

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

Монахова Евгения Петровна

ВЛИЯНИЕ СТАДИЙНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ПРИ ПЛАЗМЕННО –  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СПЛАВОВ МЛ5 И МА2 НА ИХ КОРРОЗИОННУЮ  
СТОЙКОСТЬ

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор А.Г. Ракоч

Москва 2020

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

Вследствие высокой пластичности, способности поглощать вибрационные колебания и энергию удара, возможность обработки резанием, а самое главное, большой удельной прочности и малой плотности, магниевые сплавы начинают широко применяться для изготовления конструкций и деталей в судостроении, машиностроении, авиа- и ракетостроении, а также при изготовлении товаров народного потребления, в частности, корпусов компьютеров и мобильных телефонов. Вместе с тем, вследствие недостаточной стойкости пассивной пленки, особенно в средах, содержащих хлор-ионы, высокой термодинамической активности, магниевые сплавы имеют низкую коррозионную стойкость в различных средах. В связи с этим, на их поверхности необходимо получать антикоррозионные покрытия.

Получаемые различными способами анодирования оксидные покрытия на магниевых сплавах являются высокопористыми. Их применяют только в качестве подслоя для финишных покрытий, в частности, лакокрасочных и эмалевых, следовательно процессы анодирования стоит отнести к промежуточным, так как они не обеспечивают достаточной защиты от коррозии как литейных, так и деформируемых магниевых сплавов.

Плазменно-электролитическая обработка (ПЭО) магниевых сплавов является наиболее разрабатываемым методом их защиты от коррозии. Значительно более 3000 °С составляет температура в ядре плазменных анодных микрозарядов при ПЭО легких конструкционных сплавов, находящихся в щелочных электролитах. Последнее обеспечивает существенные преимущества этого метода по сравнению с другими способами, предназначенными для модификации поверхности изделий из сплавов на основе алюминия, титана и магния.

К сожалению, до настоящего времени не были установлены технологические режимы получения покрытий с высокой антикоррозионной способностью способами ПЭО на магниевых сплавах, в том числе широко применяемых в промышленности сплавах МЛ5 и МА2. Создание таких технологических режимов, несомненно, является актуальной задачей.

### **Степень разработанности вопроса**

Установлено, что ПЭО магниевых сплавов, в том числе МА2 и МЛ5, протекает стадийно. Первоначально протекает процесс анодирования и электролиз без образования плазменных микрозарядов, а затем реализуется процесс ПЭО, при протекании которого функционируют плазменные анодные микрозаряды на поверхности образцов, погруженных в электролит. В начале проведения процессов ПЭО происходит образование только внешнего пористого слоя, а с увеличением длительности их протекания образуются двух- или трехслойные покрытия. Внутренние и внешние слои покрытий формируются по различным механизмам. Однако полученные покрытия способами ПЭО как на литейных, так

и деформируемых магниевых сплавах имеют низкую антикоррозионную способность. Предпринятые многочисленные попытки повысить их антикоррозионные свойства, используя различные электролиты, изменяя электрические режимы, вводя в щелочные водные растворы различные нано- и микрочастицы, не имели существенного успеха.

К сожалению, разрабатываемые модельные представления о протекании процессов ПЭО магниевых сплавов не были направлены на то, чтобы стать «инструментом» для создания технологических режимов получения покрытий с высокой антикоррозионной способностью на их поверхности.

**Цель работы** заключалась в установлении механизмов роста покрытий при различных длительностях протекания процессов ПЭО магниевых сплавов МЛ5 и МА2 в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите, которые будут являться «инструментом» для создания технологических режимов получения покрытий с высокой антикоррозионной способностью на поверхности этих сплавов.

Достижение поставленной цели было достигнуто после решения следующих **задач**:

1) установление механизмов формирования покрытий на литейном и деформируемом магниевых сплавах МЛ5, МА2, в разных временных интервалах проведения их плазменно-электролитической обработки в щелочном водном растворе с добавлением гексаметафосфата и алюмината натрия;

2) выявление различий в строении, антикоррозионной способности покрытий, полученных на сплавах МА2 и МЛ5;

3) определение возможности получения более плотных внутренних слоев покрытий и, как следствие, увеличение их антикоррозионной способности за счет перехода от протекания процессов с горением крупных интенсивных микрозарядов на рабочих электродах к их протеканию с мелкими микрозарядами, которые функционируют под внешними слоями покрытий;

4) установление возможности интенсификации электролиза полианионов типа  $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$ , приводящей к значительному закрытию пор диоксидом кремния, и, как следствие, возрастанию антикоррозионных свойств покрытий;

5) оценка степени увеличения антикоррозионной способности ПЭО покрытий за счет нанесения на них акрилового полимера.

### **Научная новизна работы**

1. Установлено, что при ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в щелочном водном растворе, содержащем гексаметафосфат и алюминат натрия, механизм роста как внешних, так и внутренних слоев покрытий протекает в основном вследствие окисления металлической основы. Однако при их образовании на сплавах МЛ5 и МА2 реализуются микрозаряды со

значительно отличающейся энергией, что приводит к различному строению покрытий на этих сплавах и их антикоррозионной способности.

2. Доказано, что после реализации анодных плазменных микрозарядов в образующихся практически сферических пустотах и в поперечных порах покрытий при ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в щелочном водном растворе, содержащем гексаметафосфат и алюминат натрия, происходит образование внешних пористых слоев. Поэтапно формируется внутренний слой покрытия: а) образование пористой анодной пленки на магниевых сплавах; б) первоначальное образование парогазовой фазы в анодной пленке с последующими ее микро- и нанопробоями, что является основной причиной образования в покрытии внутреннего слоя; в) образование оксида магния и алюмината магния в продольных порах, располагающихся между внешним и внутренним слоями вследствие реализации микропробоев в этих порах. Образующиеся оксиды увеличивают толщины внутренних слоев. При этом в меньшей степени закрываются сквозные поры в покрытиях, сформированных на сплаве МА2, чем на сплаве МЛ5.

3. Установлено, что образование на магниевых сплавах покрытий в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите при их ПЭО протекает вследствие реализации трех видов микрозарядов, функционирующих в поперечных сквозных порах покрытий, сферических пустотах и в поперечных порах их внутренних слоев. Однако при ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в каждом виде микрозарядов выделяется различная энергия. При ПЭО сплава МА2 большая энергия выделяется в узких или в местах перегиба извилистых поперечных пор, впоследствии в сферических пустотах. По этой причине на сплаве МА2 формируются более пористые покрытия, чем на сплаве МЛ5.

4. Показано, что увеличивающаяся доля роста толщины покрытий вследствие интенсификации процесса электролиза полианионов типа  $n[\text{SixOy}]m^-$  за счет увеличения их концентрации практически полностью исключает образование крупных пор, разделяющих внешние и внутренние их слои. Следствием этого является отсутствие мощных микрозарядов, приводящих к существенному снижению сплошности покрытий.

5. Выявлено, что по виду внешней поверхности ряда покрытий согласно ГОСТ 9.913-90 они обладают высокой антикоррозионной способностью. Однако локальная коррозия сплавов под покрытием протекает. Последнее подтвердило образование видимых питтингов на поверхности покрытий после длительных (более 24 ч.) выдержек сплавов с покрытиями в 3% растворе NaCl и исследования их электрохимического поведения в этом водном растворе.

### **Практическая значимость работы**

Установлены эффективные технологические режимы ПЭО получения покрытий на сплавах МЛ5, МА2, обладающие повышенной (I) и высокой (II) антикоррозионной

способностями. Технологический режим I: электролит – водный раствор, содержащий  $150 \text{ г/л Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{ SiO}_2 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $1 \text{ г/л NH}_4\text{F}$ ; заданная плотность переменного тока  $4 \text{ А/дм}^2$ ; продолжительность процессов 11 – 12; 25 – 26 мин. при ПЭО МЛ5 и МА2 соответственно. Данный технологический режим рационально использовать для защиты от коррозии конструкций и изделий из магниевых сплавов, находящихся в водных средах, практически не содержащих хлоридов. В частности, были получены покрытия по этому режиму на крупногабаритных ( $250 \times 420 \times 3 \text{ мм}$ ) крышках из магниевого сплава МА14, которые показали высокую антикоррозионную способность при условиях испытания на предприятии АО НПП «Радар ммс» (г. Санкт - Петербург): температура  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ; влажность 98 %, дистиллированная вода, длительность выдержки при этих условиях 240 ч. Технологический режим II: проведение ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 по I режиму с последующим нанесением на покрытия акрилового полимера. Такие покрытия имеют высокую антикоррозионную способность в водных средах, содержащих хлориды. Результаты данной работы используются при выполнении гранта РФФИ (проект № 18-53-76008) в рамках проекта АСТICOAT (Era.Net RUS Plus Call 2017, проект 477). Кроме того, результаты данной работы будут востребованы в учебном процессе при чтении лекций, в частности, в курсе «Создание материалов нового поколения вследствие модификации поверхности легких конструкционных сплавов» для магистрантов.

### **Методология и методы исследования**

Только при глубоком понимании механизмов и кинетических особенностей формирования покрытий на литейном и деформируемом магниевых сплавах можно разработать способы плазменно-электролитической обработки, в значительной степени увеличивающих их коррозионную стойкость. В связи с этим были исследованы процессы ПЭО литейного сплава МЛ5 и деформируемого сплава МА2. Полученные ПЭО покрытия на сплавах МЛ5 и МА2 в значительной степени отличаются по составу, структуре и антикоррозионной способности в водных растворах, содержащих хлор-ионы. Первоначально процессы ПЭО проводили, когда рост толщины покрытий происходил в основном по механизму окисления этих сплавов. Эти механизмы были выявлены при проведении ПЭО в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите литейного и деформируемого магниевых сплавов. Однако покрытия, получаемые на магниевых сплавах по механизму окисления, имели высокую пористость и, как следствие, не высокую антикоррозионную способность. Проведенные эксперименты указали на необходимость получения покрытий с высокой долей их роста по механизму электролиза. С этой целью процессы ПЭО стали проводить при высокой концентрации технического жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{ SiO}_2 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ ). При этом образующийся диоксид кремния закрывал сквозные поры. Для выполнения работы

исследовали кинетику роста толщин покрытий и амплитудные анодные напряжения, морфологию поперечных шлифов покрытий после различных стадий проведения процессов ПЭО, фазовые и элементные составы, используя рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы соответственно, антикоррозионные способности покрытий, которые подтверждали исследованиями электрохимических характеристик систем «сплав – покрытия - электролит».

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. При ПЭО магниевых сплавов МЛ5 и МА2 формирование трехслойных покрытий протекает стадийно с первоначальным образованием на их поверхности пористых анодных слоев, а затем внешних и внутренних слоев покрытий соответственно.
2. Образование внутренних и внешних слоев покрытий при ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите протекает по различным механизмам.
3. Основными причинами образования значительно более плотных покрытий и, как следствие, более высокой их антикоррозионной способности, получаемых способами ПЭО на сплаве МЛ5, чем на сплаве МА2, является большое содержание крупных интерметаллидов в литейном сплаве.
4. Для уменьшения пористости, а следовательно увеличения антикоррозионной способности покрытий, получаемых на сплавах МА2 и МЛ5 методом ПЭО, и уменьшения энергозатрат необходимо, чтобы доля их роста по механизму электролиза была больше доли их роста по механизму окисления магниевых сплавов.
5. Акриловый полимер, нанесенный на поверхность ПЭО покрытий на магниевых сплавах МЛ5 и МА2, полученных в оптимальном по составу электролите, значительно увеличивает их антикоррозионную способность.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Высокая степень достоверности результатов данной работы обусловлена использованием комплекса методов исследования и современного аналитического оборудования, многократной воспроизводимостью экспериментальных данных и сопоставимостью с данными ряда других опубликованных научных работ по механизму плазменно-электролитической обработки магниевых сплавов, например, стадийностью роста покрытий, когда процесс ПЭО в основном протекает вследствие окисления металлической основы, что приводит к образованию в них крупных пор на границе внешнего и внутреннего слоев.

Материалы диссертации были изложены на III Международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» Москва, 18-20 апреля 2016 г.; 5th International Conference on Electrochemical and

Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces. Kostroma, Russia, May 16–20, 2016; XXI Международной научно-практической конференции EUROPEAN RESEARCH, Пенза, 7 июня 2019 г.

**Публикации.** По результатам диссертации: 1 статья опубликована в журнале из перечня ВАК; 2 статьи - в журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science; 4 тезиса докладов опубликованы после выступления на международных конференциях; получен патент.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация включает в себя введение, 3 части, 9 глав, выводы, список использованных источников из 128 наименований. Диссертация изложена на 117 страницах, содержит 14 таблиц и 48 рисунков.

**Личный вклад автора.** Провел основную часть экспериментов после критического анализа опубликованных данных по кинетике и механизму плазменно-электролитической обработки магниевых сплавов, разработал модельные представления о росте толщины покрытий при плазменно-электролитической обработке сплавов Д16, МЛ5 и МА2, также создал технологический режим, позволяющий на порядки увеличить коррозионную стойкость магниевых сплавов МЛ5 и МА2, принимал активное участие в написании статей, тезисов и патента.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования.

**Первая и вторая главы** содержат краткий обзор литературных данных. В нем приведены модельные представления различных авторов о протекании процессов ПЭО магниевых сплавов. При этом большое внимание уделено причинам образования пор в покрытиях и их не высокой антикоррозионной способности.

В **третьей и четвертой главах** описана методика исследований. Процессы ПЭО на образцах из промышленных магниевых сплавов МЛ5 и МА2 проводили, используя лабораторную емкостную установку (номинальная мощность 1 кВт), а на изделии из сплава МА14 полупромышленную емкостную установку (номинальная мощность 36 кВт). Для выявления механизмов роста покрытий, когда в основном образуются оксид магния и алюминат магния, использовали водный раствор (г/л): а) 2 NaOH, 3 Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 5 NaAlO<sub>2</sub>. При проведении процессов ПЭО в данном электролите пропускали между электродами переменный ток с заданной плотностью 10 А/дм<sup>2</sup>, которая является одной из наиболее используемых плотностей тока при получении покрытий способами ПЭО на магниевых сплавах. Вместе с тем при получении покрытий с более высокой антикоррозионной способностью были использованы и следующие технологические режимы проведения ПЭО

сплавов МЛ5 и МА2: 1) поэтапная обработка – на первом этапе плазменно-электролитическую обработку магниевых сплавов МА2 и МЛ5 осуществляли в электролите, содержащем (г/л): 2 NaOH, 3 Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 5 NaAlO<sub>2</sub>, при заданной плотности переменного тока 10 А/дм<sup>2</sup>. После получения средней толщины покрытия приблизительно 20 мкм переносили образцы в другую ванну, содержащую водный раствор с 180 г/л ТЖС. Затем проводили второй этап ПЭО при заданной плотности переменного тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Данный режим – попытка закрыть поры в покрытии, предварительно полученном в первом электролите; 2) в щелочных водных растворах, содержащих 100; 150; 200 г/л ТЖС и различные концентрации фторида аммония (NH<sub>4</sub>F). Содержание NH<sub>4</sub>F в этих растворах изменяли от 0 до 2 г/л. Заданная плотность переменного тока – 4 А/дм<sup>2</sup>. Последние режимы – попытка выявления оптимального состава электролита для получения покрытия с высокой производительностью процессов ПЭО, низкой шероховатостью, пористостью и повышенной антикоррозионной способностью. Все компоненты, использованные в данной работе, были марки ХЧ, кроме технического жидкого стекла, состав которого соответствовал ГОСТ 13078-81. Для приготовления электролитов была использована дистиллированная вода. Процессы ПЭО проводили в гальваностатических режимах. Задаваемый ток был стабилизирован по его средневыпрямленному значению. Значения pH, измеренные прибором «pH 211» (HANNA Instruments), состав электролита (г/л): 2 NaOH, 3 Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 5 NaAlO<sub>2</sub>, – 11,7; электролитов, содержащих от 100 до 200 г/л ТЖС – от 11,4 до 12,1, а при добавлении фторида аммония в щелочно – силикатные электролиты pH изменялся незначительно – максимальное уменьшение при добавлении 2 г/л фторида аммония в водный раствор, содержащий 100 г/л ТЖС на 0,3 (pH приблизительно 11,1). Объем электролита поддерживали постоянным – 2,5 л. Шероховатость (Ra) покрытий оценивали при помощи контактного профилометра SJ-402. Для определения толщины покрытий, полученных методом ПЭО на сплавах МЛ5 и МА2, использовали толщиномер ISOSCOPE® FMP10 (HELMUT FISHER), работающий по методу вихревых токов. Сканирующий электронный микроскоп модели Tescan VEGA3 SB с энергодисперсионным спектрометром Inca X-Act, Oxford Instruments был использован для исследования распределения различных элементов по толщине покрытий. Фазовый состав исследовали с помощью рентгеновского дифрактомера Bruker D8 Advance (Карлсруэ, Германия). Измерения проводились с использованием излучения Cu K $\alpha$  в диапазоне 2 тета от 20 до 80 ° (время экспозиции 1 с, шаг 0,02 °). Напряжение пробоя воздуха в порах покрытий измеряли при помощи универсальной пробойной установки (УПУ – 6), используя выпрямленное напряжение, соблюдая требования, прописанные в ГОСТ 6433.3-71. Коррозионные испытания проводили, не нарушая, а превышая требования ГОСТ 9.913-90. Оценивали не только время до появления первых питтингов на поверхности покрытий, но и



время до выделения первых пузырьков водорода. Также проводили испытания с переменным погружением образцов с покрытиями в 3% раствор хлорида натрия на 10 мин с последующей их выдержкой на воздухе в течение 50 мин в течение 24 ч. Последние условия в значительно большей степени соответствовали морской атмосфере, чем коррозионные испытания при постоянно погруженных образцах в этот электролит. Для подтверждения антикоррозионной способности покрытий проводили и электрохимические испытания. Снимали поляризационные кривые при нахождении магниевых сплавов как без, так и с покрытиями в 3% водном растворе хлорида натрия. Данные электрохимических испытаний были получены при помощи цифрового потенциостата IPC-Pro 3A, подключенного к персональному компьютеру. Пакет программ IPC-2000 позволял управлять потенциостатом. Использовали трехэлектродную стандартную электрохимическую ячейку с вспомогательным платиновым электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Скорость развертки была низкой – 0,3 мВ/с при анодной поляризации. Анодную поляризацию осуществляли из катодной области, задавая первоначальный потенциал отрицательнее стационарных потенциалов электродов более, чем на 60 мВ. Оценку адгезии покрытий к металлической основе и внешних слоев к внутренним их слоям проводили, используя адгезиметр Elcometer 510 и клей марки ВК-27. Данный клей имеет прочность 24,1 МПа. В работе приведены средние значения полученных результатов, которые рассчитаны из совокупности экспериментальных данных после не менее, чем пяти воспроизведений каждого эксперимента.

В **пятой главе** приведен состав электролита для получения ПЭО покрытий на сплавах МЛ5 и МА2, позволивший установить механизм их роста с помощью исследования кинетики роста толщины, строения, состава покрытий и эволюции вида микроразрядов.

ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 проводили в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 3 г/л  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , 5 г/л  $\text{NaAlO}_2$ . Несмотря на идентичный вид формовочных кривых (рис. 1а) и относительно небольшое различие в кинетике роста толщин покрытий (рис. 1б), значительно отличается строение покрытий, полученных при относительно больших длительностях проведения ПЭО сплава МЛ5 и МА2 (рис. 2 б,в,д,е).

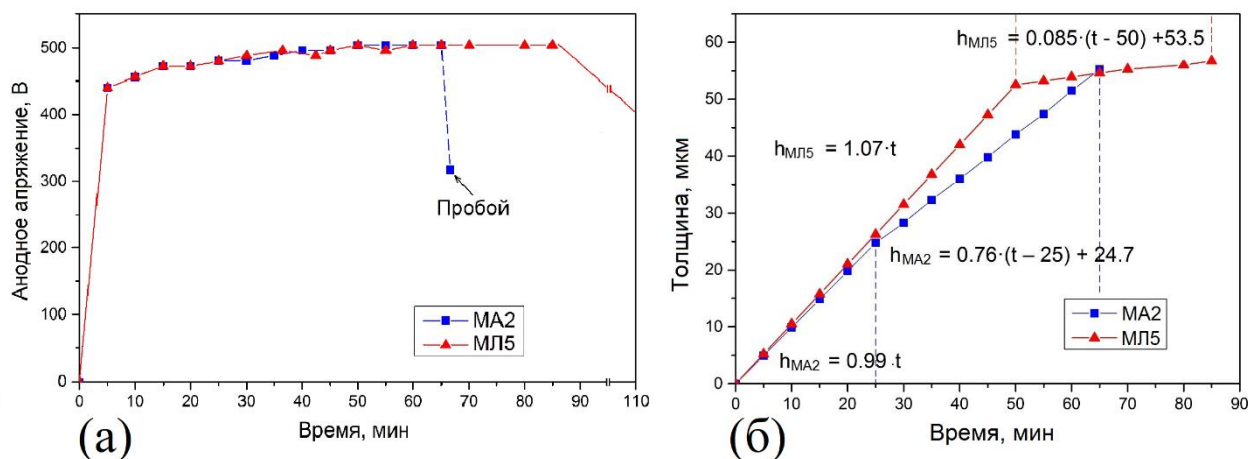


Рисунок 1 – Изменения амплитудных анодных напряжений (а) и зависимость роста средних толщин (б) покрытий при ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите

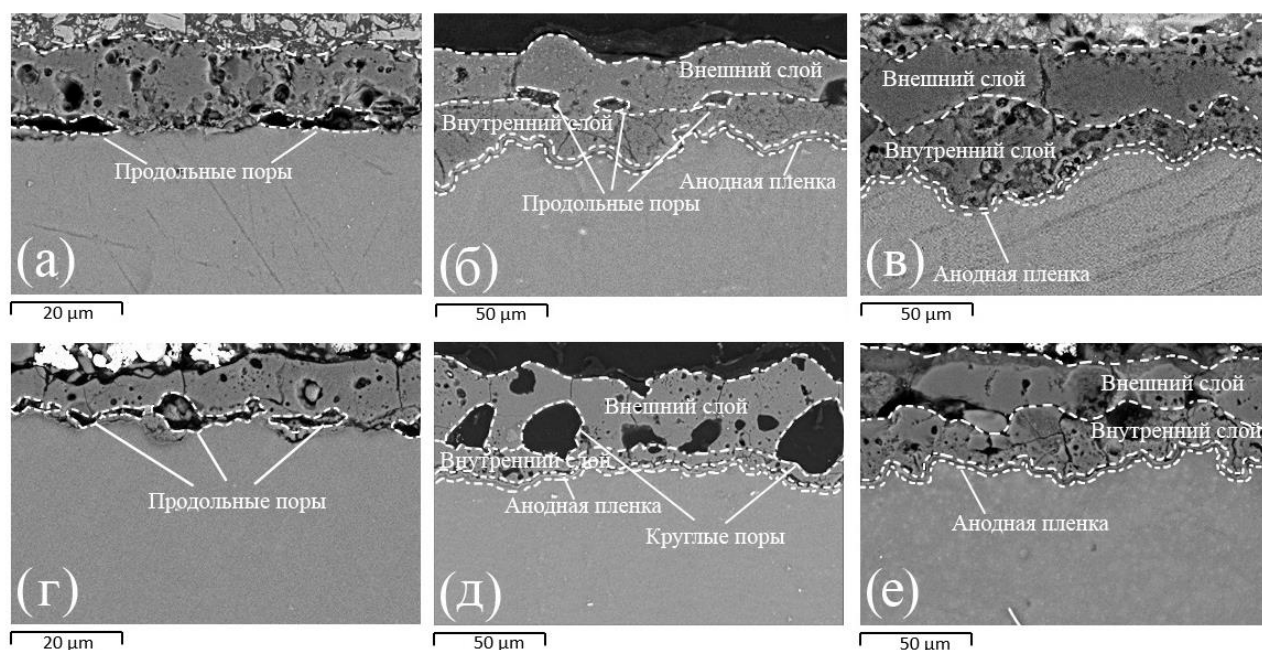


Рисунок 2 – Морфологии поперечных участков покрытий с различными толщинами (мкм): (а) -  $21 \pm 2$ ; (б) -  $50,5 \pm 5,5$ ; (в) -  $54 \pm 6$ ; (г) -  $18 \pm 3,5$ ; (д) -  $48 \pm 6$ ; (е) -  $53 \pm 4,5$ , сформированных на сплавах МЛ5 (а,б,в) и МА2 (г,д,е)

После ПЭО магниевых сплавов в щелочно-фосфатно-алюминатном водном растворе образовались трехслойные покрытия: анодная пленка, внешний и внутренний слои (рис. 2). Основой покрытий являются оксид магния  $\text{MgO}$  и алюминат магния  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (рис. 3). Количество алюмината магния (Al в покрытиях – по данным СЭМ), как и следовало ожидать, учитывая большую концентрацию алюминия в литейном (8,16 %), чем в

деформируемом (3,04 %) сплаве, больше в покрытии, сформированном на МЛ5, чем – на МА2.

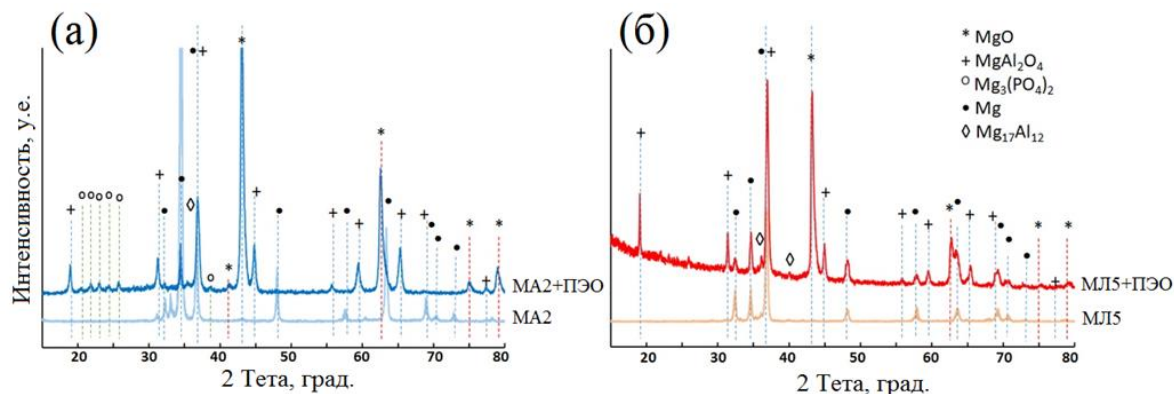


Рисунок 3 – Диффрактограммы образцов, полученных со сплавов МА2 (а) и МЛ5 (б), без покрытий и с покрытиями, средняя толщина которых приблизительно 54 мкм

С увеличением длительности проведения процессов ПЭО в указанном выше водном растворе происходит следующая смена визуально видимых микроразрядов (рис. 4): 1) после длительности, не превышающей 1 мин, загораются легко различимые микроразряды. Поверхностная плотность этих разрядов очень высокая (рис. 4а); 2) яркие микроразряды, несомненно, с большей мощностью, выделяющейся в них, зажигаются через  $9 \pm 2$  мин. Поверхностная плотность микроразрядов уменьшается (рис. 4б); 3) после длительностей ПЭО МА2 и МЛ5  $25 \pm 2$ ;  $30 \pm 2$  мин. соответственно появляются мелкие тусклые микроразряды с одиночными ярко горящими микроразрядами на поверхности рабочего электрода (рис. 4в); 4) после большей длительности ПЭО сплавов МА2 и МЛ5, чем  $44 \pm 3$ ;  $50 \pm 3$  мин. соответственно, горят только тусклые мелкие микроразряды на рабочих электродах (рис. 4г). Их поверхностная плотность очень высокая. При этом закон роста толщины покрытия на магниевом сплаве МЛ5 изменяется (рис. 1б).

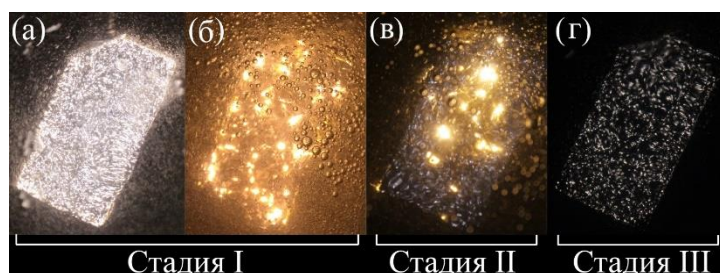


Рисунок 4 – Типичная трансформация вида анодных микроразрядов с увеличением длительности ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в щелочно-фосфатно-алюминатном водном растворе

Совокупность экспериментальных данных, представленных на рисунках 2, 4 указывает не только на многостадийное образование покрытий на деформируемом и литейном магниевых сплавах при их ПЭО в щелочно-фосфатно-алюминатном водном растворе, но и на

значительное отличие в их формировании и строении. Анодирование предшествует протеканию процессов ПЭО магниевых сплавов. Именно первоначально сформированная анодная пленка приводит к значительному увеличению анодного напряжения (рис. 1а). Если остановить процесс до загорания микроразрядов, например, при анодном амплитудном напряжении  $180 \pm 5$  В, то пленки толщина которых не превышает 0,30 мкм, образованные на сплавах МА2 и МЛ5, являются высокопористыми. На наличие пор, на дне которых пассивная пленка, указывает отсутствие смещения стационарных потенциалов в положительную сторону (рис. 5) при нахождении образцов в 3% водном растворе NaCl. Практически при одинаковом времени выдержки в 3% водном растворе хлорида натрия происходит выделение пузырьков водорода как на образцах без покрытий, так и с анодными покрытиями, также практически одинаковым является время до появления видимых черных питтингов.

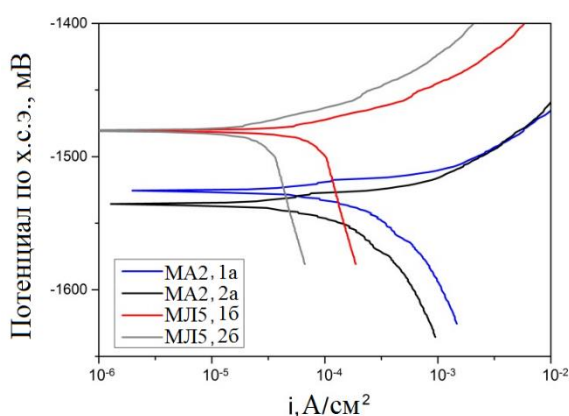


Рисунок 5 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые при нахождении сплавов МА2 (а), МЛ5 (б) без - (1а, 1б) и с анодными покрытиями со средними толщинами: 0,26 (2а); 0,30 (2б) в 3% водном растворе NaCl

С увеличением длительности проведения процессов начинается собственно плазменно-электролитическая обработка магниевых сплавов (стадия I). На этой стадии реализуются анодные плазменные микроразряды в поперечных порах пленки (рис. 6а). Происходит нагрев участков формирующегося покрытия, расположенных вблизи этих микроразрядов. При этом реализуется электролиз анионов тетрагидроксоалюмината ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) на рабочие электроды, окисление субстрата с одновременной плазменно-термохимической обработкой оксидов покрытий, т.е. рост покрытия на этой стадии протекает как и при ПЭО титановых и алюминиевых сплавов. Примеры реакций, реализующихся при наличии плазменных анодных микроразрядов на рабочих электродах, изготовленных из сплавов МЛ5 и МА2:  $\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{MgO}$ ,  $\text{Mg} + \text{O} \rightarrow \text{MgO}$ ,  $\text{Mg} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{MgO} + 2\text{e}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + 2\text{H}^+$ ,  $2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{e}^-$ ,  $2\text{Al} + 3\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

На этой же стадии с увеличением длительности процессов ПЭО возрастает энергия, выделяющаяся в анодных микроразрядах. На это указывает увеличение яркости горения



микроразрядов, их размеров с одновременным уменьшением их поверхностной плотности (рис. 4б). Плазменные микроразряды постоянно загораются и гаснут в различных локальных местах на поверхности рабочих электродов, создавая иллюзию их перемещения по этой поверхности. Электролит проникает к субстрату через поперечные поры в покрытиях. В каждый анодный «полупериод» до зажигания плазменных микроразрядов при пропускании переменного тока между электродами происходит: 1) образование анодной пленки на субстрате; 2) и ее растворение при достижении температур более 60 °С. Последнее обусловлено протеканием реакции:  $MgO + 2OH^- + H_2O \rightarrow Mg(OH)_4^{2-}$ . Следовательно, механизм образования анодной пленки в продольных порах покрытий аналогичен сернокислотному анодированию алюминия и сплавов на его основе. Одновременно протекают процессы образования анодной пленки на алюминии и сплавах на его основе с ее травлением. Впоследствии происходит увеличение размеров продольных пор по причине растворения оксидов  $MgO$  и  $MgAl_2O_4$ , прилегающих к этим порам.

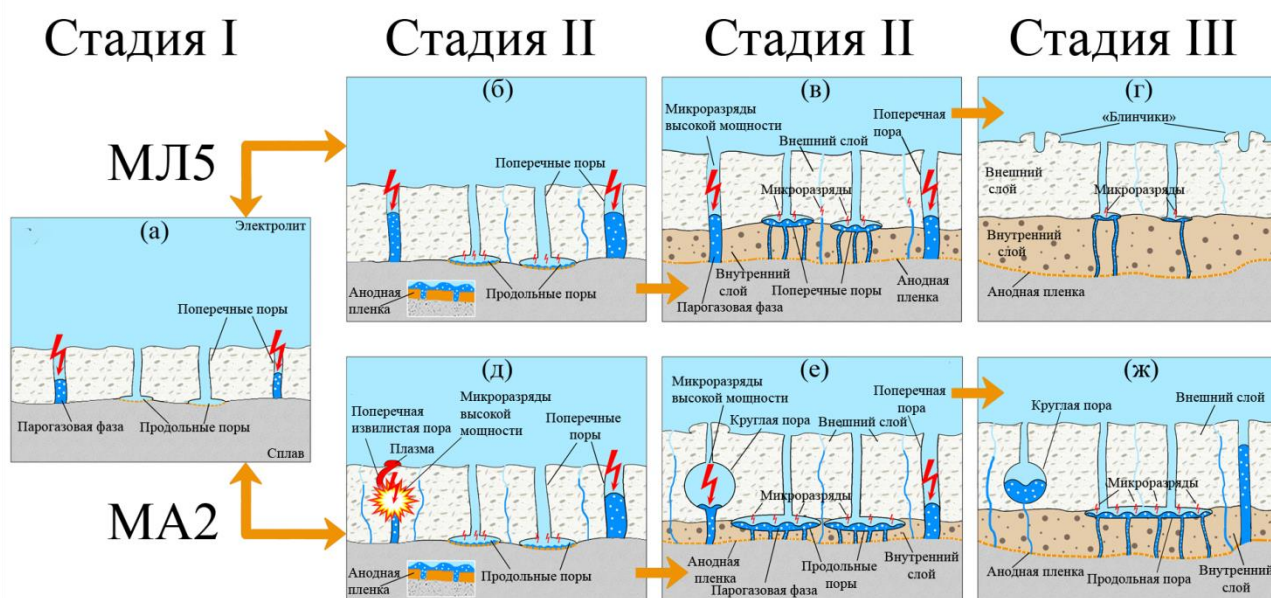


Рисунок 6 – Схема образования покрытий и различные места реализации анодных микроразрядов при ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в щелочно-фосфатно-алюминатном водном растворе

Покрытия толщиной не более 20 мкм, сформированные после ПЭО сплавов МА2 и МЛ5 в различных щелочных водных растворах при температурах близких к комнатной, являются высокопористыми, и содержат продольные поры над анодной пленкой (рис. 2, 6). На второй стадии (Рис. 6) протекают конкурирующие процессы. Реализуется процесс ПЭО магниевых сплавов под внешними слоями покрытий при одновременном росте последних. Протекание процесса под внешними слоями покрытий происходит вследствие образования микроразрядов в порах анодной пленки и впоследствии формирующихся внутренних слоев,

поры в которых продолжают поры анодной пленки (рис. 6). Происходит вынос плазмы не только на поверхность внешних слоев покрытий, но и на их внутренние слои. Таким образом плазменные анодные микроразряды, функционирующие под внешними слоями покрытий, вызывают окисление субстрата и вынос расплавленных оксидов ( $MgAl_2O_4$ ,  $MgO$ ) на поверхность внутренних слоев покрытий, которые в свою очередь были сформированы на анодной пленке. Как тусклые мелкие, так и крупные яркие анодные микроразряды горят на поверхности рабочих электродов на стадии II (рис. 4в). При ПЭО сплава МЛ5, имеющего, в отличие от МА2, большое количество крупных интерметаллидов  $Mg_{17}Al_{12}$ , в покрытии образуются менее извилистые поперечные поры, чем в покрытии, формируемом на сплаве. Последнее, согласно литературным данным, обусловлено выходом интерметаллидов  $Mg_{17}Al_{12}$  на поверхность сплава и реализацией плазменных микроразрядов над ними. Доказательством различия в строении пор в покрытиях, сформированных на сплавах МА2 и МЛ5, является большее напряжение пробоя воздуха в порах покрытия, сформированных на деформируемом сплаве, чем – на литейном. При ПЭО сплава МА2 на стадии II в первоначальных поперечных извилистых порах покрытия, в местах их перегиба происходят микропробои, приводящие к образованию микропустот значительно большего диаметра, чем диаметр этих пор. Высвобождается большое количество газа, в том числе в ионизированном виде, и, как следствие, формируется внешний слой оксидного покрытия с большими порами (рис. 6е). При дальнейшем протекании ПЭО сплава МА2 на этой стадии реализуется большая вероятность микропробоев в основании этих сферических пор (рис. 6е). В них выделяется большая энергия. Последнее обусловлено тем, что газ, выделяющийся при анодной и катодной поляризации рабочего электрода через микропоры анодной пленки, а впоследствии через микропоры внутреннего слоя, скапливается у основания сферических пор, образуя диэлектрический газовый слой. Рост внутреннего слоя на стадии II вследствие выделения большой энергии при реализации микроразрядов в сферических порах имеет низкую скорость роста (рис. 6е). При ПЭО сплава МЛ5 на стадии II не образуются крупные сферические пустоты во внешнем слое покрытия (рис. 6б). Отсутствие затрат энергии на реализацию мощных микроразрядов в сферических порах покрытия, которое имело место при ПЭО сплава МА2 на этой стадии, приводит к большой скорости роста внутреннего слоя покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 при его ПЭО (рис. 6в). Последнее является основной причиной получения более толстого внутреннего слоя покрытия на сплаве МЛ5 на стадии II, чем на сплаве МА2 (рис. 6). Под внешними слоями покрытий протекает ПЭО магниевых сплавов на стадии III (рис. 2, 6). Однако на этой стадии, на которой горят только мелкие микроразряды (рис. 4г), процесс образования покрытий на сплавах МА2 и МЛ5 имеет различный характер. При ПЭО сплава МЛ5 в основном происходит закрытие пор,

расположенных во внутреннем слое покрытия. При ПЭО сплава МА2 протекает в основном рост внутреннего слоя покрытия. При превышении средних толщин покрытий 55,5; 56,5 мкм на сплавах МА2 и МЛ5 соответственно происходит нарушение сплошности покрытий (рис. 1а) вследствие: перехода на дуговую стадию при ПЭО сплава МА2, травления в слабых местах нагретого покрытия при ПЭО сплава МЛ5.

Доказательством корректности предложенного механизма образования внутренних слоев покрытий являются данные экспериментов: 1) получение антикоррозионных черных покрытий на сплаве Д16: 2) поэтапная ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в двух электролитах.

В **шестой главе** описана Стадийность формирования декоративных черных защитных покрытий при введении в электролит гексацианоферрата калия (II) при плазменно-электролитической обработке сплава Д16. установлено, что скорость роста толщины покрытий при введении в щелочной водный раствор, содержащий  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  и ТЖС, 5-10 г/л  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , в гальваностатическом режиме (плотности переменного промышленного тока 10, 40 А/дм<sup>2</sup>) вначале значительно уменьшается, а затем с увеличением длительности протекания процессов до дугового режима имеет очень низкую среднюю скорость роста толщины покрытий. В частности, при заданной плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> первоначальная средняя скорость (приблизительно 2,4 мкм/мин) уменьшается в более, чем в 10 раз. Эта скорость является постоянной величиной во временном интервале проведения процессов ПЭО 90-120 минут.

Впоследствии после 120 мин. процесс ПЭО переходит в дуговой режим. Последнее приводит к локальным нарушениям покрытия и его декоративного вида. Это обусловлено огромной энергией, выделяющейся в оставшихся сквозных порах покрытия, что связано с уменьшением их количества. Считалось, что высокая мощность, выделяющаяся в плазменных разрядах вследствие пробоя парогазовой фазы, является причиной высокой температуры плазмы, что приводит к испарению атомов и катионов металла, процессам окисления и последующему выносу расплава на покрытия. Однако горизонтальные поры (рис. 7а) первоначально образуются на границе «алюминиевый сплав – покрытие», вероятно, как и при ПЭО магниевых сплавов в нагретом щелочном растворе, в основном вследствие растворения алюминия и анодной пленки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в щелочном растворе. Причиной уменьшения интенсивности горения плазменных микрозарядов является переход процесса ПЭО под внешний слой покрытия, при этом значительно уменьшается скорость роста толщины покрытия с залечиванием пор. Корректность предлагаемого механизма подтверждает следующий экспериментальный факт: самопроизвольный переход от горения крупных интенсивных анодных микрозарядов на рабочем электроде к мелким тусклым. Уменьшение интенсивности горения плазменных микрозарядов обусловлено тем, что они

реализуются под внешним слоем покрытия. Эти микроразряды приводят к формированию в продольных порах внутреннего слоя покрытия. Аналогичный эффект (Рис. 2, 4) наблюдается и при ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 в щелочно-фосфатном электролите на стадии III при протекании процессов. Несмотря на значительное уменьшение скорости роста покрытия, когда на поверхности электрода горят тусклые микроразряды, можно утверждать, что скорость образования покрытия незначительно уменьшается. Причиной корректности такого утверждения является то, что значительно увеличивается доля энергии образования оксидов, в основном оксида алюминия, который заполняет продольные поры. В период горения только тусклых микроразрядов происходит формирование внутренних слоев в покрытиях, которые являются достаточно плотными, что приводит к значительному уменьшению в нем продольных пор. (рис. 7б).

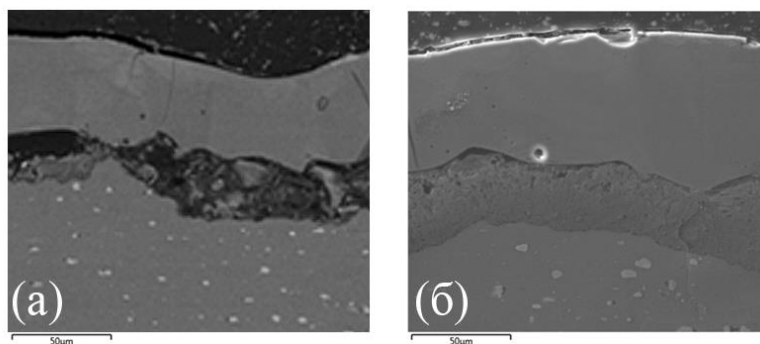


Рисунок 7 – Микрофотографии поперечных шлифов образцов с черным покрытием, сформированных на сплаве Д16 при проведении процесса ПЭО до (а) и после (б) самопроизвольного гашения интенсивных плазменных микроразрядов

Заполнение ранее образованных продольных пор значительно увеличивает приблизительно в 3,5 раза (до 24 МПа) адгезию покрытия к сплаву Д16, в частности, при проведении процесса ПЭО при заданной плотности. Аналогичный механизм закрытия продольных пор происходит при поэтапной ПЭО сплавов МЛ5 и МА2. Рост основного внешнего слоя покрытия протекает не только вследствие окисления металлической основы, но и по плазменно-термохимическому механизму и электролизу, что приводит к вхождению в аморфные покрытия железа и соединений, его содержащих ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ), оксида кремния и муллита. С превышением толщины покрытия более 40 мкм весь внешний слой приобретает черный цвет

В **седьмой главе** представлена поэтапная ПЭО сплавов МЛ5 и МА2. На первом этапе ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 проводили в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите до получения толщины покрытий около 20 мкм. Затем на втором этапе проводили ПЭО этих



образцов в водном растворе, содержащем 180 г/л ТЖС. На поверхности рабочего электрода на втором ПЭО магниевых сплавов при плотности переменного тока 1 А/дм<sup>2</sup> горят только тусклые мелкие микроразряды при ПЭО сплава МЛ5, а при ПЭО сплава МА2 кроме этих разрядов функционируют и крупные интенсивные микроразряды. При этом средняя скорость роста толщины покрытия на сплаве МЛ5 (0,76 мкм/мин) больше, чем таковая на сплаве МА2 (0,50 мкм/мин) в 1,5 раза. Затраты электроэнергии вследствие реализации микроразрядов в этих микропустотах приводят к меньшей энергии, затрачиваемой на формирование внутреннего слоя покрытия. По этой причине толщина внутреннего слоя, сформированного на сплаве МА2, меньше и имеет больше пор, чем - на сплаве МЛ5 (рис. 8).

Большая толщина внутреннего слоя покрытия, сформированного на сплаве МЛ5, чем на сплаве МА2 (рис. 8), приводит и к большей антикоррозионной способности покрытия (табл. 1), которую подтверждает значительно меньший ток коррозии (рис. 9, табл. 2).

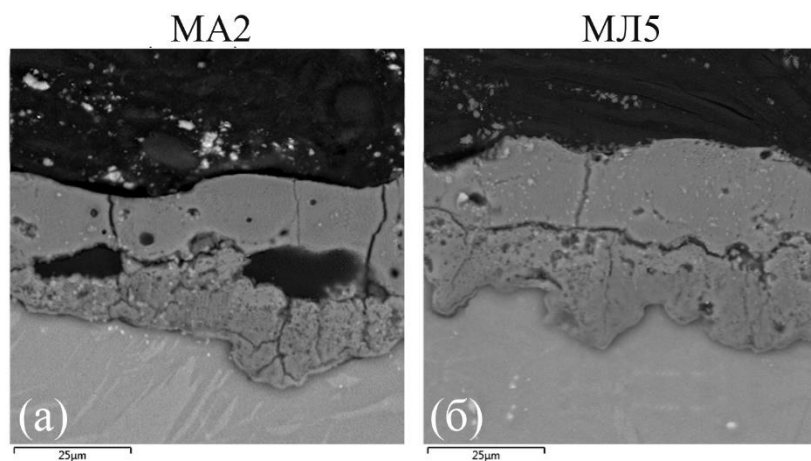


Рисунок 8 – Характерные морфологии поперечных сечений участков покрытий, полученных поэтапной ПЭО сплавов МА2 (а) и МЛ5 (б)

При средних толщинах покрытий около 45 мкм их антикоррозионная способность значительно выше после ПЭО сплавов МА2 и МЛ5. При этом покрытие, сформированное на магниевом сплаве МЛ5 после поэтапной его ПЭО, удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.913-90, предъявляемым к антикоррозионным свойствам покрытий (табл. 1).

Таблица 1 – Длительность до появления первых пузырьков водорода и видимых питтингов при выдержке в 3% растворе NaCl сплавов МА2 и МЛ5 после поэтапной их ПЭО

Сплав	Толщина, мкм	Время до выделения первого пузырька водорода, мин		Время до появления видимого питтинга, мин	
		На ребрах и углах	На гранях	На ребрах и углах	На гранях
МА2	43,7 ± 3,7	54 ± 7	690 ± 30	140 ± 20	1320 ± 180
МЛ5	45,4 ± 4,7	1420 ± 55	1560 ± 90	1740 ± 120	Отсутствие питтингов в течение 1800 мин.

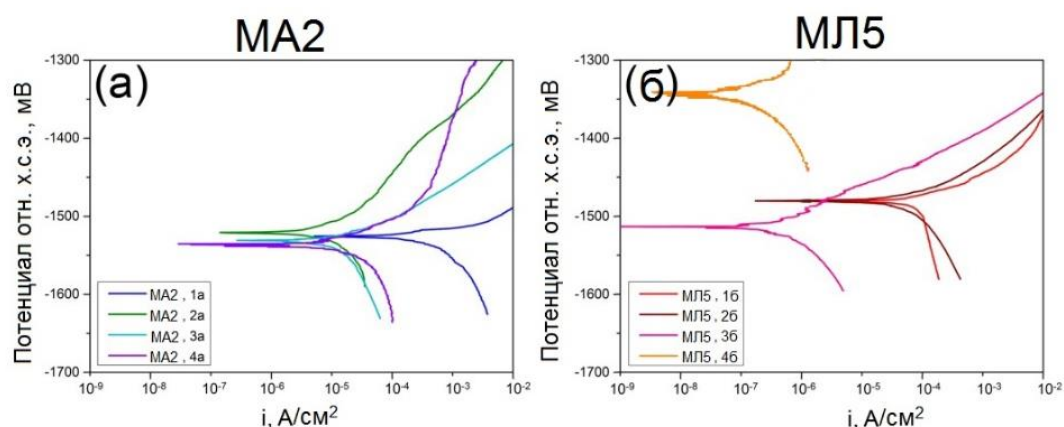


Рисунок 9 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl на сплавах МА2 (а), МЛ5 (б), без покрытий (1а, 1б) и с покрытиями со средними толщинами ( $h_{cp}$ ): 21,3 (2а), 51,3 (3а); 21,2 (2б), 55,4 (3б), а также сформированными после поэтапной ПЭО этих сплавов с  $h_{cp} = 44,1$  (4а); с  $h_{cp} = 45,9$  (4б)

Таблица 2 – Плотности токов ( $i$ ), рассчитанные по методике Штерн – Гири, и потенциалы коррозии ( $V$ ) сплавов МА2 и МЛ5 без обработки и после их ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем гексаметафосфат и алюминат натрия, и поэтапной их ПЭО

Сплав	Толщина покрытия, мкм	$i$ , А/см <sup>2</sup>	- $V$ , мВ
МА2	0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1525
МА2	$21,3 \pm 3,4$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	1520
МА2	$51,3 \pm 4,4$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	1530
МА2 после поэтапной ПЭО	$44,1 \pm 3,8$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	1535
МЛ5	0	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1480
МЛ5	$21,2 \pm 3,6$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	1480
МЛ5	$55,4 \pm 4,7$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	1495
МЛ5 после поэтапной ПЭО	$45,9 \pm 4,7$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	1340

Вместе с тем, если покрытие со средней толщиной 45,9 мкм, сформированное на сплаве МЛ5, хотя и обладает повышенной коррозионной стойкостью (удовлетворяют требованиям ГОСТ 9.913-90), однако имеет недостаточно низкое значение коррозионного тока  $3,0 \cdot 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>), как следствие, на длительную работоспособность изделий из этого сплава с таким покрытием в жидких средах, содержащих высокую концентрацию хлор-ионов, не стоит рассчитывать. Совокупность всех экспериментов, однозначно, указывает, что уменьшить пористость покрытий, а, следовательно, увеличить их антикоррозионную способность можно, если разработать электролит, в котором с самого начала протекания процессов ПЭО

будет происходить заполнение пор вследствие электролиза анионов или полианионов и/или закрыть поры внешнего слоя покрытия диэлектриком.

В восьмой и девятой главах рассматривается влияние электролиза полианионов  $n[\text{SixOy}]^{m-}$  и акрилового полимера на антикоррозионную способность покрытий, получаемых ПЭО сплавов МЛ5 и МА2. После проведения многочисленных экспериментов было установлено, что только небольшие добавки (0,5 – 2 г/л)  $\text{NH}_4\text{F}$  в водные растворы, содержащие большие концентрации (100 – 200 г/л) технического жидкого стекла (ТЖС), позволяют получать методом ПЭО толстые (более 60 мкм) практически равномерные по толщине покрытия на различных участках поверхности образцов. При этом водный раствор, содержащий 150 г/л ТЖС и 1 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$ , по сравнению с другими щелочно-силикатными электролитами, являлся оптимальным, так как при ПЭО в нем высокая скорость роста (приблизительно 2,8 мкм/мин) толщины покрытий при заданной плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup>, а их шероховатость минимальна. Кроме того, покрытия, полученные в водном растворе, содержащем 150 г/л ТЖС и 1 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$ , имеют удовлетворительную адгезию к металлической основе. На сплаве МЛ5 с толщинами покрытий около 30; 60 мкм при  $15 \pm 4$ ;  $22 \pm 2$  МПа происходит отрыв их внешних слоев, при этом остаются внутренние слои толщиной  $4 \pm 2$ ;  $15 \pm 5$  мкм соответственно. На сплаве МА2 происходит отрыв покрытий толщиной около 30 мкм от металлической основы при  $12 \pm 4$  МПа, а при толщинах покрытий приблизительно 60 мкм происходит отрыв их внешних слоев при  $21 \pm 3$  МПа, при этом остаются внутренние слои толщиной  $3 \pm 2,5$ ;  $25 \pm 6$  мкм. Внутренние (оставшиеся) слои покрытий имеют адгезию большую, чем у клея ВК-27.

Как и следовало ожидать, покрытия, получаемые в оптимальном по составу электролите, являются в основном аморфными, имеют низкую сквозную пористость (рис. 10) и в них находятся большие концентрации соединений, содержащих Si (табл. 3). В отличие от внешних слоев во внутренних слоях покрытий присутствует кристаллическая фаза  $\text{MgO}$ . Покрытия имеют повышенную антикоррозионную способность (табл. 4). На последнее указывает и значительное (на несколько порядков) уменьшение плотности коррозионного тока (рис. 11, табл. 5).

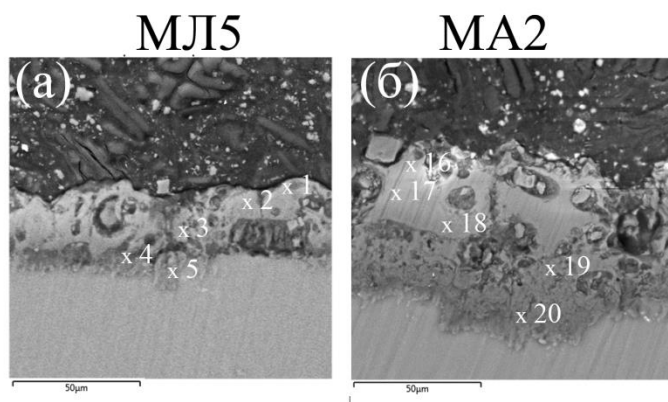


Рисунок 10 – Микрофотографии поперечных участков покрытий, сформированных способом ПЭО в электролите (г/л): 150 ТЖС, 1  $\text{NH}_4\text{F}$  на сплавах МЛ5 (а, б) и МА2 (в, г) со средними толщинами (мкм): 33,4 (а), 63,8 (б)

Таблица 3 – Распределение элементов по толщине покрытий (Рис. 10), сформированных на сплаве МЛ5 и МА2

Сплав	Толщина покрытия, мкм	Элемент	Весовая доля, %				
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
МЛ5	33,4	Mg	20,5	16	13,2	32,9	44,9
		Si	28,1	28,2	30,6	17,4	8,7
		O	49,8	51,1	52,0	45,3	40,6
		Al	1,2	1,8	2,2	3,9	5,8
		Na	0,4	2,9	2,0	0,5	0,0
Сплав	Толщина покрытия, мкм	Элемент	№ 16	№ 17	№ 18	№ 19	№ 20
МА2	63,8	Mg	16,3	19,8	18,1	33	48,9
		Si	28,9	27,5	27,9	20,5	8,6
		O	50,8	51,2	52,6	45,4	40,2
		Al	0,8	0,9	0,7	1,1	2,3
		Na	3,2	0,6	0,7	0	0

Таблица 4 – Время (t) до появления черных точечных дефектов на магниевых сплавах с покрытиями при их выдержке в 3% растворе NaCl

Сплав	Толщина покрытия, мкм	t, ч
МЛ5	$29,6 \pm 2,3$	$38 \pm 3$
МЛ5	$62,3 \pm 4,5$	$42 \pm 3$
МА2	$30,1 \pm 2,6$	$18 \pm 1$
МА2	$61,8 \pm 4,1$	$33 \pm 3$

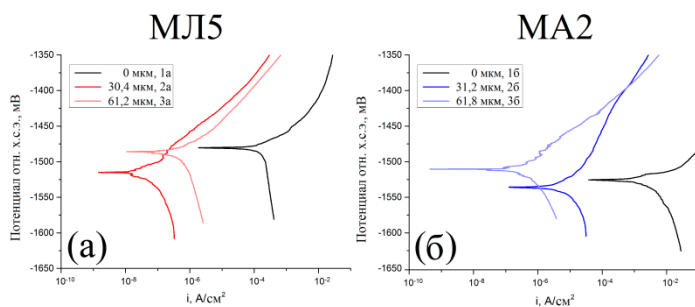


Рисунок 11 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе хлорида натрия на сплавах МЛ5 (1а) и МА2 (1б) без и с покрытиями со средними толщинами (h) приблизительно: 30 (2а, 2б); 60 (3а, 3б) мкм

Таблица 5 – Потенциалы (V) и плотности токов (i) коррозии в 3% растворе NaCl сплавов МЛ5 и МА2 без и с покрытиями, полученными в электролите (г/л):150 ТЖС, 1 NH<sub>4</sub>F

Сплав	Толщина покрытия, мкм	i, A/cm <sup>2</sup>	-V, мВ
МЛ5	0	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1480
МЛ5	$30,4 \pm 2,0$	$9,05 \cdot 10^{-9}$	1515
МЛ5	$61,2 \pm 3,9$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	1485
МА2	0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1525
МА2	$31,2 \pm 2,2$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	1535
МА2	$61,8 \pm 3,2$	$8,2 \cdot 10^{-8}$	1510

Однако, учитывая постоянно, протекающую локальную коррозию металлической основы под покрытиями необходимо проведение дополнительной операции, увеличивающей их антикоррозионную способность.

Еще в большей степени увеличивается антикоррозионная способность покрытий после нанесения на их поверхность акрилового полимера. Такие покрытия в дальнейшем тексте будут носить название «ПЭО + АП». После длительной выдержки (300 ч.) в 3% водном растворе NaCl или при переменном погружении в этот раствор при аналогичном времени испытания на поверхности образцов из сплавов МЛ5 и МА2, прошедших ПЭО в водном растворе, содержащем 150 г/л ТЖС, 1 г/л NH<sub>4</sub>F, и нанесения на их поверхность акрилового полимера отсутствовали следы коррозионного поражения на поверхности покрытий и не происходило выделение водорода. Электрохимические испытания (рис. 12, табл. 6) образцов из магниевых сплавов с «ПЭО + АП» покрытиями подтвердили данные коррозионного исследования.

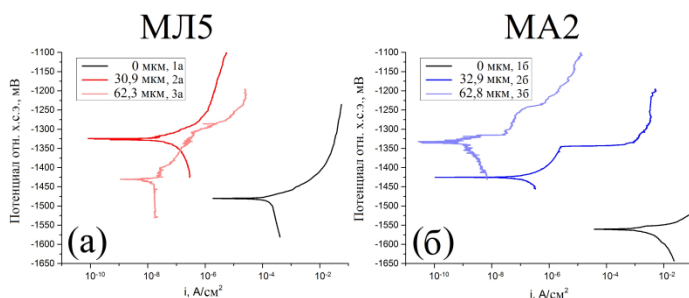


Рисунок 12 – Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе хлорида натрия на сплавах МЛ5 (1а) и МА2 (1б) без покрытий и с «ПЭО +АП» покрытиями; средние толщины покрытий приблизительно: 30 (2а, 2б); 60 (3а, 3б) мкм

Таблица 6 – Потенциалы (V) и плотности токов коррозии (i) в 3% растворе NaCl сплавов МЛ5 и МА2 без и с «ПЭО +АП» покрытиями

Сплав	Толщина покрытия, мкм	$i$ , А/см <sup>2</sup>	- V, мВ
МЛ5	0	$3 \cdot 10^{-5}$	1480
МЛ5	$30,9 \pm 2,1$	$7 \cdot 10^{-10}$	1325
МЛ5	$62,3 \pm 4,0$	$4,0 \cdot 10^{-9}$	1430
МА2	0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1560
МА2	$32,9 \pm 2,3$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	1425
МА2	$62,8 \pm 3,9$	$2 \cdot 10^{-10}$	1330

При этом потенциалы коррозии для сплавов МЛ5, МА2 сдвигаются в положительную сторону, а токи коррозии значительно уменьшаются. Наибольшее уменьшение тока коррозии происходит благодаря нанесенному акриловому полимеру на покрытия со средними толщинами 30,9 мкм на сплаве МЛ5 и 62,8 мкм на сплаве МА2 - уменьшаются токи коррозии сплавов приблизительно в  $4,2 \cdot 10^4$ ,  $5,0 \cdot 10^5$  раз соответственно. Благодаря акриловому полимеру антикоррозионная способность покрытий толщиной около 30 мкм на сплаве МЛ5 и около 60 мкм на сплаве МА2 увеличивается в 13;  $4,1 \cdot 10^2$  раз соответственно. Следует отметить, что при использовании акрилового полимера без покрытия, полученного способом ПЭО, происходили его вздутия на различных участках образцов и интенсивного выделения пузырьков водорода с последующим образованием питтингов при относительно небольшой выдержке в 3% растворе хлорида натрия. Именно вхождение акрилового полимера во внешний слой покрытий обеспечивает его адгезию к ним.

Следовательно, «ПЭО + АП» покрытия позволяют на порядки увеличить коррозионную стойкость сплавов МА2 и МЛ5. «ПЭО + АП» покрытия можно рекомендовать для длительной защиты от коррозии различных изделий из магниевых сплавов в средах, содержащих хлор-ионы.

## **Выводы**

1. Разработаны модельные представления о формировании толщины покрытий при плазменно-электролитической обработке сплавов МА2 и МЛ5 в электролите (г/л): 2 NaOH, 3 Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 5 NaAlO<sub>2</sub> и при поэтапной их плазменно-электролитической обработке – первоначальная плазменно-электролитическая обработка в этом же электролите, а затем в электролите 180 г/л ТЖС. В основе этих представлений находится первоначальное образование продольных пор в покрытиях при ПЭО магниевых сплавов с существованием анодных пленок на их дне, и только затем реализуются процессы ПЭО и под внешними слоями покрытий. Последнее приводит к формированию слоев с повышенной антикоррозионной способностью на металлической основе.

2. Доказано, что созданные модельные представления о ПЭО магниевых сплавов являются «инструментом» для разработки технологических режимов, позволяющих получать покрытия с низкой пористостью и повышенной антикоррозионной способностью.

3. Выявлено влияние интерметаллидов на строение, антикоррозионную способность покрытий, формирующихся на сплаве МЛ5.

4. Показано, что, несмотря на значительное уменьшение тока коррозии (в ряде случаев в 1000 и более раз) вследствие ПЭО магниевых сплавов, их локальная коррозия интенсивно протекает в хлоридсодержащей среде. Необходимо значительно увеличить антикоррозионную способность покрытий за счет закрытия их пор диэлектриком.

5. Разработан энергосберегающий технологический режим, позволяющий получать покрытия с высокой антикоррозионной способностью на магниевых сплавах МА2 и МЛ5: первоначальная ПЭО этих магниевых сплавов в электролите: (г/л) 150 ТЖС, 1 NH<sub>4</sub>F, при плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup> и длительностях ПЭО сплавов МЛ5 и МА2 11 – 12; 25 – 26 мин. соответственно с последующим нанесением на покрытия акрилового полимера.

**Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

1. A.G. Rakoch, E.P. Monakhova, Z.V. Khabibullina, M. Serdechnova, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, A.A. Gladkova. Plasma electrolytic oxidation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys: Comparison of coatings formation mechanism // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. V. 8. P. 587-600.

2. A.A. Chirkunov, A.G. Rakoch, E.V. Monakhova, A.A. Gladkova, Z.V. Khabibullina, V.A. Ogorodnikova, M. Serdechnova, C. Blawert, Yu.I. Kuznetsov and M.L.

- Zheludkevich. Corrosion protection of magnesium alloy by PEO-coatings containing sodium oleate // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2019. V. 8. P. 1170–1188.
3. Ракоч А.Г., Монахова Е.П., Гладкова А.А., Фан Ван Чыонг, Предеин Н.А. Влияние растворенных оксидов двухвалентных металлов в покрытиях на основе оксида алюминия на их фазовый состав и износостойкость // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 3. С. 26 – 34.
  4. Способ получения черного износостойкого антикоррозионного покрытия на алюминии и сплавах на его основе методом микродугового оксидирования: пат. 2570869 Рос. Федерация : С25D 11/06 (2006.01) / Ракоч А.Г., Мелконьян К.С., Монахова Е.П., Гладкова А.А., Пустов Ю.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС – № 2014136735/02; заявл. 10.09.2014; опубл. 10.12.2014, Бюл. № 34. – 10 с.
  5. Монахова Е.П., Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Schuberth A., Lampke T., Предеин Н.А. Влияние оксидов двухвалентных элементов, входящих в состав покрытий, полученных методом ПЭО алюминиевых сплавов, на их строение и износостойкость // III международная конференция «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» Москва, 18-20 апреля 2016 г.
  6. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Монахова Е.П., Стрекалина Д.М. Плазменно–электролитическое оксидирование и плазменно–термохимическая обработка изделий из алюминиевых, магниевых и титановых сплавов // III международная конференция «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» Москва, 18-20 апреля 2016 г.
  7. Gladkova A. A., Rakoch A. G., Savva V. V., Monakhova E. P. Microhardness and wear resistance of coatings formed on binary aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation // 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces. Kostroma, Russia, May 16–20, 2016.
  8. Ракоч А.Г., Монахова Е.П., Предеин Н.А., Хабибуллина З.В. Модельные представления роста покрытий при плазменно–электролитической обработке сплавов Д16, ВТ6, МЛ5 // Сборник статей XXI Международной научно-практической конференции EUROPEAN RESEARCH, Пенза, 07 июня 2019 г., С. 36-38.