

УДК 669.721.5

И.А. Козлов¹, С.С. Виноградов¹, З.П. Уридия¹,
В.А. Дуюнова¹, В.А. Манченко²

ЭФФЕКТ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ТРАВЛЕНИЯ СПЛАВА МЛ5 ПЕРЕД ПЛАЗМЕННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-32-42

В настоящее время защита магниевых сплавов методом плазменного электролитического оксидирования является наиболее перспективной. Защитные свойства получаемых покрытий в большой степени зависят от структуры поверхности магниевого сплава. Наличие на поверхности сплава фазы, содержащей алюминий, типа $Mg_{17}Al_{12}$ приводит к формированию покрытия с большим количеством сквозных дефектов. Предварительное травление магниевого сплава в растворе щелочи или плавиковой кислоты существенно снижает пористость покрытия и, следовательно, повышает его защитные свойства.

Ключевые слова: плазменное электролитическое оксидирование, микродуговое оксидирование, анодное оксидирование, магниевые сплавы, структура покрытия, подготовка поверхности.

I.A. Kozlov¹, S.S. Vinogradov¹, Z.P. Uridiya¹,
V.A. Dyuynova¹, V.A. Manchenko²

EFFECT OF PRELIMINARY ETCHING OF ALLOY ML5 BEFORE PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION

Protection of magnesium alloys by method of plasma electrolytic oxidation is the most perspective. Protective properties of received coverings in big degree depend on surface structure of magnesium alloy. Availability on surface of alloy the phases containing aluminum, the $Mg_{17}Al_{12}$ type leads to covering forming with large amount of through defects. Preliminary etching of magnesium alloy in solution of alkali or fluoric acid significantly reduces porosity of covering and, therefore, increases its protective properties.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, microarc oxidation, anodic oxidation, magnesium alloys, coating structure, surface preparation.

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» [Bauman Moscow State Technical University (National Research University of Technology)]; e-mail: bauman@bmsu.ru

Введение

Металлические материалы играют значительную роль в отечественной промышленности и во многом определяют экономический потенциал страны [1]. В настоящее время основными конструкционными материалами в авиастроении остаются металлы, производство которых в мире значительно превосходит производство других материалов. Необходимо отметить, что в последние десятилетия наблюдается тенденция использования в современной технике металлов с высокой удельной прочностью. К ним следует отнести и такой металл, как магний.

Существующие в настоящее время технологии защиты от коррозии магниевых сплавов не полностью отвечают предъявляемым требованиям [2, 3]. Увеличение защитных свойств покрытий для металлических материалов 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] и в значительно меньшей степени – электрохимическую обработку поверхности [6]. Получаемые 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 применяют технологию плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [7, 8]. Процесс ПЭО широко востребован для алюминиевых сплавов. Применительно к магниевым сплавам ПЭО находится на стадии становления [9–11]. Совершенствуются технологические источники тока и токовые режимы процесса [12–15]. Для достижения более высоких защитных и изоляционных свойств предлагаются различные варианты уплотнения покрытий [16–19]. Однако влияние химического состава поверхности на структуру и свойства ПЭО-покрытия на магниевых сплавах изучено не так широко. Например, в работе [20] китайского коллектива рассматривается вопрос влияния термического состояния сплава AZ91 на свойства ПЭО-покрытия.

Установлено [20], что микроструктура и химический состав выходящих на поверхность образцов фаз магниевого сплава влияют на электрохимические свойства ПЭО-покрытия. Наиболее слабым местом данного вида покрытия с точки зрения коррозии являются зоны с фазой Al_xMn_y . Около этой фазы формируется рыхлое покрытие, имеющее большое количество дефектов. Для уменьшения дефектности ПЭО-покрытия необходимы мероприятия по снижению гетерогенности поверхности магниевого сплава.

Исходя из наименьшего химического воздействия на магний, для предварительной химической обработки литейного магниевого сплава МЛ15 выбраны растворы щелочи и плавиковой кислоты с целью снижения гетерогенности поверхности сплава. В данной работе сопоставлены свойства и структура ПЭО-покрытия, сформированного после различных вариантов химической обработки литейного магниевого сплава МЛ15.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 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

Для проведения исследований выбран литейный магниевый сплав МЛ15, химический состав которого приведен в табл. 1. На каждый из рассматриваемых вариантов формирования ПЭО-покрытия использовали по 5 и более образцов размером $50 \times 50 \times 5$ мм. Для исследований взяты образцы магниевого сплава в литом состоянии, так как они имеют наиболее гетерогенный фазовый состав в отличие от термически обработанных.

Таблица 1

Химический состав сплава МЛ15								
Содержание элемента, % (по массе)								
Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Zr
Основа	7,5–9	0,2–0,8	0,15–0,5	0,25	0,1	0,06	0,01	0,002

Подготовку поверхности перед ПЭО проводили путем травления в растворе, содержащем 200 г/л щелочи, или в 30%-ном растворе плавиковой кислоты.

Токовый режим ПЭО использовали исходя из выводов предыдущих работ [13–15]. Продолжительность оксидирования составляла 10 мин, длительность поляризующих импульсов $2 \cdot 10^{-4}$ с и частота их подачи 250 Гц. В качестве ванны использовали емкость из нержавеющей стали, оборудованную системой водяного охлаждения, обеспечивающей постоянную температуру водного раствора электролита. Для исследований использовали электролит, состоящий из натриевого жидкого стекла и гидроксида натрия.

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.

Электрохимические измерения проводили на универсальном потенциостат-гальваностате SI 1287A, оборудованном анализатором частотного отклика SI 1260 фирмы Solartron Mobrey Ltd, в трехэлектродной ячейке Flat Cell Kit Model K0235 (фирма Princeton Applied Research, США) при комнатной температуре в 3%-ном растворе NaCl. Поляризуемая площадь образца не превышала $5,48 \text{ см}^2$.

Результаты и обсуждение

Реализуемые электрохимические и химические процессы при плазменном электролитическом оксидировании вблизи фаз магниевое сплава характеризуются разными скоростями образования оксидных соединений [7]. Данным фактом нельзя пренебрегать, так как размер фазовых составляющих литейного сплава достигает 20 мкм и более, что должно оказывать существенное воздействие на микроструктуру ПЭО-покрытия.

На рис. 1 представлены поперечные шлифы сплава МЛ5 с ПЭО-покрытием, полученным на разных участках образца, имеющие включения фазы $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (светло-серые области разветвленной формы) и фазы Al_8Mn_2 (белые области в виде пятен). Видно, что на разных участках образца микроструктура ПЭО-покрытия разная. Так, ПЭО-покрытие, сформированное на участке магниевое сплава без включений алюминийсодержащих фаз, плотное и без больших и сквозных дефектов. Такая же структура ПЭО-покрытия, сформированного на участке магниевое сплава, на поверхности которого изначально (до начала формирования ПЭО-покрытия) не присутствовала алюминийсодержащая фаза. На участке магниевое сплава, на поверхности которого изначально присутствовала алюминийсодержащая фаза (фаза $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ – на рис. 1, а и б; фаза Al_xMn_y – на рис. 1, в), формируется ПЭО-покрытие, имеющее крупные дефекты и сквозные поры.

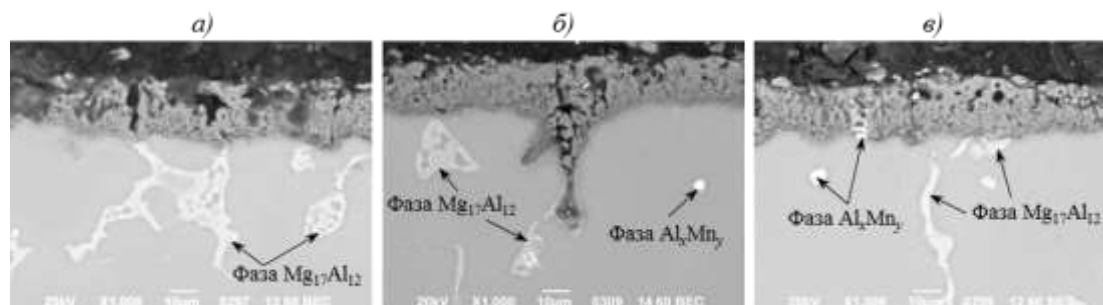


Рис. 1. Поперечный шлиф сплава МЛ5 с ПЭО-покрытием:

а – участок ПЭО-покрытия, формирующегося на фазе $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, изначально находящейся на поверхности сплава; б – участок ПЭО-покрытия, сформированного на месте фазы $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, в глубине магниевое сплава; в – участок ПЭО-покрытия с минимальным количеством сквозных дефектов, образовавшихся на фазе Al_8Mn_2 , изначально находящейся на поверхности сплава

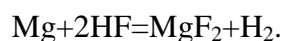
Данное явление объясняется тем, что на ранней стадии ПЭО в начале роста напряжения на разных фазах магниевого сплава формируется плотный барьерный оксидный слой разной толщины и с разным сопротивлением. Более низкая толщина и меньшее электросопротивление у барьерного оксидного слоя, сформированного на фазах $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_xMn_y .

При переходе к следующей стадии ПЭО при высоком напряжении появляется свечение на поверхности образца из-за образования микроискр в результате пробоя оксидного слоя. Возникновение искр и, соответственно, поджог газопаровой смеси происходит в энергетически выгодных местах покрытия, каковыми являются участки с меньшим электросопротивлением барьерного оксидного слоя. Для сплава МЛ5 такими местами являются участки покрытия с меньшей толщиной оксидного слоя на фазах $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_xMn_y . Кроме того, эти участки характеризуются более низким удельным электрическим сопротивлением. В качестве примера можно привести удельное электрическое сопротивление чистых магния и алюминия: $0,37 \cdot 10^{-8}$ и $0,227 \cdot 10^{-8}$ Ом·м соответственно [20]. Исходя из этого, велика вероятность возникновения на алюминийсодержащей фазе множества пробоев, реализованных за довольно короткий период времени. Чем больше пробоев, тем сильнее разогрев оксидной пленки и тем сильнее уменьшается ее электросопротивление и возникает больше пробоев. Часто возникающие микроплазменные разряды вблизи одной и той же точки приводят к локальному разрушению покрытия и образованию сквозного дефекта. Поэтому на фазах $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_xMn_y и вблизи их наблюдается локальное увеличение количества пробоев и, следовательно, образование большого количества дефектов в ПЭО-покрытии.

Локализация микроплазменных разрядов на фазах $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_xMn_y и вблизи них в процессе ПЭО приводит к выборочному окислению этих фаз и распространению ПЭО-покрытия в глубину магниевого сплава (рис. 1, б).

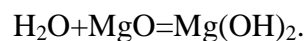
На основании представленных результатов можно предположить, что отсутствие на поверхности интерметаллидных соединений должно снизить количество сквозных дефектов и повысить изоляционные свойства ПЭО-покрытия. Добиться этого возможно предварительной химической обработкой магниевого сплава, позволяющей скрыть алюминийсодержащие фазы, выходящие на поверхность сплава, под слоем малорастворимых соединений магния, которые обеспечивают химическую гомогенность поверхности на микроуровне. Такими малорастворимыми соединениями магния являются фторид и гидроксид магния.

Подготовку поверхности осуществляли в растворах щелочи и плавиковой кислоты. При обработке сплава в растворе плавиковой кислоты на его поверхности образуется пленка из нерастворимого фторида магния:

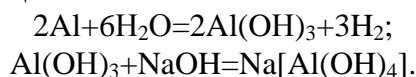


Остальные компоненты (алюминий и марганец) не могут обеспечить себе защиту в виде пассивной пленки, вследствие чего активно взаимодействуют с плавиковой кислотой вплоть до полного растворения.

Щелочь на магний не действует. При обычных условиях поверхность магния покрыта довольно прочной защитной пленкой оксида магния MgO , который хоть и медленно, но все же реагирует с водой, образуя при этом нерастворимый гидроксид магния:



Другие фазовые составляющие сплава МЛ5, насыщенные алюминием, растворяются в растворе щелочи с образованием алюмината натрия или гидроксида алюминия, растворимые в избытке щелочи:



Для дальнейших исследований выбраны два раствора, содержащие 30%-ную плавиковую кислоту и 200 г/л щелочи. Следует отметить, что щелочной раствор хорошо зарекомендовал себя в промышленности для снятия хроматных пленок с магниевых сплавов. В качестве образцов использовали пластинки магниевого сплава МЛ5 в литом состоянии, обеспечивающем присутствие всех типов фаз. Максимальное время обработки установлено экспериментально и составляет 450 с. Дальнейшее увеличение времени обработки обеспечивает существенное изменение поверхности, видимое невооруженным глазом, при этом не происходит изменения фазового состава поверхности.

Следует отметить, что после травления в щелочном растворе наблюдалось изменение цвета поверхности образцов на светло-серо-коричневый. При травлении в кислотном растворе изменение цвета, видимое глазу, не наблюдалось.

Анализ поверхности вели с помощью спектральной электронной микроскопии и лазерной конфокальной микроскопии. Фиксацию поверхности осуществляли после 30, 60, 180, 300 и 450 с травления, что позволило оценить степень растворения интерметаллидных фаз $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ и Al_xMn_y магниевого сплава (рис. 2 и 3).

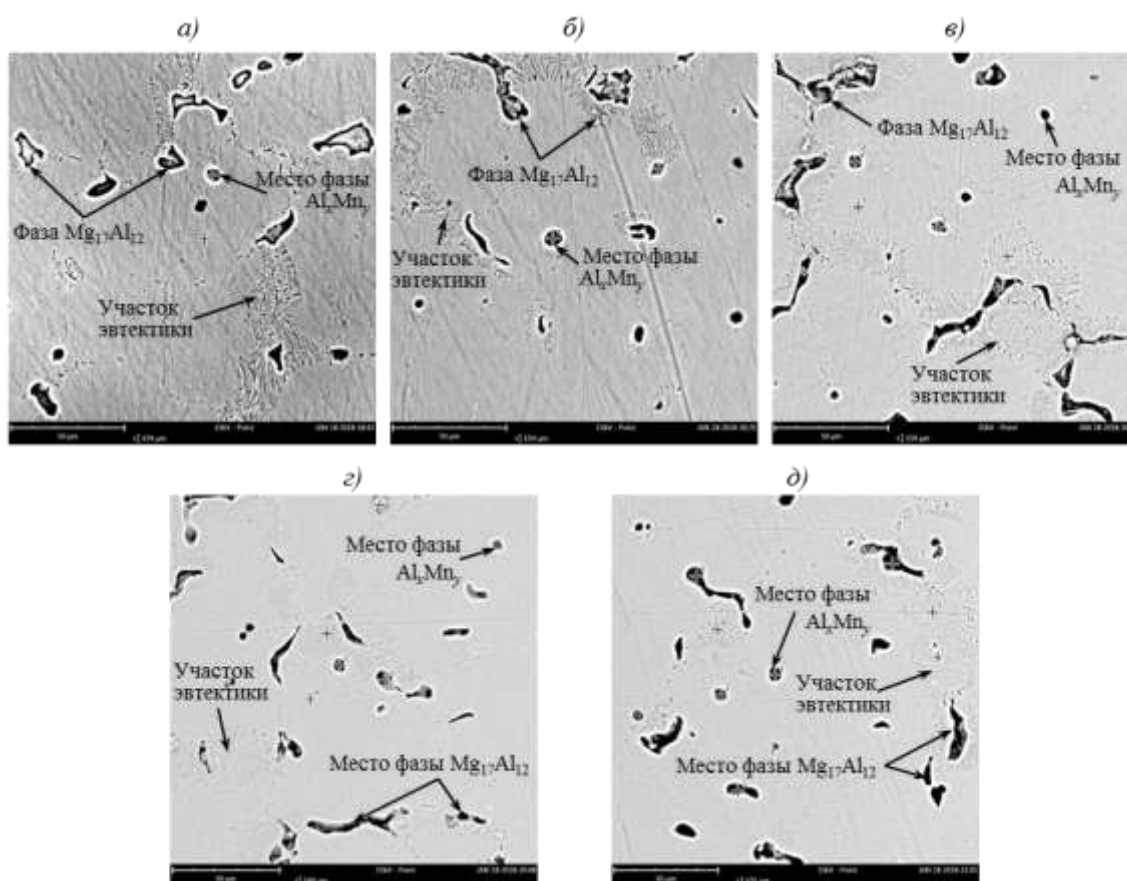


Рис. 2. Состояние поверхности после кислотного травления в растворе HF в течение 30 (а), 60 (б), 180 (в), 300 (г) и 450 с (д)

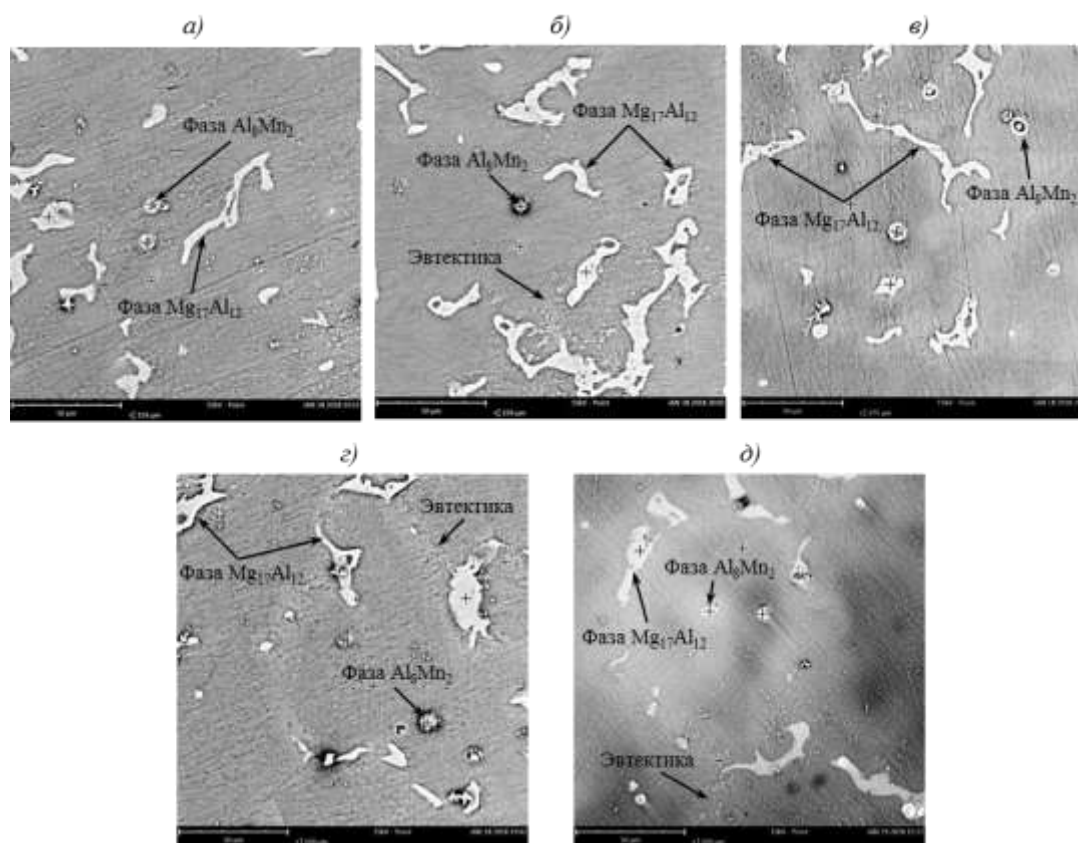


Рис. 3. Состояние поверхности после щелочного травления в течение 30 (а), 60 (б), 180 (в), 300 (г) и 450 с (д)

Установлено, что в процессе обработки в растворе HF (рис. 2) постепенно растворяются интерметаллидные фазы вплоть до их полного исчезновения. Растворение фаз, содержащих марганец, происходит в впервые 30–60 с. За это же время наблюдается существенное уменьшение геометрических размеров фазы $Mg_{17}Al_{12}$ и практически полное растворение эвтектики. В связи с тем, что фаза $Mg_{17}Al_{12}$ обладает относительно большими геометрическими размерами, ее травление происходит более продолжительное время. Вплоть до 300 с обработки фиксировалось ее наличие. Одновременно с этим следует отметить, что на снимках сложно выявить границы зерен сплава, что подтверждает предположение о минимальном химическом взаимодействии основной фазы с плавиковой кислотой.

Эффект от использования щелочного раствора для обработки образцов магниевого сплава МЛ5 иной. Предположение о том, что щелочной раствор будет интенсивно взаимодействовать с алюминием подтвердился не полностью. Зафиксировано растворение эвтектики и уменьшение геометрических размеров фазы Al_xMn_y . Полного растворения интерметаллидных фаз не зафиксировано (рис. 3). Поверхность образцов стала матовой.

Исследование методом конфокальной лазерной микроскопии образцов после обработки позволило зафиксировать изменение шероховатости поверхности образцов из сплава МЛ5 во время обработки в щелочном и кислотном растворах травления, а также построить трехмерную модель поверхности образца (на рис. 4 и 5 более темный цвет соответствует более глубоким участкам поверхности). Анализ моделей поверхности показал, что наиболее сильное воздействие на поверхность образцов оказывает щелочное травление. На фокальных моделях поверхности образцов зафиксировано травящее воздействие на фазы, содержащие магний, алюминий и марганец. Наиболее сильное влияние оказывается на фазу Al_xMn_y . На рисунках места, где была вытравлена эта фаза, выглядят как черные точки, имеющие наибольшую глубину. Серыми участками

поверхности на трехмерных моделях обозначены места травления фазы $Mg_{17}Al_{12}$. Они становятся заметны после 60-й секунды травления. Начиная с 180-й секунды травления в щелочи, зафиксировано существенное растравление поверхности вне зависимости от химического состава фаз, что сопровождается увеличением шероховатости поверхности вплоть до 30% относительно исходной. Можно предположить, что такой эффект вызван наличием в твердом растворе алюминия, что не позволяет формировать на поверхности защитную гидроксидную пленку, в отличие от чистого магния или иных сплавов.

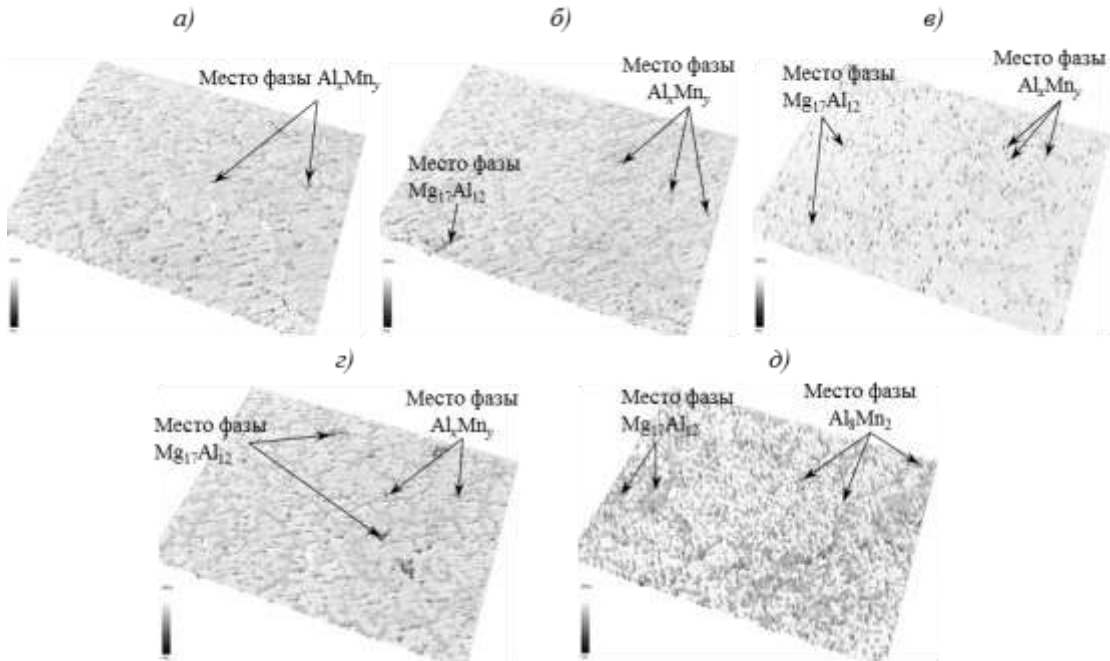


Рис. 4. Трехмерная модель поверхности после травления в NaOH в течение 30 (а), 60 (б), 180 (в), 300 (г) и 450 с (д)

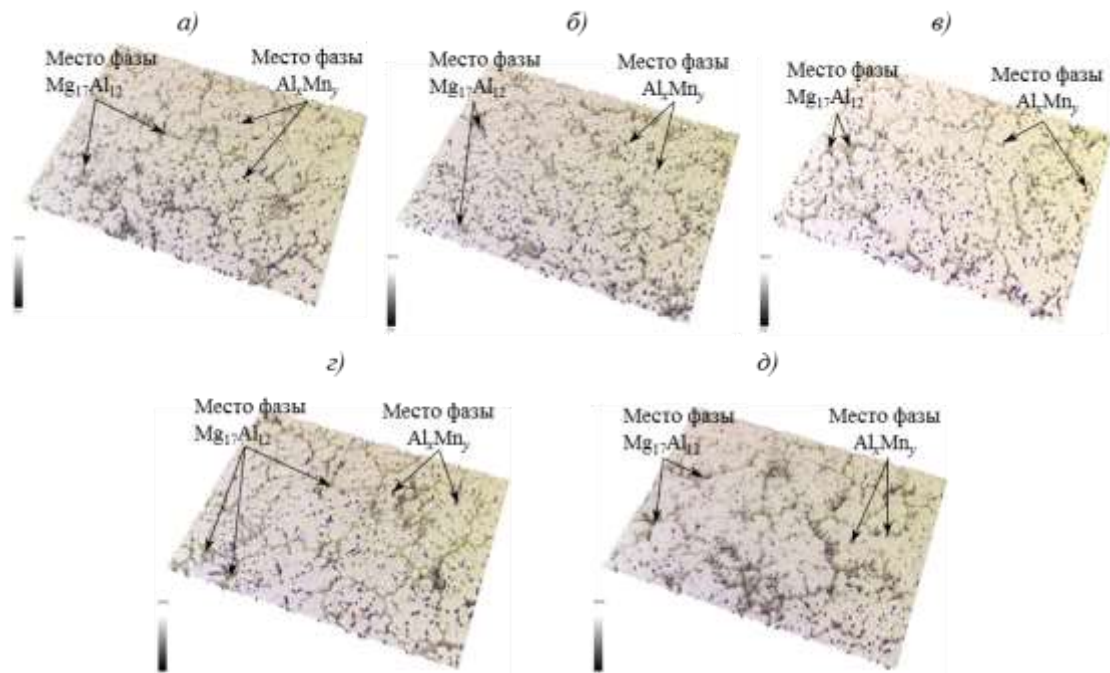


Рис. 5. Трехмерная модель поверхности после травления в HF в течение 30 (а), 60 (б), 180 (в), 300 (г) и 450 с (д)

Травление в плавиковой кислоте дало иной эффект. Отличия между фокальными моделями поверхности не столь велики. Участки, на которых вытравлен марганец, также изображены в виде черных точек. Эти места самые глубокие. После 60-й секунды травления в кислоте становятся более заметными места, где вытравлены фазы, насыщенные алюминием. Дальнейшее воздействие кислоты вплоть до 450 с значительных изменений на топографию поверхности не оказывает. Воздействие на основную фазу сплава минимально. Применение травления в плавиковой кислоте уменьшает растравливание поверхности сплава по сравнению с щелочным травлением: шероховатость поверхности образцов увеличена на 17–19% относительно исходной.

С целью подтверждения теоретических предположений о влиянии химического состава обрабатываемой поверхности на структуру и изоляционные свойства ПЭО-покрытия осуществлено оксидирование образцов в исходном и травленном состояниях поверхности. На основании полученных результатов для травления в щелочи и плавиковой кислоте выбрано время обработки 450 и 300 с соответственно. Данные временные промежутки травления позволяют получить характерный для выбранных типов обработки рельеф и фазовый состав на поверхности образцов.

Формирование на образцах, как предварительно травленных, так и без обработки покрытия, осуществляли при одном и том же поляризующем режиме в силикатно-щелочном электролите. В процессе нанесения покрытия осуществляли визуальное наблюдение за образцами, однако явных отличий в характере плазменных микроразрядов не обнаружено. Фиксация тока и напряжения также не позволила выявить существенных различий. Установлено, что конечное значение катодного и анодного напряжения на образцах, обработанных в кислоте и щелочи, на 2–3% превышало исходное.

При визуальном осмотре поверхности образцов после ПЭО установлено, что поверхность образцов имеет равномерный матовый белый цвет. Замер толщины покрытия токовихревым методом показал, что на всех образцах толщина покрытия находится в пределах 30–35 мкм. Уменьшение толщины покрытия наблюдается от края к центру образца. Разница в толщине покрытия на образцах без подготовки и с подготовкой поверхности находится на уровне погрешности метода.

Проведенные электрохимические исследования методом импедансной спектроскопии образцов с ПЭО-покрытиями позволили установить, что подготовка в растворах травления позволяет достичь лучшей изоляционной способности покрытия в 3%-ном растворе хлорида натрия. Значение модуля импеданса $|Z|$ для образцов, обработанных в плавиковой кислоте, составляет от 71 до 76 кОм/см², для образцов, обработанных в щелочи, – от 60 до 64 кОм/см², для образцов без обработки – от 27 до 30 кОм/см².

Данные результаты показывают, что предварительная подготовка позволяет обеспечить повышение изоляционной способности покрытия в 2 раза. Детальный анализ электрохимических свойств покрытия проведен путем построения эквивалентной схемы, представляющей собой ряд сопротивлений и емкостей, выстроенных в определенном порядке, имитирующем электрохимическое поведение покрытия.

Расчетные данные параметров элементов эквивалентной электрической схемы позволили установить, что внешний слой покрытия имеет сопротивление в 5–10 раз меньше, чем внутренний (табл. 2). Данный результат свидетельствует о том, что поверхностный слой имеет большее количество открытых пор и трещин, чем внутренний. При электрохимическом измерении такие дефекты заполняются электролитом, снижая электросопротивление слоя или всего покрытия в целом.

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для ПЭО-покрытия

Тип подготовки поверхности	Удельное электрическое сопротивление, Ом/см ²			Модуль импеданса $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$, кОм/см ²
	электролита	внешнего слоя покрытия	внутреннего слоя покрытия	
Без подготовки	30	25772	91807	27
Обработка в HF	30	24162	332950	71
Обработка в NaOH	30	44336	116000	63

Сравнивая расчетные значения элементов эквивалентной схемы, следует отметить высокую изоляционную способность внутреннего слоя ПЭО-покрытия, сформированного на образце после подготовки в плавиковой кислоте. Его суммарное сопротивление в 3 раза превосходит суммарное сопротивление ПЭО-покрытия без подготовки и в 2 раза – суммарное сопротивление ПЭО-покрытия после щелочного травления. Это связано с более плотной структурой оксидного покрытия, сформированного на поверхности, предварительно протравленной в растворе плавиковой кислоты. Такое различие в структуре ПЭО-покрытия и, следовательно, его сопротивлении объясняется структурой и сопротивлением плотного барьерного слоя, который начинает формироваться в начале роста напряжения. При низком напряжении структура барьерного слоя соответствует исходной структуре поверхности сплава: плотность барьерного слоя будет увеличиваться при переходе от алюминий- и марганецсодержащих фаз к фазе магниевого сплава, а также от поверхности, травленной в щелочи, к поверхности, травленной в плавиковой кислоте. При увеличении напряжения до напряжения микродугового режима оксидирование барьерный слой начинает углубляться в толщу магниевого сплава. Его структура практически не изменяется вне зависимости от наличия различных фаз под поверхностью сплава, так как в начале процесса сформированная структура определяет локальную мощность пробоев. Как было показано ранее, чем больше пробоев, тем сильнее разогрев оксидной пленки, тем сильнее уменьшается ее электросопротивление и возникает больше пробоев, т. е. барьерный слой с менее плотной структурой воспроизводится с той же структурой.

Анализ поперечных шлифов методом сканирующей электронной микроскопии подтвердил зависимость характера ПЭО-покрытия от структуры барьерного слоя, сформированного на начальной стадии плазменного электролитического процесса, т. е. от исходного состояния поверхности образца, и отсутствие зависимости характера ПЭО-покрытия от наличия разных фаз в глубине сплава. На рис. 6 представлена структура ПЭО-покрытия, сформированного на магниевом сплаве с различным состоянием исходной поверхности.

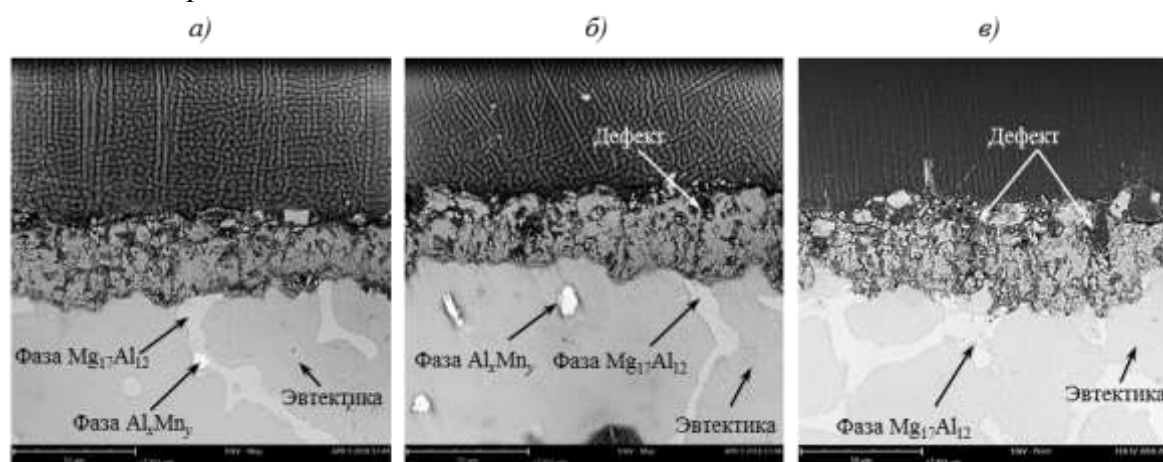


Рис. 6. Поперечные шлифы образцов с ПЭО-покрытием при травлении в растворах HF (а) и NaOH (б) (в – без травления)

На рис. 6, а представлена структура ПЭО-покрытия с минимальным количеством дефектов и практически полным отсутствием сквозных пор, сформированного на поверхности сплава, предварительно травленной в плавиковой кислоте, вне зависимости от включения в процесс формирования покрытия алюминийсодержащей фазы. Размер дефектов относительно мал, а сами они распределены в основном объеме покрытия. Из рис. 6, б видно, что предварительное травление магниевое сплава в растворе щелочи ухудшает структуру ПЭО-покрытия: там, где ПЭО-покрытие сформировано на алюминийсодержащей фазе появилась сквозная пора. ПЭО-покрытие на образцах без обработки имеет максимальное количество дефектов, особенно вблизи фаз, насыщенных алюминием (рис. 6, в). Большинство дефектов имеют сквозной характер, что привело к пониженному электросопротивлению покрытия в 3%-ном растворе NaCl.

Проведенный микрорентгеноспектральный анализ зафиксировал наличие в ПЭО-покрытии, сформированном как на травленной, так и на необработанной поверхности сплава, повышенного содержания алюминия в тех местах покрытия, которые сформировались как на фазе $Mg_{17}Al_{12}$, так и вблизи нее. Это подтверждает ранее высказанное предположение о том, что структуру ПЭО-покрытия определяет главным образом исходное состояние поверхности магниевое сплава. Последующее включение в формирующееся ПЭО-покрытие алюминийсодержащей фазы практически не изменяет характера структуры покрытия.

Заключения

1. Структура ПЭО-покрытия зависит от электрохимической гетерогенности поверхности магниевое сплава МЛ5. Наличие на поверхности сплава алюминий- и марганецсодержащих фаз приводит к локализации микроплазменных разрядов и, как следствие, к развитию в ПЭО-покрытии объемных дефектов и сквозных пор.

2. Предварительное вытравливание алюминий- и марганецсодержащих фаз повышает гомогенность поверхности магниевое сплава МЛ5 и улучшает структуру ПЭО-покрытия.

3. Дополнительное улучшение структуры ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МЛ5 достигается при формировании в процессе вытравливания алюминий- и марганецсодержащих фаз нерастворимых пленок, обладающих повышенным электросопротивлением. Такие пленки на начальных стадиях ПЭО при малых напряжениях препятствуют анодному травлению компонентов сплава и способствуют формированию плотного барьерного слоя при повышенном напряжении, что делает его по всей поверхности образца более равномерным как по толщине, так и по электрическим параметрам. Наилучший эффект достигается при предварительном травлении магниевое сплава МЛ5 в 30%-ном растворе плавиковой кислоты в течение 300 с.

4. Анализ поперечных шлифов методом сканирующей электронной микроскопии и проведенный микрорентгеноспектральный анализ ПЭО-покрытий показали, что структуру ПЭО-покрытия определяет главным образом исходное состояние поверхности магниевое сплава; последующее включение в формирующееся ПЭО-покрытие алюминийсодержащей фазы практически не изменяет характера структуры покрытия.

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. Волкова Е.Ф. Анализ и итоги Международной конференции «Магний–21. Новые горизонты» (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №1 (40). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-86-94.
3. Волкова Е.Ф., Мостяев И.В. Влияние некоторых примесей на структуру, фазовый состав и свойства магниевых сплавов, содержащих редкоземельные элементы // *Металлы*. 2018. №1. С. 64–71.
4. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // *Наука и жизнь*. 2012. №11. С. 16–21.
5. 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.
6. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2007: юбил. науч.-технич. сб. М.: ВИАМ, 2007. С. 20–26.
7. Darband G.B., Aliofkhaezraei M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2017. Vol. 5. P. 74–132.
8. Владимиров Б.В., Крит Б.Л., Морозова Н.В., Эпельфельд А.В. Исследование свойств модифицированного магниевого сплава МА21, предназначенного для использования в биосенсорных системах // *Биотехнология и качество жизни: материалы Междунар. науч.-практич. конф.* 2014. С. 179–180.
9. Козлов И.А., Виноградов С.С., Наприенко С.А. Структура и свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 в силикатно-фосфатном электролите // *Коррозия: материалы, защита*. 2017. №8. С. 35–41.
10. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Schneider O. и др. Влияние катодных микроразрядов на скорость образования и строение покрытий, формируемых на магниево-сплаве методом плазменно-электролитического оксидирования // *Перспективные материалы*. 2014. №5. С. 59–64.
11. Владимиров Б.В., Крит Б.Л., Людин В.Б., Морозова Н.В., Суминов И.В., Эпельфельд А.В. Влияние состава электролита на свойства сплава МА2-1 при микродуговом оксидировании // *Известия Томского политехнического университета*. 2014. Т. 324. №2. С. 143–148.
12. Felix Tjiang, Li-Wei Ye, Yan-Jang Huang et al. Effect of processing parameters on soft regime behavior of plasma electrolytic oxidation of magnesium // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. s567–s572.
13. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Влияние формы поляризующих импульсов на структуру и защитные свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №8 (56). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-8-12-12.
14. 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.
15. 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.
16. Олейник С.В., Руднев В.С., Кузенков Ю.А. и др. Защитные свойства наполненных триалкоксисиланами ПЭО-покрытий на магниево-сплаве МА-8 // *Коррозия: материалы, защита*. 2016. №12. С. 29–33.
17. Олейник С.В., Руднев В.С., Кузенков Ю.А. и др. Ингибированные ПЭО-покрытия на магниево-сплаве МА-8 // *Коррозия: материалы, защита*. 2015. №10. С. 39–44.
18. Mingo B., Arrabal R., Mohedano M. et al. Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 433. P. 653–667.
19. Chen Y., Yang Y., Zhang W. et al. Influence of second phase on corrosion performance and formation mechanism of PEO coating on AZ91 Mg alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 718. P. 92–103.
20. Кухлинг Х. *Справочник по физике*. Пер. с нем. М.: Мир, 1982. 475 с.