

УДК 669.721.5:620.197.5

*И.А. Козлов¹, С.С. Виноградов¹, Н.В. Кулюшина¹***ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ПОЛЯРИЗУЮЩИХ ИМПУЛЬСОВ
НА СТРУКТУРУ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЭО ПОКРЫТИЯ,
ФОРМИРУЕМОГО НА СПЛАВЕ МЛ5**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-12-12

Магниевого сплавы благодаря своим механическим и технологическим свойствам представляют большой интерес для авиационной отрасли. В настоящее время полностью не решен вопрос коррозионной защиты магниевых сплавов. В работе рассмотрен вопрос использования плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) для защиты магниевых сплавов. Сопоставлены структура и свойства ПЭО покрытий, сформированных в силикатном электролите при различных форме и длительности поляризующих импульсов. Полученные результаты подтверждают энергетическую эффективность кратковременных импульсов потенциала прямоугольной формы продолжительностью $2 \cdot 10^{-4}$ с по сравнению с синусоидальными импульсами продолжительностью $2 \cdot 10^{-2}$ с, при этом микротвердость покрытия увеличивается, а защитные свойства ПЭО покрытий не ухудшаются.

Ключевые слова: *микродуговое оксидирование, плазменное электролитическое оксидирование, анодное оксидирование, анодно-оксидные покрытия, магниевые сплавы.*

Magnesium alloys have good specific mechanical and technological properties and represent high interest for the aviation industry. Today the issue of corrosion protection of magnesium alloys is not resolved. In work use question plasma electrolytic an oxidation (PEO) for protection of magnesium alloys is considered. Are compared structure and PEO properties of the coating created in silicate electrolit solution at various duration of polarizing impulses. The received results were confirmed power efficiency of short impulses with a squared duration of $2 \cdot 10^{-4}$ over sinusoidal impulses lasting $2 \cdot 10^{-2}$. Short impulses were increased microhardness and kept protective properties of PEO coating.

Keywords: *microarc oxidation, plasma electrolytic oxidation, anodic oxidation, anode oxide coatings, magnesium alloys.*

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

Введение

В настоящее время металлические сплавы являются одними из основных конструкционных материалов, используемых в различных отраслях промышленности. Наибольший интерес для авиационной отрасли представляют сплавы с высокими удельными характеристиками, в том числе и магниевые сплавы, обладающие плотностью $1,74 \text{ г/см}^3$ [1]. Несмотря на высокие прочностные свойства, магниевые сплавы подвержены коррозионному разрушению, что сильно ограничивает их применение [2, 3]. Таким образом, увеличение стойкости конструкций из новых материалов к воздействию внешних факторов окружающей среды является важной научно-технической задачей [1, 4].

Для защиты от коррозии деталей из магниевых сплавов в настоящее время в отечественной и зарубежной промышленности в большинстве случаев применяют

химическое оксидирование [5, 6] и в значительно меньшей степени – электрохимическую обработку поверхности [7]. Используемые покрытия обладают низкими защитными свойствами, и в процессе эксплуатации авиационной техники приходится производить многократный ремонт или замену деталей из магниевых сплавов по причине коррозии. В настоящее время иностранные компании начинают применять более перспективные технологии, такие как плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [8]. Данный процесс позволяет формировать твердые покрытия с низкой электропроводностью и повышенными защитными свойствами. Для формирования покрытий методом ПЭО используются низкоконцентрированные растворы, не содержащие токсичных соединений [9].

Совершенствование компонентной базы источников тока, программного управления технологическим процессом и исследовательского оборудования открывает новые возможности получения знаний о ПЭО магниевых сплавов.

В работах [10, 11] показана возможность повышения эффективности технологии ПЭО благодаря совершенствованию токовых режимов. В частности, установлена эффективность режима оксидирования алюминиевых сплавов с использованием коротких поляризирующих импульсов прямоугольной формы, что позволяет получать ПЭО покрытия с аналогичными свойствами при меньших энергетических затратах.

Представители Кембриджского университета, используя камеру высокоскоростной съемки и осциллограф с высоким разрешением [12, 13], определили, что в процессе ПЭО алюминиевых сплавов в анодный полупериод при частоте 50 Гц и длительности импульсов >5 мс происходит по очередности множество искровых разрядов, которые воспринимаются невооруженным глазом как единое целое. При этом микроплазменные разряды реализуются без принудительного инициирования и окончания. Разряды загорались в одном и том же месте на поверхности образцов. Одновременно с этим учеными из Кембриджа установлено, что период существования микроплазменных разрядов составляет приблизительно 30–300 мкс, а время так называемой перезарядки – около 100–1000 мкс [14]. Их дальнейшие исследования были направлены на локализацию одного единственного пробоя из каскада путем уменьшения длительности поляризирующего импульса при увеличенной в 50 раз частоте [15]. Процесс горения микроплазменного разряда инициировался и заканчивался принудительно, паузы между анодными и катодными импульсами отсутствовали, однако такая локализация дала возможность изучить стадии горения микроплазменного разряда и подтвердила доводы, приведенные ранее.

Показано, что во время длительных поляризирующих импульсов возникает каскад естественно инициированных микроплазменных разрядов малой энергии, а повышение эффективности процесса возможно только при принудительном инициировании пробоя с использованием коротких поляризирующих импульсов. Можно предположить, что такой подход позволит избавиться от лишних энергетических затрат при реализации ПЭО процесса на магниевых сплавах, а качество покрытия при этом будет на сопоставимом уровне.

В данной работе сопоставлены свойства и структура ПЭО покрытия, сформированного при различных длительностях поляризирующих импульсов, позволяющих реализовать горение как каскада микроплазменных разрядов, так и локализованных единичных разрядов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.1. «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Исследования проводили на литейном магниевом сплаве МЛ5, химический состав которого приведен в табл. 1. На каждый вариант из рассматриваемых режимов формирования ПЭО покрытия использовали по 5 и более образцов размером 50×50×5 мм.

Таблица 1

Химический состав сплава МЛ5									
Содержание элементов, % (по массе)									
Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Zr	
Основа	7,5–9	0,2–0,8	0,15–0,5	не более					0,002
				0,25	0,1	0,06	0,01		

Перед формированием покрытия поверхность образцов из магниевых сплавов зачищали наждачной бумагой с зернистостью от 400 до 1000, затем протирали ветошью, смоченной в органическом растворителе.

Плазменное электролитическое оксидирование образцов магниевое сплава вели в течение 10 мин при подаче импульсов напряжения различной формы по двум режимам, параметры которых приведены в табл. 2. При формировании ПЭО покрытий фиксировали мгновенные значения напряжения и тока. Соотношение значений анодного тока к катодному задавалось одинаковым для обоих режимов.

Таблица 2

Параметры поляризующего импульса					
Условный номер режима	Среднее значение плотности тока, А/дм ²	Длительность задаваемых анодного и катодного поляризующих импульсов, с	Частота следования импульсов, Гц	Пауза между импульсами	Форма импульса
1	4	$2 \cdot 10^{-4}$	50	Пауза после анодного импульса	Прямоугольная
2		$2 \cdot 10^{-2}$		Без паузы	

Под длительностью импульсов при формировании ПЭО покрытия по режимам 1 и 2 понимали продолжительность поляризации, подаваемой на ванну. Значение длительности импульсов тока определяли по осциллограмме, считая временной отрезок, за который график пересекает ось абсцисс при возрастании и последующем убывании.

В качестве ванны использовали емкость из нержавеющей стали, оборудованную системой водяного охлаждения, обеспечивающей постоянную температуру водного раствора электролита. Для формирования покрытия по режиму 1 использовали микропроцессорную установку производства ООО НПП «ИНСИТЕК» (г. Томск), а для формирования покрытия по режиму 2 – конденсаторную установку производства ФГУП «ВИАМ».

Для оценки энергоэффективности режимов формирования ПЭО покрытия при различных токовых режимах использовали прибор учета электрической энергии «Меркурий 230ART». Прибор подключали к питающему кабелю перед установками. С учетом того, что цена деления прибора 0,1 кВт, показания снимали после обработки 6 образцов, что составляло 1 ч работы. Перед каждым замером счетчик обнуляли с помощью специализированного программного обеспечения.

Для исследований использовали электролит, в состав которого входили натриевое жидкое стекло (10 г/л) и гидроксид натрия (5 г/л). Раствор электролита готовили путем последовательного растворения компонентов в воде с последующей выдержкой в течение 3 ч.

Толщину покрытия на магниевых сплавах измеряли с помощью переносного электронного толщиномера, состоящего из электронного блока серии MiniTest 2100 и датчика N02, который основан на вихревом принципе, имеющего диапазон измерений 0–100 мкм. Измерения проводили не менее 20 раз на различных участках образца и рассчитывали среднее значение толщины покрытия.

Исследование структуры покрытия проводили на поперечных шлифах образцов с покрытием методом растровой микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV в режимах вторичных (SEI) и обратноотраженных (BEC или COMPO) электронов.

Топографию поверхности ПЭО покрытия исследовали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (CLSM) с применением оптического профилометра S NEOX Sensofar-Tech.

Микротвердость покрытия определяли по методу Виккерса на приборе Emcotest Durascan на поперечном шлифе путем определения величины отпечатка индентора, внедряемого при заданной и постоянной нагрузке 0,0981 Н в течение 15 с. В качестве индентора применялась четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине, равным 136 град. Количество точек измерения составляло не менее 5 на каждый образец.

Электрохимические измерения проводили на универсальном потенциостате-гальваностате SI 1287A, оборудованном анализатором частотного отклика SI 1260 фирмы Solartron Mobrey Ltd, в трехэлектродной ячейке Flat Cell Kit Model K0235 (Princeton Applied Research, США) при комнатной температуре в 3%-ном растворе NaCl. В качестве противоиэлектрода использовали платинированную титановую сетку, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М-2 (ГОСТ 05.2234–77), заполненный насыщенным раствором KCl. Рабочая площадь образца составляла 1 см². При проведении импедансных измерений использовали синусоидальный сигнал амплитудой 100 мВ в диапазоне частот от 10⁻¹ до 10⁵ Гц.

Защитные свойства ПЭО покрытия определяли путем ускоренных сравнительных коррозионных испытаний в соответствии с ГОСТ 9.913–90 в камере солевого тумана (КСТ) Votsch VSC-1000 при постоянном распылении нейтрального 5%-ного раствора NaCl и температуре 35°C. Оценку состояния поверхности образцов осуществляли каждые 24 ч экспозиции в камере солевого тумана.

Результаты

В процессе формирования ПЭО покрытия на магниевом сплаве велось визуальное наблюдение за самим процессом оксидирования. При использовании режима 2 с более длительными поляризирующими импульсами наблюдался быстрый переход от стадии люминесценции к искрению микроразрядов. Ближе к окончанию процесса оксидирования наблюдалось увеличение размеров микроразрядов и их интенсивность. При использовании режима 1 с меньшей длительностью поляризирующих импульсов переход от люминесценции к микроплазменным разрядам был плавным, а при окончании процесса на 9–10 минуте не наблюдалось видимых изменений микроплазменных разрядов.

В процессе ПЭО также фиксировались мгновенные значения тока в анодный и катодный полупериоды. При использовании более длительных импульсов (режим 2) единичные пиковые значения тока (максимумы), характеризующие пробой, наблюдались исключительно в анодный полупериод – аналогично результатам, представленным

в работе [14]. Длительность регистрируемых анодных и катодных импульсов тока составляла от 5 до 6 мс. Первый из фиксируемых максимумов импульса тока превышал по амплитуде все последующие (рис. 1).

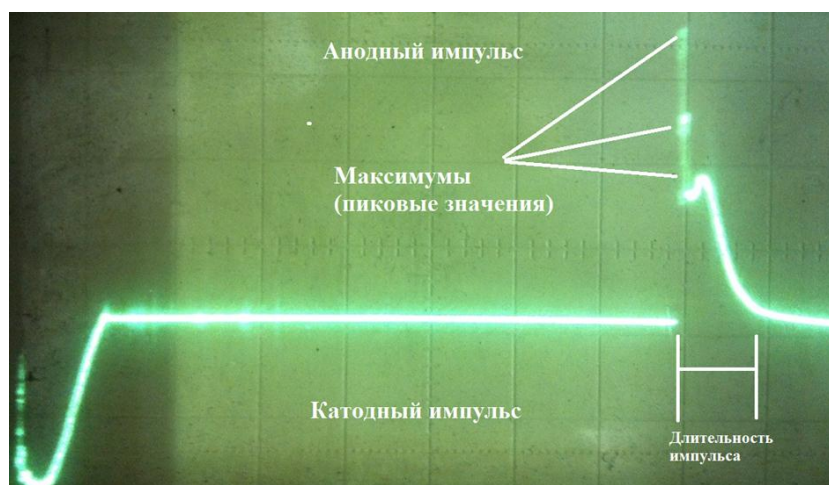


Рис. 1. Мгновенные значения тока в процессе ПЭО по режиму 2

Использование поляризующих импульсов меньшей продолжительности (режим 1) привело к получению единичных пиковых значений тока (рис. 2). Длительность регистрируемых анодных и катодных импульсов тока не превышала 0,2 мкс. Пологое окончание катодного и анодного импульсов напряжения и тока предположительно связано с особенностями системы «металл–электролит», представляющей собой электрическую емкость. Ввиду сложной схемы подключения осциллографа в установке ПЭО пиковые значения тока рассчитать не удалось.

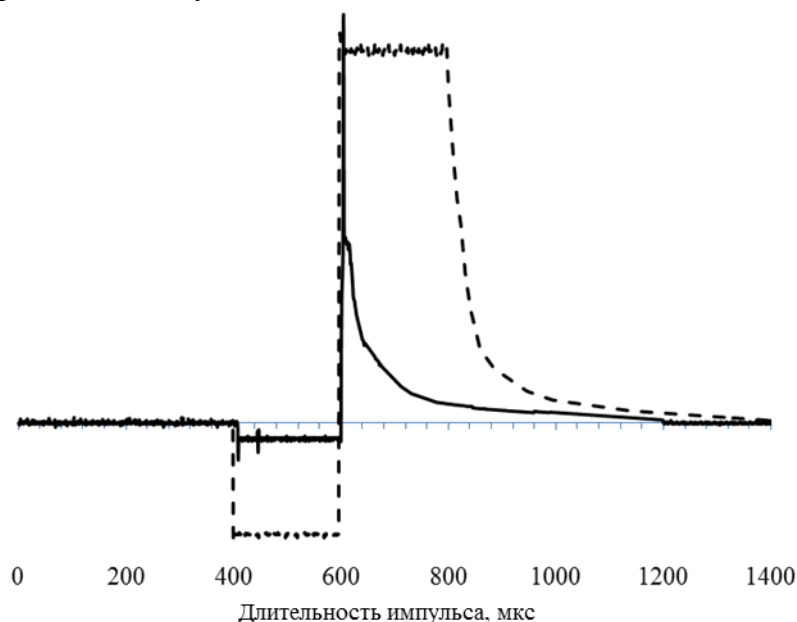


Рис. 2. Эскиз осцилляций напряжения (- - -) и тока (—) в процессе ПЭО по режиму 1

По результатам замеров количества энергии, потраченного на оксидирование 6 образцов по рассматриваемым режимам, установлено, что в установке, реализующей процесс по токовому режиму 1, затрачено 1200 Вт, а в установке, реализующей процесс по токовому режиму 2, затрачено 1800 Вт.

Измерение толщины ПЭО покрытий показало, что значения скорости формирования покрытия по обоим режимам не отличаются, несмотря на видимые различия в протекании процесса оксидирования. Так, диапазон толщин для ПЭО покрытия при использовании токового режима 2 составил от 19 до 19,4 мкм, а при использовании режима 1 – от 18,6 до 19,6 мкм.

Исследование микротвердости ПЭО покрытия на поперечном шлифе позволило установить, что в обоих случаях микротвердость формируемого покрытия существенно превышает микротвердость магниевого сплава 50 HV_{10} . При использовании токового режима 2 покрытие обладает микротвердостью от 277 до 290 HV_{10} при среднем значении 281 HV_{10} , а при применении режима 1 – от 312 до 330 HV_{10} при среднем значении 319 HV_{10} . При этом существенной разницы между твердостью покрытия, сформированного по обоим режимам, у поверхности и ближе к металлу подложки не наблюдается.

Аналогично предыдущим работам [16, 17] использование оптической микроскопии позволило построить трехмерную модель поверхности ПЭО покрытия, полученной при различных режимах поляризующего импульса. Полученные модели позволили установить количество пор на единицу площади поверхности, их диаметр и глубину. Как видно на трехмерных изображениях поверхности (рис. 3), построенных при увеличении $\times 20$, покрытия, сформированные как по режиму 1, так и по режиму 2, имеют практически одинаковое количество пор на единицу поверхности, а их диаметр и глубина различаются незначительно.

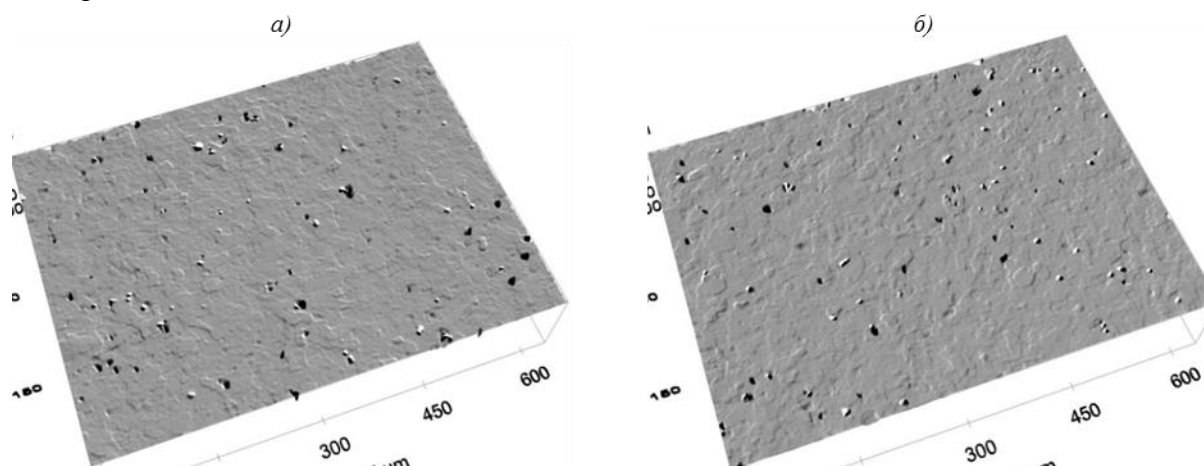


Рис. 3. Фокальная плоскость среза трехмерной модели поверхности на глубине 10 мкм ($\times 20$), полученной по режимам 1 (а) и 2 (б)

Следует отметить довольно большой диаметр дефектов в обоих вариантах, достигающий в некоторых случаях до 10 мкм, при этом их глубина – больше половины толщины покрытия.

Для получения более детального представления о поверхности ПЭО покрытия, сформированного по различным режимам поляризации, дополнительно проведен анализ поверхности методом растровой микроскопии (рис. 4). На полученном изображении поверхности ПЭО покрытия, сформированного по режиму 1, видны ярко выраженные поры (кратеры горения микроплазменных разрядов) диаметром до 15 мкм, расположенные в отдалении друг от друга на расстоянии более двух их диаметров. На поверхности присутствуют трещины, идущие от кратеров или огибающие их по периметру. Протяженность таких трещин достигает 200 мкм, а их раскрытие не превышает 3 мкм. Помимо этого на поверхности присутствуют включения низкой плотности

продолговатой формы, имеющие размер до 20 мкм, а также отмечено наличие других более мелких частиц. Данные включения располагаются на 25–30% площади поверхности образца. Анализ химического состава этих включений показал высокое содержание щелочно-земельных металлов, таких как калий, натрий, кальций. Наибольшее содержание силиката обнаружено по краям кратеров на поверхности ПЭО покрытия, свободной от включений. Одновременно с этим следует отметить, что многие компоненты находятся в аморфном состоянии, что не позволяет получить детальной картины.

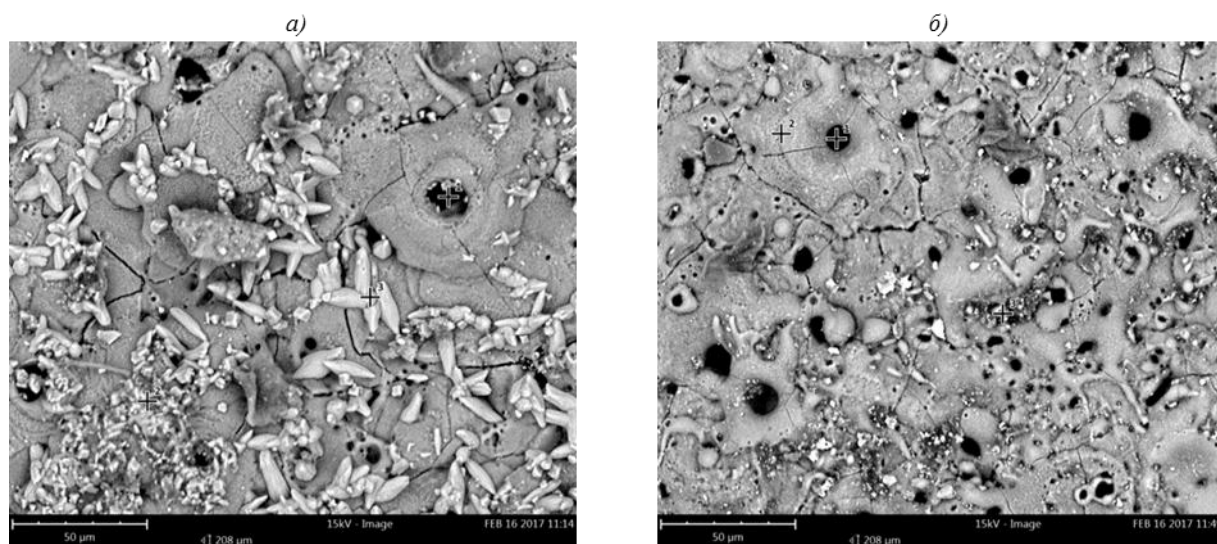


Рис. 4. Морфология ($\times 1300$) поверхности ПЭО покрытия при формировании покрытий по режимам 1 (а) и 2 (б)

На фотографии поверхности ПЭО покрытия, сформированного по токовому режиму 2, видно наличие большого количества пор (кратеров) разного диаметра. Как и при использовании режима 1 в покрытии присутствуют трещины, которые проходят через кратеры малого диаметра, объединяя их. По сравнению с ПЭО покрытием, полученным по режиму 1, практически отсутствует наличие включений низкой плотности в покрытии, полученном по режиму 2. Химический анализ поверхности показал схожесть химического состава поверхности покрытий, сформированных по обоим режимам.

Помимо исследований поверхности ПЭО покрытия методом растровой микроскопии проведен анализ структуры на поперечных срезах образцов (рис. 5). Использование режима 1 приводит к образованию ПЭО покрытия неравномерного по толщине. Верхняя часть (ближе к поверхности) покрытия менее насыщена дефектами, а ближе к металлу подложки ПЭО покрытие имеет существенно большее количество малых дефектов, пор и каналов, соединяющих их. В объеме покрытия (приблизительно в середине толщины) располагаются крупные поры сферической формы, соединенные с поверхностью узким каналом. Следует отметить, что данные поры отделены от металла подложки оксидным слоем толщиной от 7 до 10 мкм, огибающим эти дефекты. Покрытие, сформированное по режиму 2, обладает участками с минимальным количеством дефектов. Поры малых размеров и каналы, соединяющие их, располагаются не только вблизи металла подложки, но и по всей толщине покрытия. В покрытии также имеются крупные поры, расположенные ближе к поверхности, но их диаметр меньше, чем в ПЭО покрытии, сформированном по режиму 1.

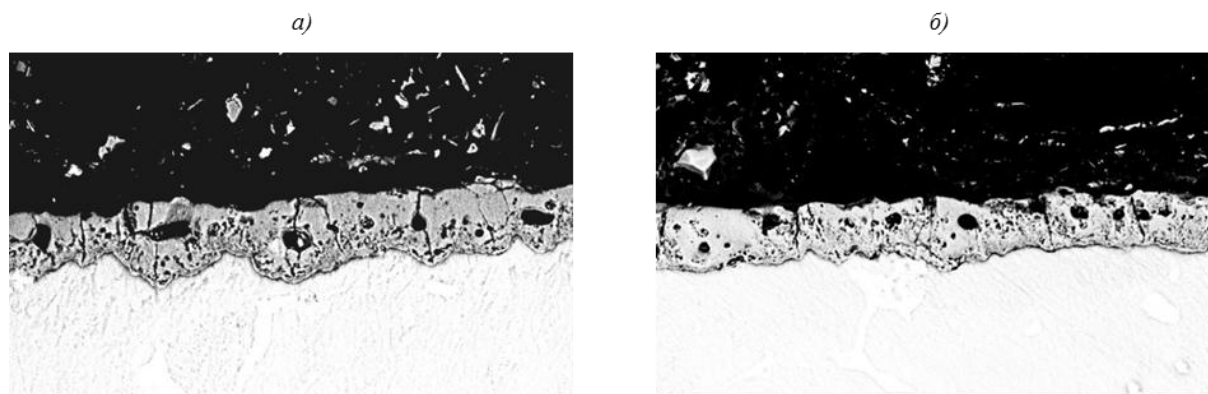


Рис. 5. Структура ПЭО покрытий, полученных по режимам поляризующего импульса 1 (а) и 2 (б)

Исследование химического состава ПЭО покрытия, сформированного по обоим режимам, в области с минимальным количеством дефектов, в поре и в каналах, показало, что в покрытии преимущественно присутствуют кислород, магний, кремний и алюминий. При этом следует отметить, что по мере удаления от поверхности вглубь покрытия уменьшается объемное содержание кремния и незначительно возрастает содержание алюминия. В более ранних работах [18, 19] установлено, что ПЭО покрытия на магниевых сплавах, формируемые в силикатных электролитах, состоят преимущественно из оксидов и силикатов магния.

Проведенные электрохимические исследования образцов с покрытием методом импедансной спектроскопии позволили сравнить по значению модуля импеданса при низких частотах ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$) изоляционные свойства ПЭО покрытий, получаемых по исследованным поляризующим режимам. С учетом полученных данных о структуре ПЭО покрытий построена эквивалентная электрическая схема системы «электролит–покрытие–металл» [20] и рассчитаны значения элементов схемы. Полученные данные позволяют разделить вклад слоев покрытия в защитные свойства и получить численные характеристики для каждого из них [21]. Для лучшего описания поверхностных неоднородностей при расчетах вместо емкостных элементов использовались элементы постоянного сдвига фазы (Constant Phase Elements – CPE). Импеданс элемента CPE представлен формулой:

$$Z_{\text{CPE}} = 1/Y_0(j\omega)^n,$$

где j – мнимая единица; ω – угловая частота ($\omega = 2\pi f$); n и Y_0 – показатель экспоненты и частотно-независимый предэкспоненциальный множитель соответственно.

На рис. 6 схематично изображена эквивалентная электрическая схема, где CPE_I , R_I и CPE_{II} , R_{II} являются элементом постоянного сдвига фазы и сопротивлением внешнего и внутреннего слоев соответственно; R – сопротивление электролита. Сопротивление электролита (R) считали постоянным и равным $30 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$. Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для ПЭО покрытия, сформированного на сплаве МЛ5, приведены в табл. 3.

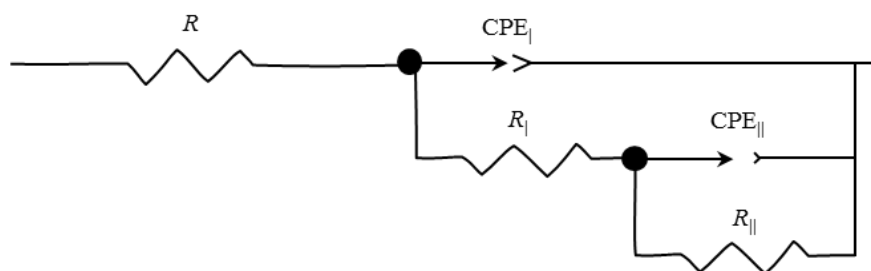


Рис. 6. Эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования экспериментального импедансного спектра

Таблица 3

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для ПЭО покрытия

Условный номер режима	$R_{эл}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	$CPE_{\perp},$		$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	$CPE_{\parallel},$		$R_{\parallel}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$
		$Y_0, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n		$Y_0, \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n		
1	30	$3,39 \cdot 10^{-7}$	0,75	24017	$7,75 \cdot 10^{-6}$	0,60	94078	$0,89 \cdot 10^5$
2	30	$4,96 \cdot 10^{-7}$	0,73	34307	$1,19 \cdot 10^{-5}$	0,72	93239	$0,90 \cdot 10^5$

Несмотря на различия в структуре ПЭО покрытия, результаты импедансной спектроскопии показали, что в целом изоляционные свойства покрытий, сформированных по разным режимам, находятся на одном уровне.

С целью подтверждения электрохимических исследований и достижения объективной оценки защитных свойств ПЭО покрытий, сформированных по обоим режимам, проведены сравнительные ускоренные испытания в КСТ. Внешний вид образцов представлен на рис. 7.



Рис. 7. Образцы из магниевого сплава с ПЭО покрытиями, сформированными по режимам 1 (а) и 2 (б), после экспозиции в течение 96 ч в камере солевого тумана

Результаты сравнительных ускоренных коррозионных испытаний полностью коррелируют с данными электрохимических исследований. Осмотр внешнего вида показал, что цвет ПЭО покрытий не изменяется, зафиксированы лишь подтеки распыляемого раствора. На образцах имеются единичные коррозионные поражения диаметром < 1 мм.

Обсуждение результатов

Как установлено из экспериментальных исследований, ПЭО покрытия, формируемые в силикатных электролитах, состоят преимущественно из ортосиликата магния, оксида магния и оксидов легирующих металлов [19–22]. С учетом электрохимической инертности таких химических соединений единственным механизмом защиты ПЭО покрытия является его изоляционная способность. Наличие дефектов в виде пор, кратеров и каналов является критичным фактором, существенно снижающим защитную способность ПЭО покрытия. Анализ фокальной плоскости трехмерной модели поверхности на глубине 10 мкм образцов ПЭО покрытий, сформированных по обоим исследованным режимам (рис. 2), показал равное количество дефектов на единицу поверхности, что позволяет утверждать о сопоставимых изоляционных и, следовательно, защитных свойствах. Проведенные электрохимические исследования и ускоренные коррозионные испытания в КСТ подтвердили данное предположение.

Разница в морфологии поверхности и структуре ПЭО покрытий, полученных по исследуемым режимам поляризации, связана с отличиями в продолжительности и форме поляризующих импульсов.

По режиму 2 постепенное возрастание напряжения обеспечивает самопроизвольное начало искрового пробоя, а продолжительность импульса 5 мс (согласно работам [12, 13]) обеспечивает поочередное протекание в течение одного поляризующего импульса множества искровых разрядов без принудительного инициирования. С учетом продолжительности существования микроплазменных разрядов (0,03–0,3 мс) и перезарядки (0,1–1,0 мс) [14] за время одного поляризующего импульса по режиму 2 (от 5 до 6 мс) может протекать несколько микроплазменных разрядов малой энергии.

В случае использования режима 1 реализуется принудительное начало искрового пробоя с потенциалом заведомо выше, чем необходимо для самопроизвольного образования искрового пробоя. Этому факту способствует близкая к прямоугольной форма поляризующих импульсов, при ее использовании наложение заданного потенциала происходит мгновенно (рис. 2). За время поляризующего импульса по режиму 1 (0,2 мс) происходит только один микроплазменный разряд большой энергии. Следующая после наложения потенциала пауза позволяет реализовать самопроизвольное затухание микроплазменного разряда.

Таким образом, по режиму 1 за счет протекания одного микроплазменного разряда с высокой энергией формируется единичная пора большого размера, а по режиму 2 в анодный полупериод поляризации протекают многократные искровые пробои меньшей энергии, приводящие к образованию множества пор меньшего диаметра. Причем, если по режиму 1 формируются микроплазменные разряды одинаковой энергии, то по режиму 2 величина энергии микроплазменных разрядов различна. Поэтому по режиму 2 помимо пор большого диаметра на поверхности ПЭО покрытия присутствует большее количество пор небольшого диаметра.

Большой диаметр пор по режиму 1 при реализации принудительного инициирования пробоя диктует необходимость подбора оптимального значения амплитуды потенциала.

Проведение процесса по режиму 1 позволяет получать более твердые покрытия на магниевом сплаве МЛ5, легированном алюминием, за счет армирующего эффекта фаз, содержащих оксид алюминия. Это можно объяснить тем, что высокая энергия микроплазменных разрядов по режиму 1 способствует образованию твердых высокотемпературных фаз оксида алюминия. В то же время недостаточная энергия микроплазменных разрядов по режиму 2 приводит к формированию фаз оксида алюминия менее твердых, вплоть до аморфного состояния. Этот факт косвенно подтверждается результатами замера микротвердости ПЭО покрытий.

Замер затраченной электроэнергии на функционирование установок оксидирования показал, что при использовании принудительного инициирования микроплазменных разрядов (режим 1) на процесс ПЭО тратится меньше энергии на формирование сопоставимого по свойствам покрытия на магниевом сплаве МЛ5. Предположительно это связано с минимизацией затрат энергии на электрохимические процессы, протекающие при плавном повышении напряжения до протекания разряда в анодный полупериод, а также с отсутствием менее эффективных вторичных микроплазменных разрядов.

Заключения

Защитная способность ПЭО покрытий, формируемых на сплаве МЛ5 по обоим режимам, практически одинакова и определяется количеством сквозных дефектов.

Как при синусоидальном импульсе продолжительностью $2 \cdot 10^{-2}$ с, так и при наложении прямоугольного импульса продолжительностью $2 \cdot 10^{-4}$ с, при одинаковой частоте 50 Гц в силикатном электролите на магниевом сплаве МЛ5 формируются ПЭО покрытия с сопоставимым количеством крупных дефектов на единицу поверхности. В то же время более продолжительный синусоидальный импульс приводит к протеканию многочисленных микроплазменных разрядов малой энергии, что способствует образованию большого количества мелких дефектов.

Поляризация в течение $2 \cdot 10^{-4}$ с является достаточной для возникновения пробоя и поджога газопаровой смеси вблизи поверхности магниевых сплавов при реализации процесса ПЭО. Одновременно с этим минимизируется вероятность возникновения вторичных и третичных пробоев, приводящих к увеличению количества мелких пор в покрытии.

Применение более короткого по продолжительности импульса прямоугольной формы позволяет повысить микротвердость ПЭО покрытия.

Замер затрачиваемой на функционирование установок электроэнергии при реализации процесса ПЭО косвенно подтвердил предположение, что, несмотря на более высокую энергию микроплазменных разрядов, режим 1 является энергетически более выгодным, чем режим 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Леонов А.А., Дуюнова В.А., Ступак Е.В., Трофимов Н.В. Литье магниевых сплавов в разовые формы, полученные новыми методами // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №12. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.06.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-1-1.
3. Уридия З.П., Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Косарина Е.И. Контроль качества литья из магниевых сплавов и способы восстановления герметичности отливок // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №12. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.06.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-4-4.
4. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
5. Каримова С.А., Дуюнова В.А., Козлов И.А. Конверсионное покрытие для жаропрочного литейного магниевых сплавов МЛ10 // Литейщик России. 2012. №2. С. 26–28.
6. Козлова А.А., Кондрашов Э.К. Системы лакокрасочных покрытий для противокоррозионной защиты магниевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 44–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-44-47.
7. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиаци-

- онной техники // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: юбил. науч.-технич. сб. М.: ВИАМ, 2007. С. 20–26.
8. Козлов И.А., Каримова С.А. Коррозия магниевых сплавов и современные методы их защиты // Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 15–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-15-20.
 9. Гнеденков С.В., Сидорова М.В., Синебрюхов С.Л., Антипов В.В., Бузник В.М., Волкова Е.Ф., Сергиенко В.И. Стрoение и свойства покрытий, полученных методом плазменного электролитического оксидирования на авиационных магниевых сплавах // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S2. С. 36–45.
 10. Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L. et al. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminum // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. Vol. 36. P. 2110–2120.
 11. Yerokhin A.L., Shatrov T.A., Samsonov V.I. et al. Oxide ceramic coatings on aluminum alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process // *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 199. P. 150–157.
 12. Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Time dependent statistics of plasmadischarge parameters during bulk AC plasma electrolytic oxidation of aluminium // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 268. P. 397–409.
 13. Nomine A., Troughton S.C., Nomine A.V. et al. High speed video evidence for localised discharge cascades during plasma electrolytic oxidation // *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 269. P. 125–130.
 14. Troughton S.C., Nomine A., Nomine A.V. et al. Synchronised electrical monitoring and high speed video of bubble growth associated with individual discharges during plasma electrolytic oxidation // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 359. P. 405–411.
 15. Troughton S.C., Nomine A., Deana J., Clyne T.W. Effect of individual discharge cascades on the microstructure of plasma electrolytic oxidation coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 389. P. 260–269.
 16. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е. Влияние формы поляризующего тока на защитные свойства плазменного электролитического покрытия на сплаве МЛ5 // *Материаловедение.* 2015. №9. С. 25–31.
 17. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Виноградов С.С. Влияние самопроизвольного и принудительного затухания микроплазменного разряда на свойства формируемого ПЭО-покрытия на сплаве МЛ5 // Сб. науч.-технич. конф.: Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях. М.: ВИАМ, 2016. С. 8.
 18. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е., Пастухов А.С. Влияние соотношения амплитуд поляризующего тока на защитные свойства ПЭО покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 // *Коррозия: материалы, защита.* 2016. №11. С. 40–48.
 19. Козлов И.А., Павловская Т.Г., Волков И.А. Влияние поляризующего тока на свойства плазменного электролитического покрытия для магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr // *Авиационные материалы и технологии.* 2013. №3. С. 7–12.
 20. Каримова С.А., Козлов И.А., Волков И.А. Повышение защитных свойств неметаллических неорганических покрытий на магниевых сплавах // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №9. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.06.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-9-9.
 21. Козлов И.А., Дуюнова В.А. Влияние наполнения в растворе натриевого жидкого стекла на электрохимические свойства плазменного электролитического покрытия на сплаве ВМЛ20 // *Авиационные материалы и технологии.* 2015. №4 (37). С. 61–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-61-66.
 22. Kozlov I.A., Kulyushina N.V., Kutyrev A.E. Influence of polarizing current form on protective properties of plasma-sprayed electrolytic coating on alloy ML5 // *Inorganic Materials: Applied Research.* 2016. No. 1. P. 119–125. DOI: 10.1134/S2075113316010111.