

УДК 669.721'71'5"857:621.762.224

С.В. Гнеденков*, М.В. Сидорова*, С.Л. Синябрюхов*,
В.В. Антипов, В.М. Бузник**, Е.Ф. Волкова, В.И. Сергиенко*

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА АВИАЦИОННЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Разработаны способы формирования покрытий, в том числе композиционных, с применением фторполимерных материалов для повышения антикоррозионных и механических характеристик деформируемых сплавов магния, используемых в авиации. Установлено, что базовый ПЭО-слой обладает термостойкостью до 500°C. Композиционное покрытие повышает сопротивление переносу заряда на пять порядков по сравнению с незащищенной поверхностью магниевого сплава, снижает коэффициент трения до 0,04 и улучшает протекторные свойства, расширяя возможности практического использования магневых сплавов.

Ключевые слова: *способы формирования покрытий, композиционные покрытия, фторполимерные материалы, повышение коррозионной стойкости, магневые деформируемые сплавы, термостойкость базового ПЭО-слоя.*

Methods of the coatings formation, including composition coatings, using fluoropolymer materials for increasing corrosion and mechanical properties of wrought magnesium alloys applied in aviation have been developed. It was established that the basic PEO-layer has a thermal resistance up to 500°C. Composite coating increases a resistance of charge transfer by five orders of magnitude as compared with a bare magnesium alloy, decreases a friction coefficient down to 0,04 and improves protective properties, enhancing a practical use of magnesium alloys.

Key words: *methods of the coatings formation, composite coatings, fluoropolymer materials, increasing of corrosion resistance, wrought magnesium alloys, thermal resistance of PEO-basic layer.*

*Институт химии ДВО РАН.

** Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

В последнее десятилетие магневые сплавы интенсивно внедряются в наукоемкие производства, в которых традиционно использовались сплавы алюминия. Вместе с тем некоторые сплавы на основе магния, применяемые в настоящее время в авиации (в частности, деформируемые сплавы марок МА8, МА2-1), не в полной мере отвечают современным требованиям, предъявляемым конструкторами при проектировании новой техники (например, улучшенные прочностные и антикоррозионные свойства), а попытки повысить качество сплавов методом легирования не всегда обеспечивают желаемый результат. Обладая рядом уникальных свойств – низкой плотностью, высокой прочностью, хорошим электромагнитным экранированием, удовлетворительным запасом пластичности, легкостью в механической обработке и возможностью вторичной переработки, – магневые сплавы все же уступают стали и сплавам алюминия по практической востребованности. Широкому распространению магния и его сплавов в промышленности препятствуют два значимых недостатка – низкая износостойкость и сопротивляемость коррозии [1–6].

Одним из способов решения проблемы является модификация поверхности материала, не меняющая его объемных свойств. Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) является

востребованным способом поверхностной обработки металлов и сплавов. ПЭО обеспечивает формирование в экологически безопасных электролитических системах равномерных гетерооксидных керамикоподобных поверхностных слоев, обладающих значительной коррозионной стойкостью, на образцах сложных форм и различных размеров [7]. Плазменные разряды, реализуемые в процессе ПЭО, способствуют формированию покрытий, в состав которых входят как элементы материала подложки, так и элементы электролита. Варьированием состава электролита и режимов ПЭО формируют покрытия с заданными свойствами, отвечающие поставленным требованиям.

В данной работе обсуждаются способы формирования на сплавах магния, применяемых в авиационной промышленности, антикоррозионных ПЭО-покрытий, обладающих приемлемыми для практического применения механическими, антикоррозионными характеристиками и термостойкостью. Определены влияние режимов ПЭО на физико-химические свойства и состав защитных покрытий на магниевом сплаве МА8, а также взаимосвязь электрохимических и механических свойств покрытий с химическим составом сплава. С использованием выявленных закономерностей в получении ПЭО-покрытий, отработанных на сплаве МА8, сплавах систем Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и

Mg–Zr–Nd, сформированы гетерооксидные слои, обладающие повышенными антикоррозионными свойствами и износостойкостью.

В представленной работе изучены свойства покрытий, сформированных на сплавах магния методом ПЭО [8], системы легирующих компонентов сплавов приведены в табл. 1.

С применением современного оборудования изучены антикоррозионные и механические свойства формируемых слоев. Информативным методом исследования гетероструктур, находящихся в контакте с различными средами, является метод электрохимической импедансной спектроскопии, реализуемый электрохимической системой 12558WB фирмы «Solartron Mobrey Ltd» (Великобритания). По техническим характеристикам система является оптимальным комплексом для решения многих задач изучения электрохимических, коррозионных процессов, физико-химических свойств поверхностных слоев различного типа.

В исследованиях применен метод локальной электрохимической импедансной спектроскопии (ЛЭИС), который благодаря сканированию зондом электрода над исследуемой поверхностью позволяет получить информацию о влиянии локальных гетерогенных мезоразмерных включений и морфологических особенностей на характер проводимости и, следовательно, интенсивность обменных процессов на границе раздела фаз.

Состав покрытий исследован методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронно-зондовым микроанализом (ЭЗМА) и энергодис-

персионной спектроскопии (ЭДС). Для оценки морфологических особенностей слоев применяли электронную и атомную силовую микроскопию, емкостные методы исследования. Механические свойства покрытий (микротвердость и модуль упругости) изучены с помощью динамического ультрамикротвердомера Dynamic Ultra Micro Hardness Tester DUH-W201 фирмы «Shimadzu» (Япония). Износостойкость, коэффициент трения и силы адгезии покрытия к подложке исследованы на скретч-тестере Revetest и трибометре фирмы «CSM Instruments» (Швейцария). Эти приборы позволяют проанализировать свойства покрытия путем сопоставления данных акустической эмиссии и оптических наблюдений в процессе воздействия индентора на образец, а также рассчитать износ образца посредством оценки профиля борозды износа с использованием профилометра Surtronic 25 фирмы «Taylor Hobson» (Англия).

Испытание покрытий на термическую устойчивость проводили согласно методике, описанной в работе [9]. Образцы выдерживали в муфельной печи при 500°C в течение 2 мин, затем погружали в холодную воду. После высушивания на воздухе в течение 5 мин цикл повторяли. За изменениями, происходящими с поверхностью покрытий, наблюдали в оптический микроскоп. Исследования термостабильности формируемых покрытий проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ, ДТГ) на термогравиметрическом дифференциально-термическом анализаторе DTG-60H фирмы «Shimadzu» (Япония).

Таблица 1

Магниево деформируемые сплавы

Сплав	Система легирующих компонентов
MA8	Mg–Mn–Ce
MA2-1	Mg–Al–Zn–Mn
MA14	Mg–Zn–Zr
MA20	Mg–Zn–Zr–Ce
MA12	Mg–Zr–Nd
ВМД10-1	Mg–Zn–Zr–Y

Таблица 2

Режимы формирования, состав и физико-химические свойства покрытий*

Условный номер образца	Состав электролита, ПЭО-режим формирования покрытия	Фазовый состав покрытия	d , мкм	H_{μ} , ГПа	R_p , Ом·см ²	I_k , А/см ²	E_k , В
1	Без ПЭО-обработки	–	–	0,6±0,1	4,9·10 ²	5,3·10 ⁻⁵	-1,56
2	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, 15 г/л монополярный	MgO	8±1	0,4±0,1	1,1·10 ⁴	2,2·10 ⁻⁶	-1,56
3	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, 15 г/л NaF, 5 г/л монополярный	MgO, Mg ₂ SiO ₄	11±3	0,9±0,4	1,5·10 ⁵	1,7·10 ⁻⁷	-1,53
4	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, 15 г/л NaF, 5 г/л биполярный	MgO, Mg ₂ SiO ₄	16±2	4,6±0,9	3,3·10 ⁵	7,8·10 ⁻⁸	-1,50

* d – толщина ПЭО-покрытий; H_{μ} – микротвердость; R_p – поляризационное сопротивление; I_k – ток коррозии; E_k – потенциал свободной коррозии.

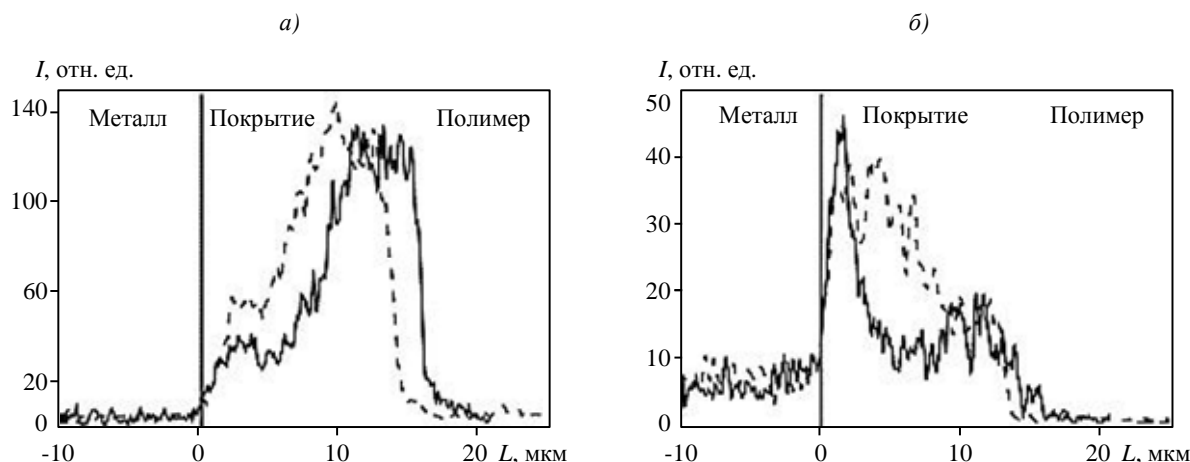


Рис. 1. Распределение кремния (а) и фтора (б) по толщине слоев, сформированных в моно- (---) и биполярном (—) режимах в силикатно-фторидном электролите

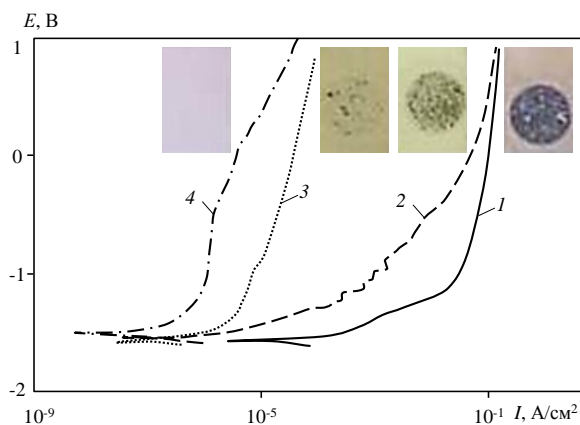


Рис. 2. Поляризационные кривые для образцов из сплава МА8 с покрытиями, полученными в различных электролитах и режимах ПЭО (см. табл. 2) и фотографии образцов после проведения коррозионных испытаний

Подбор условий для формирования защитных покрытий (состав электролита и режим ПЭО) осуществляли на сплаве МА8, содержащем наименьшее количество и концентрацию легирующих элементов. По результатам исследований выбраны силикатно-фторидный электролит и биполярный режим формирования ПЭО-слоев [10], который по совокупности свойств формируемых покрытий обладает значительными преимуществами над монополярным. В частности, показано, что, несмотря на качественно идентичный фазовый состав (MgO и Mg_2SiO_4) покрытий, полученных в различных условиях поляризации, обнаружены существенные отличия в количественном содержании ортосиликата магния. Интенсивность РФА-пиков на дифрактограмме образца, обработанного в условиях анодно-катодной поляризации, выше, чем соответствующие пики для покрытия, сформированного в монополярном режиме. Эта тенденция

подтверждена данными ЭЗМА (рис. 1), где показано также, что количество кремния выше в приповерхностных слоях покрытия, а фтор, напротив, преимущественно содержится в беспористом подслое покрытия, обеспечивая тем самым большую коррозионную стойкость ПЭО-слоя.

Режим окислирования существенно влияет на морфологию формируемого ПЭО-слоя. Использование биполярного режима позволило повысить толщину ПЭО-слоя с 8–10 до 16–18 мкм по сравнению с монополярным режимом, снизить пористость внешнего слоя покрытия более чем в 3,5 раза и увеличить плотность внутреннего подслоя, в значительной степени определяющего антикоррозионные свойства покрытия в целом. Указанные морфологические особенности и повышенное по сравнению с покрытием, сформированным в монополярном режиме, содержание ортосиликата магния обуславливают высокие механические свойства ПЭО-покрытия, полученного в биполярном режиме (табл. 2), по сравнению с покрытием, сформированным в монополярном режиме [8].

В соответствии с данными электрохимических измерений (табл. 2) поверхностные слои, полученные в биполярном режиме ПЭО, обладают лучшими антикоррозионными свойствами в сравнении с покрытиями, сформированными в монополярных режимах. Анализ данных, полученных методом потенциодинамической поляризации образцов в 3%-ном растворе NaCl (рис. 2, см. табл. 2), показывает, что наибольшим поляризационным сопротивлением обладает покрытие, полученное в условиях анодно-катодной поляризации (см. рис. 2, кривая 4). Покрытие, сформированное таким образом, имеет минимальное значение тока коррозии. Введение фторид-ионов в силикатный электролит увеличивает поляризационное сопротивление на порядок (см. табл. 2, рис. 2, кривые 2, 3). Вероятно, что это связано с активацией поверхности магния ионами фтора и форми-

рованием более толстого покрытия с меньшей пористостью. Присутствие MgF_2 в ПЭО-покрытии установлено методом РФЭС.

Экспериментальные результаты, полученные при плазменном электролитическом оксидировании сплава МА8, использованы при отработке режимов формирования защитных гетерооксидных покрытий на авиационных магниевых сплавах (МА14, МА20 и ВМД10-1), обладающих более сложными составом и структурой [11].

Осуществлена оптимизация катодной составляющей ПЭО с целью получения покрытий с наилучшими защитными свойствами. Приведены антикоррозионные и механические характеристики образцов без покрытий и с ПЭО-слоями, сформированными в силикатно-фторидном электролите в двух режимах, отличающихся катодной составляющей (табл. 3). В режиме 1 катодная составляющая гальваностатически зафиксирована при значении плотности тока $0,08 \text{ A/cm}^2$. В режиме 2 катодное смещение потенциостатически стабилизировано на значении 30 В. Анодная составляющая в обоих режимах изменялась потенциоди-

намически от 30 до 300 В. Продолжительность оксидирования составляла 10 мин.

Улучшение свойств различных сплавов в результате ПЭО происходит неодинаково, степень защитных свойств покрытий в определенной степени зависит от легирующих элементов. Значения модуля импеданса ($|Z|_{f=0,01}$) и поляризационного сопротивления увеличиваются на 2–5 порядков, на эту же величину снижаются токи коррозии покрытий по сравнению с необработанными сплавами (см. табл. 3).

По результатам анализа данных (см. табл. 3), полученных с помощью электрохимической импедансной спектроскопии и методом поляризационных кривых, и изображения поперечных шлифов (рис. 3) установлено, что ПЭО-процесс влияет на морфологию покрытий. При использовании режима 2 формируются слои с меньшей пористостью и развитостью поверхности и, следовательно, с большей плотностью. Очевидное улучшение антикоррозионных свойств пленок, сформированных с применением режима 2 (рис. 4), отмечается для сплавов системы $Mg-Zn-Zr$

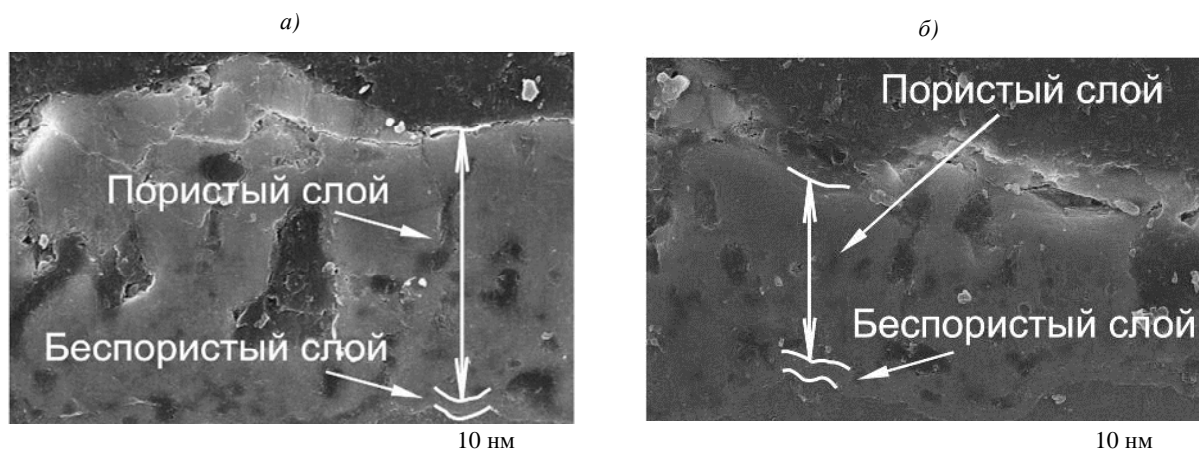


Рис. 3. СЭМ-изображения поперечных шлифов покрытий, сформированных на сплаве ВМД10-1 с применением режимов 1 (а) и 2 (б)

Таблица 3

Влияние режима обработки методом ПЭО на свойства образцов из магниевых сплавов

Сплав (система)	Режим обработки	$ Z _{f=0,01}$, Ом·см ²	E_k , В	I_k , А/см ²	R_n , Ом·см ²	H_μ , ГПа	d , мкм	F_{Me} , Н
МА8 (Mg-Mn-Ce)	Без обработки	$8,9 \cdot 10^2$	-1,56	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^2$	$0,62 \pm 0,01$	–	–
	1	$5,4 \cdot 10^4$	-1,53	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^4$	$2,1 \pm 0,6$	16 ± 2	13,6
МА14 (Mg-Zn-Zr)	Без обработки	$7,7 \cdot 10^2$	-1,50	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^1$	$0,9 \pm 0,2$	–	–
	1	$4,8 \cdot 10^5$	-1,43	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^5$	$1,9 \pm 0,5$	18,4	11,1
	2	$4,7 \cdot 10^6$	-1,42	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^6$	$2,9 \pm 0,9$	17,9	16,4
МА20 (Mg-Zn-Zr-Ce)	Без обработки	$3,2 \cdot 10^1$	-1,57	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^1$	$0,9 \pm 0,3$	–	–
	1	$5,3 \cdot 10^5$	-1,55	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^5$	$2,9 \pm 0,6$	22,2	14,5
2	$1,3 \cdot 10^6$	-1,48	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^6$	$3,0 \pm 0,6$	19,2	16,6	
ВМД10-1 (Mg-Zn-Zr-Y)	Без обработки	$2,2 \cdot 10^3$	-1,70	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^3$	$1,1 \pm 0,3$	–	–
	1	$1,7 \cdot 10^5$	-1,63	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^5$	$3,1 \pm 0,8$	26,7	17,4
	2	$1,5 \cdot 10^5$	-1,71	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^5$	$2,8 \pm 1,0$	19,4	18,0

Примечание. $|Z|_{f=0,01}$ – модуль импеданса на частоте $f=0,01$ Гц; E_k – потенциал свободной коррозии; I_k – ток коррозии; R_n – поляризационное сопротивление; H_μ – микротвердость; d – толщина ПЭО-покрытий; F_{Me} – сила, при которой происходит процарапывание индентором пленки до металла при скретч-тестировании.

(сплавы МА14, МА20). Однако свойства покрытий на сплаве ВМД10-1 (система Mg–Zn–Zr–Y) заметных изменений не претерпевают. Снижение толщины слоев на сплаве ВМД10-1 при увеличении плотности и сохранении порядка электрохимических параметров может рассматриваться как положительный фактор в выборе оптимального режима формирования покрытий. Анализ импедансных данных также показал, что в режиме 2 формируются покрытия, имеющие большую толщину беспористого подслоя.

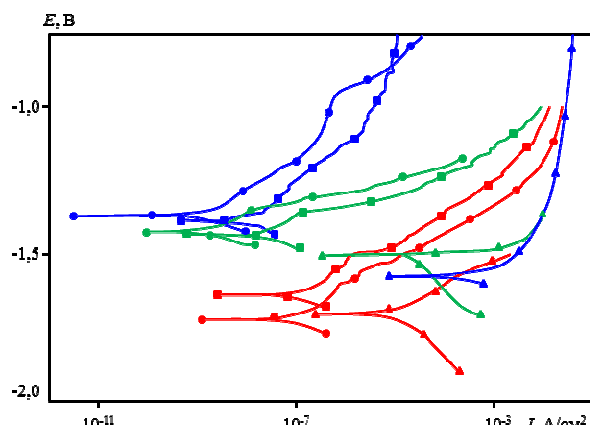


Рис. 4. Поляризационные кривые для образцов из магниевых сплавов ВМД10-1 (—), МА14 (—), МА20 (—) без покрытий (▲) и с ПЭО-покрытиями, сформированными с применением режимов 1 (■) и 2 (●), испытанных в 3%-ном растворе NaCl

Согласно экспериментальным данным (см. табл. 3) микротвердость покрытий, сформированных в силикатно-фторидном электролите в режиме 2, увеличивается для сплавов МА14 и МА20 в среднем в 3 раза, а для сплава ВМД10-1 – в 2,5 раза по сравнению с необработанными сплавами. Изменение катодной составляющей в процессе формирования покрытий (режимы 1 и 2) не оказало существенного влияния на твердость и износостойкость получаемых слоев.

Исследования позволили сделать однозначный вывод о влиянии катодного режима поляризации, и сплавы систем Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn, Mg–Zn–Zr–Y и Mg–Zr–Nd были обработаны в условиях, соответствующих режиму 2. Несмотря на большее количество и концентрацию легирующих компонентов, фазовый состав сформированных покрытий не отличается от состава покрытий, полученных на модельном сплаве МА8 – все ПЭО-слои состоят из оксида и ортосиликата магния. Однако исследованиями, проведенными с помощью электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), установлено наличие некоторых особенностей в химическом составе слоев, сформированных на различных сплавах магния.

По результатам анализа ЭЗМА видно, что не все легирующие элементы сплавов входят в со-

став образуемых покрытий. Так, цирконий, содержащийся в сплавах МА14 и ВМД10-1, отсутствует в составе ПЭО-покрытий. Цирконий обладает малой растворимостью в магнии и высоким химическим сродством к цинку, который также содержится в некоторых сплавах (см. табл. 1) [9]. В результате их активного взаимодействия образуются достаточно устойчивые интерметаллиды: $ZrZn_2$, Zr_3Zn_2 , а с примесью водорода, неизбежно присутствующего в этих сплавах, – высокодисперсные гидриды ϵ -ZrH₂, δ -ZrH. Такое поведение циркония подтверждено результатами системных исследований [10–12] фазового состава и микроструктуры магниевых сплавов систем Mg–Zn–Zr и Mg–Zn–Zr–Y. Кроме того, в работах [13–15] установлено, что данные интерметаллиды и гидриды выделяются в виде наноразмерных частиц строгой геометрической формы с размером частиц от 5 до 70 нм. Ранее установлено [9], что >50% от всего введенного в рассматриваемые сплавы циркония связано в перечисленные выше фазы, а оставшаяся часть растворена в α -твердом растворе магния. Этими обстоятельствами и объясняется отсутствие циркония в составе покрытий.

Кадмий имеет неограниченную растворимость в магнии [16] и при малом содержании в сплаве ВМД10-1 полностью входит в α -твердый раствор на основе магния. Церий, присутствующий в малом количестве в сплаве МА8, растворен в α -твердом растворе (возможно образование фазы Mg₉Se в следовых количествах). Методом РФЭС установлено, что из всех легирующих элементов, присутствующих в исследуемых сплавах, в состав ПЭО-покрытий перешли только иттрий (сплав ВМД10-1) в виде YF₃ и цинк (сплавы МА14 и ВМД10-1) в виде ZnO и ZnF₂.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 5 и 6, позволяют оценить влияние легирующих элементов подложки на антикоррозионные свойства покрытий, сформированных на деформируемых сплавах магния.

Анализ полученных результатов (табл. 4) показывает, что обработка сплавов методом ПЭО снижает ток коррозии исследуемых образцов на 1–5 порядков в зависимости от состава обрабатываемого сплава. Установлено, что уровень защитных свойств сплавов одной системы приблизительно одинаков. Сопоставляя данные табл. 3 и 4, можно выделить системы сплавов, ПЭО-покрытия на которых демонстрируют наиболее высокие антикоррозионные свойства. Наилучшими свойствами обладает ПЭО-слой, сформированный на сплаве МА12, с содержанием неодима и циркония (система сплава Mg–Zr–Nd).

К системам с меньшими защитными свойствами относятся покрытия на сплавах МА14 и МА20, имеющие в своем составе цирконий и цинк, и ВМД10-1, содержащий иттрий, цирконий и кадмий. Обработка сплавов систем Mg–Al–Zn–Mn (МА2-1) и Mg–Mn–Ce (МА8) методом ПЭО повы-

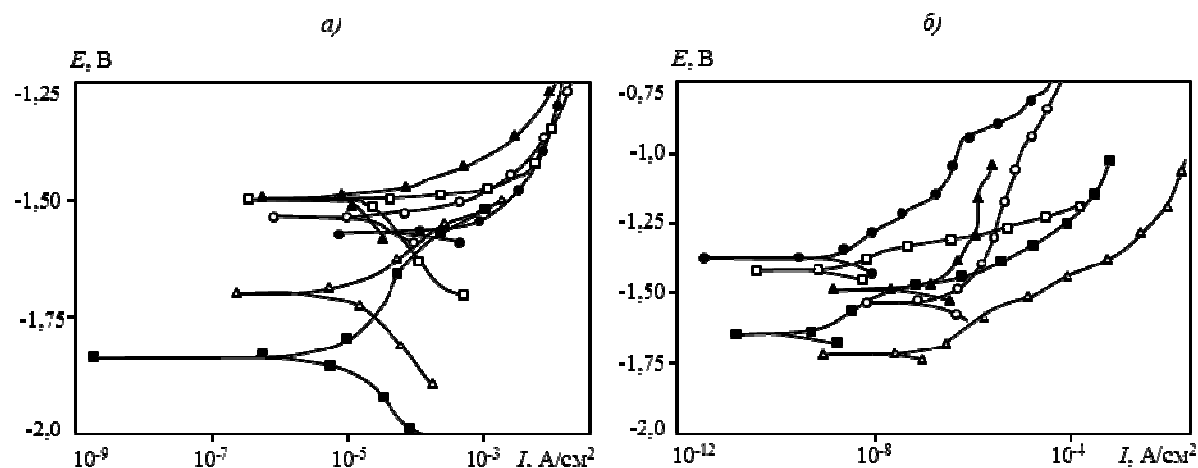


Рис. 5. Поляризационные кривые для образцов из сплавов МА8 (○), МА20 (●), МА12 (■), МА14 (□), МА2-1 (▲), ВМД10 (Δ) без обработки (а) и с ПЭО-покрытием (б), испытанных в 3%-ном растворе NaCl

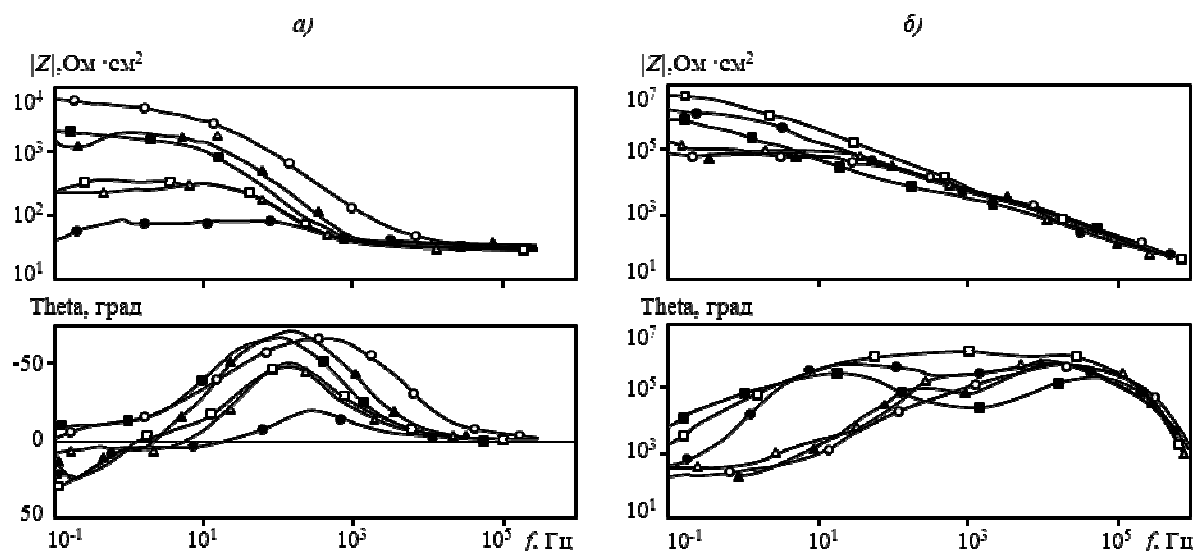


Рис. 6. Диаграммы Боде, для образцов из сплавов МА8 (○), МА20 (●), МА12 (■), МА14 (□), МА2-1 (▲), ВМД10-1 (Δ) без обработки (а) и с ПЭО-покрытием (б), испытанных в 3%-ном растворе NaCl

Таблица 4

Антикоррозионные характеристики образцов из магниевых сплавов

Образец		E_k , В	I_k , А/см ²	R_n	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$	Убывание свойств*
				Ом·см ²		
МА12	Без покрытия	-1,84	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	1
	С ПЭО-покрытием	-1,64	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^6$	1
МА20	Без покрытия	-1,57	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^1$	$4,6 \cdot 10^1$	6
	С ПЭО-покрытием	-1,37	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$9,2 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	2
МА14	Без покрытия	-1,5	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	5
	С ПЭО-покрытием	-1,42	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^6$	$4,7 \cdot 10^6$	3
ВМД10-1	Без покрытия	-1,66	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	2
	С ПЭО-покрытием	-1,71	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	4
МА2-1	Без покрытия	-1,51	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$	3
	С ПЭО-покрытием	-1,48	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$	5
МА8	Без покрытия	-1,56	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^2$	$6,3 \cdot 10^3$	4
	С ПЭО-покрытием	-1,53	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^4$	6
Улучшение свойств, порядок		—	1–5	2–5	2–5	—

* Номер указан в порядке убывания антикоррозионных свойств образцов.

Примечание. E_k – потенциал свободной коррозии; I_k – ток коррозии; R_n – поляризационное сопротивление; $|Z|_{f=0,1}$ – модуль импеданса на частоте $f=0,1$ Гц.

шает их сопротивление коррозии, но в наименьшей степени по сравнению со сплавами других систем. По результатам электрохимических исследований установлено, что антикоррозионные свойства получаемых покрытий зависят в определенной степени от свойств сплава (его состава), но не определяются ими в полной мере. Об этом свидетельствуют данные последней колонки в табл. 4.

Моделирование экспериментальных импедансных данных с использованием ЭДС позволило сделать вывод о том, что электрохимические свойства ПЭО-слоев в значительной степени определяются сопротивлением беспористого слоя. Последовательность, составленная в порядке убывания полученных значений, совпадает с порядком убывания антикоррозионных свойств гетерооксидных ПЭО-слоев на исследуемых сплавах (см. табл. 4). Поскольку Zr образует устойчивые интерметаллиды в магниевых сплавах, то наличие оксида циркония можно ожидать только в тонких слоях, прилегающих непосредственно к подложке, состав которых сложно установить используемыми в данной работе аналитическими методами.

Однако с учетом высоких диэлектрических свойств оксида циркония можно утверждать, что наличие даже небольшой по толщине пленки этого соединения в оксидном слое, прилегающем к металлу, может заметно влиять на антикоррозионные свойства покрытия в целом. Этим и обусловлены наилучшие антикоррозионные свойства ПЭО-слоев, сформированных на сплавах, содержащих цирконий: МА12, МА20, МА14 и ВМД10-1 (см. табл. 4). Кроме того, с повышением антикоррозионных свойств магниевых сплавов ПЭО-обработка позволяет улучшить механические характеристики, придать сплавам большую микротвердость и износостойкость, тем самым продлевая срок эксплуатации изделий. Микротвердость покрытий по сравнению с материалами подложки увеличивается в несколько раз в зависимости от обрабатываемого сплава: более чем в 2 раза – для сплава ВМД10-1 и более чем в 7,5 раз – для сплава МА8.

Методом скретч-тестирования проведена оценка адгезионных и антифрикционных свойств формируемых покрытий с определением коэффициента трения и силы адгезии покрытия к материалу подложки и проанализированы механические свойства покрытия сопоставлением данных акустической эмиссии и оптических наблюдений. Вариация силы, при которой происходит процарапывание пленки до металла (F_{Me}), для разных сплавов лежит в диапазоне от 14,4 до 19 Н.

Испытания ПЭО-слоев на термостойкость проводили по методике, описанной в работе [9]. Покрытия, сформированные на магниевом сплаве МА8 в силикатно-фторидном электролите, выдержали 50 циклов «нагрев–охлаждение» без появления микротрещин, сколов и отслаивания покрытий. Изменение внешнего вида поверхности

наблюдали через 10 циклов – незначительное увеличение пор покрытий в диаметре. Согласно данным литературных источников [9, 17], появление первых микротрещин наблюдалось после 21-го и 37-го цикла в образцах, обработанных по другим режимам, следовательно, можно утверждать о повышенной термостойкости формируемых покрытий.

Исследования термостабильности ПЭО-покрытий методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии позволили установить идентичность в поведении образцов. Обнаружено, что незначительная потеря массы образцов (0,1–0,5%) при отжиге свидетельствует об испарении воды из микропор и каналов покрытий. Известно [18], что сплавы магния систем Mg–Mn–Ce, Mg–Zn–Zr, Mg–Al–Zn–Mn и Mg–Zr–Nd предназначены для эксплуатации при температурах менее 150–200°C. Отсутствие тепловых эффектов на кривой ДТА и привеса на кривой ТГ в интервале температур от 40 до 220°C свидетельствует о термостабильности покрытий в температурном интервале, превышающем рабочий диапазон магниевых сплавов. Таким образом, ПЭО-слои расширяют область практического использования обрабатываемых материалов.

Проведенные исследования свидетельствуют о формировании методом ПЭО на сплавах магния различного состава прочных износостойких покрытий, устойчивых к термическим воздействиям и обладающих антифрикционными свойствами.

Одним из наиболее эффективных способов защиты магниевых сплавов от коррозии и износа является обработка ПЭО-покрытий низкомолекулярными фракциями ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена (УПТФЭ). Частицы УПТФЭ наносили трибоэлектрическим методом (посредством механического втирания), после чего сформированный таким образом композиционный слой подвергали температурной обработке в течение 1 ч при 260°C, обеспечивающей сублимацию только низкотемпературной фракции УПТФЭ. Результаты морфологических исследований показывают, что формируемые методом ПЭО слои обладают мезопористой структурой, которая может служить основой для нанесения полимерных материалов в целях улучшения антикоррозионных, антифрикционных свойств, увеличения гидрофобности, снижения шероховатости.

Результаты электрохимических испытаний покрытий, обработанных УПТФЭ, поляризационные кривые и график зависимости модуля импеданса от частоты (рис. 7 и 8) наглядно иллюстрируют улучшение антикоррозионных свойств. Пятикратная обработка покрытий фторполимером (кривая 4) приводит к снижению токов коррозии более чем на 4 порядка и повышению модуля импеданса, измеренного на низких частотах ($|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$), на 5 порядков относительно образца без покрытия (кривая 1). По сравнению с базовым ПЭО-слоем

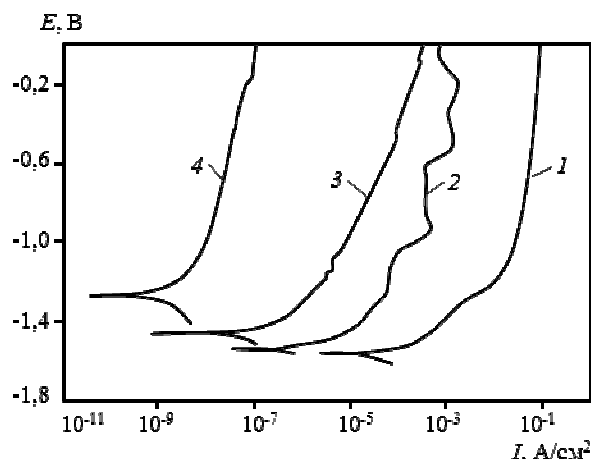


Рис. 7. Поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава МА8, испытанных в 3%-ном растворе NaCl

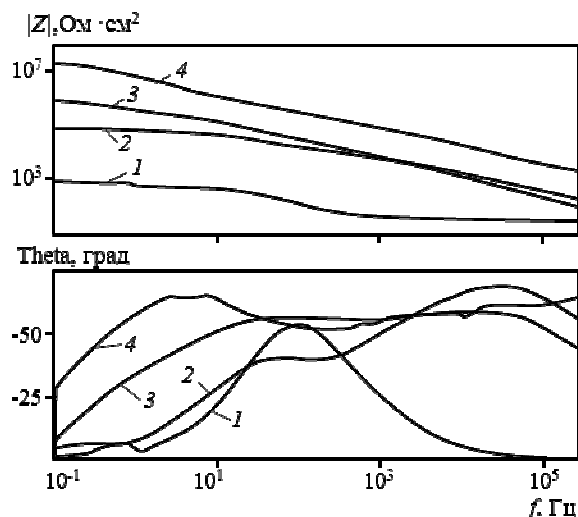


Рис. 8. Диаграмма Боде для образцов из магниевого сплава МА8, испытанных в 3%-ном растворе NaCl

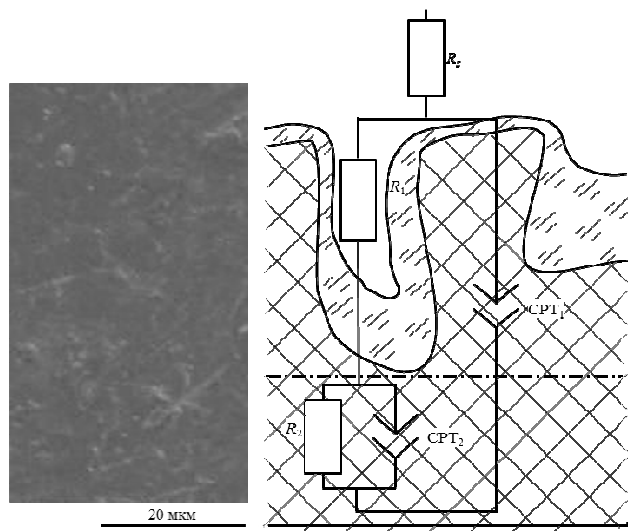


Рис. 9. СЭМ-изображение поверхности, схематическое строение композиционного покрытия и соответствующая ему ЭЭС

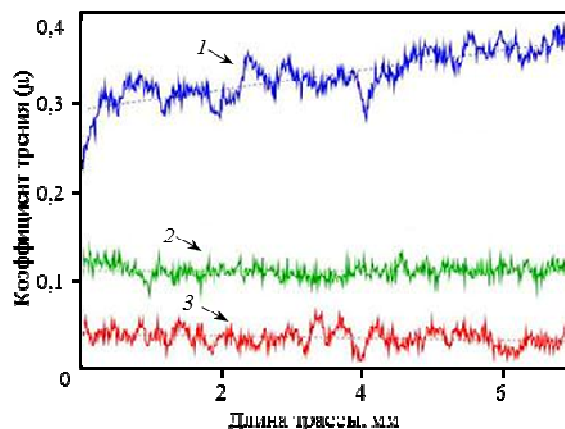


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения пары «стальной шарик 100Cr6–образец» от вида обработки поверхности сплава МА8 ($F=7$ Н): 1 – ПЭО-покрытие; 2 – без покрытия; 3 – ПЭО-покрытие+обработка низкомолекулярными фракциями ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена (УПТФЭ)

Результаты трибологических испытаний

Таблица 5

Образец	Коэффициент трения	Продолжительность испытаний/количество оборотов	Расстояние, м	Износ, $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$
Сплав МА8*	$0,52 \pm 0,07$	16,5 мин/320	10,0	$3,75 \cdot 10^{-3}$
ПЭО**	$0,43 \pm 0,06$	15,5 мин/300	9,4	$1,69 \cdot 10^{-3}$
ПЭО+УПТФЭ**	$0,13 \pm 0,05$	68,5 ч/84249	2648,5	$7,18 \cdot 10^{-7}$

* Нагрузка $P=5$ Н.

** Нагрузка $P=10$ Н.

Примечание. Скорость вращения $v=10$ мм/с, радиус корундового шарика (контртела) $r=5$ мм. Для покрытий представлены параметры на момент их истирания до металла.

(кривая 2) ток коррозии для покрытия после пятикратной обработки снижается более чем в 260 раз, а модуль импеданса повышается на 3 порядка. Однократная обработка ПЭО-покрытия УПТФЭ (кривая 3) также обеспечивает определенное улучшение антикоррозионных свойств формируемых слоев.

График зависимости фазового угла θ от частоты (рис. 8, б) отражает изменения в морфологических свойствах, гетерогенности образцов при формировании на их поверхности различных слоев. Изменения, происходящие с пористым и беспористым слоями композиционного ПЭО-покрытия, описываются эквивалентной схемой с двумя R-CPE-цепочками, приведенной на рис. 9.

Результаты трибологических исследований композиционных покрытий свидетельствуют об их повышенных антифрикционных свойствах (рис. 10). Композиционные слои с запечатанными порами (см. рис. 9) обеспечивают изделиям из магниевых сплавов не только максимальную антикоррозионную защиту, но и снижение коэффициента трения более чем в 8 раз по сравнению с исходными ПЭО-слоями.

Следует отметить, что значение коэффициента трения для базового ПЭО-покрытия в 3,5 раза выше, чем для образца из магниевого сплава МА8 без обработки методом ПЭО, что связано с изменением топологии поверхности. Увеличение угла наклона кривой I (см. рис. 10) объясняется обновлением площади контактирующих поверхностей (ПЭО-покрытия и стального шарика) в процессе трибологического испытания, вследствие чего в зоне контакта усиливается химическое взаимодействие материала покрытия с контртелом, что приводит к увеличению коэффициента трения. Однако тенденция изменения коэффициента трения для композиционного покрытия с пятикратной обработкой УПТФЭ, напротив, демонстрирует отсутствие существенного наклона кривой, что обусловлено стабильным характером взаимодействия стального шарика с политетрафторэтиленом на поверхности композиционно-

го покрытия. В ходе эксперимента материал поверхностного полимерсодержащего слоя под действием нагрузки уплотняется, обеспечивая даже небольшое снижение коэффициента трения, и, следовательно, уменьшение вероятности механического повреждения композиционного покрытия в процессе эксплуатации [19].

Результаты дополнительных трибологических испытаний, приведенные в табл. 5, позволяют говорить о существенном повышении износостойкости композиционных слоев.

Таким образом, разработан способ формирования защитных антикоррозионных, термостойких ПЭО-покрытий, улучшающих механические характеристики поверхности сплавов магния. Установлено, что использование биполярного режима ПЭО в силикатно-фторидном электролите приводит к формированию покрытий, обладающих меньшей пористостью, большими однородностью и толщиной по сравнению со слоями, полученными в монополярном режиме.

Установлены причины, обуславливающие различие свойств ПЭО-слоев, сформированных на магниевых сплавах систем Mg-Zn-Zr, Mg-Al-Zn-Mn, Mg-Zn-Zr-Y и Mg-Zr-Nd, применяемых в настоящее время в авиационной и космической технике.

Установлено, что химический и фазовый состав обрабатываемого сплава оказывает влияние на морфологию и физико-химические свойства формируемых ПЭО-покрытий, антикоррозионные свойства которых определяются сопротивлением беспористого подслоя на границе раздела «металл-покрытие».

Разработан способ нанесения на поверхность магниевых сплавов защитного композиционного слоя, сформированного на базе ПЭО-покрытия с использованием ультрадисперсного порошка ПТФЭ, повышающий сопротивление переносу заряда на пять порядков ($|Z|=10^8$ Ом·см²) по сравнению с незащищенной поверхностью магниевого сплава и снижающий коэффициент трения почти на порядок по сравнению с базовым ПЭО-слоем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Friedrich H.E., Mordike B.L. Magnesium technology: metallurgy, design data, applications //In: Springer. Verlag Berlin Heidelberg. 2006. 677 p.
2. Shresta S. Magnesium and surface engineering //Technology vision. 2010. V. 26. №5. P. 313–316.
3. Wu Ch.-Y., Zhang J. State-of-art on corrosion and protection of magnesium alloys based on patent literatures //Transactions of nonferrous metals society of China. 2010. V. 21. P. 892–902.
4. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
5. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 157–167.
6. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 212–222.
7. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium alloys – critical review //J. of alloys and compounds. 2002. V. 336. P. 88–113.
8. Gnednikov 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 and coatings technology. 2010. V. 204. P. 2316–2322.
9. Luo H., Cai Q. He J., Wei B. Preparation and properties of composite ceramic coating containing $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ on AZ91D magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation //Current Applied Physics. 2009. V. 9. P. 1341–1346.
 10. Способ получения защитных покрытий на сплавах магния: патент №2357016 Рос. Федерация; опубл. 27.05.2009. Бюл. №15.
 11. Синябрюхов С.Л., Сидорова М.В., Егоркин В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Гнеденков С.В. Антикоррозионные, антифрикционные покрытия на магниевых сплавах для авиации //Вестник ДВО РАН. 2011. №5. С. 95–105.
 12. Волкова Е.Ф. Влияние деформации и термической обработки на структуру и свойства магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr //МиТОМ. 2006. №11. С. 38–42.
 13. 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.
 14. Волкова Е.Ф., Морозова Г.И. Роль водорода в деформируемых магниевых сплавах системы Mg–Zn–Zr–PЗМ //МиТОМ. 2008. №3. С. 13–17.
 15. Волкова Е.Ф., Исходжанова И.В., Тарасенко Л.В. Структурные изменения в магниевом сплаве МА14 под воздействием технологических факторов //МиТОМ. 2010. №12. С. 19–23.
 16. Кан Р. Физическое металловедение. М.: Мир. 1968. 489 с.
 17. Liang L., Guo B., Tian J., Liu H., Zhou J., Xu T. Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy //Applied Surface Science. 2005. V. 252. P. 345–351.
 18. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: МИСиС. 2001. 414 с.
 19. Синябрюхов С.Л., Сидорова М.В., Егоркин В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Волкова Е.Ф., Гнеденков С.В. Защитные оксидные покрытия на магниевых сплавах, применяемых в авиации //Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. №5. С. 493–508.