УДК 541.138.2

И.А. Козлов[1], *Т.Г. Павловская*[1], *И.А. Волков*[1]

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ТОКА НА СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg–Zn–Zr

Форма импульса, соотношение катодной и анодной составляющей и интенсивность подачи поляризующего сигнала позволяет изменить свойства ПЭО-покрытия. Наиважнейшим фактором получения на поверхности металла качественного ПЭО-покрытия с заданным набором свойств является подбор оптимального режима поляризующего тока. Исследован процесс плазменного электролитического оксидирования магниевого сплава системы Mg–Zn–Zr. Исследована структура покрытия, сформированного с использованием разной очередности положительной и отрицательной составляющих импульсов тока. Определено влияние структуры оксидного покрытия на его защитные свойства.

Ключевые слова: *плазменное электролитическое оксидирование, магниевые сплавы, защита от коррозии, защитные покрытия.*

I.A. Kozlov[1], *T.G. Pavlovskaya*[1], *I.A. Volkov*[1]

AN INFLUENCE OF POLARIZING CURRENT ON PROPERTIES OF PLASMA ELECTROLYTIC COATINGS FOR Mg–Zn–Zr ALLOYS

The pulse shape, the ratio of cathode and anode components and intensity of the polarization signal injection allows one to change properties of plasma electrolytic coating (PEC). The most important factor to provide PEC of the desired quality and the given set of properties on the metal surface is the selection of optimal conditions of the polarizing current. The process of plasma electrolytic oxidation of Mg-Zn-Zr alloy was investigated in this work. The structure of the coating formed with the use of different sequences of the positive and negative components of current pulses was studied. An effect of the structure of the oxide coating on its protective properties was defined as well.

Keywords: *plasma electrolytic oxidation, magnesium alloys, corrosion protection, protective coatings.*

---

[1] Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации
[Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Магниевые сплавы представляют большой интерес как конструкционный материал благодаря уникальному сочетанию малой плотности и относительно высоких механических свойств. Применение в летательных аппаратах деталей из магниевых сплавов позволяет существенно повысить весовую отдачу, а следовательно, увеличить дальность и высоту полетов, грузоподъемность авиационной техники [1–3]. Однако магниевые сплавы обладают низкой коррозионной стойкостью и вопрос о применения их для деталей машин, эксплуатирующихся в различных климатических условиях, связан с созданием эффективных способов их антикоррозионной защиты. Наиболее распространенным является формирование на поверхности металла неметаллических неорганических покрытий с последующим нанесением лакокрасочных покрытий (ЛКП) [4, 5].

Наиболее перспективным для формирования на поверхности магниевых сплавов неметаллических неорганических покрытий, обладающих высокими защитными свойствами, является метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [6]. Этот метод является качественно новой ступенью на пути совершенствования способов защиты магниевых сплавов, в нем совмещаются плазменные и электрохимические механизмы формирования покрытия. С появлением инновационных решений в области оборудования для ПЭО процессов появляются и новые возможности управления электрохимическими процессами, позволяющие проводить исследования влияния на свойства ПЭО-покрытий формы, плотности и частоты поляризующего тока.

В данной работе представлены результаты исследований получения ПЭО-покрытия в силикатно-щелочном электролите [7] при использовании различных форм импульсов и значений поляризующего тока.

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводили в лабораторных условиях. Использовали образцы размером 25×15×2 мм из магниевого сплава системы Mg–Zn–Zr [8]. Процесс плазменного электролитического оксидирования реализовывали в ванне из нержавеющей стали, оборудованной водной системой охлаждения и системой перемешивания. Электролит готовили путем последовательного растворения компонентов при непрерывном перемешивании с помощью механической мешалки и выдерживали приготовленный раствор до использования в течение 30 мин. Наложение поляризующего тока различных форм импульсов осуществляли при помощи источника тока MicroArc-3.0. Плазменное электролитическое оксидирование вели в силикатно-щелочном электролите при температуре 20–25°C. Формирование ПЭО-покрытия осуществлялось при наложении поляризующего тока с симметричной формой импульсов и разной очередностью их следования.

Визуальное исследование состояния поверхности до и после обработки магниевого сплава, а также поперечных шлифов проводили с помощью микроскопа Olympus GX-51 с диапазоном увеличений от ×12,5 до ×2500. Комплекс специальных программ к микроскопу, основанный на анализе изображения, позволил установить пористость покрытий.

Гравиметрический анализ осуществлялся с использованием аналитических весов AND HNR202, позволяющих делать замеры массы с точностью до 10^{-4} грамм. Исследуемые образцы перед взвешиванием сушили при 70°C два часа и для окончательного удаления влаги помещали в эксикатор с силикагелем на 24 ч при комнатной температуре.

Толщину покрытий измеряли с помощью переносного электронного толщиномера, состоящего из электронного блока серии MiniTest 2100 и датчика N02, основанного на вихревом принципе, с диапазоном измерений 0–100 мкм. В ходе экспериментов проведено не менее 20 замеров толщины покрытия на различных участках исследуемой поверхности. Прибор позволяет вычислить среднее значение толщины и разброс значений.

Состав покрытия определяли рентгеноструктурным фазовым анализом. Съемку дифрактограмм образцов магниевого сплава с покрытиями осуществляли рентгеновским методом на дифрактометре D/MAX-2500 японской фирмы «Rigaku» с монохроматическим Cu K_α-излучением. Рабочий режим дифрактометра: напряжение 40 кВ, ток 100 мА, интервал съемки по 20 точкам при угле 10–80 град. Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы Jade 5.

Электрохимические измерения проводили в 3%-ном растворе NaCl при комнатной температуре с применением универсального потенциостата-гальваностата IPC-Pro. Прибор выполнен на современной элементной базе с управлением от встроенного микропроцессора и выходом на персональный компьютер. Управление прибором осуществляют от персонального компьютера через последовательный порт (RS-232) при помощи прилагаемого пакета программ. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М-2 (ГОСТ 05.2234–77), заполненный насыщенным раствором KCl.

Выбор режима поляризации магниевого сплава начали с установления разности потенциалов, при которых формируется наиболее качественное покрытие. За разность потенциалов взяли сумму модулей мгновенного значения напряжений положительного и отрицательного импульса. Расчет вели по формуле

$$\Delta V = \left|A_{V^-}\right| + \left|A_{V^+}\right|,$$

где ΔV – разность мгновенных значений напряжения положительного и отрицательного импульса; A_{V^-}, A_{V^+} – мгновенное значение напряжения отрицательного и положительного импульса соответственно.

Результаты и их обсуждение

Для формирования ПЭО-покрытий выбрали несколько значений разности потенциалов (200, 400, 600 и 800 В) и очередности импульсов («отрицательный–положительный», «положительный–отрицательный») поляризующего тока.

В случае использования поляризующего тока с ΔV=200 В (в независимости от очередности следования импульсов) по визуальному наблюдению установлено: интенсивное выделение газа и отсутствие на обрабатываемой поверхности люминесценции или плазменных микроразрядов. Предположительно это может быть связано с преобладание реакций анодного растворения магниевой подложки под действием электрического тока (реакция 1), что подтверждено потерей массы (-0,0001 г/см^2):

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \text{ (анодное растворение)}, \quad (1)$$

$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \text{ (побочная реакция)}. \quad (2)$$

Отсутствие свечения и микроразрядов вполне возможно связано с малым амплитудным значением напряжения как в катодный, так и в анодный полупериоды, что не позволяет достичь в результате электрохимических реакций критической концентрации ионов (OH^-, Mg^{2+}, SiO_3^{2-}) на границе раздела металл/электролит [9]. Из-за малой концентрации ионов протекание реакций (3, 4) невозможно, и следовательно пленка не формируется:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2, \quad (3)$$

$$Mg^{2+} + SiO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow Mg_2SiO_4 + H_2O. \quad (4)$$

Отсутствие какой-либо пленки подтверждено замером токопроводности поверхности образца из магния. Установлено отсутствие диэлектрического слоя (ток проводится при напряжении >2 В). Поскольку неметаллические неорганические покрытия обладают диэлектрическими свойствами [10], этот метод можно считать приемлемым для данного случая.

При оксидировании с использованием значений импульса напряжения ΔV=400–800 В, визуально наблюдались свечение и микроразряды на поверхности образца. Проверка поверхности образцов на проводимость тока показала наличие диэлектрического слоя (ток не проводится при напряжении 30 В). В зависимости от значений ΔV поляризующего тока распределение и интенсивность микроразрядов существенно различалась: при наложении тока с ΔV=800 В у торцов образца наблюдалась более высокая концентрация микроплазменных разрядов, чем в центре, при ΔV=400–600 В зафиксировано равномерное распределение плазменных разрядов по поверхности. Стоит отметить, что при ΔV=600 В интенсивность горения микроразрядов и их миграция по поверхности образца была выше чем при ΔV=400 В. Осмотр образцов магниевого сплава после ПЭО позволил установить, что распределение и интенсивность горения микроразрядов влияет на внешний вид ПЭО-покрытия. Так, при ΔV=800 В формируется неравномерное по цвету покрытие, имеющее более светлый цвет у торцов образца (рис. 1, *а*, *б*), а при ΔV=400–600 В (рис. 1, *в*–*е*) сформированное покрытие имеет равномерный светло-серый цвет.

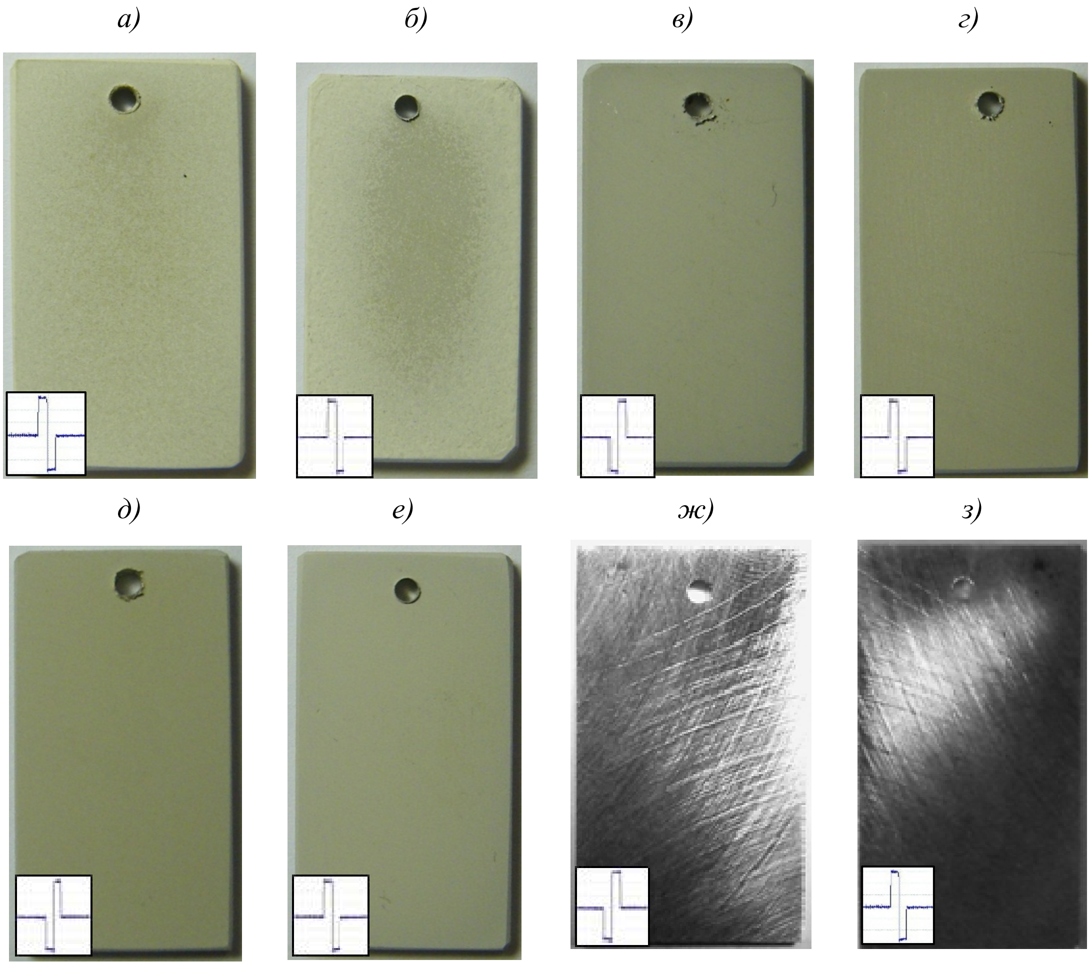

Рис. 1. Внешний вид образцов из магниевого сплава с ПЭО-покрытием, сформированным в силикатно-щелочном электролите при использовании поляризующего тока с симметричной формой импульсов с различным значением ΔV: 800 (*а*, *б*), 600 (*в*, *г*), 400 (*д*, *е*) и 200 В (*ж*, *з*)

Рентгеноструктурным фазовым анализом установлено, что покрытия на магниевом сплаве при значениях ΔV, равных 400, 600 и 800 В, обладают сложной структурой, состоящей преимущественно из оксидов ($ZnO+Zr_3O$, MgO, Mg_2SiO_4). Такой фазовый состав вполне подтверждает теорию о гетерооксидности покрытий [11].

При замере толщины покрытия токовихревым методом установлено, что не только цвет, но и толщина покрытия зависит от распределения и интенсивности плазменных разрядов. Так, на образцах, обработанных при ΔV=800 В, зафиксировано уменьшение толщины покрытия от торцов к середине в 2 раза (рис. 2), а на образцах, обработанных при ΔV=400 В и ΔV=600 В, толщина покрытия равномерна (рис. 3). Осмотр поперечных шлифов магниевого сплава с ПЭО-покрытием позволил установить, что при поляризации током с очередностью следования импульсов «положительный–отрицательный» в независимости от значений ΔV формируется покрытие с развитой поверхностью. В покрытии присутствуют поры, разнородные включения и дефекты (см. рис. 2 и 3), в большинстве случаев ориентированные вдоль направления роста покрытия, т. е. перпендикулярно обрабатываемой поверхности. При другой очередности следования импульсов («отрицательный–положительный») покрытия имеют значительно менее развитую поверхность, однако характеризуются аналогичными дефектами и включениями, ориентированными параллельно металлической подложке, и отличаются по объемной пористости. Так, у сформированного с очередностью следования импульсов «отрицательный–положительный» объемная пористость составляет 11%, а при очередности следования импульсов «положительный–отрицательный»: 15%.

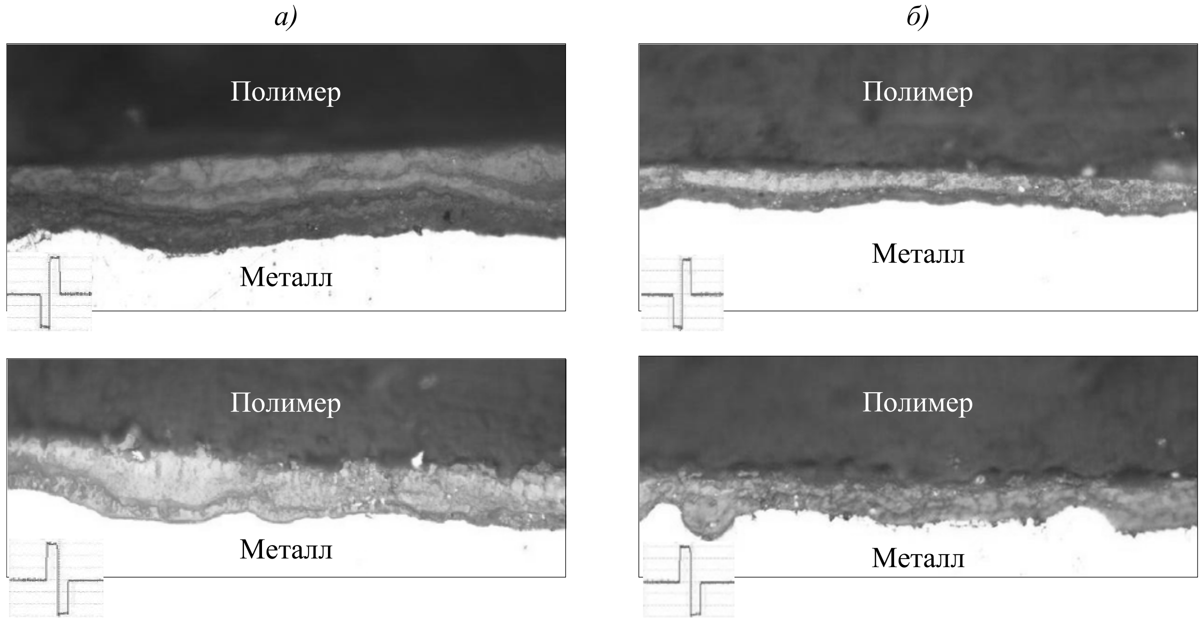

Рис. 2. Поперечный шлиф образцов из магниевого сплава с ПЭО-покрытием, сформированным в силикатно-щелочном электролите при наложении поляризующего тока с симметричной формой импульсов при значении ΔV=800 В (*а* – торец; *б* – середина образца)

Стоит отметить, что на алюминиевых сплавах ПЭО-покрытия обладают послойным строением [12]. Обнаружено наличие в покрытии двух слоев: *поверхностного* – обладающего наибольшим количеством дефектов, а также *переходного* – имеющего меньшее количество дефектов и находящегося под поверхностным слоем вблизи границы раздела металл/покрытие (см. рис. 3). Использование тока с очередностью импульсов «положительный–отрицательный» привело к преобладанию *поверхностного* слоя с высокой концентрацией дефектов и частичного отсутствия малопористого *переходного* слоя. Такое строение должно негативно влиять на защитные свойства покрытия. Противоположная картина наблюдалась при использовании поляризующего тока с очередностью импульсов «отрицательный–положительный», размеры *поверхностного* и *основного* слоев одинаковы, между ними видна четко выраженная граница.

Электрохимические исследования покрытий, проведенные в 3%-ном NaCl, подтвердили предположение о влиянии величины переходного слоя на защитные свойства покрытия. На рис. 4 изображены анодные поляризационные кривые ПЭО-покрытий, нанесенных по различным режимам.

Зафиксировано различие между потенциалами коррозии ПЭО-покрытий, нанесенных по разным режимам, составляющее >230 мВ. Покрытие, нанесенное при поляризующем токе с очередностью следования импульсов «отрицательный–положительный», позволяет сохранить пассивность системы металл/покрытие в большем диапазоне ($E_{стац}$=-1650 мВ, $E_{кор}$=-1472 мВ), чем при использовании поляризующего тока с очередностью следования импульсов «положительный–отрицательный» ($E_{стац}$=-1812 мВ, $E_{кор}$=-1725 мВ). Установлена более высокая скорость растворения образца с ПЭО-покрытием, сформированным по режиму с очередностью следования импульсов «положительный–отрицательный»: на отрезке ΔV≈120 мВ ток увеличивался на 2 порядка; а на другом образце с ПЭО-покрытием, сформированным по режиму с очередностью следования импульсов «отрицательный–положительный», такое же увеличение тока происходит на отрезке ΔV≈300 мВ.

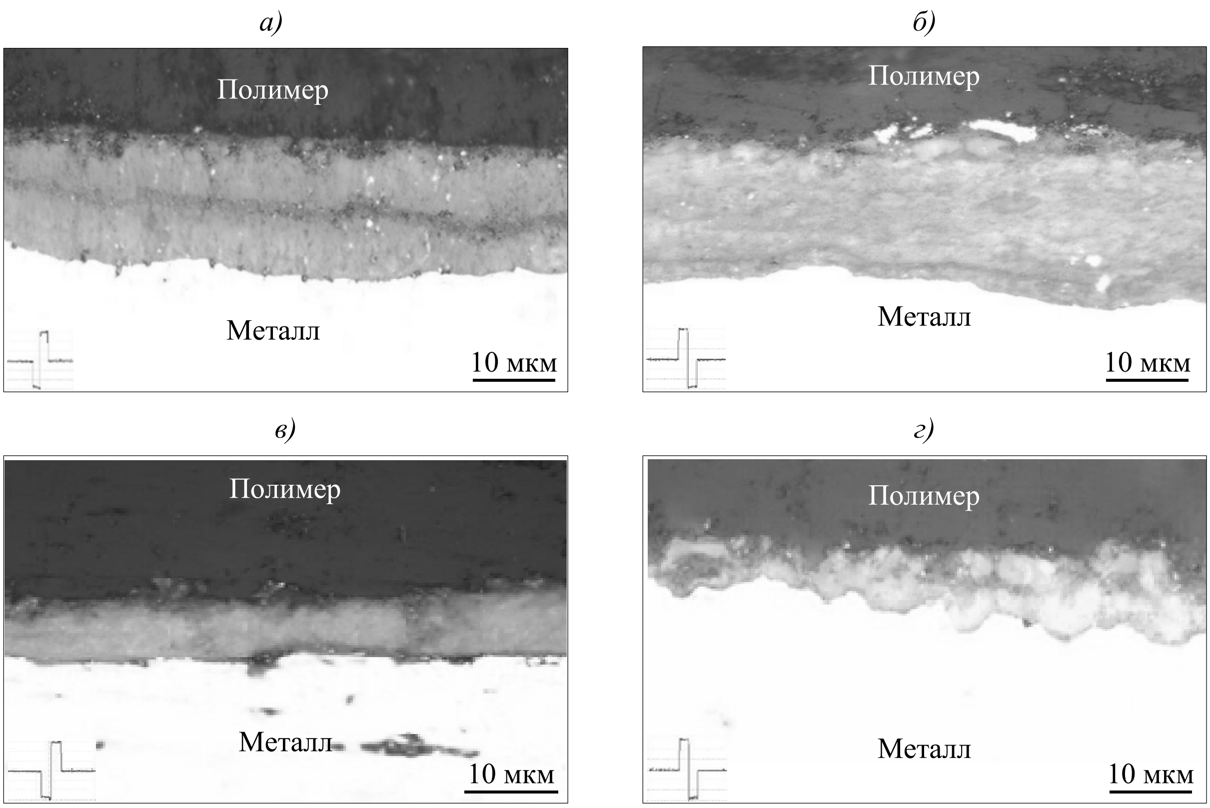

Рис. 3. Поперечный шлиф образцов из магниевого сплава с ПЭО-покрытием, сформированным в силикатно-щелочном электролите при наложении поляризующего тока с симметричной формой импульсов (*а*, *б* – при ΔV=600 В; *в*, *г* – при ΔV=400 В)

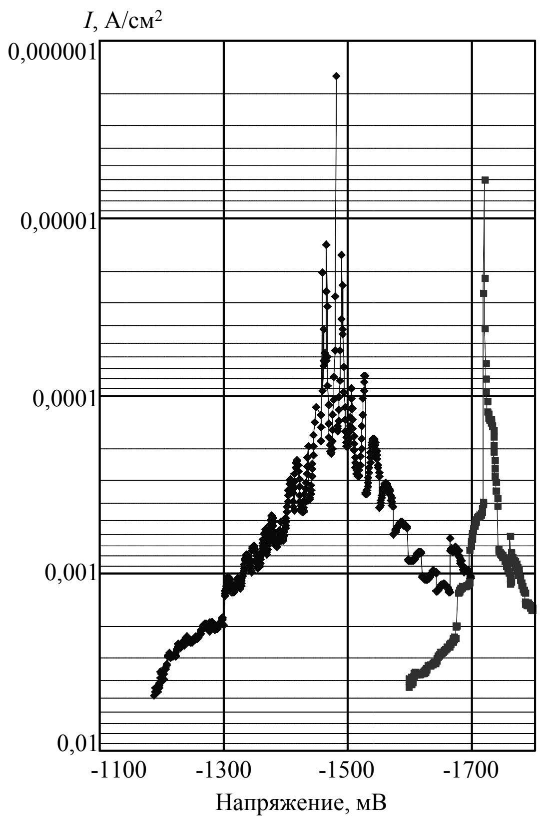

Рис. 4. Анодные поляризационные кривые образцов из магниевого сплава с ПЭО-покрытием, сформированным в силикатно-щелочном электролите при значении ΔV=600 В при наложении поляризующего тока с симметричной формой импульсов при очередности «отрицательный–положительный» (♦) и «положительный–отрицательный (■)

Полученные в ходе электрохимических исследований результаты полностью подтвердили предположение о более высоких защитных свойствах покрытий, полученных при использовании поляризующего тока с очередностью импульсов «отрицательный–положительный», так как структура покрытия обладает значительно большим *переходным* слоем, имеющим меньшую объемную пористость и количество дефектов.

Выводы

Исследован процесс плазменного электролитического оксидирования магниевого сплава системы Mg–Zn–Zr при наложении переменного поляризующего тока с различной очередностью и различной амплитудой симметричных импульсов.

Визуальное наблюдение за процессом ПЭО магниевого сплава при различных значениях ΔV позволило установить, что распределение и интенсивность горения плазменных разрядов непосредственно влияет на внешний вид и толщину формируемого покрытия. Определен диапазон разности мгновенных значений напряжения поляризующего импульсного тока, при котором формируется равномерное по внешнему виду и толщине ПЭО-покрытие с малой объемной пористостью.

Установлено, что формируемое покрытие делиться на два ярко выраженных слоя: *поверхностный* и *переходный*. Величина и структура этих слоев зависит как от разности мгновенных значений напряжения, так и от очередности следования импульсов поляризующего тока.

Электрохимическими исследованиями в 3%-ном NaCl магниевого сплава с ПЭО-покрытием подтверждено теоретическое предположение о влиянии строения покрытия, а именно величины переходного слоя, на защитные свойства. Более высокими защитными свойствами характеризуются покрытия, полученные при использовании поляризующего тока с очередностью импульсов «отрицательный–положительный».

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каримова С.А., Дуюнова В.А., Козлов И.А. Конверсионное покрытие для жаропрочного литейного магниевого сплава МЛ10 //Литейщик России. 2012. №2. С. 26–29.
3. Волкова Е.Ф., Антипов В.В., Морозова Г.И. Особенности формирования структуры и фазового состава деформированных полуфабрикатов из серийного сплава МА14 //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 8–15.
4. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 18–22.
5. Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Антипов В.В., Каримова С.А., Рудаков А.Г., Оглодков М.С. Влияние коррозионной среды на скорость роста трещины усталости в алюминиевых сплавах //Авиационные материалы и технологии. 2011. №1. С. 16–20.
6. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования //Вестник ДВО РАН. 2010. №5. С. 35–46.
7. Способ получения защитных покрытий на магниевых сплавах: пат. 2447202 Рос. Федерация; опубл.10.04.2012.
8. Волкова Е.Ф., Морозова Г.И. Структура и свойства цирконийсодержащего магниевого сплава МА14 //МиТОМ. 2006. №1. С. 24–28.
9. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes //Surface & Coatings Technology. 2010. №204. P. 2316–2322.

10. 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.
11. Гордиенко П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах испарения и пробоя. Владивосток: Даль-наука. 1996. 216 с.
12. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ. 2005. 368 с.

REFERENS LIST

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 g. [The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Karimova S.A., Dujunova V.A., Kozlov I.A. Konversionnoe pokrytie dlja zharoprochnogo litejnogo magnievogo splava ML10 [Conversion covering for a heat resisting foundry magnesian alloy of ML10] //Litejshhik Rossii. 2012. №2. S. 26–29.
3. Volkova E.F., Antipov V.V., Morozova G.I. Osobennosti formirovanija struktury i fazovogo sostava deformirovannyh polufabrikatov iz serijnogo splava MA14 [Features of formation of structure and phase structure of the deformed semi-finished products from a serial alloy of MA14] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №3. S. 8–15.
4. Zhilikov V.P., Karimova S.A., Leshko S.S., Chesnokov D.V. Issledovanie dinamiki korrozii aljuminievyh splavov pri ispytanii v kamere solevogo tumana (KST) [Garlic research of dynamics of corrosion of aluminum alloys at test in the camera of salt fog (CSF)] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №4. S. 18–22.
5. Hohlatova L.B., Kolobnev N.I., Antipov V.V., Karimova S.A., Rudakov A.G., Oglodkov M.S. Vlijanie korrozionnoj sredy na skorost' rosta treshhiny ustalosti v aljuminievyh splavah [Influence of the corrosion environment on the growth rate of a crack of fatigue in aluminum alloys] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №1. S. 16–20.
6. Gnedenkov S.V., Sinebrjuhov S.L., Hrisanfova O.A., Egorkin V.S., Mashtaljar D.V., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S., Volkova E.F. Svojstva pokrytij, sformirovannyh na magnievom splave MA8 metodom plazmennogo jelektroliticheskogo oksidirovanija [Properties of the coverings created on a magnesian alloy of MA8 by a method of plasma electrolytic oxygenating] //Vestnik DVO RAN. 2010. №5. S. 35–46.
7. Sposob poluchenija zashhitnyh pokrytij na magnievyh splavah [Way of receiving sheetings on magnesian alloys]: pat. 2447202 Ros. Federacija; opubl.10.04.2012.
8. Volkova E.F., Morozova G.I. Struktura i svojstva cirkonijsoderzhashhego magnievogo splava MA14 [Strukture and properties of a zirconium-containing magnesian alloy MA14] //MiTOM. 2006. №1. S. 24–28.
9. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes //Surface & Coatings Technology. 2010. №204. P. 2316–2322.
10. Rakoch A.G., Bautin V.A., Bardin I.V., Kovalev V.L. Mehanizm i kineticheskie osobennosti mikrodugovogo oksidirovanija magnievogo splava ML5pch v jelektrolitah, soderzhashhih NH4F [Mechanism and kinetic features of microarc oxygenating of magnesian alloy МЛ5pch in the electrolytes containing NH4F] //Korrozija: materialy, zashhita. 2007. №9. S. 7–13.
11. Gordienko P.S. Obrazovanie pokrytij na anodnopoljarizovannyh jelektrodah v vodnyh jelektrolitah pri potencialah isparenija i proboja [Formation of coverings on the anodically polarized electrodes in water electrolytes at evaporation and breakdown potentials]. Vladivostok: Dal'-nauka. 1996. 216 s.
12. Suminov I.V., Jepel'fel'd A.V., Ljudin V.B. Mikrodugovoe oksidirovanie (teorija, tehnologija, oborudovanie) [Microarc oxygenating (the theory, technology, the equipment)]. M.: JeKOMET. 2005. 368 s.