and displacement sensing indentation experiments. *Mat. Res.* 1992. Vol. 7, № 6. P. 1564–1583.

20. Nix W. D., Gao H., Mech J. Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity. *Mechanics and Physics of Solids.* 1998. Vol. 46, № 3. P. 411–425.

21. Golovin Y. I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in the submicron scale, near-surface layers and thin films. *Physics of the Solid State.* 2008. Vol. 50, № 12. P. 2113–2142.

© Суходоева Н. В., Федорова Е. Н., Турк В., Монсо Д., Окаб Д., 2014

УДК 620.197

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МДО-ПОКРЫТИЙ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ*

Т. В. Трушкина, А. Е. Михеев, А. В. Гирн

Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660014, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31
E-mail: michla@mail.ru

Рассмотрены химические процессы, протекающие при формировании покрытий методом микродуговой обработки в силикатно-щелочном электролите. Представлены результаты экспериментальных исследований по определению химического состава и коррозионной стойкости оксидных покрытий на алюминиевых сплавах. В результате проведенных исследований установлены технологические режимы обработки, при которых образуется покрытие с высоким содержанием оксида алюминия, обладающие более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с покрытиями, полученным гальваническим методом.

Ключевые слова: МДО-покрытие, коррозионная стойкость, химический состав.

CORROSION COATINGS MDO COMPOSITION IN AGGRESSIVE ENVIRONMENTS

T. V. Trushkina, A. E. Miheev, A. V. Girne

Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation
E-mail: michla@mail.ru

Investigations of chemical processes in the formation of coatings by microarc processing silicate alkaline electrolyte are considered. The results of experimental studies to determine the composition and corrosion resistance of oxide coatings on aluminum alloys are shown. Technological processing modes in which to form a coating with high alumina content are defined. It has been established that the coatings exhibit a high corrosion resistance in aggressive environments compared with coatings obtained by electroplating. The dependence of the corrosion resistance in aggressive environments on the chemical composition is shown.

Keywords: MAO coating, corrosion resistance, chemical composition.

Для защиты алюминиевых сплавов от воздействия агрессивных сред на поверхности деталей гальваническим методом формируют покрытия в виде оксидных пленок, которые не в полной мере обеспечивают коррозионную защиту изделия в агрессивных средах. Поэтому возникает необходимость применения новых методов нанесения защитных покрытий, таких как микродуговое оксидирование (МДО). МДО является весьма сложным и многофакторным процессом. Влияние отдельных факторов на свойства и качество покрытий исследуется достаточно широко [1; 2], но в настоящее время отсутствуют исследования, устанавливающие зависимость химического и фазового состава МДО-покрытий на коррозионную стойкость.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации; государственный контракт № 02.G2531.0043.

В процессе формирования МДО-покрытия большую роль играют плазмохимические и термические процессы. На поверхности металла формируется покрытие, включающее оксид алюминия и поверхностные комплексы, образующиеся в результате взаимодействия с силанольными группами. Основу наружного рыхлого (технологического) слоя МДО-покрытия составляет муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), который представлен в виде игольчатых кристаллов-двойников, встречаются также отдельные глобулы из α- и γ-Al_2O_3 [3]. Такие кристаллы муллита присущи только приповерхностной зоне, в основном и переходном слоях МДО-покрытия муллит находится в мелкокристаллическом состоянии. Наружный слой характеризуется высокой шероховатостью, невысокой износостойкостью и используется для нанесения различных органических и лакокрасочных покрытий.

Основной (рабочий) слой в основном состоит из фаз γ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3. Внутренний слой состоит в основном из фазы α-Al_2O_3, которая образуется в результате невысокой скорости охлаждения и должна обусловливать высокую микротвердость, износо- и коррозионную стойкость покрытия.

Экспериментальные исследования были проведены на алюминиевом сплаве АМг-6, который широко применяется в машиностроении при производстве летательных и космических аппаратов. Для изготовления образцов был использован листовой прокат толщиной 1 мм, из которого были изготовлены образцы размером 100х100 мм. Формирование покрытий производилось на установке ИАТ-Т в силикатно-щелочном электролите, содержащем КОН (4 г/л) и Na_2SiO_3 (10 г/л). В процессе обработки менялись следующие технологические параметры:

– плотность тока в диапазоне от 10 до 30 А/дм^2;

– соотношение катодной и анодной токовых составляющих (0,6–1,2).

На полученных образцах были проведены исследования морфологии, фазового и химического составов покрытия. Анализ состава МДО-покрытий проводили с использованием рентгеновского энергодисперсионного спектрометра ARL QUANT'X Thermo Fisher Scientific.

На рис. 1–8 представлены результаты стехиометрического анализа покрытий.

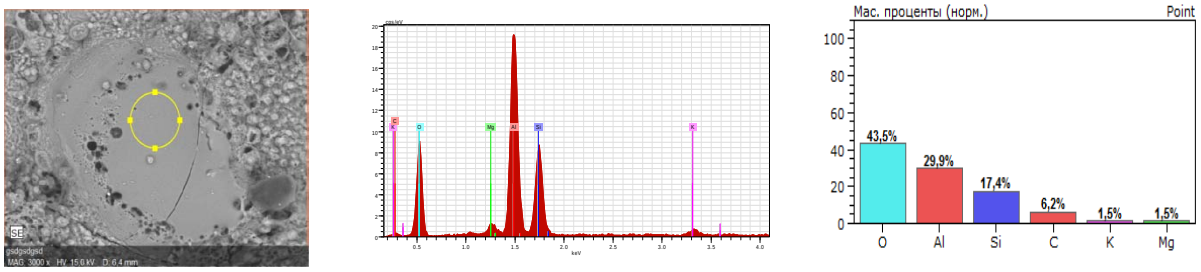


Рис. 1. Результаты химического состава МДО-покрытия при $I_к/I_а = 0,6$

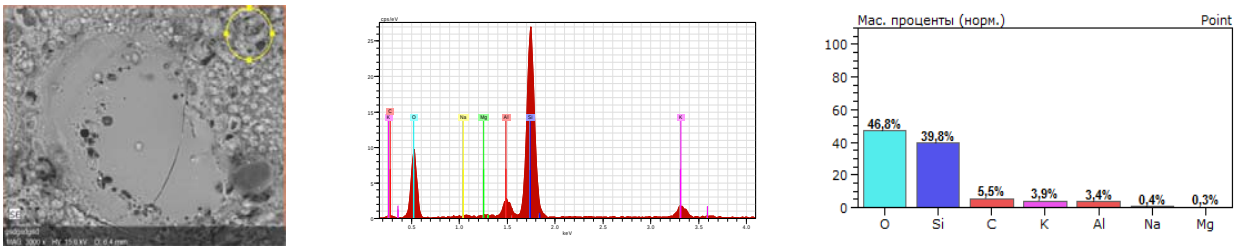


Рис. 2. Результаты химического состава МДО-покрытия при $I_к/I_а = 0,6$

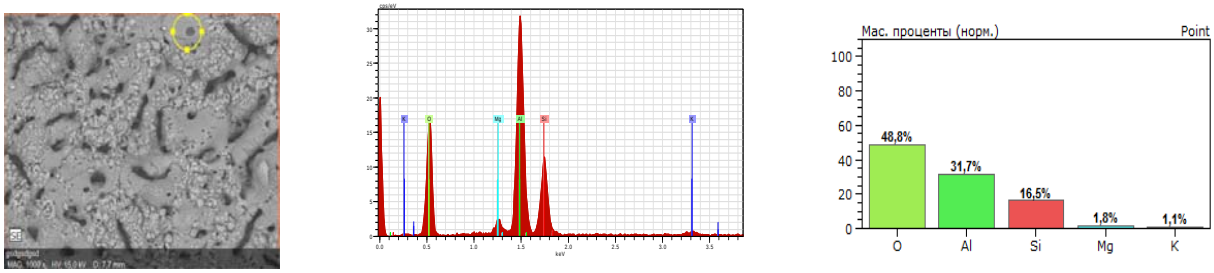


Рис. 3. Результаты химического состава МДО-покрытия при $I_к/I_а = 0,8$

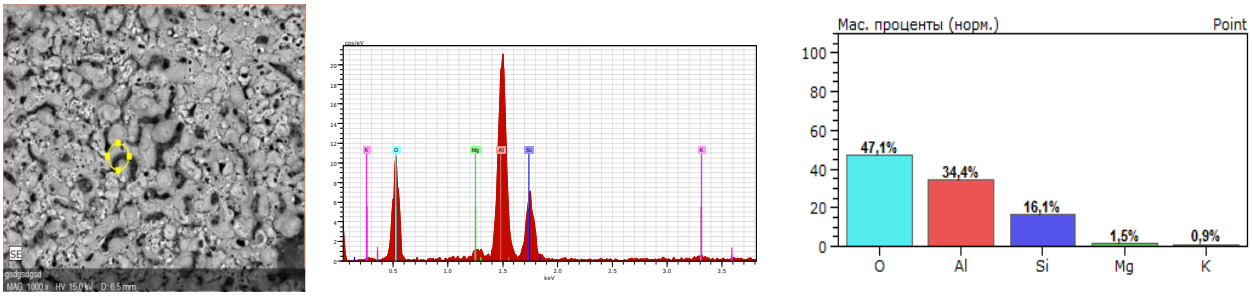


Рис. 4. Результаты химического состава МДО-покрытия при $I_к/I_а = 0,8$

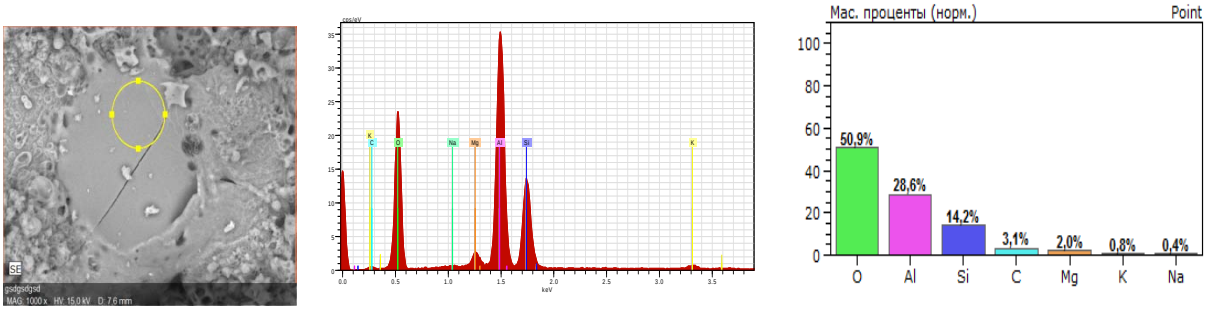


Рис. 5. Результаты химического состава МДО-покрытия при $I_к/I_а = 1$

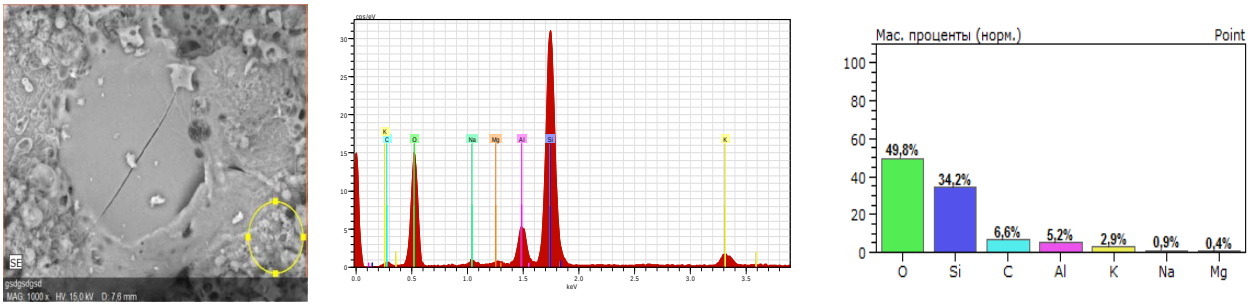


Рис. 6. Результаты химического состава МДО-покрытия при $I_к/I_а = 1$

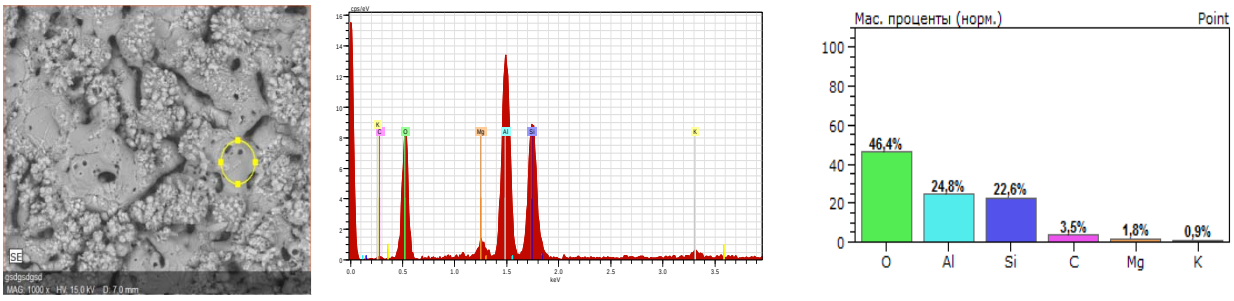


Рис. 7. Результаты химического состава МДО-покрытия при $I_к/I_а = 1,2$

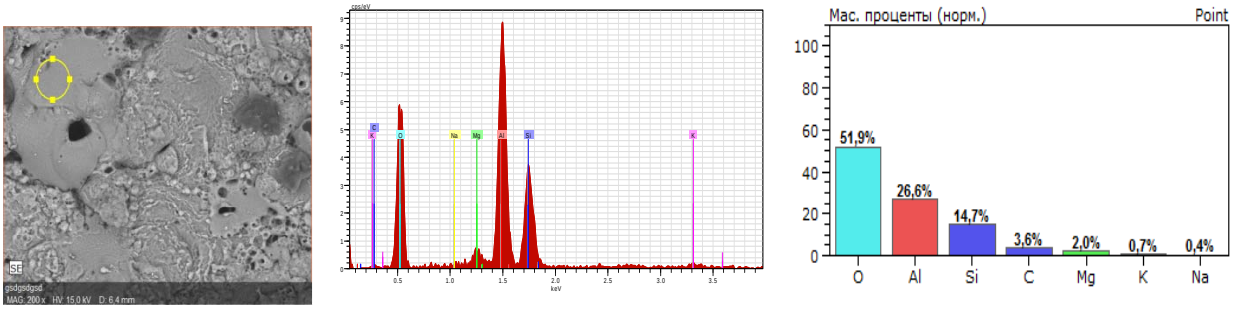


Рис. 8. Результаты химического состава МДО-покрытия при $I_к/I_а = 1,2$

По результатам стехиометрического анализа следует, что в покрытии преимущественно образуется оксид алюминия в двух модификациях (α-, γ-$A1_2O_3$) и муллит ($2SiO_2 \cdot 3\ A1_2O_3$). На рис. 9 представлена зависимость содержания оксида алюминия и оксида кремния от токовых составляющих.

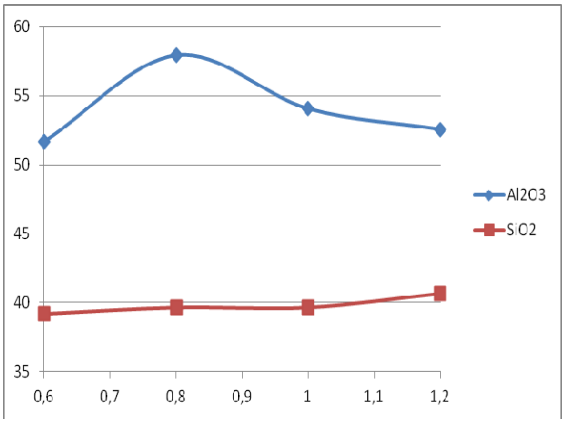


Рис. 9. Зависимость содержания оксидных форм от соотношения катодной и анодной составляющих по току

Результаты исследования показывают, что максимальное количество оксида алюминия содержится в образцах, обработанных при соотношении катодной и анодной составляющих по току $I_к/I_а = 0{,}8$.

Также были проведены коррозионные испытания образцов с МДО-покрытием и образцов с анодно-окисным покрытием. Коррозионную стойкость оценивали в процессе ускоренных испытаний, которые проводились в условиях, вызывающих увеличение агрессивности среды. В табл. 1 приведены составы растворов и время выдержки образцов при проведении испытаний. Оценку коррозионной стойкости проводили визуально, для количественного определения скорости химической коррозии проводили расчет глубинного показателя.

На рис. 10–12 приведены фотографии образцов после коррозионных испытаний.

На образцах, выдержанных в составе № 1, наблюдается:

– с МДО-покрытием – незначительные коррозионные разрушения;

– с анодным покрытием – полное разрушение.

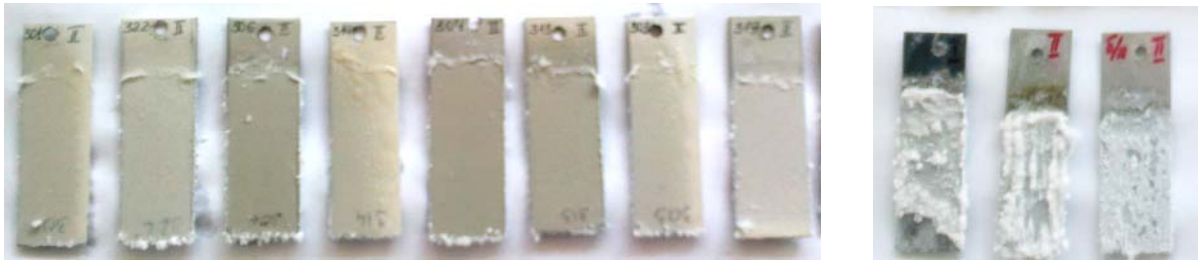
Таблица 1

Составы растворов и время выдержки

№	Состав	Время выдержки
1	3 % NaCl с добавлением NaOH pH 12,6	14 суток
2	NaCl – 27 г/л, MgCl – 6 г/л, CaCl – 1 г/л KCl – 1 г/л	14 суток
3	Na_2SO_4 – 1 моль/л, подкисленный H_2SO_4 до pH 2,5	14 суток

а *б*

Рис. 10. Образцы после коррозионных испытаний в составе № 1:
а – образцы с МДО-покрытием; *б* – образцы с анодированием



а *б*

Рис. 11. Образцы после коррозионных испытаний в составе № 2:
а – образцы с МДО-покрытием; *б* – образцы с анодированием

а *б*

Рис. 12. Образцы после коррозионных испытаний в составе № 3:
а – образцы с МДО-покрытием; *б* – образцы с анодированием

После выдержки в растворе № 2 на образцах:

– с МДО-пркрытием разрушений не обнаружено;

– с анодированием наблюдается частичный сход покрытия.

В растворе № 3 на образцах:

– с МДО-покрытием разрушений не обнаружено;

– на образцах с анодированием имеются небольшие участки утонения.

Для количественного выражения скорости коррозии для образцов, выдержанных в растворах № 1 и № 3, производили расчет весового показателя в соответствии с методикой, представленной в [4], согласно которой изменение веса образца определяется как разность между весом образца до испытания и его весом после испытания со снятием продуктов коррозии (убыль веса):

$$К^{-}_{вес} = \frac{g_0 - g_1}{S_0 \tau} \ (г/м^2 ч). \qquad (1)$$

При увеличении веса образца показатель коррозии определяется как разность между весом образца с продуктами коррозии после испытаний и весом образца до испытаний (привес):

$$К^{+}_{вес} = \frac{g_2 - g_0}{S_0 \tau} \ (г/м^2 ч), \qquad (2)$$

где $К^{-}_{вес}$ – отрицательный весовой показатель коррозии, г/м^2 ч; $К^{+}_{вес}$ – положительный весовой показатель коррозии, г/м^2 ч; g_0 – начальный вес образца, г; g_1 – вес образца после коррозии по удалении продуктов коррозии, г; g_2 – вес образца с продуктами коррозии, г; S_0 – поверхность образца, м^2; τ – время коррозии в ч.

Глубинный показатель коррозии (проницаемость) определяется по формуле

$$П = \frac{К^{-}_{вес}}{d_{ме}} \cdot 8,76 \ (мм/год), \qquad (3)$$

где П – глубинный показатель коррозии, мм/год; $К^{-}_{вес}$ – отрицательный весовой показатель коррозии, г/м^2 ч; $d_{ме}$ – плотность металла (покрытия), г/м^2.

Оценка покрытий по отношению к группам коррозионной стойкости осуществлялась по результатам расчета глубинного показателя коррозии согласно ГОСТ 5275–68 [5]. Результаты расчетов скорости коррозии представлены в табл. 2.

На рис. 13 представлено соотношение коррозионной стойкости покрытий, полученных микродуговым оксидированием и анодированием.

По результатам расчетов коррозионной стойкости следует, что покрытия, полученные микродуговым оксидированием, в соответствии с десятибалльной шкалой коррозионной стойкости по ГОСТ5275–68 относятся к группам стойких и весьма стойких, а анодированные покрытия – к группам пониженно-стойких и малостойких [5].

Таблица 2

Результаты расчетов

Покрытие	Раствор № 1			Раствор № 3		
	Скорость коррозии, мм/год	Баллы	Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Баллы	Группа стойкости
МДО	0,08883	5	Стойкие	0,0029	2	Весьма стойкие
Анодирование	0,4175	6	Понижено-стойкие	1,1342	8	Малостойкие

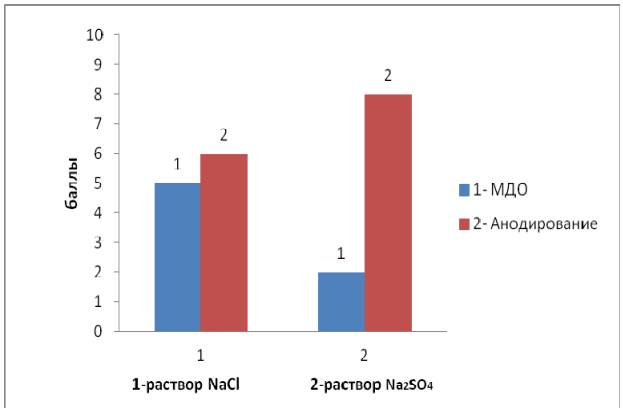


Рис. 13. Соотношение коррозионной стойкости оксидных покрытий

В ходе проведенных исследований выявлены химические процессы, протекающие при формировании покрытий методом микродуговой обработки в силикатно-щелочном электролите, в результате которых образуется оксид алюминия (α-, γ-$A1_2O_3$) и муллит ($2SiO_2 \cdot 3\ A1_2O_3$).

Установлено, что на защитные свойства покрытий оказывают влияние технологические режимы обработки. Наиболее устойчивым к коррозии является покрытие с максимальным содержанием оксида алюминия, которое образуется при соотношении катодной и анодной составляющих по току $I_к/I_а = 0{,}8$.

Библиографические ссылки

1. Микродуговое оксидирование: теория, технология, оборудование / И. В. Суминов [и др.]. М. : Экомет, 2005. 368 с.

2.Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. М. : Наука, 1971. 266 с.

3. Михеев А. Е. [и др.] Химические процессы при микродуговом оксидировании // Вестник СибГАУ. 2013. Вып. 2 (48). С. 212–216.

4. Жук Н. П. Коррозия и защита металлов: расчеты. М. : МАШГИЗ, 1957. 330 с.

5. ГОСТ 5272–68. Коррозия металлов: термины // Защита от коррозии. Ч. 4. Общие требования и методы натурных испытаний : сб. ГОСТов. М. : Изд-во стандартов, 1993.

References

1. Suminov I. V. et al. *Mikrodugovoe oksidirovanie: teoriya, tekhnologiya, oborudovanie* (Microarc oxidation theory, technology, equipment). Moscow, Ekomet Publ., 2005, 368 p.

2. Tihonov V. N. *Analiticheskaya himiya aluminiya* (Analytical chemistry of aluminum). Moscow, Nauka Publ., 1971, 266 p.

3. Miheev A. E., Trushkina T. V., Girn A. V., Ivasev S. S. *Vestnik SibGAY.* 2013, no. 2 (48), p. 212–216.

4. Gyk N. P. *Korrosiya i zashita metallov: rascheti* (Corrosion and Protection of Metals: calculations). Moscow, MASHGIS Publ., 1957, 330 p.

5. *GOST 5272-68. Korrosiya i zashita metallov: termini. Zachita ot korrosii. Ch. 4. Obshchiye trebovaniya i metody naturnykh ispytaniy* [GOST 5272-68. Corrosion of metals: terms. Corrosion protection. Ch 4. General requirements and methods of field tests: Sat Guest]. Moscow, Isdatelstvo standartov Publ., 1993.

© Трушкина Т. В., Михеев А. Е., Гирн А. В., 2014