

Влияние катодных микроразрядов на скорость образования и строение покрытий, формируемых на магниевом сплаве методом плазменно-электролитического оксидирования

**А. Г. Ракоч, А. А. Гладкова, О. Schneider, Ю. А. Пустов,
З. Линн, З. В. Хабибуллина**

Показано, что при проведении плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) магниевое сплава МЛ5 в анодно-катодном режиме вследствие изменения pH водных растворов реализуются только анодные или катодные, или одновременно анодные и катодные интенсивные плазменные микроразряды. Предложены механизмы: 1) зажигания анодных и катодных плазменных микроразрядов при ПЭО сплава; 2) влияния катодных микроразрядов на строение покрытий, формируемых на магниевом сплаве.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, сплав МЛ5, катодные и анодные плазменные микроразряды, pH электролита, механизмы, строение покрытия.

It is shown that only anodic or only cathodic or simultaneous anodic and cathodic intensive plasma microdischarges can be realized by changing pH of aqueous solutions during processing MAO of ML5 alloy (AZ91) in anodic-cathodic regime. The following mechanisms are proposed: 1) ignition of anodic and cathodic plasma microdischarges during MAO of magnesium alloy; 2) influence of cathodic microdischarges on structure of coatings formed on the surface of ML5 alloy.

Keywords: microarc oxidation, ML5 (AZ91) alloy, cathodic and anodic plasma microdischarges, pH of electrolyte, mechanisms, coating structure.

Введение

В настоящее время относительный объем производства и потребление сплавов на основе магния непрерывно возрастают вследствие их более высокой удельной прочности по сравнению с другими конструкционными материалами [1]. Однако их использование в большинстве случаев возможно только при наличии антикоррозионных покрытий на их поверхности. Перспективный метод получения таких покрытий — процесс плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [2, 3]. К сожалению, на поверхности магниевых сплавов удавалось получать лишь высокопористые покрытия [4–6], для которых было необходимо применение наполнителей или нанесение лакокрасочных покрытий; то есть плазменно-электролитическое покрытие служило

только в качестве грунта [7] для дальнейшей финишной обработки изделий из магниевых сплавов.

В работе [7] показано, что для получения покрытий с высокой скоростью роста толщины на их поверхности процесс ПЭО магниевое сплава необходимо проводить при пропускании прямого тока между электродами. Вместе с тем, в [8] были реализованы практически одновременно интенсивные катодные и плазменные анодные микроразряды при относительно небольших экспозициях проведения ПЭО сплава МЛ5пч в щелочно-фторидных (2 г/л NaOH; 4–20 г/л NH₄F) электролитах. Однако, влияние интенсивных катодных микроразрядов на скорость образования покрытий (удельное изменение массы образцов) и их строение не было исследовано. Было установлено, что скорость роста толщины покрытий в анодном режиме практически не

отличается от скорости роста в анодно-катодном режиме или даже несколько больше. Согласно [8], наличие интенсивных катодных микрозарядов практически не оказывает влияния на кинетику роста, строение и свойства покрытий при ПЭО магниевого сплава.

Цели данной работы — выявление условия реализации катодных микрозарядов при проведении ПЭО на сплаве МЛ15 при пропускании переменного тока между электродами; установление влияния катодных микрозарядов на скорость образования покрытий, их строение и антикоррозионную способность.

Методика экспериментов

Для нанесения покрытий на прямоугольные образцы размером $30 \times 20 \times 1,2$ мм³ из магниевого сплава МЛ15 использовали емкостную установку и два электрических режима: анодно-катодный, анодный. При этом плотность анодной составляющей переменного и прямого тока составляла 4 А/дм². Процесс ПЭО проводили в водных растворах, содержащих, г/л: 1) 2 NaOH, 4 Na₆P₆O₁₈; 2) 20 NH₄F; 3) 2 NaOH, 20 NH₄F; 4) 8 NaOH, 20 NH₄F.

Толщину покрытий (*h*) оценивали с помощью толщиномера “Fischer Duel Scope FNP 10”. Предварительно прибор калибровали с применением материала подложки и соответствующих эталонов.

Для определения интенсивности горения микрозарядов использовали кремниевый *p-n* фотодиод BPW21R (диапазон длин волн 420 – 675 нм, время включения/выключения 3 мкс). Светодиодом служил стеклянный стержень, соединенный с фоточувствительным элементом фотодиода. Светодиод был подведен на расстояние 1,5 – 2,0 см к образцу и закреплен в штативе. Фото-ЭДС регистрировали на цифровом осциллографе по одному из каналов с одновременной синхронизацией с мгновенным значением напряжения по другому каналу.

При помощи дифрактометра ДРОН-УМ с использованием монохроматизированного CuK_α-излучения проводили количественный рентгенофазовый анализ покрытий. Выполнены как симметричная, так и асимметричная съемки в скользящей (угол 5°) геометрии. Последнее позволяло получать информацию с внешнего слоя покрытия толщиной не более 11 мкм.

Из образцов с покрытием со средней толщиной приблизительно 40 мкм изготавливали поперечные шлифы и исследовали их строение, используя сканирующий электронный микроскоп модели Sphinx 133 CamScan.

После ПЭО проводили определение удельного изменения массы образцов, используя электронные

весы AND HR-120 (точность 0,2 мг) и микрометр “Эталон МКЦ-25”.

Антикоррозионную способность покрытий оценивали по длительностям выдержки в 3%-м водном растворе NaCl до появления первых выделяющихся с поверхности образцов пузырьков водорода и по появлению точечных локальных очагов коррозии.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 1а, следует, что в щелочно-фосфатном электролите на поверхности рабочего электрода функционируют только интенсивные анодные плазменные микрозаряды, а во фторидном электролите только интенсивные катодные микрозаряды (рис. 1б).

Нами высказана рабочая гипотеза, что реализация интенсивных катодных или анодных плазменных микрозарядов связана с формированием локальных катодов или анодов на границе раздела парогазовая фаза – электролит.

При проведении процесса ПЭО в щелочно-фосфатном электролите формируется локальный катод вследствие высокой концентрации анионов OH⁻ и PO₃⁻ на этой границе при анодной поляризации рабочего электрода (рис. 2а). В этом случае высокая напряженность электрического поля приводит к реализации анодных плазменных микрозарядов.

При катодной поляризации рабочего электрода в щелочном электролите (рН ≈ 11,7) невозможна преимущественная локализация катионов на этой границе. Вследствие низкой напряженности электри-

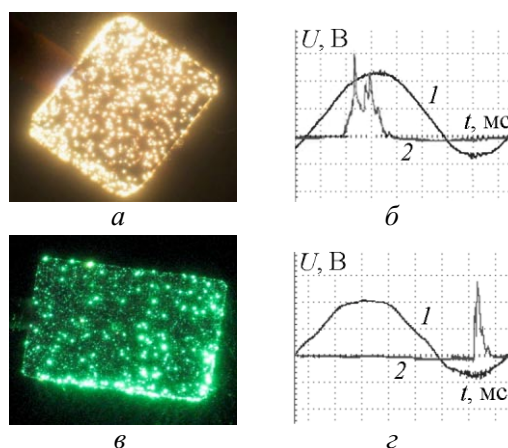


Рис. 1. Анодные и катодные плазменные микрозаряды (а, в), осцилляции на мгновенных значениях напряжения и фото-ЭДС (б, з) при проведении процесса ПЭО магниевого сплава: а, б – в щелочно-фосфатном электролите (2 г/л NaOH, 4 г/л Na₆P₆O₁₈); в, з – во фторидном электролите (20 г/л NH₄F); 1 – значения напряжения, 2 – фото-ЭДС.

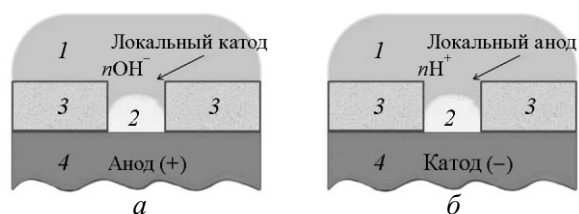


Рис. 2. Локальные катод и анод, формирующиеся при проведении ПЭО в щелочно-фосфатном (а) и фторидных (б) электролитах, соответственно. 1 – электролит, 2 – парогазовая фаза, 3 – покрытие, 4 – сплав.

ческого поля в парогазовой фазе не реализуются мощные плазменные микрозаряды в катодные интервалы или полупериоды прохождения переменного тока.

Вместе с тем, во фторидных электролитах ($\text{pH} \approx 5,35$) происходит образование положительно заряженного локального анода на границе раздела парогазовая фаза – электролит при катодной поляризации рабочего электрода, а при его анодной поляризации не образуются отрицательно заряженные локальные электроды на этих границах (рис. 2б). По этой причине при проведении процесса ПЭО в анодно-катодном режиме в этом электролите реализуются только катодные микрозаряды.

Доказательством корректности данной гипотезы является зажигание как анодных, так и катодных интенсивных микрозарядов на поверхности рабочего электрода при ПЭО магниевого сплава в щелочно-фторидных электролитах, pH которых 8,2; 9,15. Происходит перезарядка локального электрода, реализующегося на границе раздела парогазовая фаза

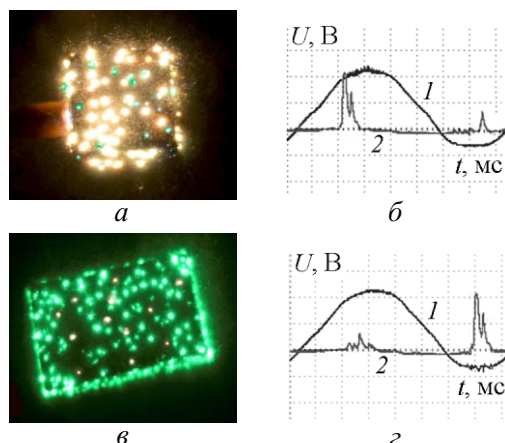


Рис. 3. Анодные и катодные плазменные микрозаряды (а, б), осцилляции на мгновенных значениях напряжения и фото-ЭДС (б, з) при проведении процесса ПЭО магниевого сплава в щелочно-фторидных электролитах (г/л): а, б – 2 NaOH, 20 NH_4F ; в, з – 0,5 NaOH, 20 NH_4F ; 1 – значения напряжения, 2 – фото-ЭДС.

– электролит, при смене полярности рабочего электрода. При этом при проведении процесса ПЭО магниевого сплава в щелочно-фторидных электролитах с $\text{pH} \approx 9,15$ более интенсивными являются анодные микрозаряды (рис. 3а, б), а с $\text{pH} \approx 8,2$ более мощными являются катодные плазменные заряды (рис. 3в, з). Следовательно, изменяя pH щелочно-фторидного электролита, можно управлять отношением мощностей, выделяемых в плазменных анодных и катодных микрозарядах.

Учитывая, что рост толщины покрытия происходит [9 – 12] вследствие испарения атомов металлов,

Таблица

Фазовый состав покрытий, сформированных на поверхности сплава МЛ5 после проведения ПЭО				
Фаза	Структурный тип	Содержание, об. %	Содержание, масс. %	Периоды решетки, Å
Фторидный электролит $\text{pH} \approx 5,35$, симметричная съемка				
Mg F2 (type C4)	tP6/1	42,1 ± 0,1	52,6 ± 0,1	$A = 4,665, C = 3,040$
Mg O (type B1)	cF8/2	8,8 ± 0,0	12,6 ± 0,1	$A = 4,199$
Mg (type A3)	hP2/1	41,9 ± 0,1	29,0 ± 0,1	$A = 3,193, C = 5,186$
Al12 Mg17 (type A12)	cI58/1	7,1 ± 0,1	5,9 ± 0,1	$A = 10,545$
Фторидный электролит $\text{pH} \approx 5,35$, асимметричная съемка				
Mg F2 (type C4)	tP6/1	66,0 ± 0,1	68,6 ± 0,1	$A = 4,654, C = 3,031$
Mg O (type B1)	cF8/2	19,7 ± 0,1	23,2 ± 0,1	$A = 4,180$
Mg (type A3)	hP2/1	14,3 ± 0,1	8,2 ± 0,1	$A = 3,188, C = 5,162$
Щелочно-фторидный электролит $\text{pH} \approx 14$, симметричная съемка				
Mg F2 (type C4)	tP6/1	32,8 ± 0,1	43,5 ± 0,1	$A = 4,674, C = 3,031$
Mg O (type B1)	cF8/2	6,8 ± 0,0	10,3 ± 0,1	$A = 4,200$
Mg (type A3)	hP2/1	48,4 ± 0,1	35,6 ± 0,1	$A = 3,191, C = 5,180$
Al12 Mg17 (type A12)	cI58/1	12,0 ± 0,1	10,6 ± 0,1	$A = 10,553$
Щелочно-фторидный электролит $\text{pH} \approx 14$, асимметричная съемка				
Mg F2 (type C4)	tP6/1	63,3 ± 0,2	68,2 ± 0,2	$A = 4,681, C = 3,035$
Mg O (type B1)	cF8/2	15,7 ± 0,1	19,2 ± 0,2	$A = 4,197$
Mg (type A3)	hP2/1	21,1 ± 0,1	12,6 ± 0,1	$A = 3,191, C = 5,171$

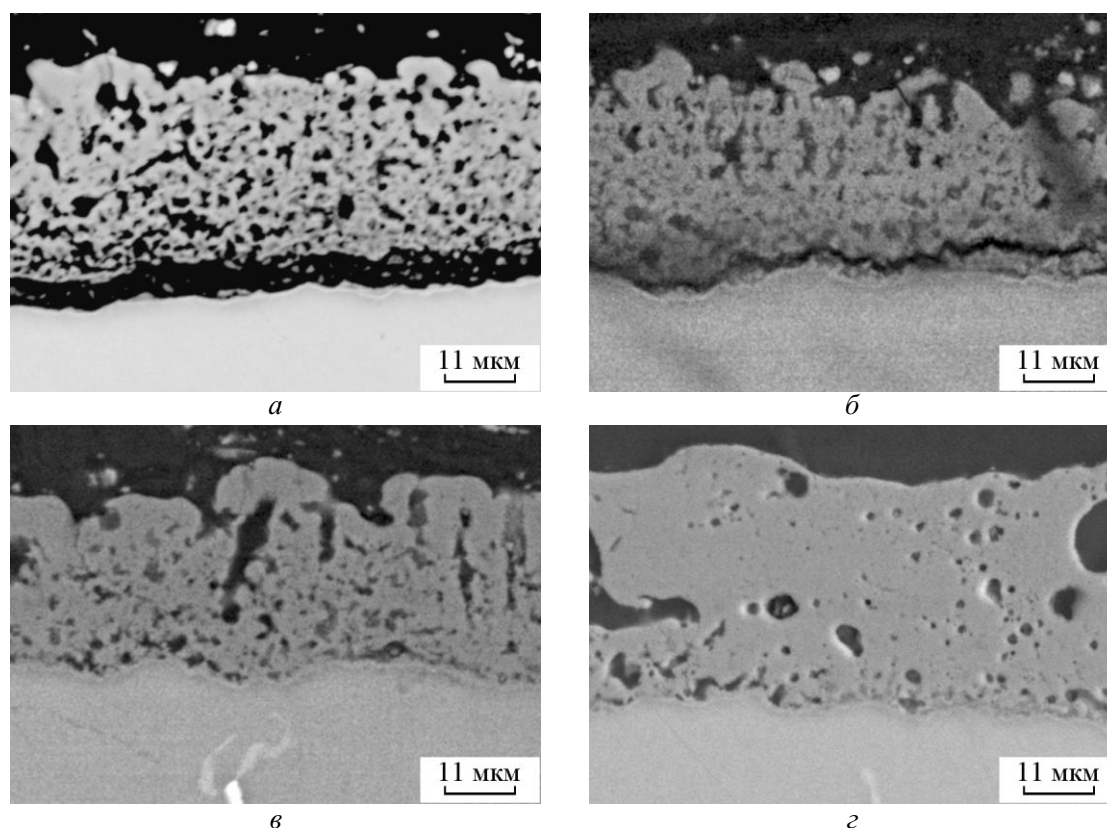


Рис. 4. Типичное строение покрытий, полученных на сплаве МЛ5: а – в щелочно-фосфатном, б – фторидном; в, г – щелочно-фторидных электролитах с $\text{pH} = 9,15$ (в), $\text{pH} = > 14$ (г).

их взаимодействия с окислителями плазмы, частичного выноса расплавленного оксида и металла на поверхность покрытия и их застывания на нем, то большая часть сквозных пор не будет заполнена; то есть в покрытии должно образовываться большое количество пустот как при функционировании только мощных катодных, так и только мощных анодных микроразрядов. Вследствие градиента температуры (уменьшение ее от границы раздела сплав – покрытие к границе раздела покрытие – охлаждаемый водный раствор) происходит более быстрое образование твердой фазы (застывание расплава) в части объема поры, находящейся вблизи или контактирующей с водным раствором. Часть расплавленного металла и образовавшихся расплавленных соединений, в основном MgO , MgF_2 (таблица) при проведении процесса ПЭО во фторидном электролите, застывают в порах покрытия и закрывают незначительную часть его объема.

Микроструктуры поперечных шлифов покрытий толщиной приблизительно 40 мкм, полученных на сплаве МЛ5 в щелочно-фосфатном и фторидном электролитах (рис. 4а, б), однозначно указывают на корректность изложенных выше представлений.

Вместе с тем, если в значительной степени уменьшить мощность катодных микроразрядов, провести их реализацию только вблизи металлической поверхности, то покрытие получается более сплошным (рис. 4в, г). При этом фазовый состав покрытий практически не изменяется (таблица).

На последнее указывают и следующие экспериментальные факты: 1) скорость роста толщины покрытия ($\approx 2,0$ мкм/мин.) на сплаве МЛ5 в анодном режиме проведения процесса ПЭО в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH , 20 г/л NH_4F (на поверхности рабочего электрода функционируют только анодные плазменные микроразряды), в 1,45 раза больше, чем при проведении процесса ПЭО в анодно-катодном режиме (на поверхности рабочего электрода функционируют как анодные, так и катодные микроразряды) только при прочих идентичных условиях проведения ПЭО сплава МЛ5. Однако, удельное изменение массы образцов при практически одинаковой толщине покрытия при анодном режиме проведения процесса ПЭО (33 г/м^2) меньше в 1,15 раза, чем при его проведении в анодно-катодном режиме в этом электролите; 2) начало появления первых пузырьков водорода, отчетливо видимых питтингов на поверх-

ности образцов с покрытиями при их выдержке в 3 %-м водном растворе NaCl, полученными при проведении процесса ПЭО в анодно-катодном режиме в водных растворах, содержащих: 1) 8 г/л NaOH, 20 г/л NH₄F (рН → 14); 2) 2 г/л NaOH, 20 г/л NH₄F (рН = 9,15), и при проведении этого процесса в анодном режиме в электролите 2 в среднем составило: 560 и 640; 125 и 210; 9 и 16 мин, соответственно.

Выводы

1. Установлено, что при проведении ПЭО сплава МЛ5 в анодно-катодном режиме в водном растворе, содержащем 2 г/л NaOH, 4 г/л Na₆P₆O₁₈ (рН = 11,7), реализуются только анодные интенсивные микрозаряды, а в растворе 20 г/л NH₄F (рН = 5,35) — только катодные.

2. Показано, что для практически одновременного зажигания анодных и катодных микрозарядов при проведении ПЭО сплава МЛ5 необходимо увеличивать щелочность фторид содержащего электролита. При этом, чем больше рН такого раствора, тем меньше мощность, выделяемая в катодных микрозарядах.

3. Выявлено, что строение покрытий, сформированных на сплаве МЛ5 после его ПЭО в анодно-катодном режиме, в значительной степени зависит от мощности, выделяемой в катодных микрозарядах. При этом, чем меньше мощность, выделяемая в катодных микрозарядах, тем меньше пористость покрытий.

4. Предложены механизмы: 1) зажигания анодных и катодных микрозарядов при ПЭО магниевого сплава. В основе этого механизма лежит положительная или отрицательная заряженность границ раздела парогазовая фаза – электролит (заряженность локальных электродов); 2) уменьшения пористости покрытий с понижением мощности, выделяемой в сквозных порах покрытия при реализации в них катодных микрозарядов, вследствие практического

отсутствия выноса расплава из магния и его соединений в основном на поверхность покрытия.

Литературы

1. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Материаловедение и термическая обработка цветных металлов. М.: МИСиС, 2001, 416 с.
2. Тимонова М.А. Защита от коррозии магниевых сплавов. М.: Metallurgia, 1977, 160 с.
3. Khaselev O., Weiss D., Yahalom J. Structure and composition of anodic films formed on binary Mg – Al alloys in KOH-aluminate solutions under continuous sparking. Corrosion Science, 2001, v. 43, p. 1295 – 1307.
4. Emley E.F. Principles of magnesium technology. Pergamon Press, London, New York, 1966, 1032 p.
5. Ross R. Handbook of metal treatments and testing, second ed. Chapman&Hall. New York, 1988, 592 p.
6. Perrault G.G. Encyclopedia of electrochemistry of the elements. V. 8. New York, M.Dekker, 1973, 263 p.
7. Ракоч А.Г., Nomine A., Гладкова А.А., Ковалев В.Л., Бардин И.В. Эффективный режим микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ5. Цветная металлургия, 2012, № 5, с. 9 – 14.
8. Ракоч А.Г., Баутин В.А., Бардин И.В., Ковалев В.Л. Механизм и кинетические особенности микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ5пч в электролитах, содержащих NH₄F. Коррозия: Материалы, Защита, 2007, № 9, с. 7 – 13.
9. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М.: Старая Басманная, 2012, 496 с.
10. Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Баутин В.А., Лебедева Н.А., Магурова Ю.В., Бардин И.В. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом. Защита металлов, 2006, т. 42, № 2, с. 173 – 184.
11. Yerokhin A.L., Voevodin A.A., Lyubimov V.V., Zabinski J., Donley M. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys. Surface and Coating Technology, 1998, v. 110, is. 3, p. 140 – 146.
12. Sundararajan G., Rama Krishna L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO Coatings Technology, 2003, v. 167, p. 269 – 277.

Статья поступила в редакцию 24.03.2014 г.

Ракоч Александр Григорьевич — Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (НИТУ “МИСиС”), доктор химических наук, профессор, специалист в области плазменно-электролитического оксидирования легких конструкционных сплавов, покрытий, жаростойкости металлов и сплавов систем Ti-Al, Zr-Nb, Zr-Nb-Al. E-mail: rakoch@mail.ru.

Пустов Юрий Александрович — Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (НИТУ “МИСиС”), кандидат физико-математических наук, доцент, специалист в области аморфных и нанокристаллических сплавов; структуры и коррозионной стойкости сплавов медицинского назначения Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr; плазменно-электролитического оксидирования легких конструкционных сплавов. E-mail: pustov@misis.ru.

Schneider Oliver — Technische Universitat Munchen, Physics Department, профессор, специалист в области электрохимии процессов и материалов, защитных покрытий. E-mail: oliver_m.schneider@tum.de.

Гладкова Александра Александровна — Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (НИТУ “МИСиС”), кандидат химических наук, ассистент, Специалист в области плазменно-электролитического оксидирования легких конструкционных сплавов. E-mail: Sascha-Gladkova@yandex.ru.

Линн Зайяр — Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (НИТУ “МИСиС”), аспирант, специализируется в области плазменно-электролитического оксидирования легких конструкционных сплавов, покрытий. E-mail: zayar49th@gmail.com.

Хабибуллина Зухра Василевна — Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (НИТУ “МИСиС”), инженер, специалист в области плазменно-электролитического оксидирования легких конструкционных сплавов. E-mail: z_habibullina@mail.ru.