



Сучков Сергей Николаевич

В Институт химии ДВО РАН Сергей Николаевич Сучков пришел летом 2018 г., будучи студентом 2 курса кафедры теоретической и ядерной физики Дальневосточного федерального университета. В отделе электрохимических систем и процессов модификации поверхности он освоил методы формирования и исследования физико-химических свойств композиционных покрытий на различных металлах и сплавах. По результатам проведенных исследований в 2020 г. успешно защитил выпускную квалификационную работу, получив диплом с отличием, с присвоением степени бакалавра, и поступил в магистратуру.

С весны 2019 г. Сергей работает в лаборатории композиционных покрытий биомедицинского назначения отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН. В настоящее время совместно с коллегами он занимается исследованием свойств композиционных покрытий, формируемых на металлах и сплавах методом плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой различными веществами для нужд современной медицины и промышленности.

Имеет 10 публикаций в соавторстве, из которых 7 индексируются в РИНЦ. Результаты научной работы апробированы на 7 конференциях и конкурсах, в том числе на одном международном.

УДК 539.232+542.8+53.097

DOI: 10.37102/08697698.2020.214.6.014

С.Н. СУЧКОВ

Влияние электроточковых характеристик процесса формирования на свойства ПЭО-покрытий, получаемых на магниевом сплаве МА8 в потенциодинамическом режиме

Установлено, что в потенциодинамическом режиме формирования покрытий методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) электрохимические и морфологические свойства получаемых поверхностей можно регулировать, используя максимальную плотность тока. Получены зависимости данной величины от таких параметров, как максимальное значение и скорость изменения напряжения, а также от размеров оксидируемого изделия. Исследована зависимость защитных свойств ПЭО-покрытий, получаемых на магниевом сплаве МА8, от максимальной плотности тока формирования. Проведены морфологические и электрохимические исследования полученных гетерооксидных слоев с целью выявления корреляции свойств покрытий с плотностью тока формирования. Методами сканирующей электронной микроскопии и потенциодинамической

СУЧКОВ Сергей Николаевич – инженер лаборатории композиционных покрытий биомедицинского назначения (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), магистрант (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток). E-mail: snsuchkov@yandex.ru

Электрохимические исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-13020 мк). Анализ образцов методом сканирующей электронной микроскопии выполнен в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (№ 265-2019-0001).

поляризации изучены основные защитные свойства ПЭО-покрытий. Результаты свидетельствуют об увеличении толщины и пористости покрытий при росте значений плотности тока формирования. Показано, что при переходе от низких (2 mA/mm^2) к высоким (до 12 mA/mm^2) максимальным значениям плотности тока поляризационное сопротивление имеет максимум в области значения 4 mA/mm^2 , что свидетельствует об оптимальном режиме формирования ПЭО-покрытий с высокими барьерными свойствами.

Ключевые слова: магниевые сплавы, плазменное электролитическое окисление, защитные покрытия, коррозия, потенциодинамическая поляризация.

Influence of electric current characteristics of the formation process on the properties of PEO-coatings, obtained on MA8 magnesium alloy in potentiodynamic mode. S.N. SUCHKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok; Far Eastern Federal University, Vladivostok).

It is established that in the potentiodynamic coating-formation mode by plasma electrolytic oxidation (PEO), the electrochemical and morphological properties of the resulting surfaces can be adjusted using the maximum current density. In this paper, the dependences of this value on such parameters as the maximum value and the rate of voltage change, as well as on the size of the oxidized product are obtained. The dependence of the protective properties of PEO-coatings obtained on magnesium alloy MA8 on the maximum density of the formation current is studied. Morphological and electrochemical studies of the obtained heteroxide layers were performed in order to identify the correlation of the coating properties with the density of the formation current. The main protective properties of PEO-coatings have been studied using scanning electron microscopy and potentiodynamic polarization. The results obtained indicate an increase in the thickness and porosity of coatings with an increase in the values of density of the formation current. It is shown that during the transition from low (2 mA/mm^2) to high (up to 12 mA/mm^2) maximum values of the current density, the polarization resistance has a maximum in range of 4 mA/mm^2 , which indicates the optimal mode of formation of PEO coatings with high barrier properties.

Key words: magnesium alloys, plasma electrolytic oxidation, protective coatings, corrosion, potentiodynamic polarization.

Введение

Плазменное электролитическое окисление (ПЭО) является одним из наиболее актуальных и практически востребованных способов защиты магниевых сплавов от коррозии. В ходе процесса ПЭО при достижении критической напряженности электрического поля (порядка $1\text{--}10 \text{ мВ/см}$) на поверхности образца возникают плазменные микроразряды, в каналах которых ионизированные компоненты электролита и металла взаимодействуют друг с другом [10]. За счет протекающих электро- и плазмохимических реакций на поверхности обрабатываемого материала формируется покрытие.

На свойства получаемых покрытий существенное влияние оказывают параметры плазменных микроразрядов (их длительность, температура в разрядных каналах, степень ионизации плазмы и т.д.) [4]. Эти факторы в свою очередь определяются задаваемыми параметрами ПЭО-процесса, к которым относятся максимальное значение формирующего напряжения, скорость повышения напряжения, длительность процесса. Свойства покрытий зависят также от размеров образца, состава сплава, из которого он изготовлен, состава и температуры электролита и ряда других факторов [1, 5, 8]. Элементный состав сплава и электролита напрямую определяет химический состав соединений, образующих покрытие. Для большинства обрабатываемых методом ПЭО металлов и сплавов подобраны оптимальные режимы формирования покрытий [1, 5]. Так, для магниевых сплавов чаще всего используются потенциодинамические режимы [5, 6, 8, 9].

За последние десятилетия опубликовано большое количество научных работ, исследующих влияние режимов формирования на свойства ПЭО-покрытий [1, 6–8]. Показано, что повышение температуры электролита может приводить к изменению фазового состава, а увеличение длительности процесса обеспечивает рост толщины покрытия [11]. Добавление в состав электролита, в котором проводится ПЭО, различных наноразмерных веществ позволяет получать нехарактерные для металла подложки свойства: магнитоактивность, сверхпроводимость и др., а также увеличивать сопротивление коррозии и износу [6, 7, 9]. Различными научными коллективами проведен тщательный подбор компонентов

электролита, их оптимальной концентрации, режимов оксидирования и т.д. для таких вентильных металлов, как алюминий, титан, магний, и их сплавов. Однако для магниевых сплавов до сих пор остается не до конца изученным характер зависимости свойств формируемых поверхностных слоев от параметров ПЭО-процесса, такие исследования проведены в первую очередь для титановых и алюминиевых сплавов [7, 11].

В данной работе рассмотрено влияние наиболее значимых параметров ПЭО-процесса, проводимого в потенциодинамическом режиме, на толщину, морфологию и коррозионные свойства покрытий, формируемых на магниевом сплаве МА8. Результаты предварительных исследований и анализ литературных данных указывают на то, что свойства покрытий, получаемых плазменным электролитическим оксидированием в одном и том же режиме, различны для изделий разных размеров. Покрытия на деталях с большей площадью поверхности обычно получаются тоньше, а коррозионные свойства, как правило, хуже на образцах с малой (до 5 см²) и большой (от 50 см²) площадью [2]. Также известно, что при низких значениях напряжения (до 200 В) процесс ПЭО на больших изделиях невозможен, поскольку плазменные разряды не образуются, а при высоких значениях напряжения (более 350 В) небольшие образцы начинают гореть в связи с высокой мощностью протекающих плазменных разрядов [5].

Несомненно, одной из важнейших характеристик ПЭО, непосредственно влияющей на мощность разрядов, а следовательно, и на свойства поверхностных слоев, является плотность тока формирования покрытия. В случае использования потенциодинамического режима данная величина определяется в первую очередь задаваемыми значениями напряжения. Таким образом, важнейшей научной задачей является поиск и установление зависимости свойств ПЭО-покрытий от плотности тока формирования.

Представленная работа является продолжением ранее проведенных исследований, посвященных формированию на магниевых сплавах покрытий методом плазменного электролитического оксидирования [9]. В ходе данной работы была выявлена стадийность плазменного электролитического оксидирования в потенциодинамическом режиме, а также установлены зависимости свойств покрытий от электротоковых параметров процесса.

Материалы и методики экспериментов

Образцы для исследования были изготовлены из магниевых сплавов МА8 (система Mg–Mn–Ce, в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg). В соответствии с принципами направленного плазменного электрохимического синтеза покрытий на поверхности металлов и сплавов [2, 4, 5, 8]

Таблица 1
Параметры процесса ПЭО при исследовании зависимости плотности тока формирования от максимального значения напряжения

№ образца	Параметры процесса			
	Задаваемые			Получаемые
	$U_{\text{нач}}, \text{ В}$	$U_{\text{макс}}, \text{ В}$	$U_{\text{кон}}, \text{ В}$	
1	40	240	200	$i_{\text{макс}}, \text{ мА/мм}^2$ 4,71
2	55	255	215	5,29
3	70	270	230	5,88
4	85	285	245	5,59
5	100	300	260	6,47
6	150	350	310	9,56
7	200	400	360	12,14

Примечание. Скорости изменения напряжения на данном этапе были неизменны и составляли 1 В/с (стадия потенциодинамического роста) и –0,07 В/с (стадия потенциодинамического спада).

для формирования ПЭО-покрытий использовали силикатно-фторидный электролит, содержащий 25 г/л метасиликата натрия (Na₂SiO₃) и 5 г/л фторида натрия (NaF) [1]. Режимы формирования покрытий на каждом этапе исследования соответствовали целям исследования.

При установлении зависимости плотности тока формирования ($i_{\text{макс}}$) от максимального значения напряжения ($U_{\text{макс}}$) и скорости изменения напряжения (dU/dt) использованы режимы, описанные в табл. 1 и 2,

Параметры процесса ПЭО при исследовании зависимости плотности тока формирования от скорости изменения напряжения

$U_{\text{нач}} - U_{\text{кон}}, \text{ В}$	$t, \text{ с}$	$dU/dt, \text{ В/с}$	$i_{\text{макс}}, \text{ mA/мм}^2$
0–100	200	0,5	3,20
	133	0,75	3,75
	100	1	3,75
	80	1,25	4,45
	67	1,5	4,20
0–200	400	0,5	10,25
	267	0,75	8,70
	200	1	8,90
	160	1,25	8,75
	133	1,5	8,75
0–300	600	0,5	18,20
	400	0,75	15,70
	300	1	15,60
	240	1,25	15,85
	200	1,5	16,50

а площадь поверхности образцов (S) была равна 680 и 200 мм^2 соответственно. При исследовании зависимости плотности тока формирования от площади поверхности оксидируемого изделия использован режим, описанный в табл. 1 (№ 1), а площадь поверхности образцов изменялась от 600 до 8000 мм^2 .

Исследования зависимости толщины, пористости от максимальной плотности тока формирования проводили на сканирующем электронном микроскопе EVEX Mini-SEM (Carl Zeiss, Германия). Коррозионные свойства формируемых покрытий, т.е. зависимость поляризационного сопротивления от максимальной плотности тока формирования, изучали с помощью электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Измерения выполняли в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 3%-м растворе NaCl. В качестве контрэлектрода использовалась ниобиевая сетка, покрытая платиной. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Для стандартизации результатов исследований рабочая площадь поверхности образцов составляла 1 см^2 . При снятии потенциодинамических кривых использовали скорость развертки 5 мВ/с. Развертка потенциала осуществлялась в диапазоне от $E_c - 0,15 \text{ В}$ до $E_c + 0,50 \text{ В}$, где E_c является потенциалом свободной коррозии. При описании экспериментальной зависимости плотности тока I от потенциала E_c был использован метод Левенберга–Марквардта.

Результаты и обсуждение

В ходе проведения экспериментов были получены кривые изменения плотности тока формирования покрытий в процессе ПЭО при различных значениях напряжения (рис. 1, а). Установлено, что рост ПЭО-покрытия протекает в пять этапов (рис. 1, б). Первый этап – резкое линейное возрастание токовых значений при поляризации образца, максимальное значение тока соответствует отношению подаваемого

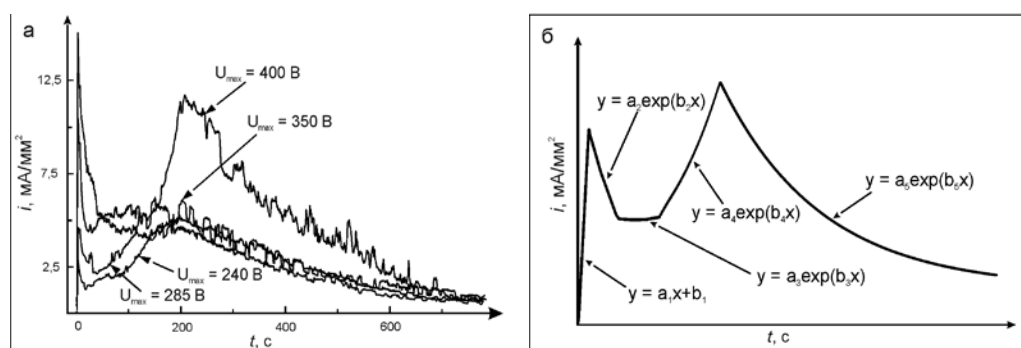


Рис. 1. Изменение плотности тока формирования в процессе оксидирования: а – экспериментальные кривые, б – обобщенные виды зависимости плотности тока формирования от времени на каждом этапе ПЭО; уравнения описывают кривую $i = i(t)$ на каждом участке (этапе) формирования

напряжения к сопротивлению естественного оксидного слоя (электрическое сопротивление составляет порядка $R = 20\text{--}25$ Ом). На следующем этапе происходит взаимодействие компонентов электролита с магниевым сплавом и образование барьерного слоя, вследствие чего при растущих значениях напряжения наблюдается экспоненциальный спад силы тока. Далее образовавшийся слой снижает электронный и ионный перенос на границе раздела, что приводит к замедлению роста значений плотности тока при постепенном увеличении напряжения. На четвертом этапе напряженность электрического поля на границе раздела оксид / электролит достаточна для реализации плазменных микроразрядов, плотность тока формирования увеличивается (рис. 1, а, табл. 1). Затем процесс переходит в стадию потенциодинамического спада, где осуществляется активный рост ПЭО-покрытия и, соответственно, отмечается экспоненциальное падение плотности тока формирования (рис. 1, а, б, табл. 1).

На рис. 1, а каждому образцу соответствует разная величина максимальной плотности тока формирования ($i_{\text{макс}}$). Исходя из того, что активное формирование ПЭО-слоя происходит на 5-м этапе (о чем свидетельствует вид кривой), а этот этап начинается с максимального значения плотности тока формирования $i = i_{\text{макс}}$, можно в качестве отслеживаемого параметра предложить максимальную величину плотности тока формирования ($i_{\text{макс}}$) в процессе оксидирования.

В ходе эксперимента установлено, что чем выше максимальное формовочное напряжение, тем больше значение максимальной плотности тока формирования (рис. 2, а). Скорость изменения напряжения (dU/dt) в процессе оксидирования не влияет на плотность тока (рис. 2, б), однако влияет на величину количества электричества, прошедшего через электролит (рис. 2, в), поскольку при более высоких значениях dU/dt время процесса сокращается. А величина проходящего через границу раздела электролит / обрабатываемый

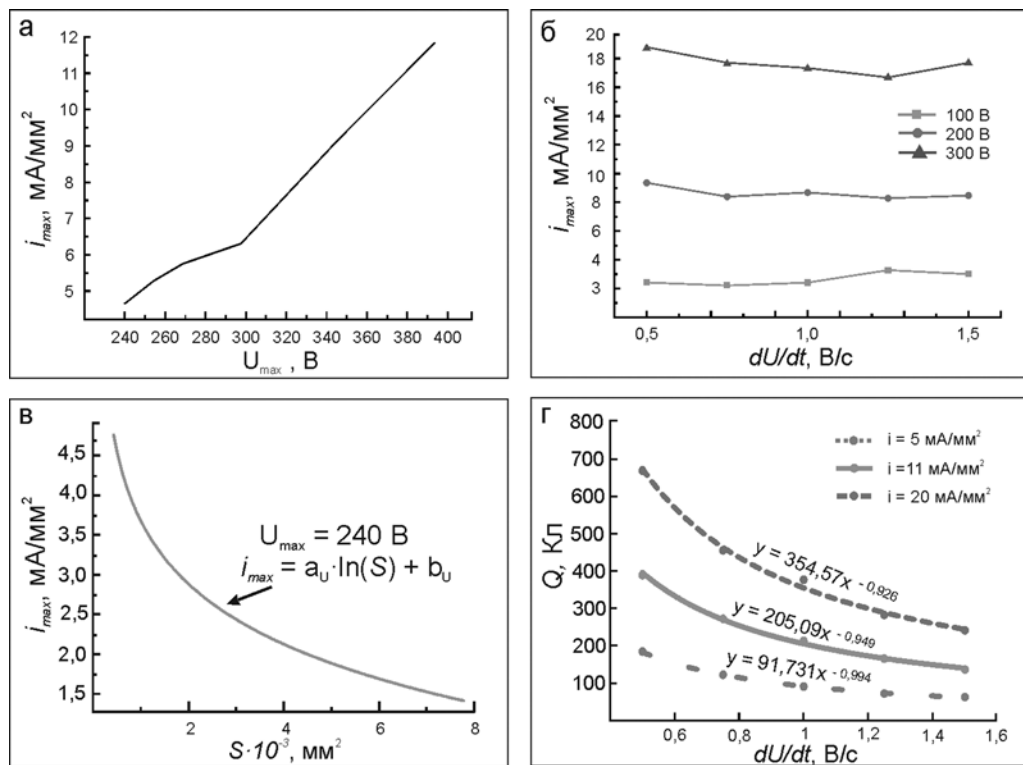


Рис. 2. Влияние максимального значения напряжения (а), скорости изменения напряжения (б), площади поверхности образца (в) на плотность тока формирования; г – изменение количества электричества (Q , Кл) при различных скоростях изменения напряжения

образец количества электричества прямо влияет на толщину формируемого покрытия: с уменьшением этой величины снижается его толщина. Эти данные хорошо согласуются с результатами ранее проведенных исследований. Так, в работе [3] было установлено, что увеличение времени ПЭО процесса, т.е. фактически увеличение проходящего через границу раздела фаз количества электричества, приводит к увеличению толщины ПЭО-слоя.

При исследовании зависимости плотности тока формирования от площади поверхности оксидируемого изделия выявлено, что значение максимальной плотности тока меньше при оксидировании изделий с большей площадью поверхности (рис. 2, з). Отметим, что, несмотря на обратную пропорциональность между величинами $i_{\text{макс}}$ и S , $i_{\text{макс}}$ убывает не гиперболически. Для гиперболы справедлива зависимость вида $f(x) = \text{const} / x$, тогда как в данном случае имеем функцию $i(S) = I / S$, где $I = I(S)$ – сила возникающего тока (переменная величина, зависящая от S). На рис. 2, з приведен аналитический вид зависимости, при которой достоверность аппроксимации R^2 максимальна.

Анализ СЭМ-изображений поверхностных слоев свидетельствует, что чем выше плотность тока, тем формируемые покрытия являются более пористыми, обладают большей толщиной (рис. 3), имеют более развитую поверхность. Эти данные хорошо согласуются с ранее проведенными исследованиями [1, 8]. Однако при плотностях тока формирования выше 10 мА/мм² на поверхности образуется значительное число дефектов, а следовательно, данные покрытия теряют свои защитные свойства, что подтверждается результатами электрохимических исследований (рис. 4, а). С помощью программного обеспечения ImageJ было установлено, что увеличение пористости происходит за счет увеличения размера пор, а не их количества (табл. 3). Это свидетельствует об ухудшении электроизоляционных

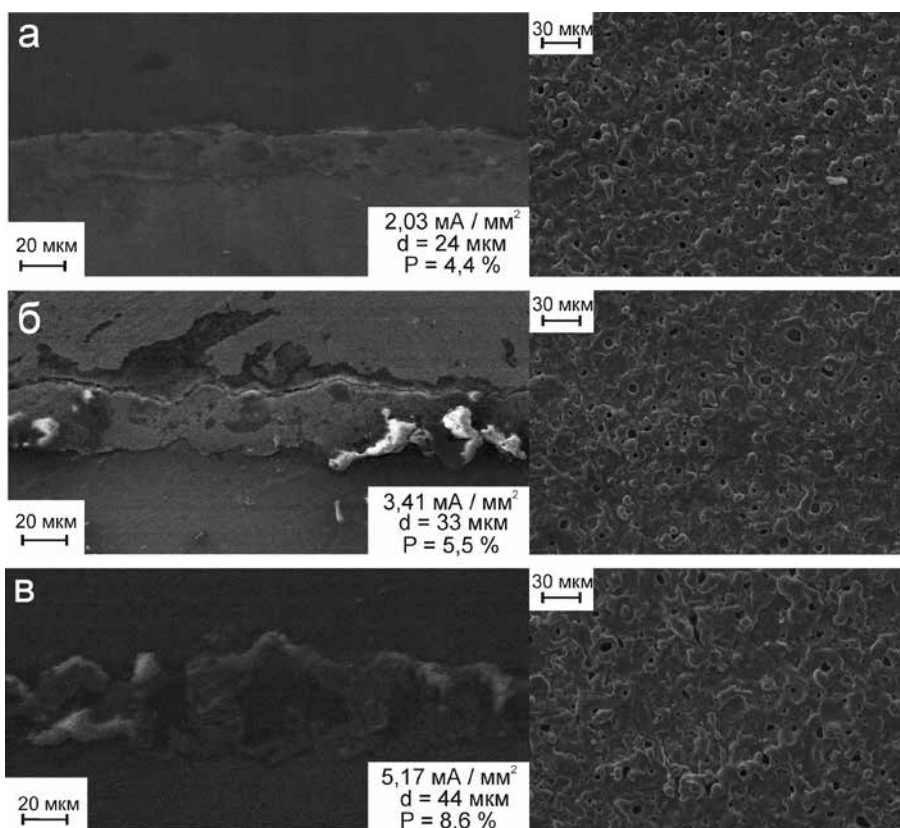


Рис. 3. СЭМ-изображения поперечного шлифа (слева) и поверхности (справа) покрытий, сформированных при различных плотностях тока формирования

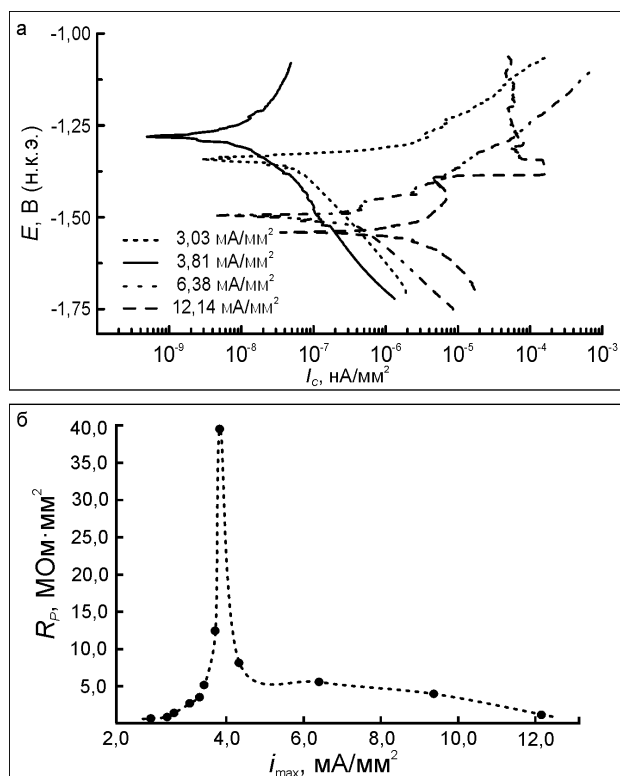


Рис. 4. Электрохимические свойства покрытий, формируемых при различных плотностях тока формирования. *a* – поляризационные кривые, *б* – зависимость поляризационного сопротивления от максимальной плотности тока формирования покрытий

ности тока коррозии при достижении значений плотности тока формирования около 4 mA/mm².

На рис. 4, *a* обращает на себя внимание поляризационная кривая для образца, сформированного при 12,14 mA/mm². По форме она значительно отличается от остальных кривых зависимости плотности тока коррозии от потенциала, полученных при более низких плотностях тока. Основываясь на экспериментальных данных, можно предположить, что при переходе в область большего потенциала (рис. 4, *a*) происходит пассивация образца, закрытие пор продуктами коррозии. Последующее резкое смещение значений плотности тока в большую сторону связано с образованием питтинга. Далее наблюдается повторная пассивация, обусловленная образованием продуктов коррозии в большом количестве (рис. 4, *a*). По-видимому, это связано с тем, что при высоких значениях тока формируется образец с более высокой пористостью (рис. 3) и, как итог, получается дефектное покрытие.

свойств, поскольку увеличенный размер пор означает большую мощность плазменного разряда и, как следствие, наличие дефекта (трещины или сквозного канала, через которые высока вероятность проникновения агрессивной среды к металлической поверхности).

Полученные данные (табл. 3) могут также оказаться полезными при формировании композиционных покрытий, создаваемых введением в пористые ПЭО-покрытия микро- и наноразмерных частиц (полимеров, органических соединений, ингибиторов и т.д.) [1, 2, 5, 9]. Сопоставляя средний размер частиц, внедряемых в ПЭО-покрытие, и размер пор, можно определить возможности внедрения частицы в пору. Изменяя плотность тока, можно также регулировать среднюю величину пор и подбирать необходимые режимы формирования.

Анализ поляризационных кривых (рис. 4, *a*) указывает на постепенное снижение плот-

Таблица 3

Пористость ПЭО-покрытий при различных максимальных значениях плотности тока формирования

i_{max} , mA/mm ²	Пористость, %	Средний размер пор, мкм	Количество пор, мм ⁻²
2,03	4,4	4,2	794
3,41	5,5	4,8	759
5,17	8,6	7,3	513

Обобщение полученных результатов позволяет построить кривую зависимости поляризационного сопротивления от плотности тока формирования (рис. 4, б). На графике отчетливо видна область высоких значений поляризационного сопротивления (R_p) при плотностях тока около 4 мА/мм². Значения плотностей тока меньше, равно как и большие этой величины, не позволяют получать покрытия с высоким поляризационным сопротивлением. Следовательно, при формировании ПЭО-покрытий наиболее оптимально использование плотностей тока формирования порядка 4 мА/мм².

Выводы

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о тесной взаимосвязи свойств ПЭО-покрытий с максимальной плотностью тока формирования в процессе оксидирования. Формируемые при больших плотностях тока покрытия являются более толстыми и пористыми, однако наибольшая коррозионная стойкость достигается при плотности тока формирования порядка 4 мА/мм², при ее увеличении она снижается. Такое поведение поляризационного сопротивления является следствием постепенного увеличения толщины и последующего роста локальных напряжений в покрытии, результатом чего является повышение дефектности поверхности. Отметим, что средний размер пор также увеличивается, что способствует большему проникновению коррозионно-активной среды к металлу с дальнейшим разрушением последнего. Важным результатом исследований является возможность для производства заранее задавать покрытию необходимые свойства (толщину, пористость, коррозионную стойкость), используя полученные в данной статье зависимости свойств от задаваемых параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с.
2. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В. и др. Электрохимические и гидрофобные свойства композиционных ПЭО-покрытий, формируемых с использованием теломерного раствора ТФЭ // Вестн. ДВО РАН. 2015. № 4. С. 20–27.
3. Олейник С.В. Влияние толщины ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 на их защитные свойства // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 3. С. 23–27.
4. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
5. Darband G.B., Aliofkhaezrai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // J. Alloys Comp. 2017. Vol. 5, N 1. P. 74–132.
6. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review // J. Magnes. Alloy. 2020. P. 2–22. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.05.001>.
7. Fattah-Alhosseini A., Keshavarz M.K., Molaei M., Gashti S.O. Plasma electrolytic oxidation (PEO) process on commercially pure Ti surface: effects of electrolyte on the microstructure and corrosion behavior of coatings // Metallurg. and Mater. Transactions A. 2018. Vol. 49, N 10. P. 4966–4979. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4824-8>.
8. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G. et al. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 204, N 14. С. 2316–2322.
9. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebrukhov S.L. et al. Plasma electrolytic oxidation of the magnesium alloy MA8 in electrolytes containing TiN nanoparticles // J. Mater. Sci. Technol. 2017. Vol. 33, N 5. P. 461–468.
10. Sabouri M., Khoei S.M.M., Neshati J. Plasma current analysis using discrete wavelet transform during plasma electrolytic oxidation on aluminum // J. Electroanalytical Chem. 2017. Vol. 792. P. 79–87.
11. Tavares M.M., Vitoriano J.O., Silva R.C.D. et al. Effect of duty cycle and treatment time on electrolytic plasma oxidation of commercially pure Al samples // J. Mater. Res. Technol. 2019. Vol. 8, N 2. P. 2141–2147.