

www.rudmet.ru

ISSN 0372-2929

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Издается с 1926 г.
(№ 889)

1. 2017



ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Подписные индексы: 71060 (Роспечать)
83869 (ОК «Пресса России»)

1 (889) • 2017
январь

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Журнал основан в 1926 г.

УЧРЕДИТЕЛИ:

Издательский дом «Руда и Металлы», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Журнал выпускается при участии: Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Национального исследовательского Томского политехнического университета, Государственного Эрмитажа;
при содействии: Научно-производственного объединения «РИВС», Новойского горно-металлургического комбината;

при поддержке: Научно-технического союза по горному делу, геологии и металлургии (Респ. Болгария)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Главный редактор **А. В. Путилов**
Первый зам. главного редактора **А. В. Сысоев**
Зам. главного редактора **А. Г. Воробьев**

З. С. Абишева, Р. Х. Акчури, М. В. Астахов (редактор раздела «Наноструктурированные металлы и материалы»), **Н. А. Белов** (редактор раздела «Металлообработка»), **В. А. Бочаров** (редактор раздела «Обогащение»), **Г. Ю. Боярко, В. А. Брюквин, А. А. Быкасов, Г. М. Вольдман** (редактор раздела «Редкие металлы, полупроводники»), **Н. В. Воробьев-Десятовский, В. В. Геневски, Л. А. Глазунов, Ю. Ф. Гнедин, В. А. Дмитриев, А. М. Дриц, С. Ю. Ерошевич, А. В. Зиновьев, В. А. Игнаткина, В. С. Кальченко, С. В. Киреев, С. С. Киров, Б. Г. Киселёв, П. А. Козлов, С. И. Корнеев, Ю. А. Король, Б. А. Котляр** (редактор раздела «Экономика и управление производством»), **Ю. А. Котляр, В. А. Крюковский** (редактор раздела «Легкие металлы, углеродные материалы»), **Ф. Д. Ларичкин, Е. А. Левашов** (редактор раздела «Композиционные материалы и многофункциональные покрытия»), **Ю. В. Левинский, Г. С. Макаров, Н. Е. Мальцев** (редактор раздела «Автоматизация»), **Ю. Н. Мансуров, М. А. Меретуков, В. И. Москвитин, С. С. Набойченко, А. И. Николаев, В. В. Пронников, А. М. Птицын, В. К. Румянцев, А. Г. Рыжов, Ф. М. Сафин, Е. Н. Селиванов, Л. С. Стрижко, А. В. Тарасов, А. Н. Фёдоров, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов** (редактор раздела «Тяжелые цветные металлы»), **М. Р. Шапировский, Ю. В. Шариков, Н. В. Шаркина** (редакционный координатор), **В. И. Щёголев**.
Зарубежные члены редколлегии: **Ж. Баатархуу** (Монголия), **В. В. Геневски** (Болгария), **Д. Дрейсингер** (Канада), **Е. Жак** (Австралия), **К. Кнуутила** (Финляндия), **Б. Фридрих** (Германия).

Представители Издательского дома:

в Республике Казахстан: **З. С. Абишева** (Алматы)
в Болгарии и балканских странах: **В. В. Геневски** (София)
в Чехии и Словакии: **М. А. Меретуков** (Прага)
в Венгрии и Австрии: **Г. Сентдьерди** (Будапешт)

Партнеры:

DMG World Media (Великобритания) — www.dmgworldmedia.com; GDMB — Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik (Германия) — www.GDMB.de; Interall — International Aluminium Publications (Италия) — www.interall.it

РЕДАКЦИЯ:

зам. главного редактора **А. Г. Воробьев**; редакционный координатор **Н. В. Шаркина**;
выпускающий редактор **А. Ю. Слепцова**; редактор **А. А. Шарончикова**;
ответственная за материалы, опубликованные на английском языке **Д. В. Аникина**; корректор **Ю. И. Королёва**;
ответственная за предпечатную подготовку издания **О. Ю. Жукова**;
менеджер по производству и распространению **М. А. Уколов**.

Издатель — АО «Издательский дом «Руда и Металлы»
Адрес издателя: 119049, г. Москва, В-49, а/я № 71

Адрес редакции: г. Москва, Ленинский просп., д. 6, стр. 2, НИТУ «МИСиС», комн. 624
Почтовый адрес: 119049, г. Москва, В-49, а/я № 71
Тел./факс: (495) 955-01-75; моб.: 8-926-504-89-75
Эл. почта: tsvetmet@rudmet.ru; интернет: www.rudmet.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(Свидетельство ПИ № ФС77-51659 от 02.11.2012 г.).
Товарный знак и название «Цветные металлы» являются исключительной собственностью Издательского дома «Руда и Металлы».

Материалы, отмеченные «Реклама», публикуются на правах рекламы.

За достоверность рекламной информации ответственность несет рекламодатель.

Все публикуемые материалы научно-технического характера проходят обязательную стадию рецензирования.

За достоверность научно-технической информации ответственность несет автор.

За сроки размещения опубликованных статей в базе данных Scopus редакция ответственности не несет.

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведение материалов, публикуемых в журнале, возможна только с письменного разрешения редакции.

При перепечатке ссылка на журнал «Цветные металлы» обязательна.

Отпечатано в типографии «Офсет Принт»
Адрес типографии: Москва, ул. Прянишникова, д. 8а,
тел.: 8(495) 720-10-94

Подписано в печать с оригинал-макета 03.02.17.
Формат 60х90 1/8. Печ. л. 12. Бумага мелованная.
Печать офсетная.
Тираж 990 экз. Цена свободная
Дата выхода из печати 10.02.2017

ISSN 0372-2929



9 770372 292006 >

Содержание

Экономика и управление производством

<i>Международный обзор рынка цветных металлов</i>	5
---	---

Обогащение

Матвеев И. А., Филиппов В. Е., Матвеев А. И., Еремеева Н. Г. Особенности поведения минеральных частиц уплощенной формы в потоке воды.	8
Солоденко А. А., Солоденко А. Б. Совершенствование технологии обогащения золотосодержащей руды Наталкинского месторождения	13
Алгебраистова Н. К., Макшанин А. В., Бурдакова Е. А., Маркова А. С. Обогащение благороднометалльного сырья на центробежных аппаратах	18

Тяжелые цветные металлы

Колесов Ю. В., Тазетдинова Л. Ф., Степанов Е. А., Загудаев А. И. Опыт проектирования современных предприятий рафинирования меди.	23
---	----

Легкие металлы, углеродные материалы

Лысенко А. П., Наливайко А. Ю. Оптимизация процесса электролиза при получении оксида алюминия высокой чистоты с использованием электрохимического метода окисления алюминия	28
Попов Ю. Н., Мишуров А. В., Завадяк А. В., Шамсутдинова М. Г. Оценка качества обожженного анода алюминиевого электролизера и способы его диагностики.	33

Редкие металлы, полупроводники

Москалюк Е. В., Блохин А. А., Мурашкин Ю. В., Михайленко М. А. Сорбционное извлечение ванадия из сульфатных растворов сложного состава	41
Киров С. С., Хайруллина Р. Т., Сусс А. Г., Александров П. В. Осаждение Sc-концентрата из растворов карбонатно-бикарбонатного выщелачивания известковым молоком с последующей сернокислотной перекристаллизацией Ca – Sc-осадков.	46

Композиционные материалы и многофункциональные покрытия

Скаков М. К., Сагдолдина Ж. Б., Степанова О. А., Рахадиллов Б. К. Исследование формирования интерметаллидных Ti – Al-соединений на поверхности сплава TiAl(γ).	54
Руднев В. С., Недозоров П. М., Яровая Т. П., Мансуров Ю. Н. Локальное плазменно-электрохимическое окисление на примере сплава АМг5	59
Гордиенко П. С., Достовалов В. А., Достовалов Д. В., Василенко О. С. Формирование защитных покрытий на титановых сплавах.	65
Машталар Д. В., Синявских С. Л., Имшинецкий И. М., Гнеденков С. В. Покрытия, формируемые на сплаве магния МА8 методом плазменного электролитического окисления в дисперсных электролитах с наночастицами нитрида титана	70

Материаловедение

Суфияров В. Ш., Попович А. А., Борисов Е. В., Полозов И. А. Эволюция структуры и свойств жаропрочного никелевого сплава после селективного лазерного плавления, горячего изостатического прессования и термической обработки	77
--	----

Металлообработка

Беленький А. В., Иванов П. В., Кретишова И. В., Пошехонцев А. А. Изучение возможности изготовления проволоки серебряного припоя ПСр 15 методом холодного волочения горячепрессованной заготовки	83
---	----

Хроника

Набойченко С. С., Кельчевская Н. Р., Гончарова Н. В., Неволина А. Л. Проблемы и опыт подготовки специалистов для предприятий цветной металлургии	88
Чантурия В. А., Игнаткина В. А., Чантурия Е. Л. Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья (Плаксинские чтения — 2016)	92
К 30-летию организации ветеранов труда – металлургов	96

Итоги конкурса на лучшую статью по металлургии цветных металлов	27
Смена редактора раздела «Легкие металлы, углеродные материалы»	40

Наши юбиляры

АБИШЕВОЙ Зинеш Садыровна — 70 лет	53
САТАЕВУ Ирику Шагитовичу — 80 лет	87

Журнал включен в Международные базы данных Scopus, Chemical Abstracts Service

Пятилетний импакт-фактор РИНЦ без самоцитирования (2015) 0,362

Журнал по решению ВАК Минобрнауки РФ включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук» по разработке месторождений твердых полезных ископаемых, по металлургии, по экономике, по химии.

Статьи всех авторов, в том числе аспирантов, публикуются в порядке общей очереди бесплатно (за исключением статей рекламного характера).

17. Luo J. S., Li K., Li X. B., Shu Y. J., Tang Y. J. Phase evolution and alloying mechanism of titanium aluminate nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 615. pp. 333–337.
18. Sagdoldina Zh. B., Mamaeva A. A. Phase transformations of Ti – Al system after ionic implantation and further thermal annealing. *Tsvetnye metally*. 2010. No. 4. pp. 82–84.

19. Chu M. S., Wu S. K. The improvement of high temperature oxidation of Ti – 50Al by sputtering Al film and subsequent interdiffusion treatment. *Acta Materialia*. 2003. Vol. 51. pp. 3109–3120.
20. Leyens C., van Lier J. W., Peters M., Kaysser W. A. Magnetron-sputtered Ti – Cr – Al coatings for oxidation protection of titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 1998. Vol. 108/109, No. 1–3. pp. 30–35.

Локальное плазменно-электрохимическое оксидирование на примере сплава АМг5

УДК 620.197

В. С. Руднев, заведующий лабораторией плазменно-электролитических процессов¹,
эл. почта: rudnews@ich.dvo.ru

П. М. Недозоров, научный сотрудник лаборатории плазменно-электролитических процессов¹

Т. П. Яровая, научный сотрудник лаборатории плазменно-электролитических процессов¹

Ю. Н. Мансуров, заведующий кафедрой «Материаловедение и технологии материалов»²

¹ Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия.

² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия.

В некоторых случаях возникает необходимость в локальном нанесении оксидных покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) на отдельные участки поверхности без погружения всего изделия в ванну с электролитом. Однако закономерности таких процессов мало изучены. В работе приведены данные о локальном нанесении покрытий в системе плоский алюминиевый анод – трубчатый катод из нержавеющей стали. Получены данные о влиянии скорости расхода электролита через полый катод, межэлектродного расстояния и времени обработки на диаметр пятна локального покрытия и толщину последнего. Эксперимент показал, что эффекта локальной обработки можно достичь при определенных скоростях прокачки электролита и расстоянии между электродами. Установлено, что ПЭО-покрытие может быть нанесено на локальный участок плоской поверхности в условиях свободно падающего через цилиндрический катод-сопло электролита, когда расстояние между электродами больше 1 мм, а скорость расхода электролита не менее 6 л/(мин·см²). Эти, а также другие полученные в работе данные могут быть взяты за основу при разработке способов нанесения ПЭО-покрытий на локальные участки поверхности металлических изделий. Собрана лабораторная установка, позволяющая экспериментально исследовать процессы локального нанесения покрытий на поверхность образцов из алюминиево-магниевого сплава методом ПЭО.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, алюминий, локальное нанесение покрытий, полый катод, прокачка электролита, потенциостатическое формирование, расстояние между электродами.

DOI: 10.17580/tsm.2017.01.10

Введение

На поверхности изделий из металлов вентильной группы (Al, Ti, Mg, Zr, Nb и др.) и их сплавов при анодной или биполярной анодно-катодной поляризации в электролитах при напряжениях, вызывающих электрические искровые или микродуговые разряды в приэлектродной области, формируются оксидные слои различного функционального назначения [1–15]. В литературе такой метод называют плазменно-электролитическим оксидированием (ПЭО) [8, 13, 14], анодно-искровым [9], микродуговым или микроплазменным оксидированием [7, 10]. При ПЭО наряду с процессами электрохимического анодного окисления поверхности металла между растущим оксидным покрытием и компонентами электролита протекают высокотемпературные реакции, инициируемые элек-

трическими разрядами (включая термолит на поверхности растущей оксидной пленки адсорбированных соединений и осадка из электролита). Меняя состав и состояние электролита (истинный раствор, коллоид, суспензия) и условия обработки (длительность, изменение во времени напряжения и тока) удается получать покрытия с достаточно разнообразным химическим составом и физико-химическими характеристиками [1–13].

Достоинства метода с технологической точки зрения:

– образование покрытий с высокотемпературными оксидами и соединениями происходит на поверхности анодно-поляризованного металлического изделия в объеме водного электролита при нормальном давлении и средней температуре не более 100 °С в течение промежутков времени от нескольких до десятков минут;

- экологическая приемлемость электролитов (в большинстве способов это водные растворы неорганических солей, например Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_3PO_4);
- обработка изделий сложной геометрической формы;
- возможность восстановления свойств покрытий путем повторной обработки изделия;
- получение слоев с высокотемпературными оксидами на легкоплавких металлах и сплавах, например на алюминии и магнии;
- высокая адгезия между покрытием и металлом;
- относительно низкая стоимость производства покрытий.

ПЭО-покрытия на алюминии и титане в зависимости от состава и строения находят все более широкое применение в самых различных областях — от производства товаров бытового назначения и медицины до приборостроения и аэрокосмической промышленности [7]. В то же время при традиционной схеме ведения ПЭО (деталь погружена в ванну) затруднительно получать или восстанавливать покрытия на локальных участках поверхности изделия, в том числе габаритного. Кроме того, в этом случае нельзя быстро менять состав электролита. Возможность изменения состава электролита в ходе процесса формирования ПЭО-покрытий может представлять интерес с точки зрения управления составом, строением и свойствами формируемых поверхностных структур.

В литературе описаны варианты применения ПЭО для нанесения покрытий на локальные участки поверхности металлических изделий [16–18]. При их реализации использовали различные варианты локальной подачи электролита на обрабатываемое место поверхности. В этом случае роль катода выполняет полое металлическое устройство (сопло), через которое на локальный участок поверхности подается электролит. Вместе с тем процессы локальной ПЭО-обработки остаются мало изученными. В частности, в известной авторам литературе отсутствуют экспериментальные данные о влиянии на процесс ПЭО и параметры формируемых покрытий расстояния между катодом-соплом и обрабатываемой поверхностью, скорости расхода электролита, длительности обработки, режимов обработки, геометрии сопла, через которое подается электролит, и др.

Цель исследований — получить данные о взаимосвязи расстояния между катодом-соплом и обрабатываемой поверхностью; скоростью расхода электролита, поданного на электроды; напряжением и размерами обработанного локального участка поверхности; толщиной формируемого покрытия.

Материалы и методы исследований

Покрытия формировали на образцах из алюминиевого сплава АМг5 размером $20 \times 20 \times 1$ мм. После механической обработки углов и боковых граней образцы

обезжиривали 5–6 мин в щелочи (40 г/л NaOH), ополаскивали в воде и осветляли ~2 мин в 16%-ной HNO_3 , после чего промывали в проточной водопроводной воде, ополаскивали в дистиллированной воде и сушили на воздухе.

Использовали водный электролит, предложенный в работе [19], содержащий, г/л: 25 — $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 13 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Назначение покрытий, формируемых согласно работе [19], — декоративная отделка поверхности, защита от атмосферной коррозии, получение подслоя под краски, лаки, полимеры. К достоинствам способа относится возможность формирования в одном электролите покрытий на различных вентильных металлах, в том числе на алюминии и титане.

В качестве источника постоянного тока применяли трансформатор с двухполупериодным выпрямителем. На первичную обмотку трансформатора подавали напряжение сети до 220 В через автотрансформатор, что позволяло плавно регулировать напряжение на электродах от 0 до 900 В при токе через нагрузку до 10 А. Пленки формировали в потенциостатических условиях, подавая на электроды заданную разницу потенциалов.

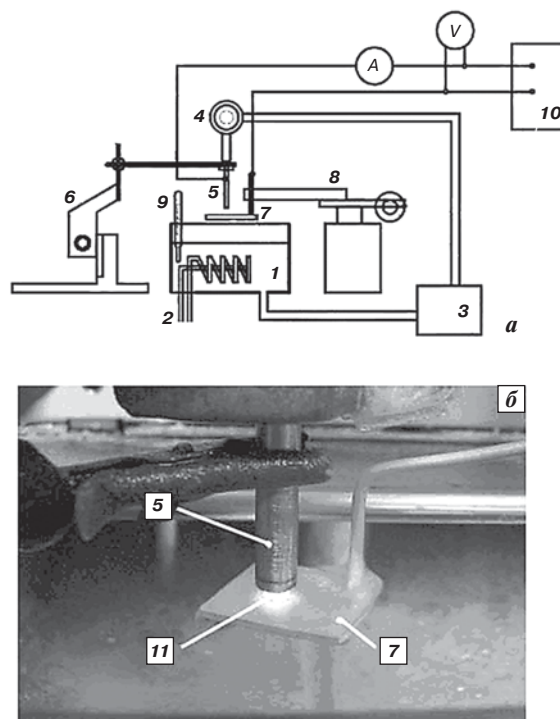


Рис. 1. Схема (а) и общий вид участка анод — катод (б) экспериментальной установки для нанесения локальных покрытий. Основные составляющие:

1 — ванна для сбора электролита; 2 — змеевик для охлаждения электролита в ванне; 3 — насос для прокачки электролита через катод-сопло; 4 — щелевой зажим, регулирующий скорость расхода электролита; 5 — катод-сопло; 6 — устройство для регулировки расстояния между электродами; 7 — плоский образец (анод); 8 — устройство для перемещения образца относительно катода; 9 — термометр; 10 — источник электрического тока; 11 — межэлектродная область (светится вследствие действия электрических искровых разрядов)

Для выполнения поставленных в работе задач была собрана лабораторная установка, позволяющая экспериментально исследовать процессы локального нанесения покрытий на поверхность алюминиевых образцов плазменно-электрохимическим методом (рис. 1). Раствор электролита с помощью насоса 3 прокачивали через щелевой регулятор скорости расхода раствора электролита 4 и полый катод 5. В качестве катода использовали полую трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 3 мм и внешним — 6 мм, по которой на поверхность образца подавали электролит. Под катодом горизонтально располагали плоский алюминиевый анод 7. Расстояние между анодом и катодом регулировали перемещением анода с точностью $\pm 0,5$ мм специально собранным устройством 6.

Толщину локальных покрытий определяли вихревым толщиномером ВТ-10НЦ как среднее из десяти измерений.

Результаты и их обсуждение

При определенных параметрах обработки на образце образуется достаточно четко очерченная область локального покрытия определенных толщины d и диаметра D (рис. 2, б–г).

На рис. 3 показано влияние расстояния между катодом и обрабатываемой поверхностью образца h на диаметр и толщину локально нанесенного покрытия при постоянном объеме расходуемого электролита в единицу времени V и постоянном времени обработки t .

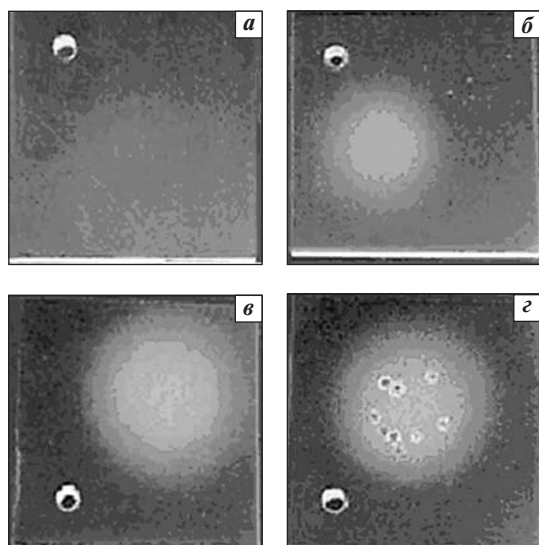


Рис. 2. Влияние напряжения между электродами на геометрию локального покрытия:
а — доискровая область, $U = 270$ В; б — область искрения, $U = 320$ В; в — микродуговая область, $U = 360$ В; г — область мощных дуговых разрядов, $U = 380$ В.

Условия эксперимента: расстояние между электродами $h = 1$ мм, время процесса $t = 3$ мин, скорость расхода электролита через катод $V = 600$ мл/мин. Темное пятно на рисунке — образовавшееся покрытие

Как видно на рис. 3, а, с ростом расстояния от 1 до 5 мм диаметр пятна покрытия уменьшается примерно от размеров внешнего диаметра катода (6 мм) до диаметра его внутренней полости (3 мм). Отметим, что при расстоянии между анодом и катодом менее 1 мм в условиях эксперимента невозможно выйти на стабильную ПЭО-обработку вследствие возникновения устойчивого дугового пробоя между катодом и анодом. При этом наблюдается вибрация образца, нарушение устойчивости системы. Последнее обстоятельство, возможно, связано с электрокавитационными явлениями.

При расстоянии 1 мм свечение на образце интенсивное, искровые и дуговые разряды первоначально сконцентрированы на поверхности анода, на площади образца, примерно равной диаметру внутренней части катода. С течением времени искрение распространяется за внешний диаметр катода. С ростом расстояния от 1 до 5 мм, т. е. при увеличении высоты столба электролита, интенсивность свечения (энергия) разрядов в данный момент процесса уменьшается, по-видимому, за счет специфики потоков электролита на поверхности анода (рис. 4).

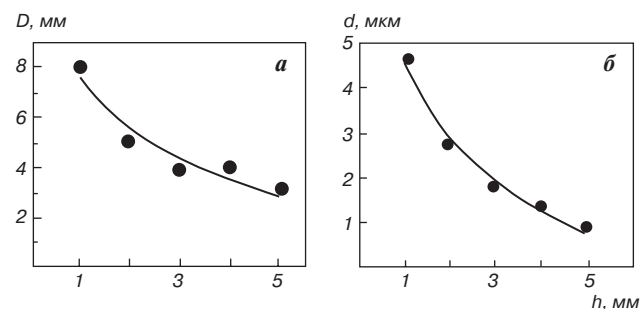


Рис. 3. Влияние расстояния между электродами h на диаметр D (а) и толщину d (б) покрытий. Условия эксперимента: время обработки $t = 3$ мин, разность потенциалов, поданная на электроды, $U = 320$ В, скорость расхода электролита через сопло $V = 600$ мл/мин

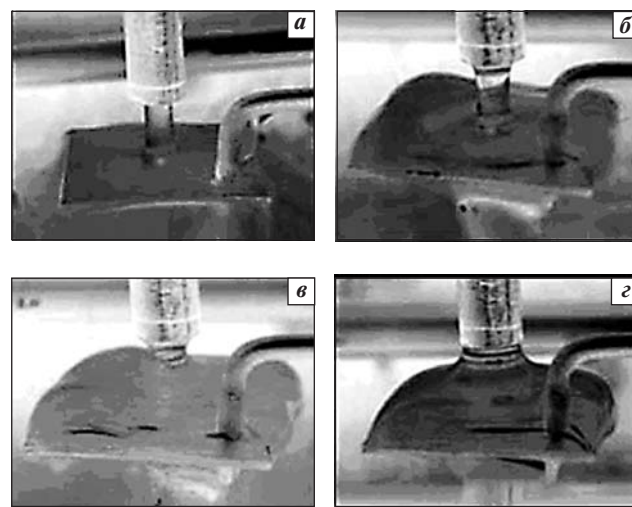


Рис. 4. Влияние скорости расхода электролита V (мл/мин) через цилиндрическое сопло на форму растекания электролита в межэлектродном пространстве ($h = 5$ мм):
а — >600 ; б — 400; в — 300; г — 200

Влияние разности потенциалов между электродами на диаметр и толщину покрытия исследовали при межэлектродных расстояниях $h = 1$ мм и $h = 5$ мм. Данные приведены на рис. 2 и 5. В случае межэлектродного расстояния $h = 1$ мм (рис. 2 и 5) наблюдается следующая смена стадий. До напряжения 320 В искрение на образце не наблюдается. При этом образуется покрытие толщиной ~ 1 мкм по всей поверхности образца (рис. 2, а и 5, б, область I). Искровые разряды (область II) наблюдаются, начиная с напряжения ~ 320 В, при этом на образце образуется хорошо выраженное пятно локального ПЭО-покрытия (рис. 2, б), а на зависимостях диаметра пятна от напряжения наблюдается перегиб кривой, (рис. 5, а). Процесс со стадии без искрового анодирования (I) переходит в стадию ПЭО-обработки (II). Дальнейшее повышение напряжения переводит ПЭО-процесс в стадию микродуговых разрядов (рис. 2, в), а затем приводит к развитию мощных малоподвижных дуговых разрядов, нарушающих целостность покрытия. В условиях эксперимента разрушенные малоподвижными дугами участки покрытия выглядят как каверны (раковины) (рис. 2, г). При ПЭО (область II) толщина локального покрытия при длительности обработки 3 мин с ростом напряжения увеличивается по экспоненциальному закону, возрастающая примерно с 1 до 25 мкм (рис. 5, б).

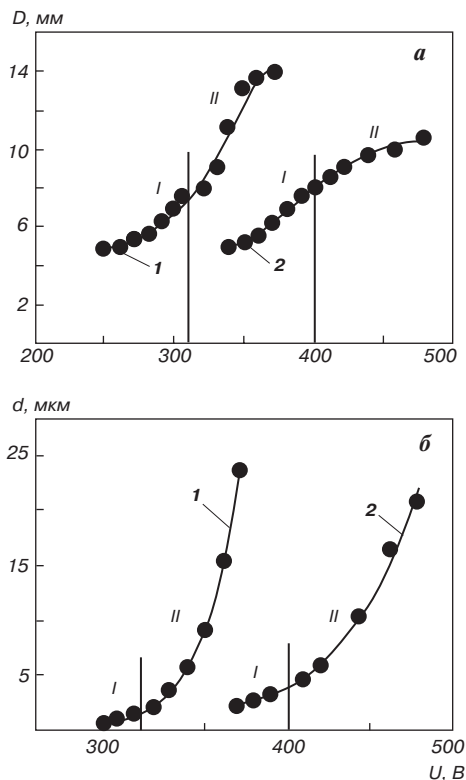


Рис. 5. Влияние напряжения U на электродах на диаметр пятна D (а) и толщину d (б) локального покрытия при расстоянии между электродами $h = 1$ мм (1) и $h = 5$ мм (2): I — доискровая область; II — область ПЭО процессов. Условия эксперимента: $t = 3$ мин и $V = 600$ мл/мин

Аналогичные закономерности наблюдаются и при межэлектродном расстоянии $h = 5$ мм (рис. 5, а, б). Единственное отличие — в напряжениях при переходе из стадии в стадию. Например, при $h = 1$ мм переход из доискровой стадии в стадию искрения ~ 320 В, тогда как при $h = 5$ мм это напряжение составляет ~ 400 В. Данный факт, вероятно, связан, как уже отмечалось выше, с особенностями потоков электролита по поверхности анода (рис. 4).

Таким образом, при постоянном межэлектродном расстоянии в зависимости от напряжения на электродах в потенциостатических условиях могут быть реализованы различные стадии. При напряжениях меньше напряжения искрения тонкое анодное покрытие образуется на всей поверхности образца. Образование локальных ПЭО-покрытий хорошо выражено при выполнении процесса обработки в искровом и микродуговом режимах. Переход в дуговой режим приводит к нарушению целостности локального покрытия (рис. 2, г). В области ПЭО с ростом напряжения толщина покрытия увеличивается.

На рис. 6 показано влияние времени обработки на изменение диаметра пятна и толщины покрытия. Как видно на рисунке, в первые моменты процесса площадь локальной обработки соответствует внутреннему диаметру трубки (катода). С течением времени обработки диаметр площади, занимаемой искро-

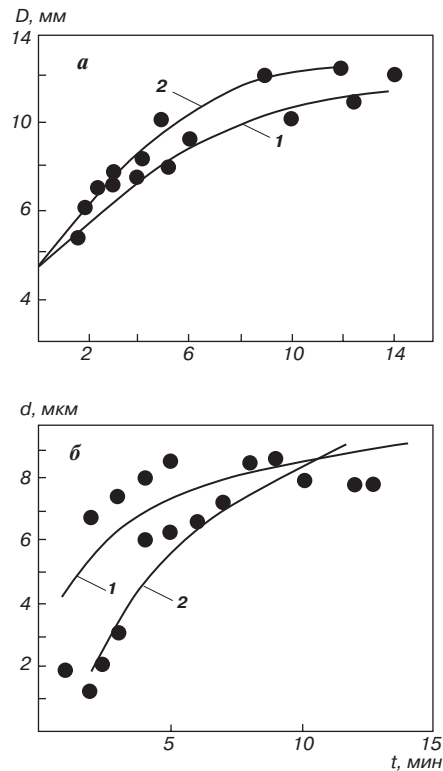


Рис. 6. Влияние времени обработки t на диаметр D (а) и толщину d (б) локального покрытия: 1 — $h = 1$ мм; 2 — $h = 5$ мм. Условия эксперимента: $V = 600$ мл/мин, $U = 380$ В

выми разрядами, постепенно увеличивается. При этом цвет искрения изменяется от голубого до оранжевого, что связано с возрастанием мощности электрических разрядов.

При длительной обработке (≥ 10 мин) разряды распространяются на всю площадь образца. Покрытие формируется не локально, а по всей площади образца. При малом времени обработки (1 мин при $h = 1$ мм и ~ 2 мин при $h = 5$ мм), локальное покрытие имеет форму катода. С увеличением времени обработки возрастают толщина и диаметр пятна локального покрытия (рис. 6). С течением времени электрическое сопротивление как локального участка покрытия (пятна), так и покрытия, формируемого на остальной площади анода, возрастает, что приводит к уменьшению влияния на процесс специфики потоков электролита по поверхности анода. Так, достижение толщины ~ 5 мкм при $h = 1$ мм происходит за время $\sim 1,5$ мин, а при $h = 5$ мм выход на такую толщину занимает до 5 мин (рис. 6, б). При длительности обработки 10 мин толщина покрытий в обоих случаях одинакова, влияние расстояния между катодом и анодом нивелируется.

Важным параметром, влияющим на формирование локального покрытия, является скорость расхода электролита. В условиях эксперимента при малых скоростях прокачки электролита в межэлектродном пространстве электролит принимает форму капли, растекаясь на всей площади (20×20 мм²) (рис. 4, г). Соответственно, искрение, как и образование покрытия, происходит на всей поверхности обрабатываемого образца. При скорости расхода электролита более 400 мл/мин, когда возникает столб электролита, наблюдается преимущественно образование локального покрытия в виде круга, примерно соответствующего диаметру катода 3–6 мм (рис. 4, а). Отметим, что в пересчете на единицу площади (электролит поступает из сопла диаметром 3 мм) скорость расхода электролита соответствует расходу электролита ~ 6 л/(мин·см²).

Увеличение скорости расхода электролита до максимально возможной в эксперименте (~ 1800 мл/мин) при постоянных значениях h , t и U практически не сказывается ни на диаметре локально образованного

пятна покрытия, ни на его толщине. Разброс данных по толщине находится в пределах точности измерения прибора.

Выводы

1. Получены экспериментальные данные о влиянии расстояния между катодом-соплом и обрабатываемой поверхностью h , скорости расхода электролита V , поданного на электроды напряжения U на размеры обработанного локального участка поверхности, толщину формируемого ПЭО-покрытия.

2. Установлено, что ПЭО-покрытие может быть нанесено на локальный участок плоской поверхности в условиях свободно падающего через цилиндрический катод-сопло электролита, когда электролит между катодом и анодом имеет форму внутренней полости катода-сопла, а расстояние между электродами больше 1 мм. При этом расход электролита должен быть не менее 6 л/(мин·см²).

3. В случае используемого электролита и потенциостатического режима формирования для получения пятна ПЭО-покрытия, имеющего форму катода-сопла, время обработки не должно превышать пороговых значений, зависящих от расстояния между электродами. В условиях эксперимента при расстоянии 1 мм оно составляет ~ 1 мин, при расстоянии 5 мм — ~ 2 мин.

4. При неподвижном катоде-сопле увеличение длительности обработки до 10 мин приводит к росту площади, занимаемой покрытием, и росту толщины покрытия непосредственно под катодом-соплом.

5. Полученные данные могут быть взяты за основу при разработке способов нанесения ПЭО-покрытий на нужные локальные участки поверхности металлических изделий.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0265-2014-001, а также в рамках творческого содружества между кафедрой «Материаловедение и технологии материалов» Инженерной школы ДВФУ и Институтом химии ДВО РАН по проекту TEMPUS-MMATENG, предусматривающим выполнение магистерских диссертаций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Vladimirov B. V., Krit B. L., Lyudin V. B., Morozova N. V., Rossiiskaya A. D., Suminov I. V., Epel'feld A. V. Microarc Discharge Oxidizing of Magnesium Alloys: A Review // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2014. Vol. 50, No. 3. P. 195–232.
2. Wang X., Wu X., Wang R., Qiu Z. Effect of Na_3AlF_6 on the structure and mechanical properties of plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 Al alloy // International Journal of Electrochemical Science. 2013. Vol. 8, No. 4. P. 4986–4995.
3. Rudnev V. S., Adigamova M. V., Lukiyanichuk I. V., Tkachenko I. A., Morozova V. P. Structure and magnetic characteristics of iron-modified titania layers on titanium // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 618. P. 623–628.
4. Diamanti M. V., Ormellese M., Pedferri M. P. Application-wise nanostructuring of anodic films on titanium: a review // Journal of Experimental Nanoscience. 2015. Vol. 10, No. 17. P. 1285–1308.
5. Dehnavi V., Luan B. L., Shoesmith D. W., Liu X. Y., Rohani S. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 226. P. 100–107.
6. Korkmaz K. The effect of Micro-arc Oxidation treatment on the microstructure and properties of open cell $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$

- alloy foams // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 272. P. 72–78.
7. **Суминов И. В., Белкин П. Н., Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Крит Б. Л., Борисов А. М.** Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / под общ. ред. И. В. Суминова. В 2 томах. Т. II. — М.: Техносфера, 2011. — 512 с.
 8. **Руднев В. С.** Многофазные анодные слои и перспективы их применения // *Защита металлов*. 2008. Т. 44, № 3. С. 283–292.
 9. **Снежко Л. А., Руднев В. С.** Анодно-искровое оксидирование магния. — М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2014. — 160 с.
 10. **Белеванцев В. И., Терлеева О. П., Марков Г. А., Шулепко Е. К., Слонова А. И., Уткин В. В.** Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор // *Защита металлов*. 1998. Т. 34, № 5. С. 469–484.
 11. **Parfenov E. V., Yerokhin A., Nevyantseva R. R., Gorbakov M. V., Liang C. J., Matthews A.** Towards smart electrolytic plasma technologies: an overview of methodological approaches to process modelling // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. P. 2–22.
 12. **Malyshev V. N., Zorin K. M.** Features of microarc oxidation coatings formation technology in slurry electrolytes // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 254, No 5. P. 1511–1516.
 13. **Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. J.** Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122. P. 73–93.
 14. **Баконец В. В., Поляков О. В., Долговесова И. П.** Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. — Новосибирск: Наука, 1991. — 168 с.
 15. **Gerasimova A. A., Radyuk A. G.** The improvement of the surface quality of workpieces by coating // *CIS Iron and Steel Review*. 2014. No. 1. P. 33–36.
 16. **Новиков А. Н., Батишев А. Н., Кузнецов Ю. А., Коломейченко А. В.** Восстановление и упрочнение деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием. — Орел: Орловский гос. аграрный ун-т, 2001. — 99 с.
 17. **Погребняк А. Д., Тюрин Ю. Н.** Структура и свойства покрытия из Al_2O_3 и Al, осажденных микродуговым оксидированием на подложку из графита // *Журнал технической физики*. 2004. Т. 74, вып. 8. С. 109–112.
 18. **Шаталов В. К., Штокал А. О., Блатов А. А.** Микродуговое оксидирование поверхностей изделий вне ванны // *Наука и образование. МГТУ им. Н. Э. Баумана*. 2015. № 3. С. 1–14. DOI: 10.7463/0315.0760651
 19. **Пат. 1783004 РФ.** Способ микродугового оксидирования вентилярных металлов и их сплавов / Руднев В. С., Гордиенко П. С., Курносова А. Г., Орлова Т. И.; опубл. 23.12.1992, Бюл. № 47. 

Tsvetnye Metally. 2017. No. 1. pp. 59–64
DOI: 10.17580/tsm.2017.01.10

LOCAL PLASMA AND ELECTROCHEMICAL OXYGENATING ON THE EXAMPLE OF AMg5 (AMr5) ALLOY

Information about authors

V. S. Rudnev, Head of Laboratory of Plasma-Electrolytic Processes¹, e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru
P. M. Nedozorov, Researcher of Laboratory of Plasma-Electrolytic Processes¹
T. P. Yarovaia, Researcher of Laboratory of Plasma-Electrolytic Processes¹
Yu. N. Mansurov, Head of a Chair “Materials Science and Material Technologies”²

¹ Institute of Chemistry (Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences), Vladivostok, Russia.

² Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia.

Abstract

In certain cases there is a need in local application of oxide coatings by plasma-electrolytic oxidation (PEO) on separate sites of surface without immersion of all product in bathtub with electrolyte. However regularities of such processes are not comprehensively studied. This paper shows the information on local application of coatings in the system “flat aluminum anode — sleeve cathode” from stainless steel. The data are obtained showing the influence of electrolyte consumption velocity via hollow cathode, interelectrode distance and time of processing for local coating spot diameter and thickness. Effect of local processing may be reached at certain velocities of electrolyte pumping and distance between electrodes. PEO-coating in the conditions of the electrolyte (freely falling via the cylindrical cathode nozzle) can be applied on a local site of a flat surface when the distance between electrodes is more than 1 mm, and electrolyte consumption velocity not less than 6 l/(min·cm²). These and other data may be taken as a basis when developing ways of drawing PEO-coatings on the necessary local sites of a surface of metal products. The laboratory installation was manted allowing to investigate the experimentally processes of local drawing coatings on a surface of samples from aluminum-magnesium alloys by PEO.

Key words: plasma-electrolytic oxydation, aluminum, drawing coatings, hollow cathode, electrolyte pumping.

References

1. Vladimirov B. V., Krit B. L., Lyudin V. B., Morozova N. V., Rossiiskaya A. D., Suminov I. V., Epel'feld A. V. Microarc Discharge Oxidizing of Magnesium Alloys: A Review. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014. Vol. 50, No. 3. pp. 195–232.
2. Wang X., Wu X., Wang R., Qiu Z. Effect of Na_2AlF_6 on the structure and mechanical properties of plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 Al alloy. *International Journal of Electrochemical Science*. 2013. Vol. 8, No. 4. pp. 4986–4995.
3. Rudnev V. S., Adigamova M. V., Lukiyanchuk I. V., Tkachenko I. A., Morozova V. P. Structure and magnetic characteristics of iron-modified titania

layers on titanium. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 618. pp. 623–628.

4. Diamanti M. V., Ormellese M., Pedferri M. P. Application-wise nano-structuring of anodic films on titanium: a review. *Journal of Experimental Nanoscience*. 2015. Vol. 10, No. 17. pp. 1285–1308.
5. Dehnavi V., Luan B. L., Shoesmith D. W., Liu X. Y., Rohani S. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 226. pp. 100–107.
6. Korkmaz K. The effect of Micro-arc Oxidation treatment on the micro-structure and properties of open cell Ti_6Al_4V alloy foams. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 272. pp. 72–78.
7. Suminov I. V., Belkin P. N., Epelfeld A. V., Lyudin V. B., Krit B. L., Borisov A. M. Plasma-electrolytic modification of metal and alloy surface. Under the general editorship of I. V. Suminov. In 2 volumes. Vol. II. Moscow: Tekhnosfera, 2011. 512 p.
8. Rudnev V. S. Multi-phase anode alloys and prospects of their application. *Zashchita metall*. 2008. Vol. 44, No. 3. pp. 283–292.
9. Snezhko L. A., Rudnev V. S. Anodic spar oxidation of magnesium. Moscow: Publishing House “Tekhnika”, TUMA GROUP, 2014. 160 p.
10. Belevantsev V. I., Terleeva O. P., Markov G. A., Shulepko E. K., Slonova A. I., Utkin V. V. Micro-plasma electrochemical processes. Review. *Protection of metals*. 1998. Vol. 34, No. 5. pp. 469–484.
11. Parfenov E. V., Yerokhin A., Nevyantseva R. R., Gorbakov M. V., Liang C. J., Matthews A. Towards smart electrolytic plasma technologies: an overview of methodological approaches to process modelling. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. pp. 2–22.
12. Malyshev V. N., Zorin K. M. Features of microarc oxidation coatings formation technology in slurry electrolytes. *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 254, No. 5. pp. 1511–1516.
13. Yerokhin A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S. J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122. pp. 73–93.
14. Bakovets V. V., Polyakov O. V., Dolgovesova I. P. Plasma-electrolytic anode treatment of metals. Novosibirsk: Nauka, 1991. 168 p.
15. Gerasimova A. A., Radyuk A. G. The improvement of the surface quality of workpieces by coating. *CIS Iron and Steel Review*. 2014. No. 1. pp. 33–36.
16. Novikov A. N., Batishev A. N., Kuznetsov Yu. A., Kolomeychenko A. V. Reconstruction and reinforcement of aluminium alloy details by micro-arc oxidation. Orel: Orel State Agrarian University, 2001. 99 p.
17. Pogrebnyak A. D., Tyurin Yu. N. The structure and properties of Al_2O_3 and Al coatings deposited by microarc oxidation on graphite substrates. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2004. Vol. 74, No. 8. pp. 109–112.
18. Shatalov V. K., Shtokal A. O., Blatov A. A. Microarc Oxidation of Product Surfaces without Using a Bath. *Nauka i obrazovanie. MGTU imeni N. E. Bauman*. 2015. No. 3. pp. 1–14. DOI: 10.7463/0315.0760651
19. Rudnev V. S., Gordienko P. S., Kurnosova A. G., Orlova T. I. Method of micro-arc oxidation of valve metals and their alloys. Patent RF, No. 1783004. Published: 23.12.92. Bulletin No. 47.