ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2017, том 53, № 3, с. 298–307

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.197

ИЗНОСОСТОЙКИЕ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ В БОРАТНОМ И СИЛИКАТНОМ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

© 2017 г. В. С. Руднев^{1, 2, *}, Т. П. Яровая¹, П. М. Недозоров¹, Ю. Н. Мансуров²

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022, Россия ²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия *E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru Поступила в редакцию 17.02.2016 г.

Известен ряд способов формирования на изделиях из сплавов алюминия износостойких оксидных покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), например, в силикатном и боратном водных электролитах. В работе выполнено сравнение характеристик ПЭО-покрытий, полученных в биполярном режиме двумя этими способами, а также в смешанном боратно-силикатном электролите на сплавах алюминия АМг5 и Д16.

DOI: 10.7868/S0044185617030214

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) вентильных металлов и сплавов (Al, Mg. Ti. Zr. Nb и другие) – развитие метода традиционного электрохимического анодирования [1-20]. Последний широко применяют в промышленности для финишной отделки изделий из алюминия и их сплавов, для подготовки изделий под нанесение красок, лаков, полимеров, для защиты от коррозионных и механических разрушений. Отличие ПЭО от традиционного анодирования – ведение процесса в электролитах и при электрических напряжениях, позволяющих организовать на поверхности растущего поверхностного оксидного слоя ансамбль (множество) электрических микропробоев, т.е. вести анодирование (рост оксидных покрытий) в условиях дополнительного воздействия на растущий оксид искровыми или дуговыми электрическими разрядами, рис. 1. Такие условия: (а) увеличивая массоперенос повышают скорость роста покрытий, в том числе, вовлекая в процесс формирования покрытий компоненты электролита; (б) создают быстро остывающие (температура водного электролита близка к комнатной) микрорасплавы оксидного материала; (в) позволяют инициировать образование в покрытиях определенных, как химических соединений, так и окристаллизовать оксидные фазы. Все эти факторы заметно расширяют возможности метода анодирования металлов и сплавов в водных электролитах, как по составу и

строению формируемых покрытий, так и их функциональному назначению.

Некоторые современные направления исследований и области применения покрытий, формируемых методом ПЭО на вентильных металлах, представлены на диаграмме, рис. 2 [19, 20]. Основные механизмы роста покрытий действием различных разновидностей поверхностных электрических разрядов и пробоев, как и развитые подходы приготовления электролитов формирования покрытий определенного оксидного состава, частично суммированы в [21, 22].

ПЭО позволяет формировать на алюминии и его сплавах покрытия со сплошной прослойкой износостойких фаз оксидов алюминия α -, γ -Al₂O₃ [2, 4–6, 11, 12, 16–18, 23–26], что практически недостижимо другими способами. Способ формирования износостойких покрытий в щелочном силикатном электролите биполярным аноднокатодном током впервые предложен в Новосибирске в группе Г.А. Маркова [4, 11, 23]. Ввиду своей простоты и технологичности он получил широкое распространение, как в нашей стране, так и за рубежом.

Недавно был предложен альтернативный способ, основанный на применении боратных электролитов — водных растворов боратов щелочных металлов [6, 25, 26]. Представляет интерес сравнить два способа по технологическим параметрам формирования, составу и строению покрытий, выяснить приведет ли к синергетическому усилению полезных износостойких свойств формиро-



Рис. 1. Схема ячейки для проведения плазменно-электролитического оксидирования: В –ванна с кожухом охлаждения проточной холодной водой; Э – водный электролит, А и К, соответственно, анод и катод; U – разность потенциалов, поданная на электроды (а). Общий вид ячейки с электролитом и поверхности анода с искровыми электрическими разрядами, действующими на границе раздела анод–электролит (б). Искровые разряды на поверхности анода (в).



Рис. 2. [19, 20] Некоторые современные направления получения функциональных покрытий методом плазменноэлектролитического оксидирования на поверхности вентильных металлов и сплавов.

вание покрытий в смешанных щелочных боратно-силикатных электролитах.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Состав сплавов алюминия

Покрытия формировали на образцах из сплавов алюминия АМг5 и Д16 толщиной ~1 мм. Элементный состав сплавов приведен в табл. 1. Образцы размером 40×40 и 10×40 мм нарезали на гильотине. Перед оксидированием образцы подвергали механической обработке с целью скруглить острые углы и убрать заусеницы, затем образцы химически полировали в растворе концентрированных кислот $H_3PO_4(\kappa) + H_2SO_4(\kappa) +$

+ HNO₃(к) в соотношении 4 : 2 : 1 при температуре 80–90°С в течение 5–10 с. После химического полирования, образцы промывали в проточной, затем в дистиллированной воде и сушили на воздухе.

2.2. Электролиты

Использовали два базовых электролита: № 1-20 г/л K₂B₄O₇ · 4H₂O; № 2 – 10 г/л Na₂SiO₃ · ·9H₂O + 2 г/л КОН. Все реактивы марки "хч". Электролиты готовили растворением соответствующих солей в дистиллированной воде при интенсивном перемешивании. Смешанные электролиты 20 г/л K₂B₄O₇ + (10 г/л Na₂SiO₃ · 9H₂O + + 2 г/л КОН) готовили сливанием базовых электро-

Сплав	Примеси, % (не более), остальное Al								
Cilliab	Fe	Si	Cu	Mn	Ti	Mg	Zn	Ni	прочие
Д16	до 0.5	до 0.5	3.8-4.9	0.3-0.9	до 0.15	1.2-1.8	до 0.25	до 0.1	0.05-0.15
АМг5	до 0.5	до 0.5	до 0.1	0.5-0.8	0.02-0.1	4.8-5.8	0.2	нет	0.1

Таблица 1. Элементный состав сплавов алюминия

литов в заданных объемных соотношениях: 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1 непосредственно перед экспериментом.

2.3. Ячейка для плазменно-электролитического оксидирования

Состояла, рис. 1а, рис. 3, из стальной ванны (1) с рубашкой воляного охлаждения, в которую наливали электролит (2). Корпус ванны служил противоэлектродом. Перемешивание электролита осуществляли с помощью механической мешалки (4). Ток, протекающий через ячейку, задавали и контролировали, а соответственно, и величину электрической разности потенциалов на электродах, с помощью компьютера. Температуру электролита измеряли термометром (5). Через рубашку ванны прокачивали холодную водопроводную воду для охлаждения электролита. В экспериментах температура электролита не превышала 30° С. В качестве источника тока (6), использовали управляемый компьютером реверсивный тирристорный агрегат ТЕР4-63/460Н (Россия), работающий как в однополярном, так и в биполярном анодно-катодном режиме. Покрытия на образцах формировали в анодно-катодном режиме при эффективной плотности анодного и катодного токов 0.15 A/см², длительности импульсов соответствующих токов 0.02 с в течение 120 мин. После обработки образцы с покрытиями промывали проточной водой, затем ополаскивали дистиллированной и сушили на воздухе при температуре 70°С.

2.4. Определение фазового и элементного состава покрытий

Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) CuK_a-излучение. Для анализа рентгенограмм использовали поисковую программу EVA с банком данных PDF-2. Элементный состав покрытий определяли на рентгеноспектральном "JEOL" микроанализаторе ЈХА-8100 фирмы (Япония) с энергодисперсионной приставкой Oxford Instrument INCA-sight (Великобритания). Приставка позволяет проводить количественный элементный анализ состава образцов как в "точке" диаметром около 1 мкм (с неподвижным зондирующим электронным пучком), так и при сканировании определенных площадок на поверхности образца, получить снимки поверхности,

строить карты распределения элементов по площади образца, профили распределения концентрации элементов на поверхности и по сечению образцов. Для определения элементного состава поверхности сканировали от 3 до 5 площадок размером 300 × 200 мкм². Глубина проникновения зондирующего луча в зависимости от материала покрытия составляла 2–5 мкм. Полученные данные по элементному составу усредняли.

2.5. Измерение износостойкости покрытий

Данные по износостойкости покрытий получали с помощью собранной в лаборатории установки, моделирующей торцевое трение, рис. 4. На покрытие опускали контртело (индентор), представляющее собой цилиндр диаметром 2.3 мм из быстрорежущей стали P6M5. Индентор прижимали к образцу давлением 6.3 МРа. Образец с покрытием, под действием электромотора, совершал возвратно-поступательное движение под нагруженным индентором с шагом 1 СМ 30.7 раз/мин, рис. 4 [3]. В момент истирания покрытия электрическое сопротивление цепи индентор/покрытие/металл резко уменьшалось. Износостойкость покрытий оценивали временем, прошедшим от начала процесса испытаний до момента резкого уменьшения электрического сопротивления цепи индентор-диэлектрическое покрытие-металл основы.



Рис. 3. Схема установки для анодирования образцов: *1* – ванна, *2* – электролит, *3* – обрабатываемый образец, *4* – мешалка, *5* – термометр, *6* – источник тока.



Рис. 4. Лабораторная установка для оценки износостойкости покрытия (а). Схема установки: *1* – покрытие, *2* – металл, *3* – индентор, *4* – вольтметр, работающий в режиме измерения сопротивления, *5* – самописец. Р – нагрузка на торец (б).

2.6. Измерение толщины и шероховатости покрытий

Толщину покрытий измеряли вихретоковым толщиномером ВТ-201 (Россия). Толщиномер ВТ-201 позволяет измерять толщины покрытий от 2 до 1100 мкм. Измерения толщины проводили в произвольно выбранных 10 местах с каждой стороны образца, полученные данные усредняли. Определение шероховатости и 3D снимки поверхности покрытий осуществляли и получали на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LEXT OLS3100 (Япония). Образцы исследовали и фотографировали с разрешением до 0.12 мкм.

2.7. Измерение микротвердости

Измерения микротвердости образцов покрытий проводили с использованием микротвердомера DUH-W201 (Япония) по глубине проникновения индентора в материал покрытия под нагрузкой. Индентор — алмазная пирамида Берковича с углом при вершине 115°. Нагрузка на индентор составляла 0.5 H, при этом глубина проникновения не превышала 2 мкм. Среднее значение микротвердости рассчитывали из 5–10 измерений, выполненных в случайно выбранных местах поверхности.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Силикатный электролит

Для получения методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) износостойких оксидных покрытий на алюминии и его сплавах в мировой практике широко применяют водный щелочной электролит, содержащий жидкое стекло определенной модульности или силикат $Na_2SiO_3 \cdot xH_2O$ с добавками КОН или NaOH в различных концентрациях [2, 11, 14, 24]. Обычно износостойкие ПЭО-покрытия формируют в анодно-катодных режимах при длительности обработки до 2-х ч. Применяют переменный ток промышленной частоты 50 Гц или используют специальные токовые режимы с другой частотой и соотношениями анодного I_a и катодного I_κ токов, I_a/I_κ от 0.9 до 1.2. В наших экспериментах покрытия на образцах получали аналогично данным работ [6, 25, 26], в которых ранее были изучены процессы роста, состав и свойства покрытий, сформированных в боратных электролитах. Форма анодно-катодного тока, пропускаемого через ванну: $\tau_a = \tau_\kappa = 0.02$ с, $i_a = i_\kappa = 0.15$ A/см², отношение $i_a/i_\kappa = 1$, длительность обработки 120 мин. Использовали электролит № 2 состава 10 г/л Na₂SiO₃ · 9H₂O + 2 г/л KOH.

На рис. 5 приведены данные по изменению во времени напряжения на электродах (а) и токов (б), протекающих через ванну при анодно-катодной обработке образца размером 10 × 40 × 1 мм³ или площадью поверхности ~8 см². Видно, что при постоянных значениях $i_a = i_\kappa$, рис. 5б), наблюдается постепенное увеличение напряжения на электродах при анодной U_а или катодной U_к поляризации обрабатываемого образца. При этом изменение $U_{\rm a}$ = f(t) не симметрично $U_{\kappa} = f(t)$. В один и тот же момент времени $U_{a} > U_{\kappa}$. Этот факт обычен при анодно-катодном формировании и связан с тем, что в анодный период преобладает ионный ток, приводящий к нарастанию толщины покрытия, в катодный – электронный ток. Принято считать, что в катодный период отсутствуют электрические искровые и дуговые разряды, а электронный ток, протекающий через растущее покрытие, разогревает внутреннюю часть растущего оксидного слоя, способствуя переходу низкотемпературных оксидных фаз в высокотемпературные. Параметры полученного покрытия представлены в табл. 2. Покрытие на сплаве АМг5 содержит хорошо выраженную кристаллическую фазу у-Al₂O₃.

На рис. 6 приведены снимки поверхности покрытий, полученных на микрозондовом анализаторе (а и б). Поверхность покрытий неоднородна, состоит из оплавленных образований, возникших, по-видимому, под действием электрических разрядов за счет образования микрорасплавов и их быстрого остывания до температуры электролита. Аналогичный вид поверхности покрытий получен и на конфокальном лазерном микроскопе, рис. 7.

Согласно данным микрозондового анализа состав поверхностной части покрытий (до 5 мкм), ат. %: 58.5 O; 1.4 Na; Al 28; 1.9 Mg; 9 Si и 1.3 K. Таким образом, покрытия состоят из оксида алюминия, оксидов кремния и магния. То есть в состав покрытий входят как оксиды элементов обрабатываемого сплава (Al, Mg), так и электролита (Si, Na, K).

Испытания покрытий на износостойкость, выполненное на лабораторной установке при нагрузке на индентор 6.3 МПа, показали, что в дан-



Рис. 5. Пример изменения во времени напряжения на электродах (а), токов (б) при анодно-катодной обработке образца из сплава АМг5 в силикатном электролите.

ных условиях невозможно протереть покрытие до основы за время 2 ч.

Таким образом, по основным характеристикам (толщине, фазовому составу, износостойкости, элементному составу), формируемые в силикатном электролите покрытия соответствуют литературным данным.

3.2. Боратный электролит

Для исследований использовали боратный электролит № 1 состава 20 г/л K₂B₄O₇ · 4H₂O [6, 25]. Как и в случае силикатного электролита применяли анодно-катодный ток: $\tau_a = \tau_{\kappa} = 0.02 \text{ c}$, $i_a = i_{\kappa} = 0.15 \text{ A/cm}^2$, отношение $i_a/i_{\kappa} = 1$, длительность обработки 120 мин.



Рис. 6. ЭСМ-снимки поверхности ПЭО покрытий на сплаве АМг5, сформированных в силикатном электролите в амплитудном (а) и фазовых (б) представлениях.

На рис. 8 приведены данные по изменению во времени напряжения на электродах (а), токов (б), протекающих через ванну при анодно-катодной обработке образца площадью поверхности ~24 см².

В отличие от процесса формирования покрытия в силикатном электролите, напряжение формирования в анодный полупериод U_a в этом случае уже через 3000 с достигает максимального значения, которое может поддерживать источник тока, ~530 В. В связи с этим, после 3000 с наблюдается спад анодного тока i_a . Такое поведение напряжение—ток означает, что в боратном электролите заметно ниже вклад токов растворения, чем в силикатно-щелочном. Другими словами, покрытия в обоих случаях формируются в несколько различных условиях.

Кроме того, можно предположить, что применение источников тока с более высоким значением анодного напряжения позволит получать покрытия с большими толщиной и износостойкими характеристиками.

Покрытия хорошо окристаллизованы, рис. 9. В обоих электролитах на сплаве AMr5 получены покрытия с фазой γ -Al₂O₃, на сплаве алюминия Д16 получены покрытия, содержащие фазы γ - и α -Al₂O₃, с преобладанием фазы α -Al₂O₃ Элементный состав покрытий, полученных в боратном электролите на сплаве AMr5, ат. %: 59.9 O; 1.9 Mg; 38.2 Al. В отличие от покрытий, сформированных в силикатном электролите, в покрытиях, полученных в боратном электролите, отсутствуют соединения, содержащие компоненты электролита

Таблица 2. Толщина *h*, микротвердость *H*, фактор шероховатости *R_a* и фазовый состав покрытия, сформированного на сплаве АМг5 в силикатном электролите

Электролит, г/л	<i>U</i> _{<i>a</i>} , B	<i>T</i> , °C	<i>h</i> , мкм	<i>H</i> , MPa	Фазовый состав	R_a , мкм
$Na_2SiO_3 - 10$ $KOH - 2$	472.1	13	88 ± 3	2091.2	γ-Al ₂ O ₃	3.06
$K_2B_4O_7 - 20$	550.7	28	63 ± 4	15850	γ -Al ₂ O ₃	4.43

Примечание. U_a и $T^{\circ}C$ конечное напряжение на ванне и температура электролита при завершении процесса обработки, соответственно.



Рис. 7. Вид поверхности силикатных покрытий на сплаве АМг5, снятых на конфокальном лазерном микроскопе при разных увеличениях.

(В, К). То есть сформированные в боратном электролите покрытия состоят преимущественно из оксидов алюминия.

Толщина сформированных на сплаве алюминия АМг5 покрытий составляет 63 мкм, т.е. меньше, чем на формируемых в силикатном электролите (88 мкм), но при этом сформированные образцы имеют заметно более высокую микротвердость внешнего слоя, чем полученные в силикатном электролите, соответственно, 15850 и 2091 МПа, табл. 2. Испытания покрытий на износостойкость, показали, что в данных условиях



Рис. 8. Пример изменения во времени напряжения на электродах (а), токов (б) при анодно-катодной обработке образца из сплава АМг5 в боратном электролите.

невозможно протереть покрытие, полученное в боратном электролите на сплаве АМг5, до металлической основы за время 2 ч.



Рис. 9. (а) Фазовый состав покрытий, полученных на сплаве АМг5: 1 - в боратном электролите, 2 - в силикатном электролите; (б) в боратном электролите на сплавах алюминия АМг5 (1) и Д16 (2).

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 53 № 3 2017



Рис. 10. Морфология поверхности покрытий, сформированных на сплаве АМг5 в боратном электролите: (а и б) – снимки получены на микрозонде в амплитудном (а) и фазовом (б) режимах; (в и г) – снимки получены на конфокальном микроскопе при разных увеличениях.

Как и в случае силикатного электролита, рис. 6 и 7, поверхность покрытий неоднородна, состоит из оплавленных образований, возникших, по-видимому, под действием электрических разрядов за счет образования микрорасплавов и их быстрого остывания до комнатной температуры электролита рис. 10.

Из сравнения закономерностей образования и свойств износостойких покрытий, полученных методом ПЭО двумя способами в боратном (\mathbb{N} 1) и силикатном (\mathbb{N} 2) электролитах можно сделать следующие заключения: в боратном электролите в процессе формирования покрытий заметно ниже вклад токов растворения, чем в силикатном электролите; в отличие от покрытий, сформированных в силикатном электролите (заметное присутствие компонентов электролита, например, кремния), покрытия, полученные в боратном электролите, состоят преимущественно из оксидов алюминия и более окристаллизованы, по отношению к покрытиям, полученным в силикатном электролите; толщина покрытий, сформированных в боратном электролите ниже, чем полученных в силикатном электролите; покрытия, сформированные в боратном электролите, имеют более развитую поверхность, заметно более высокую микротвердость внешнего слоя, чем у полученных в силикатном электролите 15850 и 2091 МПа, соответственно. Покрытия, сформированные в обоих электролитах сравнимы по износостойким свойствам (по времени истирания в условиях эксперимента).

3.3. Смешанные боратно-силикатные электролиты

Представляет интерес выяснить, приведет ли к синергетическому усилению полезных износостойких свойств формирование покрытий в смешанных щелочных боратно-силикатных электролитах. На сплаве алюминия AMr5 было изучено влияние состава смешанного электролита на свойства покрытия: микротвердость внешнего слоя, толщину, элементный и фазовый составы.



Рис. 11. Пример изменения во времени напряжения на электродах (а), токов (б) при анодно-катодной обработке первого образца из сплава АМг5 в смешанном боратно-силикатном электролите, m = 1 : 1.

Для этого базовые электролиты 20 г/л K₂B₄O₇ и 10 г/л Na₂SiO₃ · 9H₂O + 2 г/л КОН смешивали в разных объемных соотношениях *m*, равных 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1. Как и в предыдущих случаях, применяли анодно-катодный ток,: $\tau_a = \tau_{\kappa} = 0.02$ с, $i_a = i_{\kappa} = 0.15$ А/см², отношение $i_a/i_{\kappa} = 1$, длительность обработки 120 мин.

При избытке боратного электролита, m = 3 : 1, изменение во времени напряжения и токов подобно их изменению, как и при формировании покрытий в базовом боратном электролите, рис. 8. При увеличении содержания силикатного электролита в боратном, m = 1 : 3, изменение напряжения на электродах постепенно приближается к поведению этого параметра, как и в случае получения покрытий в базовом силикатном электролите, рис. 5.

При сливании базовых электролитов в объемном соотношении m = 1 : 1 и m = 1 : 3 (переход к избытку в смешанном растворе силикатного электролита) образуются мутные коллоидные растворы. После обработки первого образца с течением времени растворы переходят в гелеобразное состояние, что затрудняет проведение в них обработок последующих образцов. Особенно это ярко проявляется для смешанного электролита с m = 1 : 1. Раствор переходит в гелеобразное состояние, в объеме образуются гелеобразные боросиликаты, связывающие воду. На рис. 11 показано изменение напряжения на электродах и анодный, и катодный токи, протекающие при формирова-



Рис. 12. Влияние объемного соотношения *m* в боратно-силикатных электролитах на толщину формируемых покрытий.

нии первого покрытия в электролите m = 1 : 1, до его перехода в гель. Видно, что для этого случая изменение напряжения на электродах заметно отличается от поведения этого параметра в базовых электролитах. Общие затраты электрической энергии гораздо меньше. И толщина формируемого покрытия также заметно меньше, чем в базовых электролитах, рис. 12. Интересно отметить, что при этом, измеряемая микротвердость внешнего слоя покрытия в этой точке не выпадает из общего монотонного изменения этого параметра при варьировании составов электролитов, рис. 13.

В табл. 3 суммированы изученные параметры покрытий, сформированных в базовых боратном, силикатном, и первых образцов в смешанных боратно-силикатных электролитах. На поверхности покрытий, полученных в электролитах с m = 1 : 1 и 1 : 3 наблюдаются каверны, предположительно



Рис. 13. Влияние объемного соотношения *m* в боратно-силикатных электролитах на величину микротвердости внешнего слоя формируемых покрытий.

			•				
Электролит	т	U_k , B	<i>h</i> , мкм	<i>Н</i> , МПа	Фазовый состав	<i>R_a</i> , мкм	Внешний вид покрытия
К ₂ В ₄ О ₇ - 20 г/л	1:0	550.7	62.5	15850	γ-Al ₂ O ₃	4.4	Светлое, однородное
$K_2B_4O_7 + Na_2SiO_3 + KOH$	3:1	521.1	75.2	15018.7	γ -Al ₂ O ₃	3.1	Светлое, однородное
$K_2B_4O_7 + Na_2SiO_3 + KOH$	1:1	360.4	29.6	10319.9	γ -Al ₂ O ₃	0.9	Светлое с кавернами
$K_2B_4O_7 + Na_2SiO_3 + KOH$	1:3	498.0	88.8	5664.2	γ-Al ₂ O ₃	3.8	Светлое с кавернами
$Na_2SiO_3 - 10$	0:1	472.1	88.5	2091.2	γ -Al ₂ O ₃	3.1	Светлое, однородное
КОН — 2 г/л							

Таблица 3. Параметры покрытий на сплаве АМг5, сформированных в базовых боратном, силикатном и первых образцов, в смешанных боратно-силикатных электролитах

Примечание: m – объемное соотношение боратного электролита к силикатному в смешанном электролите; U_k – конечное напряжение на электродах при завершении процесса; h – толщина покрытий; H – микротвердость внешнего слоя покрытий; R_a – фактор шероховатости покрытий.

образованные действием малоподвижных в растворах с высокой или возрастающей при гелеобразовании вязкостью электрических пробоев.

Как следует из всех полученных данных, в области структурирования боратно-силикатного электролита (гелеоразования) не сохраняются общие тенденции изменения многих исследуемых параметров (толщины, шероховатости, рельефа поверхности, элементного состава и другие). В то же время наблюдается монотонное изменение величины микротвердости внешнего слоя, рис. 13 (нет резкого изменения микротвердости). Этот факт, наряду с низкой толщиной формируемых покрытий (~30 мкм, рис. 12) и их относительно низкой шероховатостью (0.9 мкм, табл. 3) делают привлекательными такие покрытия для возможного практического применения. Однако ввиду структурирования электролита (образования геля) после формирования уже первого покрытия, в таком растворе далее практически нельзя формировать покрытия методом ПЭО. Поэтому представляет интерес проверить влияние разбавления такого электролита водой или снижения концентраций компонентов в электролите, то есть, предотвращения процессов структурирования на образование методом ПЭО оксидных покрытий и их характеристики. Из имеющихся уже сведений такие покрытия могут обладать привлекательными защитными свойствами.

Таким образом, на основе исследования покрытий, сформированных на сплавах алюминия в силикатном, боратном и влияния постепенной замены боратного электролита на силикатный, можно сделать следующие выводы:

1. Из всех изученных ПЭО-покрытий, сформированных на сплаве АМг5 в боратном, силикатном и смешанных боратно-силикатных электролитах наиболее окристаллизовано покрытие, сформированное в боратном электролите. Добавление в боратный электролит силикатного приводит к уменьшению высот рефлексов фазы $\gamma\text{-}Al_2O_3$ в покрытиях.

2. Микротвердость внешнего слоя покрытий постепенно уменьшается при переходе от боратного электролита к силикатному.

3. При объемном отношении боратного электролита к силикатному 1:1, после получения первого образца покрытия, наблюдается процесс структурирования электролита, образование боросиликатов в виде густого геля. Поскольку, сформированные первые покрытия обладают низкой толщиной и шероховатостью при значительной микротвердости внешнего слоя, представляет интерес изучить влияние подавления (введением третьего компонента, изменением величины pH, изменением концентраций компонент, температурой и др.) образования в таком электролите геля на закономерности образования и характеристики формируемых ПЭО-покрытий.

Работа частично поддержана программой "Дальний Восток" Государственным заданием по теме № 265-2014-001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск: Наука, 1991. 168 с.
- 2. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Слонова А.И. и др. // Защита металлов. 2003. Т. 39. С. 57.
- 3. Гордиенко П.С. Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. 232 с.
- Марков Г.А., Белеванцев В.И, Терлеева О.П. и др. // Вестник МГТУ: Машиностроение. 1992. № 1. С. 34.
- Малышев В.Н., Булычев С.И., Марков Г.А. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1985. № 1. С. 82.
- 6. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 6. С. 21.

- Гордиенко П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах пробоя и искрения. Владивосток: Дальнаука, 1996. 216 с.
- 8. Марков Г.А., Маркова Г.В. А.с. 526961 СССР. 1976.
- Gruss L.L., Mc Neil W. // Electrochem. Technol. 1963. V. 1. P. 283.
- Dittrich K., Krysmann W., Kurze P., Schneider H. // Crystal Res. Technol. 1984. V. 19. P. 93.
- Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. // Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газовой пром. им. И.М. Губкина. 1985. № 185. С. 54.
- 12. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
- Yerokhin A., Nie X., Leyland A. // Surface & Coatings Technology. 1999. V. 122. P. 73.
- Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
- Николаев А.В., Марков Г.А., Пещевицкий Б.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. № 12. Вып. 5. С. 32.

- Jiang B.L., Wang Y.M. Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd. 2010. P. 110.
- 17. Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А. и др. // Защита металлов. 1998. Т. 34. С. 469.
- Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М.: Старая Басманная, 2012. 495 с.
- 19. Руднев В.С. // Цветные металлы. 2006. № 11. С. 70.
- 20. *Руднев В.С.* // Технология легких сплавов. 2007. № 2. С. 121.
- 21. Руднев В.С. // Защита металлов. 2007. Т. 43. С. 296.
- 22. Руднев В.С. // Защита металлов. 2008. Т. 44. С. 283.
- 23. *Марков Г.А., Слонова А.И., Терлеева О.П. //* Защита металлов. 1997. Т. 33. С. 289.
- 24. Петросянц А.А., Малышев В.Н., Федоров В.А., Марков Г.А. // Трение и износ. 1984. Т. 5. С. 350.
- 25. *Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Богута Д.Л.* Патент № 2263164 РФ. 2005.
- 26. *Li X., Rudnev V.S., Zheng X.H., et al.* // J. Alloys and Compounds. 2008. V. 462. P. 99.