

# Микродуговое оксидирование углеграфитовых материалов (обзор)

\* Б. Л. Крит<sup>a</sup>, \*\* В. Б. Людин<sup>b</sup>, \*\*\* Н. В. Морозова<sup>c</sup>, \* А. В. Эпельфельд<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
г. Москва, 125993, Россия, \*e-mail: [bkrit@mail.ru](mailto:bkrit@mail.ru); \*e-mail: [apelfeld@yandex.ru](mailto:apelfeld@yandex.ru)

<sup>b</sup>Российский государственный аграрный заочный университет,

г. Балашиха, Московская обл., 143900, Россия, \*\* e-mail: [ludin-nine@yandex.ru](mailto:ludin-nine@yandex.ru)

<sup>c</sup>Российская медицинская академия непрерывного профессионального образования,  
г. Москва, 123993, Россия, \*\*\* e-mail: [innat.m@mail.ru](mailto:innat.m@mail.ru)

Представлен обзор по микродуговому оксидированию (МДО) углеграфитовых материалов с целью защиты их поверхности от окисления, прежде всего высокотемпературного. Установлено, что при соблюдении ряда условий формирование защитных покрытий на графите происходит в соответствии с закономерностями, аналогичными образованию оксидных слоев на вентильных металлах. Показана феноменологическая модель механизма формирования МДО-покрытий на графите. Описаны в том числе результаты собственных исследований и приведены данные о достигаемом уровне характеристик сформированных МДО-покрытий.

*Ключевые слова:* защитные покрытия, микродуговое оксидирование, углеграфитовые материалы, высокотемпературное окисление, структура и состав МДО-покрытий.

УДК 546.26:621.794.61:620.197.5

DOI: 10.5281/zenodo.1168358

## ВВЕДЕНИЕ

Изделия, изготавливаемые из углеродных материалов, применяются в различных отраслях промышленности. Графит и материалы на его основе обладают низкой плотностью, высокой термостойкостью и хорошей технологичностью. Однако в процессе их эксплуатации в активных средах, особенно при высоких температурах, углерод интенсивно окисляется, поэтому весьма актуальной является проблема защиты углеграфитовых материалов. Один из наиболее эффективных путей ее решения – получение газонепроницаемых, термостойких защитных покрытий с достаточными для конкретных условий эксплуатации механическими и адгезионными свойствами.

В работе [1] приведен анализ различных подходов к модифицированию поверхности углеродных материалов (путем нанесения покрытий) для их защиты от окисления. Важнейшей задачей авторы считают выбор материала покрытия, который должен обладать высокой термо- и теплостойкостью, максимальной устойчивостью к окислению, пленкообразующими свойствами, присущими полимерам, трещиностойкостью, близкими величинами коэффициентов теплового расширения к таковым основы, отсутствием структурных переходов в условиях эксплуатации, высокой адгезией (в предельном случае – химической связью) к материалу основы. Было отмечено, что наибольшей теплостойкостью, связанной с температурами плавления и теку-

чести, обладает ряд металлов и тугоплавких неорганических соединений (табл. 1), а основными требованиями при модифицировании углеродных материалов являются стойкость к окислению, устойчивость к тепловому удару, влагонепроницаемость, высокая механическая прочность.

На практике для формирования защитных покрытий применяют широкий спектр материалов. Наиболее часто используют карбиды (SiC, B<sub>4</sub>C, ZrC, TiC, TaC, HfC), оксиды (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>), нитриды (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN, BN, AlN) и бориды (TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>).

В настоящее время существует ряд методов и технологий нанесения защитных покрытий на графитовые изделия. В работе [1] перечислены некоторые методы нанесения защитных покрытий на углеродные материалы:

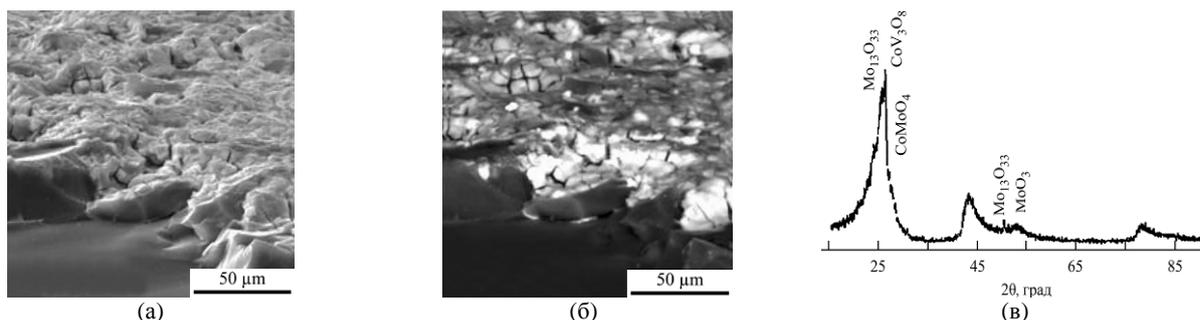
- химическое осаждение из газовой (паровой) фазы (метод CVD), в том числе с использованием металлоорганических соединений (MOCVD);
- реакционное осаждение из газовой фазы (метод RCVD);
- плазменное напыление;
- химическая модификация поверхности;
- золь-гель технологии нанесения из растворов;
- электролитическое и электрофоретическое осаждение из растворов;
- высокотемпературное осаждение из солевых растворов.

Значительное распространение, в основном вследствие относительной технологической

**Таблица 1.** Температуры плавления некоторых металлов и соединений, используемых в качестве покрытий для углеродных материалов [1]

Металлы	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Соединения	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Соединения	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$
Zr	1855	Бориды	1960–3250	Карбиды	2600–4010
Ti	1933	HfB <sub>2</sub>	3330	WC	2720*
Hf	2222	TiB <sub>2</sub>	3225	SiC	2730
Nb	2500	ZrB <sub>2</sub>	3225	TiC	3140
Mo	2620	Оксиды	250–2900	ZrC	3530
Re	3180	TiO <sub>2</sub>	1670	HfC	4010±150
W	3410	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	Ta <sub>4</sub> HfC <sub>5</sub>	4215
		ZrO <sub>2</sub>	2600–2800	80% TiC + 20% HfC	4215
		MgO	2800	Силициды	1540–2400
		HfO <sub>2</sub>	2900	Нитриды	1900–3300

\*Температура разложения.



**Рис. 1.** Изображение поверхности композиционного оксидного покрытия во вторичных (а) и отраженных (б) электронах; рентгенограмма вещества покрытия (в) [12].

простоты реализации, получили способы химической модификации термодиффузионным насыщением поверхности графита нагревом в засыпках или шликерных обмазках. Подобным образом получают, например, стеклокерамические и керамические [2], борсодержащие и композиционные [3–5] покрытия, а также поверхностные слои из HfB<sub>2</sub> [6], SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [7], MoSi<sub>2</sub> [8, 9]. В работе [10] описан RCVD процесс модифицирования углеродной поверхности карбидом титана, а авторы [11] сообщают о получении плотного градиентного SiC/SiO<sub>2</sub> покрытия методом CVD.

Есть прецеденты модифицирования поверхности углеродных материалов электролитическими методами. Учеными Южно-Российского государственного политехнического университета (Новочеркасск) методом нестационарного электролиза получены функциональные композиционные оксидные покрытия на поверхности стеклогуглерода [12]. Осаждение проводили из водных растворов солей при поляризации переменным асимметричным током. Основными фазами покрытия являлись оксиды молибдена, кобальта, никеля, железа и ванадия. Вид покрытия и его фазовый состав представлены на рис. 1.

Оригинальное решение запатентовано автором [13]. Изобретение относится к электрохимии наноуглеродных кластеров, в частности, к получению в электрохимическом процессе фуллереновой пленки, осажденной на токопроводящих материалах (металлах, графите). Осаждение

пленки проводят на аноде из безводного раствора фуллерена в пиридин-ацетоновой смеси при соотношении пиридина к ацетону 1:4, температуре 20–30°C, разности потенциалов электродов 6,0–8,0 В, плотности тока 1,0–2,0 мА/дм<sup>2</sup> и длительности процесса 30–60 мин. Данная пленка, устойчивая к действию разбавленных растворов кислот и щелочей, может быть использована в качестве многоцелевого барьерного слоя.

Получаемые перечисленными методами покрытия не всегда должным образом удовлетворяют необходимым требованиям, предъявляемым к ним (особенно с позиций химической и морфологической однородности, а также в случае обработки изделий сложной конфигурации), а сами методы зачастую существенно усложняются при попытках повысить качество формируемых защитных слоев.

В свете сказанного перспективным для решения проблемы защиты углеграфитовых материалов от высокотемпературного окисления и абразивного износа представляется метод микродугового оксидирования (МДО), используемый обычно для модифицирования поверхности металлов.

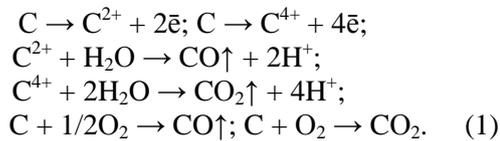
#### МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Подробное описание теории, практики и аппаратного оформления метода МДО

приведено в монографиях [14, 15]. Отмечено, что плазменно-электролитической обработкой возможно осуществлять синтез на поверхности изделий из так называемых вентильных металлов и их сплавов нанокерамических слоев, обладающих высокой прочностью сцепления с основой, контролируемой коррозионно-защитной способностью и износостойкостью, а также рядом специальных свойств.

Углеродные материалы не относятся к категории вентильных и, как правило, не рассматриваются в качестве объектов, модифицируемых МДО. Тем не менее попытки плазменно-электролитического оксидирования углеграфитовых материалов предпринимались начиная с 1980-х годов [16, 17].

Главная трудность обработки углерода связана с тем, что при его анодной поляризации окисление происходит с образованием летучих оксидов по реакциям [18, 19]:



Поскольку углерод не образует на поверхности защитных слоев из собственных оксидов, сформировать покрытия на углеграфитовых материалах обработкой в электролитной плазме возможно только из компонентов электролита.

Типичная вольт-амперная кривая (рис. 2) при проведении процесса МДО на углеродных материалах или композитах на их основе (типа Si-SiC-C, Zr-ZrC-C) аналогична участку анодной кривой перехода металлического материала в пассивное состояние и его нахождения в этом состоянии [20].

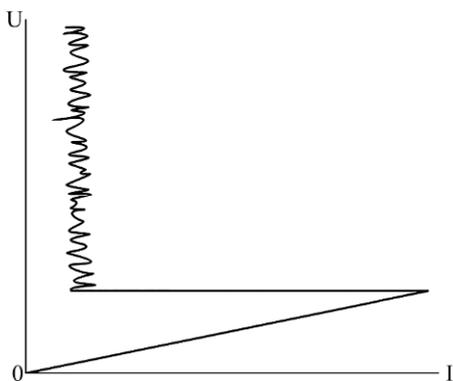


Рис. 2. Вольт-амперная кривая при получении оксидно-керамических покрытий на углеродных материалах или композитах на их основе методом МДО [20].

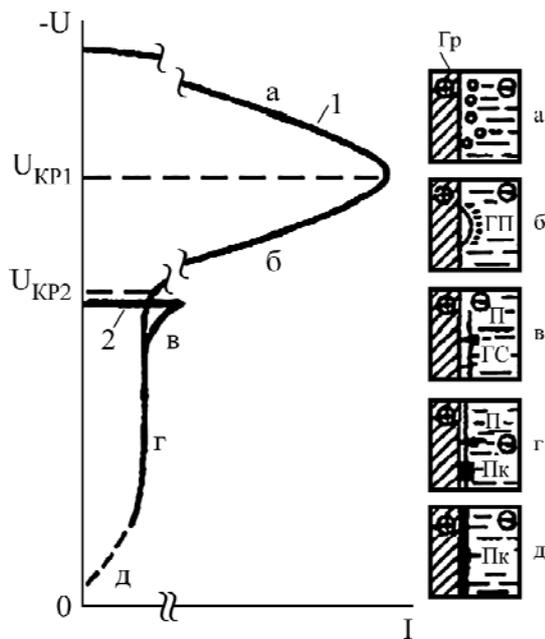
Такой ход кривой авторы объясняют тем, что при достижении критического значения произведения тока на напряжение ( $I \cdot U$ ) происходят кипение электролита и значительное увеличение его сопротивления в прианодной области. Затем

начинаются пробои паровых пузырей, плазменно-термическое преобразование компонентов электролита ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$  и др.) с образованием пористого оксидного покрытия на поверхности углеродного (графитового) или композиционного материала (микродуговая обработка поверхности рабочего электрода). Одновременно с этими процессами наблюдаются резкое падение тока (более чем в 10 раз) и его пульсация. Увеличение толщины оксидного покрытия при дальнейшем протекании процесса микродугового электролиза происходит в основном вследствие микропробоев парогазовой фазы, формирующейся в сквозных порах покрытия. Получаемая толщина оксидного микродугового покрытия на углеродных материалах может превышать 300 мкм. Если длительное время проводить процесс микродуговой обработки графитовых материалов или композитов на их основе в потенциостатическом режиме, то происходит самогашение микродуговых разрядов. Однако при выдержке, например в силикатно-щелочном электролите, в течение времени, длительность которого является функцией от толщины покрытия и концентрации компонентов, вновь появляются одиночные микроразряды. Их появление обусловлено растворением в щелочных растворах в некоторых сквозных порах рыхлых осадков из оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), которые образуются после плазменно-термохимического преобразования соответствующих полианионов электролита. При этом следует заметить, что, по мнению авторов [21, 22], формирование покрытия осуществляется именно при анодной поляризации, а роль катодной поляризации сводится к увеличению дефектов в покрытии.

Наиболее экономичным и целесообразным становится нанесение защитных микродуговых покрытий на графитовые материалы после формирования предварительной диэлектрической пленки или слоя органического полимера [16]. В этом случае обеспечивается старт процесса сразу со стадии микродугового оксидирования.

Определяя условия подобного модифицирования, авторы работы [19] назвали процесс микродуговым электролизом (МДЭ) и сформулировали его основные принципы. Их исследование показали, что анодное растворение углеродных материалов возрастает с увеличением задаваемого анодного потенциала лишь для сравнительно небольшого диапазона напряжений. Как следует из анодной поляризационной кривой, полученной на графите (рис. 3), сила проходящего тока и соответственно скорость растворения углерода первоначально возрастают

(рис. 3а), а затем при достижении критического потенциала  $U_{кр1}$  существенно уменьшаются (рис. 3б). Подобное явление впервые наблюдали на угольном электроде при проведении электролиза из расплава солей и связывали его с выделением на поверхности анода пузырьков газа, которые, экранируя часть поверхности, создают дополнительное сопротивление. При повышении потенциала анода количество таких пузырьков увеличивается, что приводит к дальнейшему уменьшению силы тока. При потенциале  $U_{кр2}$  пузырьки сливаются воедино, образуя сплошной газовый диэлектрический слой (рис. 3в). Дальнейшее повышение потенциала анода приводит к электрическому пробое этого слоя. В точке пробоя возникает электрическая дуга с температурой  $\sim 3000^\circ\text{C}$ , в зоне действия которой и происходит формирование покрытия. Как только в данной точке покрытие сформировалось, электросопротивление этого участка становится больше, чем соседних, и дуга смещается на них (рис. 3г). Процесс заканчивается образованием сплошного слоя покрытия (рис. 3д). Из анализа рис. 3 следует, что наиболее энергоемкими являются начальные стадии процесса (позиции а и б), на которых происходит формирование газового диэлектрического слоя. Этим стадиям можно избежать, если на поверхность обрабатываемых изделий предварительно нанести слой какого-либо диэлектрического материала. В этом случае процесс начинается с пробоя нанесенного слоя, и кривая 1 преобразуется в кривую 2 (рис. 3).

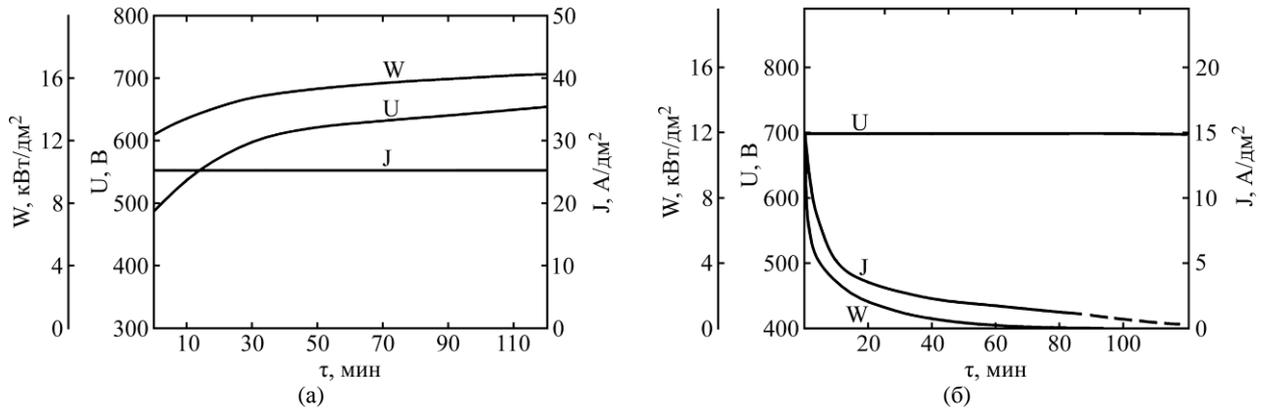


**Рис. 3.** Анодная поляризационная кривая и феноменологическая модель механизма формирования МДО-покрытий на графите (Гр – графит; ГП – газовый пузырь; П – пробой; ГС – газовый слой; Пк – покрытие) [19].

Таким образом, *первым условием для реализации процесса МДЭ на углеродном материале является создание на его поверхности диэлектрического слоя, при последующем пробое которого возникает высокотемпературная электрическая дуга.*

*Вторым неизменным условием является правильный выбор электролита.* В отличие от известных электрохимических способов получения металлических покрытий, в которых осаждение вещества происходит на катоде (электролиз), в данном случае покрываемым объектом является анод. В водных растворах соли диссоциируют с образованием катиона – металла и аниона – кислотного остатка. Последний под действием электрического поля движется к аноду и служит тем материалом, из которого формируется покрытие. Следовательно, он должен содержать атом какого-либо элемента, который определит свойства будущего покрытия. Этим требованиям отвечают растворимые в воде соли металлосодержащих кислот:  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaTiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{KCrO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaMoO}_4$  и др. После гидролиза кислотный остаток под действием электрического поля подходит к аноду в точке пробоя (см. рис. 3в), в которой реализуется электрический контакт, и попадает в зону действия дуги, где подвергается термической диссоциации. Образовавшиеся при этом атомы (или ионы, в зависимости от величины энергии диссоциации  $E_d$ ) вступают во взаимодействие с кислородом, образуя оксид. Отсюда следует вывод, что энергия, сообщаемая аниону дугой (и соответственно температура дуги), должна быть достаточной для термической диссоциации аниона, но не чрезмерно большой, чтобы термодинамически не препятствовать образованию оксида (не превышать  $E_d$  синтезируемых оксидов). В результате появляется возможность образования покрытий, содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{MoO}_2$ .

*Третьим условием реализации процесса МДЭ является правильный выбор формы пропускаемого тока.* Попытки провести процесс при постоянном токе не увенчались успехом, поскольку горящая на одном месте дуга сильно прогревает данный участок, уменьшая сопротивление оксида, что препятствует смещению дуги на соседние участки. Покрытие удалось получить при использовании выпрямленного импульсного тока. Дуга в этом случае горит только при достижении определенного действующего значения напряжения, а наличие пауз позволяет устранить отмеченные затруднения и получить на поверхности анода защитное покрытие. Наилучшие результаты имели место при исполь-



**Рис. 4.** Зависимости плотности тока  $j$ , напряжения  $U$  и потребляемой удельной мощности  $W$  от времени в гальваностатическом (а) и потенциостатическом (б) режимах.

зовании импульсного тока с регулируемыми значениями времени горения дуги  $\tau_d$  и паузы  $\tau_n$ .

Метод МДЭ позволяет получать спеченные и оплавленные газонепроницаемые покрытия с заданными свойствами и может быть реализован в гальвано- и потенциостатическом режимах, где источники питания служат источником тока и стабилизированного напряжения соответственно. Вид избранного режима существенно влияет на электрические характеристики процесса и свойства получаемых покрытий (рис. 4).

Общее электрическое сопротивление цепи в процессе МДЭ можно выразить уравнением  $R_{общ} = R_{вн} + R_6 + R_{эл} + R_n$  ( $R_{вн}$  – внутреннее сопротивление источника питания;  $R_6$  – внешнее сопротивление приборов и токоподводов;  $R_{эл}$  – омическое сопротивление ванны с электролитом;  $R_n$  – сопротивление покрытия). Авторы делают допущение, что первые три слагаемых при заданных составе, концентрации, температуре электролита и габаритных размерах ванны и образца являются постоянными на протяжении процесса формирования МДО-покрытия. В этих условиях  $R_{общ}$  зависит от  $R_n$ . При работе в гальваностатическом режиме плотность тока во времени остается постоянной. В этих условиях рост толщины покрытия в процессе его формирования и соответственно увеличение сопротивления  $R_n$  приводят к возрастанию  $R_{общ}$ , а следовательно, и напряжения на электродах при постоянном токе. При этом также увеличивается потребляемая удельная мощность процесса. В случае использования потенциостатического режима постоянной величиной является задаваемое напряжение. При этом рост толщины покрытия и связанных с ним  $R_n$  и  $R_{общ}$  приводит к уменьшению тока в цепи и соответственно потребляемой удельной мощности процесса. Такое изменение электрических характеристик процесса МДЭ оказывает решающее влияние на формирование и свойства покрытий.

Как уже отмечалось, реализация процесса МДЭ на углеродных материалах возможна только при использовании токов с различной степенью пульсации, которая необходима для перемещения разряда. Однако роль пульсации этим не ограничивается, так как длительность импульса ( $\tau_{имп}$ ) оказывает существенное влияние на параметры получаемых покрытий. За время  $\tau_{имп}$  участок обрабатываемой поверхности с нанесенным покрытием, на котором вспыхивает разряд, прогревается до определенной температуры, тем большей, чем дольше  $\tau_{имп}$ . Охлаждение данного участка происходит в течение пауз длительностью  $\tau_n$ . При фиксированном значении  $\tau_n$  уменьшение температуры образовавшегося оксида происходит практически на одну и ту же величину, поскольку протекает в идентичных условиях. Следовательно, увеличение  $\tau_{имп}$  обуславливает повышение температуры оксида к моменту подачи следующего импульса. Температура же оксида определяет его электрическое сопротивление: чем она ниже, тем больше электросопротивление оксида и тем большая мощность потребуется для его пробоя. Такое изменение мощности, вызванное увеличением  $\tau_{имп}$ , существенно влияет на свойства (плотность, массу, толщину) получаемых покрытий.

Применение импульсного тока в процессе МДЭ создает принципиальную возможность использования катодной поляризации при обработке поверхностей углеродных материалов. В момент подачи катодного импульса также происходит пробой покрытия, и в точке пробоя инициируется разряд. Однако в отличие от разряда при подаче анодного импульса здесь не образуется новая масса оксида. В область разряда попадают катионы – это, как правило, ионы щелочных металлов, которые под воздействием высоких температур ( $\sim 3000^\circ\text{C}$ ) возгоняются, что в принципе является положительным результатом, поскольку присутствие в защитном покрытии столь легкоплавких компо-

нентов было бы нежелательно. Таким образом, подача катодного импульса не должна влиять непосредственно на массу осажденного оксида. Но тем не менее такое влияние, и весьма существенное, имеет место (рис. 5).

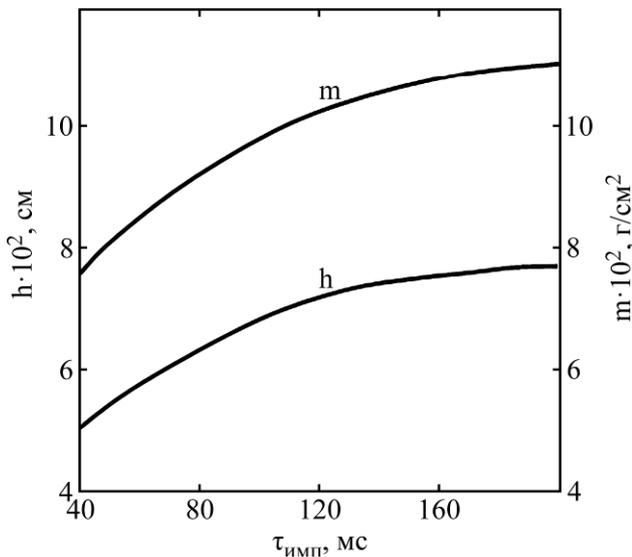


Рис. 5. Зависимости массы и толщины покрытия  $\text{SiO}_2$ , полученного в анодно-катодном режиме, от длительности катодного импульса.

Вероятно, в момент пробоя катодный импульс в точке пробоя обнажает участок поверхности углеродного материала. Поскольку сам катодный ток не может формировать оксиды, этот участок остается обнаженным вплоть до подачи очередного анодного импульса, энергия которого уже не расходуется для пробоя. Таким образом, даже в потенциостатическом режиме МДЭ потребляемая удельная мощность  $W$  независимо от времени процесса как бы находится все время в начальной стадии, когда потребляемая энергия еще велика. Это позволяет поддерживать энергетику анодного процесса на более высоком уровне и соответственно формировать большее количество оксида за единицу времени. При этом чем выше напряжение катодного импульса, тем большее количество разрядов инициируется за время его действия и большая суммарная поверхность основы будет обнажена. Значит, потребляемая мощность при подаче следующего анодного импульса и количество формируемого оксида за время его действия будут выше. Следовательно, не оказывая непосредственного влияния на количество формируемого вещества МДО-покрытия, использование катодных импульсов способно существенно (в определенных условиях в 2,5–3,5 раза) увеличить массу и толщину получаемых слоев. Но функции катодной поляризации не ограничиваются описанным эффектом. Поскольку при подаче катодного импульса в зону действия разряда поступают катионы металлов из солей, входящих в состав

электролита, та часть энергии, которая при анодном импульсе затрачивается на термическую диссоциацию соли (порядка 273–336 кДж/моль), идет на повышение температуры в зоне разряда. Следовательно, при использовании катодного импульса, затрачивая меньшую мощность, можно получить более высокотемпературный разряд, чем при униполярном анодном режиме. Это, в свою очередь, позволяет использовать катодный импульс как инструмент для получения проплавленных стеклообразных износостойких покрытий с высокими плотностью и адгезионной прочностью.

Вышеперечисленные принципы позволяют объяснить возможность микродуговой обработки углеродистых материалов и формирования на них защитных покрытий. Поскольку естественные оксиды углерода не могут образовывать диэлектрический слой, необходимый для возникновения формирующего покрытие микро-разрядов, реализация режимов МДО, приемлемых с точки зрения выхода по току и энергозатрат, возможна лишь после предварительного нанесения на графит диэлектрических пленок. В таких случаях процесс формирования покрытий начинается со стадии искрения или микродугового оксидирования (в зависимости от толщины и качества предварительной пленки), при этом могут быть заданы разные вольт-амперные режимы [17, 18].

На практике при МДО-обработке углеродистых материалов организовать выход на стадию микродуговых разрядов можно путем:

- механического нанесения предварительной диэлектрической пленки из органических полимеров (клеи БФ-2, БФ-6 и др., лаки и т.п.);
- формирования начального слоя электрофоретическим инкорпорированием мелкодисперсных огнеупорных порошков в процессе МДО в электролитах–суспензиях;
- использования микродугового электролиза для синтеза защитного покрытия из компонентов электролита;
- микродугового оксидирования слоя из вентильного металла, нанесенного на поверхность углеродистого материала.

При формировании предварительной пленки из органических полимеров на графите следует учитывать, что электрическое пробивное напряжение пленки должно быть выше напряжения возникновения и существования микродуговых разрядов. В этом случае на образце появляются электрические пробои с локальным выгоранием пленки и формированием в этих местах покрытия из вещества электролита микродуговыми разрядами. В качестве электролитов используются растворы, содержащие анионы  $\text{SiO}_3^{2-}$

и/или  $\text{AlO}_2^-$ . В электролит также могут быть добавлены мелкодисперсные порошки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.), которые являются основным материалом для формирования покрытия. Величина пробивного напряжения пленки зависит от ее толщины и качества. Если толщина и/или качество не позволяют достигнуть напряжения возникновения микродуговых разрядов, то пленка под действием тока отслаивается и покрытие не формируется. Для воспроизведения комплекса начальных условий, в частности напряжения пробоя и начала процесса, следует контролировать толщину и однородность полимерной пленки как по поверхности образца, так и при переходе от образца к образцу [23].

В работах [18, 22] представлены данные о выходе массы на единицу энергозатрат по толщине, пористости и адгезии силикатных оксидных покрытий, полученных на графите в анодном микроплазменном процессе. Предварительную диэлектрическую пленку формировали из органического полимера (клей БФ-6).

Использовали источник питания, обеспечивающий режим двухполупериодного выпрямленного напряжения (частота следования положительных импульсов 100 Гц) с конденсаторами в качестве фильтра, ограничивающего его пульсацию уровнем 3,5–4%. Источник питания позволяет задавать и поддерживать гальваностатический (по среднему току) режим. При этом напряжение (амплитудное) повышается автоматически с увеличением сопротивления по мере увеличения толщины оксидного диэлектрического слоя. При достижении заданного значения (490 В; 520 В; 550 В) процесс прерывали, и это напряжение условно считали конечным.

Электролитами были водные растворы, для приготовления которых использовали растворимое жидкое натриевое стекло (модуль  $\mu = x\text{SiO}_2/y\text{Na}_2\text{O} = 3,0$ ; плотность  $\rho = 1,44 \text{ г/см}^3$ ). Образцы готовили из мелкопористого графита МПГ-7 прямоугольной формы размером  $25 \times 20 \times 10 \text{ мм}$ . Предварительную пленку из органического полимера (клей БФ-6) наносили механически, сушили при комнатной температуре до затвердевания, затем помещали в сушильный шкаф с температурой  $80^\circ\text{C}$  для полимеризации.

На образец, помещенный в ячейку в качестве анода, подавали повышающееся во времени напряжение. При некотором значении повышающегося напряжения (оно определяется в основном толщиной предварительной пленки и в условиях эксперимента соответствовало уровню 300–350 В) происходит пробой пленки и возникают микроразряды. При этом пленка сгорает, а вместо нее формируется оксидное покрытие из вещества электролита. Процесс заканчивали при

разных значениях (выбранных согласно плану) напряжения (условно названных конечными), которые не превышали напряжений, приводивших к появлению дуговых разрядов или разрушению покрытия. Варьируемые факторы эксперимента задавали на следующих уровнях: плотность тока ( $j$ ),  $\text{А/дм}^2$  – 11; 15,5; 20; конечное напряжение ( $U$ ), В – 490; 520; 550; концентрация жидкого стекла ( $C$ ), % – 7; 11; 15.

Было изучено влияние толщины предварительной пленки на удельный выход массы покрытия к единице энергозатрат. Установлено, что этот фактор является сильнодействующим (табл. 2). С увеличением толщины предварительной пленки резко увеличивается выход массы  $\text{SiO}_2$  покрытия. Поэтому при получении пленки необходим строгий контроль ее предварительной толщины не только от образца к образцу, но и по поверхности образца. Различие в локальных толщинах пленки находилось в пределах 7–10 мкм.

Экспериментальные данные изучения влияния конечного напряжения на удельный выход массы покрытия (рис. 6а,б) показывают, что зависимости близки к линейным с приблизительно равными по размаху варьирования случайными отклонениями в полулогарифмических координатах. Модель влияния конечного напряжения и концентрации силиката на выход массы в таких координатах достаточно проста и имеет следующий вид:

$$I_g Y = 1,26 - 0,0088(U - 520) + 0,134(C - 7), \quad (2)$$

где  $Y$  – числовое значение удельного выхода массы покрытия (при измерении в единицах  $\text{мг/дм}^2$  на  $\text{Вт/ч}$ ),  $U$  и  $C$  – значения конечного напряжения ( $U$ ) и концентрации жидкого стекла (%) соответственно.

Погрешности вычисления распределены случайно и не превышали 0,04 логарифмических единиц, величина стандартного отклонения  $\sigma = 0,021$ .

На рис. 7 представлены зависимости изменения толщины силикатных покрытий от конечного напряжения процесса. Влияние факторов на толщину сложнее, чем на удельный выход вещества. Анализ числовых данных и зависимостей, построенных по экспериментальным данным, позволил выдвинуть предположение о значимости их взаимодействий и квадратичных эффектов. Обработка данных методом наименьших квадратов по соответствующей модели привела к уравнению:

$$h = 148 - 3,1(j - 15,5) - 1,0(j - 15,5)^2 + 2,4(U - 520) + 11,3(C - 11) + 0,2(U - 520)(C - 11) + 1,1(j - 15,5)(C - 11). \quad (3)$$

Таблица 2. Зависимость выхода массы покрытия от толщины клеевой пленки [22]

Конечное напряжение $U$ , В	Концентрация жидкого стекла $C$ , %	Плотность тока $j$ , А/дм <sup>2</sup>	Толщина клеевой пленки, мкм	Средний выход массы покрытия, мг/дм <sup>2</sup> на Вт/ч
490	7	11	30	21,7
520	11	15,5	60	49,8
550	15	20	90	86,1

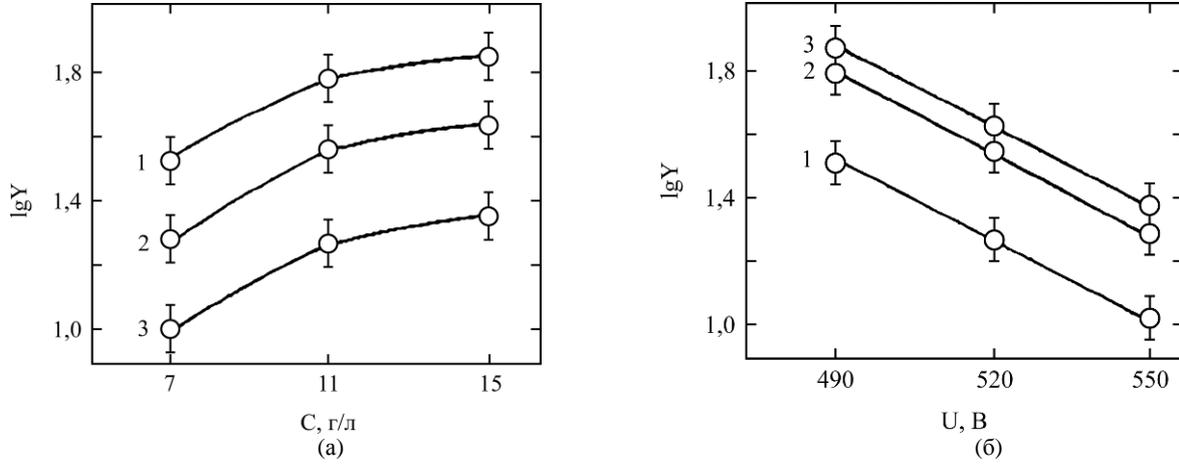
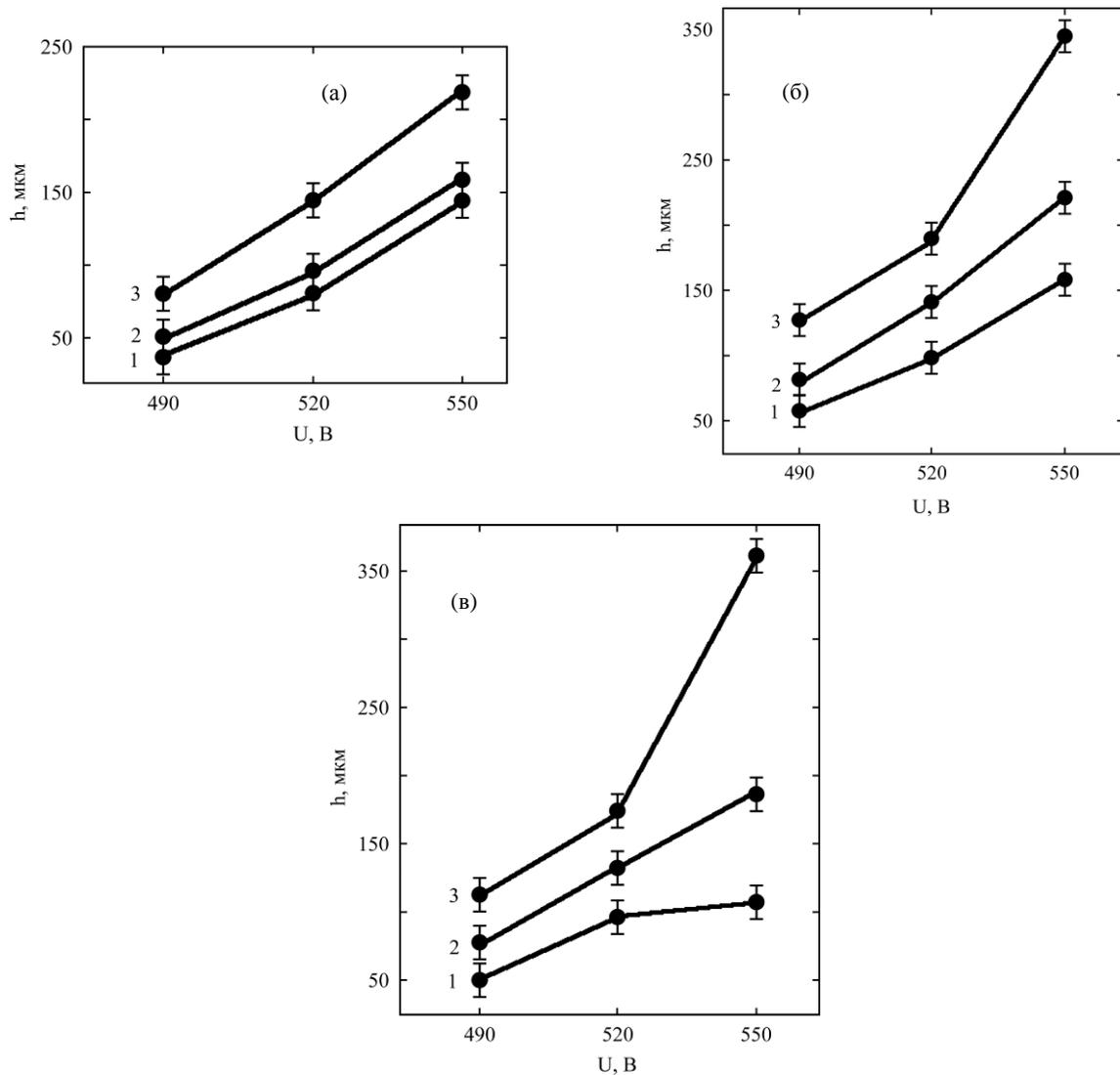


Рис. 6. Зависимости удельного выхода массы покрытия от концентрации жидкого стекла (а) при конечных напряжениях, В: 1 – 490; 2 – 520; 3 – 550 и от конечного напряжения (б) для концентраций жидкого стекла, %: 1 – 7; 2 – 11; 3 – 15 [18].

Рис. 7. Зависимости толщины ( $h$ , мкм) покрытия от конечного напряжения ( $U$ , В) при плотностях тока ( $j$ , А/дм<sup>2</sup>): (а) – 11; (б) – 15,5; (в) – 20 для концентраций жидкого стекла  $C$ , %: 1 – 7; 2 – 11; 3 – 15 [18].

Распределенные случайно погрешности вычисления не превышали 40 мкм, величина стандартного отклонения  $\sigma = 18$  мкм.

Результаты измерения адгезии покрытия показали, что влияние концентрации жидкого стекла и плотности тока в исследованных интервалах находится в пределах погрешности измерений, но тем не менее есть слабая зависимость от величины конечного напряжения процесса (табл. 3). По усредненным данным видно, что при конечном напряжении 490 В адгезия покрытия выше, чем при 520 В, а при 550 В она сохраняет свое значение.

**Таблица 3.** Усредненные данные по адгезии покрытий (по 27 опытам) [18]

Значения напряжения, В	Адгезионная прочность покрытий, кг/см <sup>2</sup>
490	10,2
520	6,9
550	6,5

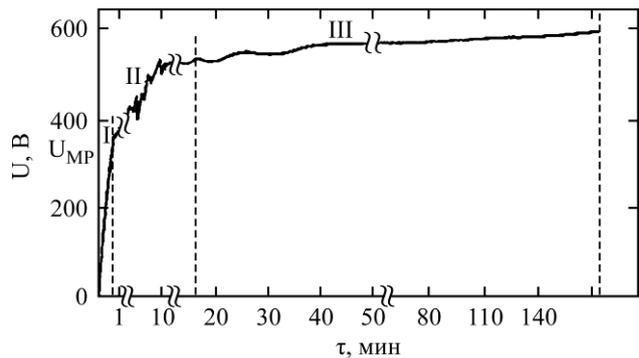
Измеренные значения пористости покрытий имели большой разброс, однако фиксируется тенденция к ее уменьшению с увеличением и конечного напряжения, и концентрации жидкого стекла в электролите. Совместный анализ этих данных и данных по адгезии показал, что при большой пористости (800–1700 см<sup>-2</sup>) адгезия несколько выше, чем при малой (30–50 см<sup>-2</sup>).

В результате исследований авторов [18, 22] был найден режим проведения анодного микродугового гальваностатического процесса в интервале контролируемых переменных параметров (плотность тока 11–20 А/дм<sup>2</sup>; конечное напряжение 490–550 В; электролит – водные растворы жидкого стекла с концентрацией в интервале 7–15%), который позволяет, во-первых, синтезировать на графите с предварительно нанесенной полимерной пленкой защитные композитные (наличие аморфной и мелкокристаллической фаз) покрытия из SiO<sub>2</sub>, во-вторых, оценивать толщину формируемых покрытий и удельный выход массы по установленным с помощью факторного анализа регрессионным моделям.

В работе [23] представлены результаты исследований влияния низкочастотных пульсаций тока, возникающих на стадиях искрения и микродуговых разрядов в системе электролит-покрытие-основа, на параметры процесса МДО и характеристики покрытий на графите. Для проведения экспериментов применяли источник тока двухполупериодного выпрямления (частота следования положительных импульсов 100 Гц). Формирование покрытия вели в 10% растворе жидкого технического стекла (модуль  $\mu = 3,63$ ;

$\rho = 1,47$  г/см<sup>3</sup>). Температуру электролита поддерживали в интервале 20–25°C. На образцы графита площадью 0,15 дм<sup>2</sup> наносили пленку из клея БФ-6 и просушивали при температуре 70°C в течение одного часа. Сформированное в этом электролите покрытие представляло собой в основном оксид кремния.

Сопоставление характера изменения напряжения во времени с осциллографическими наблюдениями за импульсами тока и с визуальными наблюдениями за образцами в процессе нанесения покрытия позволило выделить на формовочной кривой три участка (участки I, II, III на рис. 8).



**Рис. 8.** Изменение напряжения во времени при формировании покрытия на графите (пульсации тока ~ 60%) [23].

Первый участок соответствует допробойному состоянию полимерной пленки. За этот период времени напряжение на электролитической ванне линейно повышается до значения электрического пробоя полимерной пленки и возникновения микродуговых разрядов  $U_{мр}$  (участок I на рис. 8).

На втором участке происходит замена полимерной пленки на оксидное покрытие (участок II на рис. 8). Этот процесс на формовочной кривой проявляется в виде значительных осцилляций напряжения. Они возникают в момент пробоя оксида и в процессе формирования покрытия микродуговыми разрядами в местах сгоревшей оксидной пленки. В связи с высокой температурой разрядов пленка сгорает не только в зоне разряда, но и в его окрестности, увеличивая при этом площадь электрического контакта электролита с поверхностью «оголенного» графита. По этой причине происходят лавинообразное нарастание тока и выделение на этих участках практически всей приложенной мощности, что способствует дальнейшему сгоранию пленки и увеличению количества и сечения микроразрядов. Вслед за сгоревшей пленкой на графите, обладающем электронной проводимостью, формируется покрытие из вещества электролита (SiO<sub>2</sub>). Толщина покрытия растет до тех пор, пока

напряжение ее электрического пробоя не превысит пробивное напряжение на пленке. Разряды угасают на этом локальном участке графита, и в следующий момент времени они возникают уже на другом участке, где сопротивление ниже. Таким образом, происходит полная замена полимерной пленки оксидным покрытием, и напряжение на ванне возрастает соответственно сопротивлению (толщине) покрытия.

Третий участок – это область увеличения толщины покрытия (участок III на рис. 8). На этом участке формовочной кривой амплитуда осцилляций напряжения значительно снизилась. Пробой и возникновение микродугового разряда происходят в покрытии, и поскольку оно в окрестности разряда не разрушается (не сгорает), то и не происходит лавинообразного нарастания тока, как в случае полимерной пленки. Диаметр канала пробоя в покрытии невелик, и поэтому разряд локализован и имеет большую плотность энергии, ускоряющую перенос вещества из электролита в область горения разряда, что быстро увеличивает электрическое сопротивление покрытия на этом локальном участке графита.

Граница между вторым и третьим участками на формовочной кривой проведена условно, так как снижение осцилляций напряжения происходит в случае пробоя не только покрытия, но и участков полимерной пленки, размеры которых настолько малы, что не вызывают лавинообразного нарастания тока.

При больших значениях пульсаций тока (более 60%) наступает принудительное прерывание горения разрядов (режим можно приравнять к импульсному). Во время импульса напряжение повышается и достигает потенциала пробоя, после чего возникают микродуговые разряды, формирующие покрытие. При переходе через амплитудное значение напряжение снижается до потенциала погасания разрядов, поэтому разряды горят только во время импульса и в интервале от напряжения пробоя до напряжения погасания разрядов. Если величина пульсаций тока вызывает погасание разрядов, то время горения разрядов несколько меньше длительности импульса. Величина пульсаций тока влияет на изменение сопротивления электрохимической цепи графит-покрытие-электролит как во время импульса, так и в течение всего периода формирования оксидного слоя. В условиях принудительного прерывания разрядов с увеличением пульсации тока происходит увеличение времени от момента погасания разрядов до их появления. В связи с этим увеличивается время охлаждения покрытия и соответственно меняются условия возникновения микродуговых разрядов. Покрытие в

режиме принудительного прерывания горения разрядов формируется в виде плотноспеченного мелкодисперсного порошка. При 100% пульсации тока шероховатость покрытия составила в среднем 36 мкм при средней общей толщине покрытия 360 мкм.

Если пульсация тока такова, что снижающееся напряжение после перехода через амплитудное значение не достигает напряжения угасания разрядов, то они угасают самопроизвольно по мере возрастания электросопротивления покрытия (как только напряжение пробоя по этой причине станет больше или равным формовочному напряжению). При этом время горения отдельного разряда больше длительности импульса напряжения, и разряд проходит все фазы своего развития. Длительное горение разрядов на одном месте разогревает покрытие на большую глубину, и резкое охлаждение канала со стороны электролита приводит к образованию большого количества замкнутых пор. Это позволяет предполагать, что в момент погасания разрядов покрытие находится в кипящем состоянии. При 1% пульсации тока покрытие формируется оплавленное, стеклообразное, имеющее развитую сквозную и замкнутую пористость. Шероховатость покрытия при этом повышается в 4–5 раз. Выход вещества по току слабо зависит от величины пульсации тока, но время достижения конечного напряжения (600 В) при снижении пульсации от 100 до 1% увеличивается более чем в 5 раз. Одна из причин увеличения времени горения разрядов состоит в том, что в процессе формирования покрытия стадия дуговых разрядов при пульсациях тока, не вызывающих их погасание, достигается раньше, чем выбранное конечное напряжение. Мощность и время существования отдельного дугового разряда значительно возрастают, что, в свою очередь, сказывается на морфологии покрытия и параметрах процесса. Покрытия, сформированные при разной пульсации тока, имеют не только разную макроструктуру, но и разную массу, приходящуюся на единицу поверхности, при равном потенциале пробоя (600 В). Таким образом, при снижении пульсации тока пористость и шероховатость покрытия, а также время достижения конечного напряжения существенно возрастают [23].

Авторами патента [24] при нанесении предварительной пленки предложено дополнительное введение в органический полимер порошкообразного огнеупорного наполнителя с размером частиц 50–70 мкм в количестве 40–75%. В качестве основы диэлектрической обложки предложено использовать клеи БФ-6 и 88 либо цапонлак, а в качестве огнеупорного напол-

Таблица 4. Составы образцов, режимы нанесения, состав и свойства сформированных покрытий [24]

Состав образки, % наполнителя/толщина образки, мкм	Органическое связующее	Режим нанесения		Содержание SiO <sub>2</sub> в покрытии, %	Толщина покрытия, мкм	Количество термических нагружений	Температура разливки металла, °С
		U, В	τ, мин				
Хромомагнезит							
40/50	Клей БФ-6	650	12	75	370	6	1600
50/60	Клей БФ-6	650	15	67	420	8	1600
50/60	Клей БФ-6	650	15	67	420	58	1000
75/70	Клей БФ-6	650	20	45	550	7	1600
75/70	Клей БФ-6	400	Процесс не идет				
75/70	Клей БФ-6	425	30	Неполное сгорание органического связующего			
75/70	Клей БФ-6	950	Покрытие пористое оплавленное				
75/70	Клей 88	650	15	67	420	8	1600
75/70	Цапонлак	650	15	67	420	8	1600
75/70	Клей 88	400	Процесс не идет				
75/70	Клей 88	950	Покрытие пористое оплавленное				
Циркон							
50/70	Клей 88	525	30	Неполное сгорание органического связующего			
50/70	Клей 88	650	17	70	450	7	1600
50/70	Клей 88	950	Покрытие пористое оплавленное				
Периклаз							
50/70	Клей БФ-6	650	15	65	410	6	1600

нителю – порошки хромомагнезита, циркона или периклаза. Компоненты тщательно перемешивают, с помощью кисти наносят равномерным слоем на обрабатываемое изделие, после чего оно просушивается в течение 12 ч при комнатной температуре.

Обмазанное и просушенное изделие помещают в электролитическую ванну и подключают к нему положительный полюс от источника питания. Отрицательный полюс подводят к корпусу ванны. Электролитом является 40% водный раствор силиката натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (ТУ 6-15-433-75). На электроды от источника питания подается напряжение  $U = 650$  В, и в течение  $\tau = 10\text{--}30$  мин проводится МДО-обработка изделия. Сформированные оксидные покрытия шпинельного типа на углеродных материалах для защиты изделий, работающих в контакте с расплавленными металлами, продемонстрировали возможность многократных термических нагружений до температуры 1600°С (табл. 4).

С целью упрощения процесса МДО углеродных материалов, уменьшения газопроницаемости покрытия и увеличения его однородности в работе [25] предложено проводить анодирование в растворе силиката натрия в две стадии: сначала при напряжении 100–250 В в течение 2–5 мин, а затем при напряжении 300–700 В до получения покрытия требуемой толщины.

На стадии предварительного анодирования при напряжении 100–250 В на поверхности

материала формируется диэлектрический сплошной газовый слой из окислов углерода в результате анодного растворения поверхности углеродного материала. Образующиеся газовые пузырьки удерживаются на поверхности благодаря возникающим электростатическим силам. Сформированный газовый слой выполняет функции, аналогичные тем, которые выполнял бы слой органического диэлектрика, предварительно нанесенный на поверхность углеродного материала, что позволяет устранить подготовительную операцию нанесения органического диэлектрического покрытия на поверхность анодируемого материала.

Анодирование вели в электролите, содержащем 40 г/л силиката натрия. После подачи предварительного напряжения 100–250 В происходило увеличение плотности тока до 160 А/дм<sup>2</sup>, которая затем самопроизвольно уменьшалась. Снижение плотности тока до 10 А/дм<sup>2</sup> указывает на то, что сформировался сплошной газовый слой. При дальнейшем повышении напряжения до рабочих значений происходит пробой сформированного газового слоя и анодирование по известному механизму.

Анодированию подвергали углеродный материал (ТУ 48-4807-65-85), имеющий исходные коэффициент теплопроводности 2,7 Вт/м·К и удельную теплоемкость 0,68 кДж/кг·К. Нанесенное защитное покрытие увеличивало удельную теплоемкость до 0,84 кДж/кг·К и снижало коэффициент теплопроводности до 1,8 Вт/м·К (табл. 5).

Таблица 5. Режимы обработки и свойства сформированных покрытий [25]

Способ	Предварительная обработка поверхности		Рабочий режим анодирования		Свойства покрытий	
	Напряжение, В	Время, мин	Напряжение, В	Время, мин	Газопроницаемость, л/см <sup>2</sup> ·мин	Однородность, %
Предлагаемый	100	5	600	37	0	100
	200	4	650	24	0	100
	250	2	650	20	0	100
	80	растворение	–	–	покрытия нет	–
	300	растворение	–	–	покрытия нет	–
Известный	обмазка клеом БФ-6	сушка 12 ч	650	15	5	на 30% поверхности шлаковая корка

Газопроницаемость покрытия оценивали при избыточном давлении 5 атм. Как следует из представленных в табл. 4 данных, предложенный способ по сравнению с известным позволяет упростить процесс, исключив подготовительную операцию нанесения диэлектрического покрытия, а также получить покрытие, обладающее меньшей газопроницаемостью и более высокой однородностью.

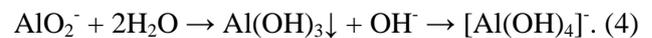
Основываясь на общих принципах и механизме МДО металлов, в работе [26] был предложен способ плазменно-электролитической обработки графита, названный авторами процессом микроискрового оксидирования (МИО). Предварительную диэлектрическую (барьерную) пленку на графите, обеспечивающую запираание тока анодирования и возникновение пробоев при высоких напряжениях, инициирующих плазмохимические реакции на аноде, формировали из оксидов *n*-типа (оксидов вентильных металлов Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.).

Потенциальный барьер на поверхности пленки обусловлен отрицательным зарядом поверхности оксидов *n*-типа, так как при оксидировании вентильных металлов полярность тока анодирования соответствует обратному току (току запираания) вольт-амперной характеристики системы металл-оксид-электролит, аналогичной структуре диода. При повышении напряжения анодирования величина потенциального барьера на поверхности оксида увеличивается до возникновения пробоев пленки. Подобная ситуация возникает и в системе графит-оксид-электролит, что дает возможность осуществлять процесс МИО на графите и получать защитные оксидные покрытия. Формирование оксидной барьерной пленки на графите осуществляется за счет транспорта и осаждения под действием электрического поля комплексных анионов электролита, содержащих атомы металлов вентильной группы. Повышение напряжения анодирования до появления микроискрения вызывает протекание высокотемпературных реакций образования оксидов в областях

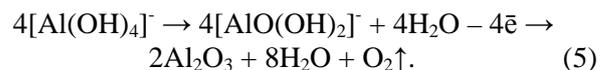
пробоев, распространяющихся в конечном итоге на всю поверхность пленки.

Авторами были рассмотрены возможности получения защитных покрытий на графите марок С-3 и ОСЧ-7-4 на основе оксида алюминия как наиболее тугоплавкого, механически прочного и химически инертного материала. С этой целью были составлены электролиты на основе водных растворов алюмината натрия в интервале концентраций от 1 г/л до предельной растворимости – 13 г/л. Образцы графита представляли собой различного вида сложные фигуры объемом не более ~ 100 см<sup>3</sup>. Подробно методика обработки описана авторами в работе [27].

В водном растворе алюмината натрия как соли слабой кислоты в результате гидролиза в щелочной среде образуются комплексные анионы:



Процесс анодирования сопровождается обезвоживанием за счет выделения джоулевого тепла и разрядом комплексного аниона на аноде с образованием оксида алюминия:



Осуществление МИО графита проводили в две стадии. Первая заключалась в формировании барьерного слоя путем анодирования графита при напряжении 100 В и плотности тока 10<sup>-2</sup> А/см<sup>2</sup> с последующей сушкой (старением) образца при температуре 60°C в течение 10 часов. При повторном анодировании на второй стадии достигается необходимое условие осуществления МИО: ток анодирования со временем уменьшается, и при повышении напряжения возникает микроискрение. При высоких напряжениях от 450 В и выше в результате повышения температуры на аноде развивалась реакция окисления углерода, и наблюдалось скалывание оксидной пленки. Эта реакция подавлялась интенсивным охлаждением анода и ограничением напряжения анодирования до

420 В. Оптимальные режимы формирования защитных покрытий: напряжение анодирования 380–420 В, плотность тока  $\sim 10^{-1}$  А/см<sup>2</sup>. В результате МДО графита было получено белое пористое, механически прочное покрытие, толщина которого, измеренная по сколу, составляла  $\sim 100$  мкм. По данным рентгенофазового анализа, покрытие состояло из  $\alpha$ -фазы оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Как показали металлографические и гравиметрические исследования, проведенные с использованием дериватографа Q-1500D и микроскопа NU-2E, покрытие сохраняло защитные и механические свойства после циклических десятичасовых изотермических отжигов образцов при температуре 1000°C. В начале отжигов наблюдались потери массы, сопровождающиеся эндотермическим эффектом, что связано, по-видимому, с дегидратацией покрытия. Дальнейшие отжиги не приводили к изменению массы образца. В этих условиях покрытие защищало графит от окисления [26].

Таким образом, если МДО металлов характеризуется ростом барьерной пленки и последующим увеличением толщины собственного оксида, то в случае графита необходимо нанесение предварительной оксидной пленки «извне». Эти предварительные диэлектрические пленки могут состоять либо из органических полимеров, либо из элементов электролита.

В этой связи заслуживает внимания предпринятая нами попытка одностадийного формирования МДО-покрытия на углеграфитовых материалах в силикатных электролитах на основе жидкого стекла.

Образцы размером 20×6×8 мм были изготовлены из графита марки МПГ-6 (мелкозернистый плотный графит), обладающего следующими характеристиками:

- плотность – не менее 1,65 г/см<sup>3</sup>;
- предел прочности при сжатии – не менее 73,0 МПа;
- предел прочности при изгибе – не менее 34,3 МПа;
- удельное электросопротивление – не более 15 мкОм·м;
- содержание примесей – не более 0,02%.

Было выявлено, что для обеспечения условий осуществления процесса МДО необходимо на начальном этапе обработки (до 5 мин) поддерживать повышенную плотность общего тока (до 200 А/дм<sup>2</sup>), в противном случае напряжение формовки не достигает требуемых значений (не менее 150 В) (рис. 9). В дальнейшем процесс проводили в анодно-катодном режиме импульсами напряжения трапецеидально-подобной формы при регулировании плотности тока в

пределах 10–200 А/дм<sup>2</sup>; величины фронта импульса анодного напряжения в пределах 200–800 В с шагом 200 В; соотношения катодного и анодного токов в пределах 0,2–1 с шагом 0,2.

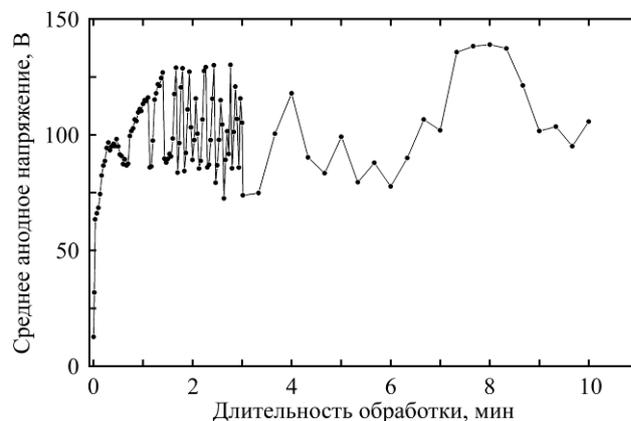


Рис. 9. Формовочная кривая напряжения для графита марки МПГ-6 (плотность тока 30 А/дм<sup>2</sup>; состав электролита 80 г/л жидкого стекла).

При напряжениях фронта импульса свыше 800 В велика вероятность перехода микродугового разряда в дуговой, и проведение процесса МДО в ручном режиме практически не реализуемо. Увеличение величины фронта импульса анодного напряжения во всем диапазоне исследуемых значений приводит к монотонному росту толщины покрытий и сквозной пористости (рис. 10). Кроме того, визуально наблюдается рост тенденции к «замораживанию» электролитных разрядов при увеличении напряжения фронта импульсов: при 200 В разряды наиболее подвижны, а при 800 В – наименее подвижны. Это приводит к появлению прожогов в покрытии и соответственно снижению его качества.

Проведение процесса МДО при различных соотношениях катодного и анодного токов показало, что увеличение соотношения  $I_K/I_A$  свыше 1 нецелесообразно, поскольку разряд угасает и при этом резко снижается качество МДО-покрытий вплоть до практически нулевой адгезии к материалу подложки. Уменьшение соотношения катодного и анодного токов приближает процесс МДО к чистому анодированию. Однако при  $I_K/I_A$  менее 0,4 наблюдаются резкий рост пористости и образование на внешней поверхности покрытия слабозакрепленных частиц (рис. 11). Скорее всего это связано с тем, что в данных условиях процесс МДО реализуется переменными импульсами напряжения с «провалами» между ними – скважность импульсов равна 2 (процесс проводили с частотой 50 Гц). При этом приразрядная область не прогревается до температур, при которых возможно образование плотного

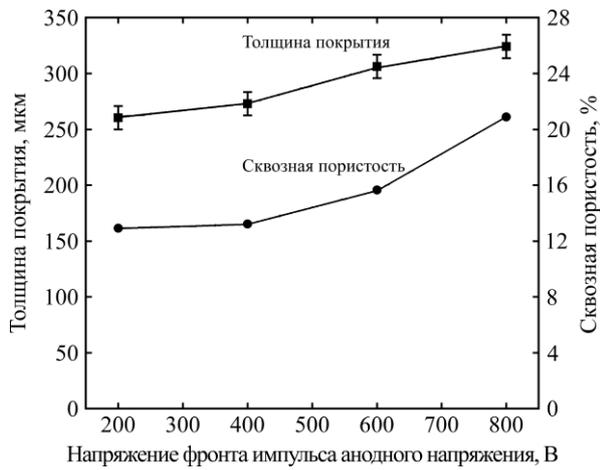


Рис. 10. Влияние напряжения фронта импульса анодного напряжения на основные характеристики получаемых покрытий.

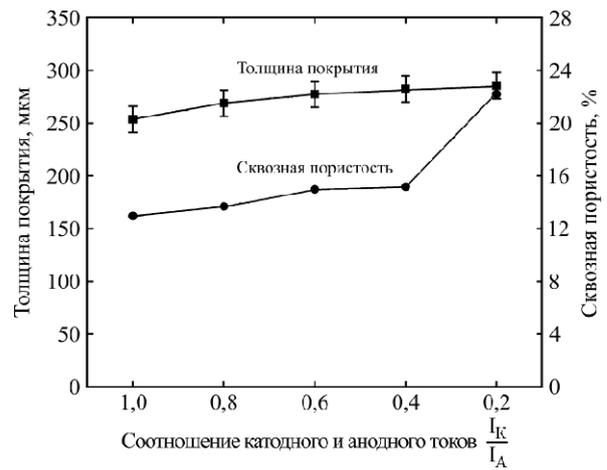
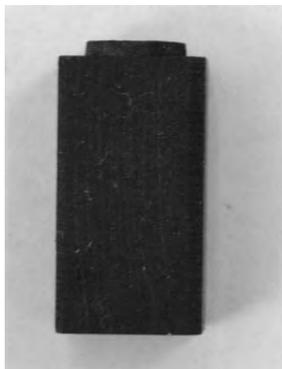


Рис. 11. Влияние соотношения катодного и анодного токов на основные характеристики получаемых покрытий.



(a)



(b)

Рис. 12. Образец до (а) и после (б) МДО-обработки.

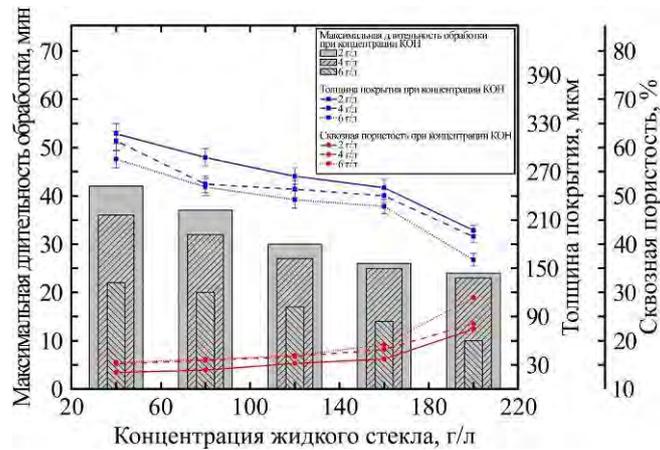
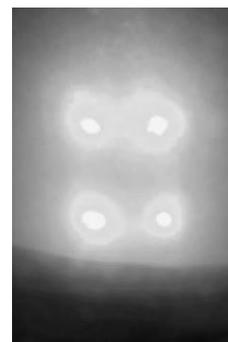


Рис. 13. Влияние концентрации силикатно-щелочного электролита на параметры обработки и характеристики покрытий, получаемых на графите МПГ-6.



(a)



(b)

Рис. 14. Дуговой электролитный разряд. Параметры фотосъемки: (а) – выдержка 0,1 с; (б) – выдержка 4 с.

оксидного слоя. Вид образца до и после МДО представлен на рис. 12.

Результаты МДО-обработки графита МПГ-6 в силикатно-щелочном электролите представлены на рис. 13. Было обнаружено, что концентрация КОН (в исследованных пределах от 2 до 6 г/л) оказывает существенное влияние на параметры процесса МДО и характеристики получаемых на графите покрытий.

Увеличение концентрации обоих компонентов электролита снижает параметры процесса МДО (максимальную длительность) и характеристики получаемых МДО-покрытий (рис. 13). Это, видимо, связано в наибольшей степени с ростом проводимости электролита. Наблюдаемая мощность электролитных разрядов на поверхности образца и напряжение МДО-обработки косвенно подтверждают данный вывод. Во всех случаях в процессе проведения обработки на первоначальном этапе (от 1 до 3 мин) плотность тока выдерживали в диапазоне от 160 до 200 А/дм<sup>2</sup> в целях создания условий для зажигания электролитного разряда. Снижение плотности тока производили ступенчато; критерием служило анодное амплитудное напряжение, предельное значение которого составляло около 1000 В. Превышение данного значения приводило либо к переходу от микродугового разряда к дуговому, либо к срабатыванию индивидуальных автоматов защиты конденсаторов технологического источника тока. Срыв разряда хорошо детектируется визуально и представляет собой переход от мигрирующих по поверхности образца разрядов (нормальный ход процесса МДО) к одиночным стационарным разрядам большой мощности (рис. 14). Максимальную длительность процесса МДО по этой же причине ограничивали.

В целом полученные данные позволяют сделать вывод об отрицательном влиянии гидроксида калия в составе силикатно-щелочного электролита. Увеличение его концентрации во всем рассмотренном диапазоне приводит к снижению плотности МДО-покрытий (увеличивается сквозная пористость) и уменьшению стабильности процесса МДО. Все вышеизложенное дает основание для проведения процесса микродугового оксидирования графита в электролитах на основе жидкого стекла, не содержащих КОН.

#### МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Углеродные материалы широко используются в форме волокон и волоконных материалов. Это связано как со спецификой производства таких материалов (графитизация углеродсодержащих

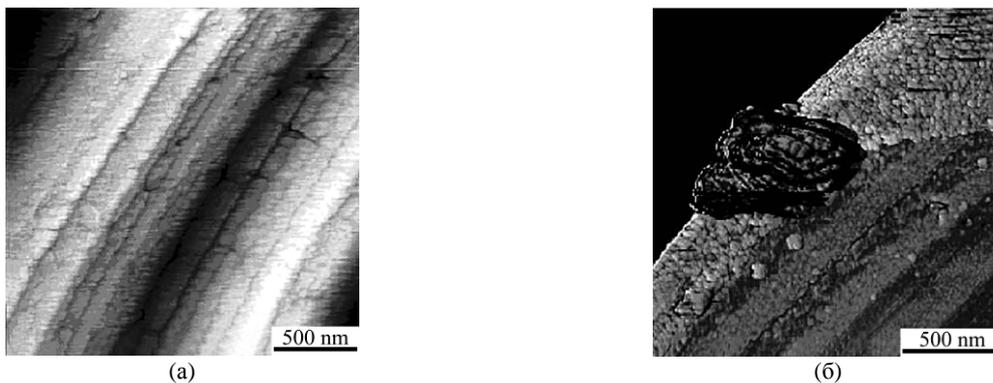
нитей и тканей), так и необходимостью их применения именно в данном виде (каталитические и армирующие элементы). Проблемы, связанные с необходимостью защиты волокон и реализацией технологии их МДО-обработки, в этом случае не только сохраняются, но и становятся более острыми вследствие увеличения удельной поверхности обрабатываемого материала.

Для нанесения тонких слоев, состоящих из тугоплавких оксидов алюминия, циркония и кремния, на углеродные волокна и ленты целесообразно использование золь-гель метода [28].

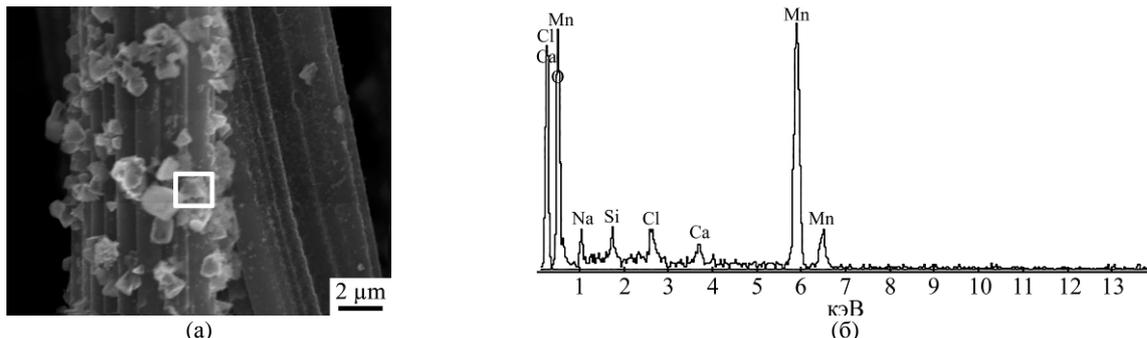
В последнее десятилетие получили развитие способы формирования покрытий на углеродных материалах путем электролитического и электрофоретического осаждения из растворов компонентов, необходимых для достижения заданных характеристик. В работе [29] приведены данные об электрофоретическом или/и электролитическом осаждении глинозема, оксидов циркония и титана, гидроксиапатита, химически связанной керамики системы CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на углеродных волокнах, являвшихся подложкой-катодом. Авторы [30] описывают катодное электрофоретическое и электролитическое осаждение покрытий ZrO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> на субстратах нержавеющей стали и графита.

Детальные исследования электрохимических процессов обработки углеродных материалов были выполнены учеными Института химии Дальневосточного отделения РАН [31–38]. Методом электрохимического формирования оксида металла в порах углеродной матрицы получены композиционные материалы оксид металла/углеродное волокно. Нанесение оксида титана проводили методом электроосаждения, заряжая графитовый электрод до заданных потенциалов, отстоящих от потенциалов погружения от –0,1 до –0,9 В, и выдерживая при достигнутом значении потенциала 1–4 часа [32]. Микрофотографии полученных таким способом активированных углеродных волокон представлены на рис. 15. На них не обнаруживается заметной агрегации модифицирующих углеродное волокно частиц даже притом, что количество осажденного оксида титана составляет не менее 12%. Это предполагает высокую дисперсию оксида титана на поверхности углеродного волокна.

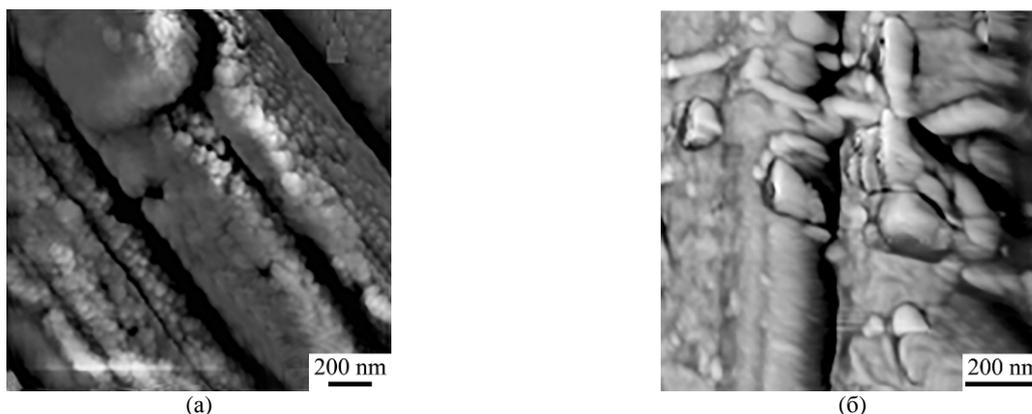
Авторы считают, что при электрохимическом осаждении образуется более равномерное покрытие по всей поверхности волокна (в отличие от химической модификации), а процесс позволяет получать модифицированный материал с улучшенными свойствами и регулируемой морфологией и микроструктурой,



**Рис. 15.** Микрофотографии углеродных волокон: в исходном состоянии (а) и модифицированных электроосаждением  $\text{TiO}_2$  (б) [32].



**Рис. 16.** Микрофотография поверхности композита оксид  $\text{MnO}_2$ /углеродное волокно, полученного электрохимическим осаждением (а), и энергодисперсионный спектр выделенного участка поверхности (б) [33].



**Рис. 17.** Микрофотографии поверхности композита оксид  $\text{NiO}$ /углеродное волокно, полученного химическим (а) и электрохимическим осаждением (б) [34].

поскольку вид модифицированной поверхности позволяет сделать вывод о мезопористом строении композита.

На рис. 16 и 17 представлены результаты исследований электрохимического осаждения оксидов марганца [33] и никеля [34] соответственно.

В работах [35–38] представлены результаты экспериментов по разработке композитов хитозан/углеродное волокно и функциональных материалов на их основе. Природный полисахарид хитозан, являющийся продуктом дезацетилирования хитина, обладает уникальными свойствами (биосовместимость, биodeградируемость, нетоксичность, бактерицидность и др.). Это обуславливает пристальное внимание к его производству и практическому применению.

Формирование пленки хитозана электрохимическим методом зависит от потенциала углеродного волокна, а процесс осаждения связан с влиянием рН на растворимость хитозана (рис. 18). Процесс осуществляли в условиях как катодной, так и анодной поляризации волокна. При поляризации в катодную область хитозан осаждается на поверхности в нерастворимой форме, тогда как в анодной области переосаждение происходит в солевой форме.

Анализ микрофотографий поверхности углеродных волокон позволил авторам оценить размер частиц хитозана, внедренных в поры углеродного волокна при потенциале разомкнутой цепи и осажденных в виде пленки при анодной поляризации, в интервале от 500 до 2000 нм (рис. 19б,в). Исходная (рис. 19а) поверх-

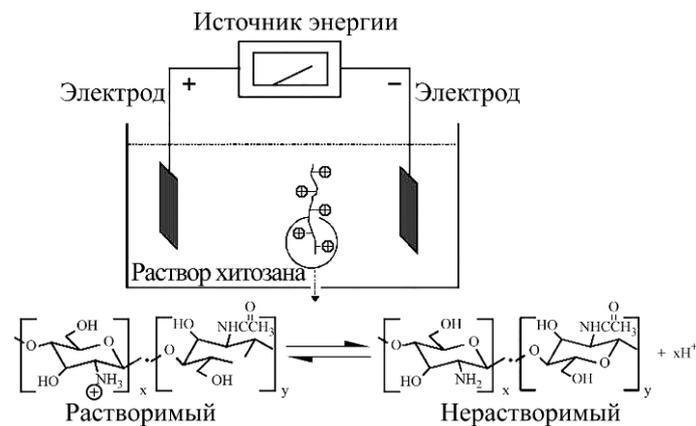


Рис. 18. Схема получения хитозан/углеродных материалов с использованием углеродного волокна в качестве электрода [38].

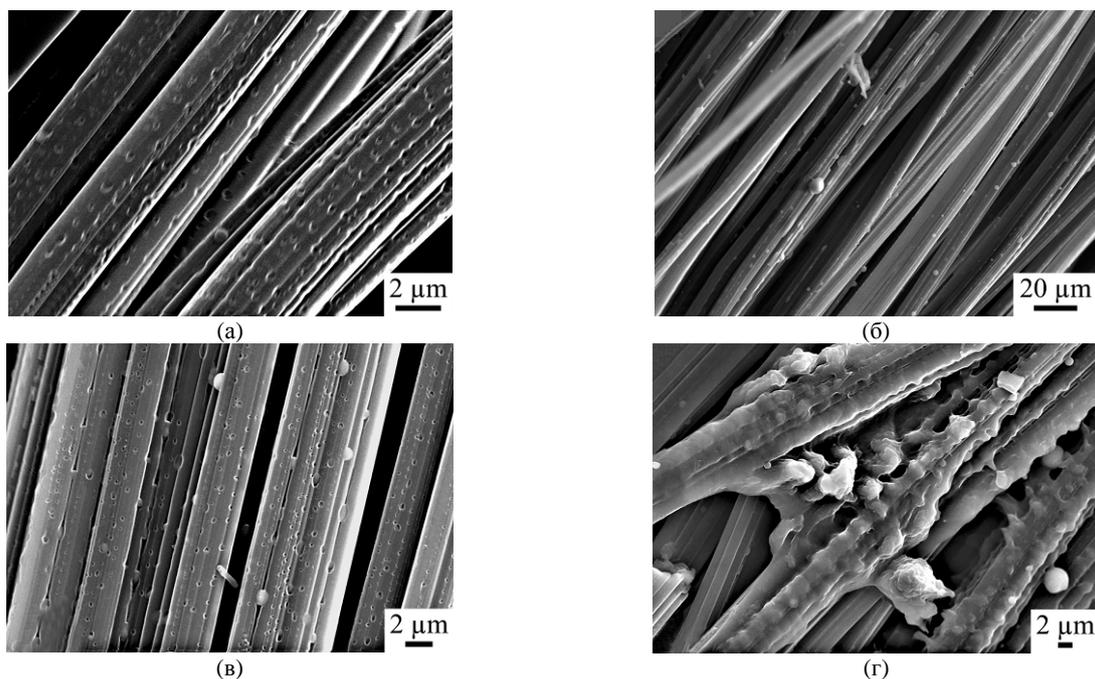


Рис. 19. Микрофотографии поверхности углеродных волокон, модифицированных хитозаном: (а) в исходном состоянии; (б) в отсутствие поляризации; (в) с потенциалом анода; (г) при катодной поляризации.

ность хитозан/углеродного материала и сформированная в области анодных потенциалов (рис. 19в) в отличие от модифицированной в отсутствие внешней поляризации (рис. 19б) обладает широко развитой системой пор с размерами от 100 до 600 нм. При модификации в условиях катодной поляризации осаждаемая нерастворимая пленка хитозана является сплошной, однородной, обволакивает волокно, полностью закрывая поры исходного волокна (рис. 19г).

#### НАПЫЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ НА ГРАФИТ С ПОСЛЕДУЮЩИМ МДО

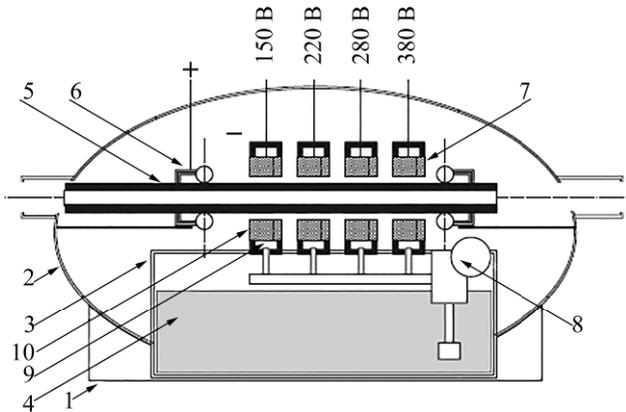
Для защиты поверхности углеродсодержащих изделий возможно также использование сочетания двух технологий: электродуговой металлизации алюминием и последующим МДО [39]. Электродуговая металлизация относится к

наиболее производительным и низкочувствительным технологиям получения покрытий. Она осуществляется путем плавления материала дугой и распыления газом. Использование для металлизации поверхности изделия проволоки из алюминия обеспечивает формирование покрытия с высокой пластичностью и относительно низкой пористостью. Защита алюминизированной поверхности может быть осуществлена теплостойким слоем из оксида алюминия, получаемого в результате анодно-искровых процессов в электролитах на водной основе.

В описываемой работе подложкой служили образцы электродного графита в виде цилиндра (трубки) с внешним диаметром 5 см, внутренним – 3 см и длиной около 65 см. Для нанесения на их поверхность слоя технически чистого алюминия применяли газотермическое напыление с использованием электродугового

распыления проволоки. Эта технология обеспечила получение достаточно плотного металлизированного покрытия с пористостью не выше 4%. Поры покрытия преимущественно закрытые и способны повлиять на последующий процесс оксидирования.

Металлизированную поверхность образца подвергали микродуговому оксидированию с использованием устройства, схема которого приведена на рис. 20.



**Рис. 20.** Макет установки для микродугового оксидирования протяженных изделий и углеродных композитов с металлизированной алюминием поверхностью: 1 – станина; 2 – защитный кожух; 3 – бак; 4 – электролит; 5 – изделие-анод; 6 – механизм подачи; 7 – закрытые кольцевые катоды; 8 – насос; 9 – полости; 10 – полые катоды [39].

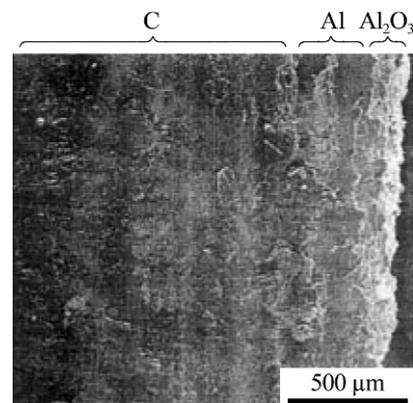
В состав установки входят станина 1, защитный кожух 2, бак 3 с электролитом 4, подающий изделие-анод 5 (трубка), механизм 6 и закрытые кольцевые катоды 7. Электролит подается из бака насосом 8 в полости 9 катодов 10, а через отверстия в них в кольцевую щель между поверхностями изделия-анода и катодами. Поток электролита через кольцевую щель предотвращает перегрев изделия-анода и обеспечивает возможность работы при высоких плотностях тока. Механизм для подачи трубки является одновременно и токосъемником, обеспечивающим токоподвод к алюминизированной поверхности трубки. Электрический потенциал подключается от специального преобразователя через проходы в защитном кожухе.

Работа установки осуществляется следующим образом. Включается подача электролита в катоды 7, изделие 5 перемещается механизмом 6 в катоды. Одновременно подключается электрический потенциал на все катоды. Потенциал от катода к катоду может последовательно возрастать по ходу изделия от 150 до 380 В. Это обеспечивает плавное увеличение толщины оксидного слоя на поверхности металлизированного изделия. Установка позволяет вести оксидирование при межэлектродных зазорах 20–30 мм, что снижает потери электрической энергии и обеспечивает формирование оксидного слоя до

150 мкм при напряжении электрического тока ~ 340 В. Оптимальная температура электролита для осуществления технологии 50–60°C обеспечивается за счет использования потерь электрической энергии в междуэлектродном зазоре электролитной ячейки. Размеры деталей могут быть свыше 1 м и различной толщины.

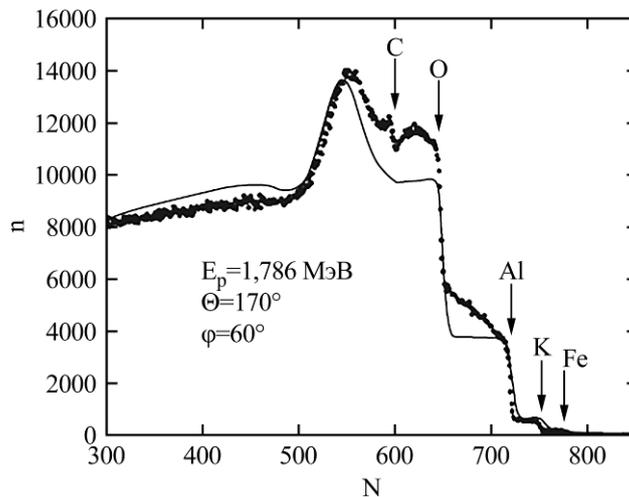
В качестве электролита использовали водный раствор КОН. Обработку осуществляли в течение 15 мин при плавном повышении электрического потенциала в междуэлектродном зазоре от 150 до 300 В. В установившемся режиме оксидирования плотность тока составляла 0,1–0,5 А/см<sup>2</sup>. Технологическая оснастка обеспечивала оксидирование только той поверхности, которая омывалась электролитом, что позволяло создавать защитное покрытие на локальных участках изделия.

Металлографический анализ образцов показал, что полученный оксидный слой (более 120 мкм) более плотный около алюминиевой подложки (рис. 21). На поверхности он имеет высокую пористость и состоит из множества оплавленных участков в виде микрократеров и каплевидных следов плавления оксидного слоя. Анализ результатов исследования показывает, что микродуговой процесс реализуется и в порах алюминизированного слоя. В этих порах заметны следы локализации микродуг в виде оплавленных кратеров. Таким образом, можно констатировать, что оксидный слой формируется на всей контактировавшей с электролитом поверхности слоя напыленного алюминия, образуя развитую поверхность внутри алюминизированного слоя.

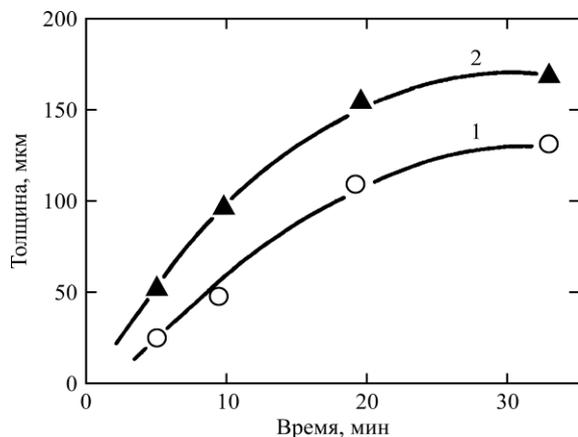


**Рис. 21.** Поперечный шлиф образца из графита с нанесенным МДО-покрытием [39].

Рентгенофазовый анализ покрытия выявил, что оно состоит в основном из тугоплавкой фазы оксида алюминия ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и алюминия. Высокотемпературная форма оксида формируется у границы оксид-металл. Энергетические спектры (рис. 22), полученные методом упругого резонанса на протонах при исследовании покрытия

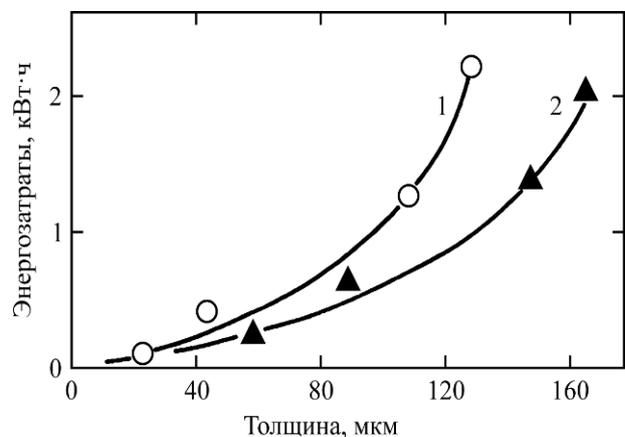


**Рис. 22.** Энергетические спектры покрытия на поверхности графита, полученные методом упругого резонанса на протонах. Точки – экспериментальные данные, сплошная кривая – результаты расчетов (подгонка с помощью программы) [39].



**Рис. 23.** Зависимости роста толщины керамического слоя от времени анодирования.

1 – известные способы (начальное напряжение 0 В; конечное напряжение 500 В; ток 10 А); 2 – предлагаемый способ [40] (начальное напряжение 450 В, конечное напряжение 500 В; ток в режиме постоянной мощности 7 А).



**Рис. 24.** Зависимости расхода потребляемой электрической мощности от толщины формируемого слоя.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , сформированного на поверхности металлизированного графита, показали, что покрытия содержат кроме основного элемента (алюминий) также следы металлов, входящих в состав электролита (калий) и противоиэлектрода-анода (железо).

Плотность верхнего слоя покрытия составила  $3,74 \text{ г/см}^3$ , что близко по значению к плотности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\rho = 3,98 \text{ г/см}^3$ ). Адгезия покрытия из оксидированного слоя алюминия (определенная методом скрайбирования алмазной пирамидкой) составила от 42 до 67 МПа, твердость – от  $1,36 \times 10^4$  до  $1,72 \times 10^4 \text{ Н/мм}^2$  на разных участках покрытия.

Вариант технологии, предполагающей нанесение алюминиевого слоя с последующим МДО, запатентован авторами [40]. Способ получения защитных покрытий на изделиях из углеродных материалов включает микродуговое анодирование в растворе электролита при напряжении 450–550 В и отличается тем, что обработке подвергают слои алюминия, которые последовательно наносят на изделие с помощью электро-

металлизатора ЭМ-17. Первый слой составляет 40–50% общей толщины покрытия, а последующие – 50–100% толщины первого слоя, при этом перед нанесением алюминиевого слоя 5–50% анодированной поверхности механически удаляют щетками сразу или не позднее 3–5 суток после анодирования. Микродуговое анодирование осуществляют в растворе 20–30 г/л жидкого стекла, 2–4 г/л гидроксида натрия и ведут в потенциостатическом режиме при напряжении 450–500 В и постоянной электрической мощности, которую поддерживают регулированием скорости приращивания площади анодируемой поверхности, а затем в саморегулируемом режиме падающей мощности до плотности тока 1–3 А/дм<sup>2</sup> и напряжении 500–550 В. Покрытие формируют до общей толщины, достаточной для эффективной эксплуатации изделия (200–600 мкм). Регулирование скорости приращивания площади анодируемой поверхности ведут путем повышения уровня электролита в ванне анодирования. Приведены показатели процесса (для обработки образца с

площадью поверхности 1 дм<sup>2</sup> в электролите 30 г/л жидкое стекло и 2 г/л гидроокись натрия). На рис. 23 показана зависимость роста толщины керамического слоя от времени анодирования (состав электролита – 30 г/л жидкое стекло и 2 г/л гидроокись натрия, площадь образца – 1 дм<sup>2</sup>). На рис. 24 представлена зависимость расхода потребляемой электрической мощности от толщины формируемого слоя (состав электролита: 30 г/л жидкое стекло и 2 г/л гидроокись натрия, площадь образца – 1 дм<sup>2</sup>).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного анализа литературных и собственных данных можно сделать вывод о возможности и перспективности использования технологии микродугового окисления для эффективной защиты поверхности углеродных материалов от окисления, прежде всего высокотемпературного. При соблюдении ряда условий, перечисленных в обзоре, формирование покрытий на графите происходит в соответствии с закономерностями, аналогичными образованию оксидных слоев на вентильных металлах. Инженерия поверхности углеродных материалов с применением МДО дает возможность получения фактически нового класса композиционных материалов с широким диапазоном регулируемых свойств и заданными эксплуатационными характеристиками, что создает предпосылки для более широкого применения углеродов во многих отраслях науки и техники.

Следует также отметить, что экстраполяция изложенных подходов и принципов будет способствовать распространению МДО и на другие проводящие материалы, металлы и сплавы, не относящиеся к категории вентильных, такие как никель, хром, ряд сортов сталей и др. [13, 19, 26, 30]. Развитие исследований и разработок в данном направлении позволит существенно расширить сферу приложения МДО-модифицирования для обработки новых типов материалов, придать импульс научному и технологическому прогрессу в данном направлении.

### ЛИТЕРАТУРА

- Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. *Неорганические материалы*. 2012, **48**(3), 261–271.
- Баньковская И.Б., Горбатова Г.Н., Сазонова М.В., Филипович В.Н. *Журнал прикладной химии*. 1997, **70**(11), 1907–1910.
- Машницкий А.А. А.с. СССР 268120. *Способ нанесения покрытий из нитрида бора на графитовые изделия*. Оpubл. 1970.
- Cairo C.A.A., Graca M.L.A., Silva C.R.M., Bresiani J.C. *J Eur Ceram Soc*. 2001, **21**(3), 325–329.
- Jeffrey W. Fergus, Wayne L. Worrell. *Carbon*. 1995, **33**, 534–543.
- Родионова В.В., Кравецкий Г.А., Шестакова Н.М. Патент РФ 2082694. *Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углерод-содержащей основой*. Оpubл. 1997.
- Бушуев В.М., Бушуев М.В., Оболенский Д.С., Некрасов В.А. Патент РФ 2520310. *Способ получения защитного покрытия на изделиях с карбид кремния-, нитрид кремния-, углерод-содержащей основой*. Оpubл. 2014.
- Soo-Jin Park, Min-Kang Seo. *Carbon*. 2001, **39**, 1229–1235.
- Tao Feng, He-Jun Li, Man-Hong Hu and Lu Li. *MATEC Web of Conferences*. 4<sup>th</sup> ICMSET 2015. 2015, **30**. DOI <https://doi.org/10.1051/mateconf/20153003002>.
- Baklanova N.I., Zaitsev B.N., Titov A.T., Zima T.M. *Carbon*. 2008, **46**(2), 261–271.
- Oh-Sang Kwon, Seong-Hyeon Hong, Hwan Kim. *J Eur Ceram Soc*. 2003, **23**(16), 3119–3124. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00098-0
- Bespalova Zh.I., Khramenkova A.V., Evstigneeva M.A., Lipkin S.M. et al. *Russ J Appl Chem*. 2014, **87**(12), 1823–1828.
- Козеев А.А. Патент РФ № 2510675. *Электрохимическое осаждение фуллереновой пленки на токопроводящих материалах*. Оpubл. 2014.
- Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов*. М.: Техносфера, 2011. Т. 2. 512 с.
- Эпельфельд А.В. Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А. и др. *Микродуговое окисление*. М., СПб.: Реноме, 2017. Т. 1. 648 с.
- Караник Ю.А., Марков Г.А., Минин В.Ф. и др. А.с. СССР 657908. *Способ изготовления литейных форм и стержней*. Оpubл. 1979.
- Марков Г.А., Шулепко Е.К., Терлеева О.П., Латуга А.З. А.с. СССР 1255274. *Способ получения покрытий на графитовых литейных формах*. Оpubл. 1986.
- Терлеева О.П., Слонова А.И., Белеванцев В.И., Марков Г.А. и др. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2001, **8**(3), 47–51.
- Другов П.Н., Яковлев С.И., Кравецкий Г.А. *Вестник МГТУ. Серия «Машиностроение»*. 1992, (2), 25–34.
- Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. *Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология*. М.: Старая Басманная, 2012. 496 с.
- Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А. *Защита металлов*. 1998, **34**(5), 469–484.
- Терлеева О.П., Белеванцев В.И., Марков Г.А., Слонова А.И. и др. *Физика и химия обработки материалов*. 2000, (2), 35–39.
- Марков Г.А., Шулепко Е.К. *Электрохимия*. 1994, **30**(3), 397–400.

24. Другов П.Н., Яковлев С.И., Кравецкий Г.А., Кокушкин Б.Я. Патент РФ 1785223. *Способ получения оксидных покрытий на углеродных материалах*. Оpubл. 1996.
25. Другов П.Н., Яковлев С.И., Кравецкий Г.А., Кутейников А.Ф. Патент РФ 1642791. *Способ микродугового анодирования углеродных материалов*. Оpubл. 1996.
26. Ефименко А.В., Семенова Т.Л., Гордиенко П.С. *Электрохимия*. 2005, **41**(12), 1505–1507.
27. Гордиенко П.С., Ефименко А.В., Семенова Т.Л. *Закономерности синтеза и физико-химические свойства оксидных структур анодных пленок диоксида циркония*. Владивосток: Дальнаука, 2001. 94 с.
28. Бакланова Н.И., Зима Т.М., Титов А.Т., Исаева Н.В. и др. *Неорганические материалы*. 2006, **42**(7), 823–829.
29. Zhitomirsky I. *J Eur Ceram Soc*. 1998, **18**(7), 849–856.
30. Zhitomirsky I., Petric A. *CMQ*. 2002, **41**(4), 497–506.
31. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Глущенко В.Ю. *Химическая технология*. 2004, (7), 6–11.
32. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Войт А.В., Железнов С.В., Курявый В.Г. *Журнал прикладной химии*. 2007, **80**(5), 761–766.
33. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А. и др. *Журнал прикладной химии*. 2008, **81**(7), 1109–1114.
34. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Курявый В.Г. и др. *Перспективные материалы*. 2008, Спец. вып. (6). Ч. 2. С. 64–69.
35. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Железнов С.В., Войт А.В. и др. *Журнал прикладной химии*. 2008, **81**(2), 258–264.
36. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Войт А.В., Курявый В.Г. *Химические волокна*. 2009, 2, 44–47.
37. Николенко Ю.М., Курявый В.Г., Шевелева И.В., Земскова Л.А., Сергиенко В.И. *Неорганические материалы*. 2010, **46**(3), 266–271.
38. Патент РФ 2281160. *Способ получения композитных сорбционных материалов*. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Сергиенко В.И. Оpubл. 2006.
39. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. *Журнал технической физики*. 2004, **74**(8), 109–112.
40. Патент РФ 2071999. *Способ получения защитных покрытий на изделиях из углеродных материалов*. Федотов В.А., Шишов С.В., Иванов С.А., Витюгов В.М. Оpubл. 1997.

Поступила 14.08.17

### Summary

This review is devoted to microarc (or plasma-electrolytic) oxidation – MAO, of carbon-graphite materials in order to protect their surface from oxidation, above all, high-temperature one. It was found that under certain conditions the formation of protective coatings on graphite occurs in accordance with regularities analogous to the formation of oxide layers on valve metals. The femimological model of the forming mechanism of MAO coatings on graphite is presented. Among other things, the results of our own studies are described as well as the data on the level of the formed MAO coatings characteristics.

*Keywords: protective coatings, microarc oxidation, carbon-graphite materials, high-temperature oxidation, structure and composition of MAO-coatings.*