

Микродуговое оксидирование в электролитах-суспензиях (обзор)

А. М. Борисов^а, Б. Л. Крит^а, В. Б. Людин^б,
Н. В. Морозова^с, И. В. Суминов^а, А. В. Эпельфельд^а

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского» (ФГБОУ ВПО МАТИ), ул. Полбина, 45, г. Москва, 109383, Россия, e-mail: anatoly_borisov@mail.ru, bkrit@mail.ru, tompeve-2005@yandex.ru, apelfeld@yandex.ru

^бФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный аграрный заочный университет» (ФГБОУ ВПО РГАЗУ), ул. Ю. Фучика, д. 1, г. Балашиха, Московская обл., 143900, Россия, e-mail: ludin-nine@yandex.ru

^сГосударственное бюджетное образовательное учреждение дополнительного профессионального образования «Российская медицинская академия последипломного образования» (ГБОУ ДПО РМАПО), ул. Баррикадная, д. 2/1, г. Москва, 123995, Россия, e-mail: innat.m@mail.ru

Систематизирован опыт использования электролитно-плазменных методов применительно к улучшению характеристик металлов вентильной группы. Основное внимание уделено формированию покрытий методом микродугового оксидирования (МДО) в электролитах-суспензиях, содержащих порошки различной степени дисперсности (от нанометров до десятков микрон) и природы (оксиды, карбиды, нитриды, бориды, графит и др.). Представлена феноменологическая модель механизма формирования МДО-покрытий, сформированных в электролитах-суспензиях, приведены характеристики электролитов и покрытий. Описаны результаты собственных исследований состава МДО-покрытий, проведенных методом моделирования спектров ядерного обратного рассеяния (ЯОР). Отмечается существенное улучшение свойств МДО-покрытий, сформированных в электролитах-суспензиях. Сделано заключение о том, что подобное модифицирование способно существенным образом расширить границы применения метода МДО не только в привычных областях машино- и приборостроения, но и для аэрокосмической техники, в медицине, биологии, технологиях живых систем.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, электролиты-суспензии, морфология поверхности, коррозия, трибология, вентильные металлы.

УДК 620.197: 621.794

ВВЕДЕНИЕ

В работе систематизирован опыт использования электролитно-плазменных методов применительно к улучшению характеристик металлов вентильной группы [1]. Подобные методы позволяют существенно изменять состояние их поверхности, благодаря чему появляется возможность замены традиционных материалов на менее дорогие и недефицитные без ухудшения, а зачастую и с повышением эксплуатационных свойств. В последние годы все большую популярность приобретает метод микродугового оксидирования (МДО), благодаря которому возможно осуществлять синтез нанокерамических сверхтвердых коррозионно-стойких композитных слоев на поверхности различных деталей, в том числе медицинского назначения.

Микродуговое оксидирование в электролитах, содержащих в своем составе порошки различной степени дисперсности (от нанометров до десятков микрон) и природы (оксиды, карбиды, нитриды, бориды, графит и др.), находящиеся во

взвешенном состоянии, представляет собой отдельное направление в области МДО-технологий, которое активно развивается в последнее время. Формированию МДО-покрытий в таких электролитах-суспензиях присущ особый механизм, который влияет не только на их структуру и свойства, но и на скорость формирования.

АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

В работе [2] исследовалось влияние порошковых добавок (Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , B_4C , TiC , BN) в базовый электролит, содержащий 2 г/л КОН и гексаметафосфат натрия ($Na_6P_6O_{18}$) в качестве стабилизатора суспензии, на характеристики МДО-покрытий, формируемых на алюминиевых сплавах систем Al-Mg и Al-Cu-Mg. В качестве ультрадисперсных порошков использовались аэросил АЭ (SiO_2), аэросил-амино АЭА ($Si-O-CH_2CH_2NH_2$), титаносиликат ТС (SiO_2-TiO_2) и алюмосиликат АС ($SiO_2-Al_2O_3$). Основные свойства порошковых материалов приведены в табл. 1. Для расширения поля исследований

Таблица 1. Свойства порошковых материалов, добавляемых в электролиты-суспензии [2]

Материал	Размер частиц, мкм	$T_{пл}$, °C	Плотность, кг/м ³	Микротвердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
Порошки			материала		
1. α - Al_2O_3	<20÷50	2054	3970	20,2	370
2. TiO_2	<50	1870	4240	10,7	273
3. Cr_2O_3	<50	2330	5210	27,3	–
4. ZrO_2	<50	2900	5560	12,8	168
5. B_4C	<100	2500	2520	40,0	296
6. TiC	<20	3540	4920	34,0	484
7. BN	10÷20	3470	2300	8,2	720
Ультрадисперсные порошки			насыпная		
1. Аэросил	$10^{-3} \div 10^{-2}$	–	60	–	–
2. Аэросил–амино	$10^{-3} \div 10^{-2}$	–	90	–	–
3. Титаносиликат (12% TiO_2)	$10^{-3} \div 10^{-2}$	–	110	–	–
4. Алумосиликат (10% Al_2O_3)	0,1÷0,5	–	320	–	–

в качестве добавок в электролит использовались растворимые соли Na_2SiO_3 , $NaAlO_2$, $K_2Al_2O_4 \cdot 3H_2O$; $K_2TiO_3 \cdot 4H_2O$, $Na_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и др. Электролиты–суспензии готовились следующим образом. Сначала в дистиллированной воде растворялось необходимое количество щелочи (KOH), а затем добавлялось расчетное количество растворимых солей и дисперсной фазы, которая предварительно замешивалась мокрым способом в шаровой мельнице. В процессе МДО электролиты интенсивно перемешивались с помощью барботажа сжатым воздухом, а их температура поддерживалась ниже 30°C охлаждением.

В качестве образцов использовали дисковые образцы диаметром 15 мм и толщиной 6 мм из алюминиевого сплава системы Al-Mg и диаметром 10 мм и толщиной 6 мм из алюминиевого сплава системы Al-Cu-Mg. МДО-обработка проводилась в течение 15÷70 мин с помощью конденсаторного источника питания в анодно-катодном режиме ($I_k/I_a = 1$) при суммарной плотности анодного и катодного токов 10÷15 А/дм².

Трибологические испытания проводились на специальной машине трения по схеме палец–диск (абразивный круг из карбида кремния зеленого зернистостью <70 мкм с твердостью HV = 32 ГПа) [2]. Интенсивность изнашивания I_h определялась как отношение линейного изнашивания к пути трения.

Характеристики сформированных МДО-покрытий представлены в табл. 2. Для сравнения: микротвердость и интенсивность изнашивания МДО-покрытий, полученных в «стандартном» силикатно-щелочном электролите (KOH + Na_2SiO_3) без добавок порошков, составляли для сплава системы Al-Mg 10,12 ГПа и $10,46 \cdot 10^{-6}$ соответственно, а для сплава системы Al-Cu-Mg – $H_{\mu} = 13,13$ ГПа и $I_h = 6,32 \cdot 10^{-6}$. Видно, что МДО-покрытия, сформированные в неко-

торых электролитах-суспензиях (№ 20), по своей износостойкости превосходят покрытия, полученные в силикатно-щелочном, и лишь немного уступают таковым, полученным в алуминатном электролите без добавок порошков (№ 2). Очень важно, что при этом продолжительность МДО-обработки сокращается в 2–3 раза (№ 14–19, 21).

Графическая интерпретация части результатов из табл. 2 представлена на диаграмме (рис. 1).

Видно, что из группы порошковых материалов, вводимых в электролиты-суспензии, наилучшие результаты по микротвердости и износостойкости показали Al_2O_3 , TiC и BN .

На рис. 2 схематически представлена феноменологическая модель механизма формирования МДО-покрытий в электролитах-суспензиях [2]. В «обычных» электролитах (без добавок частиц дисперсной фазы) формирование МДО-покрытия происходит таким образом, что до 70% его толщины (λ_1) прорастает вглубь от номинальной (исходной) поверхности N . Добавка дисперсной фазы в электролит изменяет этот процент до ~ 50 от новой толщины покрытия (λ_2).

Частицы дисперсной фазы концентрируются главным образом в приповерхностном слое обрабатываемого субстрата. Оптическая микроскопия и рентгенофазовый анализ показали, что порошковые частицы, входящие в состав электролитов-суспензий, инкорпорируются в МДО-покрытие либо в неизменном состоянии (1, рис. 2), либо в виде химического соединения (2) с другими компонентами электролита, либо путем встраивания в кристаллическую решетку (3) оксида алюминия. Это зависит от дисперсности порошка, типа соединений (оксид, карбид, нитрид и т. д.), их физических и химических свойств.

Таблица 2. Условия формирования МДО-покрытий в электролитах-суспензиях, их характеристики [2]

№ п/п	Состав электролита	Продолжительность обработки, мин	Толщина МДО-покрытия, мкм	*Микротвердость, ГПа Н _μ (100 г)	* Интенсивность изнашивания, I _h ·10 ⁶
1	KOH + AC + Na ₂ SiO ₃	60	70	-/11,58	-/8,94
2	KOH + NaAlO ₂	70	110	-/11,48	-/4,36
3	KOH + AC + NaAlO ₂	60	125	10,09/10,15	6,53/14,1
4	KOH + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + TiO ₂	60	120	8,31/-	15,48/-
5	KOH + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + TiO ₂ + NaAlO ₂	60	80÷110	-/10,14	-/11,17
6	KOH + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + TiC	60	210	-	-
7	KOH + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + TiC + NaAlO ₂	50	-	-/8,93	-/7,85
8	KOH + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + BN	60	100	-/8,85	-/10,90
9	KOH + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + BN + NaAlO ₂	60	110	-	-
10	KOH + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + ZrO ₂	60	70÷110	10,12/-	15,48/-
11	KOH + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + ZrO ₂ + Na ₂ SiO ₃	30	90	-	-
12	KOH + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + Cr ₂ O ₃	50	100	-/7,82	-/14,83
13	KOH + Na ₆ P ₆ O ₁₈ + Cr ₂ O ₃ + Na ₂ SiO ₃	30	85	-	-
14	KOH + AЭ	30	120÷140	-	-
15	KOH + AЭ + K ₂ TiO ₃ ·4H ₂ O	30	180	-	-
16	KOH + TC	25	140	-	-
17	KOH + TC + K ₂ Al ₂ O ₄ ·3H ₂ O	25	200	-	-
18	KOH + AЭА	30	160	-	-
19	KOH + AЭА + KMnO ₄	15	~140	-	-
20	KOH + AC	60	~140	13,01/15,48	9,37/5,01
21	KOH + AC + Na ₆ P ₆ O ₁₈	30	120	9,04/-	17,0/-

* В числителе – значения для сплава системы Al-Mg, в знаменателе – для Al-Cu-Mg.

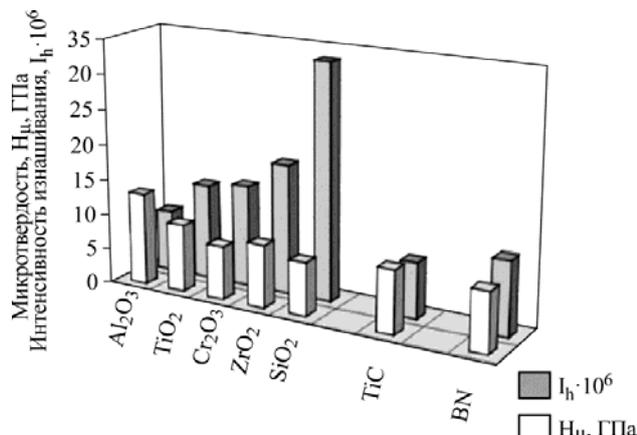


Рис. 1. Сравнительные данные по микротвердости H_{μ} и интенсивности абразивного изнашивания I_h МДО-покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах систем Al-Mg и Al-Cu-Mg в электролитах-суспензиях с добавками порошков оксидов, карбидов и нитридов [2].

Порошковые частицы в неизменном состоянии присутствуют в МДО-покрытиях почти во всех случаях. Так, TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 и TiC инкорпорируются в покрытие практически без изменения. Ультрадисперсный порошок алюмосиликата (AC) детектируется рентгенофазовым анализом в покрытие, как SiO_2 , а BN не детектируется вовсе.

Если электролит содержит стабилизатор-антикоагулянт суспензии ($Na_6P_6O_{18}$), каждая

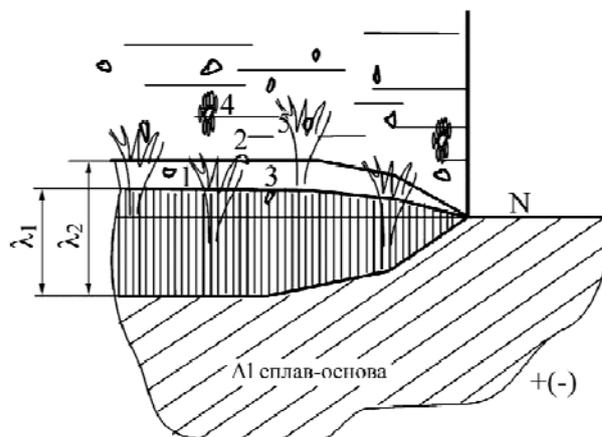


Рис. 2. Схема модели механизма формирования МДО-покрытий в электролитах-суспензиях: 1 – частица порошка в неизменном состоянии; 2 – химическое соединение с компонентами электролита; 3 – частица порошка, встроенная в кристаллическую решетку оксида алюминия; 4 – частица порошка в оболочке стабилизирующих полярных молекул (антикоагулянтов); 5 – частица порошка в зоне воздействия микроразряда [2].

частица дисперсной фазы окружается оболочкой полярных молекул (4), в результате чего образуется устойчивая суспензия, способная поддерживать дисперсную фазу во взвешенном состоянии длительное время.

Частицы дисперсной фазы, попадающие в зону (5) воздействия микродуговых разрядов (температура в разрядных каналах превышает 7000K [1]), могут подвергнуться термолизу вместе с электролитом с образованием плазмохимических

реакций различных соединений, локализующихся в оксидной матрице с разной степенью гомогенности. Если же частица дисперсной фазы не подверглась подобной деструкции в зоне разряда, она инкорпорируется в формирующееся МДО-покрытие в неизменном состоянии или в структуру оксида алюминия во встроенном виде.

Гомогенность МДО-покрытий, формируемых в электролитах–суспензиях, существенным образом зависит от дисперсионной способности используемого порошка. Применение ультрадисперсных порошков (АЭ, АЭА, ТС, АС и т. п.) улучшает стабилизирующие свойства электролита и при хорошей однородности получаемых покрытий позволяет значительно повышать их микротвердость и износостойкость при кратном снижении временных затрат на МДО-обработку (см. табл. 2) [2].

В работе [3] проводилось исследование инкорпорирования диоксида циркония моноклинной модификации $m\text{-ZrO}_2$ в покрытия на основе Al_2O_3 , формируемые на алюминии (99,99%) методом микродугового оксидирования на постоянном токе плотностью 5 и 10 А/дм^2 в силикатно-щелочном ($5,6 \text{ г/л Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2,8 \text{ г/л KOH}$) и фосфатном ($15 \text{ г/л Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) непрерывно перемешивающихся электролитах, содержащих добавки (2 г/л) наночастиц $m\text{-ZrO}_2$ размером 150–300 нм в состоянии суспензии, при температуре 20°C. Продолжительность МДО-обработки составляла 20 и 40 мин.

Исследования показали, что диоксид циркония присутствует в МДО-покрытии как в виде наночастиц на его поверхности и в открытых порах–кавернах, так и в обогащенных ZrO_2 границах ячеистой микроструктуры основной массы покрытия на базе Al_2O_3 . Наночастицы ZrO_2 также вовлекаются в обогащенные кремнием включения, формирующиеся на поверхности МДО-покрытий в силикатно-щелочном электролите. Авторы [3] отмечают, что присутствие диоксида циркония в электролите–суспензии приводит к тому, что в МДО-покрытии на алюминии формируется преимущественно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а не корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3).

Наличие ячеистой микроструктуры в покрытии свидетельствует о переплаве его материала в процессе МДО вместе с инкорпорированными наночастицами диоксида циркония. При этом атомное соотношение $\text{Zr}:\text{Al}$ в основной массе покрытия находится в пределах 0,02–0,29, хотя в отдельных включениях оно может достигать 11 и более, а $\text{Si}:\text{Al}$ – 17 и более. Рентгеновская дифрактометрия также показала, что при МДО-обработке на повышенных плотностях тока в покрытии, в дополнение к моноклинной $m\text{-ZrO}_2$, формируется тетрагональная модификация диок-

сида циркония $t\text{-ZrO}_2$ (рис. 3), которая стабильна в диапазоне температур 1172–2347°C. Для МДО-покрытий, формируемых в фосфатном электролите–суспензии с наночастицами моноклинной модификации ZrO_2 , вышеописанные закономерности в целом сохраняются.

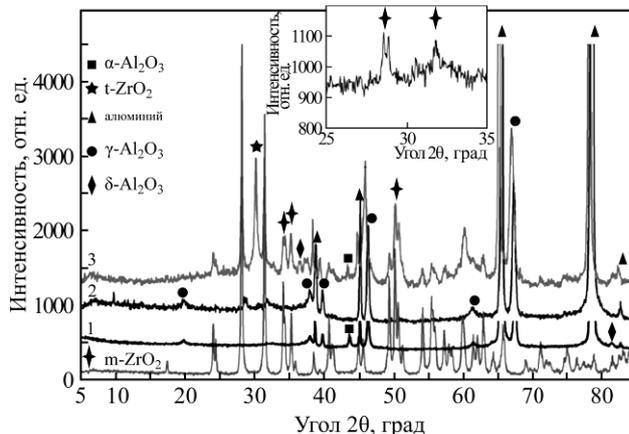


Рис. 3. Дифрактограммы: $m\text{-ZrO}_2$ – нанопорошка моноклинного диоксида циркония; 1 – МДО-покрытия, сформированного на алюминии в силикатно-щелочном электролите без наночастиц в течение 20 мин при плотности тока 5 А/дм^2 ; 2 – МДО-покрытия, сформированного на алюминии в силикатно-щелочном электролите с добавкой 2 г/л наночастиц ZrO_2 в течение 20 мин при плотности тока 5 А/дм^2 ; 3 – МДО-покрытия, сформированного на алюминии в силикатно-щелочном электролите с добавкой 2 г/л наночастиц ZrO_2 в течение 40 мин при плотности тока 10 А/дм^2 . На вставке показаны пики моноклинного ZrO_2 для 2 [3].

В работе [4] проводилось исследование зависимости характеристик МДО-покрытий на алюминиевом сплаве В95 от концентрации добавок нанопорошков диоксида циркония (2 и 5 г/л), полученных двумя различными способами (химическим осаждением и в плазме СВЧ-разряда), в силикатно-щелочном ($12,5 \text{ г/л Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ г/л KOH}$) электролите. МДО-обработка проводилась при комнатной температуре в анодно-катодном режиме с равными плотностями тока ($5,5 \text{ А/дм}^2$) в течение 50, 100 и 150 мин.

Анализ экспериментальных данных показал, что добавки в электролит различных нанопорошков диоксида циркония значительно влияют на физико-механические характеристики МДО-покрытий.

Было установлено, что толщина покрытий, сформированных в электролитах–суспензиях за 50 и 100 минут, несколько снижается по отношению к полученной при микродуговом оксидировании в электролитах без добавок нанопорошков диоксида циркония. В то же время при продолжительности МДО-обработки 150 минут наблюдается стабильный прирост толщины МДО-покрытий, причем при концентрации наночастиц ZrO_2 в электролите 5 г/л он значительно выше. Однако в случае нанопорошка, полученного

химическим осаждением, процесс МДО необходимо прерывать через 3–4 минуты после его начала для удаления образовавшегося рыхлого нароста на поверхности покрытия. Далее процесс можно возобновлять и вести его в течение необходимого времени. В случае отсутствия такой паузы в конечном итоге происходит растравливание МДО-покрытия. Следует отметить, что при добавлении в электролит химически осажденных наночастиц диоксида циркония из расчета 2 г/л необходимости в такой очистке нет.

На сквозную пористость МДО-покрытий, формируемых в электролитах-суспензиях, сильное влияние оказывает метод получения нанопорошка диоксида циркония. Добавки в силикатно-щелочной электролит химически осажденных наночастиц ZrO_2 из расчета 2 г/л постепенно повышают пористость покрытий при увеличении продолжительности МДО-обработки, в то время как при концентрации добавок 5 г/л она, наоборот, снижается. При использовании в качестве добавок нанопорошка диоксида циркония, полученного в плазме СВЧ-разряда, с его концентрацией в электролите 2 г/л пористость МДО-покрытий с увеличением продолжительности их формирования снижается, а при концентрации 5 г/л наблюдается максимум пористости при длительности МДО-обработки 100 мин.

Микротвердость МДО-покрытий, полученных в электролитах с добавками химически осажденных наночастиц диоксида циркония, меньше в среднем на 130 кг/мм^2 , чем у покрытий, сформированных в электролитах с добавками нанопорошка ZrO_2 , полученного в плазме СВЧ-разряда.

На рис. 4 приведены микрофотографии попеременных шлифов образцов из сплава В95, обработанных МДО в течение 150 минут в различных электролитах.

В целом МДО-покрытия, сформированные в силикатно-щелочном электролите с добавками нанопорошка диоксида циркония, полученного в плазме СВЧ-разряда, обладают лучшими характеристиками, чем покрытия, сформированные без таких добавок или с добавками частиц ZrO_2 , полученные методом химического осаждения. Увеличение микротвердости и толщины, а также снижение сквозной пористости сформированных покрытий повышают их износостойкость и коррозионно-защитную способность, что улучшает эксплуатационные характеристики изделий из сплава В95.

Добавки ультрадисперсного углерода в виде графита, углеродных нанотрубок и алмаза в электролиты для микродугового оксидирования, а также последующее напыление графита на поверхность МДО-покрытий оказывают значительное влияние на их структуру, коррозионно-

защитные свойства и трибологические характеристики.

Так, в работе [5] изучалось влияние среднего размера графитовых зерен (70, 30 и 10 мкм) (рис. 5), добавляемых в количестве 5 г/л в электролит, содержащий 0,03М Na_2SiO_3 и 0,05М NaOH, на морфологию и коррозионно-защитные свойства МДО-покрытий, сформированных на чистом алюминии. Графитовые зерна (гидрофобные по природе) предварительно обезжиривались в трихлорэтилене и промывались в разбавленной азотной кислоте, а в состоянии суспензии поддерживались с помощью перемешивания электролита, температура которого была ниже 35°C . Процесс МДО проводился в импульсном анодном режиме при плотности тока 5 А/дм^2 в течение 30 мин.

Результаты исследований показали, что графитовые частицы малого размера (10 мкм) абсорбируются поверхностью покрытия, встраиваясь в него и участвуя в процессе оксидирования. Это связано с тем, что средний диаметр открытых пор МДО-покрытий сравним по величине с размерами таких графитовых частиц. В результате формируются более плотные и менее шероховатые покрытия (рис. 6г) с лучшими коррозионно-защитными свойствами. На рис. 7 и в табл. 3 приведены результаты потенциодинамических поляризационных исследований различных образцов в 3,5% растворе NaCl.

Видно, что коррозионные потенциалы алюминиевых образцов с МДО-покрытиями немного улучшаются, причем добавки графита в электролит уменьшают этот эффект. Особо следует отметить, что добавки графитового порошка со средним размером зерен 10 мкм уменьшают ток коррозии примерно на порядок величины по сравнению с электролитами без добавок графита и на четыре порядка – по сравнению с образцами без МДО-покрытия [5].

В работе [6] сообщается о возможности формирования самосмазывающихся антифрикционных покрытий на алюминиевом сплаве 2024 (3,9% Cu; 1,2% Mg; 0,3% Zn; 0,5% Fe; 0,5% Si; 0,3% Mn; 0,1% Ni; 0,05% Ti) в электролитах-суспензиях типа алюминат–графит. Концентрация алюмината натрия в электролитах составляла 0,1 моль/л, а графитовых частиц – 0 (для сравнения); 2; 4 и 8 г/л. Кроме того, для стабилизации суспензии добавляли 0,2% эмульгатора, а температуру электролита поддерживали ниже 30°C . Процесс МДО велся в течение 10 минут в анодно-катодном (100 Гц) гальваностатическом режиме при плотности тока 10 А/дм^2 .

С помощью рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионного (ЭДС) анализа было установлено, что полученные МДО-покрытия сос-

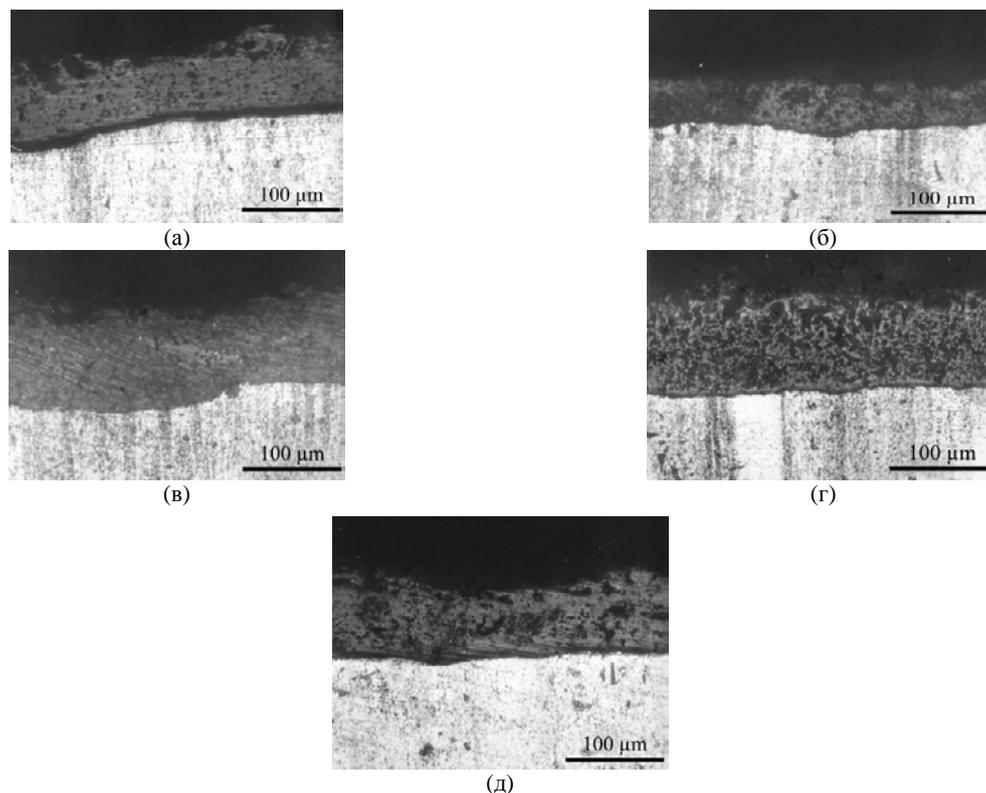


Рис. 4. Микрофотографии поперечных шлифов образцов с МДО-покрытиями, полученными на алюминиевом сплаве В95 в течение 150 минут в электролитах с добавками нанопорошка диоксида циркония: (а), (б) – 2 г/л; (в), (г) – 5 г/л; (д) – 0 г/л. Способ получения нанопорошка ZrO_2 : (а), (в) – плазма СВЧ-разряда; (б), (г) – химическое осаждение [4].

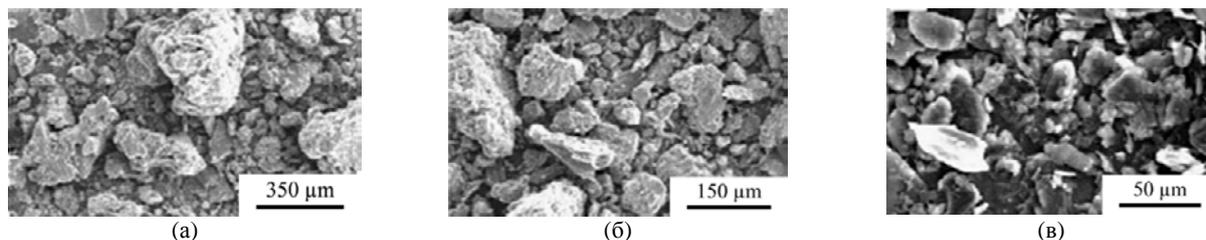


Рис. 5. Микрофотографии графитовых зерен со средним размером: (а) – 70 мкм; (б) – 30 мкм; (в) – 10 мкм [5].

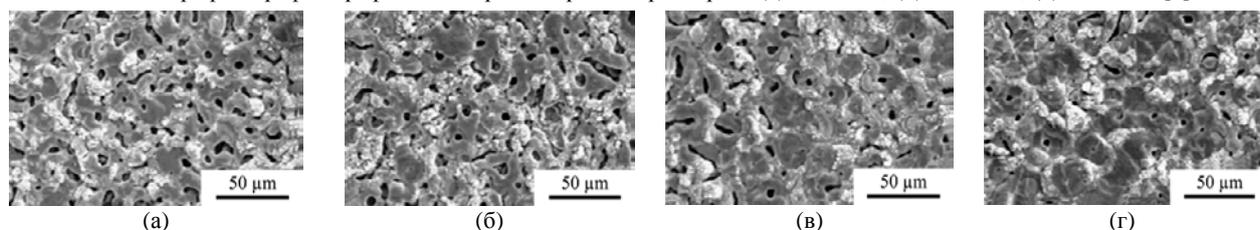


Рис. 6. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных на алюминии в электролитах: (а) – без добавок графита; (б), (в), (г) – с добавками графитового порошка со средним размером зерен 70, 30 и 10 мкм соответственно [5].

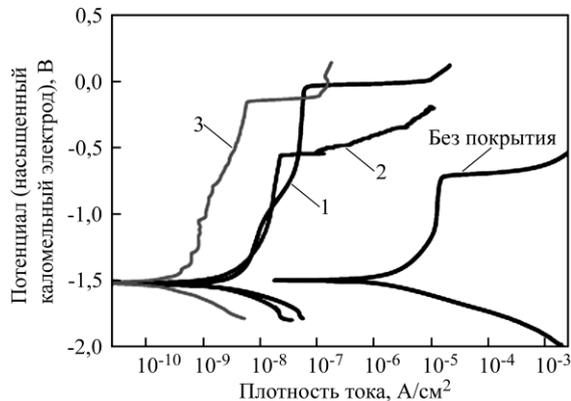
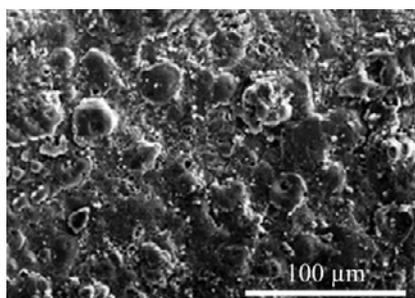


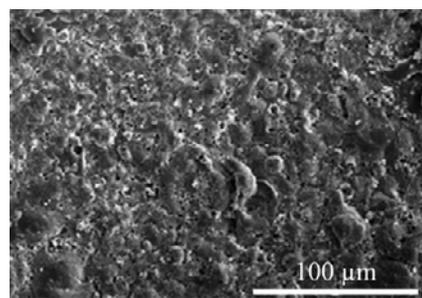
Рис. 7. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 3,5% растворе NaCl для алюминиевых образцов без покрытия и с МДО-покрытиями, сформированными в электролитах: 1 – без добавок графита; 2, 3 – с добавками графитового порошка со средним размером зерен 70 и 10 мкм соответственно [5].

Таблица 3. Результаты потенциодинамических поляризационных исследований в 3,5% растворе NaCl [5]

Образцы	Потенциал коррозии (насыщенный каломельный электрод), В	Плотность тока коррозии, А/см ²
Без покрытия	-1,5016	$1,6226 \cdot 10^{-6}$
С МДО-покрытиями, сформированными в электролитах:		
1. Без добавок графита	-1,5326	$3,2469 \cdot 10^{-9}$
2. С добавками графитового порошка со средним размером зерен 70 мкм	-1,5203	$5,0687 \cdot 10^{-9}$
3. С добавками графитового порошка со средним размером зерен 10 мкм	-1,5192	$2,9618 \cdot 10^{-10}$

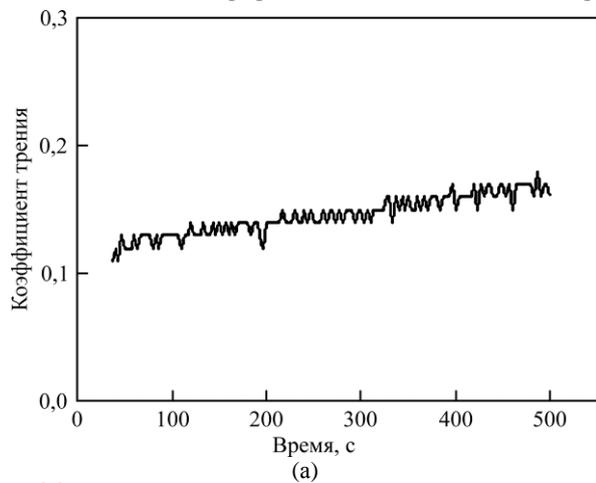


(а)

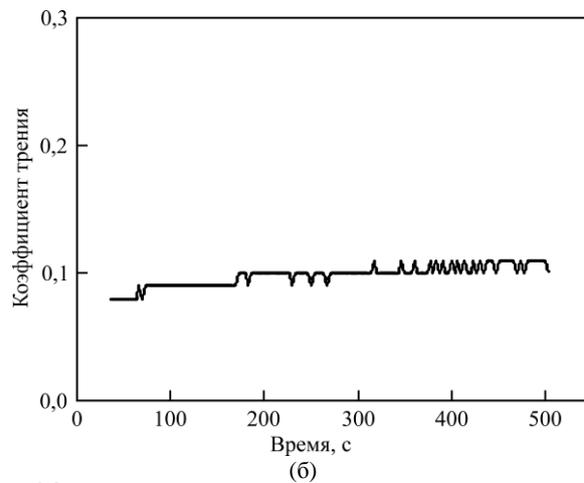


(б)

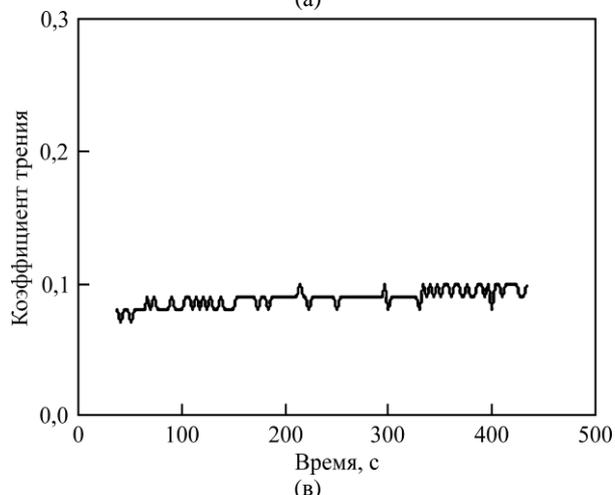
Рис. 8. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве 2024 в алюминатном электролите: (а) – без добавок графита; (б) – с добавками частиц графита (4 г/л) [6].



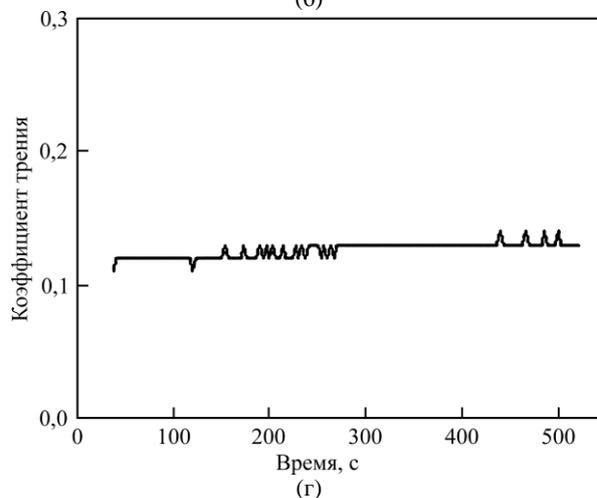
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 9. Изменение коэффициента трения во время испытаний МДО-покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве 2024 в электролитах с различной концентрацией добавок частиц графита: (а) – 0 г/л; (б) – 2 г/л; (в) – 4 г/л; (г) – 8 г/л [6].

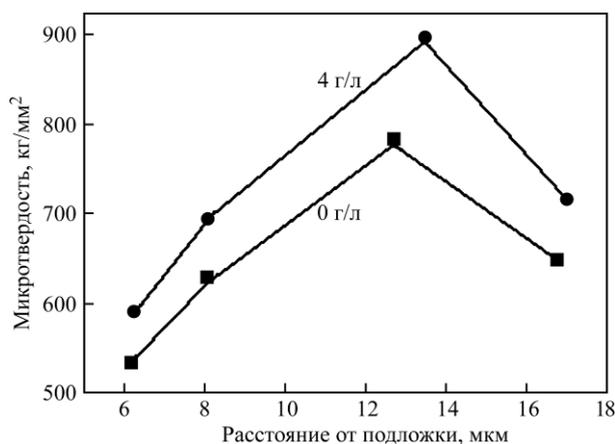


Рис. 10. Профиль микротвердости по толщине МДО-покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве 2024 в алюминатном электролите без и с добавкой 4 г/л частиц графита [6].

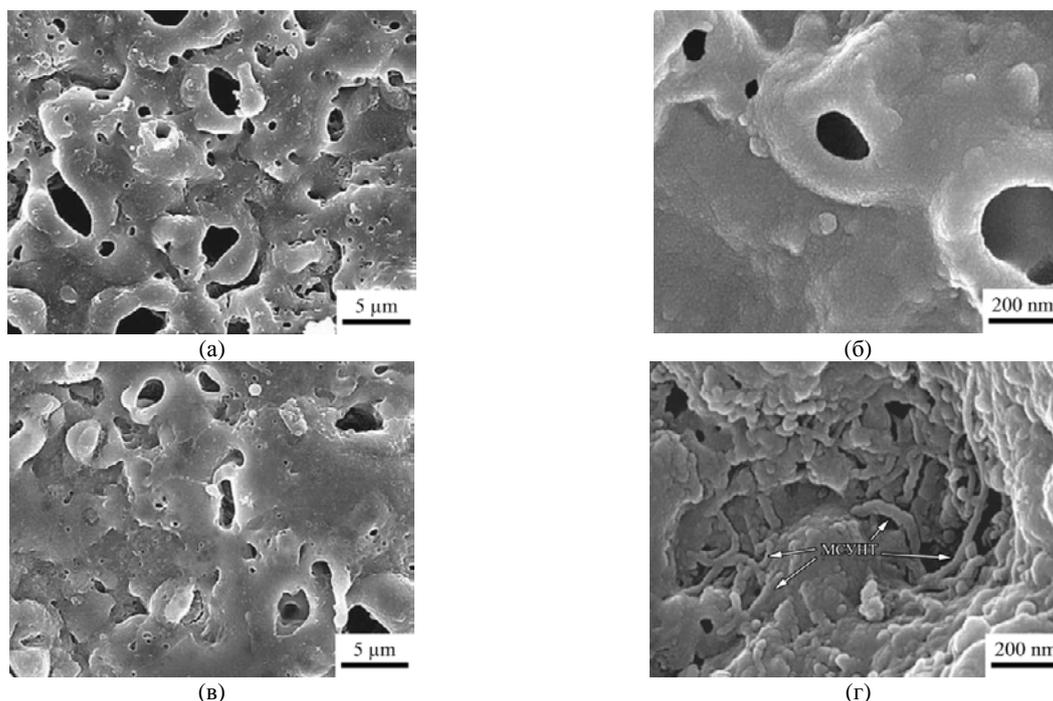


Рис. 11. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве 7075 в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH} + \text{KF}$: (а), (б) – без добавки МСУНТ; (в), (г) – с добавкой МСУНТ [7].

тоят в основном из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с небольшими количествами инкорпорированного графита, который обеспечивал улучшение однородности поверхности покрытий (рис. 8), выражающееся в увеличении плотности разрядных каналов и уменьшении их диаметра.

Исследование влияния концентрации графитовых частиц в алюминатном электролите на антифрикционные свойства МДО-покрытий позволило установить, что добавки графита приводят к снижению коэффициента трения скольжения в паре с шариком из Si_3N_4 , причем минимальные значения (0,09) достигаются при концентрации 4 г/л (рис. 9). При этом также наблюдается максимум (890 кг/мм^2) микротвердости в покрытии толщиной 23 мкм (рис. 10) [6].

В работе [7] изучалось влияние добавки многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) диаметром около 30 нм в количестве 150 мл/л в

электролит, содержащий 0,16 моль/л Na_2SiO_3 ; 0,27 моль/л KOH и 0,09 моль/л KF , на структуру и коррозионно-защитную способность МДО-покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве 7075 (5,8% Zn ; 2,6% Mg ; 1,6% Cu). Процесс МДО проводился в анодном режиме в течение 10 минут при плотности тока 15 А/дм^2 . Температура электролита поддерживалась на уровне 20°C .

При анализе структуры и морфологии поверхности МДО-покрытий с помощью автоэлектронной (15 кВ) сканирующей микроскопии было установлено, что МСУНТ инкорпорируются в их внешний пористый слой (рис. 11г).

Механизм инкорпорации объясняется электрофорезом, поскольку МСУНТ являются структурно стабильной субстанцией, не растворяются, не ионизируются и не вступают в электрохимические реакции с электролитом. Получив отри-

цательный поверхностный заряд после поляризации в данном электролите (при pH=14 дзета-потенциал сдвигается в отрицательную область до -60 мВ), МСУНТ устремляются к открытым микропорам в оксидном слое, которые работают как активные аноды. Данный электрофоретический процесс может ускоряться из-за высоких плотностей тока (15 А/дм²) и плазменного состояния среды в зонах микропорядов вблизи пор во внешнем слое МДО-покрытия (рис. 12).

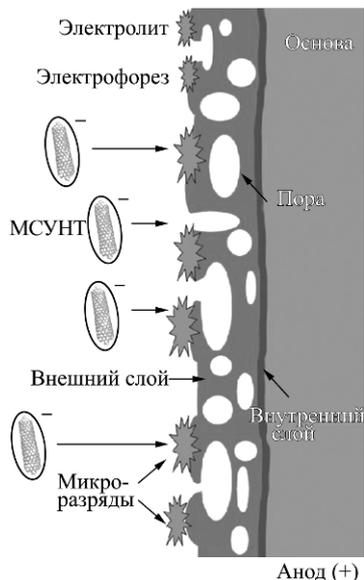


Рис. 12. Схематическая иллюстрация процесса инкорпорации МСУНТ во внешний слой МДО-покрытия [7].

Анализ формовочных кривых напряжения показал, что при МДО в электролитах с добавкой МСУНТ напряжение зажигания микропорядов уменьшается с 275 до 225 В по сравнению с электролитной ванной без добавок, однако к окончанию процесса оксидирования (через 10 минут) формовочные напряжения сравниваются на уровне 375 В. Авторы [7] объясняют это именно инкорпорацией МСУНТ в оксидный слой и уменьшением его пористости. С этим связано повышение коррозионно-защитной способности МДО-покрытий, сформированных в электролите с добавкой МСУНТ. При этом плотность тока коррозии снижается до $8,33 \cdot 10^{-10}$ А/см², для сравнения: с $4,6 \cdot 10^{-9}$ А/см² – для образцов, полученных в электролите без добавки МСУНТ, и до $2,31 \cdot 10^{-7}$ А/см² – для образцов сплава 7075 без покрытия (рис. 13).

Цель работы [8] – исследование морфологии и некоторых характеристик МДО-покрытий, полученных на алюминиевом сплаве В95 в силикатно-щелочном электролите, содержащем 9 г/л жидкого стекла и 2 г/л едкого калия, с добавками 2 и 5 г/л ультрадисперсных ($5 \div 7$ нм) частиц алмаза (УДА). Обработка проводилась в мягком анодно-катодном режиме с равными плотностями анодного и катодного токов ($5,5$ А/дм²).

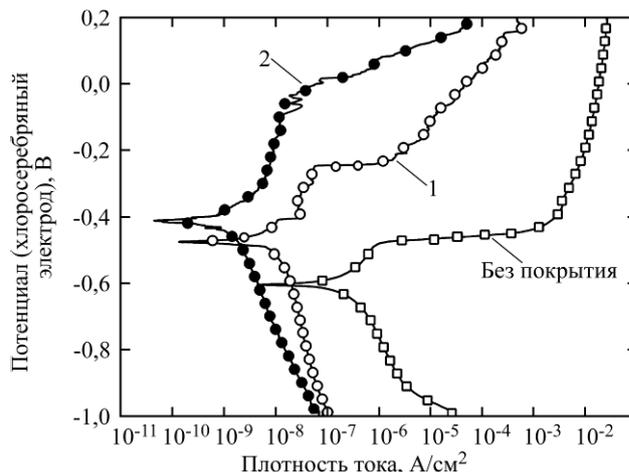


Рис. 13. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 3,5% растворе NaCl для образцов из алюминиевого сплава 7075 без покрытия и с МДО-покрытиями, сформированными в электролитах: 1 – без добавки МСУНТ; 2 – с добавкой МСУНТ [7].

Растровая электронная микроскопия показала, что добавка 5 г/л УДА в силикатно-щелочной электролит сильно изменяет морфологию покрытий, а также выявила внедрение порошковых частиц в глобулярную керамическую структуру МДО-покрытий (рис. 14).

Зависимости толщины и сквозной пористости сформированных покрытий от продолжительности МДО-обработки (30 , 60 и 90 минут) и концентрации добавки УДА в силикатно-щелочной электролит представлены на рис. 15.

Видно, что добавка 5 г/л УДА в силикатно-щелочной электролит кратно повышает толщину МДО-покрытий при любой продолжительности обработки, а снижение сквозной пористости достигается только при длительности МДО-обработки 120 мин.

ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ

В работе [9] рассматривалось влияние комплексной графитсодержащей добавки в базовый электролит ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaAlO}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaF}$, pH = $11 \div 13$) на коррозионно-защитную способность и износостойкость МДО-покрытий, сформированных на TiAl сплаве (48% Ti; 48% Al; 2% Cr; 2% Nb). Комплексная добавка в электролит, температура которого поддерживалась в пределах $20 \div 30^\circ\text{C}$, состояла из 4 г/л цитрата натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, 3 г/л графита и $3,5$ г/л вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. МДО-обработка проводилась в течение 30 минут с помощью источника питания переменного тока мощностью 20 кВт при плотности тока $5,6 \div 6,7$ А/дм².

Исследования показали, что МДО-покрытия, полученные в «комплексном» электролите, являются более плотными (рис. 16) вследствие снижения рабочего напряжения на стадии микродуговых разрядов (МДР) и состоят из графита,

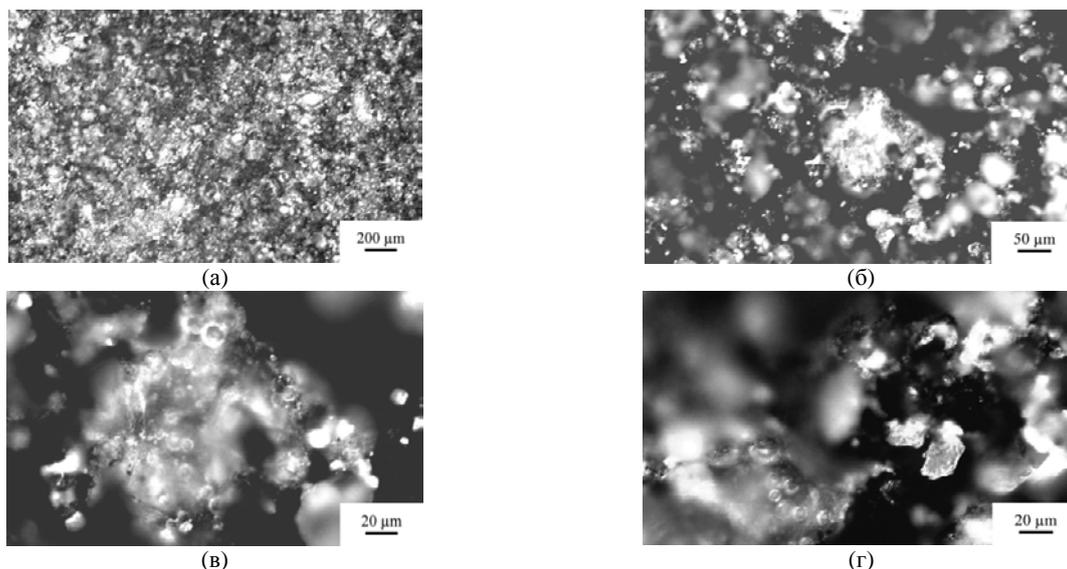


Рис. 14. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве В95 в силикатно-щелочном электролите с добавкой 5 г/л УДА. Увеличение: (а) – маркер 200 мкм; (б) – маркер 50 мкм; (в), (г) – маркер 20 мкм [8].

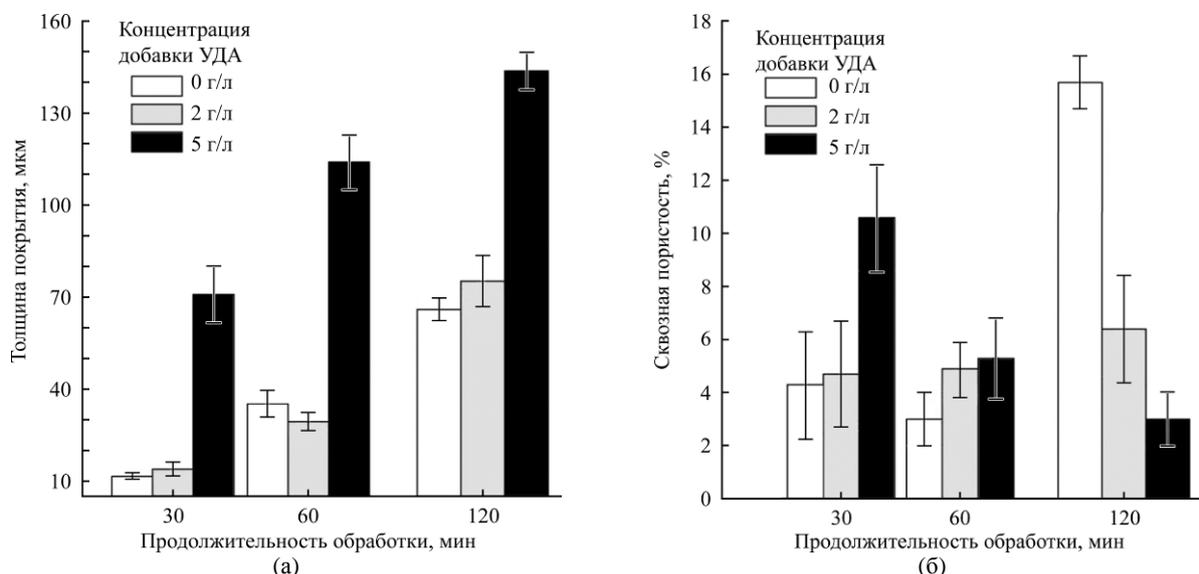


Рис. 15. Зависимость толщины (а) и сквозной пористости (б) покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве В95, от продолжительности МДО-обработки и концентрации добавок УДА в силикатно-щелочной электролит [8].

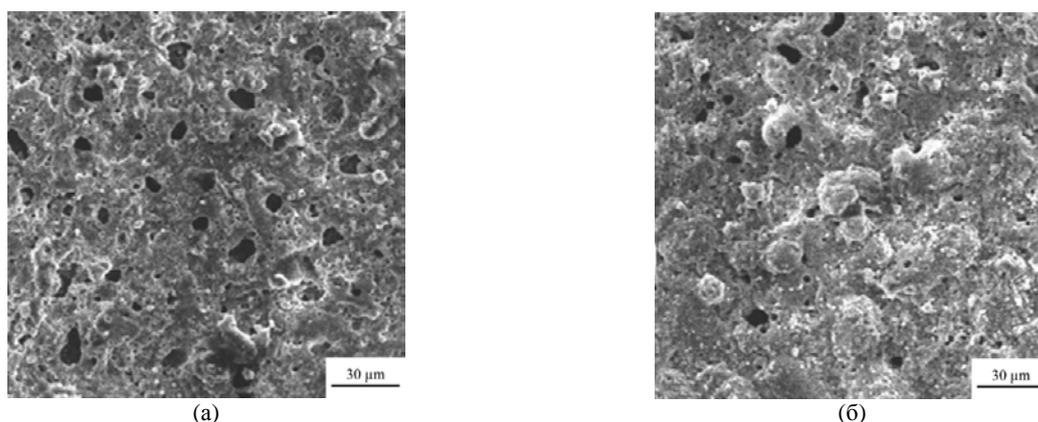


Рис. 16. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных на TiAl сплаве в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaAlO}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaF}$: (а) – без добавок; (б) – с комплексной графитсодержащей добавкой [9].

оксидов вольфрама, титана и алюминия, а также Al_2TiO_5 и Al_2SiO_5 .

Потенциодинамические поляризационные исследования в 3,5% растворе NaCl показали, что, несмотря на улучшение коррозионного

электродного потенциала, плотность тока коррозии для образцов с МДО-покрытиями, полученными в «комплексном» электролите, снижается с $9,81 \cdot 10^{-8}$ (для TiAl основы) до $3,02 \cdot 10^{-10}$ А/см² (рис. 17).

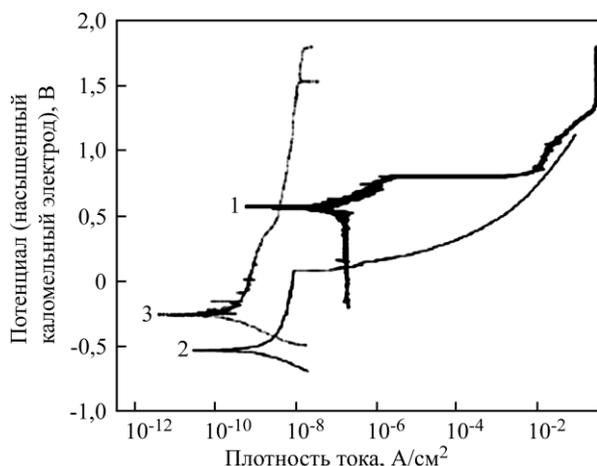


Рис. 17. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 3,5% растворе NaCl для образцов: 1 – TiAl сплав без покрытия; 2, 3 – с МДО-покрытиями, сформированными в электролитах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaAlO}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaF}$ без добавок и с комплексной графитсодержащей добавкой соответственно [9].

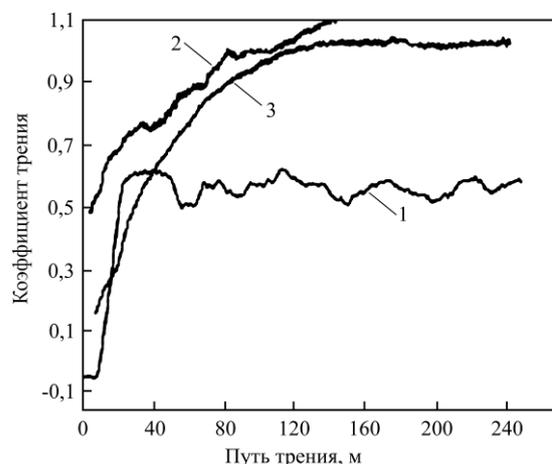


Рис. 18. Зависимость коэффициента трения от пути трения для образцов: 1 – TiAl сплав без покрытия; 2, 3 – с МДО-покрытиями, сформированными в электролитах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaAlO}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaF}$ без добавок и с комплексной графитсодержащей добавкой соответственно [9].

Коэффициент трения при трибологических испытаниях по схеме «шарик–диск» для МДО-покрытий, полученных в «комплексном» электролите, имел промежуточные значения между образцами без и с покрытиями, полученными в базовом электролите (рис. 18). Скорость износа для образцов с МДО-покрытиями, полученными в «комплексном» электролите, была минимальна по сравнению с непокрытыми и полученными в базовом электролите: $3,27 \cdot 10^{-7}$; $9,4 \cdot 10^{-7}$ и $28,3 \cdot 10^{-7}$ г/(Н·м) соответственно [9].

Еще одно возможное применение графита в сочетании с технологией микродугового оксидирования было рассмотрено в работе [10]. Речь идет о так называемом дуплексном антифрикционном покрытии МДО/напыленный графит (последующее напыление графитовой смазки на поверхность МДО-покрытия).

Оксидирование титанового сплава Ti6Al4V (дисковые образцы диаметром 30 мм и толщиной 3 мм) проводилось в алюминатно-карбонатном электролите при температуре ниже 50°C в анодном гальваностатическом режиме при плотности тока 6 А/дм² в течение 15 минут. Напыление графитовой эмульсии на поверхность полученных МДО-покрытий производилось с помощью специального распылителя при давлении 4 атмосферы с последующим отверждением в течение 15 минут при температуре 180°C.

В результате оксидирования формировалось прочно сцепленное с основой (~ 120 МПа при испытаниях на сдвиг) МДО-покрытие толщиной около 20 мкм с однородным по толщине плотным внутренним и пористым наружным слоями. Морфология поверхности МДО-покрытия, сформированного на титановом сплаве Ti6Al4, и дуплексного покрытия представлена на рис. 19. Структура открытой пористости МДО-покрытия

(рис. 19а) оказалась весьма удачной для ее пропитки путем напыления графитовой эмульсии с последующим отверждением. В результате был сформирован весьма тонкий слой напыленного графита, только закрывающий поры МДО-покрытия, а его частицы на поверхности имели хлопьевидную форму (рис. 19б).

Полученное дуплексное покрытие показало высокие антифрикционные свойства при сухом скольжении по схеме «стальной шарик – диск». Механизм изнашивания непокрытого титанового сплава – экстенсивный абразивный и адгезионный износ и отслоение. При трибологических испытаниях образцов с МДО-покрытиями на начальных стадиях изнашивания очень мелкие продукты износа относительно мягкого наружного слоя покрытия (порошки оксидов) забивали микропоры, становясь как бы сухой смазкой, и коэффициент трения μ оставался стабильным на относительно низком уровне (0,2–0,3) на протяжении нескольких десятков циклов скольжения (рис. 20). Далее μ начинал постепенно возрастать и при 500 циклах становился равным 0,5–0,6 – стабильному коэффициенту трения для образцов из сплава Ti6Al4V без покрытия.

Причиной такого увеличения коэффициента трения авторы [10] считают перенос продуктов износа стального шарика на поверхность более твердого внутреннего слоя МДО-покрытия после изнашивания наружного (рис. 21а,б). В результате пара трения из МДО-покрытие/сталь фактически трансформируется в пару сталь/сталь, и механизм изнашивания становится адгезионным и абразивным, что и приводит к росту μ .

В случае дуплексного покрытия графитовая смазка на поверхности приводит к значительному снижению μ – до ~ 0,12 (рис. 20), причем коэффициент трения остается стабильным на

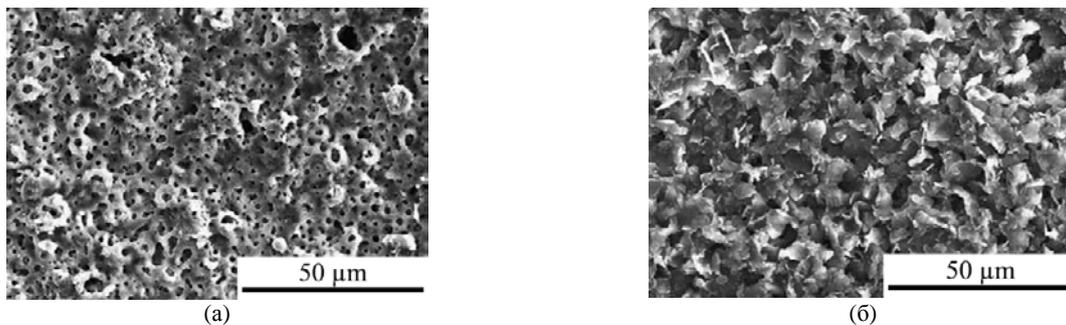


Рис. 19. Морфология поверхности: (а) – МДО-покрытие, сформированное на титановом сплаве Ti6Al4V; (б) – дуплексное покрытие [10].

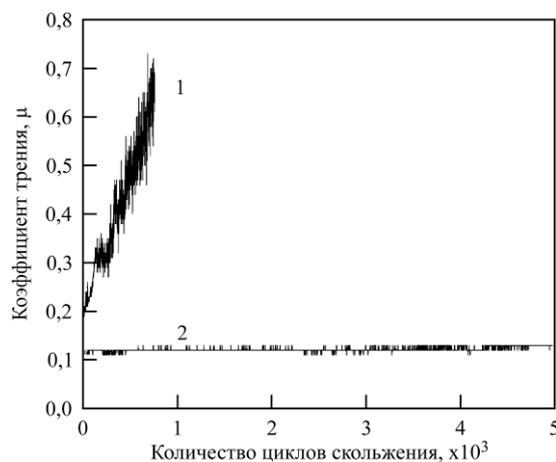
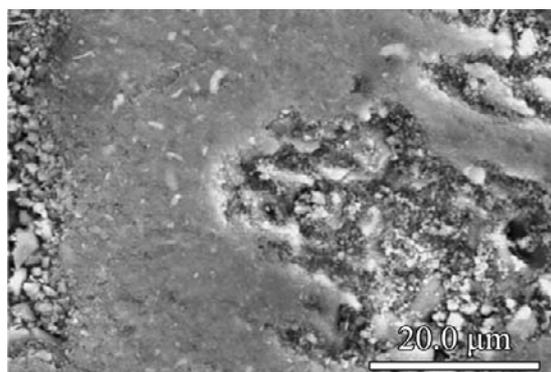
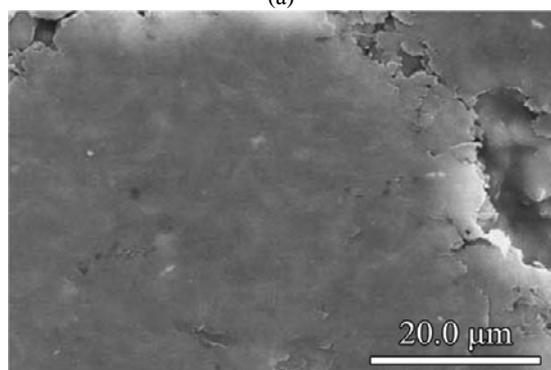


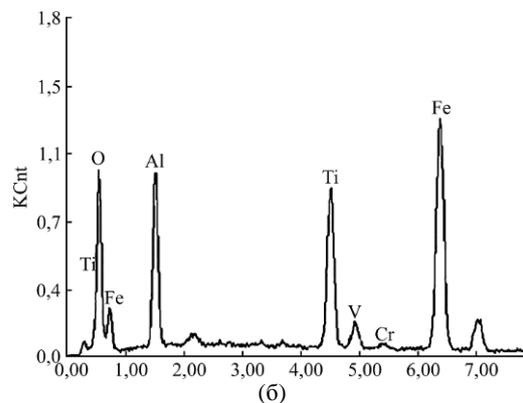
Рис. 20. Зависимость коэффициента трения от количества циклов скольжения: 1 – МДО-покрытие, сформированное на титановом сплаве Ti6Al4V; 2 – дуплексное покрытие. Нормальная нагрузка 1Н. Скорость скольжения 0,05 м/с [10].



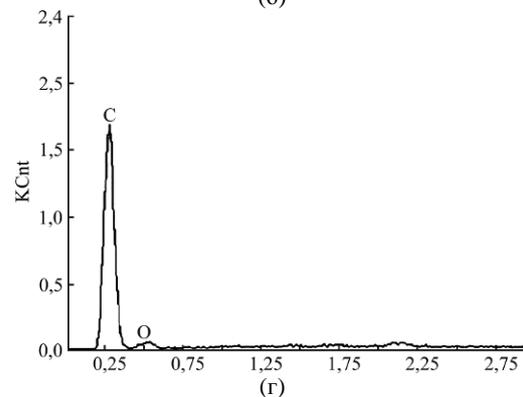
(а)



(б)



(б)



(г)

Рис. 21. Морфология дорожек износа МДО-покрытия, сформированного на титановом сплаве Ti6Al4V (а), и дуплексного покрытия (б) после скольжения по стальному шарикю и результаты их ЭДС-анализа (б, г) [10].

протяжении всего процесса трибологических испытаний ($5 \cdot 10^3$ циклов скольжения). Объясняется это тем, что в период приработки продукты износа МДО-покрытия – снесенные «протубе-

ранцы» вокруг открытых пор – вдавливаются в них, выжимая оттуда графит. В результате этого эффективно восстанавливается гладкая поверхность скольжения с местной смазочной пленкой

(рис. 21в). Результаты ЭДС-анализа дорожек износа дуплексного покрытия показывают, что перенос материала со стального шарика в эти дорожки отсутствует (рис. 21г).

Таким образом, дуплексное покрытие МДО/напыленный графит обеспечивает стабильно низкий коэффициент трения, значительно повышая износостойкость титанового сплава Ti6Al4V в паре со сталью. Это объясняется особой структурой дуплексного покрытия, где МДО-покрытие, сформированное на титановом сплаве, принимает на себя нагрузку контртела, а верхний графитовый слой работает как твердая смазка [10].

В работе [11] сообщается о получении методом МДО на технически чистом титане «функционально градиентных» нанокомпозитных покрытий в электролите-суспензии (25°C), содержащем 15 г/л алюмината натрия, 2 г/л фосфата натрия и КОН (для требуемой электропроводности раствора), а также нанопорошок Si_3N_4 со средним размером частиц 37 нм. Процесс МДО проводился в импульсном (прямоугольная форма импульсов тока) режиме на частоте 10 кГц с изменяемым от 20 до 80% с различными скоростями (1; 1,5 и 3%/мин) коэффициентом заполнения.

Было установлено, что микротвердость сформированных $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ – нанокомпозитных покрытий растет с повышением эффективности инкорпорирования наночастиц Si_3N_4 в TiO_2 -матрицу при увеличении их концентрации (от 2 до 10 г/л) в электролите и интенсивности его перемешивания, а также плотности тока (от 6 до 14 А/дм²).

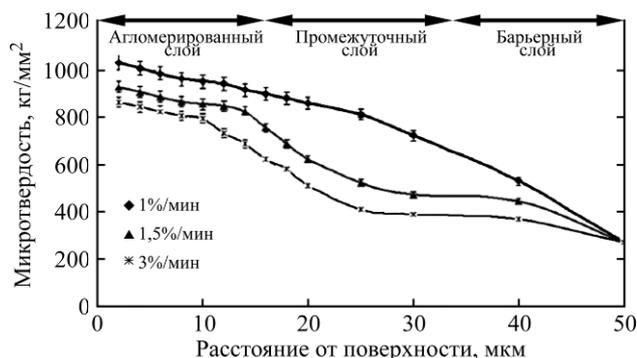


Рис. 22. Взаимосвязь между профилем микротвердости по толщине градиентных $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ – нанокомпозитных МДО-покрытий на титане и скоростью изменения коэффициента заполнения импульсной последовательности [11].

На рис. 22 представлена взаимосвязь между профилем микротвердости по толщине градиентных $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ – нанокомпозитных покрытий и скоростью изменения коэффициента заполнения импульсной последовательности. Видно, что при меньших скоростях, то есть при более длительной МДО-обработке, микротвердость выше,

а ее профиль более гладкий, что увеличивает нагрузочную способность покрытия. При этом в структуре покрытия можно выделить три различных слоя: агломерированный (у поверхности покрытия), промежуточный и барьерный (на границе с титановой основой).

МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

В работе [12] проводились исследования процессов инкорпорирования наночастиц диоксида циркония моноклинной модификации $m\text{-ZrO}_2$ и их возможных последующих трансформаций в покрытиях, формируемых на магнии (99,9%) методом микродугового оксидирования на синусоидальном переменном токе (50 Гц) плотностью 20 А/дм² в электролите, содержащем 0,025M $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 0,05M КОН и 10 г/л наночастиц $m\text{-ZrO}_2$ размером 150÷300 нм, при температуре 20°C. Электролит постоянно перемешивался, поддерживая наночастицы во взвешенном состоянии. Продолжительность МДО-обработки составляла до 40 мин.

Было установлено, что МДО-покрытия толщиной до 40 мкм содержат различные кристаллические фазы, образованные из элементов материала основы и электролита, и состоят из двух основных слоев: внешнего с крупными порами и мелкопористого внутреннего (рис. 23а,б). Их толщина растет вместе с ростом общей толщины покрытия, при этом толщина внутреннего слоя составляет до 40% от общей. Производные кремния присутствуют в обоих слоях (во внутреннем слое – в меньшем количестве).

Энергодисперсионный рентгеновский элементный анализ показал, что цирконий присутствует в значительных количествах в поверхностной зоне внешнего слоя покрытия, а также в пограничной между внешним и внутренним слоями покрытия области (рис. 23в). При локальном нагреве микроэлектродом диоксид циркония, инкорпорированный в покрытие, вступает в реакцию с магнием с образованием во внешнем слое покрытия фазы $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ (рис. 23б), стабильной в диапазоне температур 1850÷2100°C. Следует отметить, что в МДО-покрытии не наблюдается ожидаемое присутствие тетрагонального диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$, который детектируется в значительных количествах при МДО-обработке алюминия на постоянном токе в силикатно-щелочном и фосфатном электролитах [13]. Отсутствие $t\text{-ZrO}_2$ при оксидировании на переменном токе авторы [12] объясняют недостаточными температурно-временными условиями в формирующемся МДО-покрытии из-за диссипации энергии в более многочисленных единичных МДР.

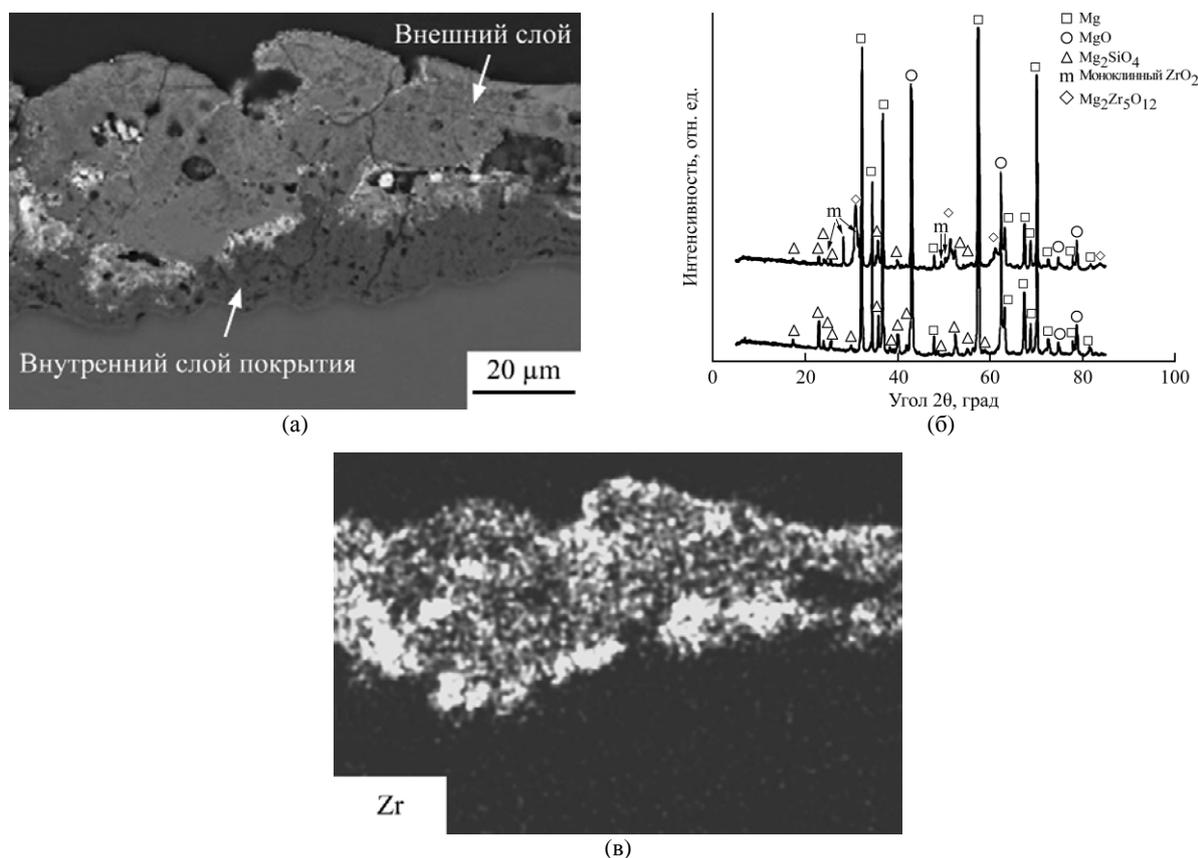


Рис. 23. (а) – поперечное сечение МДО-покрытия, сформированного на магнии в электролите с наночастицами ZrO_2 ; (б) – дифрактограммы МДО-покрытий, сформированных на магнии в электролитах без (нижняя) и с (верхняя) наночастицами ZrO_2 ; (в) – результаты энергодисперсионного рентгеновского элементного анализа содержания Zr в поперечном сечении МДО-покрытия (см. рис. 23а) [12].

В работе [13] исследовались МДО-покрытия, сформированные на магниевом деформируемом сплаве МА2-1 в электролитах, содержащих 12 мл/л жидкого натриевого стекла; 10 мл/л органической добавки; 4 г/л КОН; 4 г/л NaF и 0, 2 и 5 г/л нанопорошка диоксида циркония, при комнатной температуре. МДО-обработка проводилась в анодно-катодном режиме с постепенным уменьшением катодной составляющей, суммарная плотность анодного и катодного токов в начале процесса составляла 16 А/дм².

Были получены и проанализированы данные по толщине и сквозной пористости образцов с МДО-покрытиями, а также проведены коррозионно-электрохимические поляризационные исследования в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 1 мВ/с в 3,5% растворе NaCl (насыщенный каломельный электрод сравнения). Морфология поверхности МДО-покрытий, полученных в электролитах с добавками нанопорошка диоксида циркония различной концентрации, представлена на рис. 24.

В результате исследований было установлено, что при добавке и с повышением концентрации нанопорошка диоксида циркония в электролите наблюдается увеличение толщины и сквозной пористости МДО-покрытий. Однако, несмотря

на то что при концентрации наночастиц ZrO_2 в электролите 5 г/л сквозная пористость была максимальной, ток коррозии по сравнению с образцами без добавки нанопорошка при этом уменьшался примерно на полтора порядка, а стационарный потенциал облагораживался (становился положительнее) более чем на 250 мВ. Можно предположить, что это является результатом внедрения кластеров наночастиц ZrO_2 в открытые микропоры МДО-покрытия при увеличении их размеров, а рост параметра сквозной пористости объясняется особенностью высокочастотного электрохимического метода ее измерения [14].

В работе [15] исследовались возможности синтеза MgO-Ag нанокompозитных покрытий, получаемых внедрением в МДО-покрытие наночастиц серебра в процессе микродугового оксидирования магниевой подложки. Это актуально в связи с тем, что борьба против бактериальных инфекций требует разработки новых материалов и медицинского оборудования с антисептическими свойствами, а серебро – хорошо известный антибактериальный материал, который в настоящее время начинает использоваться в виде наночастиц.

Исследования проводились на дисковых образцах (диаметр 20 мм, толщина 8 мм), изго-

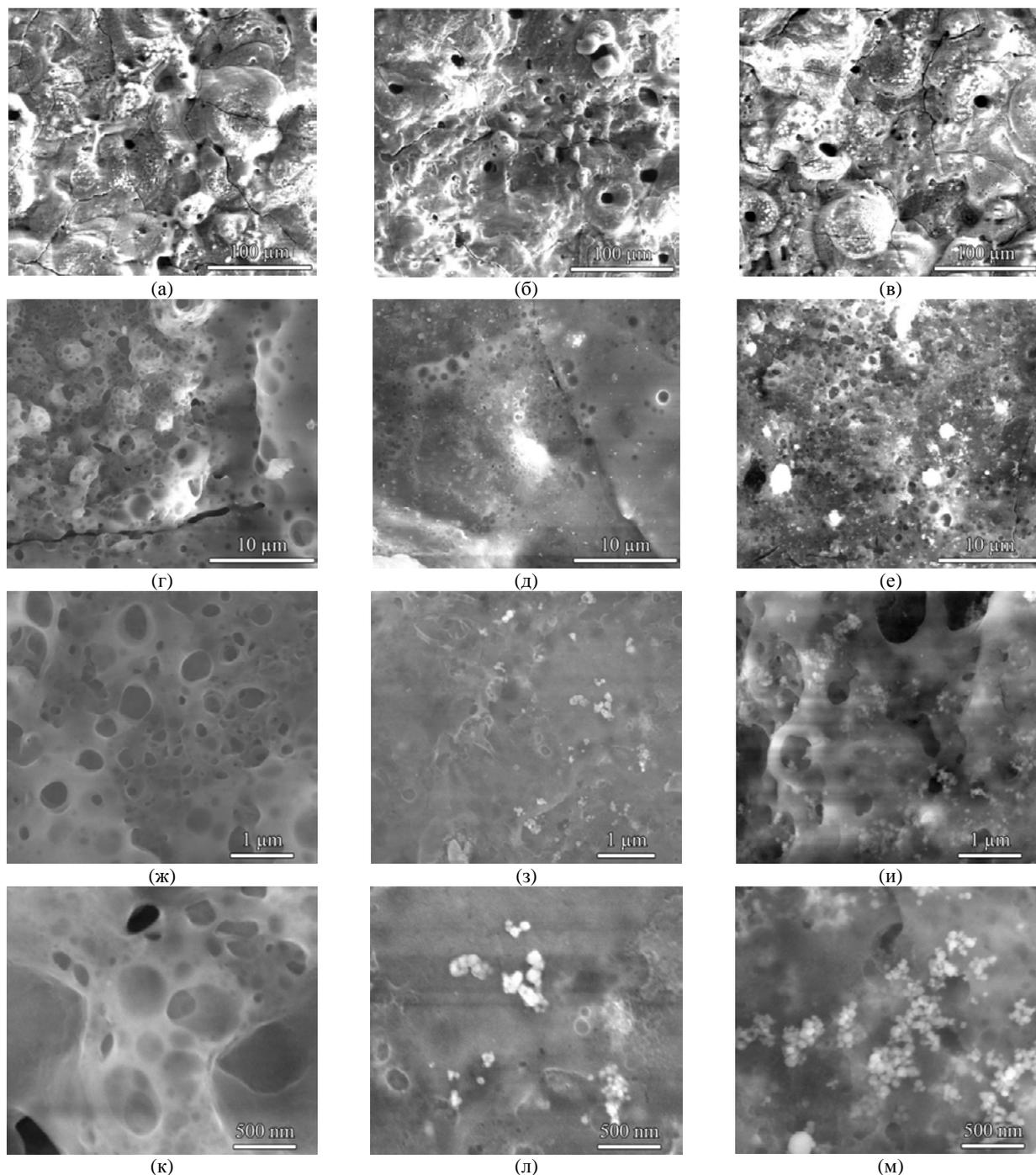


Рис. 24. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА2-1 в электролитах с добавками нанопорошка диоксида циркония различной концентрации: (а), (г), (ж), (к) – 0 г/л; (б), (д), (з), (л) – 2 г/л; (в), (е), (и), (м) – 5 г/л [13].

товленных из магниевом сплава (1,55% Zn; 0,51% Zr). Электролитом при МДО служил низкоконцентрированный (2%) безвредный (без хрома и аммиака) щелочной силикатно-фосфатный раствор, содержащий 1, 3 и 5 г/л коллоидных наночастиц серебра, с температурой, поддерживаемой в диапазоне $25 \div 35^\circ\text{C}$. Процесс МДО проводился в анодном гальваностатическом режиме при плотностях тока 3 и 5 $\text{A}/\text{дм}^2$. Продолжительность оксидирования составляла от 1 до 10 мин. Средний размер частиц Ag, диспергированных в электролите, составлял 39 нм,

причем они имели преимущественно сферическую форму (рис. 25).

В результате МДО-обработки было отмечено, что анодное формовочное напряжение тем ниже, чем выше содержание наночастиц серебра в электролите. При плотности тока 3 $\text{A}/\text{дм}^2$ за 3 мин были получены пористые покрытия толщиной около 7 мкм, представляющие собой, по данным рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, кристаллическую матрицу MgO с внедренными в нее наночастицами серебра в количестве, прямо зависящем от их concentra-

ции в электролите. При этом покрытие также содержало Si и P (из электролита).

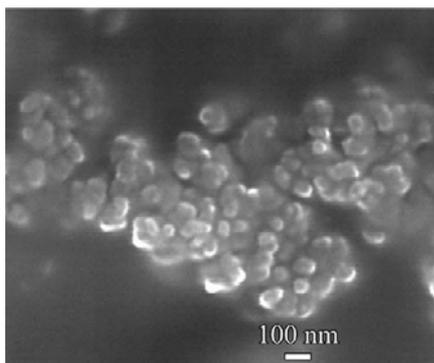


Рис. 25. Морфология наночастиц серебра [15].

На рис. 26 представлена морфология поверхности МДО-покрытий, полученных в электролитах, содержащих наночастицы серебра в количестве от 0 до 5 г/л. Видно, что, независимо от наличия наночастиц Ag в электролите, в покрытии присутствуют поры размером $0,1 \div 1$ мкм. Образцы, полученные в электролитах, содержащих 3 и 5 г/л наночастиц Ag, имеют относительно грубую поверхность (рис. 26в,г), возможно, из-за местного осаждения частиц Ag, что может влиять на равномерность распределения МДР по обрабатываемой поверхности и вести к неоднородному росту покрытия.

Количество микротрещин на поверхности возрастает с увеличением концентрации наночастиц Ag в электролите, а при 5 г/л наблюдаются поврежденные участки с частичным отслоением покрытия (рис. 26г). На таких участках могут осажаться агломерации наночастиц серебра (рис. 26з) с его локальной концентрацией до 70%.

Как показала оптическая эмиссионная спектроскопия в радиочастотном тлеющем разряде, серебро присутствует по всему сечению МДО-покрытия с максимумом концентрации у границы раздела оксидный слой-магниевый сплав, в то время как распределение кремния и фосфора по толщине практически равномерно [15].

В работе [16] сообщается о разработке композиционного покрытия оксид магния/гидроксиапатит на магниевом сплаве AZ31 (3% Al; 1% Zn; 0,3% Mn), формируемого методом МДО в фосфатно-щелочном (5 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 3 г/л KOH) электролите-суспензии с иглоподобными наночастицами (65 x 17,5 нм) гидроксиапатита (5 г/л), которые электрофоретически встраиваются в покрытие. Для того чтобы их заряжать отрицательно, в электролит добавляли 10 мл/л этиленгликоля, а для стабилизации суспензии – 15 мл/л триэтаноламина с последующей двухчасовой ультразвуковой обработкой электролита.

Процесс МДО проводили на образцах размером 25x15x2,5 мм в течение 5 минут в анодном импульсном режиме при постоянном токе 1,5 А и возрастающем до 550 В напряжении.

Сформированные покрытия имели толщину 91 ± 4 мкм и хорошую прочность сцепления с основой. Рентгеновская дифрактометрия выявила в покрытии фазы MgO и гидроксиапатита с гексагональной кристаллической решеткой. Распределение элементов по поверхности композиционного покрытия и общий спектр его элементного состава по результатам энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) представлены на рис. 27. Видно, что основными элементами в покрытии являются Ca, P, Mg, O.

Биодеградация образцов с оксид магния/гидроксиапатит-покрытием оценивалась по потенциодинамическим поляризационным кривым, полученным в двух биологических средах, моделирующих остеокластное рассасывание и плазму человека с pH 4,5 и 7,4 соответственно (рис. 28). Видно, что плотность тока коррозии у образцов с композиционным покрытием снижается на несколько порядков для обеих сред. Это объясняется снижением пористости МДО-покрытий за счет инкорпорирования в их структуру наночастиц гидроксиапатита.

В работе [17] исследовалось влияние добавок золя Al_2O_3 в электролит на свойства МДО-покрытий, сформированных на магниевом сплаве AZ91D (8,5÷9,5% Al; 0,5÷0,9% Zn; 0,17÷0,27% Mn). Оксидирование проводилось в алюминатно-щелочном (15 г/л NaAlO_2 + 1,2 г/л KOH) электролите с добавкой 2 об.% золя Al_2O_3 и без нее при температуре 25÷30°C. При добавлении золя в электролит его pH уменьшался с 13 до 12. Процесс велся в анодном гальваностатическом режиме при плотности тока 1,5 А/дм² в течение 25 минут.

Было отмечено, что растущие формовочные кривые анодного напряжения при МДО-обработке в электролите с золем Al_2O_3 располагаются ниже, чем в электролите без золя, и к окончанию процесса эта разница составляет около 80 В. Авторы [17] связывают это с установленным с помощью рентгеновской дифрактометрии увеличением содержания в МДО-покрытии шпинели MgAl_2O_4 , имеющей температуру плавления на 700°C меньше (рис. 29), чем у MgO, – основной фазы в покрытии.

На рис. 30 представлена морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных на широко используемом в современной биомедицине магниевом сплаве AZ91D, в различных электролитах. Покрытия, полученные в электролите без добавок золя Al_2O_3 , выглядят довольно пористыми, со средним диаметром открытых пор

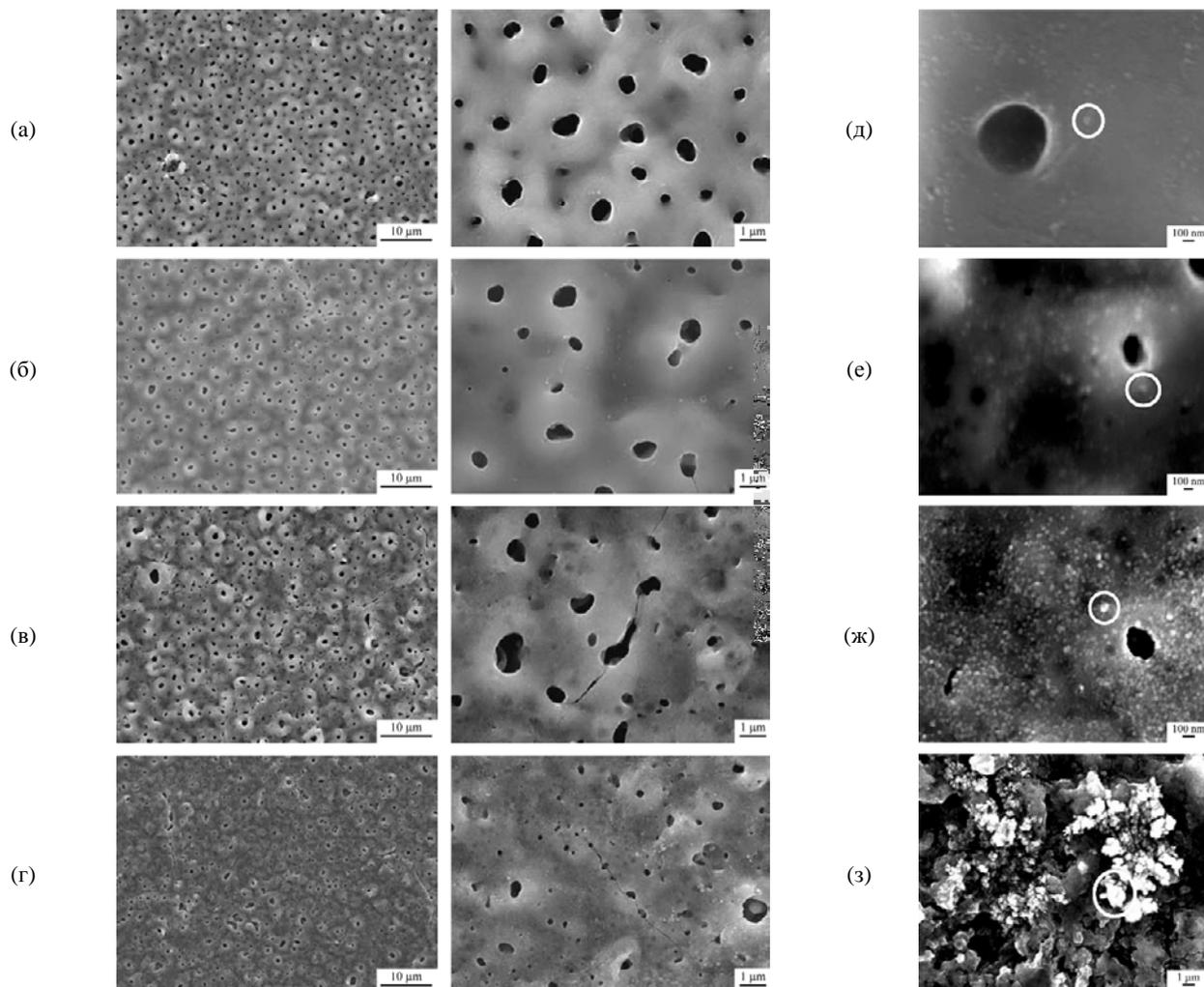


Рис. 26. Морфология поверхности МДО-покрытий, полученных на магниевом сплаве (1,55% Zn; 0,51% Zr) при плотности тока 3 A/дм^2 за 3 мин в электролите, содержащем наночастицы серебра, г/л: (а) – 0; (б), (д) – 1; (в), (е) – 3; (г), (ж) – 5; (з) – 5 (поврежденный участок) [15].

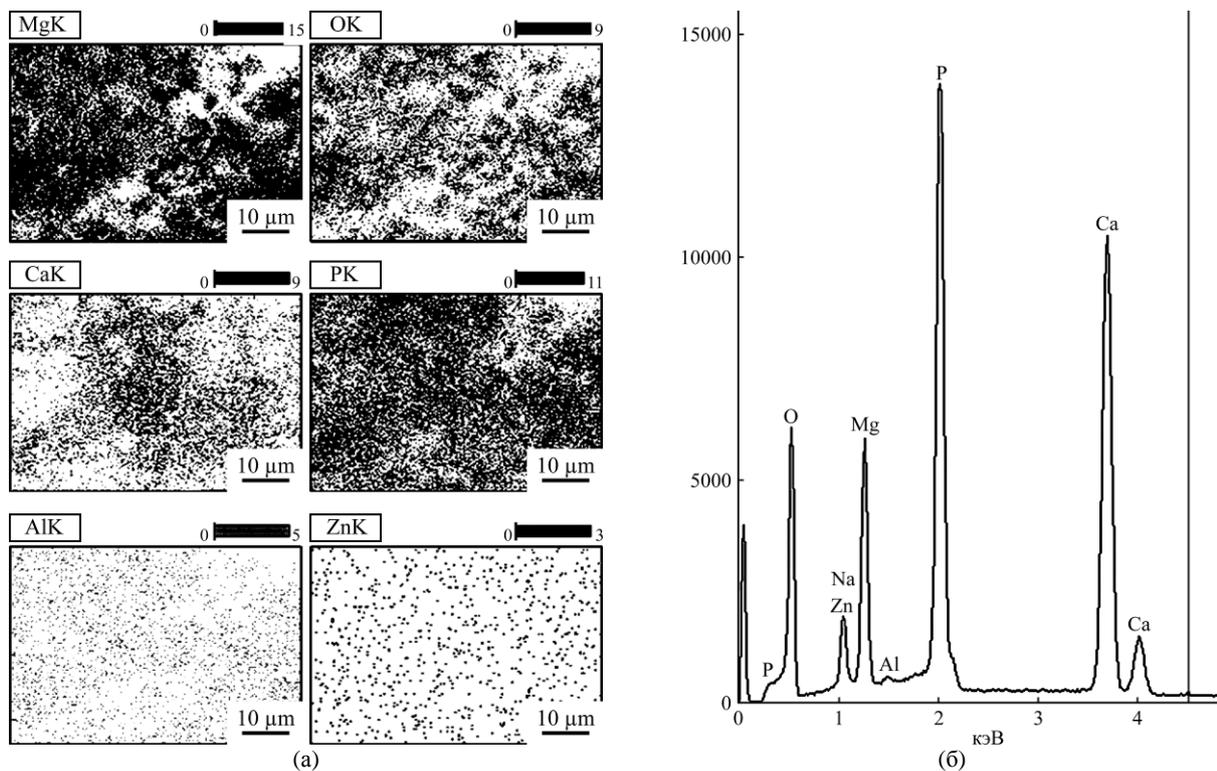


Рис. 27. Результаты ЭДС-анализа: (а) – распределение элементов (Mg, Ca, Al, J, P, Zn) по поверхности МДО-покрытия, сформированного на магниевом сплаве AZ31; (б) – общий спектр элементного состава [16].

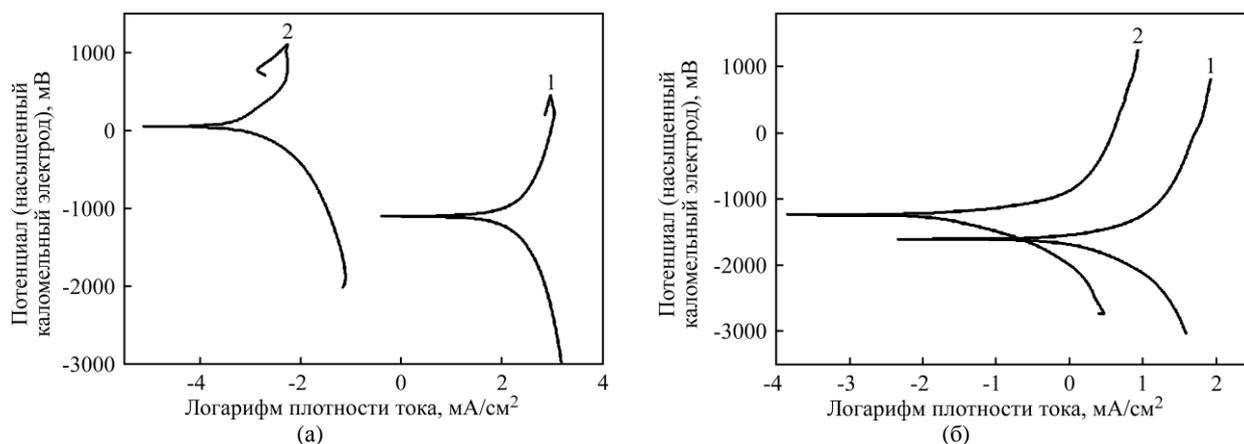


Рис. 28. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в модельных биологических средах с pH 4,5 (а) и 7,4 (б) для образцов магниевого сплава AZ31: 1 – без покрытия; 2 – с MgO/гидроксиапатит МДО-покрытием [16].

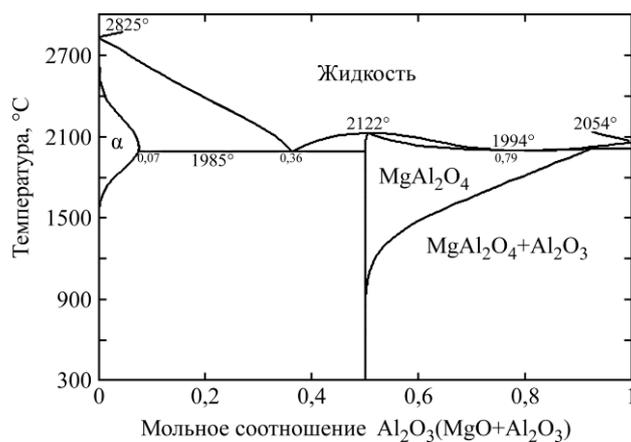


Рис. 29. Диаграмма фазового равновесия MgO-Al₂O₃ [17].

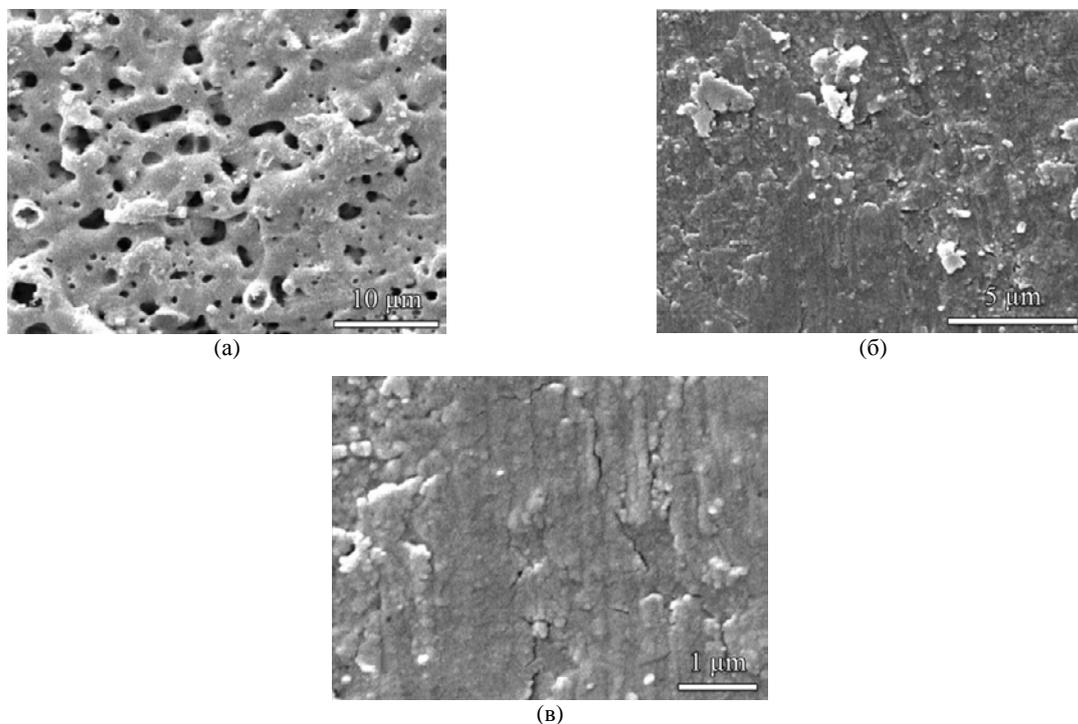


Рис. 30. Морфология поверхности МДО-покрытий на магневом сплаве AZ91D, сформированных в электролитах: (а) – без добавки золя Al₂O₃; (б), (в) – с добавкой золя Al₂O₃. Увеличение: (а) – маркер 10 мкм; (б) – маркер 5 мкм; (в) – маркер 1 мкм [17].

0,5÷5 мкм, и шероховатыми (рис. 30а). МДО-покрытия, сформированные в золь-содержащем электролите (рис. 30б,в), наоборот, практически не имеют видимых при данном увеличении пор и

более морфологически однородны. Измеренная шероховатость последних примерно в 3 раза меньше, чем у покрытий, полученных в обычном алюминатно-щелочном электролите (рис. 31).

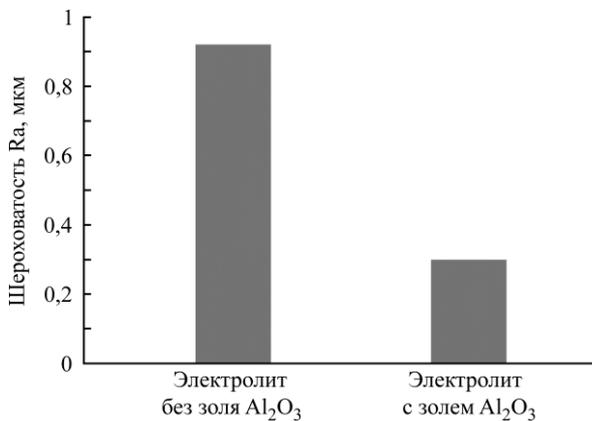


Рис. 31. Средняя шероховатость поверхности МДО-покрытий, сформированных на магниевом сплаве AZ91D в различных электролитах [17].

Сквозная пористость, рассчитанная по электрохимическим данным, у МДО-покрытий, полученных в электролите без добавки золя Al_2O_3 , в среднем в 87 раз выше, чем у сформированных в золь-содержащем электролите. Это коррелирует с потенциодинамическими поляризационными измерениями в 3,5% растворе NaCl (рис. 32). Рассчитанные по полученным кривым плотности тока коррозии для покрытий, сформированных в электролите с добавкой золя Al_2O_3 и без нее, составили 0,026 и 1,607 $\mu A/cm^2$ соответственно (для непокрытых магниевых образцов – 2,352 $\mu A/cm^2$).

Имеются и другие свидетельства успешного сочетания микродугового оксидирования и золь-гель технологий в медицине – для дозировки лекарственных средств [18] и повышения биокоррозионной стойкости магния путем порозаполнения МДО-покрытия золями TiO_2 [19].

Металлические материалы широко используются в здравоохранении, в частности в качестве внутренних фиксирующих имплантантов в хирургии костных переломов для оказания временной поддержки в период срастания кости. Наиболее распространены нержавеющая сталь и титановые сплавы [20], благодаря их устойчивости к коррозии в дополнение к прочности и жесткости. По различным причинам, среди которых – наличие напряжений и неблагоприятных физиологических реакций, эти имплантанты после срастания кости должны удаляться повторной хирургией. Это особенно актуально для молодых пациентов, чтобы не препятствовать росту кости. Во избежание рисков и стрессов повторной хирургии, а также с экономической точки зрения представляется рациональным использование разлагаемых имплантантов для внутренней фиксации. Такие имплантанты обеспечивали бы фиксацию кости во время срастания, а впоследствии «рассасывались» подобно биоабсорбируемому шву после сшивания ран [19].

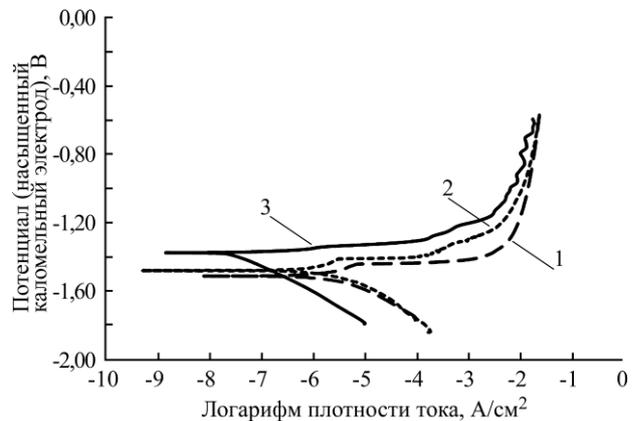


Рис. 32. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 3,5% растворе NaCl для образцов сплава AZ91D: 1 – без покрытия; 2 – с МДО-покрытием, сформированным в электролите без добавки золя Al_2O_3 ; 3 – с добавкой золя Al_2O_3 [17].

В этом контексте особое внимание в последнее время уделяется магниевым сплавам в качестве материала для ортопедических имплантантов и сосудистых стентов по причине их биологической совместимости, способности к разложению в различных жидкостях человеческого тела (плазма, кровь) и абсорбции. Абсорбционные свойства магния используют также для накопления требуемых фармацевтических препаратов с последующей их контролируемой эмиссией при разложении имплантанта. Незначительная концентрация ионов магния, источником которых является его медленное разложение в организме, не вредит здоровью. Mg^{2+} – четвертый по содержанию в человеческом организме катион, он участвует во многих метаболических процессах [18].

Однако проблема биомедицинских сплавов магния состоит в недостаточно высоком уровне их коррозионной стойкости вообще, а в жидкостях человеческого тела в частности. Следствием этого являются недостаточная механическая прочность и даже разрушение структуры имплантантов из магниевых сплавов в период костного срастания, а также неконтролируемое выделение лекарственных препаратов и ионов магния за короткий промежуток времени. В результате этого возможно превышение терапевтической дозы фармацевтических препаратов при содержании Mg^{2+} в плазме выше физиологической нормы, что может спровоцировать хронические и тромбогенные реакции. Решением этой проблемы может служить разработка магниевых имплантантов с заданным показателем коррозии. Это может быть достигнуто в том числе благодаря созданию на поверхности разлагаемых имплантантов модифицированного слоя, который обеспечивал бы пониженный уровень коррозии в начальной фазе функционирования имплантанта. После разложения этого слоя восстанавливается

обычная для магниевового сплава скорость коррозии. При этом желательнее, чтобы потеря прочности такого имплантата была бы зеркальным отражением заживления перелома, обеспечивая его оптимальную фиксацию на протяжении всего цикла лечения [19].

Известно множество методов поверхностной обработки магния и его сплавов для повышения коррозионной стойкости. Однако по разным причинам в производстве медицинских имплантатов можно использовать лишь некоторые из них и то с ограничениями (карбонатная обработка, щелочная термообработка, ионное осаждение титана, фторидно-конверсионное покрытие). Авторами [19] для повышения коррозионной стойкости магния разработан новый двухступенчатый процесс, включающий в себя формирование пористого МДО-слоя с последующим нанесением на него золь-гель методом покрытия из диоксида титана TiO_2 с целью порозаполнения. Выбор диоксида титана объясняется тем, что воспалительная реакция макрофагов (после полного растворения Mg) на оставшиеся инертные частицы TiO_2 – рутила много ниже, чем на частицы Ti, которые обычно попадают в организм при изнашивании традиционных титановых имплантатов.

МДО-обработка «Mg» образцов ($30 \times 30 \times 5$ мм) из технического чистого (99,96%) магния проводилась в силикатно-фторидно-щелочном (8 г/л Na_4SiO_4 + 2 г/л NaF + 2 г/л NaOH) электролите в анодно-катодном (50 Гц) режиме. Варьируя различными значениями напряжения и продолжительности обработки, стремились к формированию слоев толщиной не менее 10 мкм без существенных дефектов из-за дугообразования при МДО. Предварительные исследования показали, что компромисс между толщиной покрытия и его качеством может быть достигнут при напряжении 200 В и продолжительности обработки 30 с; при этом толщина МДО-покрытия составляла около 12 мкм. Такие образцы обозначались как «Mg-МДО».

Далее поры МДО-покрытия уплотнялись погружением (окунанием) в золь TiO_2 с последующей гидротермальной обработкой для уплотнения и кристаллизации золя. Раствор прекурсора для получения золя TiO_2 готовился из буюксида титана $Ti(OC_4H_9)_4$ и изобутанола C_4H_9OH в соотношении 1:3 по объему. Смесь перемешивалась ультразвуком в закрытой емкости в течение 30 минут, а затем отстаивалась 24 часа. Образцы Mg-МДО погружались в раствор прекурсора, а затем вытягивались из него со скоростью 240 мм/мин при $50^\circ C$ и сушились на воздухе в течение 10 минут. Так повторялось несколько раз для получения слоя TiO_2 достаточно толсто-

го, чтобы перекрыть все поры МДО-слоя. При обычном золь-гель процессе уплотнение и кристаллизацию золя TiO_2 проводят при $500^\circ C$ в течение 1 часа. Для магния эта температура близка к точке плавления, что неприемлемо из-за опасности потери формы и ухудшения механических свойств. Понижение температуры до $100 \div 250^\circ C$ возможно при использовании гидротермальной обработки в воде или паре. Образцы Mg-МДО закреплялись вертикально тefлоновым держателем внутри тefлонового контейнера, заполненного деионизированной водой так, чтобы образцы были выше воды. Затем контейнер помещался в емкость из нержавеющей стали для гидротермальной обработки паром при $120^\circ C$ в течение 7 часов, после чего образцы промывались в деионизированной воде и сушились на воздухе. Такие образцы обозначались как «Mg-МДО- TiO_2 » [19].

На рис. 33 представлены микрофотографии, иллюстрирующие морфологию поверхности образцов Mg-МДО и Mg-МДО- TiO_2 . Можно отметить, что после нанесения золь-гель покрытия TiO_2 наблюдаются относительно равномерно распределенные трещины, что является обычным для такого рода покрытий и может быть следствием многих причин, которые приводят к созданию внутренних напряжений.

Результаты элементного ЭДС-анализа по глубине поперечного сечения образцов Mg-МДО- TiO_2 и фазового анализа поверхности образцов Mg-МДО и Mg-МДО- TiO_2 представлены на рис. 34. Анализ дифрактограмм (рис. 34б) показывает, что МДО-слой образцов Mg-МДО состоит в основном из MgO и MgF_2 . Отсутствие очевидных пиков для образцов Mg-МДО- TiO_2 указывает на то, что наружное золь-гель покрытие TiO_2 довольно толстое и аморфное. Лишь при дополнительной термообработке ($550^\circ C$, 1 час) появляется пик TiO_2 .

Коррозионные и электрохимические исследования проводились при $37 \pm 0,5^\circ C$ на открытом воздухе в так называемом растворе Хенка (pH = 7,4), моделирующем физиологическую жидкость человеческого тела. Химический состав раствора Хенка представлен в табл. 4.

На рис. 35 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, полученные после 12 часов стабилизации в растворе Хенка (pH 7,4) при $37 \pm 0,5^\circ C$, для образцов Mg и Mg-МДО- TiO_2 .

Видно, что стационарный коррозионный потенциал для образца Mg-МДО- TiO_2 примерно на 100 мВ отрицательнее, чем для непокрытого образца Mg ($-1,930$ и $-1,824$ В соответственно). Это объясняется тем, что покрытие эффективно замедляет катодный процесс кислородной depo-

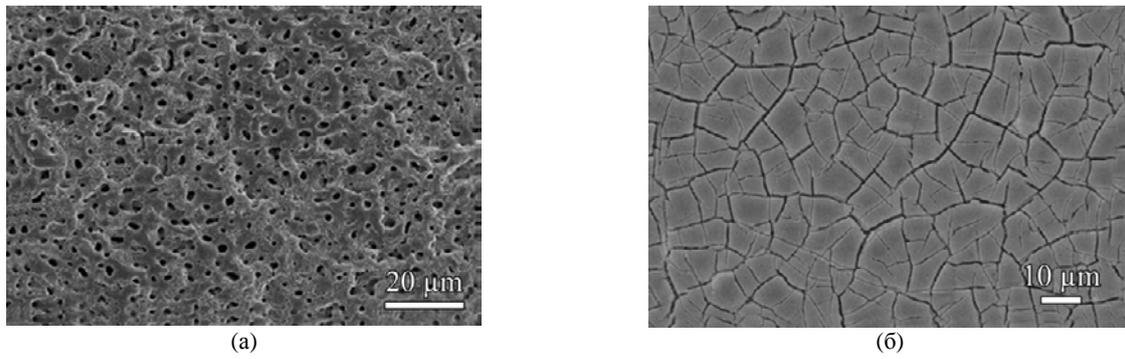


Рис. 33. Микрофотографии, иллюстрирующие морфологию поверхности образцов Mg-МДО (а) и Mg-МДО-TiO₂ (б) [19].

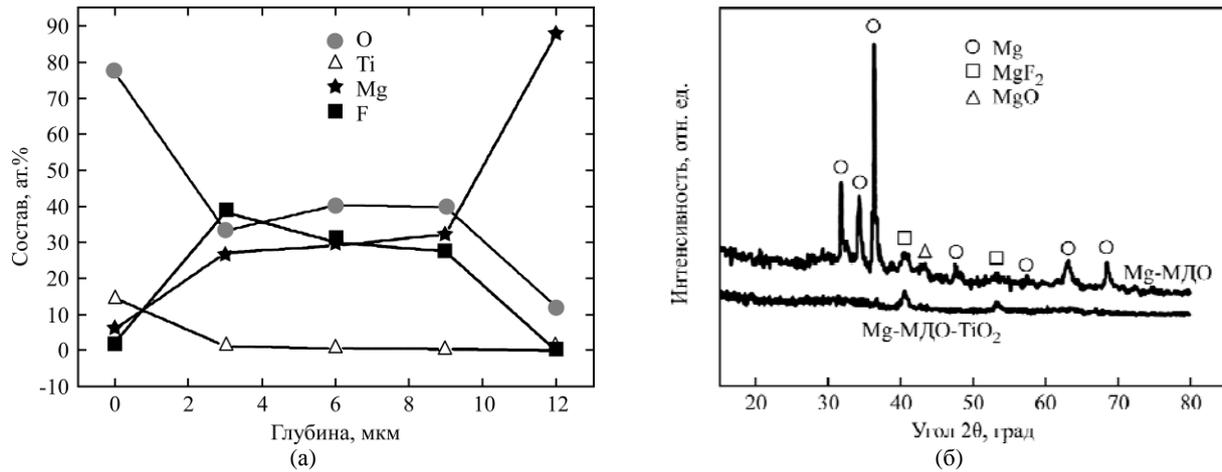


Рис. 34. Изменение элементного состава по глубине поперечного сечения образцов Mg-МДО-TiO₂ (а) и дифрактограммы поверхности образцов Mg-МДО и Mg-МДО-TiO₂ (б) [19].

Таблица 4. Химический состав раствора Хенка [21]

№ п/п	Компонент	Концентрация, г/л
1	NaCl	8
2	CaCl ₂	0,14
3	KCl	0,4
4	NaHCO ₃	0,35
5	Глюкоза	1,0
6	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,1
7	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	0,06
8	KH ₂ PO ₄	0,06
9	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,06

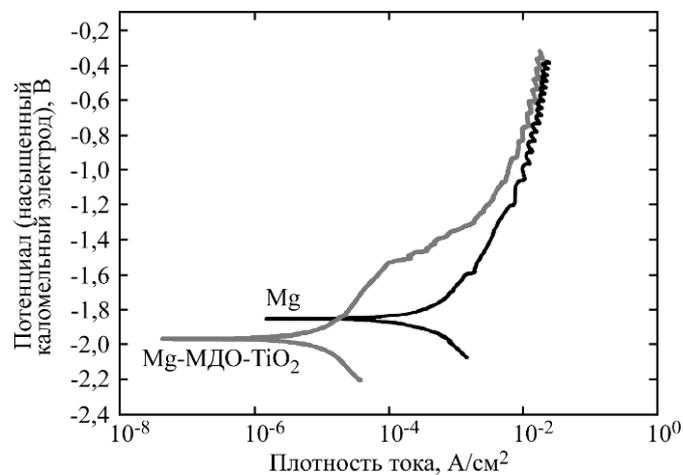


Рис. 35. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в растворе Хенка, для образцов Mg и Mg-МДО-TiO₂ [19].

ляризации, затрудняя доступ кислорода через поры к металлической основе. Путем линейных (тафелевских) поляризационных преобразований было установлено, что значение плотности тока коррозии для образца Mg-МДО-TiO₂ примерно в 30 раз меньше, чем для непокрытого образца Mg: 400 и 12,5 мкА/см².

Вид поверхности образцов Mg и Mg-МДО-TiO₂ после погружных коррозионных испытаний в растворе Хенка в течение 15 дней показан на рис. 36. Очевидно, что степень коррозионных повреждений значительно меньше для образцов Mg-МДО-TiO₂ по сравнению с необработанным магнием, что коррелирует с данными электрохимических исследований.

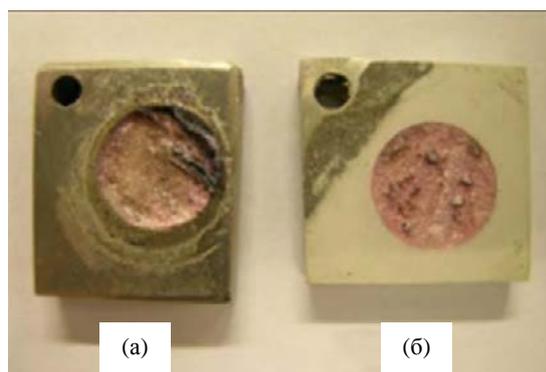


Рис. 36. Вид поверхности образцов Mg (а) и Mg-МДО-TiO₂ (б) после погружных коррозионных испытаний в растворе Хенка в течение 15 дней [19].

Таким образом, авторы [19] приходят к выводу, что коррозионная стойкость легких управляемо «рассасываемых» магниевых имплантантов может быть значительно (в десятки раз) повышена за счет формирования на них пористого МДО-слоя с последующим порозаполнением с помощью золь-гель покрытия TiO₂.

В работе [18] представлен отчет о создании на поверхности литейно-деформируемого магниевого сплава WE42 (3,7÷4,3% Y; 2,4÷4,4% PЗЭ; >0,4% Zr), применяемого в производстве стентов, композиционного покрытия, способного контролировать эмиссию лекарственных препаратов и биокоррозию. Основу этого покрытия составлял МДО-слой, сформированный в силикатно-щелочном электролите в анодном гальваностатическом режиме при плотности тока 5 А/дм² в течение 40 минут.

Для получения порозаполняющего МДО-слоя состава с различной степенью поперечной связанности 6% раствор желатина смешивали с раствором глутаральдегида (1%, 2%, 3%), добавляли наночастицы (150–300 нм) лекарственного препарата ПМГК (поли молочная-со-гликолевая кислота), перемешивали ультразвуком и высушивали при комнатной температуре. На рис. 37 представлены микрофотографии, иллюстрирую-

щие морфологию поверхности образцов сплава WE42 после МДО и с желатин/глутаральдегидным/ПМГК композиционным покрытием.

Видно, что желатин/глутаральдегидное/ПМГК покрытие закрыло большинство пор и микротрещин МДО-слоя, сформировав при этом эффективный физический барьер для потенциальной коррозионной опасности.

Это подтвердили электрохимические исследования, которые проводились при 37±0,5°C на открытом воздухе в растворе Хенка (рН = 7,4). На рис. 38 представлены потенциодинамические поляризационные кривые для образцов магниевого сплава WE42 без и с МДО-слоем, а также с композиционными поперечно связанными желатин/глутаральдегидным/ПМГК покрытиями.

Видно, что плотность тока коррозии для образцов сплава WE42, модифицированных МДО, значительно меньше по сравнению с непокрытыми образцами. Образцы с композиционными поперечно связанными желатин/глутаральдегидными/ПМГК покрытиями демонстрируют еще более низкие значения плотности тока коррозии. Это указывает на то, что формируемые покрытия являются эффективным барьером против доступа коррозионной среды к металлической основе. Кроме того, авторами [18] было установлено, что покрытие обеспечивает практически линейную дозировку лекарственных препаратов, по крайней мере, на протяжении 45 дней.

ЦИРКОНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

В настоящее время циркониевые сплавы, благодаря тому что Zr имеет наименьшее сечение захвата тепловых нейтронов, широко применяются в ядерной энергетике, в частности в качестве оболочек тепловыделяющих элементов в реакторах с пароводяным теплоносителем. Однако ввиду постоянного контакта с водой применение циркониевых сплавов ограничено температурой 400°C, так как при более высоких температурах активизируется коррозия циркония. Более того, сильно возрастает вероятность его наводороживания, что приводит к охрупчиванию и является недопустимым ввиду необходимости поддерживать высокое давление в реакторе. В связи с этим существует необходимость создания специальных защитных покрытий на поверхности циркониевых сплавов, к которым предъявляются следующие требования: повышать коррозионную стойкость сплава, уменьшать наводороживание и ощутимо не увеличивать поперечное сечение захвата тепловых нейтронов. Данные требования особенно актуальны для оборудования и изделий, используемых в медицинской технике и технологии живых систем.

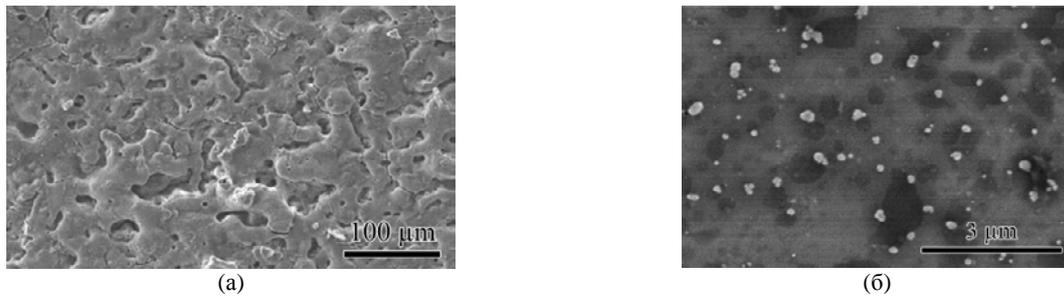


Рис. 37. Микрофотографии, иллюстрирующие морфологию поверхности образцов магниевого сплава WE42 после МДО (а) и с желатин/глутаральдегидным/ПМГК композиционным покрытием (б) [18].

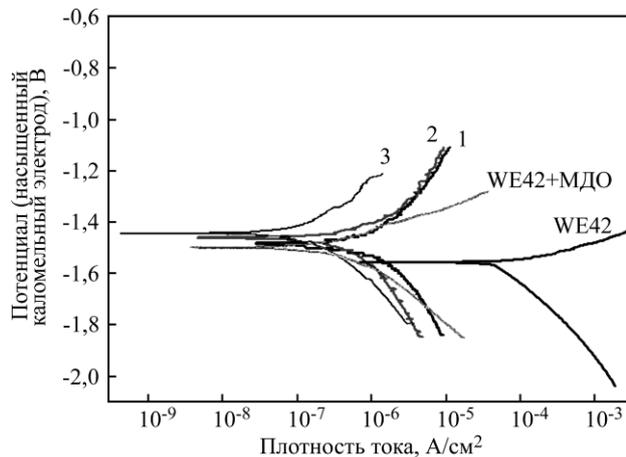


Рис. 38. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в растворе Хенка для образцов магниевого сплава WE42 без и с МДО-покрытием, а также с композиционными поперечно связанными желатин-наночастицы ПМГК покрытиями с добавками глутаральдегида: 1 – 1%; 2 – 2%; 3 – 3% [18].

Для исследования методом индуцированного протонами рентгеновского излучения (ИПРИ) инкорпорирования оксида иттрия Y_2O_3 в оксикерамические МДО-покрытия процесс микродугового оксидирования технически чистого циркония проводили в электролите, содержащем 6 г/л $NaAlO_2$, 2 г/л КОН и 1 г/л жидкого натриевого стекла, при комнатной температуре без и с добавлением нанопорошка Y_2O_3 из расчета 2 и 5 г/л [22].

Для измерения элементного состава материалов методом ИПРИ рентгеновское излучение, возбуждаемое в образце ускоренными протонами, регистрировалось Si-PIN диодом с разрешением 180 эВ на энергии 5,9 кэВ. Детектор устанавливался под углом 135° к направлению протонного пучка. Телесный угол детектора $\Omega = 1,5 \cdot 10^{-5}$ ср. Мониторинг пучка осуществляли по выходу обратно рассеянных протонов, регистрируемых детектором, установленным под углом 160° к направлению протонного пучка. Диаметр пучка протонов составлял 1 мм, ток пучка – десятки нА. Время одного цикла измерения не превышало 10 мин.

На спектре характеристического рентгеновского излучения (рис. 39) наряду с K- и L-линиями циркония отчетливо наблюдается пик

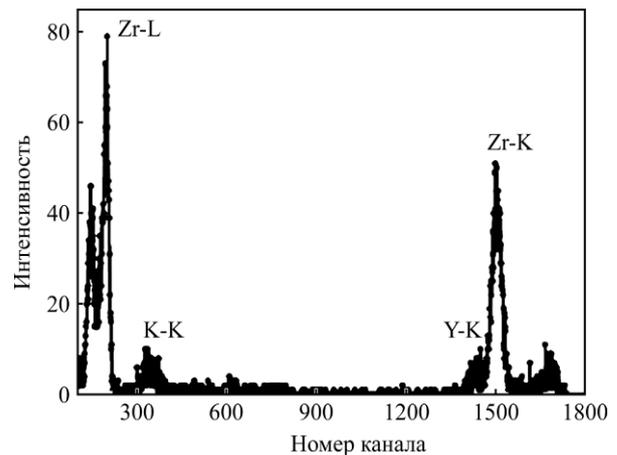


Рис. 39. Спектр характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами с энергией 1,5 МэВ, в образце с МДО-покрытием, сформированным на цирконии в электролите, содержащем нанопорошок Y_2O_3 [22].

излучения K-линии атомов иттрия. При измерении этого спектра перед окном рентгеновского счетчика устанавливали фильтр из алюминиевой фольги толщиной 10 мкм для уменьшения перегрузки детектора фотонами низких энергий.

Проведенные исследования позволили установить атомную концентрацию иттрия относительно циркония в МДО-покрытии. Так, после микродугового оксидирования циркония в электролите с концентрацией нанопорошка Y_2O_3 2 г/л количество Y относительно Zr составляет 3,5%. Увеличение концентрации добавки Y_2O_3 в электролите до 5 г/л почти пропорционально увеличивает атомную концентрацию Y относительно Zr в МДО-покрытии до 8,3%. Авторы [22] предполагают (известно, что добавка Y_2O_3 применяется в производстве фианитов в качестве стабилизатора кубической модификации диоксида циркония ZrO_2), что внедрение нанопорошка оксида иттрия в оксикерамическое МДО-покрытие стабилизирует высокотемпературные тетрагональную (стабильна при $1172\text{--}2347^\circ\text{C}$) и кубическую (стабильна выше 2347°C) модификации диоксида циркония, имеющего температуру плавления 2710°C .

В работе [23] МДО-покрытия получали на поверхности трубок диаметром 8 мм из цирконии-

евого сплава Э110 (Zr + 1% Nb) в электролитах различного состава с добавками (до 5 г/л) нанопорошков оксида иттрия Y_2O_3 и оксида алюминия Al_2O_3 . Процесс МДО проводили в анодно-катодном режиме при $I_k/I_a = 1$ с суммарной плотностью анодного и катодного токов 10 А/дм^2 . Продолжительность МДО-обработки составляла 60 мин.

Для исследования элементного состава МДО-покрытий применяли метод спектрометрии ЯОР протонов энергии 7,7 МэВ [24]. Для мониторинга протонного пучка использовали фольгу из Ta, которая накладывалась на поверхность исследуемого образца. Морфологию МДО-покрытий изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) "Quanta-600" с приставкой для элементного анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 в $Cu K_\alpha$ -излучении.

Спектры ЯОР, изображенные на рис. 40, представляют собой суперпозицию разделенных по энергии спектров протонов, рассеянных на танталовой фольге (230÷265 каналы) и исследуемом МДО-покрытии (номер канала $N_k < 230$).

Информацию о составе МДО-покрытий получали путем моделирования спектров ЯОР с помощью программы NBS [25] и сопоставления расчетного и экспериментального спектров. Так, в случае МДО-обработки в щелочном электролите, содержащем 2 г/л КОН (рис. 40а), установлено, что оксидное покрытие, состоящее из диоксида циркония ZrO_2 , имеет толщину 7 мкм. Добавление к этому электролиту 12,5 г/л Na_2SiO_3 (рис. 40б) приводит к формированию двухслойного покрытия, состоящего из внешнего слоя смеси оксидов циркония и кремния в соотношении 4:1, толщиной ~ 5 мкм и внутреннего слоя ZrO_2 толщиной 12 мкм.

Добавка в щелочной электролит 2 г/л нанопорошка Al_2O_3 не приводит к заметному изменению толщины и состава МДО-покрытия, тогда как увеличение концентрации этого компонента до 5 г/л приводит к росту толщины покрытия в 2 раза (от 7 до 14 мкм), но также без изменения состава. Вместе с тем добавка 5 г/л нанопорошка Al_2O_3 в силикатно-щелочной электролит (12,5 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л КОН) не отражается ни на толщине, ни на составе покрытия.

МДО-покрытия, полученные в алюминатно-силикатно-щелочном электролите (6 г/л $NaAlO_2$ + 2 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л КОН) с добавками 2 и 5 г/л нанопорошка Y_2O_3 и без таковых, оказались практически одинаковой толщины ~ 20 мкм. Методом ЯОР невозможно разделить соседние по атомному номеру цирконий и иттрий. Однако в работе [22] методом ИПРИ было установлено, что происходит внедрение иттрия в МДО-

покрытие на цирконии: атомная концентрация Y относительно Zr составила 3,5 и 8,3 % для добавок в электролит 2 и 5 г/л нанопорошка Y_2O_3 соответственно.

РЭМ-исследования поверхности исходного образца выявили следы механической обработки циркониевого сплава Э110 (рис. 41а). После МДО-обработки в щелочном электролите следы механической обработки исчезли и наблюдалась типичная для МДО-покрытий морфология поверхности – пористая структура с размером пор до 10 мкм (рис. 41б). Добавка в этот электролит 2 г/л нанопорошка Al_2O_3 картины практически не изменила. Осадков нанопорошка Al_2O_3 на поверхности покрытия практически не наблюдалось, но при этом элементный анализ показал, что в составе МДО-покрытия содержится алюминий (~ 0,6 ат.%).

МДО-покрытие, сформированное в том же электролите, но с добавкой 5 г/л нанопорошка Al_2O_3 (рис. 41в), отличается более крупнопористой морфологией с размером пор ~ 50 мкм. При большем увеличении видна структура материала покрытия – зерна размером от 50 нм до 2 мкм с межкристаллитными трещинами (рис. 41г). На поверхности обнаруживаются отдельные конгломераты нанопорошка Al_2O_3 , а элементный анализ показывает содержание Al в покрытии в количестве 2–2,5 ат.%.

Поверхность МДО-покрытия, полученного в алюминатно-силикатно-щелочном электролите без (рис. 41д) и с добавками 2 и 5 г/л нанопорошка Y_2O_3 (рис. 41е,ж), неоднородна, имеет развитый рельеф и обладает значительной шероховатостью. На ней имеются мелкие частицы и поры, а также участки с дендритной структурой, характерные для электрохимического формирования оксида (рис. 41е). При большем увеличении видно, что при содержании в алюминатно-силикатно-щелочном электролите 5 г/л наночастиц Y_2O_3 они частично коагулируют и образуют кластеры (рис. 41з).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что для МДО-покрытий, сформированных в щелочном и силикатно-щелочном электролитах без и с добавками нанопорошка Al_2O_3 (2 и 5 г/л), характерной является моноклинная фаза диоксида циркония $m-ZrO_2$. Было также установлено изменение текстуры циркония под покрытием. После МДО-обработки в алюминатно-силикатно-щелочном электролите в покрытии кроме $m-ZrO_2$ появляется тетрагональная фаза диоксида циркония $t-ZrO_2$ (в том же количестве), благодаря, по-видимому, созданию для этого достаточных температурных условий. После добавления в этот электролит 2 г/л нанопорошка оксида иттрия соотношение $t-ZrO_2:m-ZrO_2$ становится

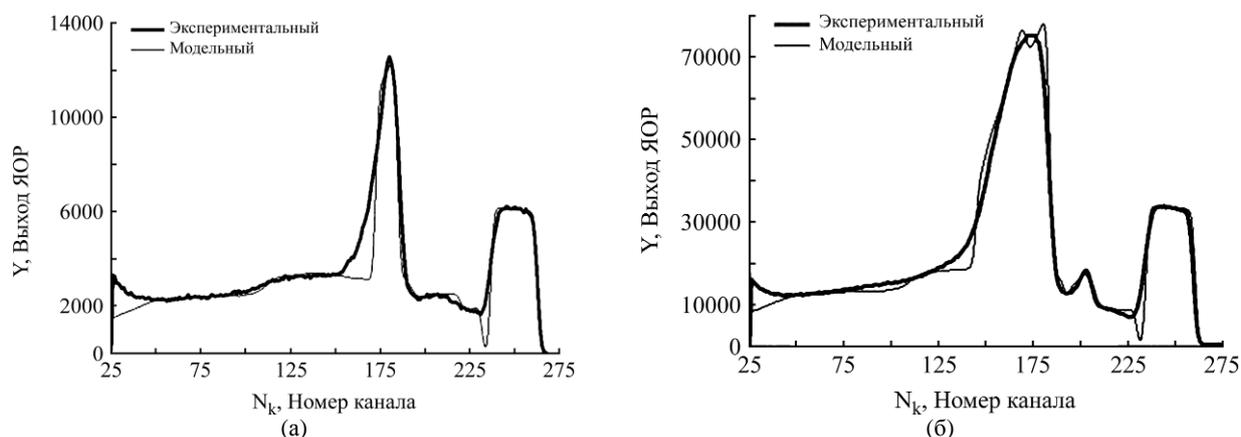


Рис. 40. Спектры ЯОР поверхностного слоя циркониевого сплава Э110 после МДО-обработки в электролите, содержащем: (а) – 2 г/л КОН; (б) – 2 г/л КОН и 12,5 г/л Na_2SiO_3 [23].

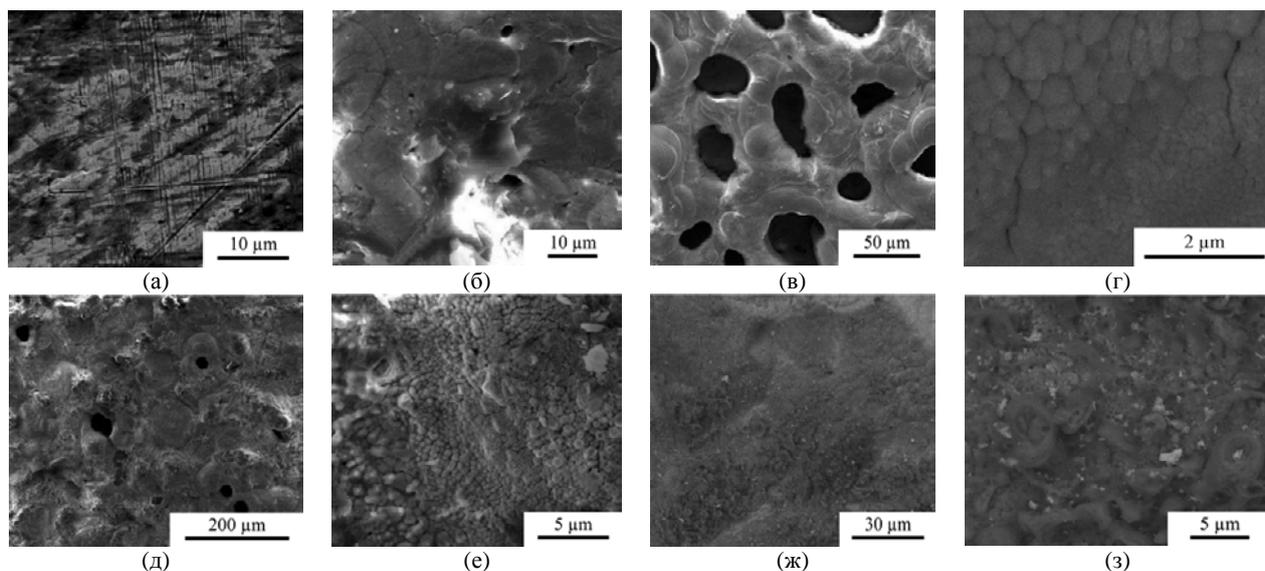


Рис. 41. Морфология поверхности МДО-покрытий на циркониевом сплаве Э110: (а) – исходный образец; (б) – МДО-обработка в щелочном электролите; (в), (г) – то же + 5 г/л нанопорошка Al_2O_3 ; (д) – МДО-обработка в алюминатно-силикатно-щелочном электролите; (е) – то же + 2 г/л нанопорошка Y_2O_3 ; (ж), (з) – то же, но + 5 г/л нанопорошка Y_2O_3 [23].

равным 4:1. С увеличением концентрации нанопорошка Y_2O_3 до 5 г/л на рентгенограмме наблюдаются отражения только для $t\text{-ZrO}_2$. При дальнейшем увеличении концентрации нанопорошка Y_2O_3 до 7 и 10 г/л в поверхностном слое МДО-покрытия наблюдается только кубическая фаза диоксида циркония $c\text{-ZrO}_2$, а после его частичной шлифовки заметны также следы $m\text{-ZrO}_2$.

Таким образом, рентгенофазовый анализ показывает возможность стабилизации высокотемпературных модификаций диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$ и $c\text{-ZrO}_2$ при МДО-обработке циркониевых сплавов в электролитах с добавками нанопорошка оксида иттрия [23].

СТАЛЬ

В работе [26] приводятся данные о характеристиках МДО-покрытий, полученных на углеродистой стали Q235 в алюминатном и силикатном электролитах с добавками дигидрофосфата

натрия и порошка TiO_2 (2÷16 г/л). Обработка проводилась в импульсном (2 кГц) анодном режиме в течение 20 мин. В процессе МДО-обработки среднее анодное напряжение повышалось от ~ 25 до ~ 80 В в случае алюминатного электролита и от ~ 40 до ~ 95 В – в случае силикатного, а средняя плотность тока снижалась от ~ 4,5 до ~ 1,25 $\text{A}/\text{дм}^2$ для алюминатного электролита и от ~ 1 до ~ 0,75 $\text{A}/\text{дм}^2$ – для силикатного.

С помощью рентгеновской дифрактометрии и ЭДС-анализа было установлено, что МДО-покрытия, сформированные в силикатном электролите, состоят из кристаллических фаз TiO_2 -рутила и TiO_2 -анатаза, также присутствуют элементы Fe, P и Si. Покрытия, полученные в алюминатном электролите, состоят из TiO_2 -анатаза, шпинели Al_2TiO_5 , Fe и P.

С повышением концентрации порошка TiO_2 в электролите до 8 г/л МДО-покрытия становятся менее пористыми, а их поверхность более гладкой (рис. 42, 43), при дальнейшем ее увеличении качество покрытия ухудшается.

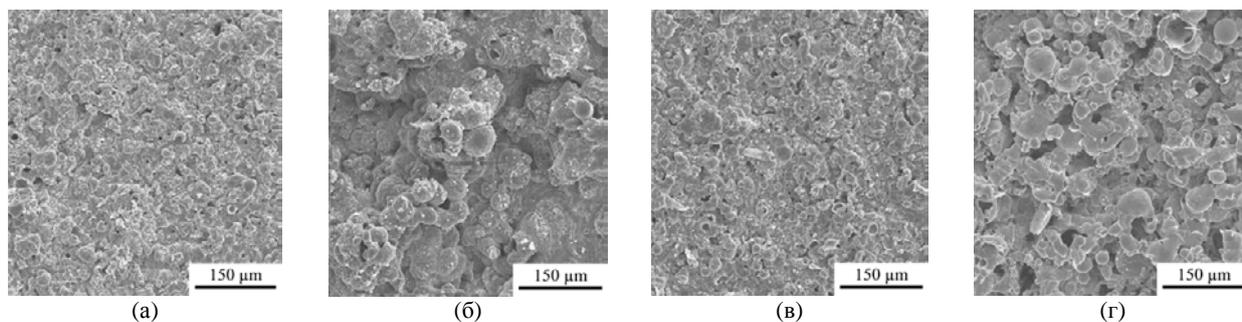


Рис. 42. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных на углеродистой стали Q235 в алюминатном электролите с добавками порошка TiO_2 : (а) – 2 г/л; (б) – 4 г/л; (в) – 8 г/л; (г) – 16 г/л [26].

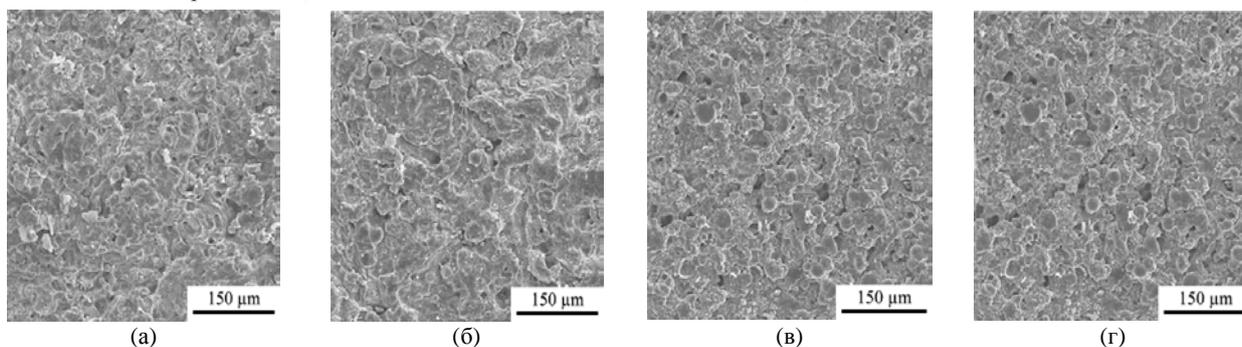


Рис. 43. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных на углеродистой стали Q235 в силикатном электролите с добавками порошка TiO_2 : (а) – 2 г/л; (б) – 4 г/л; (в) – 8 г/л; (г) – 16 г/л [26].

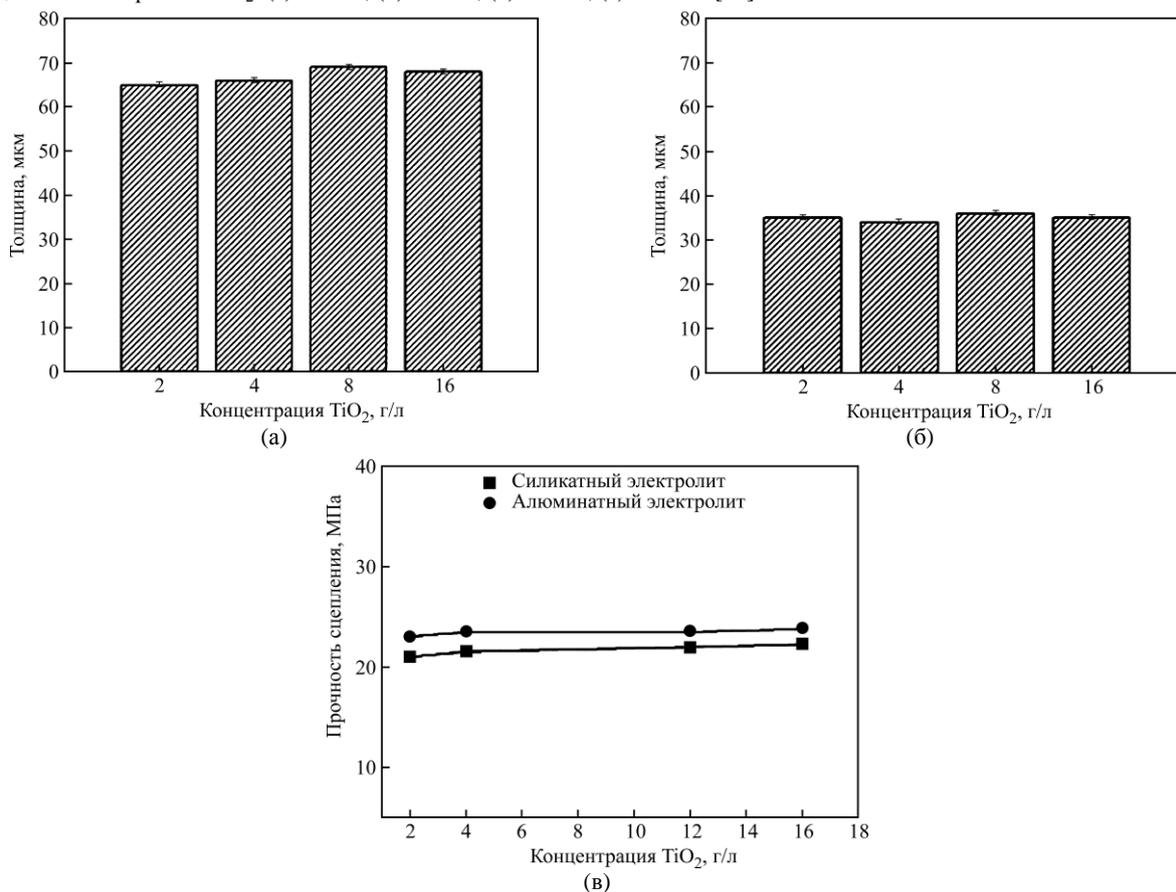


Рис. 44. Зависимость толщины (а), (б) и прочности сцепления с основой (в) МДО-покрытий, сформированных на углеродистой стали Q235, от концентрации добавок порошка TiO_2 в алюминатный (а) и силикатный (б) электролиты [26].

Толщина и прочность сцепления покрытия с основой мало зависят от концентрации TiO_2 в электролите. Толщина в среднем составляет 66 мкм для алюминатного электролита и 35 мкм – для силикатного (рис. 44а,б). Прочность сцепления с основой покрытия, полученного в

алюминатном электролите (23 МПа), также выше, чем полученного в силикатном (21 МПа), рис. 44в.

Стойкость к тепловому удару (нагрев до 300°C, выдержка в течение 2 минут и резкое охлаждение в холодной воде) у МДО-покрытий,

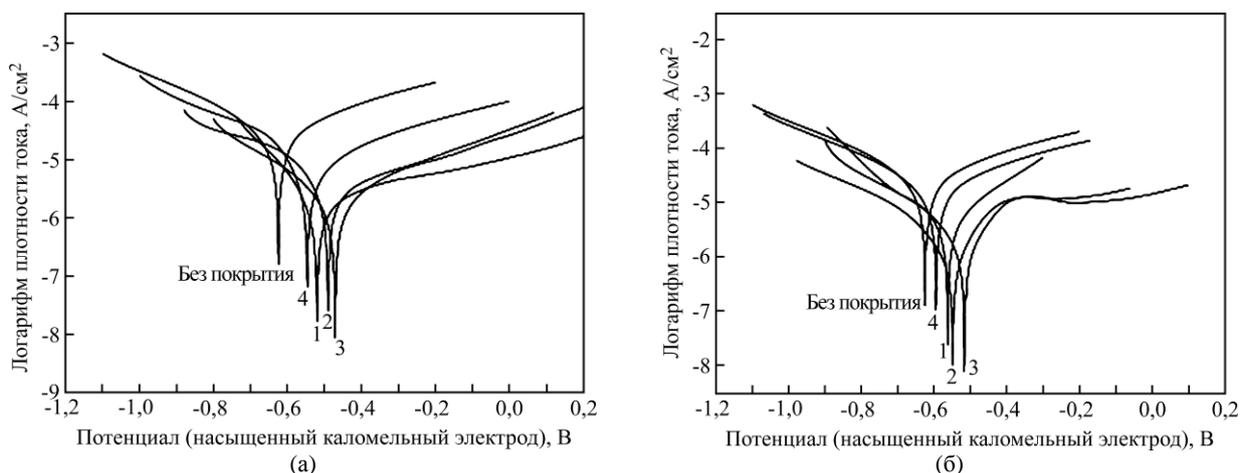


Рис. 45. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 3,5% растворе NaCl для образцов из углеродистой стали Q235 без покрытия и с МДО-покрытиями, сформированными в электролитах с добавками порошка TiO_2 в алюминатный (а) и силикатный (б) электролиты: 1 – 2 г/л; 2 – 4 г/л; 3 – 8 г/л; 4 – 16 г/л [26].

полученных в силикатном электролите, несколько выше (10), чем у покрытий, полученных в алюминатном (8); наилучшие результаты также были получены при концентрации TiO_2 в электролите 8 г/л.

Покрытия, полученные и в алюминатном, и в силикатном электролитах, показали высокую коррозионно-защитную способность; при концентрации порошка TiO_2 в электролите 8 г/л ток коррозии был на два порядка ниже, чем у углеродистой стали Q235 (рис. 45).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в обзоре данные свидетельствуют о том, что применение модифицирования поверхности материалов микродуговым окислением в электролитах–суспензиях, содержащих порошки различной степени дисперсности (от нанометров до десятков микрон) и природы (оксиды, карбиды, нитриды, бориды, графит и др.), способно существенным образом расширить сферу применения вентильных металлов и сплавов в различных областях.

Добавки в электролит нанопорошков влияют как на протекание собственно процесса МДО, так и на свойства получаемых покрытий. Как правило, МДО-покрытия, сформированные в электролитах–суспензиях, по ряду характеристик превосходят покрытия, полученные в обычно используемых электролитах, а скорость роста их толщины повышается. Инкорпорируясь в покрытие, наночастицы часто выполняют функцию дисперсного упрочнения, а заполняя открытые, в том числе сквозные поры, повышают плотность и коррозионно-защитные свойства МДО-покрытий.

Путем введения в электролит наночастиц различной химической природы возможно формирование покрытий с особыми свойствами, что способно существенным образом расширить

границы применения метода МДО не только в привычных областях машино- и приборостроения, но и для аэрокосмической техники, в медицине, биологии, технологиях живых систем.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов*. В 2-х томах. Том II. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
2. Malyshev V.N., Zorin K.M. Features of Microarc Oxidation Coatings Formation Technology in Slurry Electrolytes. *Appl Surf Sci.* 2007, **254**, 1511–1516.
3. Matykina E., Arrabal R., Monfort F., Skeldon P., Thompson G.E. Incorporation of Zirconia into Coatings Formed by DC Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium in Nanoparticle Suspensions. *Appl Surf Sci.* 2008, **255**, 2830–2839.
4. Желтухин А.В., Желтухин Р.В., Виноградов А.В., Эпельфельд А.В. Исследование характеристик МДО-покрытий на алюминиевом сплаве В95, сформированных в силикатно-щелочном электролите с присадкой наночастиц диоксида циркония. *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика.* 2011, **5**(22), 177–179.
5. Lv G.-H., Chen H., Gu W.-C., Feng W.-R., Li L., Niu E.-W., Zhang X.-H., Yang S.-Z. Effects of Graphite Additives in Electrolytes on the Microstructure and Corrosion Resistance of Alumina PEO Coatings. *Curr Appl Phys.* 2009, **9**, 324–328.
6. Wu X., Qin W., Guo Y., Xie Z. Self-lubricative Coating Grown by Micro-plasma Oxidation on Aluminum Alloys in the Solution of Aluminate-graphite. *Appl Surf Sci.* 2008, **254**, 6395–6599.
7. Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H. Incorporation of Multi-walled Carbon Nanotubes into the Oxide Layer on a 7075 Al Alloy Coated by Plasma Electrolytic

- Oxidation: Coating Structure and Corrosion Properties. *Curr Appl Phys.* 2011, **11**, S55–S59.
8. Эпельфельд А.В., Желтухин А. В., Савушкина С. В. Исследование покрытий на алюминиевом сплаве, полученных микродуговым оксидированием в силикатно-щелочном электролите с добавками ультрадисперсного алмаза. Новые материалы и технологии – НМТ-2010. *Материалы Всероссийской научно-технической конференции.* Т. 2. М.: ИЦ МАТИ, 2010. С. 115.
 9. Wu X., Xie F., Hu Z., Wang L. Effects of Additives on Corrosion and Wear Resistance of Micro-arc Oxidation Coatings on TiAl Alloy. *T Nonferr Metal Soc.* 2010, **20**, 1032–1036.
 10. Wang Y.M., Jiang B.L., Lei T.Q., Guo L.X. Microarc Oxidation and Spraying Graphite Duplex Coating Formed on Titanium Alloy for Antifriction Purpose. *Appl Surf Sci.* 2005, **246**, 214–221.
 11. Aliofkhaezrai M., Sabour Rouhaghdam A. Fabrication of Functionally Gradient Nanocomposite Coatings by Plasma Electrolytic Oxidation Based on Variable Duty Cycle. *Appl Surf Sci.* 2012, **258**, 2093–2097.
 12. Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E., Merino M.C. AC Plasma Electrolytic Oxidation of Magnesium with Zirconia Nanoparticles. *Appl Surf Sci.* 2008, **254**, 6937–6942.
 13. Владимиров Б.В., Савушкина С.В. Исследование МДО-покрытий на магниевом сплаве МА2-1, синтезированных в силикатно-щелочном электролите с добавкой ультрадисперсного диоксида циркония // XXXVII Гагаринские чтения. *Научные труды Международной молодежной научной конференции.* Т. 3. М.: МАТИ, 2011. С. 118–120.
 14. Эпельфельд А.В. Методика измерения сквозной пористости диэлектрических покрытий, получаемых микродуговым оксидированием. *Труды 3-й Международной научно-технической конференции.* Ч. 2. М.: ГНУ ВИЭСХ, 2003. С. 325–329.
 15. Necula B.S., Fratila-Apachitei L.E., Berkani A., Apachitei I., Duszczuk J. Enrichment of Anodic MgO Layers with Ag Nanoparticles for Biomedical Applications. *J Mater Sci-Mater M.* 2009, **20**, 339–345.
 16. Srekanth D., Rameshbabu N. Development and Characterization of MgO/Hydroxyapatite Composite Coating on AZ31 Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation Coupled with Electrophoretic Deposition. *Mater Lett.* 2012, **68**, 439–442.
 17. Laleh M., Sabour Rouhaghdam A., Shahrabi T., Shanghi A. Effect of Alumina Sol Addition to Micro-arc Oxidation Electrolyte on the Properties of MAO Coatings Formed on Magnesium Alloy AZ91D. *J Alloy Compd.* 2010, **496**, 548–552.
 18. Xu X., Lu P., Guo M., Fang M. Cross-linked Gelatin/Nanoparticles Composite Coating on Micro-arc Oxidation Film for Corrosion and Drug Release. *Appl Surf Sci.* 2010, **256**, 2367–2371.
 19. Shi P., Ng W.F., Wong M.H., Cheng F.T. Improvement of Corrosion Resistance of Pure Magnesium in Hanks' Solution by Microarc Oxidation with Sol-gel TiO₂ Sealing. *J Alloy Compd.* 2009, **469**, 286–292.
 20. Paital S.R., Dahotre N.B. Calcium Phosphate Coatings for Bio-implant Applications: Materials, Performance Factors, and Methodologies. *Mat Sci Eng R.* 2009, **66**, 1–70.
 21. Liua F., Xu J.L., Yu D.Z., Wang F.P., Zhao L.C. Effects of Cathodic Voltages on the Structure and Properties of Ceramic Coatings Formed on NiTi Alloy by Micro-arc Oxidation. *Mater Chem Phys.* 2010, **121**, 172–177.
 22. Авилкина В.С., Борисов А.М., Владимиров Б.В., Петухов В.П., Черных П.Н. Измерение элементного состава углеродных и композиционных керамических материалов методами ИПРИ и POP. *Физика и химия обработки материалов.* 2011, (1), 51–54.
 23. Бецофен С.Я., Борисов А.М., Владимиров Б.В., Востриков В.Г., Романовский Е.А., Савушкина С.В., Сорокин В.А., Ткаченко Н.В., Францкевич В.П., Эпельфельд А.В. Получение нанокомпозитных керамических покрытий на циркониевом сплаве методом микродугового оксидирования. *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2012, (2), 45–48.
 24. Apelfeld A.V., Borisov A.M., Krit B.L., Ludin V.B., Polyansky M.N., Romanovsky E.A., Savushkina S.V., Suminov I.V., Tkachenko N.V., Vinogradov A.V., Vostrikov V.G. The Study of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Zr and Zr-1% Nb Alloy at Thermal Cycling. *Surf Coat Technol.* 2015, **269**, 279–285. doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.039
 25. Романовский Е.А., Серков М.В., Борисов А.М., Мичурина В.П., Смирнова О.А., Суминов И.В., Эпельфельд А.В. Применение спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов энергии 5–8 МэВ для исследования защитных оксидных покрытий. *Прикладная физика.* 2006, (4), 85–88.
 26. Wang Y., Jiang Z., Yao Z. Formation of Titania Composite Coatings on Carbon Steel by Plasma Electrolytic Oxidation. *Appl Surf Sci.* 2010, **256**, 5818–5823.

Поступила 05.02.15

После доработки 10.03.15

Summary

In this review an experience of plasma-electrolyte methods using for characteristics improvement of valve metals is systematized. The main attention is given to coatings formation by the microarc oxidation (MAO) method in the electrolytes-suspensions containing powders of various degree of dispersion (from nanometers to tens microns) and of the different nature (oxides, carbides, nitrides, borides, graphite, etc.). The phenomenological model of the forming mechanism of the MAO-coatings formed in electrolytes-suspensions is presented, the characteristics of electrolytes and coatings are provided. Results of own researches of the MAO-coatings structure by the method of nuclear backscattering spectrums modeling are described. Significant improvement of properties of the MAO-coatings created in electrolytes-suspensions is noted. This modifying is capable to expand essentially borders of application of MAO-method for aerospace, in medicine, biology, technologies of live systems.

Keywords: microarc oxidation, electrolytes suspensions, surface morphology, corrosion, tribology, valve metals.