

Микродуговое оксидирование магниевых сплавов (обзор)

**Б. В. Владимиров, Б. Л. Крит, В. Б. Людин, Н. В. Морозова,
А. Д. Российская, И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд**

ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»,
ул. Полбина, 4, г. Москва, 109383, Россия, e-mail: bkrit@mail.ru

Систематизируется опыт использования электролитно-плазменных методов для улучшения свойств сплавов магния применительно к созданию деталей различных приборов, объектов медицинского назначения и т.д. Основное внимание уделяется формированию покрытий как посредством «стандартного» метода микродугового оксидирования, так и при помощи его версии в электролитах, содержащих взвешенные порошки различных степеней дисперсии и природы. Такое модифицирование способно существенно расширить границы применений сплавов магния в медицине, биологии, приборостроении, машиностроении и технологиях живых систем.

Ключевые слова: сплавы магния, модифицирование, микродуговое оксидирование, технологические факторы, коррозия.

УДК 620.197:621.794

В последние годы магниевые сплавы вызывают повышенный интерес, который обусловлен их особыми свойствами:

- низкая плотность (1,35–1,85 г/см³), что в 1,5–2 раза меньше, чем у алюминиевых сплавов, в 4–5 раз меньше, чем у сталей, и не превышает плотности наиболее часто используемых сегодня высокопрочных конструкционных пластмасс;

- хорошие механические, конструкционные и служебные свойства в интервале температур от –273 до +350°C, прежде всего высокие показатели удельной прочности и жесткости;

- высокая способность поглощать энергию удара и уменьшать вибрацию, высокие демпфирующие свойства (по данному показателю превосходятся перед алюминиевыми сплавами в 100 раз);

- хорошее электромагнитное и противозумное экранирование, высокие теплопроводность и теплоемкость;

- стабильность размеров при длительных эксплуатационных и хранении;

- хорошие технологические свойства при обработке резанием, литье (прежде всего, при литье под высоким давлением на машинах с холодной и горячей камерами прессования) и горячей обработке давлением;

- отсутствие эффекта «старения» (охрупчивания) в отличие от конструкционных пластмасс, которые магниевые сплавы могут адекватно заменить, обеспечив при этом ряд эксплуатационных и технологических преимуществ [1].

Однако неудовлетворительная износостойкость и, прежде всего, весьма низкая коррозионная стойкость сдерживают широкое применение магниевых сплавов в аэрокосмической отрасли, приборостроении, автомобильной, медицинской и других отраслях промышленности.

Микродуговое оксидирование (МДО), или, иначе, поверхностная обработка в электролитной плазме, позволяет решать эти проблемы [2]. Исследованию процессов МДО-обработки магниевых сплавов и композитов на их основе, влиянию состава электролитов и параметров режимов на характеристики формируемых покрытий посвящено большое количество работ [2–54].

Так, в работе [6] изучался процесс МДО-обработки магния и магниевых сплавов AZ31 (3% Al; 1% Zn; 0,3% Mn), AZ61 (6% Al; 1% Zn; 0,3% Mn), AZ91D (8,8% Al; 0,67% Zn; 0,22% Mn), ZC71 (6,5% Zn; 1,2% Cu; 0,2% Si; 0,7% Mn), ZE41 (3,5–5% Zn; 0,4–1% Zr; 0,8–1,7% редкоземельных элементов – РЗЭ) и WE43 (<0,2% Zn; 0,15% Mn; 0,6% Zr; 4% Y; 2,25% Nd; 1% РЗЭ) в электролите, содержащем 25 мл/л силиката натрия Na₂SiO₃ (плотность 1,5 г/см³) и 15 г/л пирофосфата натрия Na₄P₂O₇·H₂O, при pH = 12,5 и температуре 293 К. МДО-обработка проводилась в течение 15 мин в анодно-катодном (50 Гц) режиме с прямоугольной формой импульсов при постоянной суммарной плотности катодного и анодного токов 650 мА/см² и их соотношении $I_k/I_a = 1,2$.

Оптическая эмиссионная спектроскопия и высокоскоростная видеосъемка показали, что зажигание (инициирование) и постепенное увеличение числа микроразрядов наблюдаются через 2–4 мс после начала каждого анодного импульса при достижении некоторого критического напряжения (~ 170 В), а время их жизни составляет от 0,05 до 4 мс. В катодные полупериоды микроразряды не наблюдаются.

Изучение формовочных кривых напряжения (рис. 1) показало, что начальный рост напряжения со скоростью ~ 25 В/с сопровождается формированием барьерного слоя. При зажигании микро-

разрядов наблюдалось замедление роста напряжения. Через 200–500 с напряжение падает с 250–300 В до 125–175 В в зависимости от марки магниевых сплавов (рис. 1). Этот перегиб соответствует изменению оптических эмиссионных характеристик разрядов и связан с формированием «срединного» (основного по толщине) слоя МДО-покрытий, который через 900 с имеет микротвердость в диапазоне от 270 (для магния) до 450 HV_{0,05} (для сплавов AZ61, AZ91D и WE43). Средняя скорость роста толщины покрытий составляет от 3,8 (для магния) до 7,4 мкм/мин (для сплава WE43).

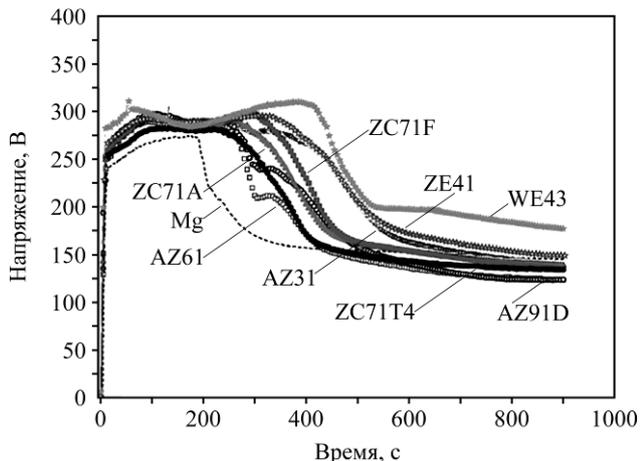


Рис. 1. Формовочные кривые напряжения процесса МДО для Mg и различных магниевых сплавов (A – литье; F – литье с модификацией фтором; T4 – вид термообработки) [6].

Исследования структуры и фазового состава МДО-покрытий показали, что они имеют трехслойное строение и вне зависимости от материала основы содержат фазы MgO и Mg₂SiO₄ с включениями соединений легирующих элементов конкретного сплава. Элементы, содержащиеся в электролите, такие как Si и P, находятся главным образом в пористом внешнем слое МДО-покрытий (рис. 2), который составляет для различных сплавов от 20% и выше от общей толщины покрытий (рис. 3).

Тонкий барьерный (переходный между МДО-покрытием и подложкой) слой, находящийся в непосредственной близости от материала основы, содержит поликристаллический оксид магния. Между ними располагается промежуточный (рис. 2) слой, состоящий в основном из фазы MgO. При этом общая толщина МДО-покрытий превышает толщину прооксидированного слоя магниевых сплавов примерно на 20%.

Потенциодинамическая поляризация в 3,5% растворе NaCl показала, что после МДО-обработки плотность тока коррозии уменьшается на 2–4 порядка (в зависимости от марки магниевых сплавов).

В работе [7] изучались характеристики процесса микродугового оксидирования магниевых

сплавов AZ91D (8,5–9,5% Al; 0,5–0,9% Zn; 0,17–0,27% Mn). Обработка проводилась в электролите, содержащем 10 г/л Na₂SiO₃, 8 г/л NaF и 2 г/л NaOH, в импульсном (частота 800 Гц) анодном режиме. На начальной стадии – пока напряжение не достигало 160 В, что достаточно для зажигания микродугового разряда (МДР), – процесс велся при постоянной плотности тока 2 А/дм², а затем протекал в свободном режиме.

Исследования МДО-покрытий проводились с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и потенциодинамической поляризации в 3,5% растворе NaCl. Рентгенофазовый анализ покрытий показал, что они состоят в основном из форстерита Mg₂SiO₄, селлаита MgF₂ и периклаза MgO.

По мере протекания процесса МДО-обработки морфология покрытия и скорость роста его толщины менялись. На начальной стадии покрытие формировалось однородным и плотным при небольшой скорости его роста. По мере того как МДР становились более мощными, шероховатость покрытия и скорость роста его толщины увеличивались. На завершающей стадии процесса разряды локализовались на «слабых» участках покрытия и рост его толщины практически прекращался (рис. 4). Исследования покрытий, сформированных на разных стадиях процесса МДО, показали, что наиболее однородной морфологией и минимальной дефектностью обладали слои, сформированные в течение 2,5 и 20 мин. Коррозионные потенциодинамические поляризационные исследования также подтвердили их наилучшую коррозионно-защитную способность.

В работе [8] исследовались фазовый состав и коррозионно-защитные свойства МДО-покрытий, сформированных на образцах из магниевых сплавов AZ91D (9,1% Al; 0,85% Zn; 0,27% Mn) в щелочном электролите (10–15 г/л Na₂SiO₃·9H₂O; 2–4 г/л KOH; 3–5 г/л KF·2H₂O; 2 г/л Na₂B₄O₇·10H₂O; температура <40°C), с добавками гесаметафосфата натрия (NaPO₃)₆ различной концентрации (0; 3; 5; 7 и 10 г/л). МДО-обработка проводилась в анодном потенциостатическом (400 В) режиме в течение 10 мин.

Анализ фазового состава показал, что покрытие состоит в основном из MgO и Mg₂SiO₄, а также (в меньшей степени) из MgAlO₂ и аморфных фаз. С повышением концентрации (NaPO₃)₆ от 0 до 10 г/л толщина и шероховатость поверхности МДО-покрытий росли практически линейно. В диапазоне концентраций гесаметафосфата натрия 0–3 и 0–5 количество фаз MgO и Mg₂SiO₄ соответственно росло, а в диапазоне 3–10 и 5–10 – уменьшалось.

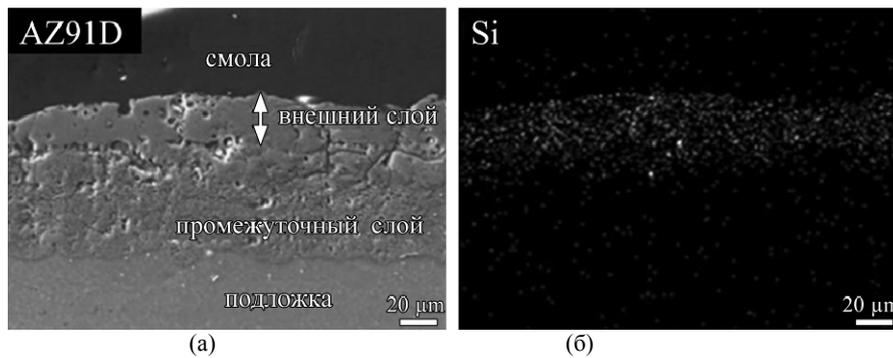


Рис. 2. Микрофотография (РЭМ) поперечного сечения образца сплава AZ91D с МДО-покрытием (а) и результаты энергодисперсионного рентгеновского элементного анализа содержания Si в поперечном сечении покрытия (б) [6].

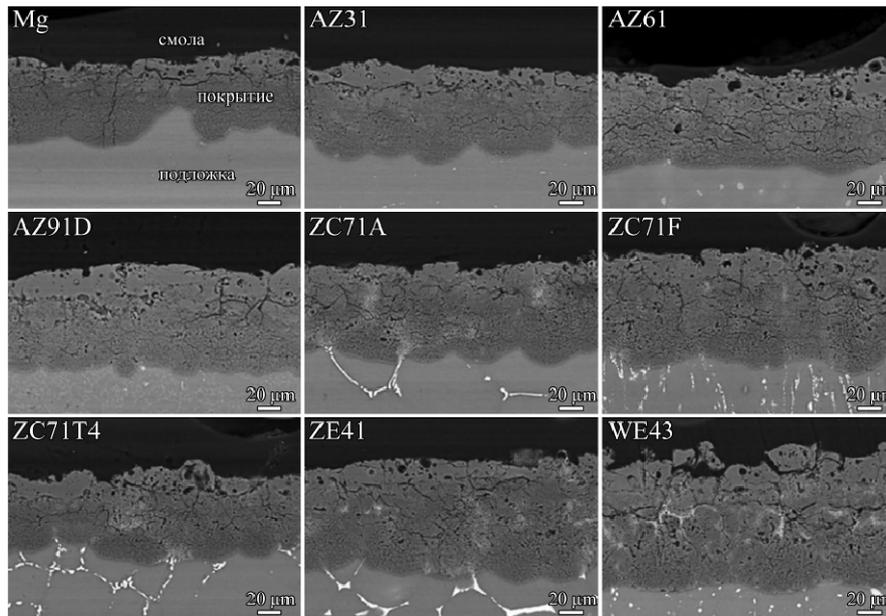


Рис. 3. Микрофотографии (РЭМ) поперечного сечения образцов различных магниевых сплавов с МДО-покрытиями [6].

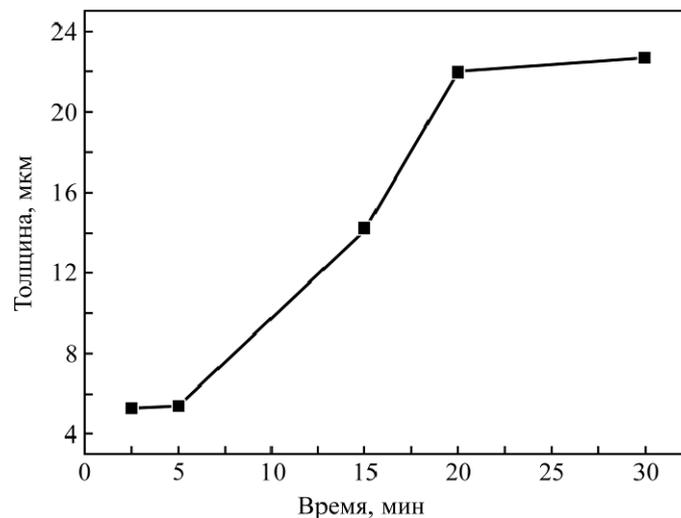


Рис. 4. Зависимость толщины покрытий от продолжительности МДО-обработки [7].

Результаты массометрических коррозионных испытаний в 3,5% растворе NaCl (выдержка в течение 220 ч) показали, что коррозионно-защитная способность МДО-покрытий в диапазоне концентраций $(\text{NaPO}_3)_6$ $0 \div 5$ г/л растет, а в диапазоне $5 \div 10$ г/л – уменьшается (рис. 5). Таким образом, наилучший результат был получен при

содержании 5 г/л гексаметафосфата натрия в щелочном электролите.

В работе [9] изучалось влияние катодной плотности тока на состав, структуру и коррозионно-защитную способность МДО-покрытий, сформированных в течение 5 мин на образцах из магниевого сплава ZK60 (5,5% Zn; 0,5% Zr) в

электролите, содержащем 8 г/л Na_2SiO_3 и 1 г/л NaF , при температуре $<30^\circ\text{C}$ в биполярном (2 кГц) режиме микродугового оксидирования при различных соотношениях анодного и катодного токов I_a/I_k .

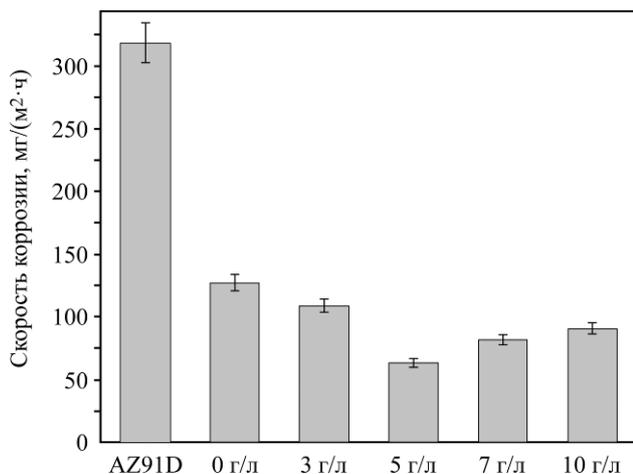


Рис. 5. Скорость коррозии после выдержки в 3,5% растворе NaCl в течение 220 ч образцов необработанного магниевого сплава AZ91D и образцов после МДО-обработки в щелочном электролите с добавками $(\text{NaPO}_3)_6$ различной концентрации (0; 3; 5; 7 и 10 г/л) [8].

Рентгенофазовый анализ показал, что МДО-покрытия состоят из MgO и Mg , причем с уменьшением I_a/I_k (при увеличении I_k) содержание MgO в покрытии снижается (рис. 6).

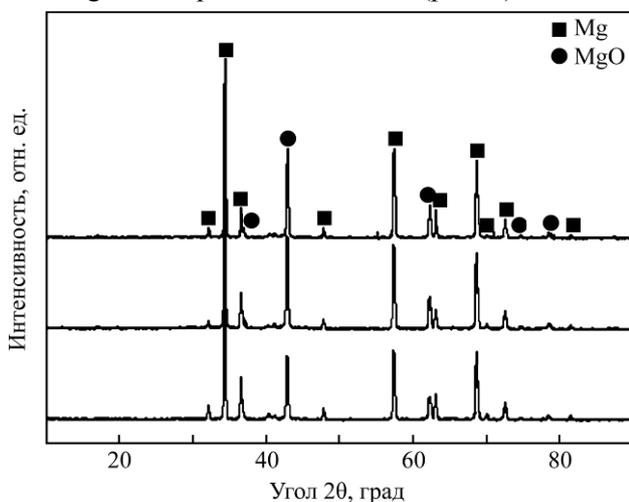


Рис. 6. Дифрактограммы МДО-покрытий, сформированных при различных соотношениях анодного и катодного токов I_a/I_k : а – 2/1; б – 2/2; в – 2/3 [9].

Коррозионные исследования показали, что увеличение катодной плотности тока снижает пористость, то есть делает покрытия более плотными, что соответственно повышает их коррозионно-защитную способность (ток коррозии уменьшается почти на 2 порядка).

В работе [10] на образцах того же магниевого сплава ZK60 были сформированы керамические антифрикционные МДО-покрытия в электролите, содержащем 8 г/л фосфата натрия и 1 г/л фторида натрия, при температуре $<30^\circ\text{C}$. Процесс

микродугового оксидирования проводился в течение 7 мин в биполярном импульсном режиме с плотностью тока 7 А/дм^2 и частотой 2 кГц (коэффициент заполнения последовательности анодных и катодных импульсов 45%).

Исследовались состав, структура, механические и трибологические характеристики МДО-покрытий. Коэффициент трения определялся на трибометре обратного скольжения по схеме «шарик – диск» при комнатных температуре и влажности. Скорость скольжения (без смазки) составляла 50 мм/с с амплитудой 20 мм при нагрузке 5 Н.

Было установлено, что покрытие со средней толщиной 22,6 мкм состоит в основном из MgO с некоторым количеством фосфора. После МДО-обработки микротвердость увеличивается с 85 до 415 НВ (нагрузка 25 г), а коэффициент трения значительно снижается и становится более стабильным (рис. 7). Авторы [10] объясняют это тем, что фосфор в покрытии может играть роль смазки. Кроме того, повышенная твердость обеспечивает меньшее изнашивание, продукты которого повышают коэффициент трения.

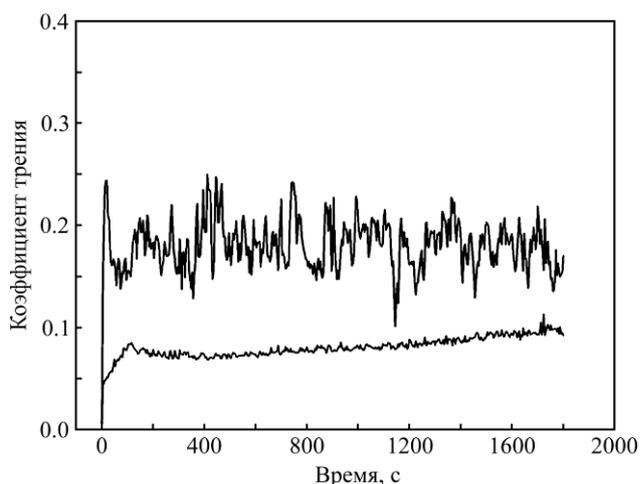


Рис. 7. Коэффициент трения на образцах из магниевого сплава ZK60 до (а) и после (б) МДО-обработки [10].

Влияние частоты тока при микродуговом оксидировании на структуру и коррозионно-защитные характеристики керамических покрытий, полученных на образцах из магниевого сплава ZM5 (9% Al; 1% Zn), исследовались в работе [11]. Электролитом при МДО служил водный раствор, содержащий 0,018М NaOH ; 0,016М $(\text{NaPO}_3)_6$ и 0,19М NaF , с температурой, поддерживаемой ниже 30°C . Процесс проводился в импульсном анодном гальваностатическом режиме при плотности тока 2 А/дм^2 . Продолжительность оксидирования составляла 60 и 110 мин для частот импульсного тока 800 и 100 Гц соответственно.

Морфология поверхности и фазовый состав покрытий исследовались методами сканирующей

электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Коррозионно-защитные характеристики МДО-покрытий оценивались с помощью потенциодинамических измерений в 3,5% растворе NaCl с применением стандартной трехэлектродной ячейки.

В результате проведенных исследований было установлено, что МДО-покрытия состоят в основном из MgF_2 и $Mg_3(PO_4)_2$ (рис. 8). При этом покрытия, получаемые при частоте импульсного тока 100 Гц, хотя и имеют большую толщину, выглядят более грубыми и обладают меньшей коррозионно-защитной способностью, чем покрытия, получаемые при частоте 800 Гц, из-за большего размера сквозных пор. Такие результаты могут быть объяснены тем, что снижение частоты приводит к увеличению длительности импульсов тока, а это продлевает время жизни МДР, что повышает вероятность «прожога» покрытий.

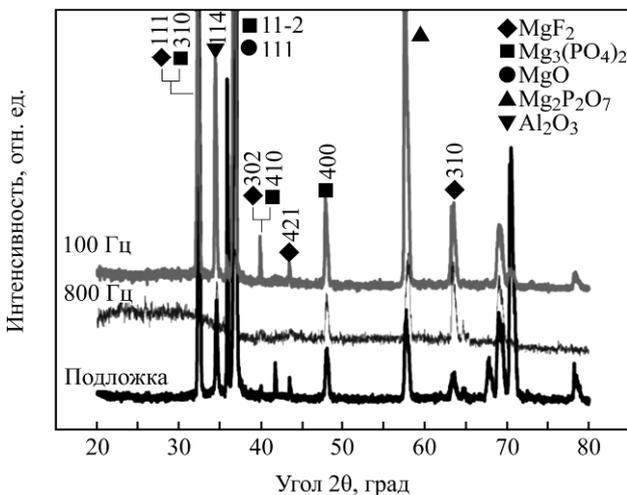


Рис. 8. Дифрактограммы материала подложки и МДО-покрытий, полученных при различных частотах импульсного тока [11].

В работе [12] исследовались толщина, морфология поверхности, фазовый состав, твердость, адгезионная прочность и износостойкость МДО-покрытий, сформированных на образцах из магниевого сплава AZ31 (2,65% Al; 1,03% Zn; 0,31% Mn; 0,15% Si) в силикатно-щелочном электролите ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O + KOH$) в анодно-катодном режиме при плотности тока $8,5 \text{ A/дм}^2$ в течение 15, 30, 45 и 60 мин.

В зависимости от продолжительности МДО-обработки толщина покрытий варьировалась от 17 до 56 мкм. Рентгенофазовый анализ показал, что МДО-покрытия состоят в основном из форстерита Mg_2SiO_4 и периклаза MgO . Средняя твердость покрытий повышалась с ростом их толщины при увеличении продолжительности МДО-обработки. Распределение твердости по толщине МДО-покрытия представлено на рис. 9. Видно, что при средней твердости 660 HV она

уменьшается от 1063 HV на границе с подложкой до 379 HV во внешнем слое покрытия (твердость магниевого сплава AZ31 составляет 72 HV).

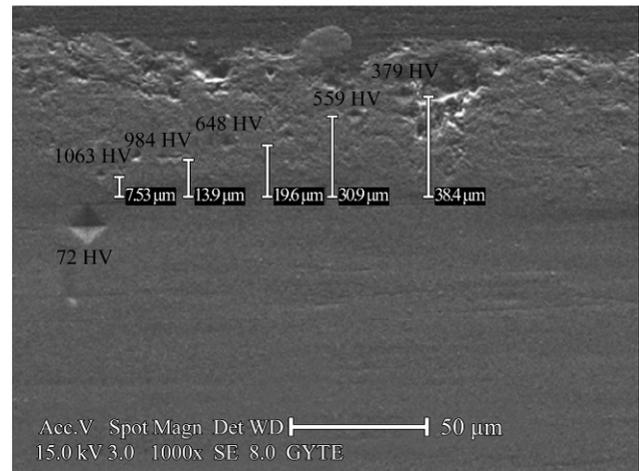


Рис. 9. Распределение твердости по толщине МДО-покрытия [12].

Адгезионная прочность МДО-покрытий, которая оценивалась с помощью склерометра (scratch tester – прибор для определения твердости царапанием) по коррелирующей с ней критической нагрузке разрушения покрытия, также возросла с увеличением их толщины и продолжительности обработки (табл. 1).

Скорость изнашивания определялась на трибометре по схеме «шарик по плоскости» при комнатной температуре. Образцы совершали возвратно-поступательное движение относительно корундового шарика диаметром 6 мм с максимальной линейной скоростью 0,3 м/с и амплитудой 17 мм при нормальной нагрузке 5 Н. Из табл. 1 видно, что износостойкость МДО-покрытий в десятки раз выше, чем у металла подложки. Рост скорости изнашивания покрытий с увеличением продолжительности МДО-обработки можно объяснить формированием внешнего пористого слоя с невысокой твердостью (рис. 9).

В работе [13] с использованием импульсных (20 кГц) источников тока и напряжения исследовалось влияние величин анодного тока (0,5; 0,7; 0,9 и 1,1 А) и напряжения (90; 110 и 130 В) на морфологию поверхности и толщину МДО-покрытий на магниевом сплаве AZ31В (3,01% Al; 0,98% Zn; 0,32% Mn), формируемых в силикатно-щелочном электролите.

Сравнение морфологии поверхности этих покрытий показало, что импульсный источник тока позволяет получать более качественные МДО-покрытия, чем импульсный источник напряжения.

Было также установлено, что толщина покрытий практически линейно растет с увеличением

Таблица 1. Характеристики покрытий, сформированных на сплаве AZ31, в зависимости от продолжительности МДО-обработки [12]

Продолжительность МДО-обработки, мин	Толщина покрытия, мкм	Критическая нагрузка, Н	Шероховатость, мкм	Скорость изнашивания $\times 10^3$ (мм ³ /Н/м)
0	–	–	0,15	35,03
15	17±1,3	129,47	1,22	0,67
30	28±2,0	130,05	2,12	0,74
45	42±2,3	137,08	3,64	1,28
60	56±2,9	140,82	5,73	1,38

тока (рис. 10), однако однородность их поверхности при этом ухудшается. Это связано с тем, что при высоких значениях амплитуды импульсов анодного тока сильно возрастает мощность МДР. Так, для образцов из магниевого сплава с размерами 50х20х2 мм ток нельзя повышать более чем до 1,5 А (из-за оплавления основы), в то время как для образцов из титанового сплава тех же размеров допустим ток 5 А и более.

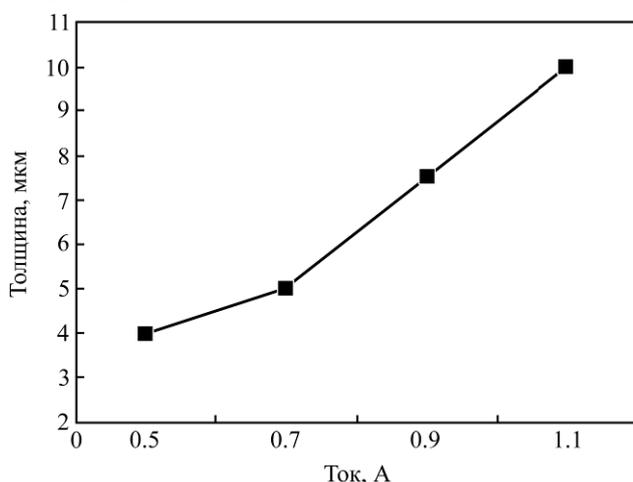


Рис. 10. Зависимость толщины МДО-покрытия на образцах (50х20х2 мм) из магниевого сплава AZ31В от анодного тока; продолжительность обработки 8 мин [13].

В работе [14] исследовалось электрохимическое коррозионное поведение в растворах NaCl МДО-покрытий, сформированных на образцах из магниевого сплава AZ31 (2,9% Al; 1,1% Zn; 0,38% Mn) в фосфатном (Na₃PO₄) электролите при температуре 30–40°С. Процесс микродугового окисления проводился в течение 5 мин в анодном импульсном режиме с частотой 3 кГц (коэффициент заполнения последовательности импульсов 30%).

На рис. 11 приведены потенциодинамические (скорость развертки 0,5 мВ/с) поляризационные кривые для образцов сплава AZ31 с МДО-покрытиями, полученные после выдержки 0,5 часа (рис. 11а) и 7 дней (рис. 11б) в растворах NaCl с различной концентрацией (0,5; 2; 3,5; 5; 6,5; 8 г/л) анионов Cl⁻. Установлено, что увеличение как времени выдержки в коррозионном растворе, так и концентрации хлорид-анионов

приводит к разблагораживанию электродных потенциалов и росту плотностей тока коррозии, например для семидневной выдержки: с –1,26 до –1,536 В и с 0,391 до 1,49 мкА/см² соответственно. Особенно это заметно, когда концентрация анионов Cl⁻ превышает 5%. С помощью рентгеновской дифрактометрии было установлено, что продукты коррозии состоят из Mg(OH)₂ и MgCO₃.

В работе [15] исследовалось влияние микродугового окисления на коррозионное растрескивание под напряжением деформируемого образца из магниевого сплава AZ61. МДО-обработка проводилась в электролите, содержащем 10 г/л силиката натрия и 10 г/л гидроксида калия. Процесс проводился сначала на постоянном токе с плотностью 15 мА/см² до достижения напряжения 420 В, а затем продолжался при этом напряжении, пока ток не падал до нуля (что сопровождалось угасанием разряда) при росте толщины МДО-покрытия до ~ 10 мкм.

Потенциодинамические (скорость развертки 0,5 мВ/с) поляризационные исследования проводились в стандартной трехэлектродной ячейке (хлорсеребряный электрод сравнения) в свежеприготовленном недеаэрированном растворе ASTM D1384 (148 мг Na₂SO₄, 165 мг NaCl и 138 мг NaHCO₃ в 1 л дважды дистиллированной воды) при температуре 21±2°С. Было установлено, что МДО-покрытие многократно увеличивает коррозионную стойкость (плотность тока коррозии снижается на порядки величины) образцов из сплава AZ61 (рис. 12).

Обработанные и необработанные плоские образцы толщиной 2,5 мм с рабочей частью 6х10 мм испытывались на растяжение при малых скоростях деформации (10⁻⁶ и 10⁻⁷ с⁻¹) в растворе ASTM D1384 (на воздухе). Было установлено, что стойкость к коррозионному растрескиванию после МДО-обработки увеличивается весьма незначительно (рис. 13).

При испытаниях на воздухе разницы по растягивающему напряжению между обработанным и необработанным образцами не обнаружилось, хотя удлинение у образца с МДО-покрытием было немного меньше (рис. 14).

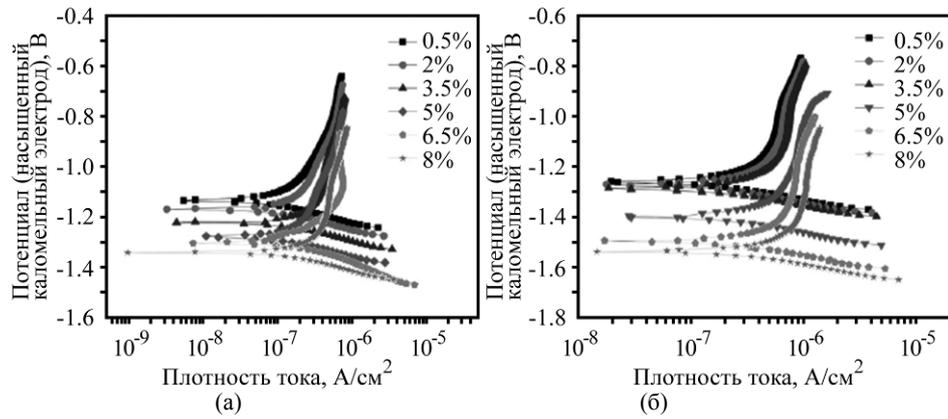


Рис. 11. Потенциодинамические поляризационные кривые для образцов сплава AZ31 с МДО-покрытиями, полученные после их выдержки 0,5 часа (а) и 7 дней (б) в растворах NaCl с различной концентрацией (0,5; 2; 3,5; 5; 6,5 и 8 г/л) ионов СГ [14].

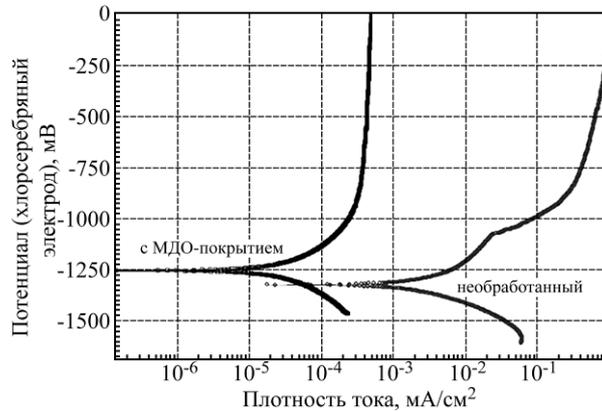


Рис. 12. Потенциодинамические поляризационные кривые в растворе ASTM D1384 для необработанного образца и образца с МДО-покрытием [15].

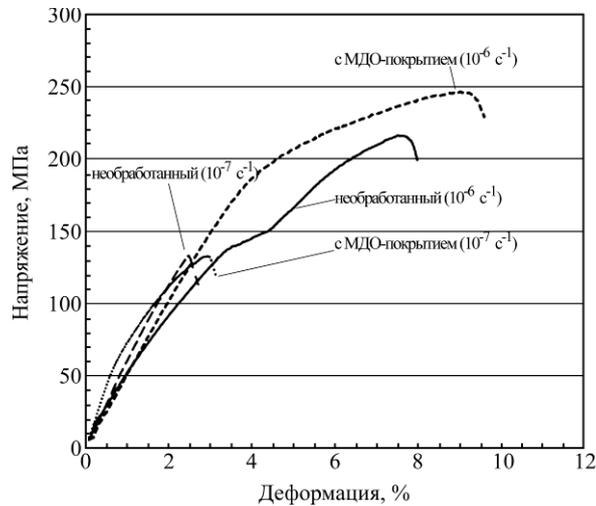


Рис. 13. Кривые напряжение-деформация в растворе ASTM D1384 для необработанных образцов и образцов с МДО-покрытием (скорости деформации при растяжении – 10⁻⁶ и 10⁻⁷ с⁻¹) [15].

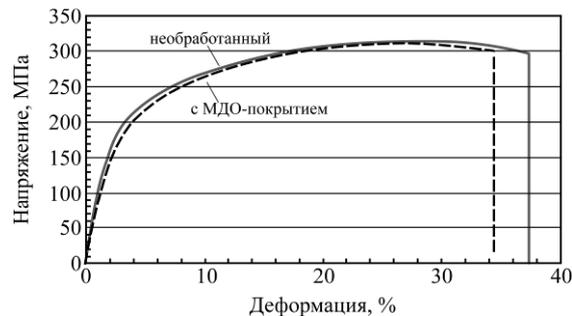


Рис. 14. Кривые напряжение-деформация на воздухе для необработанного образца и образца с МДО-покрытием (скорость деформации 10⁻⁶ с⁻¹) [15].

МДО (плазменное анодирование) магниевого сплава АМ60 (6% Al; 0,27% Mn) в электролите состава 1,5М КОН + 0,5М KF + 0,25М $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с добавками алюмината натрия NaAlO_2 различной концентрации (от 0 до 1М) исследовалось в работе [16]. Обработка проводилась на постоянном токе в анодном гальваностатическом режиме при плотностях тока в диапазоне от 2,5 до 100 mA/cm^2 . Наблюдение за эффектами на поверхности образца и мониторинг напряжения выявили три стадии процесса (рис. 15): традиционное анодирование (I), следующее за ним микродуговое окисление (II), которое постепенно трансформировалось в дугообразование (III).

Сформированное покрытие было неоднородно по толщине и имело поры, трещины и плохое сцепление с подложкой. Она состояла из смеси оксидов магния и алюминия (в полностью или частично кристаллическом состоянии), а также содержало все элементы, имеющиеся в электролите. Концентрация алюминия в покрытии в виде шпинели MgAl_2O_4 зависела от концентрации алюмината в электролите.

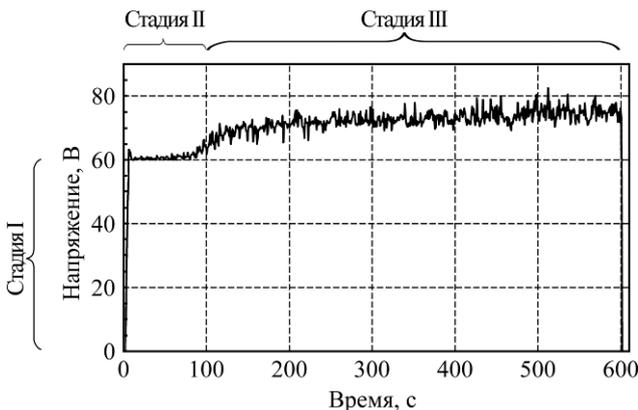


Рис. 15. Формовочная кривая напряжения в электролите с добавкой 0,5М NaAlO_2 при плотности тока 30 mA/cm^2 [16].

Переход от микродуговой к дуговой стадии происходил, когда обрабатываемая поверхность полностью покрывалась МДО-слоем, при этом на формовочной кривой напряжения наблюдался перегиб (рис. 15). После 10 мин МДО-обработки в электролите с добавкой 0,5М NaAlO_2 при плотности тока 30 mA/cm^2 толщина покрытия составляла от 5 до 10 мкм.

В работе [17] исследовались трибологические характеристики МДО-покрытий, сформированных в силикатно-щелочном электролите (10 г/л Na_2SiO_3 + 1 г/л КОН; 25–30°C) на магневом сплаве АМ60В (5,6–6,4% Al; 0,26–0,4% Mn; $\leq 0,2\%$ Zn). МДО-обработка проводилась в течение 30 мин в биполярном импульсном режиме (150 Гц; длительность положительных импульсов 1,0 мс и отрицательных – 1,5 мс; коэффициент заполнения 37,5%) с постоянными и равны-

ми плотностями анодного и катодного токов (6 А/дм²). Напряжения положительных и отрицательных импульсов поддерживались таким образом, чтобы обеспечивать заданный гальваностатический режим.

Анализ показал, что МДО-покрытия имеют микропористую структуру и состоят в основном из форстерита Mg_2SiO_4 и периклаза MgO , обеспечивающих относительно высокую (510 HV) твердость при твердости магниевого подложки 89 HV).

Скорость изнашивания определялась в присутствии жидкой дизельной смазки при комнатной (25°C) и повышенных (80, 100 и 120°C) температурах на трибометре по схеме «палец – диск» при трении скольжения в течение 30 мин с частотой 5 Гц и амплитудой 6 мм при нормальных нагрузках (10 и 20 Н). Контртелом служил твердый (700 HV) стальной шарик диаметром 10 мм. Результаты трибологических испытаний представлены на рис. 16. Видно, что износостойкость МДО-покрытий в несколько раз выше, чем у подложки – магниевого сплава АМ60В. Кроме того, покрытия показали более стабильный во времени и низкий коэффициент трения (на уровне 0,16–0,17), что объясняется их высокой твердостью и микропористой структурой, способной удерживать смазку. Все это весьма привлекательно для автомобильного двигателестроения, особенно для спортивных машин, учитывая легкость ($\sim 1,75 \text{ г}/\text{cm}^3$) магниевых сплавов.

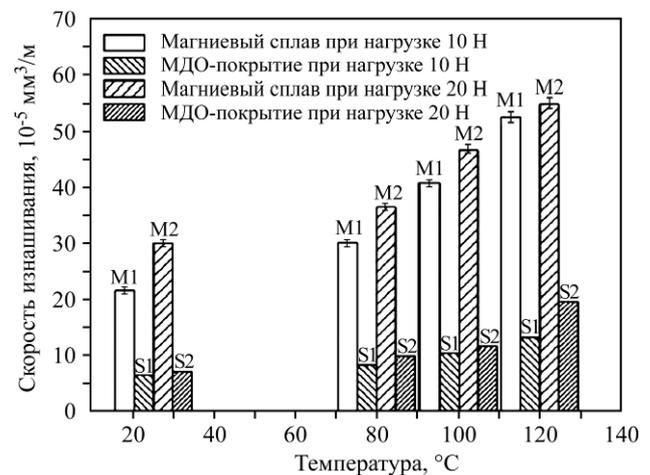


Рис. 16. Скорости изнашивания в условиях жидкой смазки МДО-покрытия, сформированного в силикатно-щелочном электролите (S), и магниевого сплава АМ60В (M) при нагрузках 10 (S1, M1) и 20 Н (S2, M2) и различных температурах (25, 80, 100 и 120°C) [17].

В работе [18] исследовались структура и коррозионно-защитные свойства покрытий на магневом сплаве АМ60 (5,83% Al; 0,32% Mn), сформированных методом микродугового окисления в «базовом» электролите (50 г/л NaOH ; 10 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 20 г/л H_3BO_3 ; 10 г/л $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ и 2 г/л органического соединения) с

добавками силиката натрия Na_2SiO_3 различной концентрации (5; 10; 15; 20 г/л). Для МДО-обработки образцов (20x20x5 мм) применялся потенциостатический ($U = 100; 110; 120$ и 130 В) режим с использованием источника питания переменного тока (50 Гц). Продолжительность обработки также варьировалась ($\tau = 3, 10$ и 30 мин). В результате (например, после МДО-обработки при $U = 120$ В в «базовом» электролите с добавкой 10 г/л Na_2SiO_3 в течение 10 мин) плотность тока уменьшилась до $0,18 \text{ А/см}^2$, а толщина сформированного МДО-покрытия составила около 20 мкм.

Были получены сравнительно равномерные по толщине (с некоторым количеством микропор и трещин) МДО-покрытия, состоящие в основном из фаз MgO , MgAl_2O_4 и MgSiO_3 . Электрохимическое поведение МДО-покрытий исследовалось методами спектроскопии электрохимического импеданса и потенциодинамической поляризации. Результаты последней показали, что МДО-обработка уменьшает ток коррозии на 3–4 порядка по сравнению с необработанным сплавом АМ60. Для оптимального сочетания варьируемых параметров обработки ($U = 120$ В; $\tau = 10$ мин; «базовый» электролит с добавкой 10 г/л Na_2SiO_3) плотность тока коррозии уменьшалась до $0,731 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ (рис. 17).

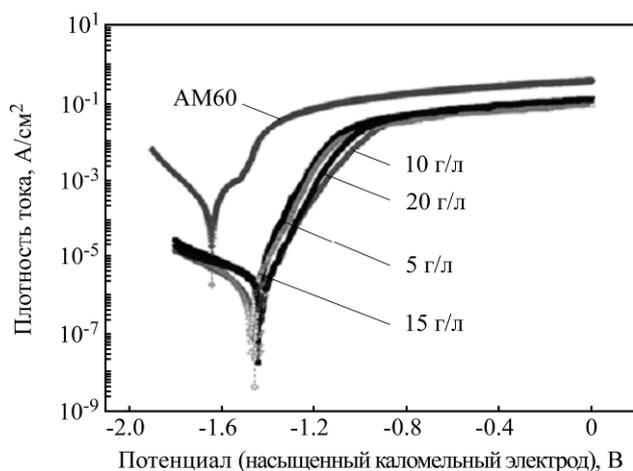


Рис. 17. Потенциодинамические поляризационные кривые в 3% NaCl для необработанного образца магниевого сплава АМ60 и образцов с МДО-покрытиями, полученными в «базовом» электролите с добавками Na_2SiO_3 различной концентрации (5; 10; 15 и 20 г/л) [18].

Испытания образцов в камере соляного тумана согласно ASTM В117 также показали, что МДО-покрытия обладают высокими коррозионно-защитными характеристиками (272 ч – для оптимального сочетания варьируемых параметров обработки).

В работе [19] исследовалось влияние частоты импульсов на структуру, фазовый состав и коррозионно-защитные свойства МДО-покрытий на магниевом сплаве АМ50 (4,4–5,5% Al; 0,26–0,6%

Mn; $\leq 0,22\%$ Zn; $\leq 0,1\%$ Si), сформированных в фосфатно-щелочном электролите (10 г/л Na_3PO_4 + 1 г/л KOH; $10 \pm 2^\circ\text{C}$). МДО-обработка проводилась в течение 30 мин в гальваностатическом (3 А/дм^2) анодном импульсном режиме при трех фиксированных частотах (10, 100 и 1000 Гц) с постоянным соотношением длительностей импульса и паузы (1:9).

Анализ формовочных кривых напряжения процесса МДО-обработки (рис. 18) показал, что увеличение частоты импульсов с 10 до 1000 Гц вызывает рост напряжения зажигания МДР с ~ 300 до ~ 400 В. При этом обработка на более высокой частоте (1000 Гц) приводила к формированию МДО-покрытий относительно небольшой толщины (45 мкм) с относительно гладкой ($R_a = 2,5$ мкм) поверхностью и тонкой микроструктурой.

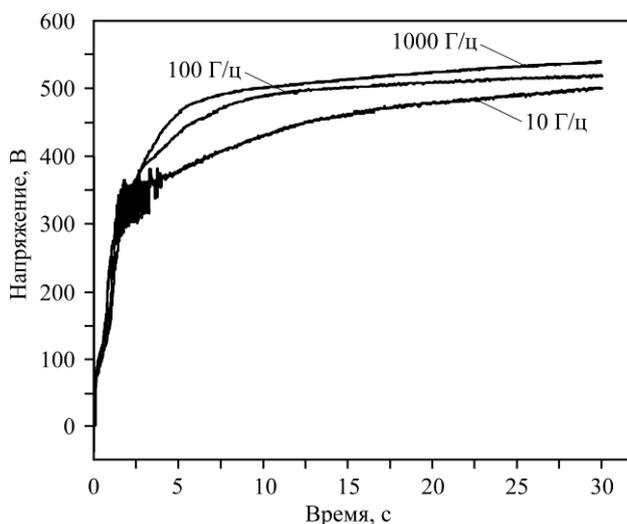


Рис. 18. Формовочные кривые напряжения процесса МДО-обработки при трех различных частотах импульсов (10, 100 и 1000 Гц) [19].

При уменьшении частоты импульсов до 10 Гц повышались скорость формирования МДО-покрытий, их толщина и шероховатость (рис. 19). При этом также росла их коррозионно-защитная способность, что, по-видимому, связано с увеличением плотности материала покрытий и появлением в их составе (помимо оксида магния MgO) фазы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Это авторы [19] связывают с большей энергией, выделяемой в более длительном единичном импульсе (10 мс) при частоте 10 Гц, что приводит к лучшему спеканию материала покрытия в разряде и активизации плазмохимических реакций с образованием новых фаз.

В работе [20] исследовалось влияние микродугового оксидирования на общую коррозионную стойкость и коррозионное растрескивание под напряжением литейного магниевого сплава АМ50 (5% Al; 0,5% Mn). МДО-обработка проводилась в силикатно-щелочном электролите, со-

держателем 10 г/л Na_2SiO_3 и 10 г/л NaOH , при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$ в анодном режиме при постоянной плотности тока 15 mA/cm^2 и естественном подъеме напряжения (с ростом толщины МДО-покрытия) до конечного значения (420 В).

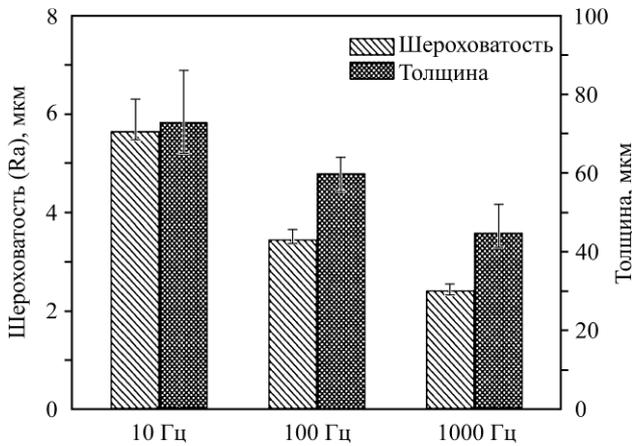


Рис. 19. Влияние частоты импульсов в процессе МДО-обработки на толщину и шероховатость полученных покрытий [19].

Электрохимические исследования в стандартной трехэлектродной ячейке выявили многократное повышение общей коррозионной стойкости магниевых сплавов АМ50 после МДО в ASTM D1384 и 0,1M NaCl растворах (рис. 20).

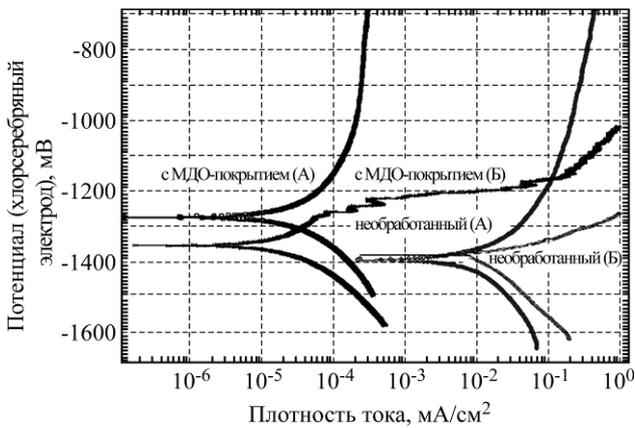


Рис. 20. Потенциодинамические поляризационные кривые для необработанных образцов и образцов с МДО-покрытием: А – в растворе по стандарту ASTM D1384 (148 мг/л Na_2SO_4 + 165 мг/л NaCl + 138 мг/л NaHCO_3); Б – в 0,1M NaCl растворе [20].

Однако микродуговое оксидирование не предотвращает коррозионного растрескивания магниевых сплавов из-за локального разрушения относительно хрупкого МДО-покрытия при его деформации под напряжением.

В работе [21] на примере сплава ВМД10 (7,1–7,9% Y; 0,8% Zn; 0,63% Cd; 0,5% Zr) было показано, что микродуговое оксидирование позволяет защищать магниевые сплавы от коррозии. Коррозионно-защитные свойства МДО-покрытий главным образом зависят от их сквозной пористости. МДО-обработка проводилась в течение

15 мин в анодно-катодном режиме при суммарной плотности катодного и анодного токов 10 A/dm^2 и их соотношении $I_k/I_a = 1$. С целью минимизации сквозной пористости МДО-покрытий увеличивалась концентрация (от стандартной до высокой) компонентов силикатно-щелочного электролита (KOH – от 3 до 10 г/л, жидкое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ – от 2 до 15 г/л) с включением или не включением добавки CrO_3 (0,1 г/л) в качестве ингибитора коррозии.

После МДО-обработки образцы кипятились в дистиллированной воде в течение 30 мин для формирования на дне сквозных пор гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с целью повышения коррозионной стойкости. Сквозная пористость определялась путем расчета удельного количества цветных точек, образующихся на белой поверхности МДО-покрытия в результате реакций, протекающих в сквозных порах в растворе, содержащем 60 г/л CH_3COOH ; 5 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 15 г/л $\text{ZnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Минимальная сквозная пористость МДО-покрытий, состоящих в основном из фаз MgO и Mg_2SiO_4 , была получена при высокой концентрации компонентов электролита, тогда как добавка CrO_3 немного ухудшала результат (рис. 21). Кроме того, такая добавка нежелательна с точки зрения экологии.

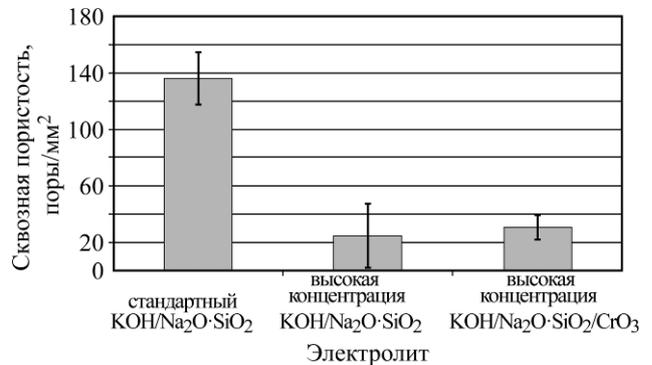


Рис. 21. Зависимость сквозной пористости МДО-покрытий от состава электролита [21].

Авторы [21] также отмечают, что увеличение концентрации компонентов силикатно-щелочного электролита приводит к повышению защитных свойств МДО-покрытий только в нейтральных и щелочных коррозионных средах, поскольку в кислых средах покрытия отслаиваются вне зависимости от их сквозной пористости.

В работе [22] с целью защиты от коррозии магниевых сплавов ВМД10 методом микродугового оксидирования были получены керамические покрытия повышенной толщины в силикатно-щелочном электролите при анодно-катодном режиме (50 Гц, $I_a/I_k = 1$). Толщина покрытий составляла от 40 до 120 мкм в зависимости от продолжительности МДО-обработки, которая варьировалась от 20 до 55 мин. Для сравнения авторы

[22] приводят данные о том, что МДО-покрытия на магниевых сплавах, которые предлагаются фирмами «Keronite» и «АНС», имеют толщину, не превышающую 20–30 мкм.

Исследования показали, что МДО-покрытия состоят в основном из фаз MgO и Mg_2SiO_4 (в меньшем количестве). Увеличение толщины МДО-покрытий свыше 100 мкм не приводит к уменьшению их сквозной пористости, которая отвечает за коррозионный контакт агрессивной среды и магниевой подложки.

Скорость коррозии рассчитывалась по количеству HCl , добавляемому в 5% раствор $NaCl$, чтобы поддерживать постоянство $pH = 6$ при выдержке образцов в этом растворе. Минимальная скорость коррозии (0,6 мм/год) наблюдалась для покрытий, сформированных в течение 55 мин МДО-обработки, хотя, вне зависимости от ее продолжительности, «коррозионный пробой» начинался после 60 часов испытаний (рис. 22).

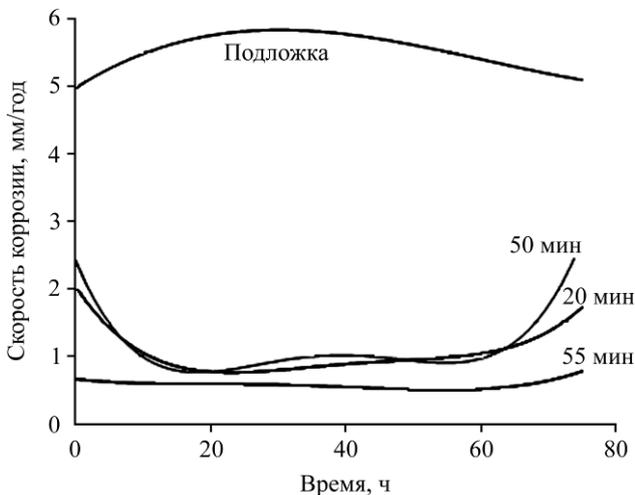


Рис. 22. Зависимость скорости коррозии необработанного образца (подложка) и образцов с МДО-покрытиями, сформированными в течение 20, 50 и 55 мин, от времени выдержки в растворе 5% $NaCl$ при постоянном $pH = 6$ [22].

В связи с этим, по мнению авторов [22], для долговременной защиты магниевых сплавов абсолютно необходимым является порозаполнение МДО-покрытий после их формирования.

В работе [4] исследовалась возможность создания на базе магниевых сплавов МА2-1 (4,2% Al ; 1,2% Zn ; 0,5% Mn) материала с контролируемой скоростью саморазложения для имплантируемых биосенсоров контроля параметров работы внутренних органов и тканей.

МДО-обработка проводилась в силикатно-щелочном электролите с варьированием концентрации жидкого стекла (силиката натрия) $C_{ЖС}$ в пределах от 3 до 9 мл/л и гидроксида калия $C_{КОН}$ – от 2 до 8 г/л. Применялся анодно-катодный (50 Гц) режим при равенстве анодного и катодного токов и их суммарной плотности 11 А/дм².

После предварительных экспериментов было установлено, что при определенной продолжительности процесса МДО наблюдается резкое падение анодного напряжения, сопровождающееся угасанием микродугового разряда и растравливанием сформированного оксидного слоя, что делает его абсолютно непригодным для реализации поставленных задач.

Исследовалась зависимость максимальной продолжительности «бездефектной» МДО-обработки от концентрации компонентов силикатно-щелочного электролита (рис. 23). Максимальная продолжительность (54 мин) наблюдалась при $C_{КОН} = 2$ г/л и $C_{ЖС} = 3$ мл/л, а минимальная (6 мин) – при $C_{КОН} = 4$ г/л и $C_{ЖС} = 9$ мл/л.

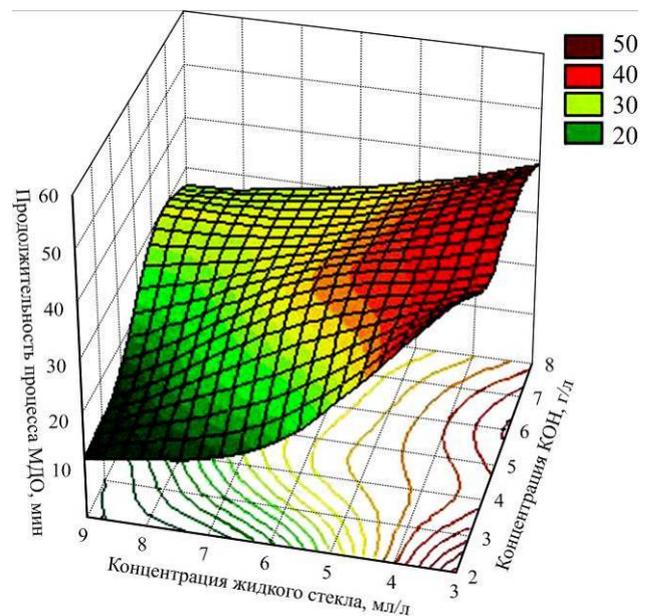


Рис. 23. Влияние состава электролита на максимальную продолжительность «бездефектной» МДО-обработки сплава МА2-1 [4].

Измерялась толщина сформированных МДО-покрытий методом неразрушающего контроля с помощью вихретокового толщиномера.

Анализируя результаты (рис. 24), можно отметить, что самые тонкие оксидные слои (10,3÷27,1 мкм) формировались в электролитах, содержащих 2 г/л KOH . Интересным фактом является весьма небольшая (27,1 мкм) толщина оксидного слоя, полученного при $C_{КОН} = 2$ г/л и $C_{ЖС} = 3$ мл/л, то есть там, где наблюдалась максимальная продолжительность «бездефектной» МДО-обработки. Причиной этого является, скорее всего, низкое содержание в электролите силиката, который обычно инкорпорируется в оксидный слой, например в виде кварца SiO_2 и/или форстерита Mg_2SiO_4 , увеличивая его толщину. При $C_{КОН} = 4$ г/л и $C_{ЖС} = 6$ мл/л наблюдался максимум значения толщины МДО-покрытий (54,1 мкм).

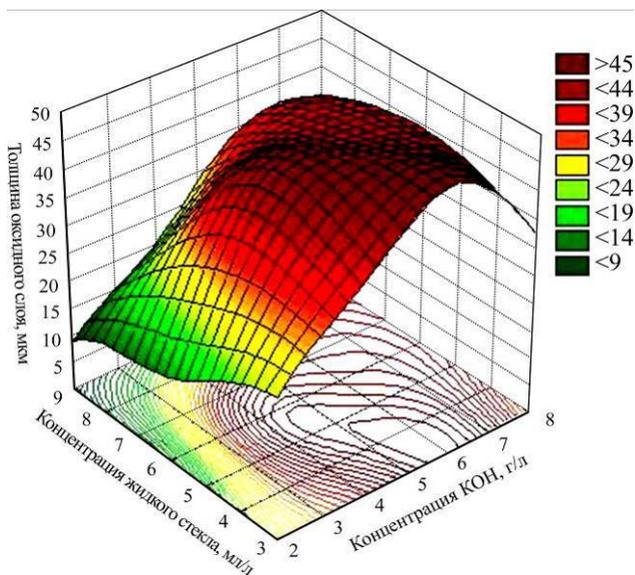


Рис. 24. Влияние состава электролита на толщину сформированных МДО-покрытий [4].

Анализ сквозной пористости МДО-покрытий показал (рис. 25), что с увеличением концентрации компонентов электролита, особенно жидкого стекла, она растет с 3,4 ($C_{\text{КОН}} = 2$ г/л, $C_{\text{ЖС}} = 3$ мл/л) до 52,1% ($C_{\text{КОН}} = 4$ г/л, $C_{\text{ЖС}} = 9$ мл/л).

Для оценки влияния МДО-покрытий на коррозионно-электрохимическое поведение сплава МА2-1 были проведены потенциодинамические поляризационные измерения в 3% растворе NaCl со скоростью развертки 1 мВ/с по известной трехэлектродной схеме (рабочий электрод – образец, хлорсеребряный электрод сравнения и вспомогательный поляризующий платиновый электрод).

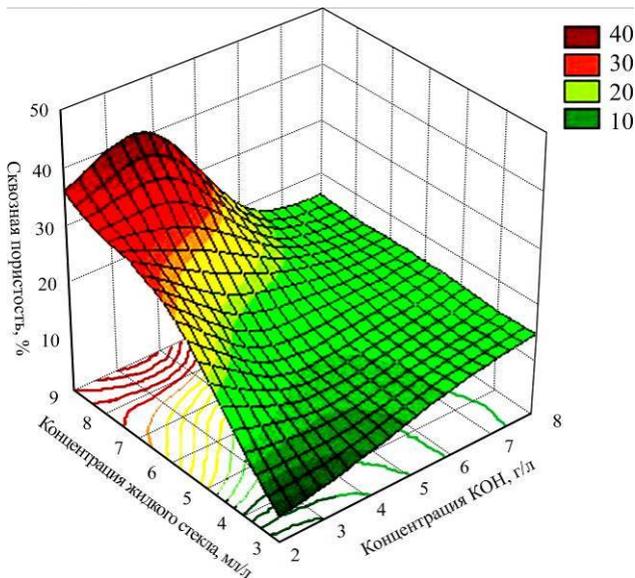


Рис. 25. Влияние состава электролита на сквозную пористость сформированных МДО-покрытий [4].

По полученным поляризационным кривым определялась плотность тока коррозии i (A/m^2), по которой можно рассчитывать глубинный

P (мм/год) и массометрический K_m^- ($\text{г}/(\text{m}^2 \cdot \text{ч})$) показатели коррозии металла:

$$P = 8,76 \cdot K_m^- / \rho = 8,76 \cdot (i \cdot M) / (F \cdot n \cdot \rho), \quad (1)$$

где ρ – плотность металла ($\text{г}/\text{см}^3$); M – атомная масса металла (г); F – число Фарадея ($\text{A} \cdot \text{ч}$); n – валентность металла.

Исследования показали (табл. 2), что минимальная плотность тока коррозии ($0,0101 \text{ A}/\text{m}^2$) наблюдалась при $C_{\text{КОН}} = 4$ г/л и $C_{\text{ЖС}} = 6$ мл/л, то есть для МДО-покрытия с максимальной толщиной, а максимальная ($0,4048 \text{ A}/\text{m}^2$) – при $C_{\text{КОН}} = 4$ г/л и $C_{\text{ЖС}} = 9$ мл/л, то есть для покрытия с максимальной сквозной пористостью. В последней строке таблицы приведена плотность тока коррозии для образца сплава МА2-1 без покрытия ($0,8 \text{ A}/\text{m}^2$).

Проанализировав полученные данные, авторы [4] делают вывод о том, что существуют зависимости между такими технологическими параметрами процесса МДО, как его продолжительность и состав электролита, и коррозионно-защитной способностью сформированных покрытий. Более детальное исследование этих зависимостей позволит сделать управляемым процесс разложения модифицированного сплава на основе магния и создаст предпосылки для разработки научно-технологических основ получения материалов с контролируемой скоростью саморазложения для имплантируемых биосенсоров контроля параметров работы внутренних органов и тканей.

В работе [23] исследовались процессы микродугового оксидирования магниевое сплава МА2-1 в электролите, содержащем 2 г/л гидроксида натрия и 4 г/л триполифосфата натрия, при температуре $20 \div 25^\circ\text{C}$.

МДО-обработка проводилась в режимах импульсной поляризации. Было установлено, что использование наложения на стандартный анодно-катодный режим (50 Гц, $I_a/I_k = 1$) импульсного поляризующего тока как в положительный, так и в отрицательный полупериод напряжения значительно повышает эффективность формирования МДО-покрытий. Это, по мнению авторов [23], связано с увеличением числа МДР на обрабатываемой поверхности и интенсификацией процессов химического синтеза в электролитной плазме. Начальная плотность тока варьировалась в диапазоне от 5 до $12 \text{ A}/\text{dm}^2$ и по ходу процесса снижалась с ростом толщины МДО-покрытия. Продолжительность процесса оксидирования составляла 60 мин.

Электрическая прочность МДО-покрытий (отношение пробойного напряжения к толщине покрытия) измерялась при комнатных температуре и влажности с помощью источника пост-

Таблица 2. Результаты потенциодинамических поляризационных измерений [4]

№ опыта	Концентрация КОН, г/л	Концентрация жидкого стекла, мл/л	Плотность тока коррозии, А/м ²
1	2	3	0,025
2	4	3	0,0303
3	6	3	0,0331
4	8	3	0,1016
5	2	6	0,3981
6	4	6	0,0101
7	6	6	0,0653
8	8	6	0,0619
9	2	9	0,3398
10	4	9	0,4048
11	6	9	0,0512
12	8	9	0,0701
Без покрытия	–	–	0,8

янного тока. Положительный электрод источника, выполненный в виде полусферы, прижимался к покрытию, а отрицательный – подключался к металлу основы. Напряжение поднималось со скоростью 25 В/с (линейная развертка). Индикатором электрического пробоя служило появление тока в цепи (свыше 1 мкА).

Открытая пористость МДО-покрытий определялась гравиметрическим методом путем наполнения открытых пор жидким полиэтилсилоксаном (ПЭС-5) при температуре 110°C с последующим сравнением веса образца до и после наполнения.

Химическая стойкость МДО-покрытий устанавливалась капельным способом по времени разрушения покрытия под каплей раствора, содержащего 300 г/л HCl и 200 г/л CuCl₂. Когда покрытие разрушалось, раствор вступал в реакцию с магнием с восстановлением меди до свободного состояния и выделением водорода. Это детектировалось скачком потенциала между металлом основы и платиновым электродом, помещенным в каплю раствора на поверхности покрытия.

Согласно проведенным исследованиям наилучшая комбинация свойств МДО-покрытий (максимальные толщина, химическая стойкость и электрическая прочность при минимальной открытой пористости) при анодно-катодной поляризации в стандартном режиме достигается при начальной плотности тока 10 А/дм².

Исследования влияния наложения импульсного поляризующего тока на стандартный анодно-катодный режим МДО при начальной плотности тока 10 А/дм² позволили выяснить, что оптимальными комбинациями длительностей паузы перед подачей импульса и самого импульса являются соответственно 6 и 4 мс в положительный полупериод и 2 и 6 мс – в отрицательный (рис. 26).

В работе [24] исследовалось влияние типа импульсных режимов микродугового оксидирования (униполярный и биполярный) на структуру, фазовый состав, физико-механические и коррозионно-защитные свойства МДО-покрытий на магниевом сплаве МА8 (1,5–2,5% Mn; 0,15–0,35% Ce), сформированных в силикатно-фторидном электролите (15 г/л Na₂SiO₃·9H₂O + 5 г/л NaF). В униполярном (анодном) потенциостатическом (200 В) режиме МДО-обработка проводилась в течение 5 мин с частотой следования импульсов тока 300 Гц. В биполярном режиме периоды анодной поляризации длительностью 0,2 с чередовались с катодными периодами той же продолжительности, при этом напряжение анодных импульсов возрастало с 30 до 300 В, а катодных – оставалось постоянным на уровне 30 В. Обработка продолжалась 10 мин при частоте следования импульсов тока 300 Гц.

В результате проведенных исследований было установлено, что МДО-покрытия, сформированные в биполярном режиме, имеют более плотную структуру, а их толщина в 1,5–2 раза превышает таковую для покрытий, полученных в униполярном режиме (рис. 27). Кроме того, в их составе содержится гораздо большее количество высокотемпературной фазы ортосиликата магния – форстерита Mg₂SiO₄, обладающего хорошими физико-механическими и коррозионно-защитными свойствами. Благодаря этому МДО-покрытия, сформированные в биполярном режиме, имеют значительную микротвердость – 4,8 ГПа (сплав МА8 – 0,6 ГПа; униполярный режим – 0,9 ГПа), обеспечивают минимальную плотность тока коррозии – 7,8·10⁻⁸ А/см² (сплав МА8 – 5,3·10⁻⁵ А/см²; униполярный режим – 1,7·10⁻⁷ А/см²) и максимальное поляризационное сопротивление – 3,3·10⁵ Ом·см² (сплав МА8 – 490 Ом·см²; униполярный режим – 1,5·10⁵ Ом·см²).

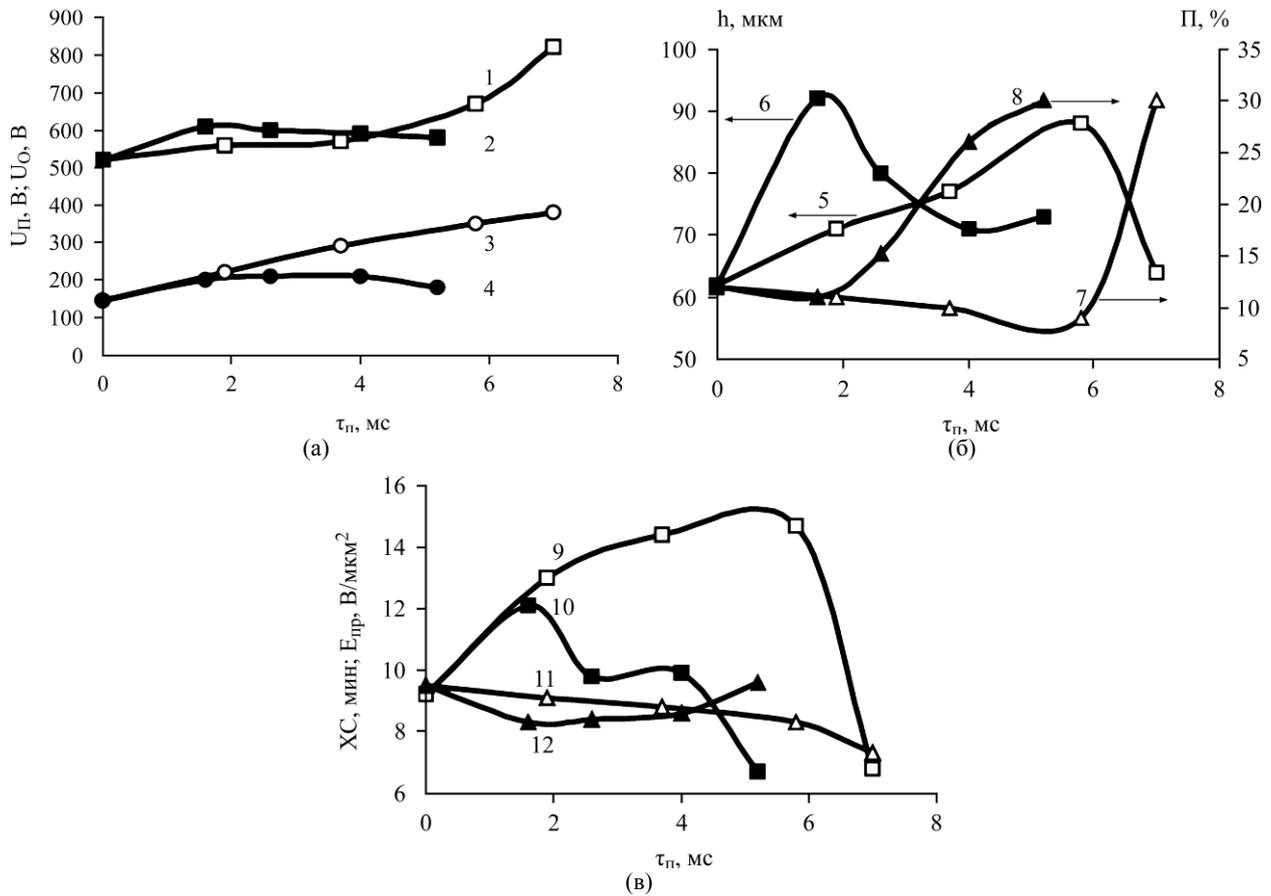


Рис. 26. Зависимости: (а) – напряжения между электролитной ванной и образцом в положительный $U_{п}$ (1, 2) и отрицательный $U_{о}$ (3, 4) полупериоды; (б) – толщины h (5, 6) и открытой пористости Π (7, 8); (в) – химической стойкости $ХС$ (9, 10) и электрической прочности $E_{пр}$ (11, 12) – от длительности паузы $\tau_{п}$ при положительной (1, 3, 5, 7, 9, 11) и отрицательной (2, 4, 6, 8, 10, 12) поляризации [23].

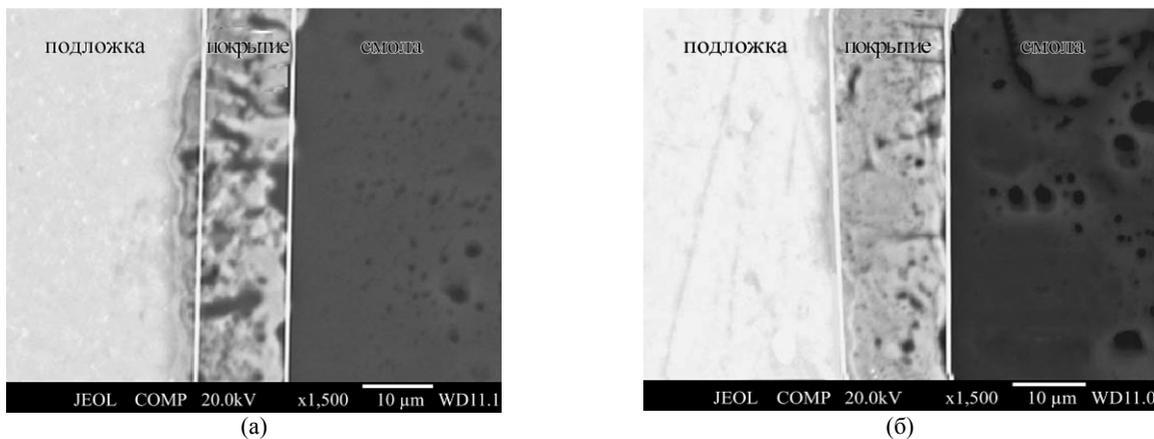


Рис. 27. Микрофотографии (РЭМ) поперечного сечения образцов магниевого сплава МА8 с покрытиями, сформированными в униполярном (а) и биполярном (б) режимах МДО [24].

В работе [25] исследовалось влияние типа токовых режимов микродугового оксидирования на коррозионно-защитные свойства МДО-покрытий на дисковых образцах ($\text{O}25 \times 7$ мм) из магниевого сплава AJ62 (6% Al; 0,3% Mn; 2% Sr), сформированных за 45 мин в алюминатно-щелочном электролите (10 г/л $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ + ~ 1 г/л КОН для поддержания $\text{pH} \approx 12$) при температуре ниже 25°C . МДО-обработка проводилась в гальваностатических импульсных униполярном анодном (частота 2 кГц, коэффициент заполнения

80%) и трех различных биполярных режимах, параметры которых приведены в табл. 3.

Согласно проведенным исследованиям биполярный режим S2 позволяет сформировать МДО-покрытие толщиной около 80 μm , состоящее в основном из периклаза MgO и благородной шпинели MgAl_2O_4 . Такое покрытие обладает плотной структурой благодаря уменьшению количества или полному исключению мощных плазменных разрядов, способных нарушать сплошность оксидного слоя, и обеспечивает вы-

Таблица 3. Параметры процесса МДО-обработки сплава AJ62 [25]

Режим	Тип режима	I^+ , А	I^- , А	T_{on}^+ , мкс	T_{off}^+ , мкс	T_{on}^- , мкс	T_{off}^- , мкс	C_R
S1	Униполярный	1,0	–	400	100	–	–	–
S2	Биполярный	1,0	0,9	400	100	400	100	0,74
S3	Биполярный	1,0	0,7	400	200	600	100	0,63
S4	Биполярный	1,0	0,5	400	100	600	100	1,0

Примечания: I^+ – анодный ток; I^- – катодный ток; T_{on}^+ – длительность анодного импульса; T_{off}^+ – пауза между анодными импульсами; T_{on}^- – длительность катодного импульса; T_{off}^- – пауза между катодными импульсами; C_R – соотношение анодного (+) и катодного (–) количества электричества.

сокие коррозионно-защитные характеристики: плотность тока коррозии – $1,2 \cdot 10^{-8}$ А/см²; поляризационное сопротивление – $2,8 \cdot 10^6$ Ом·см² (рис. 28).

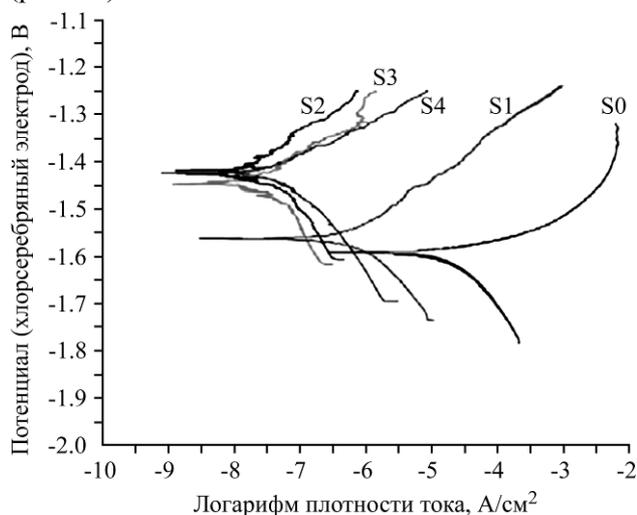


Рис. 28. Потенциодинамические поляризационные кривые в 3,5% NaCl для необработанного образца магниевого сплава AJ62 (S0) и образцов с МДО-покрытиями, сформированными в униполярном (S1) и биполярных (S2, S3, S4) токовых режимах [25].

В работе [26] исследовалась возможность решить с помощью процесса микродугового оксидирования проблему снижения усталостных характеристик магниевого сплава (2% Al; 1% Zn; 0,2% Mn), вызываемого традиционным анодированием. Для этого на специальных образцах формировались МДО-покрытия в слабощелочном электролите (15–40°C) при плотности тока 2–10 А/дм² в анодно-катодном (50 Гц) режиме с амплитудной модуляцией (I – продолжительность обработки 3,5 мин; II – продолжительность обработки 7 мин) и импульсном (1 кГц) биполярном режиме (III – продолжительность обработки 4 мин).

В результате МДО-обработки были получены покрытия твердостью 400–650 МПа (НК₂₅), толщиной 7 мкм (режим I) и 15 мкм (режимы II и III), состоящие в основном из MgO и MgAl₂O₄ (режимы I и II) или MgO и Al₂O₃ (режим III).

Испытания на усталость при изгибе с вращением (рис. 29) выявили, что МДО-покрытия вызывают не более чем 10% уменьшение предела выносливости, что существенно ниже, чем при

анодировании. Возможной причиной этого является деформация подповерхностного слоя металла основы, а не структурные дефекты, вызванные формированием оксидного керамического слоя.

Следует также отметить, что по достижении предела выносливости переход в «неусталостную» область происходит существенно раньше, чем для необработанного магниевого сплава (рис. 29), благодаря подавлению процессов зарождения и распространения трещин сжимающими напряжениями, создаваемыми сформированным на металлической основе МДО-покрытием.

В работе [27] было исследовано влияние нитратов редкоземельных элементов (La и Ce), используемых в качестве добавок (0,1; 0,5 и 1 г/л) к электролиту для МДО, содержащему 7 г/л Na₂SiO₃; 0,5 г/л NaOH; 1,5 г/л NaF и 4 г/л глицерина в дистиллированной воде, а также как растворы с концентрацией 1; 2 или 3 г/л для предварительной (перед оксидированием) обработки, на характеристики МДО-покрытий на магниевом сплаве (6,5% Al). МДО-обработка проводилась в течение 10 мин в гальваностатическом анодно-катодном режиме при плотности тока 3,82 А/дм² и температуре электролита 20÷40°C.

Микродуговое оксидирование магниевого сплава в электролитах, содержащих нитраты редкоземельных элементов, положительных результатов не дало. При взаимодействии нитратов лантана и церия с силикатом натрия образовывались нерастворимые соли, что уменьшало проводимость электролита, разряд зажигался с большим трудом, а МДО-покрытия имели грубую поверхность с макроскопическими лакунообразными язвами. В то же время предварительная обработка магниевого сплава в растворах нитратов La и Ce с последующим микродуговым оксидированием позволила получить качественные МДО-покрытия.

Электрохимическое поведение магниевого подложки и образцов с МДО-покрытиями исследовалось методом потенциодинамической поляризации в 3,5% растворе NaCl при комнатной температуре с использованием трехэлектродной ячейки (насыщенный каломельный электрод сравнения). Видно (рис. 30), что микродуговое

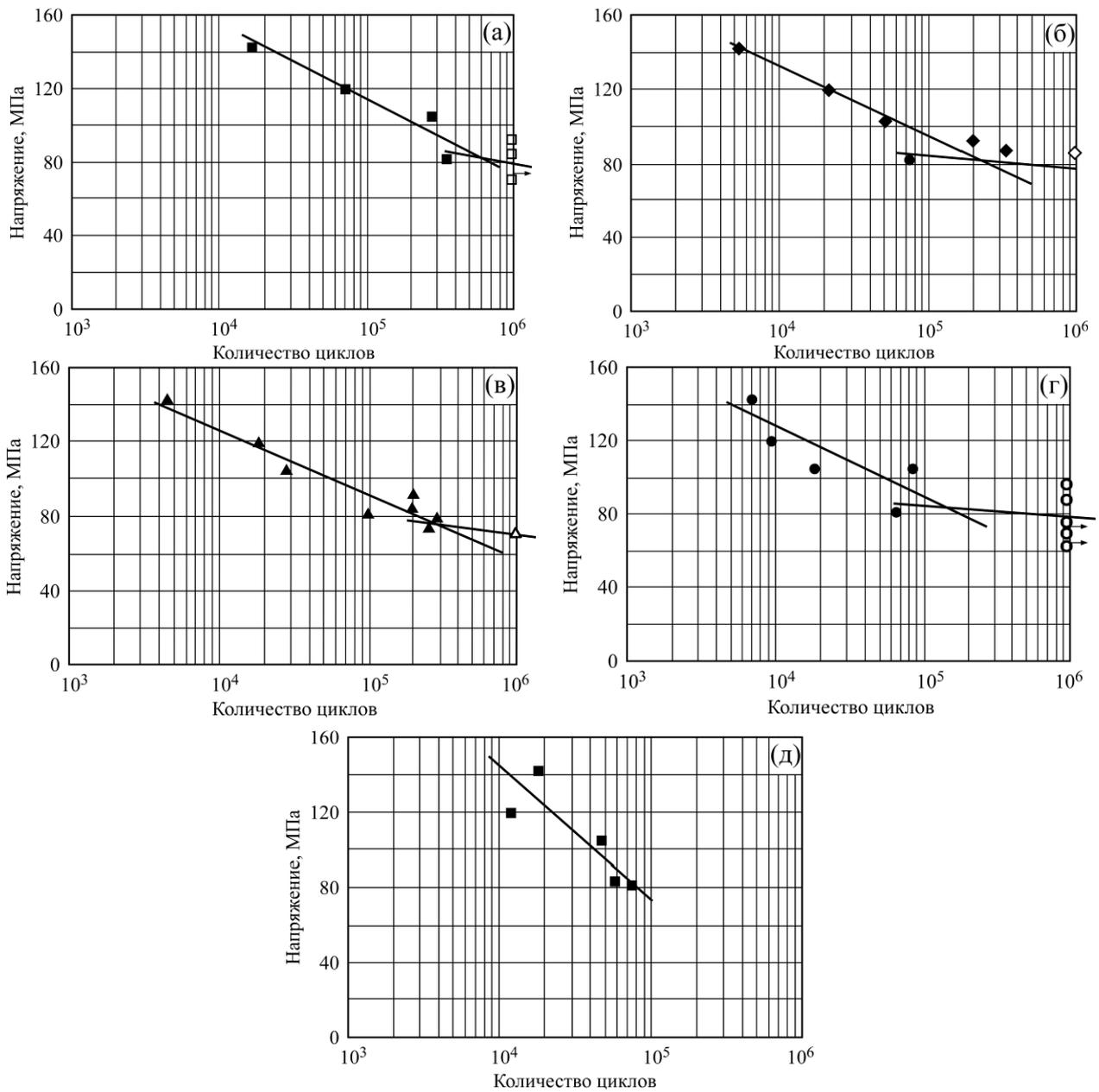


Рис. 29. Усталостные диаграммы для образцов: (а) – необработанный магниевый сплав; (б) – магниевый сплав после удаления МДО-покрытия; (в) – режим I; (г) – режим II; (д) – режим III. Пустые точки – образец не разрушился [26].

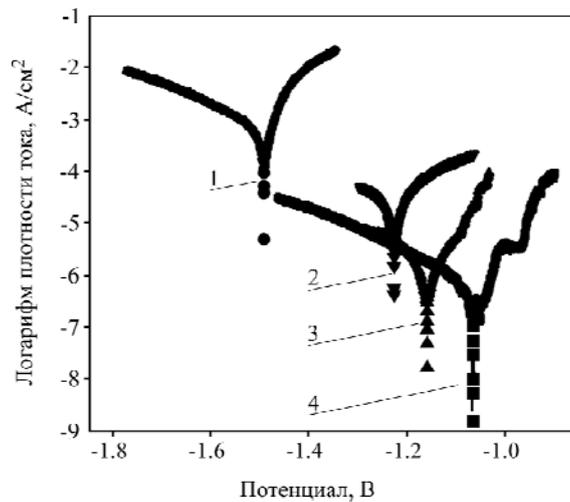


Рис. 30. Потенциодинамические поляризационные кривые для образцов магниевого сплава без МДО-покрытия (1) и с МДО-покрытиями: 2 – без предварительной обработки в растворах нитратов редкоземельных элементов; 3 – после предварительной обработки в растворе $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; 4 – после предварительной обработки в растворе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [27].

оксидирование магниевых сплавов, особенно после предварительной пятиминутной обработки в растворе нитрата церия, значительно (примерно на 400 мВ) облагораживает электродный потенциал и снижает ток коррозии приблизительно на три порядка.

Авторы [27] объясняют данный результат тем, что на стадии предварительной обработки происходит блокирование оксидами РЗЭ коррозионно-активных участков на поверхности магниевых сплавов, что облегчает его пассивацию. Это позволяет уменьшить время до зажигания МДР с 4 до 3 мин, снизить напряжение и плотность тока процесса МДО, а также значительно повысить коррозионно-защитную способность МДО-покрытий, причем это не зависит от концентрации нитратов РЗЭ в растворах для предварительной обработки. В то же время предварительная обработка не оказывает существенного влияния на окончательный компонентный состав МДО-покрытий. Таким образом, использование растворов нитратов лантана и особенно церия для предварительной (перед микродуговым оксидированием) обработки магниевых сплавов позволяет получать плотные, однородные по толщине и обладающие высокой коррозионно-защитной способностью МДО-покрытия.

Благодаря своей биосовместимости магниевые сплавы находят все большее применение в медицине в качестве имплантационных материалов [28]. При этом ключевой проблемой становится уменьшение или регулирование (при необходимости контролируемого разложения имплантата) скорости коррозии магниевых сплавов. В настоящее время для этих целей применяются биопокрытия (гидроксиапатит; керамические покрытия оксидами титана, алюминия и циркония; конверсионные пленки фторидов и РЗМ); контролируемо разлагающиеся полимеры; поверхностное модифицирование (ионная имплантация титана и цинковых пленок) и – все шире – микродуговое оксидирование. Коррозионные исследования таких материалов часто проводят в растворе Хенка (рН = 7,4), моделирующем физиологические жидкости человеческого тела. Так, в ходе исследований [29] было установлено, что коррозионно-защитная способность в таком растворе МДО-покрытий на магниевом сплаве AZ91D, формируемых в цирконатном и силикатном электролитах, увеличивается с ростом их толщины и повышением конечного напряжения процесса оксидирования. Имеются свидетельства успешного сочетания микродугового оксидирования и золь-гель технологий – для дозировки лекарственных средств [30] и повышения биокоррозионной стойкости маг-

ния путем порозаполнения МДО-покрытия золей TiO_2 [31].

МДО-покрытия на магниевых сплавах могут также использоваться в качестве подслоя для нанесения лакокрасочных и полимерных покрытий. Так, в работе [32] с помощью механических и коррозионных испытаний оценивалось двухслойное покрытие на магниевом сплаве AZ31 (3,1% Al; 0,73% Zn; 0,25% Mn; 0,02% Si), полученное предварительным оксидированием с последующим нанесением на МДО-покрытие полимерного слоя (МДО+полимер). Результаты сравнивались с двухслойным покрытием, где подслоем служило конверсионное фторотитанатно-цирконатное покрытие (Ti/Zr+полимер).

МДО-покрытия формировались в течение 10 мин в силикатно-фторидном электролите (10 г/л $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ + 5 г/л NaF; 22°C). МДО-обработка проводилась в анодно-катодном режиме с параметрами: частота 50 Гц, анодное напряжение 425 В, катодное напряжение 50 В, коэффициент заполнения импульсной последовательности 50%, предельная плотность действующего тока 26 А/дм². Фторотитанатно-цирконатная обработка после щелочного травления и осветления проводилась в течение 0,5 мин в специальном растворе (4% Gardobond X4707; 25°C; рН = 3). Полимерный гляцевый слой на полиэфирной основе с хорошей светостойкостью (для наружного применения) наносился в электростатическом поле с последующим отверждением при 200°C в течение 20 мин.

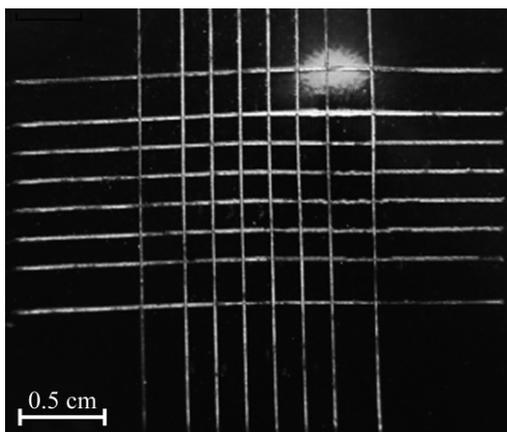
Механические характеристики оценивались с помощью качественных испытаний (да – прошел тест/нет – не прошел тест) на адгезию (ISO 2409:2007), удар (ISO 6272-1:2004) и удар+адгезию (ISO 6272/ASTMD2794). Результаты испытаний представлены в табл. 4.

Испытания на адгезию проводились путем отрыва самоприклеивающейся ленты от покрытия после перекрестной насечки, прорезающей его с шагом 2 мм. Испытания на удар осуществлялись с помощью сферического индентора диаметром 20 мм, который падал на покрытый с одной стороны образец в виде панели 130x80 мм толщиной 2 мм со стороны металлической подложки с высоты 25±100 см. Сцепление покрытия с основой проверялось с помощью липкой ленты. Внешний вид образцов после испытаний на удар+адгезию представлен на рис. 31. Видно, что Ti/Zr+полимер – двухслойное покрытие выдержало испытания, тогда как МДО+полимер – покрытие отслоилось от подложки в зоне удара.

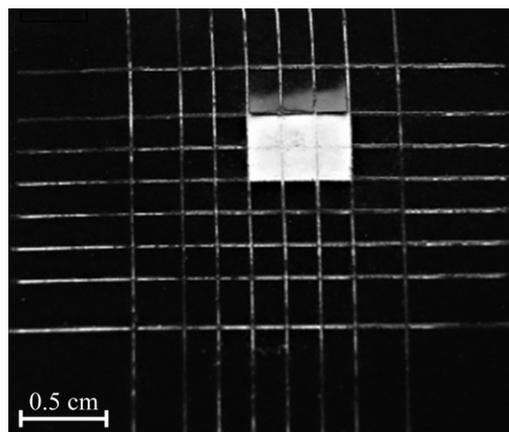
Ускоренные коррозионные испытания проводились электрохимическими методами в камере солевого тумана при непрерывном (ASTM B117)

Таблица 4. Результаты механических испытаний двухслойных покрытий, полученных на сплаве AZ31 [32]

Вид механических испытаний		Ti/Zr+полимер	МДО+полимер
Адгезия		Да	Да
Высота падения индентора, см			
Удар	25	Да	Да
	30	Да	Да
	50	Да	Нет
	100	Да	Нет
Удар+адгезия	25	Да	Да
	30	Да	Нет
	50	Да	Нет
	100	Да	Нет



(a)



(б)

Рис. 31. Внешний вид образцов после испытаний на удар+адгезию: (а) – Ti/Zr+полимер; (б) – МДО+полимер [32].

или циклическом (VDA 621-415) его воздействию на испытываемые образцы. Результаты ускоренных коррозионных испытаний согласно ASTM B117 и VDA 621-415 представлены на рис. 32 и 33. Видно, что образцы необработанного магниевого сплава AZ31 подвержены сильной питтинговой коррозии, особенно при непрерывном воздействии солевого тумана. Образцы сплава AZ31 с МДО-покрытием также подвержены, хотя и в меньшей степени, питтингу, в то время как МДО+полимер – двухслойное покрытие обеспечило заметно лучшую защиту, чем Ti/Zr+полимер – покрытие: меньшее «сползание» полимерного покрытия (рис. 32) и менее глубокие язвы (рис. 33) на скрайбированных панелях. По сравнению с непрерывными испытаниями в солевом тумане циклические испытания позволяют лучше различать коррозионные поражения на поверхности отдельных испытываемых образцов.

Таким образом, МДО+полимер – двухслойное покрытие показало меньшую ударную стойкость, но лучшую коррозионно-защитную способность, чем Ti/Zr+полимер – покрытие.

Достаточно большое количество публикаций в последнее время посвящено формированию на магниевых сплавах в цирконатных электролитах или электролитах–суспензиях с наночастицами диоксида циркония, ZrO₂-содержащих покрытий,

обеспечивающих более долговременную, чем традиционные MgO-содержащие МДО-покрытия, защиту от коррозии в кислых и нейтральных хлоридсодержащих средах [33–54].

В работе [33] сообщается о формировании на магнии в электролите, содержащем фтороцирконат калия K₂ZrF₆, относительно плотного, износостойкого и коррозионно-защитного МДО-покрытия, состоящего из Mg₂Zr₅O₁₂, ZrO₂ и MgF₂ фаз. В ходе экспериментальных исследований было установлено: максимальная твердость по сечению покрытия достигает 1240 HV; коэффициент трения МДО-покрытия по нитриду кремния Si₃N₄ составляет около 0,35; плотность тока коррозии оксидированных магниевых образцов снижается до 7,06·10⁻⁸ А/см² при стационарном коррозионном потенциале 1,43 В.

В [34] уточняется, что диоксид циркония в покрытии, сформированном во фтороцирконатном электролите, находится в основном в тетрагональной форме t-ZrO₂. Для сравнения МДО-покрытия на магнии формировались также в алюминатном и силикатном электролитах. Покрытие, полученное в алюминатном электролите, имело в своем составе MgAl₂O₄ и MgO фазы, было пористым, но самым твердым из сравниваемых. Покрытие, сформированное в силикатном электролите, также оказалось пористым и состояло из Mg₂SiO₄ и MgO фаз. Наилучшей коррози-

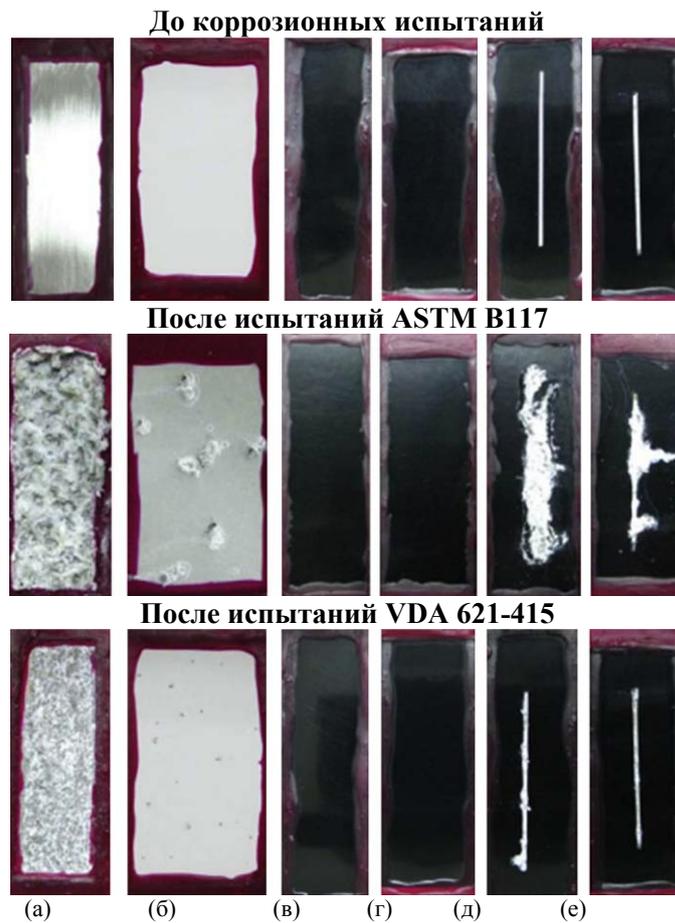


Рис. 32. Внешний вид образцов до и после ускоренных коррозионных испытаний ASTM B117 и VDA 621-415: (а) – необработанный магниевый сплав AZ31; (б) – МДО-покрытие; (в) – Ti/Zr+полимер; (г) – МДО+полимер; (д) – скрайбированный Ti/Zr+полимер; (е) – скрайбированный МДО+полимер [32].

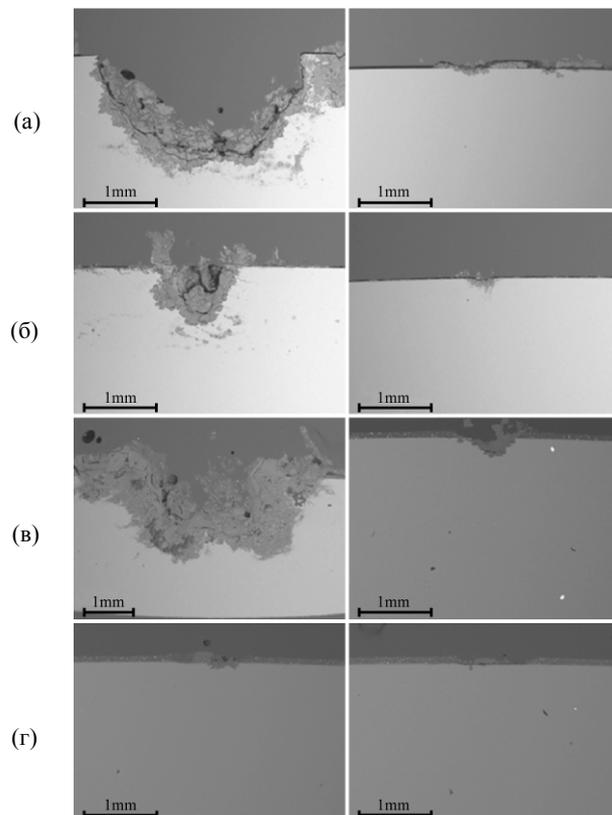


Рис. 33. Поперечные сечения образцов после ускоренных коррозионных испытаний ASTM B117 и VDA 621-415: (а) – необработанный магниевый сплав AZ31; (б) – МДО-покрытие; (в) – скрайбированный Ti/Zr+полимер; (г) – скрайбированный МДО+полимер [32].

онно-защитной способностью обладало покрытие, сформированное во фтороцирконатном электролите. Все три МДО-покрытия имели хорошую прочность сцепления с магниевой основой и довольно шероховатую поверхность.

На магниевом сплаве AZ91D МДО-покрытие, сформированное в растворе фтороцирконата калия K_2ZrF_6 , состояло в основном из $t-ZrO_2$ с небольшим количеством кубической модификации диоксида циркония $c-ZrO_2$ [35]. Покрытие имело множество остаточных разрядных каналов и обладало хорошей термостойкостью (стойкостью к тепловому удару) при $500^\circ C$, причем она улучшалась с уменьшением плотности тока и продолжительности МДО-обработки, а также с ростом частоты в импульсном режиме. При частоте 1000 Гц покрытие обеспечивало минимальную плотность тока коррозии.

МДО-покрытия на том же сплаве AZ91D формировались в электролите (температура менее $30^\circ C$), содержащем 3 г/л триполифосфата натрия $Na_5P_3O_{10}$ и 1 г/л фтороцирконата калия K_2ZrF_6 , при плотности тока $10 A/dm^2$ в импульсном униполярном режиме с частотой 500 Гц и коэффициентом заполнения 50% [36]. Покрытия состояли в основном из тех же модификаций диоксида циркония и аморфного фосфора и имели двухслойную структуру с плотным внутренним и рыхлым пористым наружным слоем.

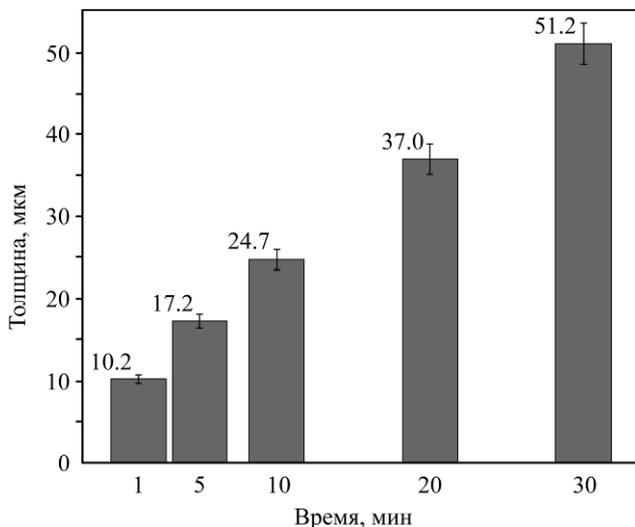


Рис. 34. Зависимость толщины МДО-покрытий от продолжительности оксидирования [36].

Шероховатость покрытий и их толщина возрастали с увеличением продолжительности МДО-обработки (рис. 34). Коррозионная стойкость образцов с покрытиями была многократно выше, чем у необработанного сплава AZ91D, причем минимальная плотность тока коррозии наблюдалась для продолжительности МДО-обработки 1 мин, что связано с минимальной пористостью покрытия (рис. 35).

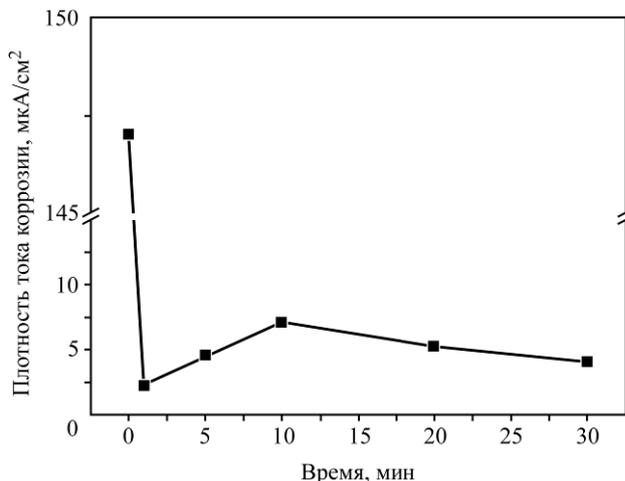
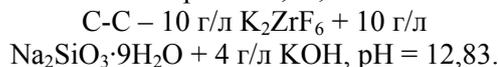
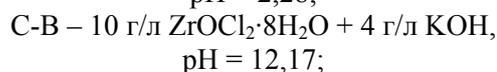
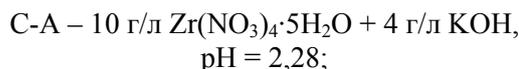


Рис. 35. Зависимость плотности тока коррозии, определенной методом поляризационных кривых в 3,5% растворе NaCl, от продолжительности МДО-обработки образцов сплава AZ91D [36].

В работе [37] изучались морфология, фазовый состав и коррозионное сопротивление МДО-покрытий на образцах из магниевых сплава AZ91D (9,1% Al; 0,85% Zn; 0,27% Mn), сформированных за 5 мин при температуре менее $60^\circ C$ в трех различных цирконий содержащих электролитах:



Процесс проводился в импульсном (частота 700 Гц, коэффициент заполнения 30%) анодном потенциостатическом режиме при 300 В.

Морфология поверхности и фазовый состав керамических покрытий исследовались методами ESEM (сканирующая электронная микроскопия в атмосфере низкого вакуума) и рентгеновской дифрактометрии. Результаты рентгенофазового анализа покрытий показали, что покрытия, сформированные в С-А-электролите, состоят из Zr и $m-ZrO_2$, в С-В – из Zr и $t-ZrO_2$, в С-С – из Zr, MgO, SiO_2 , MgF_2 , Mg_2SiO_4 и $t-ZrO_2$.

Коррозионно-защитная способность МДО-покрытий, которая зависит от их толщины, структуры и фазового состава, изучалась гравиметрическим методом и с помощью электрохимических поляризационных исследований в 3,5% растворе NaCl. Последние показали, что максимальной коррозионной стойкостью (минимальная плотность тока коррозии) обладают образцы с МДО-покрытиями, сформированными в С-С-электролите (рис. 36). Данный факт объясняется тем, что они характеризуются более однородной поверхностью, плотным внутренним слоем, мак-

симальной толщиной и имеют в своем составе химически стойкие фазы SiO_2 , MgF_2 и $t\text{-ZrO}_2$.

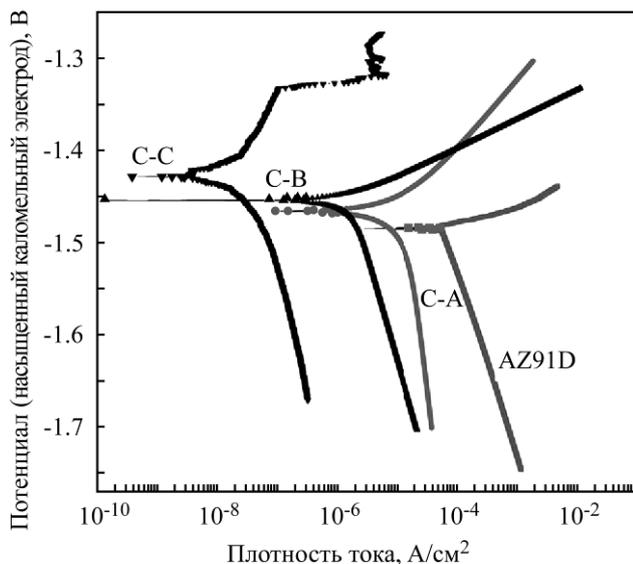


Рис. 36. Потенциодинамические поляризационные кривые для образцов из магниевого сплава AZ91D без покрытия и с МДО-покрытиями, сформированными в различных электролитах (С-А, С-В и С-С) [37].

МДО-покрытия на том же сплаве AZ91D формировались в течение 5 минут в электролите (температура менее 30°C), содержащем $0,12\text{M NaAlO}_2$; $0,035\text{M K}_2\text{ZrF}_6$; $0,002\text{M Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $0,089\text{M KOH}$, в импульсном биполярном (анодное напряжение 300 В , катодное – 60 В) режиме с частотой 700 Гц и коэффициентом заполнения 30% [38].

Рентгенофазовый анализ покрытий показал, что они состоят в основном из Al_2O_3 , $c\text{-ZrO}_2$, $t\text{-ZrO}_2$ и Y_2O_3 фаз, а также ряда соединений магния, таких как MgO , MgF_2 и MgAl_2O_4 (рис. 37).

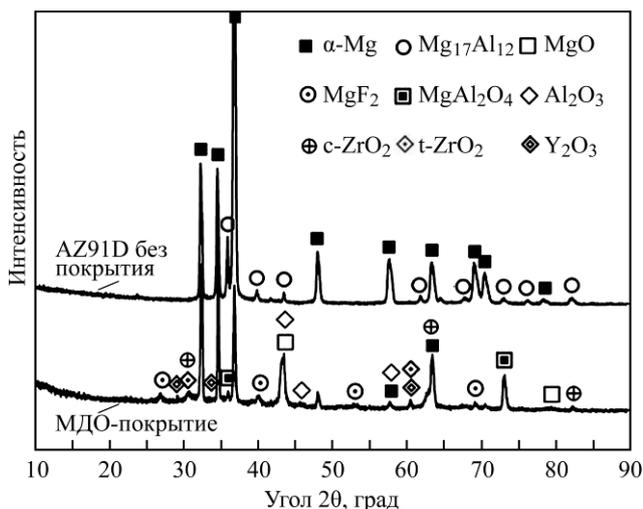


Рис. 37. Дифрактограммы материала подложки и МДО-покрытия на сплаве AZ91D [38].

Согласно электрохимическим поляризационным исследованиям в $3,5\%$ растворе NaCl . После формирования МДО-покрытия на сплаве AZ91D его коррозионный потенциал облагораживался

примерно на 50 мВ , а плотность тока коррозии снижалась на два порядка величины.

Были также проведены испытания на жаростойкость и термостойкость МДО-покрытий. При испытаниях на жаростойкость высокотемпературное окисление оценивалось по привесу образцов после их выдержки при 500°C в муфельной печи в течение 1 часа. Установлено, что привес у неоксидированных образцов примерно в 6 раз выше (а жаростойкость ниже), чем у образцов с покрытием $0,93$ и $0,15\text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{час})$ соответственно. После испытаний на поверхности непокрытого сплава AZ91D образовались темные оксидные включения (рис. 38а – зона А, б), в то время как на МДО-покрытии появились лишь небольшие точки (рис. 38в,г – зона В).

При испытаниях на термостойкость тепловой удар осуществлялся путем быстрого перемещения нагретого до 500°C образца с МДО-покрытием в холодную воду. Такая процедура повторялась с отслеживанием состояния поверхности покрытия. Было установлено, что первая трещина в покрытии появилась после 21 цикла, а продолжение испытаний не выявило никаких его отслоений от подложки на протяжении 55 циклов нагрева–охлаждения. Это свидетельствует о высокой термостойкости полученных МДО-покрытий.

В работе [39] анализировалось влияние различных добавок (H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4) на стабильность в процессе МДО электролита на базе фтороцирконата калия K_2ZrF_6 , склонного к гидролизу с образованием гидроксида циркония (Zr^{4+}), плохо растворяющегося в воде. Это приводит к быстрому старению электролита (помутнение, изменение pH, потеря работоспособности).

Исследования проводились на образцах из магниевого сплава AZ31 ($3,1074\%$ Al; $0,4219\%$ Mn; $0,9075\%$ Zn). Концентрация K_2ZrF_6 в базовом электролите с температурой менее 40°C была $0,025\text{ моль/л}$ ($\text{pH} = 4,76$), а мольное соотношение фтороцирконата калия и каждой из добавок составляло $9:1$, чтобы pH электролита не выходил из диапазона $2 \div 6$. Анализ показал, что полученные МДО-покрытия имеют трехслойную структуру и состоят в основном из $m\text{-ZrO}_2$, $t\text{-ZrO}_2$ и MgF_2 .

Формовочные кривые напряжения и тока для фтороцирконатного электролита с различными добавками представлены на рис. 39. Видно, что добавки в базовый электролит значительно уменьшают время до зажигания МДР (пробой) и устраняют такое явление, как возникновение прожигающих покрытие дуговых разрядов в диапазоне времени $2600 \div 3200\text{ с}$, сопровождающееся резкими скачками напряжения (рис. 39а).

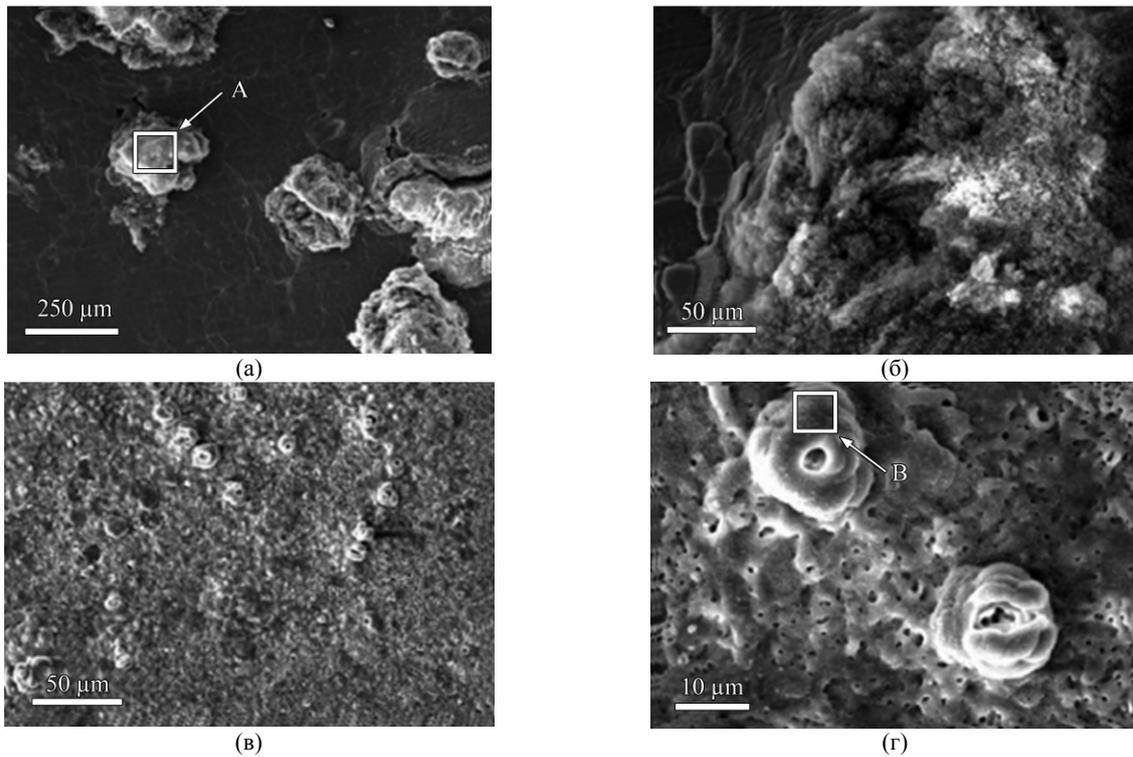


Рис. 38. Морфология поверхности необработанного сплава AZ91D (а, б) и МДО-покрытия (в, г) после окисления при 500°C в течение 1 часа [38].

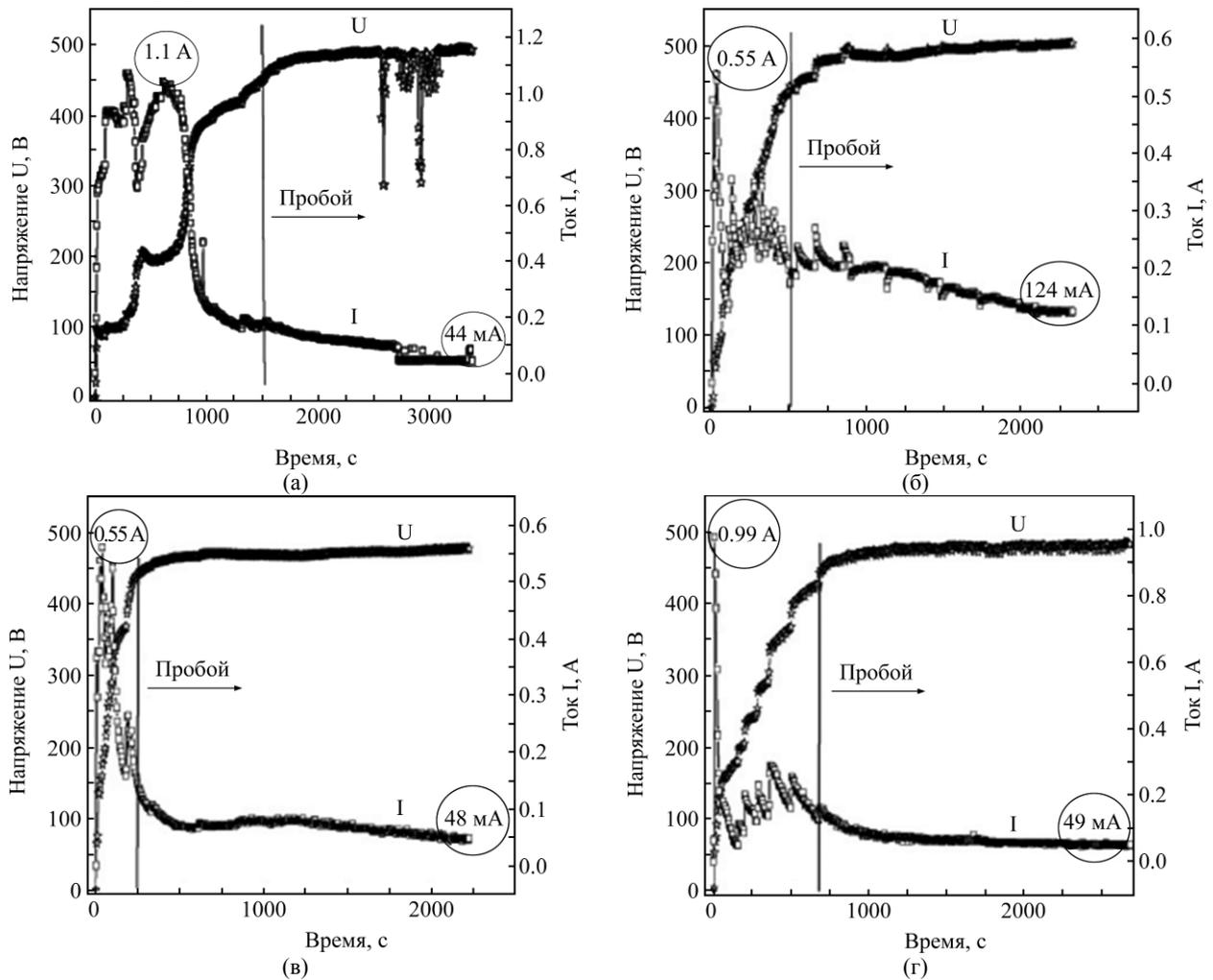


Рис. 39. Формовочные кривые напряжения и тока для фторцирконатного электролита (а) с различными добавками: (б) – $K_2ZrF_6 + H_3PO_4$; (в) – $K_2ZrF_6 + NaH_2PO_4$; (г) – $K_2ZrF_6 + Na_2HPO_4$ [39].

Кроме того, добавки повышают коррозионно-защитную способность формируемых МДО-покрытий, значительно снижают мутность и уменьшают изменения в процессе обработки проводимости и рН электролита, то есть в целом сдерживают старение и повышают его стабильность. Проведенный комплекс исследований позволил установить, что наиболее эффективной стабилизирующей добавкой для фтороцирконатного электролита является дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 .

Коррозионные и трибологические характеристики МДО-покрытий на магниевом сплаве АМ50 (4,4–5,5% Al; 0,26–0,6% Mn; $\leq 0,22\%$ Zn; $\leq 0,1\%$ Si), полученных в импульсном (50 Гц) анодном режиме в щелочном фосфатном (8 г/л Na_3PO_4 + 18 г/л NH_4OH) и кислом фтороцирконатном (3 г/л K_2ZrF_6 + 1 г/л NaH_2PO_4) электролитах при $23 \pm 2^\circ\text{C}$, исследовались в работах [40–42].

Покрытия толщиной около 30 мкм, сформированные в щелочном фосфатном электролите за 10 минут при постоянной плотности тока 3 А/дм², были относительно плотными и содержали в основном оксид магния (далее – MgO покрытие).

С целью получения покрытие в кислом фтороцирконатном электролите приходилось сначала формировать тонкий барьерный слой в щелочном фосфатном электролите, чтобы предотвратить анодное растворение магниевое сплава на ранней стадии МДО-обработки в кислой среде. Продолжительность процесса оксидирования составляла 10 минут при постоянном напряжении 420 В. Полученные покрытия имели губчатую структуру с большим количеством мелких пор и состояли главным образом из тетрагонального и моноклинного диоксида циркония и небольшого количества фторида магния (далее ZrO_2 покрытия).

Электрохимические исследования (табл. 5) показали, что фазовый состав МДО-покрытий существенно влияет на коррозионное поведение образцов после их выдержки в нейтральном (рН = 7) 0,1М растворе NaCl.

Хотя MgO покрытие на начальной стадии коррозионных испытаний обеспечило снижение плотности тока коррозии примерно на два порядка величины по сравнению с непокрытым образцом, после 50 ч выдержки в растворе NaCl оно практически потеряло свои защитные характеристики, причем в основном за счет локальных коррозионных поражений. ZrO_2 покрытие, напротив, показало стабильно хорошие коррозионно-защитные свойства при всех исследованных выдержках в растворе NaCl. Авторы [40] полагают, что в данном случае кратковременный

эффект определяется структурой и морфологией МДО-покрытий, в то время как долговременная защита от коррозии обеспечивается стабильной химической инертностью фаз, составляющих основу покрытия, таких как ZrO_2 и/или MgF_2 .

Таблица 5. Результаты потенциодинамических поляризационных исследований после различной выдержки образцов в нейтральном 0,1М растворе NaCl [40]

Образец	Выдержка в 0,1М NaCl, ч	$E_{\text{корр}}$, мВ	$i_{\text{корр}}$, мкА/см ²
Сплав АМ50	0,5	-1470	15
MgO покрытие	0,5	-1515	0,1
MgO покрытие	24	-1462	5,6
MgO покрытие	50	-1455	11
ZrO ₂ покрытие	0,5	-1478	2
ZrO ₂ покрытие	24	-1432	2,1
ZrO ₂ покрытие	50	-1424	2,1

Примечания: $E_{\text{корр}}$ – коррозионный потенциал (хлорсеребряный электрод сравнения); $i_{\text{корр}}$ – плотность тока коррозии.

Дополнительные коррозионные испытания образцов магниевое сплава АМ50 с MgO и ZrO_2 МДО-покрытиями были проведены в кислом (рН = 3) и щелочном (рН = 11) 0,1М растворах NaCl с добавками для достижения требуемого рН некоторого количества HCl и NaOH соответственно [41]. В кислой среде оба типа покрытия подверглись значительным коррозионным разрушениям, причем их механизм был различным: ZrO_2 покрытие растворялось равномерно и достаточно быстро, в то время как MgO покрытие отслаивалось от подложки. В щелочной среде оба типа МДО-покрытий показали более высокую стойкость, чем даже в нейтральном растворе NaCl, и видимых следов коррозионных повреждений в течение 50 ч испытаний обнаружено не было. Это подтверждается данными спектроскопии электрохимического импеданса на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), которые хорошо коррелируют со значениями удельного коррозионного сопротивления образцов (рис. 40).

Трибологические характеристики определялись с помощью колебательного трибометра по схеме «шарик по плоскости» при трении скольжения без смазки с нормальными нагрузками 2 и 5 Н в условиях окружающей среды ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Контртелом служил неподвижный стальной (AISI 52100) шарик диаметром 6 мм. Испытуемые образцы совершали возвратно-поступательное движение относительно шарика с амплитудой колебаний 10 мм при скорости скольжения 5 мм/с и суммарном пути трения 50 м [42].

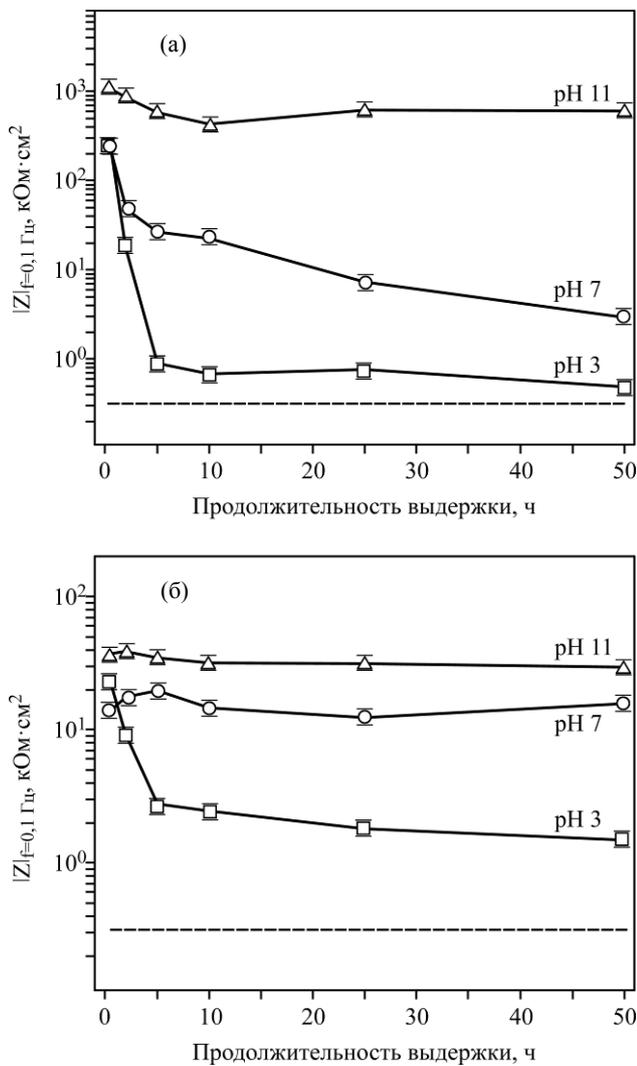


Рис. 40. Зависимость импеданса $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ от продолжительности выдержки образцов с MgO (а) и ZrO₂ (б) МДО-покрытиями в 0,1М растворе NaCl с различными значениями pH. Штриховая линия – непокрытый образец из магниевого сплава AM50 при pH = 3 после 0,5 ч выдержки [41].

Результаты испытаний представлены в табл. 6. Видно, что при нормальной нагрузке 2 Н износостойкость MgO покрытия почти на порядок величины выше, чем у магниевого сплава AM50. При увеличении нагрузки до 5 Н интенсивность изнашивания непокрытого магниевого сплава немного снижается (по-видимому, благодаря наклепу металла), в то время как для MgO покрытия она возрастает почти в 10 раз из-за его низкой несущей способности.

Таблица 6. Результаты трибологических испытаний образцов при нормальных нагрузках (2 и 5 Н) и пути трения скольжения 50 м [42]

Образец	Удельная интенсивность изнашивания, мм ³ ·Н ⁻¹ ·м ⁻¹	
	2 Н	5 Н
Сплав AM50	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
MgO покрытие	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
ZrO ₂ покрытие	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$

ZrO₂ покрытие показало весьма плохую износостойкость (в несколько раз ниже, чем у необработанного сплава AM50) и при 2 Н нормальной нагрузки, и при 5 Н. Авторы связывают это с особым механизмом изнашивания пористого по структуре и шероховатого ZrO₂ покрытия – истиранием незакрепленным абразивом (продуктами износа), находящимся в контакте между двумя поверхностями пары трения скольжения.

Динамика изменения коэффициента трения скольжения в процессе трибологических испытаний образцов из магниевого сплава AM50 без покрытия, а также с MgO и ZrO₂ МДО-покрытиями представлена на рис. 41.

Коэффициент трения скольжения необработанного магниевого сплава по стальному шарикю оставался на уровне 0,3 на протяжении всех 50 м пути трения при нормальных нагрузках (2 и 5 Н). Для MgO и ZrO₂ покрытий он был много выше (~ 0,7 и ~ 0,8 соответственно) до конца испытаний (50 м пути трения) – при нагрузке 2 Н и на начальном этапе – при нагрузке 5 Н. В последнем случае коэффициент трения снижался после 3 м скольжения до 0,3–0,4 – для MgO покрытия и после 5 м скольжения до 0,4–0,5 – для ZrO₂ покрытия.

Таким образом, ZrO₂ покрытие непригодно для трибологического применения в условиях трения скольжения без смазки, в то время как MgO покрытие, полученное в щелочном фосфатном электролите, может успешно использоваться в качестве износостойкого при не слишком высоких удельных нагрузках. В то же время, с точки зрения долговременной защиты от коррозии в хлоридсодержащих средах предпочтительным является ZrO₂ покрытие, сформированное в кислом фтороцирконатном электролите [40–42].

Проблема трудности формирования барьерной пленки и связанной с этим локальной коррозии на начальной стадии процесса МДО-обработки в кислых фтороцирконатных электролитах решалась в работах [43, 44] с помощью введения в электролит добавок, облегчающих пассивацию магниевого сплава AM50 (4,93% Al; 0,42% Mn; 0,1% Zn; 0,03% Si; 0,002% Cu; 0,001% Ni; 0,001% Fe). В работе [43] такими добавками служили фторид калия KF и тринатрийцитрат Na₃C₆H₅O₇. В табл. 7 приведены составы пяти различных электролитов (I–V) с pH от 4,4 до 5,14.

Процесс МДО-обработки проводился в течение 10 минут в анодном импульсном режиме с частотой 500 Гц и коэффициентом заполнения 50%. Напряжение в первые 30–50 секунд поднимали до 400 В (по линейному закону), а далее обработку вели в потенциостатическом режиме.

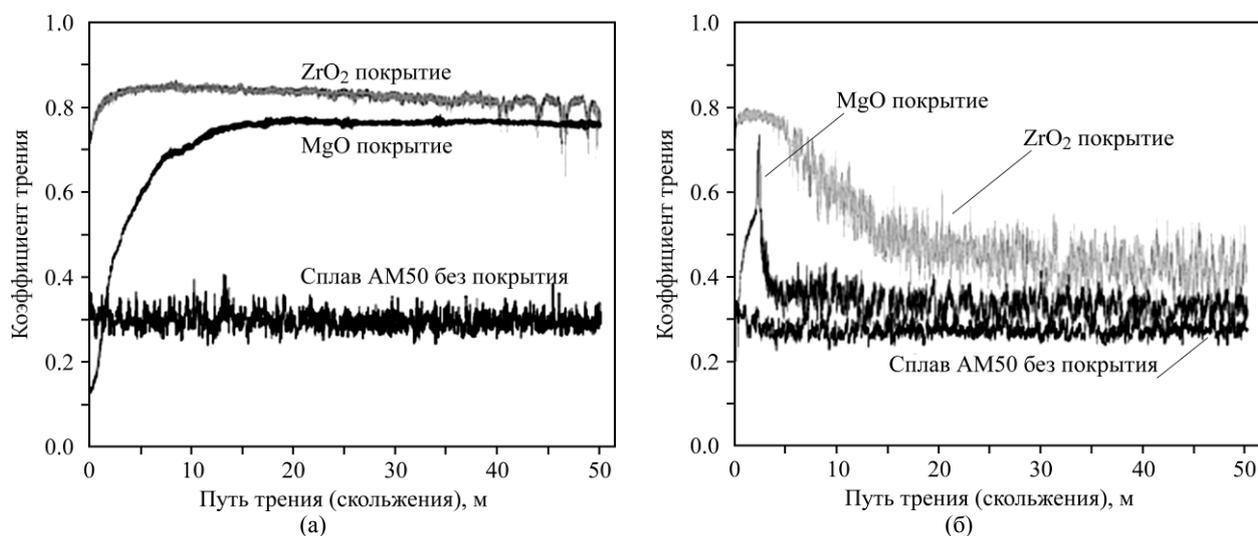


Рис. 41. Динамика изменения коэффициента трения скольжения в процессе трибологических испытаний образцов из магниевого сплава AM50 без покрытия, а также с MgO и ZrO₂ МДО-покрытиями при нормальных нагрузках, Н: (а) – 2; (б) – 5 [42].

Таблица 7. Состав электролитов, характеристики и результаты МДО-обработки магниевого сплава AM50 [43]

Электролит	Концентрация компонентов, г/л				$i_{\text{пик}}$, А/дм ²	K_{τ} , ч	$i_{\text{корр}}$, А/см ²
	K ₂ ZrF ₆	NH ₄ H ₂ PO ₄	KF	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇			
I	10	8	3	5	26	280	9,70·10 ⁻⁹
II	3	8	3	5	93,6	106	1,87·10 ⁻⁷
III	10	–	3	5	99,6	4	3,81·10 ⁻⁷
IV	10	8	–	5	41,2	260	3,56·10 ⁻⁸
V	10	8	3	–	34	126	9,09·10 ⁻⁸

Примечания: $i_{\text{пик}}$ – пиковая плотность тока при подъеме напряжения; K_{τ} – время до появления первого коррозионного очага на поверхности МДО-покрытия (показатель склонности к коррозии) – см. рис. 42; $i_{\text{корр}}$ – плотность тока коррозии в 3,5% растворе NaCl (1,01·10⁻⁴ А/см² – для сплава AM50 без покрытия).

В процессе подъема напряжения на формовочных кривых тока возникали пики, по величине которых можно было судить о пассивирующем эффекте данного электролита на магниевый сплав: чем выше пиковая плотность тока, тем хуже пассивация. Из таблицы видно, что присутствие в электролите 10 г/л K₂ZrF₆ и 8 г/л NH₄H₂PO₄ (электролиты I, IV, V) весьма благоприятно для пассивации магниевого сплава AM50. Также видно, что добавки KF и Na₃C₆H₅O₇ усиливают пассивирующий эффект (электролит I). Кроме того, они повышают скорость формирования МДО-покрытий при снижении их пористости, особенно пор большого размера во внешнем слое.

С этими данными коррелируют плотность тока коррозии в 3,5% растворе NaCl $i_{\text{корр}}$ и показатель склонности к коррозии K_{τ} (табл. 7, рис. 42), которые свидетельствуют о том, что максимальной коррозионной стойкостью обладают образцы с МДО-покрытиями, полученными в электролите I, содержащем 10 г/л K₂ZrF₆, 8 г/л NH₄H₂PO₄, 3 г/л KF и 5 г/л Na₃C₆H₅O₇ [43].

В работе [44] в состав электролита дополнительно вводился метенамин (уротропин) C₆H₁₂N₄,

который в технике используется как ингибитор коррозии: 10 г/л K₂ZrF₆, 12 г/л NH₄H₂PO₄, 15 г/л KF, 6 г/л K₃C₆H₅O₇ и 70 г/л C₆H₁₂N₄. Процесс МДО-обработки проводился в гальваностатическом режиме при плотности тока 2 А/дм² до определенного конечного напряжения (максимум 430 В) поскольку далее МДР трансформировался в дуговой, разрушающий покрытие.

Было установлено, что МДО-покрытия, сформированные при напряжениях ниже потенциала искрения (130 В), состоят в основном из MgO и MgF₂, а оксиды циркония начинают появляться в их составе уже после зажигания разряда на обрабатываемой поверхности.

С ростом конечного напряжения процесса МДО коррозионная стойкость образцов с покрытиями повышалась. На рис. 43 представлены графики Боде, построенные по данным спектроскопии электрохимического импеданса, полученным в 3,5% растворе NaCl. На низких частотах (~ 0,1 Гц) значения импеданса $|Z|$ хорошо коррелируют с удельными сопротивлениями образцов, характеризующими коррозионно-защитные свойства МДО-покрытий. Видно, что максимальный импеданс, а значит, и коррозионная

стойкость характерны для конечного напряжения процесса 430 В.

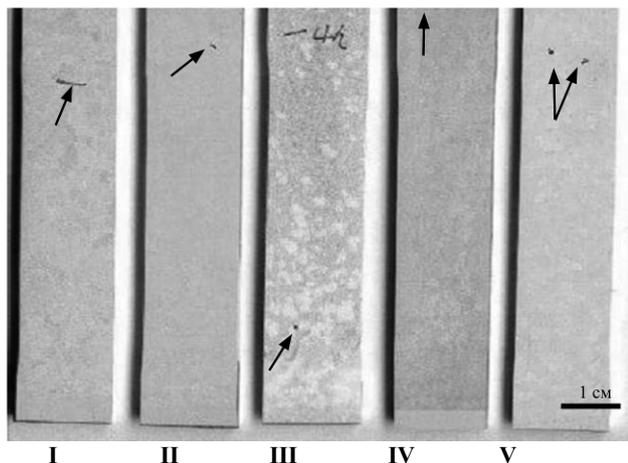


Рис. 42. Морфология поверхности сформированных в электролитах I–V МДО-покрытий после появления первых коррозионных очагов (показаны стрелками) при выдержке образцов в 3,5% растворе NaCl [43].

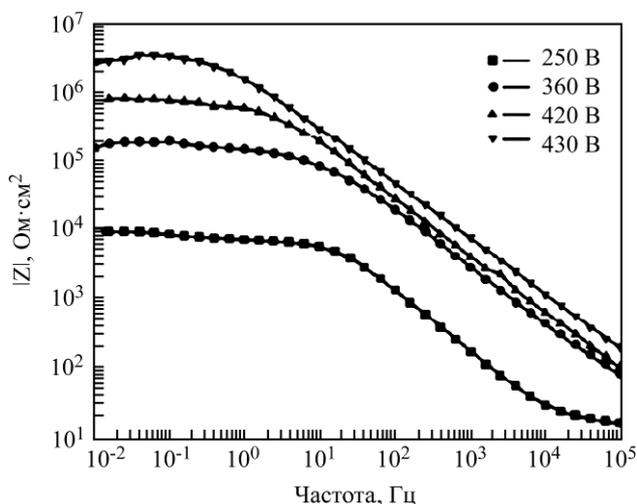


Рис. 43. Графики Боде для образцов из магниевого сплава AM50, подвергшихся МДО-обработке до различных конечных напряжений [44].

Микродуговое оксидирование магния и его сплавов в электролитах–суспензиях с частицами ZrO_2 также имеет своей целью повышение коррозионно-защитных характеристик МДО-покрытий. Механизм инкорпорации частиц моноклинного диоксида циркония в структуру покрытий, формируемых на магнии в щелочном силикатном и фосфатном электролитах в анодном режиме, изучался в работе [45]. Исследования показали, что частицы ZrO_2 инкорпорируются в основном во внутренний слой покрытий, вблизи границы раздела между внешним и внутренним слоями, хотя они также присутствуют и в поверхностном слое. Полученные данные позволили предположить, что это происходит благодаря транспорту частиц из внутреннего слоя через разрядные каналы в МДО-покрытии и электрофоретическому эффекту в сильном поле в электролите у поверхности. Кроме того, было уста-

новлено, что из-за высоких температур в МДР и их окрестностях значительная часть частиц моноклинного ZrO_2 трансформировалась в тетрагональную модификацию диоксида циркония.

Влияние добавок наночастиц ZrO_2 со средним размером 200–400 нм в количестве 9 г/л в электролите, содержащий 0,09 моль/л гидроксида калия KOH, 0,05 моль/л фторида калия KF и 0,01 моль/л пиродифосфата калия $K_4P_2O_7$, на характеристики получаемых на магниевом сплаве AZ91 (8,29% Al; 0,83% Zn; 0,31% Mn) МДО-покрытий исследовалось в работе [46]. Микродуговое оксидирование проводилось в анодно-катодном гальваностатическом режиме при плотности тока 5 А/дм².

Авторы полагают, что электрофоретический эффект и механическое замешивание в расплавленном MgO наночастиц ZrO_2 являются главными факторами в процессе их инкорпорации в формирующийся на магниевом сплаве оксидный слой, что приводит к изменению структуры, состава и коррозионной стойкости МДО-покрытия. Согласно исследованиям инкорпорированные наночастицы ZrO_2 дислоцируются главным образом в порах покрытия, которые образуются в процессе оксидирования (рис. 44а). При этом наночастицы ZrO_2 располагаются не только в поверхностных порах (рис. 44б), но и внутри оксидного слоя (рис. 44г,д). Видно, что пористость уменьшается по сравнению с МДО-покрытием, сформированным в электролите без порошка диоксида циркония (рис. 44в).

На рис. 45 представлены дифрактограммы МДО-покрытий, сформированных на магниевом сплаве AZ91 в электролитах без наночастиц ZrO_2 и с таковыми. Видно, что в составе покрытия, сформированного в электролите–суспензии, присутствует только тетрагональный диоксид циркония, хотя при рентгеновском анализе исходного нанопорошка ZrO_2 было установлено, что в нем находится и значительное количество моноклинной модификации. Это подтверждают данные [45] о том, что при инкорпорировании наночастиц $m-ZrO_2$ в МДО-покрытие происходит их высокотемпературная фазовая трансформация в $t-ZrO_2$ модификацию. При этом ни оплавления, ни декомпозиции частиц диоксида циркония не происходит.

В табл. 8 приведены результаты потенциодинамических (скорость развертки 1 мВ/с) поляризационных исследований в 3,5% растворе NaCl образцов из сплава AZ91 без покрытия и с МДО-покрытиями, сформированными в электролитах без наночастиц ZrO_2 и с таковыми. Видно, что МДО-обработка при условии инкорпорации наночастиц диоксида циркония в оксидный слой значительно повышает защитные свойства пок-

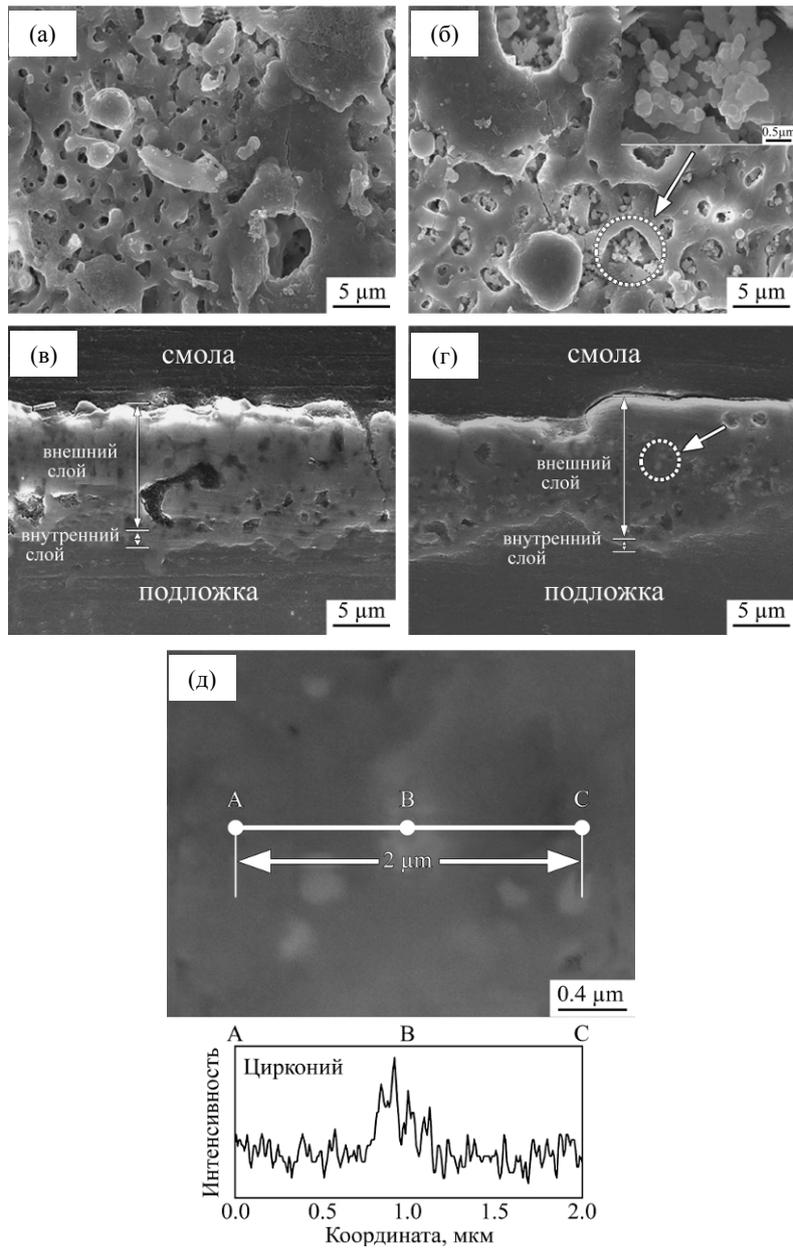


Рис. 44. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных в течение 500 секунд на магниевом сплаве AZ91 в электролите без наночастиц ZrO_2 (а) и с ZrO_2 (б); (в) и (г) – соответствующие поперечные сечения покрытий; (д) – распределение циркония в поперечном сечении покрытия (г) вдоль прямой ABC по результатам ЭДС-анализа [46].

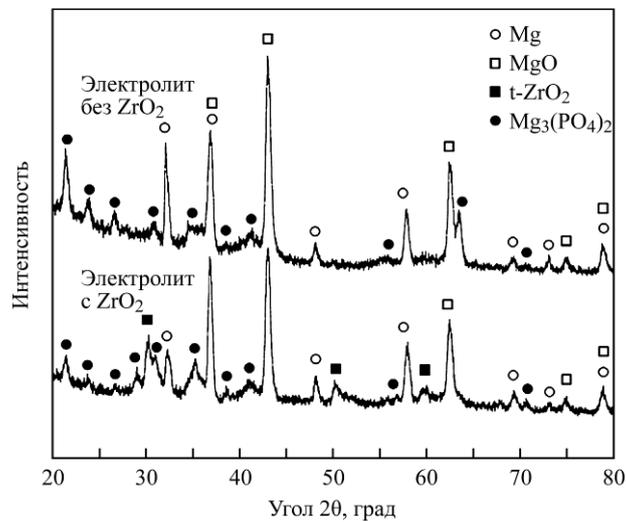


Рис. 45. Дифрактограммы МДО-покрытий, сформированных на магниевом сплаве AZ91 в электролитах без и с наночастицами ZrO_2 [46].

Таблица 8. Результаты потенциодинамических коррозионных исследований образцов в 3,5% растворе NaCl [46]

Образец	$E_{\text{корр}}$, В	$i_{\text{корр}}$, А/см ²	R_p , Ом·см ²
Сплав AZ91 без покрытия	-1,56	$2,46 \cdot 10^{-5}$	$4,46 \cdot 10^2$
МДО-покрытие без ZrO ₂	-1,40	$7,27 \cdot 10^{-7}$	$3,09 \cdot 10^5$
МДО-покрытие с ZrO ₂	-1,31	$7,03 \cdot 10^{-8}$	$1,79 \cdot 10^6$

Примечания: $E_{\text{корр}}$ – коррозионный потенциал (хлорсеребряный электрод сравнения); $i_{\text{корр}}$ – плотность тока коррозии; R_p – поляризационное сопротивление.

рытий – примерно на порядок величины снижается плотность тока коррозии и растет поляризационное сопротивление. Результаты электрохимических исследований были подтверждены испытаниями на питтинговую коррозию в камере солевого тумана по стандарту ASTM B117 (35°C; концентрация солевого раствора 3,5% NaCl; pH = 7) в течение 120 ч (рис. 46).

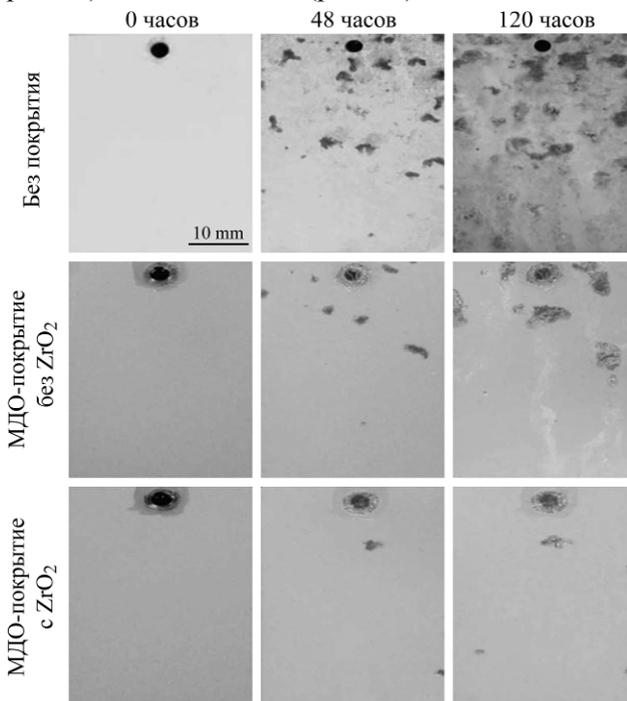


Рис. 46. Внешний вид образцов из магниевого сплава AZ91 без покрытия и с МДО-покрытиями до (0 ч) и после коррозионных испытаний в течение 48 и 120 ч в камере солевого тумана [46].

Как показала спектроскопия электрохимического импеданса, последующая термообработка МДО-покрытий, сформированных на магневом сплаве AZ91 в электролите–суспензии, содержащем частицы ZrO₂, повышает их коррозионно-защитную способность благодаря дегидратации гидроксида магния Mg(OH)₂ с образованием MgO при ~ 150°C [47].

В работе [48] оценивалась температура плазмы в микрозарядах при МДО-обработке магниевого сплава AZ91 через анализ поведения инкорпорированных из электролита в покрытие наночастиц порошка ZrO₂ и TiO₂ размером 150÷200 нм (рис. 47). Процесс МДО проводился в анодно-катодном гальваностатическом режиме при плотности тока 5 А/дм² в электролитах, со-

ставы которых и соответствующая продолжительность обработки приведены в табл. 9.

Исследования морфологии поверхности МДО-покрытий (рис. 48) показали, что частицы ZrO₂ ясно наблюдаются в МДО-покрытии, тогда как частицы TiO₂ встречаются гораздо реже. Данный факт может быть объяснен тем, что температура плазмы в МДР находится в промежутке между температурами плавления частиц порошка TiO₂ и ZrO₂ (2098 и 2897 К соответственно). При таких температурах частицы TiO₂ оплавляются и/или трансформируются с образованием сложных оксидных фаз типа Mg_xTi_yO.

В то же время, поскольку кубическая модификация ZrO₂ в покрытии не наблюдается (рис. 49), а она может появиться только при температурах выше 2643 К, диапазон температур плазмы МДР был оценен авторами [48] как 2116÷2643 К.

Влияние добавок диоксида циркония в виде золя (5 об.%) в силикатно-щелочной электролит (10 г/л Na₂SiO₃ + 10 г/л KOH) на характеристики МДО-покрытий на магниевом сплаве AZ91D рассматривалось в работе [49]. В качестве прекурсора для приготовления золя использовался пропоксид циркония. МДО-обработка проводилась при плотности тока 10 А/дм² в анодном импульсном режиме с частотой 200 Гц и коэффициентом заполнения 15%.

Было установлено, что добавки золя ZrO₂ в электролит весьма благоприятно влияют на морфологию поверхности (она становится более однородной) и структуру покрытий – образуется меньше пор и трещин (рис. 50). Фазовый состав МДО-покрытий также изменялся после добавок золя ZrO₂ в электролит благодаря его участию в химических реакциях и инкорпорации в оксидный слой в виде фазы Mg₂Zr₅O₁₂ (рис. 51).

Результаты потенциодинамического (скорость развертки 10 мВ/с) поляризационного анализа в 3,5% растворе NaCl показали, что покрытия, сформированные в электролите с золем ZrO₂, более чем на порядок величины снижают плотность тока коррозии по сравнению с покрытиями, полученными в электролите без добавок золя, при сдвиге потенциала коррозии в положительную область на 285 мВ.

В работах [50, 51] исследовалось влияние добавок (4 г/л) наночастиц оксидов TiO₂ или ZrO₂

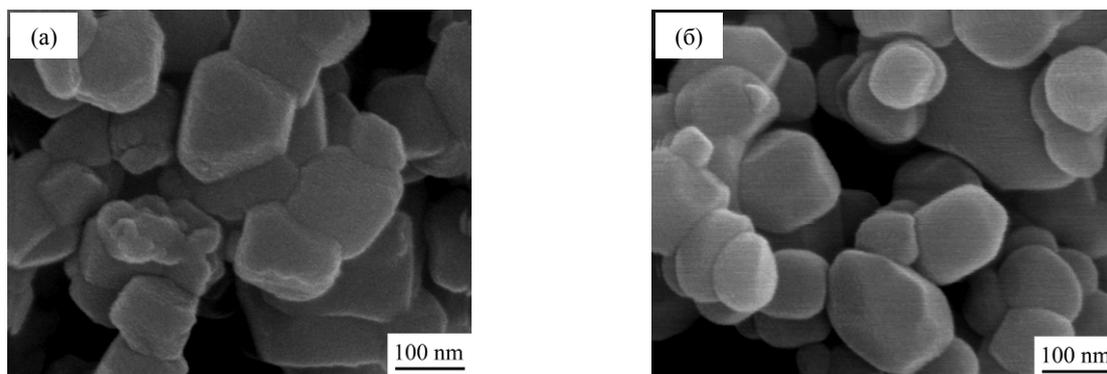


Рис. 47. Микрофотографии (РЭМ) наночастиц порошка: (а) – ZrO_2 ; (б) – TiO_2 [48].

Таблица 9. Состав электролитов и продолжительность МДО-обработки магниевого сплава AZ91 [48]

Электролит	Концентрация, моль/л			Концентрация, г/л		Продолжительность МДО-обработки, с
	КОН	KF	$K_4P_2O_7$	ZrO_2	TiO_2	
I	0,09	0,05	0,01	–	–	500
II	0,09	0,05	0,01	9	–	420
III	0,09	0,05	0,01	–	9	470

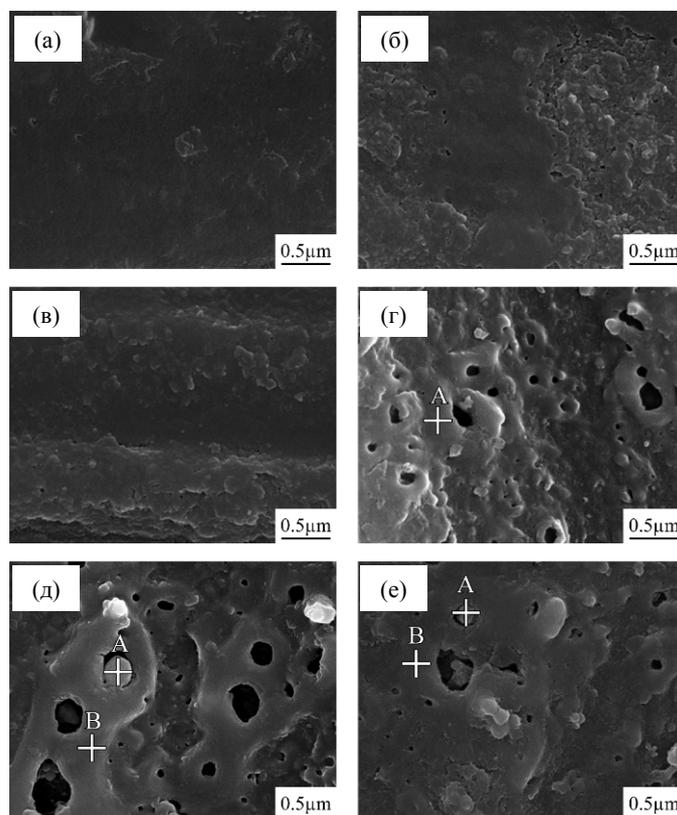


Рис. 48. Морфология поверхности покрытий на магневом сплаве AZ91, сформированных в процессе МДО до зажигания МДР (10 с) в электролитах I (а), II (б), III (в) и после зажигания МДР (30 с) в электролитах I (г), II (д), III (е). Результаты элементного ЭДС-анализа по Mg, Zr и Ti в точках А и В – см. в табл. 10 [48].

Таблица 10. Точечный элементный ЭДС-анализ по Mg, Zr и Ti (ат.%) поверхности МДО-покрытий, сформированных в электролитах I, II и III [48]

Элемент	Электролит I	Электролит II		Электролит III	
	Точка А	Точка А	Точка В	Точка А	Точка В
Mg	70,4	55,3	63,7	56,7	65,3
Zr	–	10,2	6,0	–	–
Ti	–	–	–	5,3	2,6

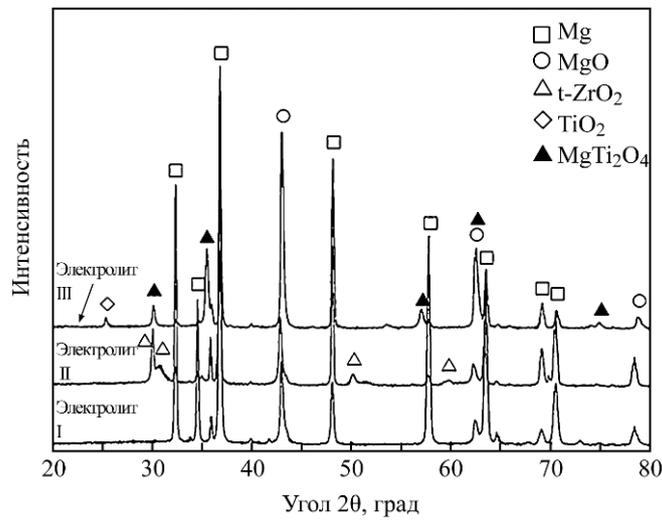
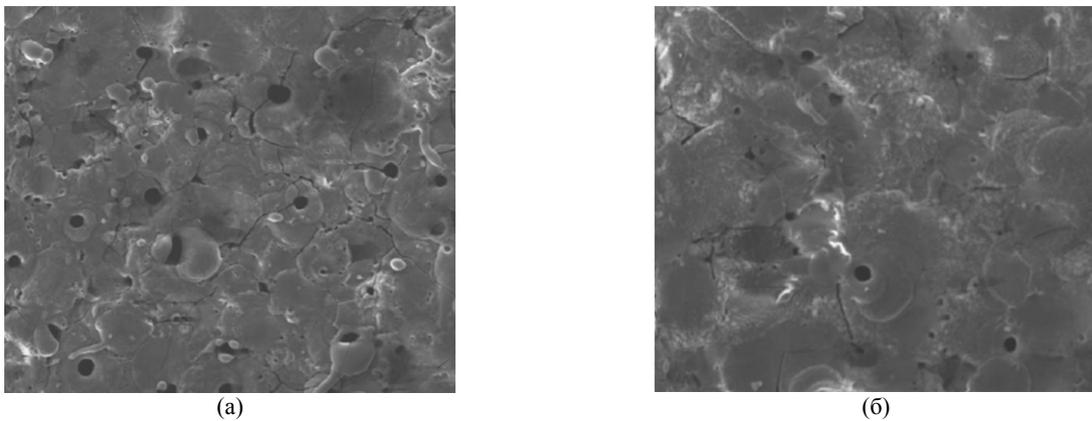


Рис. 49. Дифрактограммы МДО-покрытий, сформированных на магниевом сплаве AZ91 в электролитах I, II и III [48].



(а)

(б)

Рис. 50. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных на магниевом сплаве AZ91D в электролитах: (а) – без золя ZrO₂; (б) – с золем ZrO₂ [49].

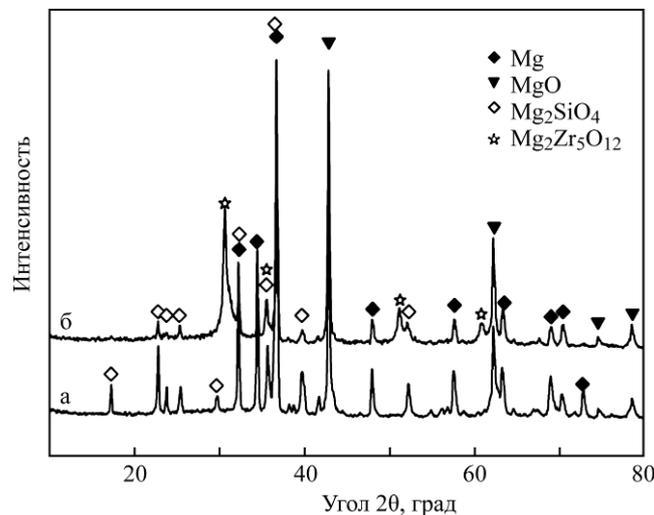


Рис. 51. Дифрактограммы МДО-покрытий, сформированных на магниевом сплаве AZ91D в электролитах: (а) – без золя ZrO₂; (б) – с золем ZrO₂ [49].

или Al₂O₃ в экологически чистый «базовый» щелочной электролит (100 г/л фосфата натрия + 25 г/л бората натрия + 20 г/л метасиликата натрия), а также последующей пропитки силанами пор и трещин в МДО-слоях, сформированных на первом этапе обработки, на характеристики получаемых на сплаве AM60B (5,9% Al; 0,27%

Mn; 0,05% Zn; 0,025% Si; 0,0017% Cu; 0,0004% Ni; 0,0017% Fe) композиционных покрытий. Наночастицы оксидов образовывали в электролите агломераты микронных размеров. Начальная температура электролита – 30°C.

Процесс МДО-обработки проводился в анодном режиме при активном контроле напряжения.

Сначала оно в течение 225 с линейно поднималось до определенного значения (60 ± 160 В), а затем поддерживалось на этом уровне до завершения процесса (общая продолжительность обработки – 10 мин).

Для обработки сформированных на первом этапе обработки МДО-слоев использовалось два вида силанов (кремнийорганические соединения): OSi (octyltrimethoxysilane) и BTSE (1, 2-bis [triethoxysilyl] ethane). Пропитка осуществлялась следующим образом. Образцы на 30 секунд погружались в 4% раствор силана в метаноле, pH которого доводился до 4,3 с помощью 10% уксусной кислоты. Затем образцы сушились в потоке горячего воздуха, после чего выдерживались на песчаной бане при 110°C в течение 30 мин.

В процессе микродугового оксидирования наночастицы инкорпорируются в формируемые МДО-слои, что приводит к росту их толщины и снижению пористости. Толщина МДО-слоев, сформированных в электролитах, содержащих наночастицы TiO_2 и ZrO_2 , составляла 5–12 мкм, а наночастицы Al_2O_3 – 7–18 мкм, в то время как в «базовом» электролите она была меньше. Пористость МДО-слоев, сформированных в «базовом» электролите, составляла около 9%, а в электролитах, содержащих наночастицы ZrO_2 и Al_2O_3 , – 3,5 и 5,5% соответственно.

На рис. 52 представлена морфология поверхности МДО-слоев, сформированных в «базовом» электролите и электролитах, содержащих наночастицы ZrO_2 , Al_2O_3 и TiO_2 . Видно, что поверхность МДО-слоев, сформированных в электролитах, содержащих наночастицы ZrO_2 и Al_2O_3 (рис. 52б,в), имеет некоторую степень оплавленности, в то время как на образцах, полученных в «базовом» электролите и электролите, содержащем наночастицы TiO_2 (рис. 52а,г), она менее очевидна. Это может быть связано с тем, что температура, достигаемая в плазме МДР, в последних двух случаях ниже.

Адгезионная прочность и твердость МДО-слоев на магниевой подложке определялись с помощью склерометра с диапазоном нагрузок ($0,3 \div 30$ Н). Царапины длиной 3 мм наносились (постоянная скорость скольжения 1,26 мм/мин) на поверхность МДО-слоя алмазным индентором Роквелла с радиусом при сферической вершине 200 мкм. При этом с помощью акустического сенсора детектировалось зарождение первой трещины и фиксировалась соответствующая ему критическая нагрузка разрушения. Кроме того, замерялись ширина следа и сила трения при скольжении индентора по испытываемой поверхности. Адгезионная прочность оценивалась по

коррелирующей с ней критической нагрузке разрушения.

Результаты испытаний представлены в табл. 11. Видно, что и адгезионная прочность, и твердость царапанием выше для образцов, полученных в электролитах, содержащих наночастицы ZrO_2 и Al_2O_3 . По этой причине данные образцы были отобраны для дальнейшей обработки силанами.

Коррозионно-защитные свойства МДО-слоев до и после обработки силанами изучались при комнатной температуре с помощью потенциодинамических (скорость развертки 10 мВ/мин) поляризационных измерений в естественно аэрированном 0,6М растворе NaCl. В результате проведенных исследований было установлено, что добавки наночастиц в «базовый» электролит не оказывают значительного влияния на коррозионную стойкость образцов. Последующая обработка МДО-слоев силанами значительно повысила коррозионно-защитные свойства композиционного покрытия, особенно это характерно для OSi силана благодаря его гидрофобной природе.

Микродуговому оксидированию с целью защиты от коррозии композитов на основе магниевых сплавов, которые являются весьма перспективными конструкционными материалами благодаря своей механической жесткости, прочностным и термическим характеристикам, посвящен ряд работ, например [52–54]. Это связано с тем, что магниевые матричные композиты обычно гораздо более чувствительны к коррозии, чем магниевые сплавы, поскольку наличие дополнительных фаз в матрице сплава может приводить к возникновению гальванических пар и/или увеличению структурных дефектов, таких как трещины и поры. Это в свою очередь вызывает усиление локальной коррозии, в частности контактной (некоторые матричные композиты корродируют даже при хранении в помещении).

В работах [52, 53] проводилась МДО-обработка магниевого сплава AZ91 (9% Al; 0,9% Zn) и армированных «усами» (whisker) матричных композитов на его основе: $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}\text{w}/\text{AZ91}$ (22 об.% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) и $\text{SiCw}/\text{AZ91}$ (22 об.% $\beta\text{-SiC}$). Композиты изготавливались методом литья выжиманием. Электролитом служил раствор силиката натрия и фторида калия в дистиллированной воде. Образцы оксидировали с использованием импульсного источника питания переменного тока в двух режимах – гальваностатическом и потенциостатическом (табл. 12).

В процессе исследований было установлено, что МДО-покрытия легче получать на магниевом сплаве, чем на поверхности композитов, поскольку «усы» нарушают сплошность барьерно-

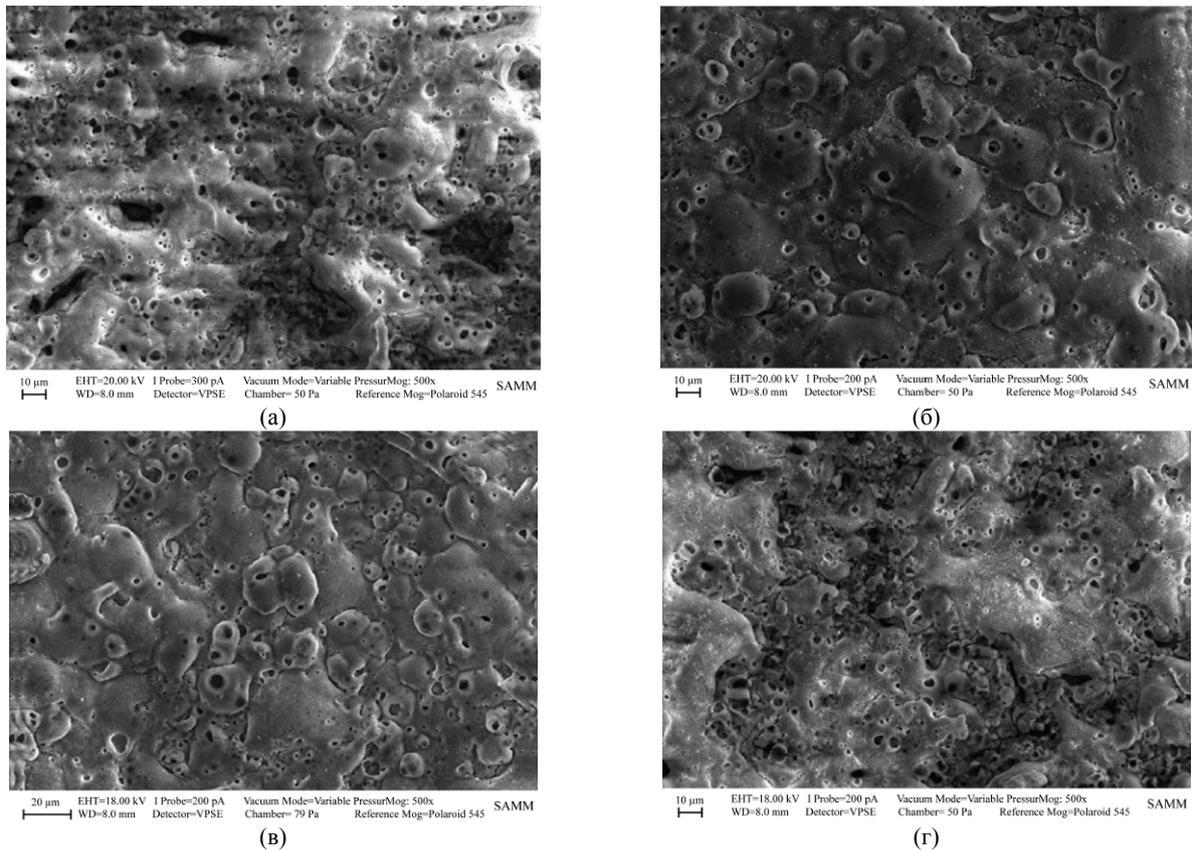


Рис. 52. Морфология поверхности МДО-слоев, сформированных в «базовом» электролите (а) и электролитах, содержащих наночастицы ZrO_2 (б), Al_2O_3 (в) и TiO_2 (г) [50].

Таблица 11. Характеристики МДО-слоев, сформированных в различных электролитах [50]

Электролиты для формирования МДО-слоев	Критическая нагрузка, Н	Твердость царапанием, ГПа
«Базовый»	17	1,19
«Базовый» + TiO_2	15	0,87
«Базовый» + ZrO_2	22	2,03
«Базовый» + Al_2O_3	21	1,25

Таблица 12. Параметры процесса МДО-обработки [52]

Плотность тока, А/дм ²	Напряжение (+/-), В	Частота (+/-), Гц	Коэффициент заполнения (+/-), %	Продолжительность обработки, мин
2	Меняется в процессе обработки	500/300	8/1	10
4		500/300	8/1	10
6		500/300	8/1	10
8		500/300	8/1	10
Меняется в процессе обработки	250/250	500/300	8/1	5
	300/300	500/300	8/1	5
	350/350	500/300	8/1	5
	400/400	500/300	8/1	5

го слоя на начальной стадии оксидирования, что затрудняет зажигание МДР и подъем напряжения в гальваностатическом режиме обработки (рис. 53). Результатом этого являются меньший привес за счет формирования материала покрытия для образцов из матричных композитов (рис. 54) и различная микроструктура МДО-покрытий для трех рассматриваемых субстратов (рис. 55, 56). При этом покрытия формируются

более трудно и с меньшим привесом на поверхности композита SiCw/AZ91 из-за большей температуры плавления у материала «усов» из β -SiC (2700°C), чем на поверхности композита $Al_{18}B_4O_{33}w/AZ91$ с «усами» из $Al_{18}B_4O_{33}$ (1440°C).

Тип армирующих «усов» в композитах никак не повлиял на фазовый состав МДО-покрытий (MgO , Mg_2SiO_4 и MgF_2).

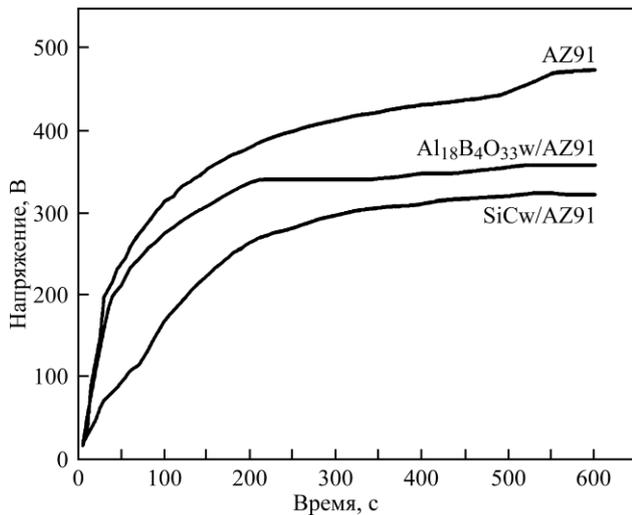


Рис. 53. Формовочные кривые напряжения в гальваностатическом режиме МДО-обработки (6 A/дм^2) [52].

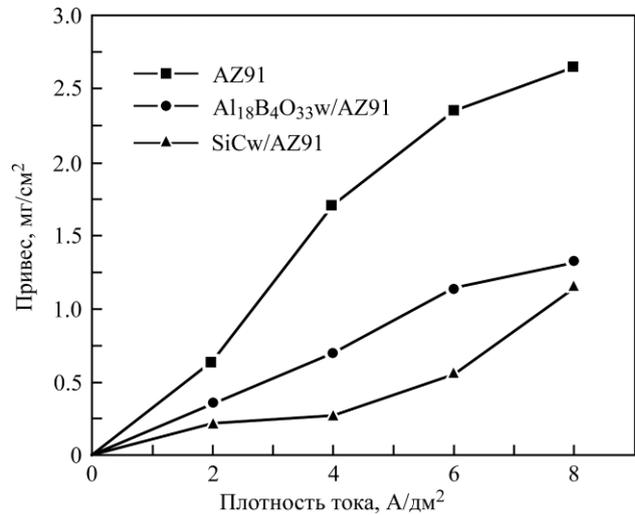
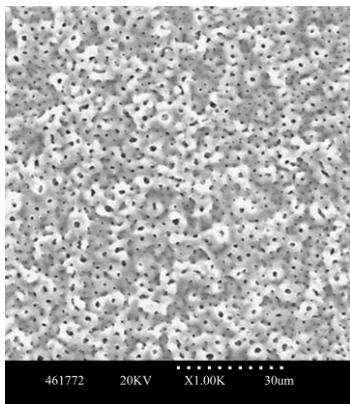
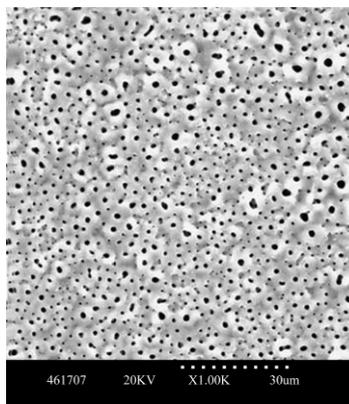


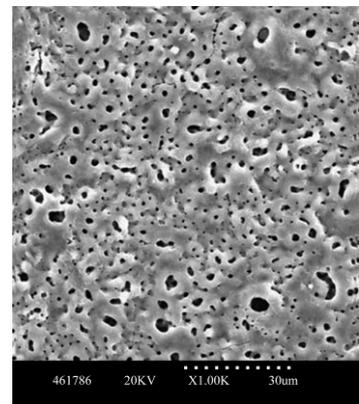
Рис. 54. Влияние плотности тока на привес образцов после МДО-обработки в гальваностатическом режиме [52].



(a)

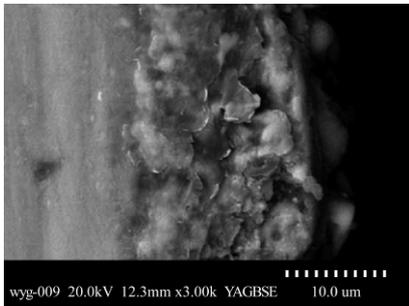


(б)

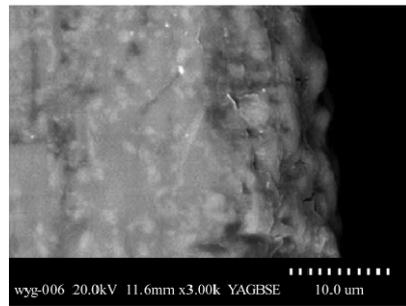


(в)

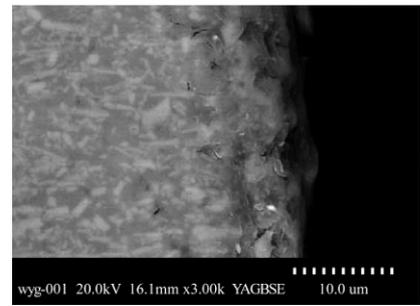
Рис. 55. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных на сплаве AZ91 (а), композите $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}\text{w}/\text{AZ91}$ (б) и композите $\text{SiCw}/\text{AZ91}$ (в) в потенциостатическом режиме при напряжении 350 В [52].



(a)



(б)



(в)

Рис. 56. Поперечные сечения МДО-покрытий, сформированных на сплаве AZ91 (а), композите $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}\text{w}/\text{AZ91}$ (б) и композите $\text{SiCw}/\text{AZ91}$ (в) в гальваностатическом режиме при плотности тока 8 A/дм^2 [52].

Результаты коррозионных потенциодинамических (скорость развертки $0,5 \text{ мВ/с}$) поляризационных исследований в $3,5\%$ растворе NaCl представлены на рис. 57. Видно, что МДО-обработка повышает коррозионную стойкость магниевого сплава и матричных композитов на его основе в различной степени. Максимальный эффект был достигнут для композита $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}\text{w}/\text{AZ91}$ благодаря относительно однородной и плотной структуре МДО-покрытия на нем.

Известно, что покрытия из-за своей дефектности (остаточные напряжения, микротрещины,

пористая структура) могут отрицательно влиять на механические свойства металлических подложек. Влияние МДО-обработки на механические свойства магниевого сплава AZ91 и матричных композитов на его основе ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}\text{w}/\text{AZ91}$ и $\text{SiCw}/\text{AZ91}$) исследовали в работе [53].

Электролитом для оксидирования служил раствор силиката натрия в дистиллированной воде с некоторыми добавками. МДО-обработка проводилась с использованием импульсного источника питания переменного тока в гальваностатическом режиме, при этом напряжение меня-

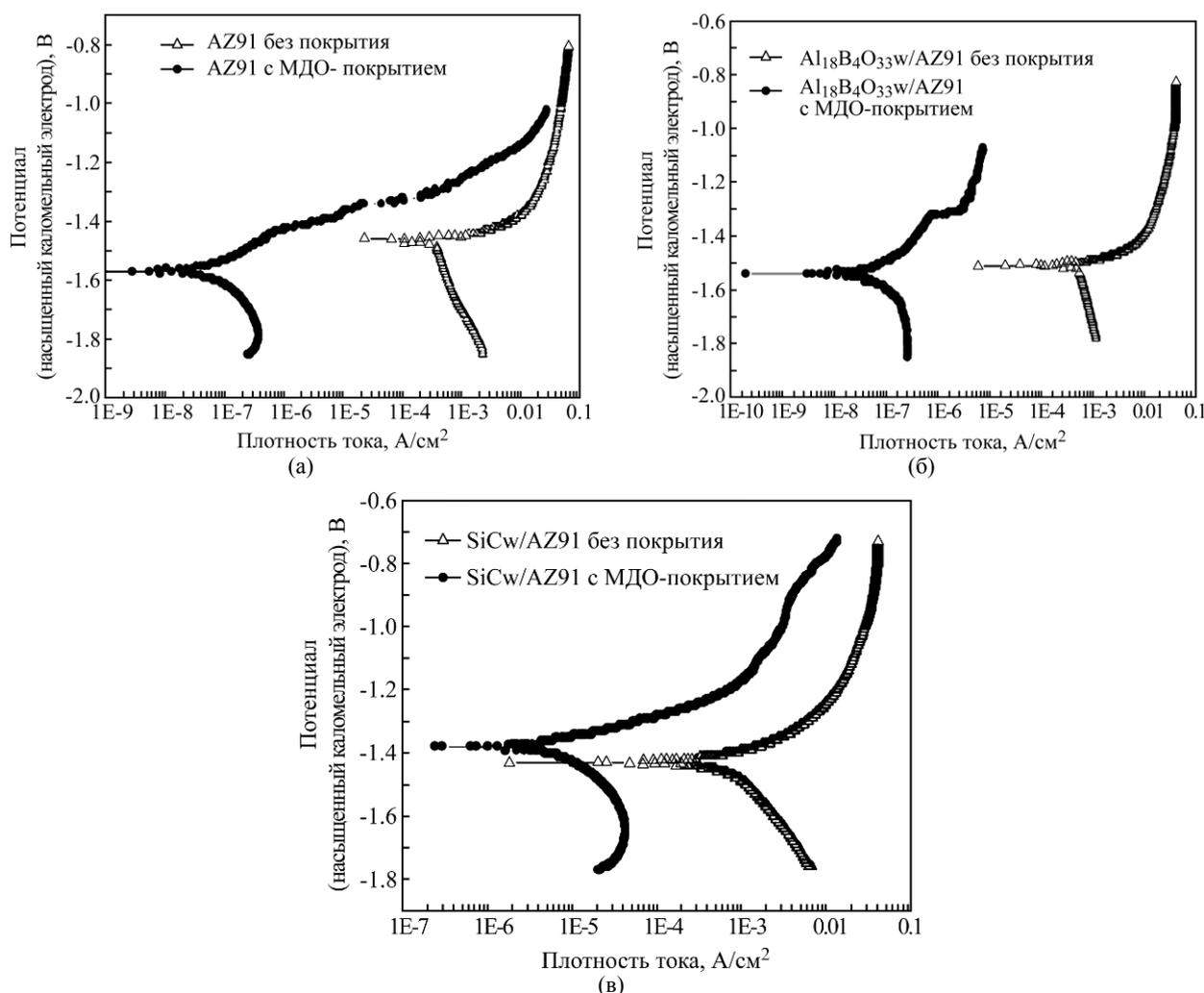


Рис. 57. Потенциодинамические поляризационные кривые для образцов без покрытия и с МДО-покрытием (гальваностатический режим при плотности тока 2 А/дм²): (а) – магниевый сплав AZ91; (б) – композит Al₁₈B₄O₃₃w/AZ91; (в) – композит SiCw/AZ91 [52].

Таблица 13. Электрические параметры процесса и толщина МДО-покрытий [53]

Материал подложки	Плотность тока, А/дм ²	Частота (+/-), Гц	Коэффициент заполнения (+/-), %	Толщина покрытий, мкм
Сплав AZ91	6	500/300	8/1	28
	12	500/300	8/1	50
Al ₁₈ B ₄ O ₃₃ w/AZ9	6	500/300	8/1	20
	12	500/300	8/1	43
SiCw/AZ91	6	500/300	8/1	14,7
	12	500/300	8/1	28

лось. В течение 1 периода выходного сигнала за 20 положительными импульсами следовали 2 отрицательных. В табл. 13 приведены электрические параметры процесса и толщины МДО-покрытий для различных материалов подложки.

Результаты механических испытаний представлены на рис. 58.

Видно, что при плотности тока 6 А/дм² МДО-обработка лишь немного понижает предел прочности при растяжении, на относительное удлинение влияет неоднозначно, а модуль упругости даже повышает благодаря относительно (металлической основы) большому модулю Юнга ке-

рамического покрытия на базе MgO и его хорошей прочностью сцепления с подложкой. Более значительное снижение механических свойств при МДО-обработке на высоких плотностях тока объясняется тем, что интенсифицируются разрядные процессы, а они приводят к появлению структурных дефектов, которые могут спровоцировать зарождение трещин на границе раздела покрытие–основа в процессе нагружения при растяжении.

Защита от коррозии с помощью МДО-покрытий матричного композита SiC_p/AZ31 на основе магниевых сплавов AZ31 (2,5–3,5% Al;

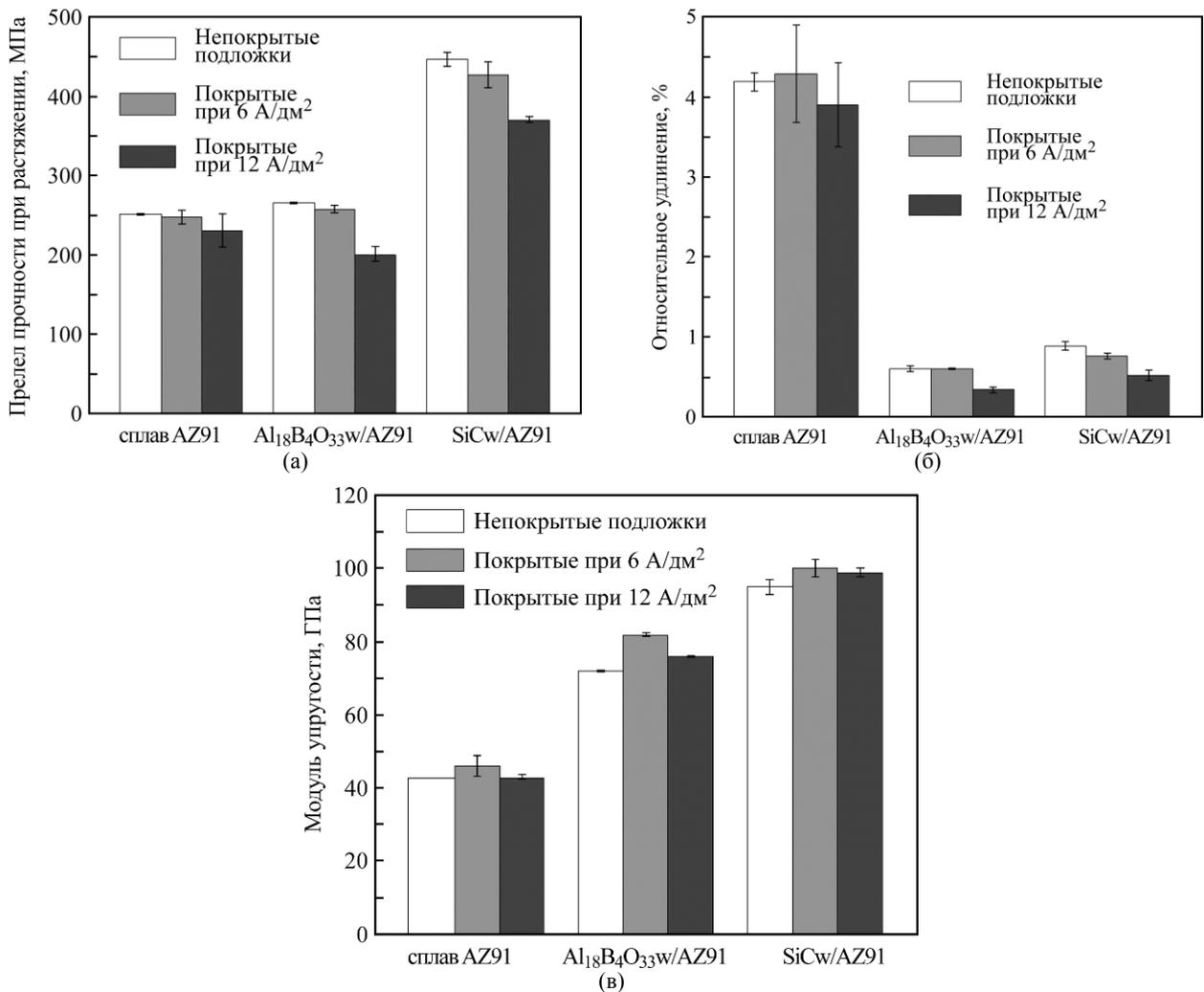


Рис. 58. Механические свойства образцов сплава AZ91 и матричных композитов Al₁₈B₄O₃₃w/AZ91 и SiCw/AZ91 без покрытия и с МДО-покрытиями (гальваностатический режим при плотностях тока 6 и 12 А/дм²): (а) – предел прочности при растяжении; (б) – относительное удлинение; (в) – модуль упругости [53].

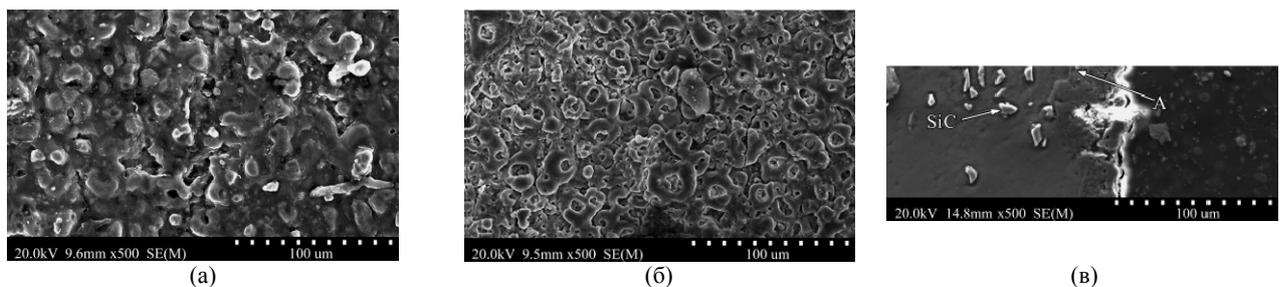


Рис. 59. Морфология поверхности (а, б) и поперечное сечение (в) МДО-покрытий толщиной 80 (а) и 30 мкм (б, в) на магнито-матричном композите SiCp/AZ31. А – оставшаяся в покрытии частица SiC [54].

0,6–1,4% Zn; 0,2–1,0% Mn) с 6 об.% упрочняющих частиц (particles) карбида кремния SiC диаметром ~ 10 мкм была предметом исследований в работе [54]. Композит изготавливался методом литья с перемешиванием.

МДО-обработку проводили в электролите, содержащем 4 г/л Na₃PO₄, 4 г/л NaOH и 4 г/л NaF, при температуре 20–25°C в анодно-катодном режиме (50 Гц) с биполярным асимметричным напряжением (+520 В – в анодном полупериоде и –120 В – в катодном). Продолжительность оксидирования составляла 8 и 25 мин,

а толщина сформированных покрытий – 30 и 80 мкм соответственно. Морфология их поверхности и поперечное сечение представлены на рис. 59.

Рентгенофазовый анализ МДО-покрытий показал, что они состоят в основном из MgO, а также из Mg₂SiO₄, MgF₂ и Mg₃(PO₄)₂. Кроме того, были обнаружены остатки упрочняющих композитных частиц SiC, которые не нарушали целостности покрытия (рис. 59в). Большая часть карбида кремния после плавления в плазме МДР вошла в состав покрытия в виде форстерита Mg₂SiO₄.

Результаты потенциодинамических (скорость развертки 1 мВ/с) поляризационных исследований в 3,5% растворе NaCl представлены на рис. 60. Видно, что МДО-обработка значительно повышает коррозионную стойкость композита SiC_p/AZ31 – плотность тока коррозии для образцов снижается на 2–3 порядка величины в зависимости от толщины покрытия. Следует отметить, что МДО-покрытие толщиной 80 мкм, являясь менее пористым (рис. 59а), обеспечивает более высокую степень защиты от коррозии, чем покрытие толщиной 30 мкм.

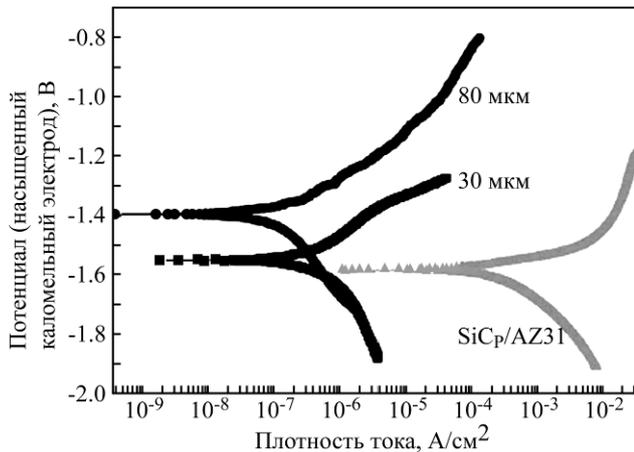


Рис. 60. Потенциодинамические поляризационные кривые для образцов композита SiC_p/AZ31 без покрытия и с МДО-покрытиями толщиной 30 и 80 мкм [54].

Таким образом, микродуговое окисление удовлетворительно решает проблемы, связанные с невысокой износостойкостью и низкой коррозионной стойкостью магниевых сплавов и композитов на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-12038/13 офу_м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елкин Ф.М. Актуальные проблемы металлургии, производства и применения магниевых сплавов. *Технология легких сплавов*. 2007, (1), 5–18.
2. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов*. В 2-х томах. Том 2. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
3. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Борисов А.М., Людин В.Б., Романовский Е.А., Беспалова О.В., Куликаускас В.С., Дунькин О.Н., Семенов С.В. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентилярных металлов. *Известия АН. Серия Физическая*. 2000, **64**(4), 763–766.
4. Владимиров Б.В., Крит Б.Л., Морозова Н.В., Эпельфельд А.В. Исследования модифицирования методом МДО магниевого сплава МА2-1 применительно к использованию в биосенсорных системах. *Быстрозакаленные материалы и покрытия. Труды*

- ды 12-й Всероссийской с международным участием научно-техн. конф. М.: МАТИ, 2013. С. 89–95.
5. Патент 97732 РФ (С25D 11/02). *Устройство для микродугового окислирования магниевых сплавов*. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М., Квернадзе А.В., Сорокин В.А., Францкевич В.П., Сорокин И.В., Граменицкий М.Д., Васин В.А., Сомов О.В. Опул. в Бюл. № 26. 2010.
6. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO Coatings on Magnesium Alloys. *Surf Coat Tech.* 2009, **203**, 2207–2220.
7. Lv G.-H., Chen H., Li L., Niu E.-W., Pang H., Zou, B. Yang S.-Z. Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation Process on AZ91D Magnesium Alloy. *Current Applied Physics*. 2009, (9), 126–130.
8. Luo H., Cai Q., Wei B., Yu B., Li D., He J., Liu Z. Effect of (NaPO₃)₆ Concentrations on Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on AZ91D Magnesium Alloy. *J Alloy Compd.* 2008, **464**, 537–543.
9. Su P., Wu X., Guo Y., Jiang Z. Effects of Cathode Current Density on Structure and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on ZK60 Mg Alloy. *J Alloy Compd.* 2008, **475**, 773–777.
10. Su P., Wu X., Jiang Z. Plasma Electrolytic Oxidation of a Low Friction Casting on ZK60 Magnesium Alloy. *Mater Lett.* 2008, **62**, 3124–3126.
11. Lv G.-H., Chen H., Gu W.-C., Li L., Niu E.-W., Zhang X.-H., Yang S.-Z. Effects of Current Frequency on the Structural Characteristics and Corrosion Property of Ceramic Coatings Formed on Magnesium Alloy by PEO Technology. *J Mater Process Tech.* 2008, **208**, 9–13.
12. Durdu S., Bayramoglu S., Demirtaş A., Usta M., Üçşk A.H. Characterization of AZ31 Mg Alloy Coated by Plasma Electrolytic Oxidation. *Vacuum*. 2013, **88**, 130–133.
13. Lee Y.K., Lee K., Jung T. Study on Microarc Oxidation of AZ31B Magnesium Alloy in Alkaline Metal Silicate Solution. *Electrochem Commun.* 2008, **10**, 1716–1719.
14. Gu Y., Cai X., Guo Y., Ning C. Effect of Chloride Ion Level on the Corrosion Performance of MAO Modified AZ31 Alloy in NaCl Solutions. *Mater Design*. 2013, **43**, 542–548.
15. Srinivasan P.B., Blawert C., Dietzel W. Effect of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on the Stress Corrosion Cracking Behaviour of Wrought AZ61 Magnesium Alloy. *Corros Sci.* 2008, **50**, 2415–2418.
16. Verdier S., Boinet M., Maximovitch S., Dalard F. Formation, Structure and Composition of Anodic Films on AM60 Magnesium Alloy Obtained by DC Plasma Anodizing. *Corros Sci.* 2005, **47**, 1429–1444.
17. Guo J., Wang L., Liang J., Xue Q., Yan F. Tribological Behavior of Plasma Electrolytic Oxidation

- Coating on Magnesium Alloy with Oil Lubrication at Elevated Temperatures. *J Alloy Compd.* 2009, **481**, 903–909.
18. Cao F.-h., Lin L.-y., Zhang Z., Zhang J.-q., Cao C.-n. Environmental Friendly Plasma Electrolytic Oxidation of AM60 Magnesium Alloy and its Corrosion Resistance. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2008, **18**, 240–247.
 19. Srinivasan P.B., Liang J., Balajee R.G., Blawert C., Störmer M., Dietzel W. Effect of Pulse Frequency on the Microstructure, Phase Composition and Corrosion Performance of a Phosphate-based Plasma Electrolytic Oxidation Coated AM50 Magnesium Alloy. *Appl Surf Sci.* 2010, **256**(12), 3928–3935.
 20. Srinivasan P.B., Blawert C., Dietzel W. Effect of Plasma Electrolytic Oxidation Treatment on the Corrosion and Stress Corrosion Cracking Behaviour of AM50 Magnesium Alloy. *Mater Sci Eng.* 2008, **A494**, 401–406.
 21. Blawert C., Heitmann V., Dietzel W., Nykyforchyn H.M., Klapkiv M.D. Influence of Electrolyte on Corrosion Properties of Plasma Electrolytic Conversion Coated Magnesium Alloys. *Surf Coat Tech.* 2007, **201**, 8709–8714.
 22. Blawert C., Heitmann V., Dietzel W., Nykyforchyn H.M., Klapkiv M.D. Influence of Process Parameters on the Corrosion Properties of Electrolytic Conversion Plasma Coated Magnesium Alloys. *Surf Coat Tech.* 2005, **200**, 68–72.
 23. Timoshenko A.V., Magurova Yu.V. Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation Processes of Magnesium Alloy MA2-1 under Pulse Polarization Modes. *Surf Coat Tech.* 2005, **199**, 135–140.
 24. 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. *Surf Coat Tech.* 2010, **204**, 2316–2322.
 25. Hussein R.O., Zhang P., Nie X., Xia Y., Northwood D.O. The Effect of Current Mode and Discharge Type on the Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coated Magnesium Alloy AJ62. *Surf Coat Tech.* 2011, **206**, 1990–1997.
 26. Yerokhin A.L., Shatrov A., Samsonov V., Shashkov P., Leyland A., Matthews A. Fatigue Properties of Keronite® Coatings on a Magnesium Alloy. *Surf Coat Tech.* 2004, **182**, 78–84.
 27. Li J., Tian Y., Cui Z. Huang Z. Effects of Rare Earths on the Microarc Oxidation of a Magnesium Alloy. *Rare Metals.* 2008, **27**(1), 50–54.
 28. Zeng R.-C., Kong L.-H., Chen J., Cui H.-Z., Liu C.-L. Research Progress on Surface Modification of Magnesium Alloys for Medical Applications. *Chinese Journal of Nonferrous Metals.* 2011, **21**, 35–43.
 29. Chen H., Hao J.M., Li D.X., Li L.P. Corrosion Behavior of MAO-treated Magnesium Alloy in Hank's Solution. *Advanced Materials Research.* 2011, **236-238**, 1954–1957.
 30. Xu X., Lu P., Guo M., Fang M. Cross-linked Gelatin/Nanoparticles Composite Coating on Micro-arc Oxidation Film for Corrosion and Drug Release. *Appl Surf Sci.* 2010, **256**, 2367–2371.
 31. Shi P., Ng W.F., Wong M.H., Cheng F.T. Improvement of Corrosion Resistance of Pure Magnesium in Hanks' Solution by Microarc Oxidation with Sol-gel TiO₂ Sealing. *J Alloy Compd.* 2009, **469**, 286–292.
 32. Arrabal R., Mota J.M., Criado A., Pardo A., Mohe-dano M., Matykina E. Assessment of Duplex Coating Combining Plasma Electrolytic Oxidation and Polymer Layer on AZ31 Magnesium Alloy. *Surf Coat Tech.* 2012, **206**, 4692–4703.
 33. Han Y., Song J. Novel Mg₂Zr₅O₁₂/Mg₂Zr₅O₁₂-ZrO₂-MgF₂ Gradient Layer Coating on Magnesium Formed by Microarc Oxidation. *Journal of the American Ceramic Society.* 2009, **92**, 1813–1816.
 34. Mu W., Han Y. Study on Micro-arc Oxidized Coatings on Magnesium in three Different Electrolytes. *Rare Metal Mat Eng.* 2010, **39**, 1129–1134.
 35. Yao Z., Gao H., Jiang Z., Wang F. Structure and Properties of ZrO₂ Ceramic Coatings on AZ91D Mg Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation. *Journal of the American Ceramic Society.* 2008, **91**, 555–558.
 36. Yao Z., Xu Y., Liu Y., Wang D., Jiang Z., Wang F. Structure and Corrosion Resistance of ZrO₂ Ceramic Coatings on AZ91D Mg Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation. *J Alloy Compd.* 2011, **509**, 8469–8474.
 37. Luo H., Cai Q., Wei B., Yo B., He J., Li D. Study on the Microstructure and Corrosion Resistance of ZrO₂-containing Ceramic Coatings Formed on Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation. *J Alloy Compd.* 2009, **474**, 551–556.
 38. Luo H., Cai Q., He J., Wei B. Preparation and Properties of Composite Ceramic Coating Containing Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ on AZ91D Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation. *Current Applied Physics.* 2009, **9**, 1341–1346.
 39. Wang L., Chen L., Yan Z., Wang H., Peng J. The Influence of Additives on the Stability Behavior of Electrolyte, Discharges and PEO Films Characteristics. *J Alloy Compd.* 2010, **493**, 445–452.
 40. Liang J., Srinivasan P.B., Blawert C., Dietzel W. Comparison of Electrochemical Corrosion Behaviour of MgO and ZrO₂ Coatings on AM50 Magnesium Alloy Formed by Plasma Electrolytic Oxidation. *Corros Sci.* 2009, **51**, 2483–2492.
 41. Liang J., Srinivasan P.B., Blawert C., Dietzel W. Influence of pH on the Deterioration of Plasma Electrolytic Oxidation Coated AM50 Magnesium Alloy in NaCl Solutions. *Corros Sci.* 2010, **52**, 540–547.
 42. Srinivasan P.B., Liang J., Blawert C., Dietzel W. Dry Sliding Wear Behaviour of Magnesium Oxide and Zirconium Oxide Plasma Electrolytic Oxidation Coated Magnesium Alloy. *Appl Surf Sci.* 2010, **256**, 3265–3273.

43. Liu F., Shan D., Song Y., Han E.-H. Effect of Additives on the Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on AM50 Magnesium Alloy in Electrolytes Containing K_2ZrF_6 . *Surf Coat Tech.* 2011, **206**, 455–463.
44. Liu F., Shan D., Song Y., Han E.-H. Formation Process of Composite Plasma Electrolytic Oxidation Coating Containing Zirconium Oxides on AM50 Magnesium Alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2011, **21**, 943–948.
45. Arrabal R., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Incorporation of Zirconia Particles into Coatings Formed on Magnesium by Plasma Electrolytic Oxidation. *J Mat Sci.* 2008, **43**, 1532–1538.
46. Lee K.M., Shin K.R., Namgung S., Yoo B., Shin D.H. Electrochemical Response of ZrO_2 -incorporated Oxide Layer on AZ91 Mg Alloy Processed by Plasma Electrolytic Oxidation. *Surf Coat Tech.* 2011, **205**, 3779–3784.
47. Ko Y.G., Lee K.M., Shin D.H. Electrochemical Corrosion Properties of AZ91 Mg Alloy Via Plasma Electrolytic Oxidation and Subsequent Annealing. *Mater T. JIM.* 2011, **52**, 1697–1700.
48. Lee K.M., Lee B.U., Yoon S.I., Lee E.S., Yoo B., Shin D.H. Evaluation of Plasma Temperature During Plasma Oxidation Processing of AZ91 Mg Alloy through Analysis of the Melting Behavior of Incorporated Particles. *Electrochimica Acta.* 2012, **67**, 6–11.
49. Tang M., Liu H., Li W., Zhu L. Effect of Zirconia Sol in Electrolyte on the Characteristics of Microarc Oxidation Coating on AZ91D Magnesium. *Mater Lett.* 2011, **65**, 413–415.
50. Mandelli A., Bestetti M., Da Forno A., Lecis N., Trasatti S.P., Trueba M. A Composite Coating for Corrosion Protection of AM60B Magnesium Alloy. *Surf Coat Tech.* 2011, **205**, 4459–4465.
51. Da Forno A., Bestetti M., Lecis N., Trasatti S.P., Trueba M. Anodic Oxidation and Silane Treatment for Corrosion Protection of AM60B Magnesium Alloy. *Mater Sci Forum.* 2011, **690**, 413–416.
52. Wang Y.Q., Wu K., Zheng M.Y. Effects of Reinforcement Phases in Magnesium Matrix Composites on Microarc Discharge Behavior and Characteristics of Microarc Oxidation Coatings. *Surf Coat Tech.* 2006, **201**, 353–360.
53. Wu K., Wang Y.Q., Zheng M.Y. Effects of Microarc Oxidation Surface Treatment on the Mechanical Properties of Mg Alloy and Mg Matrix Composites. *Mater Sci Eng.* 2007, **A 447**, 227–232.
54. Xue W., Jin Q., Zhu Q., Hua M., Ma Y. Anticorrosion Microarc Oxidation Coatings on $SiC_p/AZ31$ Magnesium Matrix Composite. *J Alloy Compd.* 2009, **482**, 208–212.

Прочитано 23.12.13

Summary

The article reviews and systematizes an experience of exploitation of plasma-electrolyte methods to improve characteristics of magnesium alloys used in manufacturing parts of various devices, of objects of medical application, etc. The main attention is given to coatings formation both by a "standard" microarc discharge oxidizing (MDO) method and by using its version in the electrolytes containing weighed powders of various nature and dispersion degrees. Such modifications can essentially expand the range of magnesium alloys applications in medicine, biology, instrument-making, machinery and technologies of live systems.

Keywords: magnesium alloys, modification, microarc discharge oxidizing, technology factors, corrosion.