

# Исследование влияния состава электролита и режимов проведения процесса микродугового оксидирования на структуру, морфологию и свойства оксидно-керамических покрытий

Ж. И. Беспалова, \*И. Н. Паненко

*Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Ростовская обл., 346428, Российская Федерация, \*e-mail: [ilyapanenko@mail.ru](mailto:ilyapanenko@mail.ru)*

Представлены результаты изучения формирования покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16 методом микродугового оксидирования в анодно-катодном режиме с прерыванием разряда из базового силикатно-щелочного электролита, состоящего из трех растворов, и в отсутствие прерывания разряда из силикатно-щелочного электролита, близкого по составу к базовому. Установлено, что изменение режима формирования оксидно-керамических покрытий приводит к изменению механизма их роста. Присутствие тетрабората натрия в составе электролита в рассматриваемых режимах формирования оказывает влияние на свойства оксидно-керамических покрытий. Показано, что микродуговое оксидирование в анодно-катодном режиме с прерыванием разряда обеспечивает повышенное содержание в покрытии высокотемпературной фазы оксида алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и позволяет формировать тонкие (до 25 мкм) оксидно-керамические покрытия, сохраняющие все уникальные свойства.

*Ключевые слова: микродуговое оксидирование, оксидно-керамические покрытия, раствор электролита, элементный состав, морфология и структура, термо- и плазмохимические реакции, режим формирования, прерывание разряда.*

УДК 621.793

DOI: 10.5281/zenodo.1168356

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительный интерес вызывают технологии, позволяющие получать твердую износостойкую оксидную керамику с хорошей адгезией к субстрату. К числу таких технологий, несомненно, относится и метод микродугового оксидирования (МДО), являющийся одним из эффективных и интенсивно развивающихся методов плазменно-электролитической модификации поверхности металлов [1–3]. Использование метода МДО позволяет получать на поверхности вентильных металлов и их сплавов керамико-подобные оксидные слои с разнообразным составом, структурой и свойствами, то есть различного функционального назначения: декоративные, износо-, термо- и коррозионностойкие, биоактивные, каталитически активные, светотехнические [4–9]. Однако широкому применению процесса МДО в промышленности препятствуют высокие энергозатраты и отсутствие режимов, которые дают возможность управлять энергией, выделяющейся в каналах микроразрядов. В связи с этим разработка приемов и способов, обеспечивающих уменьшение затрат электроэнергии при получении оксидно-керамических покрытий функционального назначения методом МДО, является одной из основных задач. Для уменьшения энергозатрат при получении анодных МДО-покрытий

авторами работ [10, 11] были предложены комбинированные режимы проведения процесса МДО, которые включали предварительное анодирование образцов из сплавов Д16 в сернокислотном электролите или их дополнительное нагревание перед проведением процесса МДО.

На основании вышеизложенного представляло интерес исследовать процесс формирования оксидно-керамических покрытий в силикатно-щелочном электролите, используя анодно-катодный (А-К) режим с прерыванием разряда. Такой режим формирования при получении оксидно-керамических покрытий весьма интересен как с научной, так и с практической точек зрения.

В данной работе представлены результаты исследований о влиянии состава электролита и режимов проведения процесса микродугового оксидирования на структуру, морфологию и свойства тонких (до 25 мкм) оксидно-керамических покрытий, формируемых на поверхности алюминиевого сплава Д16.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Процесс микродугового оксидирования проводили на установке, которая состояла из технологического источника тока, работающего в биполярном режиме, и гальванической ванны

из нержавеющей стали с рубашкой водяного охлаждения, выполняющей роль противоэлектрода. Технологический источник тока представлял собой реверсивный тиристорный преобразователь, управляемый с помощью специальной программы компьютером. Он обеспечивал подачу на оксидируемый образец регулируемых по амплитуде и длительности анодно-катодных пачек импульсов. Перемешивание электролита осуществляли с помощью магнитной мешалки, а его температуру поддерживали на уровне  $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , регулируя скорость подачи воды в контур рубашки водяного охлаждения.

При получении покрытий использовали асимметричный импульсный ток с длительностью анодных пачек импульсов 50 мс и катодных пачек 40 мс, с паузами между ними 10 мс, при плотности тока  $5,5 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$ . Хронограммы анодного действующего напряжения (на токоподводах к электродам) регистрировали с помощью цифрового осциллографа TEKTRONIX TDS 2022, который включали в сеть через гальваническую развязку. Для исследования динамики развития процесса МДО также использовали метод акустической эмиссии. Регистрацию акустических сигналов и их обработку осуществляли с помощью преобразователя акустической эмиссии, устройства согласования, платы сбора данных и ЭВМ со специально разработанным программным обеспечением. Формирование покрытий происходило в гальваностатическом А-К режиме с прерыванием разряда и в его отсутствие на плоских образцах из алюминиевого сплава Д16 размером  $30 \times 30 \times 1 \text{ мм}$  при контроле среднего тока, времени импульса и паузы между ними.

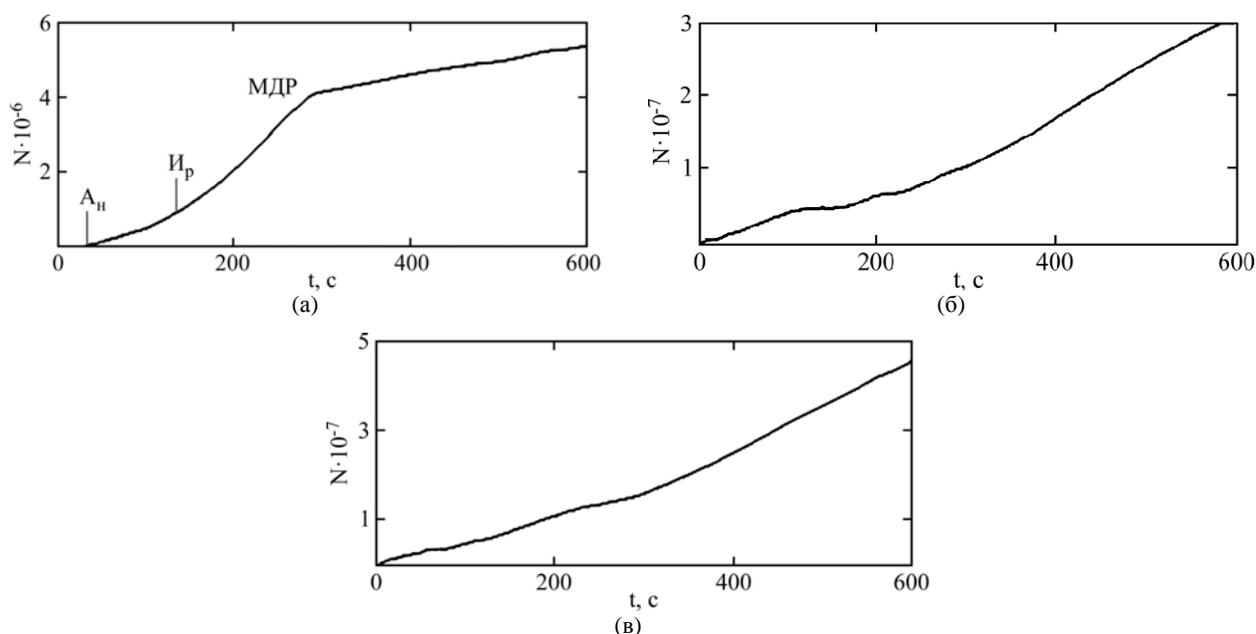
Процесс МДО осуществляли с прерыванием разряда, так как он был разделен на три этапа. Последнее было обусловлено тем, что разработанный состав базового силикатно-щелочного электролита состоял из трех растворов [12]. Время оксидирования в каждом растворе составляло 10 мин, общее время оксидирования – 30 мин. Однако для сравнения процесс МДО проводили и в отсутствие прерывания разряда также из силикатно-щелочного электролита, который был близок по составу к базовому электролиту. Каждый раствор базового электролита содержал гидроксид (NaOH), метасиликат ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) и тетраборат ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) натрия, но отличался концентрацией NaOH,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и pH, изменяющейся от 10,0 до 12,0. Для приготовления растворов использовали коммерческие реактивы марки «х.ч.» и дистиллированную воду. Выбор количественного состава компонентов в каждом растворе был

обусловлен пониманием влияния концентрации гидроксида и метасиликата натрия на рост покрытий в процессе МДО, основанным на результатах предварительных исследований и анализе научно-технической информации. Концентрация  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  во всех растворах была одинакова, так как ему в составе базового электролита была отведена роль компонента, который стабилизирует pH электролита и обуславливает его «термостабильность». Концентрация компонентов базового электролита, установленная в результате комплексного планирования эксперимента на этапе предварительных исследований, составляла,  $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ : NaOH –  $0,5 \div 2,0$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  –  $4,0 \div 15,0$ ;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 10,0.

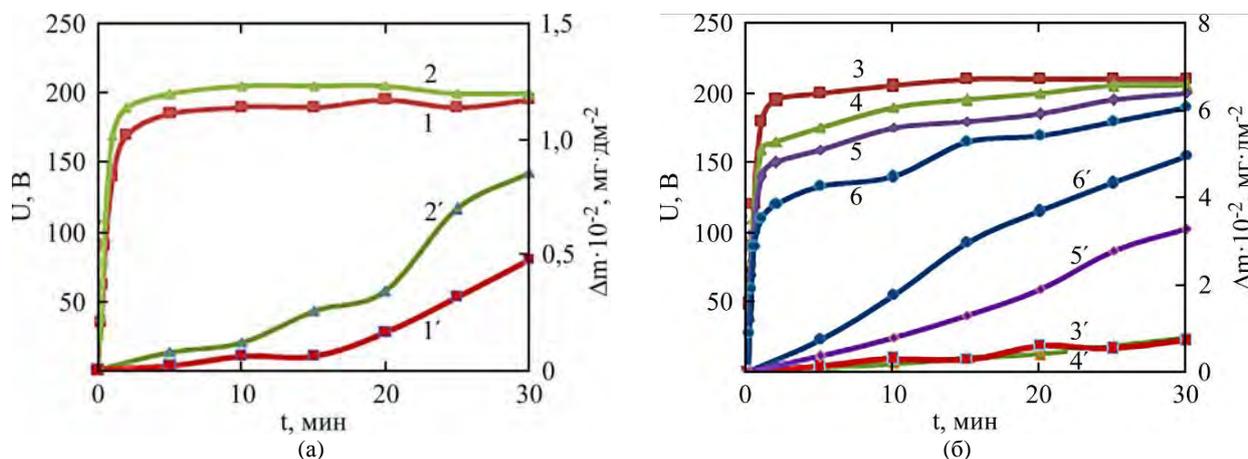
Положительный эффект проведения процесса МДО с прерыванием разряда при постепенном увеличении в составе разработанного базового электролита концентрации гидроксида и метасиликата натрия (от меньшей концентрации к большей) заключается в том, что такой режим способен обеспечить изменение механизма формирования оксидно-керамических покрытий в процессе их получения. Таким образом, последовательное микродуговое оксидирование в трех растворах в А-К режиме с прерыванием разряда может способствовать возрастанию в покрытии высокотемпературной фазы оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и их адгезии.

Элементный состав и морфологию оксидных слоев исследовали не только с поверхности покрытий, но и на поперечных шлифах образцов с помощью рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа Vega-Tescan с вольфрамовым катодом и аналитической опцией энергодисперсионного спектрометра, программное обеспечение INCA Energy.

Фазовый состав покрытий анализировали с применением порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (2007), съемку проводили на излучении  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  (длина волны  $1,5406 \text{ \AA}$ ) со скоростью  $5 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Расшифровку рентгенограмм осуществляли с использованием базы данных PDF-2. Кроме того, использовали просвечивающий электронный микроскоп LEM-100cx (JOEL) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Табличные значения межплоскостных расстояний при расшифровке электронограмм брали из Приложения [13]. Толщины покрытий измеряли с использованием вихретокового толщиномера ТМ-4. Удельную поверхность вещества покрытий определяли с применением изотерм адсорбции-десорбции азота (метод БЭТ) на приборе Chemisorb 2750. Адгезию покрытий оценивали методом нанесения сетки царапин в соответствии с ГОСТ 9.318-2013 и по резуль-



**Рис. 1.** Зависимость суммарного счета выбросов АЭ ( $N$ ) от времени проведения процесса МДО последовательно в трех растворах базового силикатно-щелочного электролита: (а) – первый; (б) – второй; (в) – третий.



**Рис. 2.** Хронограммы анодного действующего напряжения ( $1-6$ ) и кинетика изменения удельной массы ( $1'-6'$ ) покрытий, полученных в А-К режиме с прерыванием (а) и отсутствием (б) прерывания разряда. В составе базового электролита (а) отсутствует ( $1$ ) и присутствует ( $2$ ) тетраборат натрия, а в отсутствие прерывания разряда в силикатно-щелочном электролите содержится метасиликат натрия различной концентрации (б), г·л<sup>-1</sup>:  $3 - 5,0$ ;  $4 - 10,0$ ;  $5 - 25,0$ ;  $6 - 50,0$ . Содержание тетрабората натрия составляло  $10,0$  г·л<sup>-1</sup>.

татам испытаний адгезионной прочности с помощью разрывной испытательной машины РМ-50. Термическую стабильность покрытий оценивали по числу циклов в условиях термодинамических нагрузок, которые покрытия выдерживали без разрушения. Сквозную пористость покрытий определяли по объему водорода, выделяющегося из образцов с покрытиями и без них, в результате взаимодействия металла подложки (в сквозных порах) с 10 масс.% раствором соляной кислоты [14]. Объем газа измеряли с помощью газовой бюретки по методике, используемой для определения объемного показателя коррозии с водородной деполяризацией. Коррозионные испытания осуществляли путем снятия потенциодинамических анодных поляризационных кривых в 3,5 масс.% водном

растворе хлорида натрия с использованием потенциостата Elins P-30J.

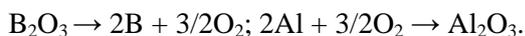
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку явление возникновения и угасания разрядов при протекании процесса МДО сопровождается легким потрескиванием, то в ходе процесса генерируются звуковые сигналы, что позволило исследовать процесс МДО с использованием метода акустической эмиссии (АЭ). Кинетические зависимости, полученные методом АЭ, показали, что стадия анодирования присутствовала только в первом растворе базового электролита; во втором и третьем растворах протекала только стадия микродуговых разрядов

(рис. 1). Причем интенсивность акустических сигналов в каждом последующем растворе возрастала, и наиболее интенсивными выбросы АЭ были в третьем растворе (рис. 1в). Метод АЭ подтвердил эффективность проведения микроплазменного процесса с прерыванием разряда из базового электролита, состоящего из трех растворов.

Исследования АЭ согласуются с выводами, вытекающими из анализа рис. 2. Проведение процесса МДО в режиме прерывания разряда (рис. 2а) приводит к его интенсификации, сводя до минимума стадии анодирования и искрения. По существу, процесс МДО и рост покрытий протекают при предпробойных напряжениях. Увеличение напряжения на стадии микродуговых разрядов в А-К режиме в отсутствие прерывания разряда (рис. 2б) происходит более медленно. При этом возрастание концентрации метасиликата натрия в составе электролита (рис. 2б) приводит к увеличению скорости процесса МДО, толщины покрытий и к незначительному снижению напряжения. Сравнение хронограмм анодного действующего напряжения, полученных в А-К режиме с прерыванием разряда, при отсутствии и наличии в составе базового электролита тетрабората натрия (рис. 2а, кривые 1 и 2) свидетельствует о его влиянии на протекание процесса МДО. Оно выражается в том, что напряжение как на стадии искрения, так и на стадии микродуговых разрядов увеличивается (рис. 2а, кривая 2).

Как считают авторы [15], соединения бора, попадая в зону реакции, могут принимать участие в микроплазменных реакциях на аноде и образовывать при 800 К аморфный оксид  $B_2O_3$  [16], который участвует в образовании оксида алюминия и влияет на фазовый состав покрытий [17–19]:



Подтверждением этому являются исследования автора [20], установившего большое содержание кислорода в твердофазных продуктах покрытий при содержании в электролите тетрабората натрия. На основании чего был сделан вывод, что в образовании оксидных фаз принимают участие радикалы  $OH^\bullet$ , так как тетраборат натрия не проявляет акцепторных свойств по отношению к ним. В результате этого образование высокотемпературных фаз оксида алюминия может происходить не только по механизму экзотермического окисления дна сквозных пор после реализации в них эффективных микроарядов, но и окисления пор дополнительно выделившимся кислородом. Вследствие этого присутствие тетрабората натрия в составе

электролита увеличивает скорость формирования покрытий и их удельную массу при проведении процесса МДО в режиме А-К как с прерыванием разряда, так и в его отсутствие.

Данные рентгеноспектрального микроанализа с различных по глубине участков слоя покрытий, полученных в А-К режиме с прерыванием разряда, показали, что их элементный состав практически не зависит от присутствия или отсутствия в составе базового электролита тетрабората натрия. Однако в слое покрытий, сформированных из базового электролита, в котором отсутствует тетраборат натрия, содержание кремния возрастает почти в 3 раза (см. табл. 1).

**Таблица 1.** Данные рентгеноспектрального микроанализа

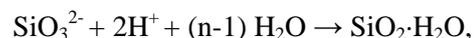
Наличие в составе базового электролита $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Усредненное содержание по глубине покрытий элементов, масс.%			
	O	Al	Si	Na
Присутствует	46,2	53,3	0,4	0,1
Отсутствует	46,5	52,2	1,2	0,2

Если содержание кремния по глубине рассматриваемых покрытий низкое, то в поверхностном слое оно гораздо больше. Причем содержание кремния в поверхностном слое покрытий при отсутствии тетрабората натрия в составе электролита так же, как и по глубине покрытий, возрастает по сравнению с покрытиями, полученными при наличии в его составе тетрабората натрия (см. табл. 2).

**Таблица 2.** Данные рентгеноспектрального микроанализа с поверхности оксидно-керамических покрытий

Наличие $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в составе базового электролита	Среднее содержание элементов, масс.%			
	O	Al	Si	Na
Присутствует	55,0	35,8	7,5	1,8
Отсутствует	51,5	35,0	12,7	0,8

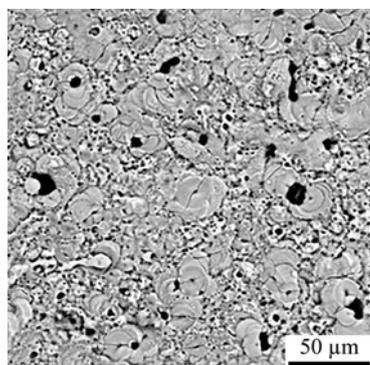
Вероятно, наличие тетрабората натрия в составе базового электролита подавляет процессы гидролиза метасиликата натрия с последующим термолизом продуктов в зоне разряда [21]:



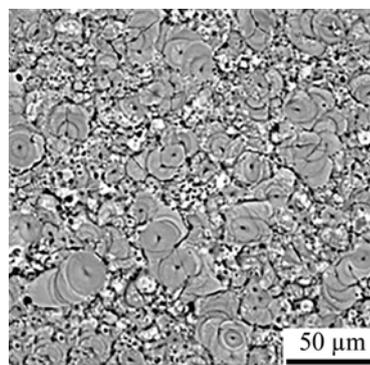
то есть формирование покрытий за счет плазмой и термохимических преобразований таких компонентов электролита, как  $SiO_4^{4-}$  и  $HSiO_3^{3-}$ . Поэтому толщина покрытий, получаемых при рассматриваемых условиях, составляет 10,0–13,0 мкм. Следовательно, рост оксидно-

Таблица 3. Данные рентгеноспектрального микроанализа с поверхности оксидно-керамических покрытий

Длительность процесса МДО от его начала	Усредненное содержание элементов, масс. %					
	O	Al	Si	Na	Fe	Cu
Первый раствор, 2 мин	31,7	66,7	1,2	0,1	0,2	0,1
Первый раствор, 10 мин	41,9	54,1	3,1	0,6	0,1	0,1
Второй раствор, 20 мин	49,5	43,0	6,2	1,3	0,1	–
Третий раствор, 30 мин	55,0	35,8	7,4	1,8	–	–
А-К режим в отсутствие прерывания разряда, 30 мин	57,6	22,0	19,4	1,1	–	–



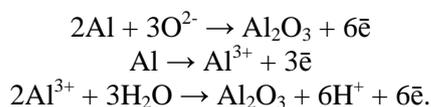
(a)



(б)

Рис. 3. СЭМ-изображение в отраженных электронах микроструктуры оксидно-керамических покрытий, полученных в А-К режиме с прерыванием разряда при наличии  $10,0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  (а) и отсутствии (б) тетрабората натрия в составе базового электролита.

керамических покрытий при наличии в составе электролита тетрабората натрия в А-К режиме с прерыванием разряда преимущественно протекает в результате экзотермического окисления ювенильного дна каналов разрядов и с возможным последующим окислением испаряющихся атомов металла [18, 22]:

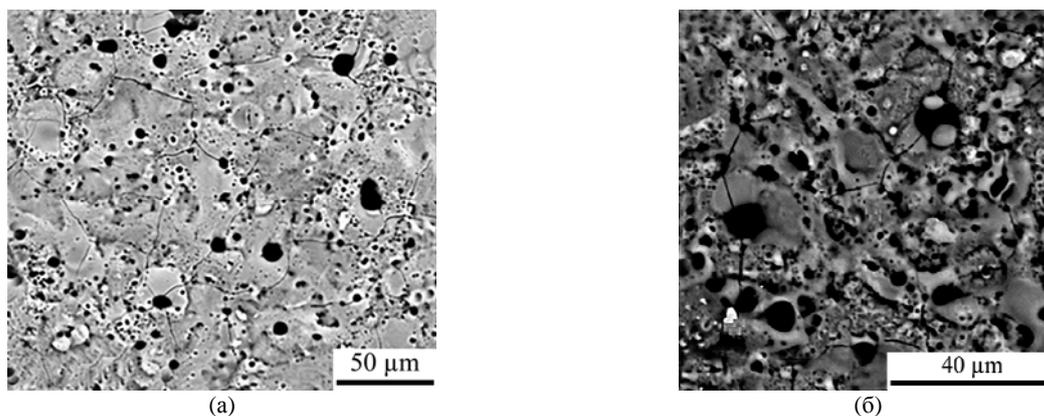


Вышесказанное подтверждают и результаты рентгеноспектрального микроанализа, которые получены при формировании покрытий в А-К режиме с прерыванием разряда при содержании в составе базового электролита тетрабората натрия через различные промежутки времени от начала процесса МДО, и их сравнение с аналогичными данными, полученными в А-К режиме в отсутствие прерывания разряда (см. табл. 3).

Следует отметить, что на начальных стадиях процесса формирования оксидно-керамических покрытий осуществляется очистка приповерхностных слоев алюминиевого сплава Д16 от легирующих и примесных компонентов (Cu, Fe), которые с увеличением длительности МДО-процесса удаляются с поверхности и уходят в раствор электролита. Сравнение рентгеноспектрального микроанализа для покрытий, полученных за один и тот же промежуток времени в А-К режиме с прерыванием разряда и в его отсутствие, позволяет сделать предположение о различном механизме их формирования.

И если в А-К режиме с прерыванием разряда, когда в растворах базового электролита постепенно возрастает концентрация метасиликата натрия, преобладающим является механизм роста покрытий за счет экзотермического окисления дна каналов пробоя, то в отсутствие прерывания разряда – в основном за счет термо- и плазмохимических реакций. Косвенным подтверждением этому является возрастание в покрытиях, формируемых в А-К режиме в отсутствие прерывания разряда, почти в 3 раза содержания кремния и уменьшение в 2 раза алюминия.

Морфология поверхности покрытий, получаемых в А-К режиме с прерыванием разряда из базового электролита, характеризуется «блинчатой» структурой (рис. 3), что свидетельствует о формировании их главным образом по механизму экзотермического окисления металлического субстрата. Центр каждого «блинчика» – это канал разряда, окруженный кольцом из быстро охлажденного оксида алюминия [23]. Диаметр каналов разряда, как видно на рис. 3а, явно больше при наличии в составе базового электролита тетрабората натрия. Оксид алюминия вытекает из канала разряда и быстро затвердевает, оставляя отчетливо видимые границы каждого «блинчика». Плотность каналов разряда равномерная. Средний диаметр «блинчика» (рис. 3а) при наличии в электролите тетрабората натрия больше и пористость меньше по сравнению с его отсутствием (рис. 3б). Последнее свидетельствует о более высокой интенсивности процесса МДО при формировании этих покрытий.



**Рис. 4.** СЭМ-изображение в отраженных электронах микроструктуры оксидно-керамических покрытий, полученных из силикатно-щелочного электролита в А-К режиме без прерывания разряда при наличии  $10,0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  (а) и отсутствии (б) тетрабората натрия в составе электролита.

Следует отметить, что «блинчики» расположены в поверхностном слое покрытий равномерно. В покрытиях отсутствуют трещины и крупные «вулканообразные» сквозные поры. Рост покрытий происходит по индивидуальному вкладу различных разрядных каналов, а не с помощью нескольких избирательных каналов [23].

Совершенно иной характер имеет морфология поверхности покрытий, формируемых в А-К режиме в отсутствие прерывания разряда из силикатно-щелочного электролита (рис. 4). При содержании в составе электролита тетрабората натрия (рис. 4а) морфология поверхности не имеет «блинчатой» структуры, а носит мозаичный характер.

В покрытии имеется много трещин и видны расплавленные области, которые затвердевают вокруг округлого канала разряда (рис. 4а). По сравнению с аналогичными покрытиями, получаемыми в А-К режиме с прерыванием разряда (рис. 3а), возрастает число пор, и они становятся более крупными. При отсутствии в составе электролита тетрабората натрия (рис. 4б) поверхностный слой сформированных покрытий имеет кратерообразный вид, диаметры каналов пробоя увеличиваются, содержится большое количество пор и структура покрытий более рыхлая.

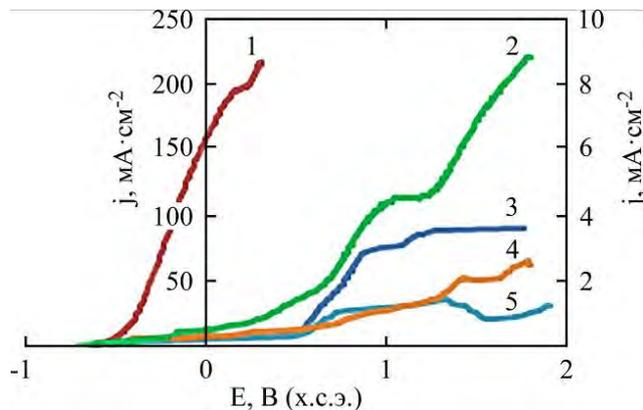
Сравнение микроструктуры поверхности оксидно-керамических покрытий, полученных в А-К режиме с прерыванием разряда (рис. 3) и в его отсутствие (рис. 4), позволяет сделать вывод, что в А-К режиме с прерыванием разряда происходит увеличение стадии непосредственных микродуговых разрядов, что приводит к возрастанию высокотемпературных фаз оксида алюминия в покрытиях. Последнее и приводит к тому, что покрытия, сформированные в этом режиме, имеют «блинчатую» структуру. Кроме того, наличие или отсутствие тетрабората натрия в составе электролита оказывает более сильное

влияние на процесс формирования покрытий в том случае, когда он протекает в А-К режиме без прерывания разряда. Анализ микроструктуры поверхности покрытий, полученных из раствора базового электролита в А-К режиме с прерыванием разряда и без прерывания разряда из силикатно-щелочного электролита, согласуется с данными рентгеноспектрального микроанализа и также подтверждает различные механизмы роста покрытий в этих режимах.

Оксидные слои полученных покрытий имеют сложный состав, что обусловлено высокотемпературными взаимодействиями в окрестностях каналов электрических пробоев, в том числе и термолизом электролитического осадка, содержащего соединения силикатов. В режиме прерывания разряда, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, основные фазы покрытий – это  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -кварц), а также такие как олигооксиалюминат ( $7\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и тетрасиликат ( $7\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{SiO}_2$ ) натрия. Наличие или отсутствие в составе базового электролита тетрабората натрия не оказывает влияния на фазовый состав покрытий. Основные фазы покрытий, полученных в отсутствие прерывания разряда, – это  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и псевдомуллит  $\text{Al}_5\text{SiO}_{9,5}$ , кроме того, обнаружена фаза олигооксиалюмината натрия. Кроме вышеперечисленных фаз хотелось бы указать на то, что на рентгенограммах также присутствовали рефлексы, соответствующие алюминию. Последнее связано с небольшой толщиной покрытий и получением при рентгенофазовом анализе аналитического сигнала от металла субстрата. Различия в фазовых составах покрытий, вероятно, обусловлены различным механизмом их формирования. Следует отметить, что бор относится к легким элементам, поэтому его обнаружить в покрытиях оказалось невозможным.

Полученные оксидно-керамические покрытия при всех исследованных режимах их формиро-

вания выдерживают 100–120 циклов термоциклических нагрузок без разрушения и значительно повышают коррозионно-защитные свойства алюминиевого сплава. Об этом свидетельствуют потенциодинамические анодные поляризационные кривые (рис. 5) и коррозионные испытания на общую коррозию в 3,5 масс.% растворе хлорида натрия [12], которые показали, что потеря массы для всех оксидных покрытий была в 5–6 раз меньше по сравнению с алюминиевым сплавом Д16.



**Рис. 5.** Потенциодинамические анодные поляризационные кривые. Образцы: 1 – сплав Д16; 2 и 3 – покрытия, полученные в режиме прерывания разряда; 4 и 5 – в его отсутствие; 3 и 4 – при наличии и 2 и 5 – отсутствии тетрабората натрия в составе электролита.

Покрытия, сформированные в А-К режиме с прерыванием разряда, характеризуются высокой прочностью на разрыв, средняя величина которой равна 41,0 МПа. В отсутствие прерывания разряда средняя величина прочности на разрыв составила 35,0 МПа. При определении адгезии между линиями в сетке квадратов отслоение покрытий отсутствовало, что свидетельствует об их высокой прочности сцепления. Сквозная пористость оксидно-керамических покрытий в режиме прерывания разряда на 1,5% больше по сравнению с пористостью покрытий, полученных в отсутствие прерывания разряда, несмотря на их большую толщину. Это объясняется тем, что в режиме прерывания разряда более интенсивно протекают процессы возникновения микродуговых разрядов, то есть пробойные явления. Среднее значение сквозной пористости оксидных покрытий находится в интервале 5–6%, что не превышает требования ГОСТ 9.318-2013. Удельная поверхность оксидно-керамических покрытий лежит в интервале 9,0–12,0 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Значение величин удельной поверхности сопоставимо для различных режимов, что обусловлено незначительной разницей между величинами толщин покрытий.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ структуры, морфологии и свойств оксидно-керамических покрытий, полученных

при различных режимах формирования на поверхности алюминиевого сплава Д16, позволил выявить их особенности. Установлено, что изменение режима процесса микродугового оксидирования приводит к изменению механизма роста покрытий. Формирование покрытий в А-К режиме с прерыванием разряда происходит в основном за счет экзотермического окисления дна каналов пробоя, а в его отсутствие в результате термо- и плазмохимических реакций соответствующих компонентов электролита. Проведение процесса МДО в режиме прерывания разряда приводит к его интенсификации, сводя до минимума стадии анодирования и искрения. Об этом свидетельствуют «блинчатая» микроструктура поверхности покрытий, сформированных в этом режиме, и их фазовый состав. Основными фазами данных покрытий являются  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -кварц), в то время как основные фазы покрытий, полученных в А-К режиме в отсутствие прерывания разряда, – это  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и псевдомуллит. Введение в состав базового электролита тетрабората натрия в режиме прерывания разряда влияет на протекание процесса МДО и увеличивает напряжение как на стадии искрения, так и на стадии микродуговых разрядов. Наличие тетрабората натрия в составе базового электролита также подавляет процессы гидролиза метасиликата натрия с последующим термолизом продуктов в зоне разряда. Покрытия, полученные в режиме прерывания разряда, более тонкие. Последнее объясняется меньшей концентрацией метасиликата натрия в составе базового электролита. Однако, несмотря на различия в толщинах, оксидно-керамические покрытия при любом режиме формирования обладают высокими адгезией и коррозионно-защитными свойствами. Проведенные исследования позволили установить взаимосвязь морфологии, состава, строения, пористости, толщины покрытий с режимами формирования и составом электролитов, что дает возможность целенаправленно получать оксидно-керамические покрытия с заданными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Venugopal A., Panda R., Manwatkar S., Sreekumar K. et al. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2012, **22**(3), 700–710.
2. Погребняк А.Д., Коверина А.Ш., Кылышканов М.К. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014, **50**(1), 72–88.
3. Руднев В.С. *Защита металлов*. 2008, **44**(3), 283–292.
4. Matykina E., Arrabl R., Mohamed A., Skeldon P. et al. *Corros Sci*. 2009, **51**(12), 2897–2905.
5. Yang X., Li M., Lin X., Tan L. et al. *Surf Coat Technol*. 2013, **233**, 65–73.

6. Гнеденков С.В., Синебрюхов О.А., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С. и др. *Коррозия: материалы, защита*. 2010, (12), 18–29.
7. Карпушенков С.В., Кулак А.И., Шукин Г.Л., Беланович А.Л. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010, **46**(4), 387–392.
8. Liu X., Liu G., Xie J. *Procedia Eng.* 2012, **36**, 261–269.
9. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Недозоров П.М., Яровая Т.П. и др. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013, **49**(1), 95–103.
10. Rakoch A.G., Dub A.V., Vardin I.V., Kovalev V.L. et al. *Prot Met Phys Chem+*. 2010, **46**(7), 828–832.
11. Ракоч А.Г., Сеферян А.Г., Номинэ А. *Коррозия: материалы, защита*. 2012, (7), 38–46.
12. Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Клушин В.А., Большенко А.В. *Способ микродугового получения композиционного покрытия на алюминии и его сплавах*. РФ пат. 2466218, 2012. Бюл. № 31.
13. Рид С. *Электронно-зондовый микроанализ*. М.: Мир, 1979. 423 с.
14. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. *Микродуговое окисление*. М.: ЭКОМЕТ, 2005. 233–235.
15. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Лукиянчук И.В. и др. *Журнал прикладной химии*. 2002, **75**(4), 583–586.
16. Shen M.J., Wang X.J., Zhang M.F. *Appl Surf Sci.* 2012, **259**, 362–366.
17. Gao J.W., Shu D., Wang J., Sun B.D. *Scripta Materiala.* 2007, **57**(3), 197–200.
18. Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. *Surf Coat Technol.* 2011, **206**(6), 1051–1061.
19. Sreekanth D., Rameshbabu N., Venkateswarlu K., Subrahmanyam C. et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **222**, 31–37.
20. Сырьева А.В., Калинина Т.А., Сизиков А.М., Борбат В.Ф. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2008, **51**(11/2), 133–136.
21. Monfort F., Berkani A., Matykina E., Skeldon P. et al. *Corros Sci.* 2007, **49**(2), 672–693.
22. Ракоч А.Г., Бардин И.В. *Металлург*. 2010, (6), 58–61.
23. Sundararajan G., Rama L. *Surf Coat Technol.* 2003, **167**, 269–277.

Поступила 11.08.17

После доработки 26.09.17

### Summary

The paper presents the results of the study of the formation of coatings on the surface of aluminum alloy D16 by microarc oxidation in the anodic-cathode regime with discontinuation of the discharge from the basic silicate-alkaline electrolyte consisting of three solutions, in each of which the concentration of the components gradually increase. For comparison, the microarc oxidation process was also carried out in the absence of the discharge interruption from the silicate-alkaline electrolyte, which was close to the basic one. The study has shown that a change in the mode of formation of oxide-ceramic coatings leads to changes in their growth mechanism. The presence of sodium tetraborate in the electrolyte affects the properties of the coatings. The interrelation of morphology, composition, structure, porosity and thickness of coatings with the formation regimes and composition of electrolytes is established, which provides an opportunity to obtain oxide-ceramic coatings with predetermined properties.

*Keywords: microarc oxidation, oxide-ceramic coatings, electrolyte solution, elemental composition, morphology and structure, thermo- and plasma-chemical reactions, formation mode, interrupt of discharge.*