МЛ5 с ПЭО покрытием, окрашенного системой ЛКП (грунтовка ЭП-0215 + фторполиуретановая эмаль), после экспозиции 720 часов в КСТ

Анализ поверхности образцов из литейного магниевого сплава МЛ5 позволил установить, что при использовании химического оксидирования наблюдается отслоение ЛКП от надреза на расстояние 2-3 мм. Использование в качестве подготовки поверхности ПЭО покрытия, формируемое по оптимизированным режимам, приведённым ранее, позволяет обеспечить существенно лучшие адгезионные свойства поверхности металла.

Помимо того, что детали авиационной техники из магниевых сплавов должны быть окрашены, они должны работать в контакте с разнородными конструкционными материалами. Зная, что магниевые сплавы имеют наиболее низкий электрохимический потенциал и во всех контактных парах магниевые сплавы являются анодами, их контакт с другими материалами сильно ограничен.

Как показано ранее модифицирование поверхности магниевого сплава МЛ5 методом плазменного электролитического оксидирования по оптимизированным режимам позволяет получать оксидный слой с высокими изоляционными свойствами в растворе хлоридов. С целью установления

возможности использования ПЭО покрытия в качестве защиты от контактной коррозии магниевых сплавов с металлическим крепежом проведены натурные климатические испытания в умеренном климате приморской атмосферы г. Геленджик (ГЦКИ) и в умеренном климате промышленной атмосферы г. Москвы (МЦКИ).

Изготовлены конструкционно-подобные образцы из сплава МЛ5 с установленным крепежом из нержавеющей стали, титанового сплава с анодным оксидированием, стали с кадмиевым и гальванотермическим покрытием, алюминиевого сплава с анодным оксидированием.

Оценку коррозионной стойкости образцов вели визуально в течение одного года экспозиции в разных климатических условиях. Осмотр образцов, находившихся на экспозиции в условиях приморской атмосферы, показал отсутствие коррозионных поражений образцов из магниевого сплава МЛ5 (рисунок 3.32). Отдельного внимания заслуживает крепёж из алюминиевого сплава, торцы которого прокорродировали (рисунок 3.32 Д), что подтверждает высокую коррозионную стойкость материала на уровне алюминиевого сплава с серноокислотным анодным оксидированием.

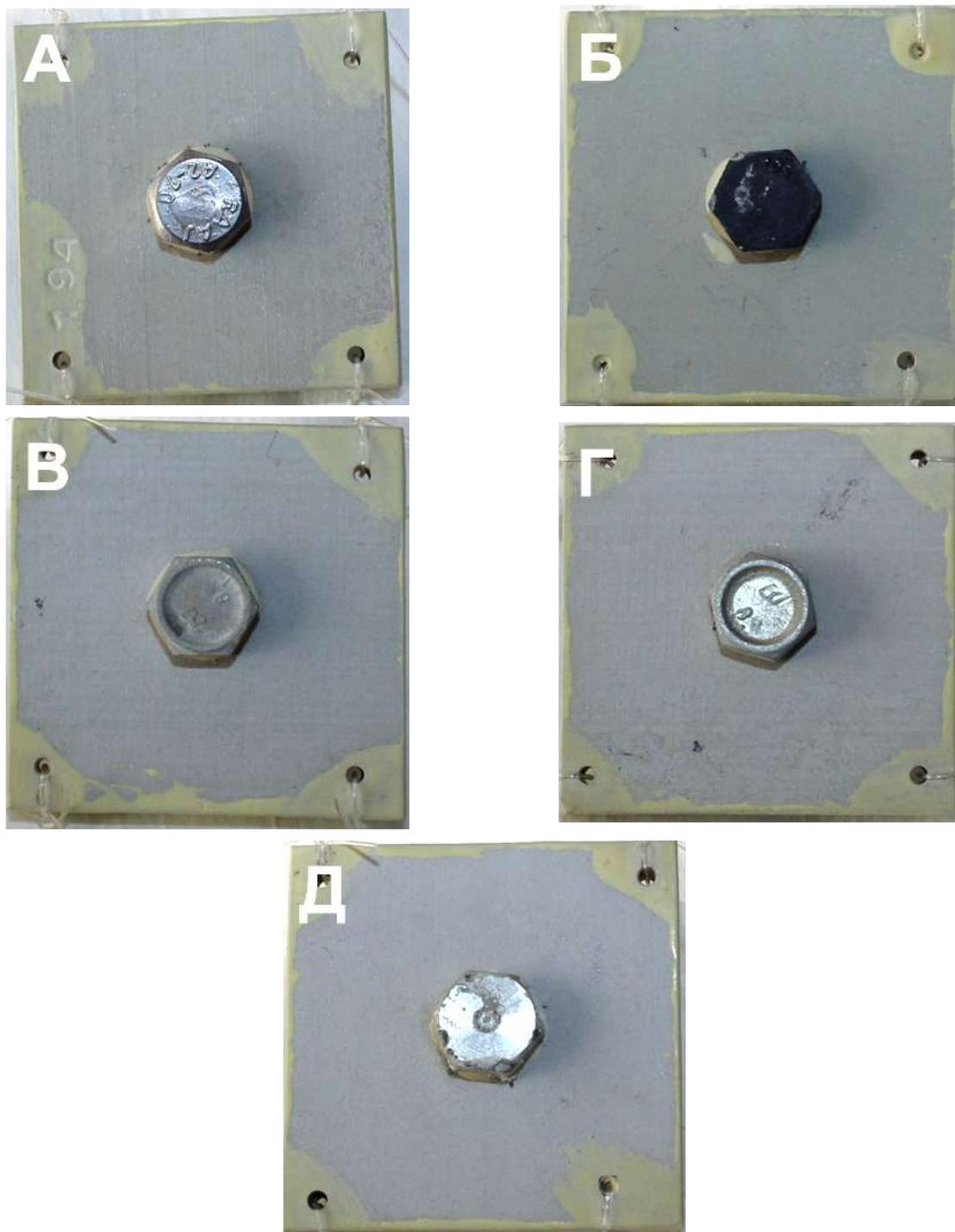


Рисунок 3.32 - Внешний вид конструкционно подобных образцов из сплава МЛ5 после 1 года экспозиции в ГЦКИ (А – крепёж их нержавеющей стали, Б – крепёж из титанового сплава с Ан.Окс., В – крепёж из стали 45 с гальванотермическим покрытием, Г – крепёж из стали 45 с покрытием Кд.хр, Д – крепёж из алюминиевого сплава В65 с Хим.Окс.)

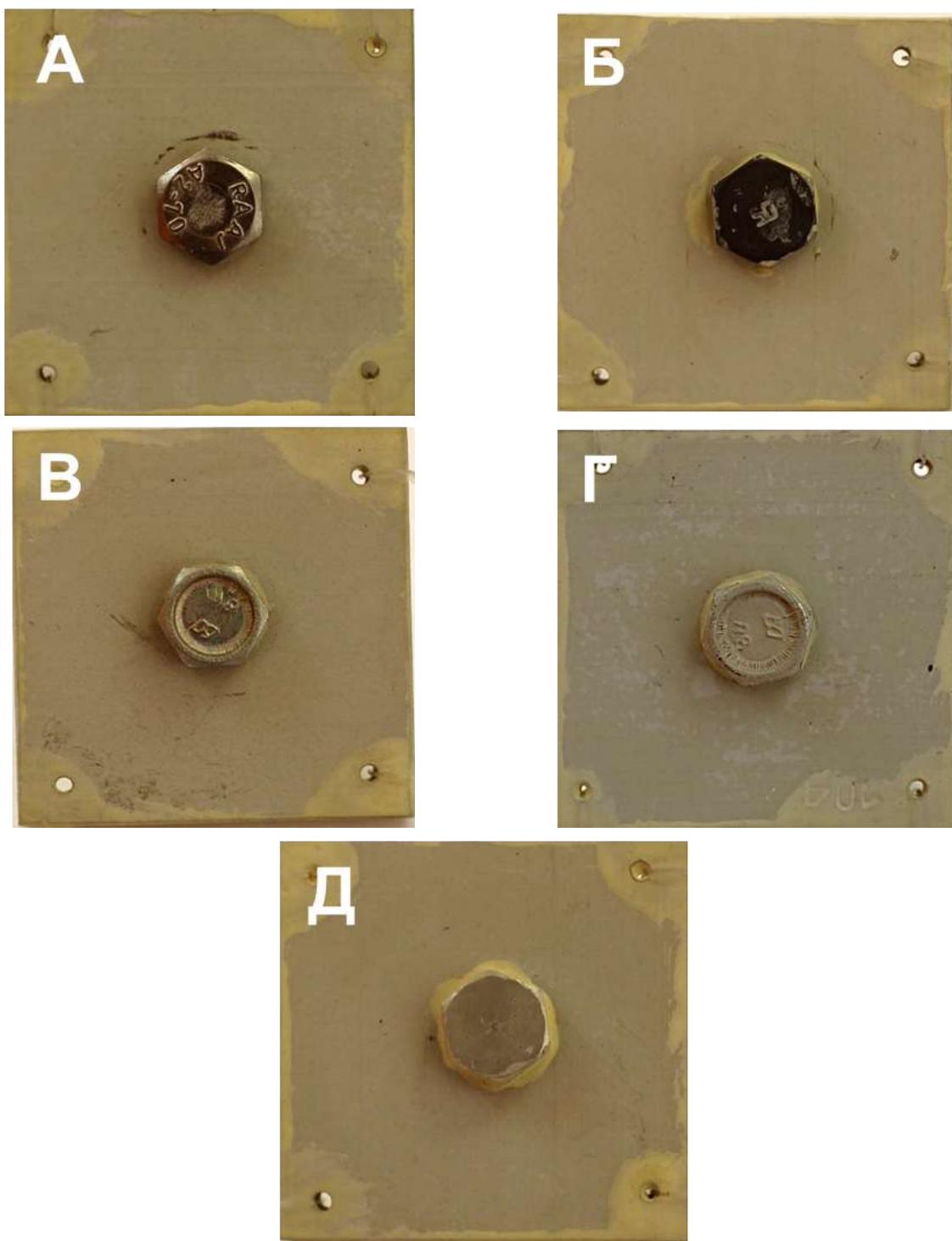


Рисунок 3.33 - Внешний вид конструкционно подобных образцов из сплава МЛ5 после 1 года экспозиции в МЦКИ (А – крепёж их нержавеющей стали, Б – крепёж из титанового сплава с Ан.Окс., В – крепёж из стали 45 с гальванотермическим покрытием, Г – крепёж из стали 45 с покрытием Кд.хр, Д – крепёж из алюминиевого сплава В65 с Хим.Окс.)

Осмотр образцов, прошедших экспозиции в условиях промышленной атмосферы в течение одного года, показал также отсутствие коррозионных поражений магниевого сплава МЛ5 в контакте с различным металлическим крепежом (рисунок 3.33).

В связи с тем, что из литейного магниевого сплава МЛ5 изготавливают детали корпусов редукторов и топливных насосов, проведены исследования коррозионной стойкости образцов в топливе ТС-1 и масле ЛЗ-240 (таблица 3.16)

Таблица 3.16 – Защитные свойства покрытия при экспозиции в авиационном топливе и масле

Вид экспозиции	Изменение массы, г/м <sup>2</sup>
Топливо ТС-1	<u>0,0007- 0,0006</u> 0,00065
Масло ЛЗ-240	<u>0,0034- 0,0032</u> 0,0033

Установлено, что образцы с модифицированной поверхностью методом плазменного электролитического оксидирования по выбранным режимам обладают удовлетворительной коррозионной стойкостью. Потерь массы более 0,005 г/м<sup>2</sup> не обнаружено ни на одном из исследуемых вариантов.

На основании полученных результатов установлено, что модифицирование поверхности магниевого сплава МЛ5 методом плазменного электролитического оксидирования позволяет существенно повысить коррозионную стойкость магниевых сплавов, обеспечив возможность применять их в контакте с металлическим крепежом.

## ВЫВОДЫ

1. Показана возможность улучшения структуры ПЭО покрытия на магниевом сплаве МЛ5 за счёт придания электрохимической гомогенности поверхности при вытравливании алюминий- и марганецсодержащих фаз и формировании фторидной или гидроксидной плёнок в процессе травления.

2. Впервые установлено, что технология ПЭО с применением коротких прямоугольных импульсов поляризующего напряжения обеспечивает снижение затрат на электроэнергию при сохранении свойств ПЭО покрытия аналогичными свойствам покрытия, полученного при синусоидальных поляризующих импульсах.

3. Доказана необходимость релаксирующей паузы после анодного поляризующего импульса, обеспечивающая естественное затухание микроплазменного разряда и полного протекания электрохимических процессов, что благоприятно сказывается на структуре и защитных свойствах ПЭО покрытия на магниевом сплаве МЛ5.

4. Установлено, что наиболее компактное покрытие с меньшим количеством дефектов и сквозных пор формируется в интервале токовых соотношений  $I_a:I_k = 1,1$ . При меньших и больших соотношениях  $I_a:I_k$  формируется покрытие меньшей толщины и с большим количеством дефектов.

5. Показано, что введение в состав электролита тринатрийфосфата увеличивает скорость роста ПЭО покрытия в среднем на 23–25 %, увеличивает изоляционные свойства покрытия на 24 % и снижает ток коррозии на порядок.

6. Разработаны практические рекомендации по энергоэффективному процессу плазменного электролитического оксидирования магниевом сплава МЛ5, обеспечивающего получение высоких защитных свойств ненаполненного ПЭО покрытия.

## Список литературы

1. Understanding magnesium corrosion // Advance Engineering Materials. - 2003. - Vol. 5 - P. 837–858.
2. Eliezer D., Uzan P., Aghion E. Effect of second phases on the corrosion behavior of magnesium alloys // Materials Science Forum. - 2003. - Vol. 419–422. - P. 857–866.
3. Song G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys // Advanced Engineering Materials. - 2005. - Vol. 7. - P. 563–586.
4. Ko Y. J., Chang D. Y., Lim J. D., Shin K. S. Effect of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> precipitate on corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy // Materials Science Forum. - 2003. - Vol. 419–422. - P. 851–856.
5. Lefebvre F., Nussbaum G. Extraction, Refining and fabrication of light metals / Ontario: Pergamon Press, - 1991. - P. 19–31.
6. Beldjoudi T., Fiaud C., Robbiola L. Influence of homogenization and artificial aging heat treatments on corrosion behavior of Mg-Al alloys // Corrosion. - 1993. - Vol. 49. - P. 733–745.
7. Козлов И.А., Каримова С.А. Коррозия магниевых сплавов и современные методы их защиты // Авиационные материалы и технологии. - 2014. - №2. - С. 8–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-8-14.
8. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И., Особенности развития коррозионного процесса на поверхности сплавов магния // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. - 2012. - № 5 (165). - С. 3-13.
9. Каримова С.А., Дуюнова В.А., Козлов И.А. Конверсионное покрытие для жаропрочного литейного магниевых сплава МЛ10 // Литейщик России. - 2012. - №2. - С. 26–28.
10. Лазарев В.М., Крутских Д.А., Кузнецов В.В. Исследование процесса коррозии магния в водных растворах хлоридов натрия и кальция // Коррозия:

материалы, защита. - 2006. - № 11. - С. 3-6.

11. Мухина И.Ю., Уридия З.П., Трофимов Н.В., Коррозионностойкие литейные магниевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. - 2017. - № 2 (47). - С. 15-23.

12. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review // Journal of Alloys and Compounds. - 2002. -Vol. 336. - P. 88–113.

13. Синебрюхов С.Л., Сидорова М.В., Егоркин В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Гнеденков С.В. Анतिकоррозионные, антифрикционные покрытия на магниевых сплавах для авиации // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. - 2011. - №5 (159). - С. 95–105.

14. B. L. Luan, D. Yang, X. Y. Liu. Corrosion protection of magnesium (Mg) alloys using conversion and electrophoretic coatings / Corrosion of magnesium alloys., - 2011. - P. 541–564.

15. W.P. Innes, in: Electroplating and Electroless Plating on Magnesium and Magnesium Alloys / Modern Electroplating, Wiley-Interscience, New York, 1974, p. 601, Chapter 25.

16. J.B. Hajdu, E.F. Yarkosky, P.A. Cacciatore, M.H. Suplicki, Electro-less nickel processes for memory disks, Symposium on Magnetic Materials / Processes and Devices -1990. - 685.

17. Pat. JP10081993. Method for plating aluminum, aluminum alloy, magnesium, magnesium alloy, zinc or zinc alloy/ K. Hidekatsu; 10.04.1985

18. Pat. JP1081993, Method for plating magnesium alloy / O. Mikio; 26.10.1999.

19. Pat. JP61067770O., Plating method of magnesium and magnesium alloy/ Toshinobu, E. Chiyoko, S. Yuji; 01.10.1985

20. R. Ellmers, D. Maguire, (1993), Global View Magnesium: Yesterday, of Today, Tomorrow// Waukonda, IL: Internatinal Magnesium Association, 28-34.

21. W. Paatsch, Recent trends in surface finishing for automobile industry in Germany// Surface and Coatings Technology, - 2003, - - Vol.s 169–170, - - P. 753-

22. C. A. Huang, T. H. Wang, T. Weirich, V. Neubert, Electrodeposition of a protective copper/nickel deposit on the magnesium alloy // *Corrosion Science*. - 2008, - V. 50, - P. 1385-1390
23. W. A. Fairweather, Electroless Nickel Plating of Magnesium // *Transactions of the IMF* – 2017. V. 75, - P. 113-117.
24. Pat. US2728720, Method of producing an electroplate of nickel on magnesium and the magnesium-base alloys / H.K. DeLong; 27.12.1955.
25. Pat. US6068938, Magnesium based alloys article and a method thereof / J. Kato, W. Urushihara, T. Nakayama; 30.05.2000.
26. W. P. Li et al., Zn Coatings on AZ91D Magnesium Alloy Prepared by Electroplating from the Electrolyte Containing SnO<sub>2</sub> sol // *Materials Science*, - 2007, - V. 546-549, - P. 593-596
27. Pat. JP2923754, Method for plating magnesium alloy / O. Mikio; 26.07.1999
28. K. Wang, H. W. Pickering, K. G. Weil, EQCM studies of the electrodeposition and corrosion of tin–zinc coatings // *Electrochimica Acta*. – 2001. -V. 46, - P. 3835-3840
29. S. Y. Zhang Q. Li B. Chen S. Q. Xu J. M. Fan F. Luo, Electrodeposition of zinc on AZ91D magnesium alloy pre-treated by stannate conversion coatings// *Materials and Corrosion*, - 2010,- V. 61, - P. 860-865.
30. Pat. US2811484, Electrodeposition of zinc on magnesium and its alloys / L. Herbert, K. De; 29.10.1957
31. Pat. JP59050194, Method for plating aluminum, aluminum alloy, magnesium, magnesium alloy, zinc or zinc alloy / K. Hidekatsu; 04.10.1985.
32. Ono S., Asami K., Masuko N. Mechanism of Chemical Conversion Coating Film Growth on Magnesium and Magnesium Alloys // *Materials Transactions*. - 2001. - V. 42. - P. 1225–1231.
33. Ono S., Osaka T., Asami K., Masuko N. Oxide films formed on magnesium and magnesium alloys by anodizing and chemical conversion coating // *Corrosion Reviews*. - 1998. - Vol. 16. - P. 175–190.

34. S. Pommiers-Belin J., Frayret A., Uhart J., Ledeuil J.-C., Determination of the chemical mechanism of chromate conversion coating on magnesium alloys EV31A // *Applied Surface Science*. - 2014. – V. 298, - P. 199-207
35. P.L. Hagans, C.M. Haas, Chromate conversion coatings, in: *ASM Handbook // Surface Engineering*, - 1994, -Vol. 5, - P. 405.
36. M. W. Kendig, A. J. Davenport, H. S. Isaacs, The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from x-ray absorption near edge spectroscopy (Xanes) // *Corrosion Science*. – 1993, V. 34. – P. 41-49.
37. I. Azkarate, P. Cano, A. Del Barrio, M. Insausti, P. Santa Coloma, Alternatives to Cr(VI) conversion coatings for magnesium alloys, in: *International Congress Magnesium Alloys and their Applications*, 2000.
38. Chen X.-B., Easton M. A., Birbilis N., Yang H.-Y., Abbott T. B. Corrosion-resistant coatings for magnesium (Mg) alloys // *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*. Imprint: Woodhead Publishin, 2013. P. 282–312.
39. Исайчева Л.А., Трепак Н.М., Казаринов И.А., Изучение взаимосвязи электрохимического поведения магний-литиевых сплавов в фосфорнокислых средах с процессом их фосфатирования. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. - 2016. - Т. 52. № 5. - С. 538-542.
40. Исайчева Л.А., Трепак Н.М., Ильина Л.К., Львов А.Л., Кинетика образования фосфатных пленок на магний-литиевых сплавах типа МА21 // *Защита металлов*. - 2006. - Т. 42. - № 4. - С. 425-429.
41. Anicai L., Masi R., Santamaria M., Quarto F. D. A photoelectrochemical investigation of conversion coatings on Mg substrates // *Corrosion Science*. - 2005. - Vol. 47. - P. 2883–2900.
42. S. Ono, K. Asami, T. Osaka, Characterization of chemical conversion coating films grown on magnesium, in: *International Corrosion Congress Proceedings*, 13th, Clayton, Australia, 1996, p. 80/1.
43. J.I. Skar, D. Albright, Phosphate permanganate: a chrome free alternative for magnesium pretreatment, in: *International Congress Magnesium Alloys and their Applications*, 2000.

44. J.I. Skar, M. Water, D. Albright, Non-chromate conversion coatings for magnesium die castings, in: Society of Automotive Engineers, International Congress and Exposition, 1997, p. 7.

45. Zhang H. , Yao G. C., Wang S. L., Liu Y. H., Luo H. J. A chrome-free conversion coating for magnesium-lithium alloy by a phosphate-permanganate solution // Surface and Coatings Technology. - 2008. - Vol. 202. - P. 1825–1830.

46. Ming Zhao, Shusen Wu, JiRong Luo, Y. Fukuda, H. Nakae, A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate–permanganate solution // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 200. – P. 5407-5412

47. Chong K. Z., Shih T. S. Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution // Materials Chemistry and Physics. - 2003. - Vol. 80. - P. 191–200.

48. Pat. JPH1129874 , Surface treated magnesium or magnesium alloy product, method of surface treatment and coating method / U. Naohiro, K. Yoshiaki, N. Yukio, S. Kenichi;02.02.1999.

49. Тимонова М.А. Защита от коррозии магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1977. 160 с.

50. M. A. Gonzalez-Nunez, C. A. Nunez-Lopez, P. Skeldon, G. E., A non-chromate conversion coating for magnesium alloys and magnesium-based metal matrix composites // Corrosion Science. – 1995. – V. 37. - P. 1763-1772

51. F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, G. Trabanelli, C. Monticelli, Stannate and permanganate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy // Corrosion Science. – 2007. – V. 49. - P. 4542-4552

52. Hassan H., K. Azumi, H. Konno, Effects of pH and temperature on the deposition properties of stannate chemical conversion coatings formed by the potentiostatic technique on AZ91 D magnesium alloy // Electrochimica Acta, - 2008, - V. 53, - P. 4267-4275

53. C. S. Lin, H. C. Lin, K. M. Lin, W. C. Lai, Formation and properties of stannate conversion coatings on AZ61 magnesium alloys// Corrosion Science. - 2006, - V. 48, - P. 93-109

54. Hongwei Huo, Ying Li, Fuhui Wang, Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer // Corrosion Science. – 2004. – V. 46, - P. 1467-1477

55. S. Y. Zhang Q. Li B. Chen S. Q. Xu J. M. Fan F. Luo, Electrodeposition of zinc on AZ91D magnesium alloy pre-treated by stannate conversion coatings // Materials and Corrosion. – 2010. – V. 61, - P. 860-865.

56. Brunelli K., Dabal M., Calliari I., Magrini M. Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys // Corrosion Science. - 2005. - Vol. 47. - P. 989–1000.

57. Dabala M., Brunelli K., Napolitani E., Magrini M. Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy // Surface and Coatings Technology. - 2003, - Vol. 172. - P. 227–232.

58. Salman S. A., Ichino R., Okido M. Development of cerium-based conversion coating on AZ31 magnesium alloy // Chemistry Letters. - 2007. - Vol. 36. - P. 1024–1025.

59. Böhm S., Greef R., McMurray H.N., Powell S.M., Worsley D.A. Kinetic and mechanistic studies of rare earth-rich protective film formation using in situ ellipsometry // Journal of the Electrochemical Society. - 2000. - Vol. 147. - P. 3286–3293.

60. Ardelean H., Frateur I., Marcus P. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings // Corrosion Science. - 2008. - Vol. 50. - P. 1907–1918.

61. Rudd A., Breslin C.B., Mansfield F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium // Corrosion Science. - 2000. - Vol. 42. - P. 275–288.

62. Aldykiewicz J. A. J., Davenport A. J., Isaacs H. S. Studies of the formation of cerium-rich protective films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods // Journal of the Electrochemical Society. - 1996. - Vol. 143. - P. 147–154.

63. Yu X. W., Li G. Q. XPS study of cerium conversion coating on the anodized

2024 aluminum alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2004. - Vol. 364. - P. 193–198.

64. F. El-Taib Heakal, Shehata O.S., Tantawy N.S. Enhanced corrosion resistance of magnesium alloy AM60 by cerium(III) in chloride solution // *Corrosion Science*. - 2012. - Vol. 56. - P. 86–95.

65. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Виноградов С.С. Химические неметаллические защитные покрытия для деталей из магниевых сплавов. Обзор // *Коррозия: материалы, защита*. - 2017. - № 6. - С. 37-48.

66. Z. Shi, G. Song, A. Atrens, The corrosion performance of anodised magnesium alloys // *Corrosion Science*. – 2006. – V. 48. – P. 3531-3546

67. Pat. US6117298, Cathodic protective coating on magnesium or its alloys and method of producing the same / I. Nakatsugawa; 12.09.2000.

68. Z. Shi, G. Song, A. Atrens, Anodisation of AZ91D magnesium alloy in molybdate solution for corrosion protection // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 702, - P. 338-345

69. Houngh-Yu Hsiao, Hua-Chih Tsung, Wen-Ta Tsai, Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicate-containing electrolytes // *Surface and Coatings Technology*. -2005, Vol. 199, P. 127-134

70. Yan LIU, Fu-wei YANG, Zhong-ling WEI, Zhao ZHANG, Anodizing of AZ91D magnesium alloy using environmental friendly alkaline borate-biphthalate electrolyte // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2012. – Vol. 22, - P. 1778-1785

71. C. S. Wu, Z. Zhang, F. H. Cao, L. J. Zhang, C. N. Cao Study on the anodizing of AZ31 magnesium alloys in alkaline borate solutions // *Applied Surface Science*. -2007. – Vol. 253, - P. 3893-3898

72. Jian-wei CHANG, Xing-wu GUO, Li-ming PENG, Wen-jiang DING, Ying-hong PENG, Characterization of anodic coating formed on Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr Mg alloy in alkaline electrolyte // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2008. Vol. 18, - P. 318-322

73. Khaselev O, Weiss D, Yahalom J. Anodizing of pure magnesium in KOH-

aluminate solutions under sparking // *Electrochem Soc*, -1999, - Vol. 146. - P 1757–1761.

74. Z. Shi, G. Song, A. Atrens, Corrosion resistance of anodised single-phase Mg alloys // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – P. 492-503.

75. X. Lu, X. Feng, Yu Zuo, P. Zhang, C. Zheng, Improvement of protection performance of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy by DC anodic oxidation // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – Vol. 104. – P. 188-198.

76. Shi Z.M., Song G.L., Atrens A., Influence of anodizing current on the corrosion resistance of anodised AZ91D magnesium alloy // *Corrosion Science*, - 2006, – Vol. 48. - P .1939–1959.

77. Ono S., Asami K., Osaka T., Masuko N. Structure of anodic films formed on magnesium. // *Electrochem Soc*. - 1996, – Vol. 143. –P. 62–63.

78. Hsiao H. Y., Tsai W. T., Characterization of anodic films formed on AZ91D magnesium alloy. // *Surface and Coatings Technology*. - 2005, – Vol. 190. – P. 299–308.

79. Zhang Y., Yan C., Wang F., Lou H., Cao C. Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy. // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 161. – P. 36–43.

80. Shi Z., Song G., Atrens A. Influence of the  $\beta$  phase on the corrosion performance of anodized coatings on magnesium-aluminium alloys // *Corrosion Science*. – 2005. – Vol. 47. - P. 2760–2777.

81. Y. Zhang, Ch. Yan, F. Wang, W. Li, Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution // *Corrosion Science*. – 2005. - Vol. 47. - P. 2816-2831.

82. J.E. Hillis, Surface engineering of magnesium alloys // in: *ASM Handbook/ Surface Engineering*. -1994. - Vol. 5. - p. 819.

83. Pat. US2313753, Method of treating magnesium and its alloys / W.S. Loose; 16.03.1943.

84. Pat. US4668347, Anticorrosive coated rectifier metals and their alloys / C.E. Habermen, D.S. Garrett; 26.05.1987.

85. Pat. US2880148, Method and bath for electrolytically coating magnesium / H.A. Evangelides; 31.03.1959.

86. Pat. US2723952, Method of electrolytically coating magnesium and electrolyte therefor / H.A. Evangelides; 15.11.1955

87. A. K. Sharma, R. Uma Rani, K. Giri, Studies on anodization of magnesium alloy for thermal control applications // Metal Finishing. – 1997. - Vol. 95, - P. 43-51

88. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микро-дуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий: Сб. науч. тр., вып. 185: Повышение износостойкости деталей газонефтяного оборудования за счёт реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий. – М. : МИНХиГП им. И.М.Губкина, -1985. – С. 54–64.

89. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Слонова А.И., Терлеева О.П. Стадийность в анодно-катодных микроплазменных процессах // Электрохимия. - 1989, - Т. 25, - С. 1473-1479.

90. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). – М. : ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.

91. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / Ред. Суминов И.В. В 2х томах. Т. 2. – М.: Техносфера, 2011. – 512 с.

92. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Повышение защитных свойств литейных магниевых сплавов // Сб. докл. научн.-техн. конф. «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки лёгких сплавов». 2016. С. 22.

93. Rakoch A.G., Khokhlov V.V., Bautin V.A., Lebedeva N.A., Magurova Yu.V., Bardin I.V. Model concepts on the mechanism of microarc oxidation of metal materials and the control over this process // Protection of metals, - 2006, - Vol. 42, P. 158-169.

94. Рокоч А.Г., Бардин И.В. Микродуговое оксидирование лёгких сплавов

// *Металлург.* – 2010. -№6. - С. 58-61.

95. Владимиров В.В. Микроодуговое оксидирование магниевых сплавов (обзор) // *Электронная обработка материалов.* - 2014. - Т.50. № 3. - С. 1-38

96. Q. Li, J. Liang, Q. Wang, M. Aliofkhaezrai (Ed.), *Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals / Modern Surface Engineering Treatments*, InTech -2013

97. Song, X., Lu, J., Yin, X., Jiang, J., Wang, J. The effect of pulse frequency on the electrochemical properties of micro arc oxidation coatings formed on magnesium alloy // *Journal of Magnesium and Alloys.* – 2013. - Vol. 1. - P. 318-322.

98. Rudnev, V.S., Boguta, D.L., Yarovaya, T.P., Morozova, V.P., Rudnev, A.S., Gordienko, P.S, Microplasma oxidation of aluminum alloy in aqueous electrolytes with polyphosphate-Mg<sup>2+</sup> complex anions // *Protection of Metals,* - 1999. - Vol. 35. - P. 473-476.

99. S. Wernick, R. Pinner, P.G. Sheasby, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys* // *British Corrosion Journal,* - 1974. - Vol. 9. - P. 1-2

100. Blawert, C., Dietzel, W., Ghali, E., Song, G., Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments // *Advanced Engineering Materials.* -2006. - Vol. 8. - P. 511-533

101. И.А. Козлов, С.С. Виноградов, К.Г. Тарасова, Н.В. Кулюшина, В.А. Манченко. Плазменное электролитическое оксидирование магниевых сплавов (обзор)// *Авиационные материалы.* 2019. № 1. С. 23-36.

102. Гнеденков С.В., Сидорова М.В., Синебрюхов С.Л., Антипов В.В., Бузник В.М., Волкова Е.Ф., Сергиенко В.И. Строение и свойства покрытий, полученных методом плазменного электролитического оксидирования на авиационных магниевых сплавах // *Авиационные материалы и технологии.* - 2013. - № S2. - С. 36–45.

103. Yerokhin, A.L. *Plasma electrolysis for surface engineering* / A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland et al. // *Surface and Coating Technology.* – 1999. – V. 122. – P. 73 – 93.

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

105. Гордиенко П.С. Микродуговое оксидирование металлов и сплавов / П.С. Гордиенко, В.А. Достовалов, А.В. Ефименко. Владивосток.: ДВФУ, 2013. – 522 с.

106. А.В. Тимошенко, Б.К. Опара, Ю.В. Могурова, Влияние наложенного переменного тока на состав и свойства оксидных покрытий, формируемых в микроплазменном режиме на сплаве Д16 // Защита металлов. – 1994. – Т. 30. - № 1. – С. 32 - 38.

107. Белеванцев, В.И. Микроплазменные электрохимические процессы / В.И. Белеванцев, О.П. Терлеева, Г.А. Марков и др. // Защита металлов. – 1998. – Т. 34. - № 5. – С. 471 – 486.

108. P. Wang, D. Liu, J. Li. Growth process and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on Mg-Zn-Cd magnesium alloys // Transaction of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – Vol. 20. – P. 2198 - 2203.

109. Jovović, J., Stojadinović, S., Šišović, N.M., Konjević, N., Spectroscopic characterization of plasma during electrolytic oxidation (PEO) of aluminium // Surface and Coatings Technology. -2011. - Vol. 206. - P. 24-28.

110. Jovović, J., Stojadinović, S., Šišović, N.M., Konjević, N., Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium- and aluminium-alloy // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2012. - Vol. 113. - P. 1928-1937

111. Hussein, R.O., Northwood, D.O., Nie, X., Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process // Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films. – 2010. - Vol. 28. - P. 766-773.

112. Stojadinovic, S., Vasilic, R., Belca, I., Petkovic, M., Kasalica, B., Nedic, Z., Zekovic, L., Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate // Corrosion Science. -2010. - Vol. 52. - P. 3258-

3265.

113. Sarvan, M., Radić-Perić, J., Kasalica, B., Belča, I., Stojadinović, S., Perić, M., Investigation of long-duration plasma electrolytic oxidation of aluminum by means of optical spectroscopy // *Surface and Coatings Technology*. - 2014. - Vol. 254. - P. 270-276

114. R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, A. Yerokhin, A. Matthews, Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. - Vol. 43. - P. 1990-1997

115. Arrabal, R., Matykina, E., Hashimoto, T., Skeldon, P., Thompson, G.E., Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. - Vol. 203. - P. 2207-2220

116. 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. - Том 42, №2. - С. 173-184.

117. Yerokhin, A.L., Snizhko, L.O., Gurevina, N.L., Leyland, A., Pilkington, A., Matthews, A., Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. - Vol. 177-178. - P. 779-783

118. Arrabal, R., Matykina, E., Hashimoto, T., Skeldon, P., Thompson, G.E., Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. - Vol. 203. - P. 2207-2220

119. E. V. Parfenov, A. Yerokhin, R. R. Nevyantseva, M. V. Gorbakov, Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. - Vol. 269. - P. 2-22

120. Nechaev, G.G., Popova, S.S., Dynamic model of single discharge during microarc oxidation // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2015. - Vol. 49. - P. 447-452

121. Белеванцев, В.И. Микроплазменные электрохимические процессы / В.И. Белеванцев, О.П. Терлеева, Г.А. Марков и др. // Защита металлов. – 1998. – Т. 34. - № 5. – С. 471 – 486.
122. Zhang, R.F., Film formation in the second step of micro-arc oxidation on magnesium alloys // Corrosion Science. – 2010. - Vol. 52. - P. 1285-1290
123. Chai, L., Yu, X., Yang, Z., Wang, Y., Okido, M., Anodizing of magnesium alloy AZ31 in alkaline solutions with silicate under continuous sparking // Corrosion Science. – 2008. - Vol. 50. - P. 3274-3279
124. Lv, G.-H., Chen, H., Li, L., Niu, E.-W., Pang, H., Zou, B., Yang, S.-Z., Investigation of plasma electrolytic oxidation process on AZ91D magnesium alloy // Current Applied Physics. – 2009. - Vol. 9. - P. 126-130.
125. Khaselev, O., Weiss, D., Yahalom, J., Structure and composition of anodic films formed on binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions under continuous sparking // Corrosion Science. – 2001. - Vol. 43. - P. 1295-1307
126. Ma, Y., Nie, X., Northwood, D.O., Hu, H., Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection // Thin Solid Films. – 2006. - Vol. 494. - P. 296-301
127. Shen, D., Ma, H., Guo, C., Cai, J., Li, G., He, D., Yang, Q., Effect of cerium and lanthanum additives on plasma electrolytic oxidation of AZ31 magnesium alloy // Journal of Rare Earths. – 2013. - Vol. 31. - P. 1208-1213
128. Lee, S.-J., Do, L.H.T., Effects of copper additive on micro-arc oxidation coating of LZ91 magnesium-lithium alloy // Surface and Coatings Technology. – 2016. - Vol. 307. - P. 781-789
129. Hwang, D.Y., Kim, Y.M., Shin, D.H., Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91 Mg alloy in the electrolyte with/without potassium fluoride // Materials Transactions.- 2009. - Vol. 50. - P. 671-678
130. Kazanski, B., Kossenko, A., Zinigrad, M., Lugovskoy, A., Fluoride ions as modifiers of the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AZ91D magnesium alloy // Applied Surface Science. – 2013. - Vol. 287. - P. 461-466

131. Němcová, A., Skeldon, P., Thompson, G.E., Pacal, B., Effect of fluoride on plasma electrolytic oxidation of AZ61 magnesium alloy // Surface and Coatings Technology. – 2013. - Vol. 232, - P. 827-838.

132. Ghasemi, A., Raja, V.S., Blawert, C., Dietzel, W., Kainer, K.U., The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings // Surface and Coatings Technology. – 2010. - Vol. 204. - P. 1469-1478

133. Liang, J., Srinivasan, P.B., Blawert, C., Störmer, M., Dietzel, W., Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes // Electrochimica Acta. – 2009. - Vol. 54. - P. 3842-3850

134. Mori, Y., Koshi, A., Liao, J., Asoh, H., Ono, S., Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate - Silicate mixture electrolytes // Corrosion Science. – 2014. - Vol. 88. - P. 254-262

135. Wen, Q., Cao, F.-H., Shi, Y.-Y., Zhang, Z., Zhang, J.-Q., The effect of phosphate on MAO of AZ91D magnesium using AC power source // Materials and Corrosion. -2008. - Vol. 59. - P. 819-824

136. Ma, H., Li, D., Liu, C., Huang, Z., He, D., Yan, Q., Liu, P., Nash, P., Shen, D., An investigation of  $(\text{NaPO}_3)_6$  effects and mechanisms during micro-arc oxidation of AZ31 magnesium alloy // Surface and Coatings Technology. – 2015. - Vol. 266. - P. 151-159

137. Luo, H., Cai, Q., Wei, B., Yu, B., Li, D., He, J., Liu, Z., Effect of  $(\text{NaPO}_3)_6$  concentrations on corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy // Journal of Alloys and Compounds. -2008, - Vol. 464. - P. 537-543

138. Cho, J.-Y., Hwang, D.-Y., Lee, D.-H., Yoo, B., Shin, D.-H., Influence of potassium pyrophosphate in electrolyte on coated layer of AZ91 Mg alloy formed by plasma electrolytic oxidation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). - 2009. - Vol. 19. - P. 824-828.

139. Wu, D., Liu, X., Lu, K., Zhang, Y., Wang, H., Influence of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the microarc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface // *Applied Surface Science*. – 2009. - Vol. 255. - P. 7115-7120

140. Zhang, R.F., Xiong, G.Y., Hu, C.Y., Comparison of coating properties obtained by MAO on magnesium alloys in silicate and phytic acid electrolytes // *Current Applied Physics*. -2010. - Vol. 10. - P. 255-259

141. Zhang, R.F., Zhang, S.F., Yang, N., Yao, L.J., He, F.X., Zhou, Y.P., Xu, X., Chang, L., Bai, S.J., Influence of 8-hydroxyquinoline on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. - Vol. 539. - P. 249-255

142. Hussein, R.O., Zhang, P., Nie, X., Xia, Y., Northwood, D.O., The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62 // *Surface and Coatings Technology*. 2011. - Vol. 206. - P. 1990-1997

143. А.Г. Ракоч, Ю.В. Могурова, И.В. Бардин, Экзотермическое окисление дна каналов микроразрядов при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. - № 12. – С. 36 - 40.

144. 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.

145. Дунькин, О.Н. Влияние параметров микродугового оксидирования на свойства формируемых на алюминиевых сплавах покрытий / О.Н. Дунькин, А.П. Ефремов, Б.Л. Крит и др. // *Физика и химия обработки материалов*. – 2000. - № 2. – С. 49 - 53.

146. A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminum// *Appl. Phys*. – 2003. - Vol. 36. – P. 2110–2120.

147. A.L. Yerokhin, T.A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A.

Leyland, A. Matthews. Oxide ceramic coatings on aluminum alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. - Vol. 199. - P. 150–157.

148. C.S. Dunleavy, J.A. Curran, T.W. Clyne. Time dependent statistics of plasmadischarge parameters during bulk AC plasma electrolytic oxidation of aluminium // *Applied Surface Science*. – 2013. - Vol. 268. P. 397–409.

149. A. Nomine, S.C. Troughton, A.V. Nomine, G. Henrion, T.W. Clyne. High speed video evidence for localised discharge cascades during plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. -2015. - Vol. 269. P. 125–130.

150. S.C. Troughton, A. Nomine, A.V. Nomine, G. Henrion, T.W. Clyne. Synchronised electrical monitoring and high speed video of bubble growth associated with individual discharges during plasma electrolytic oxidation // *Applied Surface Science*. – 2015. - Vol. 359. –P. 405–411.

151. A. Nominéb, J. Deana, T.W. Clyne. Effect of individual discharge cascades on the microstructure of plasma electrolytic oxidation coatings // *Applied Surface Science*. – 2016. - Vol. 389. P. 260–269

152. Zou, B., Lü, G.-H., Zhang, G.-L., Tian, Y.-Y., Effect of current frequency on properties of coating formed by microarc oxidation on AZ91D magnesium alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. – 2015. - Vol. 25. - P. 1500-1505

153. Hwang, I.J., Hwang, D.Y., Ko, Y.G., Shin, D.H., Correlation between current frequency and electrochemical properties of Mg alloy coated by micro arc oxidation // *Surface and Coatings Technology*. -2012. - Vol. 206. - P. 3360-3365

154. Lv, G.-H., Chen, H., Gu, W.-C., Li, L., Niu, E.-W., Zhang, X.-H., Yang, S.-Z., Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. - Vol. 208. - P. 9-13

155. Gu, Y.H., Chen, C.-F., Bandopadhyay, S., Ning, C.Y., Guo, Y.J., Residual stress in pulsed dc microarc oxidation treated AZ31 alloy // *Surface*

Engineering. – 2012. - Vol. 28. - P. 498-502

156. Su, P., Wu, X., Jiang, Z., Guo, Y., Effects of working frequency on the structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on a ZK60 Mg alloy // International Journal of Applied Ceramic Technology. - 2011. - Vol. 8. - P. 112-119

157. Wang, Y., Wang, J., Zhang, J., Zhang, Z., Characteristics of anodic coatings oxidized to different voltage on AZ91D Mg alloy by micro-arc oxidization technique // Materials and Corrosion. – 2005. - Vol. 56. - P. 88-92

158. Durdu, S., Usta, M, Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation // Applied Surface Science. – 2012. - Vol. 261. - P. 774-782.

159. Пат. 2447202 Российская Федерация, МПК: C25D 11/30. Способ получения защитных покрытий на магниевых сплавах / Каримова С.А., Козлов И.А., Павловская Т.Г.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ» 2011112960/02 заявл. 05.04.2011; опубл. 10.04.2012, бюл. № 10.

160. Wang, H., Martin, M.W., Yin, S., The synergistic effect of daidzein and  $\alpha$ -tocopherol or ascorbic acid on microsome and LDL oxidation // Czech Journal of Food Sciences, Volume 28, Issue 5, 2010, Pages 385-391

161. Pezzato, L., Brunelli, K., Gross, S., Magrini, M., Dabalà, M., Effect of process parameters of plasma electrolytic oxidation on microstructure and corrosion properties of magnesium alloys // Journal of Applied Electrochemistry. - 2014. - Vol. 44. - P. 867-879

162. Wang, P., Liu, D.-X., Li, J.-P., Guo, Y.-C., Yang, Z., Growth process and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on Mg-Zn-Gd magnesium alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). – 2010. - Vol. 20. - P. 2198-2203

163. Song, Y.L., Liu, Y.H., Yu, S.R., Zhu, X.Y., Wang, Q., Plasma electrolytic oxidation coating on AZ91 magnesium alloy modified by neodymium and its corrosion resistance // Applied Surface Science. -2008, - Vol. 254. - P. 3014-3020

164. Wang Y, Wang X, Zhang T, Wu K, Wang F., Role of  $\beta$  Phase during Microarc Oxidation of Mg Alloy AZ91D and Corrosion Resistance of the Oxidation Coating // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2013. - Vol. 20. - P. 1129-1133

165. Chen Y., Yang Y., Zhang W., Zhang T., Wang F. Influence of second phase on corrosion performance and formation mechanism of PEO coating on AZ91 Mg alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2017. - Vol. 718. - P. 92-103.

166. Mingo B., Arrabal R., Mohedano M., Llamazares Y., Pardo A. Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy // *Applied Surface Science*. - 2018. - Vol. 433. - P. 653-667.

167. Кухлинг Х. Справочник по физике. Пер. с нем. М.: Мир, 1982. 475с.

168. И.А. Козлов, Т.Г. Павловская, И.А. Волков, Влияние поляризирующего тока на свойства плазменного электролитического покрытия для магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr // *Авиационные материалы и технологии*. - 2013. - № 3. - С. 7–12.

169. Каримова С.А., Козлов И.А., Волков И.А. Повышение защитных свойств неметаллических неорганических покрытий на магниевых сплавах // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* - 2014. - № 9. - Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-9-9.

170. Козлов И.А., Дуюнова В.А. Влияние наполнения в растворе натриевого жидкого стекла на электрохимические свойства плазменного электролитического покрытия на сплаве ВМЛ20 // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 4 (37). С. 61-66. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-61-66.

171. Kozlov I.A., Kulyushina N.V., Kuttyrev A.E. Influence of polarizing current form on protective properties of plasma-sprayed electrolytic coating on alloy ML5 // *Inorganic Materials: Applied Research*. - 2016. - № 1. - С.119-125. DOI: 10.1134/S2075113316010111.

172. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е. Влияние формы поляризирующего тока на защитные свойства плазменного электролитического покрытия на сплаве МЛ5 // *Материаловедение*. - 2015. - № 9 (222). - С. 25–31.

173. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Виноградов С.С. Влияние самопроизвольного и принудительного затухания микроплазменного разряда на свойства, формируемого ПЭО-покрытия на сплаве МЛ5 // *Сб. науч.-технич. конф.: Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях*. М.: ВИАМ. 2016. С. 8.

174. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Влияние режима ПЭО и состава электролита на структуру и свойства защитного покрытия на магниевом сплаве МЛ5 // В сборнике: *Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья - основа инновационного развития экономики России Сборник докладов II Международной научно-технической конференции (посвящается 85-летию со дня основания ФГУП «ВИАМ» - ведущего материаловедческого центра страны)*. 2017. С. 12.

175. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е., Пастухов А.С. Влияние соотношения амплитуд поляризирующего тока на защитные свойства ПЭО покрытия формируемого на сплаве МЛ5 // *Коррозия: материалы, защита*. - 2016. - № 11. - С. 40–48.

176. Козлов И.А., Дуюнова В.А. Коррозия магниевых сплавов и современные методы их защиты // В сборнике: *Развитие фундаментальных основ материаловедения легких сплавов и композиционных материалов на их основе для создания изделий аэрокосмической и атомной техники сборник докладов Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения выдающегося ученого-металловеда, академика РАН И.Н. Фридляндера*. 2013. С. 36.

177. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Влияние формы поляризирующих импульсов на структуру и защитные свойства ПЭО покрытия,

формируемого на сплаве МЛ15 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. - 2017. - № 8 (56). - С. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-8-12-12

178. 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.

179. Sudararajan G., Rama Krishna L., Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology // Surface and Coatings Technology. - 2003. - V. 167. - P. 269-277.

180. Терлеева О.П., Белеванцев В.И., Слонова А.И., Богута Д.Л., Руднев И.С. Сравнительный анализ формирования и некоторых характеристик микроплазменных покрытий на алюминиевом и титановом сплавах // Защита металлов. - 2006. - Т.42. №2. - С. 1-8.

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

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

183. Guo-Hua Lv, Huan Chen, Wei-Chao Gu, Li Li, Er-Wu Niu, Xian-Hui Zhang, Si-Ze Yang. Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology // Journal of materials processing technology. – 2008. - V. 11. - P. 9-13

184. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Защитные композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные на магниевом сплаве МА8 // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. - 2012. - № 5 (165). - С. 14-22.

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

186. Терлеева О.П., Белеванцев В.И., Марков Г.А., Слонова А.И., Шулепко Е.К. Электрохимический микроплазменный синтез композиционных покрытий на графите // Физика и химия обработки материалов. - 2001. - №2. - С. 35-39.

187. 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.

188. Y.K. Pan, C.Z. Chen, D.G. Wang, X. Yu, Z.Q. Lin. Influence of additives on microstructure and property of microarc oxidized Mg-Si-O coatings // Ceramics International. - 2012. - № 38. - P. 5527 – 5533.

189. Козлов И.А., Виноградов С.С., Наприенко С.А. Структура и свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 в силикатно-фосфатном электролите // Коррозия: материалы, защита. - 2017. - № 8. - С. 35-41.

190. И.Г. Зедгинидзе. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. М.: Наука. 1976. 390 с.