

На правах рукописи

Фан Ван Чыонг

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

Специальность 05. 17. 03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор РАКОЧ Александр Григорьевич
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, доцент, профессор КРИТ Борис Львович Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)», г. Москва
	Кандидат химических наук, ст. научный сотрудник КУЗЕНКОВ Юрий Александрович Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва
Ведущее предприятие:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Костромской государственный университет (КГУ), г. Кострома

Защита диссертации состоится **«17» мая 2018 г.** в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.132.12 Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. **Б - 607**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Автореферат разослан «» января 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.т.н.

М.В. Горшенков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Изделия из титановых и алюминиевых сплавов широко применяются в различных отраслях промышленности, в частности, в машиностроении, судостроении, авиа- и ракетостроении, при изготовлении деталей оружия, медицинских инструментов и товаров народного потребления. Однако сплавы титана, обладая высокой прочностью и коррозионной стойкостью в большом ряде сред, вследствие своей вязкости практически не применяются в узлах трения. В этом случае на их поверхность наносят износостойкие покрытия. Алюминиевые сплавы имеют преимущества перед многими конструкционными материалами: легкость обработки, низкая плотность, приемлемые прочностные характеристики. Однако их низкая стойкость к коррозии, особенно сплавов, содержащих медь (Д16, В95), и механическому износу не позволяют их применять без модификации поверхности.

Развитию и модернизации методов поверхностной обработки металлов и сплавов уделяется большое внимание в России и за рубежом, поскольку во многих случаях именно свойства поверхности определяют область использования всего изделия и его устойчивость к внешнему воздействию.

Одним из наиболее востребованных в мире видов поверхностной обработки изделий из легких металлов и сплавов на их основе является метод плазменно – электролитической обработки. Этот метод ряд исследователей называют плазменно – электролитическим оксидированием, другие – микродуговым оксидированием. Однако формирование покрытий при наличии анодных плазменных микроразрядов происходит не только за счет окисления металлической основы, но и вследствие электролиза и/или электрофореза; т.е. из соединений, образующихся из электролита, как правило, с последующей их термохимической обработкой. У. Нейл и Л. Грасс еще в 1956 – 1965 г. смогли использовать эти процессы для получения на аноде сложных оксидных покрытий из компонентов подложки и электролита. Следовательно, в названии этого метода не должно указываться только оксидирование.

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

## **Степень разработанности вопроса**

В настоящее время практическое использование технологии плазменно-электролитической обработки (ПЭО) изделий из широко применяемых сплавов Д16 и ВТ6, особенно при получении на их поверхности декоративных черных износостойких антикоррозионных покрытий, сдерживается отсутствием понимания механизмов кинетических особенностей их роста при различных длительностях протекания процессов ПЭО. Эмпирически были подобраны рядом исследователей технологические режимы получения декоративных черных покрытий на поверхности этих сплавов. Однако технологические процессы ПЭО при получении таких покрытий обладали рядом недостатков: имели высокие энергозатраты и были использованы сложные составы электролитов, которые в рамках серийного производства трудно контролировать и, соответственно, которые не способны обеспечить стабильность технологического процесса и качество получаемых покрытий; применяли экологически недопустимые электролиты, содержащие токсичные соединения, в частности бихромат калия, молибдат натрия, ферроцианид калия. Кроме того, декоративные покрытия, как правило, полученные по разработанным способам, не обладали высокой износостойкостью и антикоррозионной способностью.

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

**Цель работы** заключалась в выявлении причин кинетических особенностей роста износостойких покрытий, изменения их цвета после проведения процессов ПЭО в разных временных интервалах и электролитах, а также в разработке эквивалентных электрических схем протекания анодного тока при проведении ПЭО сплавов Д16 и ВТ6 в различных щелочных водных растворах. Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- 1) исследовали кинетику роста покрытий на сплавах ВТ6 и Д16 при идентичных условиях их ПЭО в щелочно – алюминиатных электролитах;
- 2) оценивали средние скорости роста толщины покрытий при разных длительностях проведения процессов ПЭО сплавов ВТ6 и Д16 в различных электролитах и временных интервалах их проведения;
- 3) устанавливали зависимости длительности проведения процессов ПЭО до интенсивного осаждения гидроксида кобальта  $(\text{Co(OH})_3)$ , полианионов  $n[\text{SixOy}]^{m-}$ ,

анионов  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{VO}_3^-$  по механизмам на поверхность рабочего электрода от их геометрических размеров;

4) разрабатывали эквивалентные электрические цепи протекания анодной составляющей переменного тока при проведении процессов ПЭО в щелочных электролитах;

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

6) оценивали износостойкость и шероховатость покрытий, полученных способами ПЭО на сплавах ВТ6 и Д16;

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

### **Научная новизна работы**

1. Предложены наиболее вероятные причины в различии механизмов первоначального роста покрытий на алюминиевых и титановых сплавах. Причины: 1) большая плотность поверхностных плазменных микроразрядов на рабочих электродах при ПЭО алюминиевого сплава, чем при ПЭО титанового сплава; 2) значительно большая концентрация точечных дефектов на участках покрытия из диоксида титана, чем на основе оксида алюминия.

2. Показано, что скорость осаждения ионов, полационов на рабочий электрод зависит от их геометрических размеров и плотности плазменных анодных микроразрядов при проведении процессов ПЭО.

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

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

### **Практическая значимость работы**

1. Предложены модельные представления, позволяющие обоснованно выбирать компоненты электролита для получения декоративных с различным цветом износостойкие антикоррозионные покрытия на алюминиевом и титановом сплавах.

2. Разработаны технологические режимы получения декоративных, в том числе черных, износостойких антикоррозионных покрытий на поверхности изделий из сплавов Д16 и ВТ6, а также на биметаллических образцах из аустенитной антикоррозионной стали

09Я19Г10Н6АМ2Д2 с внешним слоем из алюминиевого сплава Д16. Последнее было проведено для выполнения проекта «Разработка сталей нового типа, в том числе легированных азотом, применительно к условиям Арктики для использования при добыче, хранении и транспортировке газа и нефти» (Соглашение № 14.575.21.0071, уникальный идентификатор RFMEFI57514X0071).

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

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

### **Методология и методы исследования**

Для разработки модельных представлений получения декоративных покрытий методом ПЭО на алюминиевом и титановом сплавах первоначально исследовали кинетические особенности протекания процессов ПЭО в щелочно-силикатном и щелочно-алюминатных электролитах при различных их длительностях. Из этих модельных представлений следовало, что, чем меньше поверхностная плотность плазменных анодных микроразрядов и меньше размер ионов и соединений, тем быстрее происходит их осаждение на поверхность рабочего электрода. Впоследствии процессы ПЭО проводили с введением гидроксида кобальта в электролиты или образованием в щелочно-силикатном электролите аниона ванадата, которые вследствие небольших радиусов через небольшие промежутки времени процесса ПЭО осаждались на рабочий электрод. Оксиды этих металлов и основные оксиды покрытий после плазменно-термохимического преобразования существенно изменяли их цвет (до черного). Исследовали фазовый и элементный составы декоративных покрытий, полученных на сплавах ВТ6 и Д16 методом ПЭО, их износостойкость, антикоррозионную способность и цвет, используя рентгенофазовый, в том числе количественный, и микрорентгеноспектральный анализ, метод «шарик – диск», а также камеру соляного тумана и спектрофотометр.

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

1. Интенсивный рост толщины покрытий при ПЭО титанового сплава ВТ6 в щелочно – алюминатных электролитах, первоначально протекающий по трем механизмам, с длительностью его ПЭО уменьшается вследствие постоянного торможения миграции и диффузии катионов титана через них и в основном реализуется по механизмам: осаждения ионов  $Al(OH)_4^-$  - и их последующей плазменно – термохимической обработки; окисления металлического дна пор, в которых существовали плазменные анодные микроразряды.

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

3. При заданном технологическом условии проведения процесса ПЭО длительности интенсивного начала осаждения диполей, ионов, полианионов является функцией от их размеров и поверхностной плотности плазменных анодных микроразрядов.

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

5. Для получения декоративных черных износостойких покрытий на сплаве ВТ6 достаточно в щелочно - алюминатный водный раствор (2 г/л  $NaOH$ , 40 г/л  $NaAlO_2$ ) ввести 1,0 г/л  $Co(OH)_3$ , а- на сплаве Д16 необходимо введение в щелочно – силикатный водный раствор (2 г/л  $NaOH$ , 10 г/л  $Na_2O \cdot 2,9 SiO_2 \cdot 9H_2O$ ) не только 1 г/л  $Co(OH)_3$ , но и 1,0 г/л  $V_2O_5$ .

## **Степень достоверности и аprobация результатов**

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

## **Публикации**

По результатам работы опубликовано 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, и две из них – в Web of Science и Scopus, 4 тезиса докладов на международных конференциях.

## **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, 3 частей, 6 глав, выводов, списка использованных источников из 139 наименований. Диссертация изложена на 127 страницах, содержит 9 таблиц и 67 рисунка.

## **Личный вклад автора**

Выполнил анализ литературных данных по теме исследования, провел основную часть экспериментов, позволяющих разработать модельные представления о кинетических особенностях протекания ПЭО титанового и алюминиевого сплавов в щелочно-алюминатном и щелочно-силикатном электролитах, разработал технологические режимы получения износостойких декоративных, в том числе черных, покрытий на сплавах ВТ6 и Д16, участвовал в написании научных статей и тезисов, сделал научные и практические выводы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

**1<sup>ая</sup> и 2<sup>ая</sup>** главы содержат краткий литературный обзор, в котором приведены модельные представления различных авторов о протекании процессов ПЭО алюминиевых и титановых сплавов, а также разработанные способы получения декоративных, в том числе черных, покрытий на их поверхности. При этом рассмотрены недостатки этих представлений и способов.

В **3<sup>ей</sup>** главе описаны образцы и изделия из сплавов ВТ6 и Д16. Дано обоснование выбранных компонентов электролитов для получения износостойких декоративных покрытий методом ПЭО этих сплавов. Приведены схемы и краткое описание лабораторной (1 кВт) и полупромышленной (38 кВт) емкостных установок. Указано, что при получении покрытий задавали плотность переменного тока  $10\text{A/dm}^2$ . Приведены методики исследования элементного и фазового составов покрытий. Для определения толщины покрытий, полученных методом ПЭО на сплавах, использовали толщиномер ISOSCOPEFMP 10 (HELMUTFISHER), работающий по методу вихревых токов. Также при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6610LV определяли толщину покрытий после изготовления поперечных шлифов из ряда образцов, прошедших ПЭО. Съемку рентгеновских спектров с образцов с покрытиями проводили в НИТУ «МИСиС»

на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (TOKYO BOEKI), а в Chemnitz University of Technology (Германия) съемку с покрытий, полученных на сплаве ВТ6, проводили на универсальном рентгеновском дифрактометре D5000 (Siemens). Расчет объемного количества различных фаз с известной структурой, входящих в покрытия, полученных на титановом сплаве, проводили, с помощью широко используемого метода Ритвельда. При этом была использована программа Topas Software. Ошибка расчета количественного содержания фаз в покрытии не превышает 4%. Оценки износостойкости сплавов ВТ6, Д16 и покрытий проводили с помощью автоматической машины трения High-temperature Tribometer (CSM Instruments, Швейцария). При испытаниях использовали схему «шарик – диск». В качестве контртела использовали шарик диаметром 6 мм из оксида алюминия. Контртело было закреплено неподвижно в торце полого стержня, а перпендикулярно стержню закрепляли образец. При испытаниях совершал движение образец, а сферическое контртело фиксировалось (оставалось неподвижным) в стержневом держателе, который передавал ему заданную нагрузку. Нагрузки (P), прикладываемые на стержень, составляли 5 и 10 Н; линейная скорость – 10 см/с. Площадь вертикального сечения бороздок износа определяли с помощью оптического профилометра WYKO NT1100B в трех точках. Этот же профилометр позволял получать трехмерные изображения для оценки глубины бороздок износа. Результаты измерений площади сечения бороздок износа были обработаны компьютерной программой Instrum X (CSM Instruments, Швейцария). Скорость износа покрытия рассчитывали по формуле:

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

где R – радиус дорожки износа;

A – площадь поперечного сечения канавки износа,  $\text{мм}^2$ ;

l – пройденная шариком дистанция – 200 м.

Антикоррозионную способность покрытий, нанесенных на алюминиевый сплав различными способами ПЭО, устанавливали после их выдержки в камере соляного тумана. Для этого образцы закрепляли в держателе и под углом  $6^\circ$  в вертикальном положении помещали в камеру. В камере автоматически поддерживались постоянные условия:  $35 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $5 \pm 1$  масс. % NaCl. Температуру и распыление раствора (1÷2 мл/ч раствора NaCl) регулярно фиксировали. Для осмотра образцы промывали дистиллированной водой, высушивали и осматривали, а затем помещали обратно в камеру. Согласно ISO 9227, удовлетворительной антикоррозионной способностью обладают покрытия, если максимальное число питтингов (П) размером более 0,8 мм на поверхности образцов после 336 ч их выдержки в соляном тумане не превышает 2,6

П/дм<sup>2</sup>. Фотографирование микроразрядов проводили при помощи цифрового фотоаппарата CanonPowerShotA540 во время ПЭО сплавов Вт6 и Д16 в щелочно – алюминиатном электролите. Фотоаппарат надежно фиксировали на штативе. При этом использовали: ручную выдержку при макросъемке 20 мс и 13-кратное увеличение.

В связи с тем, что восприятие цвета субъективно: влияют пол, возраст, настроение и, самое главное, строение глаза и внешнее освещение (ксеноновая вспышка, галогеновая лампа, светодиоды, естественный свет), человек не может объективно оценить истинный цвет покрытий. В связи с этим оценку цветовых оттенков и светлости (L) ряда покрытий провели с помощью спектрофотометра «Spectro 45/0 gloss» (BYK-Gardner GmbH) с источником света D65. Принцип действия этого прибора основан на выполнении спектрального анализа интерференционных цветов и позволяет определить безразмерные координаты цвета для нелинейной системы цветовых пространств CIE\* XYZ, которые неудобны с точки зрения человеческого восприятия. Эти координаты при помощи этого же спектрофотометра пересчитываются в цветовое пространство CIElab, которое соответствует зрительному восприятию различия цветов и является международным стандартом<sup>1</sup>. Цветовые координаты определяют в у.е. При облучении белым светом поверхности исследуемого объекта возникают различные интерференционные цвета. Это приводит к суперпозиции световых волн, отражающихся от поверхности объекта, в частности покрытий. По полученным спектрометрическим данным была произведена оценка качества черных покрытий, полученных на сплавах ВТ6 и Д16. На сплаве Д16 получены методом ПЭО покрытия в двух электролитах, у которых одинаковый состав большинства компонентов (2 г/л NaOH + 10 г/л Na<sub>2</sub>O · 2,9 SiO<sub>2</sub> · 9H<sub>2</sub>O (техническое жидкое стекло) + 1г/л V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), но различное содержание Co(OH)<sub>3</sub>: 0,75; 1,0 г/л. Черные покрытия наиболее востребованы, в частности, при изготовлении корпусов приборов, деталей оружия и др. Каждый заказчик этих изделий выбирает черное покрытие с различным оттенком. Оттенок черных покрытий зависит от концентрации каждого соединения в электролите и, несомненно, от содержания в нем гидроксида кобальта.

**4<sup>ая</sup> глава.** При плазменно-электролитической обработке сплава Д16 рост покрытий длительное время протекает практически по линейному закону (рисунок 1).

---

<sup>1</sup>Международные системы цветовых пространств - CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) или российские - МКО (Международная комиссия по освещению), которые основываются на трехцветных цветовых пространствах.

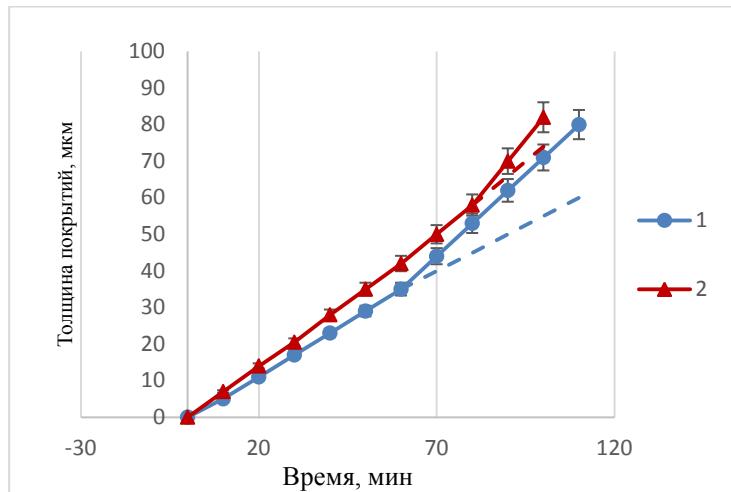


Рисунок 1 - Кинетика роста толщины покрытий при ПЭО алюминиевого сплава Д16 сплава при заданной плотности переменного тока  $10 \text{ A/dm}^2$  в щелочных ( $\text{pH} \approx 12,2$ ) водных растворах, содержащих: 1)  $40 \text{ г/л NaAlO}_2$ ; 2)  $10 \text{ г/л Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{ SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ТЖС)

При ПЭО сплава ВТ6, в отличие от ПЭО алюминиевого сплава Д16, имеется следующая кинетическая особенность роста толщины покрытий на его поверхности: уменьшение скорости роста толщины покрытия с увеличением длительности протекания этого процесса (рисунок 2). При этом интенсивность первоначального уменьшения этой скорости значительно больше, чем при более длительном проведении процессов ПЭО.

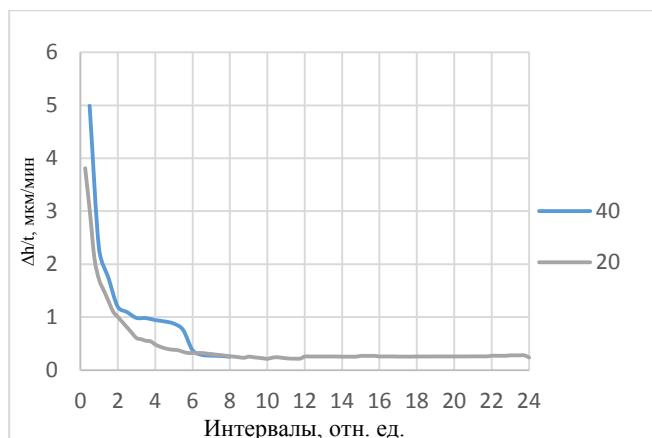


Рисунок 2 - Изменение средней скорости роста толщины покрытий в различных интервалах протекания процессов ПЭО сплава ВТ6 в щелочных ( $\text{pH} \approx 12,2$ ) электролитах: 1) – 20; 2) – 40 г/л  $\text{NaAlO}_2$ ;  $i = 10 \text{ A/dm}^2$

Значительно отличается и морфология поверхностей покрытий, сформированных на титановом и алюминиевом сплавах (рисунок 3).

Согласно критическому анализу литературных данных, рост покрытий при ПЭО сплавов может протекать в основном по следующим механизмам: миграция и диффузия катионов металла и анионов кислорода к границам раздела оксидное покрытие – электролит и металлическая основа – оксидное покрытие соответственно на участках, прилегающих к микроразрядам; термохимическое преобразование осажденных ионов или полианионов (электролиз) или диполей (электрофорез) на рабочий электрод;

высокотемпературное окисление металлической основы дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микроразряды.

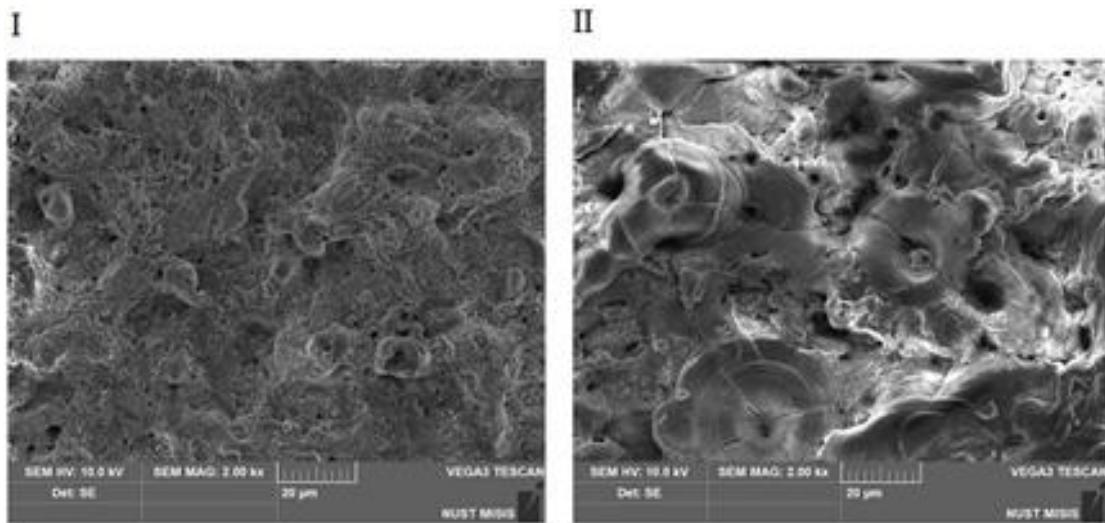


Рисунок 3 – Типичная морфология поверхности покрытий, сформированных после ПЭО титанового (I) и алюминиевого (II) сплавов в щелочно - алюминиатных электролитах

Следовательно, согласно описанным выше основным механизмам роста покрытий, анодный ток, протекающий через систему «сплав – пористое оксидное покрытие – электролит», при проведении процессов ПЭО, можно описать эквивалентной электрической схемой (рисунок 4).

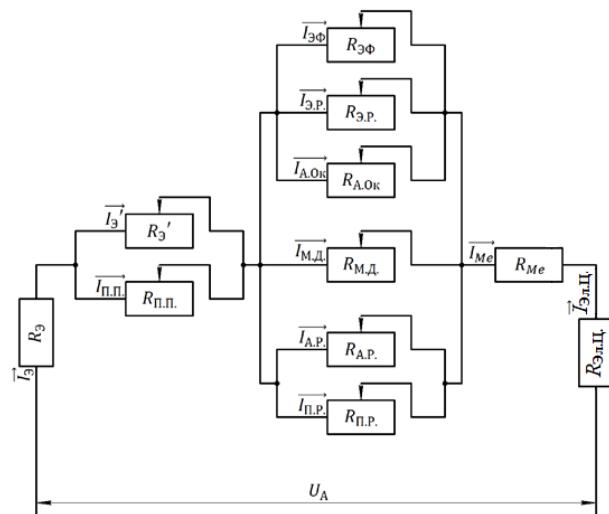


Рисунок 4 – Эквивалентная электрическая схема протекания анодной составляющей переменного тока при проведении процессов ПЭО

В этой схеме:  $U_A$  – напряжение в анодный полупериод;  $I_{Me} = I_{\mathcal{E}} = I_{\text{ЭЛ. ц.}}$  – измеряемое значение тока, протекающего через металлическую основу, электролит и электрическую цепь установки;  $I_{A.p.}$ ,  $I_{\Pi.p.}$  токи, протекающие через анодные реакции до образования парогазовой фазы в порах, плазму в микроразрядах соответственно;  $I_{M.d.}$ ,  $I_{\mathcal{E}.p.}$ ,  $I_{\mathcal{E}.f.}$  – токи, протекающие вследствие миграции и диффузии катионов металла и/или анионов кислорода к границам раздела покрытие – электролит и/или металлическая основа – покрытие на участках, прилегающих к микроразрядам, электролиза ионов и/или полиионов, электрофореза диполей на рабочий электрод соответственно. Параллельно с  $I_{\mathcal{E}.p.}$  и  $I_{\mathcal{E}.f.}$  может протекать и  $I_{AO_k}$  вследствие возможности реализации анодного выделения кислорода на разогретых участках покрытия, вблизи которых реализовались плазменные микроразряды;  $I_{\mathcal{E}}^1$ ,  $I_{\text{н.п.}}$  – токи, протекающие через слой электролита, прилегающего к рабочему электроду, и через плазму, образующуюся в результате пробоя газовых пузырей, реализующихся в этом слое электролита, соответственно. Газовые пузыри могут образовываться вследствие протекания анодных и катодных реакций на разогретых участках покрытия. Однако на рост покрытия при проведении процессов ПЭО, возникающие вследствие их пробоя плазменные микроразряды, согласно многочисленным данным, практически не оказывают влияния.

До протекания анодного тока через плазму в микроразрядах сопротивление реостата ( $R_{A.p.}$ ) возрастает, стремясь к большой величине вследствие образования парогазовой фазы в сквозных порах покрытия. Сопротивления  $R_{\mathcal{E}.p.}$ ,  $R_{M.d.}$  в значительной степени зависят от природы сплава, состава и концентрации электролита.

Эквивалентная электрическая схема протекания анодного тока через систему «титановый сплав – оксидное покрытие – электролит – электрическая цепь» при ПЭО титанового сплава в щелочно – алюминатном электролите практически такая же, как и эквивалентная схема (рисунок 4), однако, отсутствует рост покрытия по механизму электрофореза ( $R_{\mathcal{E}.f.} \rightarrow \infty$ ). Первоначальное интенсивное уменьшение скорости роста толщины покрытия (рисунок 2), большое количество двойного оксида  $TiAl_2O_5$  и  $Al_2O_3$  в покрытиях, согласно данным рентгенофазового анализа, отсутствие «блинчиков» на поверхности образцов, которые всегда в большом количестве присутствуют на покрытиях после ПЭО алюминиевых сплавов (рисунок 3 II), указывают на то, что первоначально рост покрытия протекает по трем механизмам. Возрастание толщины покрытия с увеличением длительности проведения процесса ПЭО, образование пор в объеме покрытия, перекрытие путей диффузии и миграции катионов титана оксидом алюминия приводят к значительному уменьшению скорости роста пленки. Практически перестают протекать реакции типа:  $Ti^{+4} + 4OH^- \rightarrow TiO_2 + 2H_2O$ ,  $Ti^{+4} + 4OH^- \rightarrow TiO(OH)_2 + H_2$ ,

$\text{TiO(OH)}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  на временном участке проведения ПЭО сплава ВТ6, когда происходит незначительно изменение средней скорости роста покрытия.

Осаждение анионов тетрагидроксоалюмината ( $\text{Al(OH)}_4^-$ ) на рабочий электрод и их последующее плазменно – термохимическое преобразование может протекать по реакциям:  $2\text{e} \leftarrow 2\text{Al(OH)}_4^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiAl}_2\text{O}_5$ .

С увеличением длительности проведения процессов ПЭО возрастает мощность, выделяемая в плазменных микроразрядах и, как следствие, происходит увеличение размеров паровой фазы над ними. Уменьшение незакрытой поверхности рабочего электрода парогазовой фазой приводит к: 1) нагреву покрытия, учитывая, как низкую удельную теплопроводность титана, так и экранирование большей части ее поверхности от холодного ( $18 - 28^{\circ}\text{C}$ ) электролита. Нагрев покрытия, обеспечивает существование временных интервалов, достаточных для поддержания температуры в местах реализации мощных микроразрядов и в областях покрытия, прилегающих к ним, выше температур интенсивных фазовых превращений. В покрытиях, толщина которых 40 и более мкм, из всех известных модификаций оксида алюминия, находится только стабильная (высокотемпературная) модификация оксида алюминия и рутил. При формировании покрытий толщиной 32 и менее мкм в покрытии присутствует только  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2) уменьшению скорости осаждения анионов  $\text{Al(OH)}_4^-$  (электролиз) на рабочий электрод.

Окисление металлической основы дна пор, в которых функционировали анодные плазменные микроразряды, по реакциям типа  $\text{Ti} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{e}$ ;  $\text{Ti} + 2\text{O}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{e}$ ;  $\text{Ti} + 2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2$ ;  $\text{Ti} + \text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2 + 1/2\text{O}_2$ , также указывают данные рентгенофазового анализа. В покрытиях, сформированных и при незначительном изменении средней скорости роста их толщины, присутствует большое количество двойного оксида  $\text{TiAl}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$ .

Следовательно, с увеличением длительности протекания процессов ПЭО титанового сплава сопротивления миграции и диффузии катионов титана через покрытие, электролиза анионов  $\text{Al(OH)}_4^-$  увеличиваются.

Практически постоянная скорость роста толщины покрытия длительное время при ПЭО алюминиевого сплава в щелочных электролитах, содержащих техническое жидкое стекло или алюминат натрия (рисунок 1), указывает, что рост покрытия практически не протекает по механизму миграции и диффузии ионов через оксидные покрытия. Последнее обусловлено тем, что покрытие из оксида алюминия имеет очень высокое сопротивление диффузии и миграции ионов вследствие низкой концентрации точечных дефектов в нем. Практически постоянная средняя скорость роста покрытия (рисунок 1) при ПЭО алюминиевого сплава, вероятно, обусловлена первоначально

преимущественным протеканием процесса окисления металлического дна каналов пор в покрытиях, в которых реализовался пробой парогазовой фазы. Процесс окисления металлической основы протекает по реакциям типа:  $2\text{Al} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{e}$ ;  $2\text{Al} + 3\text{O}^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{e}$ ;  $2\text{Al} + 3\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Эквивалентная электрическая схема протекания анодного тока при ПЭО алюминиевого сплава упрощается (рисунки 4, 5).

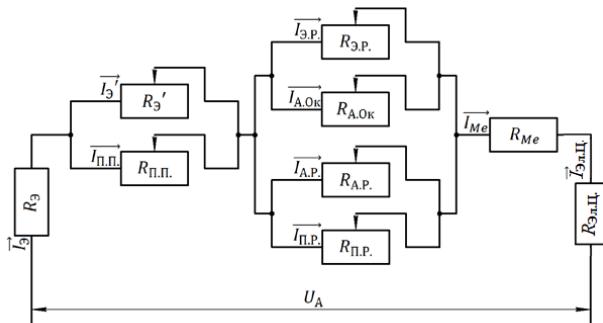


Рисунок 5 - Упрощенная эквивалентная схема протекания анодной составляющей переменного тока при протекании ПЭО сплава Д16; обозначение реостатов, токов и напряжения такое же, как на рисунке 4.

С увеличением толщины покрытия происходит изменение цвета его поверхности: серый, светло – бежевый, коричневый и затем темно - серый (рисунок 6).

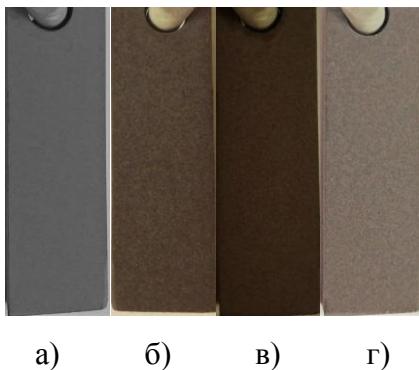


Рисунок 6 - Внешний вид образцов из сплава Д16 с покрытиями, полученными после ПЭО сплава Д16 в водном растворе, содержащем (г/л): 2 NaOH, 10 ТЖС, толщина которых приблизительно: а)10; б) 25; в) 50; г) 80 мкм.

Эти данные указывают, что: 1) первоначально происходит анодирование и электролиз полианионов (на металлической поверхности, согласно литературным данным, имеются соединения, содержащие кремний); 2) с увеличением длительности процессов ПЭО в покрытие входит оксид меди; 3) одновременно с ростом покрытия по механизму окисления металлического дна пор на временном интервале, когда скорость роста его толщины увеличилась (рисунок 1), интенсивно происходит его рост и по механизму осаждения полианионов  $n[SixOy]^{-m}$  в соответствии с реакцией:  $mne \leftarrow n[SixOy]^{-m} \rightarrow nxSiO_2 + n(1/2 y - x) O_2$ . Последнее является причиной того, что бледно - коричневый цвет поверхности покрытия переходит в серо – белый (рисунок 6 г).

Длительное время не протекает процесс электролиза анионов тетрагидроксоалюмината ( $\text{Al(OH)}_4^-$ ) или полиионов  $n[\text{Si}_x\text{O}_y]^{m-}$  вследствие больших их размеров и высокой плотности анодных плазменных микроразрядов, функционирующих на поверхности рабочего электрода. Высокая температура в плазменных микроразрядах

приводит к образованию парогазовой фазы, перекрывающей большую часть поверхности рабочего электрода. Поверхностная плотность этих микроразрядов при ПЭО алюминиевого сплава значительно больше, чем их плотность при ПЭО титанового сплава. Только с уменьшением поверхностной плотности микроразрядов с увеличением длительности проведения процессов ПЭО алюминиевого сплава начинает интенсивно протекать и процесс электролиза анионов тетрагидроксоалюмината или полианионов.

Данные EDS анализа различных участков поверхности покрытия наглядно показывают, что осаждение полианионов происходит на участках близко расположенным к микроразрядам (наличие большого количества Al в оплавленных устьях канала, а между ними наличие большого количества Si) (рисунок 7); то есть их осаждение происходит на участках поверхности покрытия, близко расположенных к микроразрядам, но не на местах, в которых они реализовались и прилегающих к ним.

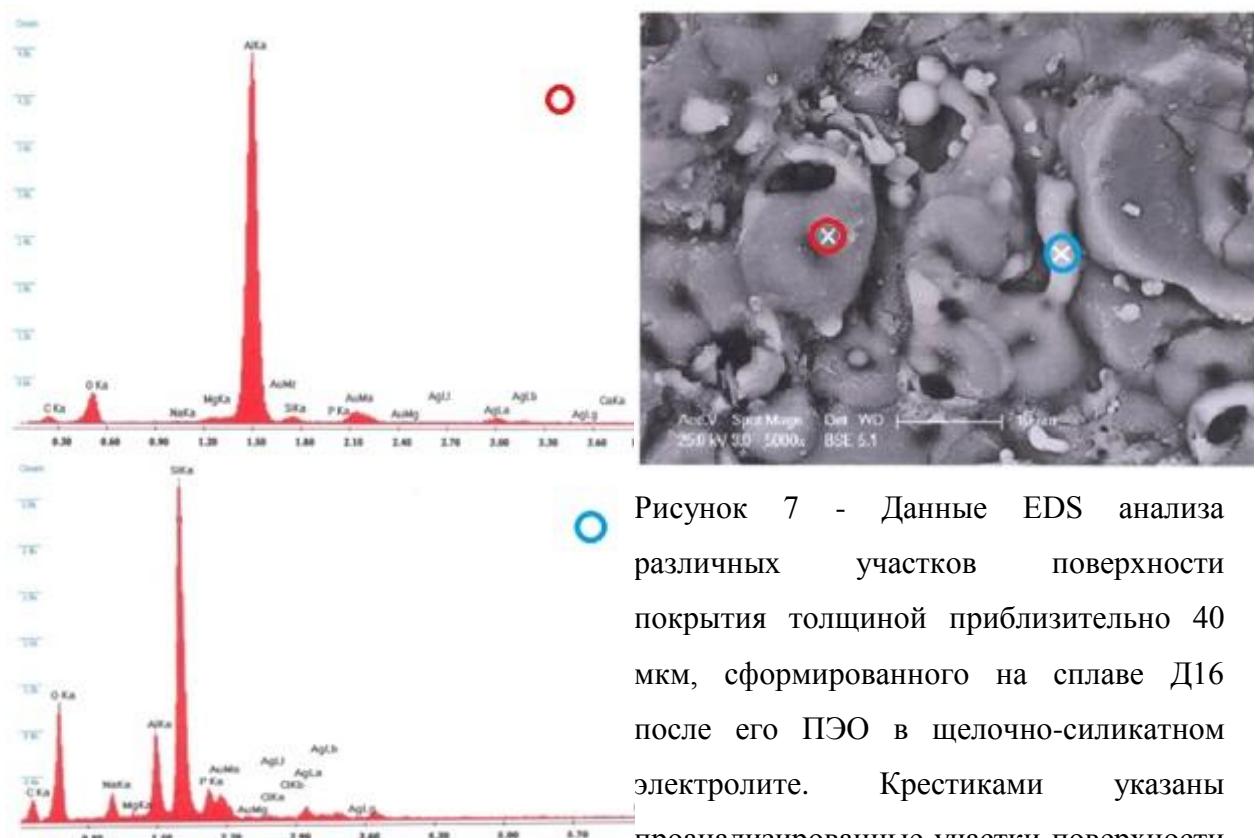


Рисунок 7 - Данные EDS анализа различных участков поверхности покрытия толщиной приблизительно 40 мкм, сформированного на сплаве Д16 после его ПЭО в щелочно-силикатном электролите. Крестиками указаны проанализированные участки поверхности покрытия: красный – вблизи, синий – удаленный от микроразряда.

Нами была высказана гипотеза, что на интенсивность осаждения на поверхность образцов различных соединений, в том числе анионов, значительно влияет их размеры и поверхностная плотность анодных микроразрядов.

Действительно, после ПЭО сплавов Д16 с добавлением в щелочной водный раствор, содержащий 10 г/л ТЖС, 1 г/л гидроксида кобальта (III) цвет покрытий значительно изменяется через 10 – 15 мин проведения процессов (рисунок 8).

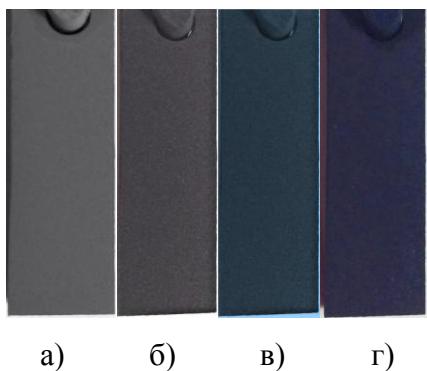


Рисунок 8 - Внешний вид образцов из алюминиевого сплава Д16 с покрытиями, полученными в щелочном водном растворе, содержащем 10 г/л ТЖС, с добавлением в него 1 г/л  $\text{Co(OH)}_3$ ; толщины которых приблизительно: а) 10; б) 25; в) 50; г) 65 мкм

С увеличением длительности проведения процесса ПЭО цвет покрытия изменяется от светло-синего до темно-синего. Возможно, после плазменно – термохимической обработки осажденного гидроксида кобальта цвет покрытиям (рисунок 8), сформированным на сплаве Д16, первоначально придает соединение  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , а затем –  $\text{CoSiO}_3$ . Эти соединения являются, возможно, аморфными, т.к. не обнаружены рентгенофазовым анализом. Осаждение гидроксида кобальта ( $\text{Co(OH)}_3$ ) на рабочий электрод через относительно небольшой интервал длительности проведения ПЭО сплавов обусловлен, как и предполагали, значительно меньшими их размерами, чем у аниона  $\text{Al(OH)}_4^-$  и полианионов, а вероятность образования аморфных соединений обусловлена высокой температурой плазменных микроразрядов и быстрым их охлаждением. Вхождение соединений, содержащих кобальт, в покрытие возможно происходит по реакции типа:  $\text{Co(OH)}_3 \rightarrow \text{CoO} + 3/2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$  с последующей плазменно – термохимической обработкой оксида кобальта и других оксидов до двойных оксидов по реакциям:  $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{CoO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CoSiO}_3$ .

При введении в щелочной водный раствор, содержащего 10 г/л ТЖС, оксида ванадия и гидроксида кобальта, когда толщина покрытия приблизительно 60 и более мкм, его цвет становится черным на всей поверхности образца (рисунок 9). Практически с самого начала ПЭО сплава происходило вхождение оксидов ванадия в покрытия, на что указывают более темные их цвета по сравнению с их цветом после вхождения в покрытия только оксида кобальта (рисунки 8; 9). Рентгенофазовый анализ также не указывает на наличие силиката ванадия в покрытии, как и на наличие алюмината кобальта и его силиката.

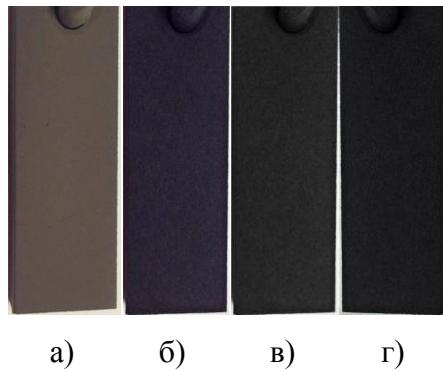


Рисунок 9 - Внешний вид образцов из алюминиевого сплава Д16 с покрытиями, полученными в щелочном водном растворе, содержащего 10 г/л ТЖС, с добавлением в него 1,0 г/л  $\text{Co(OH)}_3$  и 1,0 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; толщины которых приблизительно: а) 10; б) 25; в) 50; г) 65 мкм

Вместе с тем на нахождение соединений, содержащих Со и В, в покрытиях, указывают данные микрорентгеноспектрального анализа (рисунок 10).

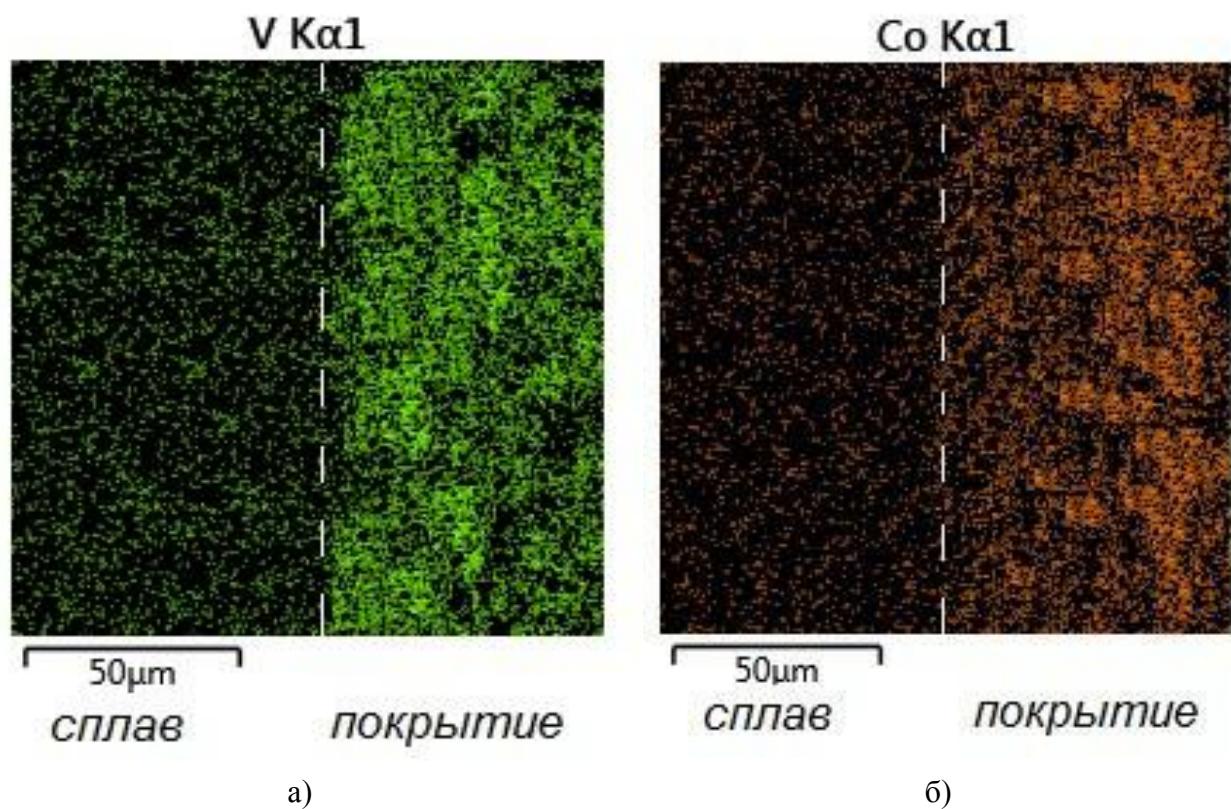


Рисунок 10 – Карты распределений ванадия (а) и кобальта (б) по толщине покрытия ( $h \approx 60$  мкм), полученного методом ПЭО в щелочно-силикатном электролите с добавлением в него 1,0 г/л  $\text{Co(OH)}_3$  и 1,0 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$

Следует отметить, что для получения черного покрытия на сплаве ВТ6 достаточно ввести в щелочной водный раствор, содержащего 40 г/л  $\text{NaAlO}_2$  1г/л  $\text{Co(OH)}_3$ . Черный цвет покрытию, очевидно, придает аморфный оксид  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , образующийся по реакции:  $2\text{CoO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Co}_2\text{TiO}_4$ .

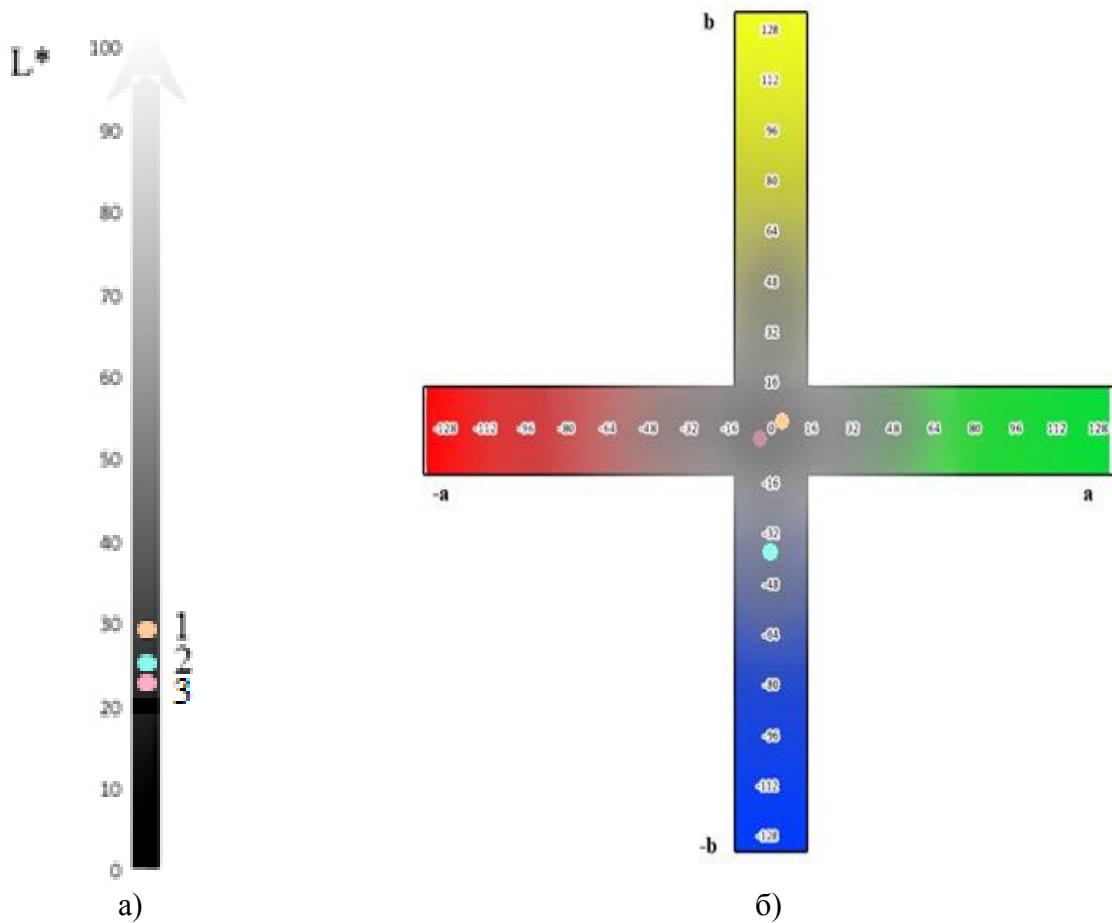


Рисунок 11 - Точки на диаграмме цветности, соответствующие светлости (а) и оттенкам черных (б) покрытий, полученных методом ПЭО: 1) в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л  $\text{NaAlO}_2$  с введенным в него 1,0 г/л  $\text{Co(OH)}_3$ ; 2; 3) в электролите, содержащем 1,0 г/л  $\text{Co(OH)}_3$  и 1,0 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$  и 0,75 г/л  $\text{Co(OH)}_3$  и 1,0 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$  соответственно

Различные оттенки приобретают покрытия после ПЭО алюминиевого сплава в щелочном водном растворе, содержащем 10 г/л ТЖС, 1,0 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$  и различные концентрации  $\text{Co(OH)}_3$ : 0,75 г/л (1<sup>ый</sup> электролит) и 1 г/л (2<sup>ой</sup> электролит). Из полученных данных (рисунок 11а) видно, что покрытие, полученное на сплаве Д16 после его ПЭО в 1<sup>ом</sup> электролите, имея более темный цвет, стремящийся к черному, чем цвет покрытия, полученного при использовании 2<sup>ого</sup> электролита, имеет серый тон в отличие от покрытия, полученного во 2<sup>ом</sup> электролите – оттенок которого синий. Синий оттенок черных покрытий является более предпочтительным для заказчиков, в частности, для сотрудников фирмы LG (Южная Корея). Заключен договор на получение декоративных износостойких антикоррозионных покрытий на алюминиевых образцах. Чёрное покрытие, полученное на сплаве ВТ6 имеет, определяемый при помощи прибора, серый оттенок. Для большинства

изделий из титанового сплава не требуется получать на их поверхности декоративные покрытия, а, в основном, следует увеличить их износостойкость. В связи с этим исследование на износостойкость было проведено для декоративных покрытий, полученных ПЭО сплава Д16 в щелочном водном растворе, содержащем 10 г/л ТЖС, без и с введением в него 1,0 г/л  $\text{Co(OH)}_3$  и 1,0 г/л  $\text{Co(OH)}_3 + 1,0 \text{ г/л} \text{V}_2\text{O}_5$ , и покрытия, полученного на сплаве ВТ6 после его ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л  $\text{NaAlO}_2$ .

Покрытия толщиной 65 мкм существенно увеличивают износостойкость образцов из сплавов ВТ6 (таблица 1) и Д16 (таблица 2).

Таблица 1 – Приведенные износы сплава ВТ6 ( $\gamma$ ) и покрытия ( $\gamma_{\text{п}}$ ) толщиной 65 мкм, полученного на его поверхности методом ПЭО; нагрузка 10 Н

Сплав ВТ6 и покрытие, полученное в водном растворе, содержащем 2 г/л $\text{NaOH}$ , 40 г/л $\text{NaAlO}_2$	Средний приведенный износ, $\text{мм}^3/\text{м}\cdot\text{Н}$	$\gamma/\gamma_{\text{п}}$
Сплав ВТ6	$5,3 \cdot 10^{-4} (\pm 1,50 \cdot 10^{-4})$	–
Покрытие	$8,4 \cdot 10^{-5} (\pm 1,42 \cdot 10^{-5})$	6,3

Таблица 2 – Приведенные износы сплава Д16 ( $\gamma$ ) и покрытий ( $\gamma_{\text{п}}$ ) толщиной 65 мкм, полученных на его поверхности методом ПЭО в различных электролитах; нагрузка 5 Н

Сплав Д16 и покрытия, полученные в водных растворах, содержащих, г/л	Средний приведенный износ, $\text{мм}^3/\text{м}\cdot\text{Н}$	$\gamma/\gamma_{\text{п}}$
Сплав Д16	$6,3 \cdot 10^{-4} (\pm 1,5 \cdot 10^{-4})$	–
Покрытие, полученное - 2 $\text{NaOH}$ , 10 ТЖС	$4,5 \cdot 10^{-5} (\pm 1,5 \cdot 10^{-5})$	14,0
Покрытие, полученное - 2 $\text{NaOH}$ , 10 ТЖС, 1 $\text{Co(OH)}_3$	$2,9 \cdot 10^{-5} (\pm 1,0 \cdot 10^{-5})$	22,7
Покрытие, полученное - 2 $\text{NaOH}$ , 10 ТЖС, 1 $\text{Co(OH)}_3$ , 1,2 $\text{V}_2\text{O}_5$	$4,1 \cdot 10^{-5} (\pm 1,5 \cdot 10^{-5})$	15,3

Покрытия, полученные на сплаве Д16, толщиной 50 и более мкм имеют высокую антикоррозионную способность. После выдержки в камере соляного тумана в течение 336 часов на них отсутствовали очаги коррозионного поражения.

На рисунках 12 и 13 приведены примеры изделий из сплавов ВТ6 (вакуумный столик) и Д16 (корпуса спортивных оружий) с декоративными черными покрытиями, полученными по разработанным технологическим режимам.



Рисунок 12 - Вакуумный столик для лазерного сканирующего анализатора частиц из сплава ВТ6 с черным покрытием, полученным методом ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л  $\text{NaAlO}_2$ , с добавкой в него 1 г/л  $\text{Co(OH)}_3$



Рисунок 13 - Корпуса оружий из сплава Д16 с черным покрытием, полученным в щелочном водном растворе, содержащем 10 г/л ТЖС, с добавкой в него 1.0 г/л  $\text{Co(OH)}_3$  и 1.0 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$

## **Выводы**

1. Разработаны эквивалентные электрические схемы протекания анодной составляющей переменного тока при различных длительностях проведения плазменно – электролитической обработки титанового и алюминиевого сплавов в разных щелочных электролитах, в том числе и при получении декоративных с различным цветом покрытий.
2. Предложены причины значительного различия в кинетике роста покрытий на титановом ВТ6 и алюминиевом Д16 сплавах при одинаковых условиях их плазменно – электролитической обработки (ПЭО) в щелочно – алюминатном электролите. В отличие от ПЭО титанового сплава в щелочных водных растворах, содержащих алюминат натрия, при ПЭО алюминиевых сплавов первоначальный рост покрытия протекает в основном по механизму окисления дна пор, а не по механизмам миграции и диффузии ионов через оксидное покрытие и осаждения анионов тетрагидроксоалюмината с последующей плазменно - термохимической обработкой осажденного вещества и соединений покрытия.

3. Показано, что значительное изменение цветовой гаммы покрытий, формирующихся на сплаве Д16 методом ПЭО, зависит не только от его основного легирующего элемента, природы соединений, вводимых в состав щелочных водных силикатных растворов, но и от их геометрических размеров и длительности проведения экспериментов. С увеличением длительности проведения процессов ПЭО уменьшается плотность поверхностных микроразрядов и возрастает интенсивность протекания процессов вхождения в покрытие анионов и полианионов из электролита с последующей их пламенно – термохимической обработкой.

4. Разработаны технологические режимы получения методом ПЭО декоративных, в том числе черных с различными оттенками, покрытий на сплавах ВТ6 и Д16. При этом покрытия, полученные на сплавах Д16 и ВТ6, значительно увеличивают их износостойкость и коррозионную стойкость сплава Д16 в нейтральной среде, содержащей ионы хлора.

5. Высказано предположение, что цвета покрытий, полученных после ПЭО сплавов ВТ6 и Д16 в щелочных электролитах с введенными в них алюминатом натрия или технического жидкого стекла и небольшими концентрациями (до 1г/л) гидроксида кобальта или гидроксида кобальта и оксида ванадия в значительной степени зависят от аморфных оксидов:  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  (черный),  $\text{CoSiO}_3$  (светло – синий),  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (синий),  $\text{V}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  (черный).

6. Проведана апробация разработанных технологических режимов при получении декоративных, в том числе черных с различными оттенками, защитных покрытий на ряде изделий из сплавов Д16 и ВТ6.

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

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

2. Tailor S., Rakoch A. G., Gladkova A. A., Phan Van Truong et al. Kinetic Features of Wear-Resistant Coating Growth on Ti-Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation // Surface Innovations, – 2017. – Р. 1-9.

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

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

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

6. Gladkova A. A., Khovaylo V. V., Rakoch A. G., Predein N.A., Phan Van Truong et al. Influence of bivalent alloying elements of alloys on tribological properties of protective coatings formed on functional materials by plasma electrolytic oxidation // Proceedings of XVII International Symposium on Advanced Fluid Information. Sendai International Center, Japan, November 1–3, 2016. – P.90-91.

7. Rakoch A. G., Savva V. V., GladkovaA. A., Phan Van Truong Decorative wear-resistant coatings produced on aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation //Proceedings of the 5th International Conference and Exhibition “Aluminum-21/Surface Treatment & Finishing”, Hotel ‘Palmira business club’. Moscow, Russia, October 3–5, 2017. – P.19.

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

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