

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Комсомольский-на-Амуре государственный университет»

На правах рукописи

Люй Лань

ЛЮЙ ЛАНЬ

Закономерности формирования и эволюции усталостного повреждения оксидных
покрытий, полученных при микродуговом оксидировании
деформируемых алюминиевых сплавов

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Башков Олег Викторович

Комсомольск-на-Амуре - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	10
1.1 Анализ видов методов нанесения оксидных покрытий	10
1.2 Анализ методов исследований оксидных покрытий	33
1.3 Анализ влияния структуры упрочняющих покрытий на механические свойства алюминиевых сплавов.....	38
1.4 Выводы по разделу 1	46
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	48
2.1 Выбор материалов, используемых при выполнении исследования.....	48
2.2 Методика микродугового оксидирования алюминиевых сплавов.....	50
2.3 Методы определения характеристик и свойств оксидных покрытий.....	58
2.4. Выводы по разделу 2	64
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ	66
3.1. Влияние режима МДО на структуру получаемых покрытий	66
3.2. Влияние режима оксидирования на характеристики и свойства оксидных покрытий, формируемых на сплаве 7075	74
3.3. Выводы по разделу 3	94
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ПОКРЫТИЯМИ.....	96
4.2. Исследование характера усталостного разрушения алюминиевого сплава 7075 при циклических испытаниях образцов без поверхностной обработки на изгиб	96
4.2. Влияние оксидных покрытий, сформированными на алюминиевых образцах методом МДО, на характеристики усталости в условиях циклической деформации	105
4.3. Исследование влияния оксидных покрытий на кинетику развития усталостных повреждений и долговечность алюминиевых сплавов методом акустической эмиссии	113
4.4. Выводы по разделу 4	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127
ПРИЛОЖЕНИЕ А	147
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время алюминий и его сплавы высоко востребованы в качестве конструкционных материалов из-за ряда технологических и эксплуатационных свойств, к которым относится низкая плотность, высокая прочность и коррозионная стойкость. Сплавы алюминия широко применяются в качестве конструкционного материала в авиастроении, машиностроении и прочих отраслях промышленности. Растущие требования к конструкционным материалам устанавливают всё более высокие требования к ресурсу и сроку службы изделий и элементов конструкций и актуальной становится проблема модификации поверхности и нанесения защитных покрытий.

В случае алюминиевых сплавов, одним из перспективных способов нанесения защитных покрытий является оксидирование поверхностного слоя с целью получения плотной керамической плёнки с высокими твердостью и прочностью. Традиционно используемым методом оксидирования поверхности является анодирование, однако, данный метод связан с высокими операционными затратами и вредностью производства. Технология микродугового оксидирования (МДО) лишена проблем высоких стоимостных затрат и опасности производства, тем не менее, данная технология отличается большей сложностью контроля процесса в связи с малой изученностью зависимостей влияния параметров процесса МДО и характеристик получаемых защитных покрытий.

Таким образом, актуальной является задача выбора оптимальных параметров метода МДО для обеспечения контроля получения оксидных покрытий. Решение данной задачи заключается в исследовании и установлении закономерностей влияния задаваемых параметров МДО на характеристики получаемого оксидного покрытия. Основными методами исследования и оценки параметров оксидных покрытий являются микроскопические исследования и измерения твердости, а для оценки функциональных характеристик используются методы статических и циклических испытаний. Таким образом, контроль характеристик покрытий осуществляется последующими испытаниями после получения.

Статические испытания, сопровождаемые методами неразрушающего контроля, позволяют извлечь ценную информацию об особенностях поведения материалов в условиях нагрузок, близким к эксплуатационным. Метод акустической эмиссии (АЭ) нашёл широкое применения из-за возможности регистрации микроповреждений материала непосредственно по мере их возникновения.

Степень разработанности темы: Большой вклад в развитие теоретических механизмов и совершенней практических технологий МДО, применяемых в различных материалах, внесли такие российские и зарубежные ученые, как Т.Б. Ван, Г.П. Виртц, С.В. Гнеденков, П.С. Гордиенко, А.Л. Ерохин, М.М. Криштал, П. Курце, Ц. Мяо, А. В. Николаев, А.И. Слонова, В. Сюэ, В.А. Федоров, Ю. П. Шаркеев и другие. Большой вклад в развитие теоретических и практических исследований основ анализа АЭ при деформации и разрушении материалов внесли такие российские и зарубежные ученые, как Г.А. Бигус, В.С. Бойко, С.И. Буйло, А. Грин, Ю.Б. Дробот, В.И. Иванов, Д.Л. Мерсон, Г.Б. Муравин, К. Оно, А. Поллок, М. Саус, Л.Н. Степанова и другие. В большинстве научных работ о технологии МДО описаны теоретические аспекты, механизм осаждения оксида, теоретическая модель электрической пробоя. Работы связаны с методом АЭ описаны механизм разрушения материалов и распространения АЭ волн в материалах, обработки АЭ сигналов, зарегистрированных при разрушении, и причины их происхождения.

Цель диссертационной работы заключается в установлении закономерностей влияния технологических режимов микродугового оксидирования на характеристики и свойства оксидных покрытий, формируемых на деформируемых алюминиевых сплавах, и оценки влияния режимов МДО на процесс усталостного разрушения для повышения показателей их механических свойств и эксплуатационных характеристик.

Для достижения поставленной цели решались *следующие задачи:*

1. Проведение экспериментальных исследований по формированию оксидных покрытий на деформируемых алюминиевых сплавах 7075, Д16АТ, 1163

и установление особенностей влияния технологических режимов МДО на характеристики, микротвердость и морфологию оксидных покрытий.

2. Проведение усталостных испытаний на циклический изгиб деформируемых алюминиевых сплавов 7075, Д16АТ с оксидными покрытиями, сформированными методом МДО, и установление закономерностей влияния оксидных покрытий на долговечность исследуемых алюминиевых сплавов с установлением причин и механизмов накопления усталостных повреждений.

Объектом исследования являются деформируемые алюминиевые сплавы с оксидным покрытием, формируемым методом МДО на поверхности металлов, и алюминиевые сплавы в состоянии поставки без покрытий.

Предметом исследования являются эксплуатационные характеристики и механические свойства оксидных покрытий и закономерности изменения свойств и характеристик оксидных покрытий и материалов с покрытиями в условиях изменения периода оксидирования, плотности тока и индуктивности электрической цепи при МДО деформируемых алюминиевых сплавов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Определено влияние периода, плотности тока оксидирования и индуктивности электрической цепи на характеристики и механические свойства оксидных покрытий, формируемых на деформируемых алюминиевых сплавах при микродуговом оксидировании в электролите на основе гексаметафосфата, силиката и гидроксида натрия. Установлена закономерность, показывающая монотонный рост толщины и микротвердости оксидных покрытий на алюминиевом сплаве 7075 при увеличении периода оксидирования и индуктивности цепи до 17,6 мГн при фиксированной плотности тока.

2. Установлено увеличение циклической долговечности в широком диапазоне напряжений при изгибе деформируемого алюминиевого сплава 7075 с оксидным покрытием до 20 мкм, формируемым при МДО в электролите на основе гексаметафосфата, силиката и гидроксида натрия, и с оксидным покрытием до 36 мкм при условии нагружения с амплитудой цикла напряжения более 200 МПа.

3. Установлено, что причиной увеличения долговечности деформируемых алюминиевых сплавов с оксидными покрытиями является наличие барьерного оксидного слоя, препятствующего развитию усталостных повреждений в поверхностных слоях пластичной подложки в инкубационный период развития циклической усталости.

Теоретическая и практическая значимость диссертации заключается в:

- получении экспериментальных результатов, устанавливающих влияние параметров МДО на технологические характеристики и механические свойства оксидных покрытий, формируемых при МДО на деформируемых алюминиевых сплавах;

- установлении экспериментальных зависимостей, определяющих положительное влияние оксидных покрытий, формируемых при МДО на деформируемых алюминиевых сплавах 7075, Д16АТ и 1163;

- внедрении полученных в работе результатов исследований в учебный процесс при курсовом и дипломном проектировании, чтении курсов в области материаловедения и приняты к использованию при отработке технологии нанесения оксидных покрытий на корпусах изделий из алюминиевых сплавов на предприятии ООО «ЭСКО» с целью повышения эффективности технологического процесса.

Методология и методы исследования. В работе использовались современные методы исследования структуры и механических свойств материалов, эволюции структурных изменений при механическом воздействии на материалы. Экспериментальные исследования проводились на оборудовании центра коллективного пользования научным оборудованием «Новые материалы и технологии», функционирующего на базе ФГБОУ ВО «КнАГУ». МДО выполнялось с использованием программно-аппаратного комплекса, изготовленного в ДВФУ и разработанного при участии Института химии ДВО РАН. Механические испытания на усталость выполнялись на магнитодинамической установке для циклических испытаний на изгиб. Для выполнения исследований поверхности и структуры покрытий использовались

оптический микроскоп Nikon MA-200 и сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N. Микротвердость измерялась стационарным прибором НМV-2, шероховатость – портативным измерителем TR-200. Регистрация и анализ сигналов АЭ выполнялись с использованием АЭ системы на базе АЦП РСІ-9812 и программного обеспечения АЕ Pro-2.0. Для компьютерной обработки и расчета результатов экспериментальных исследований использовалось программное обеспечение Matlab и MS Excel.

На защиту выносятся:

1. Зависимости между режимами оксидирования, технологическими характеристиками и свойствами оксидных покрытий, формируемых в процессе МДО в электролите на основе гексаметафосфата, силиката и гидроксида натрия на поверхности алюминиевых сплавов 7075, Д16АТ.

2. Закономерности влияния оксидных покрытий, формируемых методом МДО на деформируемых алюминиевых сплавах 7075, Д16АТ, на их усталостную долговечность.

3. Методика экспериментальных исследований по установлению закономерности влияния режимов оксидирования на толщину, шероховатость и микротвердость оксидных покрытий, формируемых при МДО на алюминиевых сплавах.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность и обоснованность результатов обусловлена применением современных методов исследования в материаловедении (оптическая и электронная микроскопия, методы механических испытаний, метод акустической эмиссии и методы анализа экспериментальных данных), наличием поверенного оборудования, корректностью постановки задач и обоснованным выбором материалов исследования, достаточным объемом экспериментальных данных и обоснованностью представленных результатов.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийской национальной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука:

актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований» (Комсомольск-на-Амуре, 2022, 2023); Международной научно-практической конференции «Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению» (Комсомольск-на-Амуре, 2022, 2023, 2024); Международной научной конференции с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (Якутск, 2023); Российско-китайском симпозиуме по материалам и технологиям (Хабаровск, 2024), Международной конференции по физической мезомеханике (Томск, 2022, 2023).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 16 работ, из них 3 публикации в изданиях, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, 1 публикации в издании, входящем в зарубежные базы цитирования (Web of Science, Scopus и др.), 1 патент на изобретение.

Соответствие диссертации паспорту специальности: Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования, научной новизне и практической значимости соответствует паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки) по следующим пунктам:

1. Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной);

5. Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды;

11. Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством.

Связь работы с крупными научными программами и темами:

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке грантов:

1. Грант Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, НШ № 452.2022.4.

2. Государственный грант министерства науки КНР, Provincial Key Research and Development Program Guidance, проект № G2022011006.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в постановке задач исследований, проведении экспериментальных исследований и их анализе, подготовке публикаций и формировании выводов по работе.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 160 наименований, 2 приложений. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста (включая приложения), содержит 8 таблиц, 35 рисунков.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Алюминий и его сплавы востребованы во многих отраслях промышленности, и доля их производства в мире превышает долю производства всех остальных цветных металлов вместе взятых, уступая только железу. В качестве конструкционного материала алюминий продолжает использоваться в аэрокосмической и автомобильной промышленности для замещения деталей и конструкций из стальных сплавов [1] благодаря таким свойствам, как низкая плотность, высокая коррозионная стойкость и пластичность.

Другим явным преимуществом алюминия является возможность его повторной переработки при утилизации – около 75 % всего когда-либо произведенного алюминия повторно используется после утилизации [2]. При этом производство и переработка алюминия сопровождается низкими значениями эмиссии углекислого газа [3]. Данные экологические аспекты вписываются в цель достижения «климатической нейтральности» Российской Федерацией [4], а исследование и развитие различных методик повышения функциональных качеств алюминиевых сплавов, таких как нанесение покрытий, может быть использовано в рамках эффективной реализации программы экономического развития.

1.1 Анализ видов методов нанесения оксидных покрытий

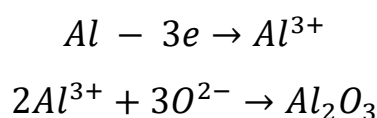
Создание неорганических покрытий на изделиях из алюминия и его сплавов приводит к получению ряда функциональных свойств, повышающих прочностные и эксплуатационные свойства. Улучшение эксплуатационных характеристик позволяет достичь увеличения срока эксплуатации конечного изделия, экономии самого материала, что в конечном итоге позволяет добиться экономической выгоды. Известны различные методы нанесения покрытий, к ним относятся газопламенный, пламенный, детонационный, газофазный [5], термоокислительный. Однако, для алюминия и его сплавов наиболее активно разрабатываются электролизные способы формирования покрытий из растворов в

условиях высокого напряжения [6]. К методам нанесения оксидных покрытий с использованием высокого напряжения относятся анодирование и микродуговое оксидирование.

Процесс анодного окисления алюминия позволяет получать подслои, состоящий из оксида алюминия с толщиной не менее 3 мкм и достаточно развитой системой пор. Образующая структура также подходит для последующего нанесения гальванопокрытия или использования в качестве подложки для нанесения иных типов покрытий [7].

В настоящее время какая-либо единая теория, позволяющая в полной мере описать и объяснить все особенности процесса образования пористой пленки оксида на алюминии, отсутствует. Результаты многих исследований сходятся во мнении, что технология образования пленки оксида на алюминии представляется комплексом химических и физических процессов [8-10]. При этом наиболее хорошо изучен процесс химического окисления алюминия.

Процесс роста оксидной плёнки может быть представлен следующей химической реакцией:



Новый слой оксида алюминия образуется пленкой вследствие взаимной диффузии ионов Al^{3+} и O^{2-} . Образовавшаяся пленка при этом частично растворяется вследствие взаимодействия с электролитом [11]. В данной теории принимается, что изначально на поверхности образца из алюминиевого сплава образуется слой оксида пористой структуры, представляющий собой морфологию в виде микроячеек линзообразной формы, которые растут в процессе окисления, впоследствии образуя плотноупакованную структуру и срастаясь в сплошной слой. Ячейки плотноупакованной морфологии, которые имеют параллельное расположение друг относительно друга и перпендикулярное направление относительно поверхности вентильного металла, представляют собой анодный оксид. Образование пор оксидного слоя происходит с образованием каналов с цилиндрической формой в самом центре ячеек на основе барьерного беспористого

слоя. Под барьерным слоем протекает процесс роста оксидного слоя, который обусловлен удлинением поры ячейки в ходе химического взаимодействия металла с электролитом [12, 13]. Схема структуры анодных пленок представлена на рисунке 1.1.

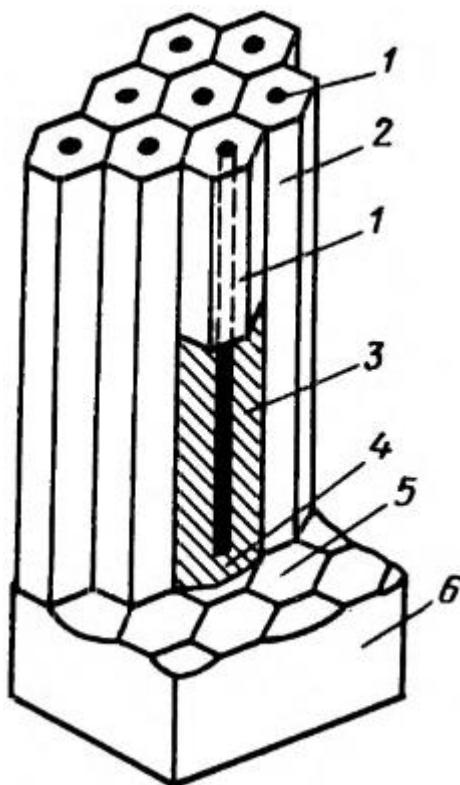


Рисунок 1.1 – Схема модели утолщенных анодных пленок

1 – пора; 2 – оксидная ячейка; 3 – стенка ячейки; 4 – оксидный слой (беспористый); 5 – основания оксидных ячеек на поверхности алюминия; 6 – материал матрицы

Реальное строение структуры анодного оксида сложнее [14], и в виде упрощенной схемы имеет вид как на рисунке 1.2. Коллоидная электрохимическая теория имеет более емкое описание процесса роста оксидного слоя. В данной теории рассматриваются фазовые анодные оксиды в виде коллоидных образований, имеющих ориентированную структуру и свойства. Так же вводится понятие гель-оксид металла. Отдельные частицы гель-оксида металла имеют характерное перпендикулярное расположение относительно поверхности металла. Между частицами оксида с волокнистой морфологией находятся поры,

содержащие внутри своих полостей электролит. На внешней поверхности мицелл протекает процесс адсорбции анионов электролита. Процесс адсорбции в силу своей природы обеспечивает доставку воды, расходуемой в процессе гидратации. Также адсорбция препятствует слиянию частиц в беспорядочный сплошной слой. Мононы в данной модели представляют собой зародышевые частицы окислившегося алюминия, полученные в результате электрохимической реакции.

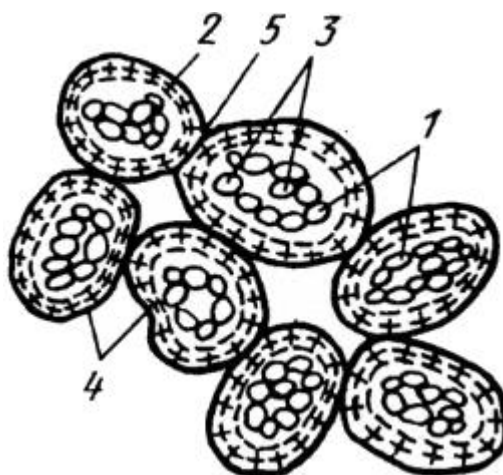
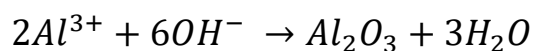


Рисунок 1.2 – Упрощенная схема строения анодного оксида алюминия, вид сверху:

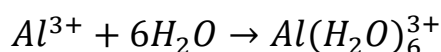
- 1 – мононы; 2 – полионы; 3 – субмикropоры (между соприкасающимися моноионами); 4 – мицеллы (оксид); 5 – микropоры (между точками соприкосновения мицелла)

Формирование анодного оксида в коллоидной теории имеет описание процесса, отличающееся от теории, приведенной выше. Нестабильность оксидной пленки на металле, которая обусловлена протекающей реакцией гидратации и, соответственно, приводит к уплотнению пленки, что в свою очередь приводит к растворению покрытия или же протеканию процесса пептизации. Явление пептизации обуславливается процессом адсорбции частицами гидратированных анионов электролита с их последующим выводом в раствор частиц оксида. В это же время, под оксидной пленкой происходит электродекристаллизация металла, которая имеет локальное протекание на различных микровыступах, гранях

кристаллитов и других активных участках поверхности. Реакция ионов металла с ионами окислителя, диффундирующими к аноду, протекает по следующему уравнению:



В процессе гидратации, фронт растущих оксидных частиц разрушается некоторой долей ионов металла, переходя в электролит:



Оставшаяся доля ионов металла расходуется на химическое превращение в многоядерные гидроксо- и оксокомплексы с координационным числом 6. Процесс расходования ионов металла считается законченным при образовании палочкообразных частиц коллоидной степени дисперсности. В ходе данного химического превращения также образуются частицы полиалюмодиаланов (полимера гидроксида алюминия), в котором, в силу его химического строения, проявляются свойства водородных связей и связей через гидроксо-группы.

В коллоидной теории принято, что анодный слой формируется непосредственно у поверхности металла матрицы сразу под оксидной пленкой. Анионы электролита, которые проникают через эту пленку, адсорбируются на растущих частицах с последующей реакцией. Электрическое поле воздействует на волокнистые мицеллы (заряженные частицы), тем самым ориентируя их перпендикулярно к поверхности металла. Отрицательные заряды мицелл, чей заряд характеризуется адсорбированными анионами электролита, не дает им при этом слиться в сплошной поверхностный слой полимера. Коллоидно-электрохимическая теория довольно емко описывает механизм образования оксидного слоя и тем самым приобрела достаточно широкое распространение. Однако, данная теория не объясняет некоторые особенности строения и структуры оксида, процесса его роста.

Среди нескольких описанных теорий только плазменная теория окисления в полной мере описывает единый механизм, подходящий для описания всех способов окисления [15, 16]. Это подтверждается тем фактом, что кинетические

характеристики процесса окисления имеют существенные сходства с электрофизическими параметрами оксидов.

Существенным отличием плазменной теории является то, что барьерный слой постоянного типа не существует в принципе в рамках данной теории. Схема образования анодного оксида по данной теории приведена на рисунке 1.3.

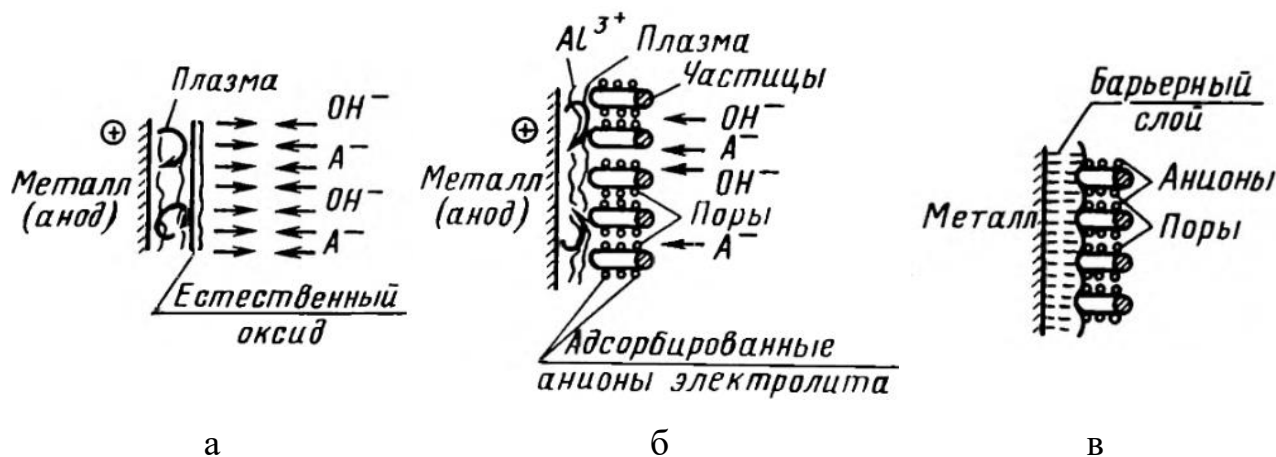


Рисунок 1.3 – Схема образования анодного оксида:

а – стадия 1; б – стадия 2; в – стадия 3

В рамках плазменной теории считается, что в анодно-поляризованном процессе присутствует слой плазмы малой толщины (рисунок 1.3 (а и б)). Слой плазмы непосредственно прилегает к металлу матрицы и находится под пленкой оксида. В плазменной теории также используется понятие геля, который под воздействием электрического поля, воды и анионов электролита образует ориентированные частицы. Также плазменный слой, располагающийся под анодным оксидом, обеспечивает равномерное свечение анода, а сразу при отключении тока он при остывании преобразуется в сплошной барьерный слой (рисунок 1.3 (в)). При непрерывной подаче тока низкотемпературная плазма непрерывно обновляется, обеспечивая перенос массы геля и температуры. В данных непрерывных условиях происходит рост частиц в высоту. Электрическое поле, помимо обеспечения самого появления низкотемпературной плазмы, приводит в движение поток ионов Al^{3+} , участвующих в процессе роста слоя. Сами ионы алюминия образуются за счет решетки металла матрицы.

Для характеристики природы плазменного свечения в плазменной теории существуют основные положения. В процессе анодирования отчетливо отмечается значение напряжения, выступающее пороговым, при превышении которого возникает свечение. Вид кривой «яркость - формирующее напряжение» при процессе анодирования аналогичен кривой зависимости «яркость-приложенное напряжение» для тлеющего разряда при постоянном токе. Плазменное свечение также характеризуется непрерывным спектром, который при воздействии высокого давления обеспечивается ионизованными газами.

Присутствие плазмы в процессе анодирования обуславливает условия быстрой полимеризации фазового оксида. При этом присутствие плазмы также объясняет неоднородность электрофизических параметров получаемого оксида по всей его толщине. Плазма и гидродинамические явления, связанные с ней, способствуют и обеспечивают ориентации полиионов по нормали к поверхности металла.

Технология анодного оксидирования, как правило, определяется химическим составом используемого электролита и электрическим режимом. К используемым электрическим режимам относятся гальвано- и потенциостатический, в которых в течение процесса анодирования ток и напряжение постоянны, потенциодинамический, при котором анодное напряжение изменяется монотонно по заданному закону, импульсный и переменноточковый.

В потенциостатическом режиме формирование барьерного и пористого слоя отличается кинетикой анодирования, то есть временной зависимостями плотностью тока. Для барьерного слоя наблюдается экспоненциальное уменьшение тока со временем, что, соответственно, приводит к уменьшению скорости роста барьерной пленки почти по схожей зависимости. Такой характер роста барьерной пленки накладывает ограничения на её максимальную толщину. При этом конечная толщина барьерной пленки прямо пропорциональна приложенному потенциалу [17]

В случае гальваностатического режима, толщина барьерного слоя растет линейно с течением времени анодирования вместе с ростом потенциала анода. При

этом в течение процесса анодирования напряженность электрического поля остается практически неизменной. В условиях, если процесс барьерного анодирования не ограничен временем, наступает момент достижения потенциалом такого значения, при котором в слое образуются локальные утолщения, растрескивания и трещины, пузыри, поры и даже полное или частичное разрушения слоя, что приводит к явлению электрического пробоя и, соответственно, снижению качества барьерного слоя [18].

Анодирование традиционно проводится с использованием электролиза постоянного тока [19, 20]. Как правило, напряжение электрического тока при анодировании имеет значения в диапазоне от 20 до 80 В, а значения плотности тока находятся в диапазоне от 1 до 10 А/дм². Процесс анодирования на ранних этапах осуществлялся с использованием постоянного тока. Впоследствии стали использовать также переменный ток, что в свою очередь позволило получать покрытия с низкой пористостью, повышенной твердостью и более высокой коррозионной стойкостью [21, 22].

В любом режиме, процесс образования пористого слоя происходит в несколько стадий (рисунок 1.4). Первоначально формируется барьерный слой.

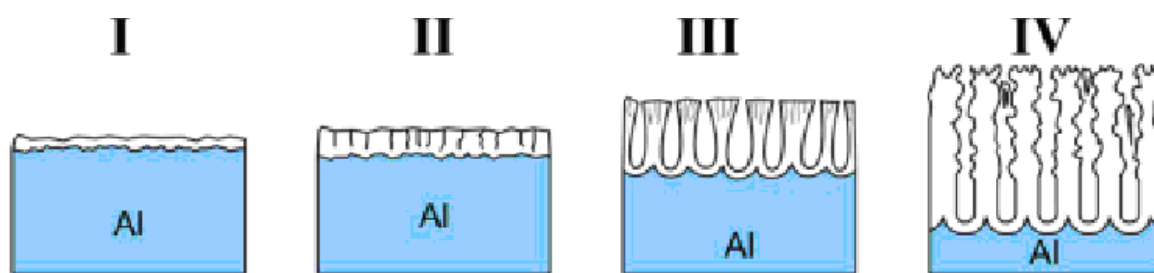


Рисунок 1.4 – Стадии формирования пористого анодного оксида алюминия:

I – оксидирование поверхности алюминия; II – развитие точек роста пор;

III – зарождение и развитие пор; IV – активный этап роста пор

Различные дефекты поверхности металла матрицы, такие как границы зерен, выступают зародышевыми точками роста, которые возникают хаотично. Образованные в процессе точки роста продолжают развитие своей структуры, а когда края растущих точек соприкасаются друг с другом начинается процесс

конкуренции между ними. Процесс конкурентного роста завершается с образованием самоупорядоченной ячеисто-пористой структуры, количество пор и ячеек в которой предопределено внешними условиями процесса. Последний этап процесса образования пористого слоя заключается в равномерном увеличении глубины пор при неизменности морфологии и размеров ячеек. Толщина пористого слоя имеет линейную зависимость от общего количества заряда (в условиях гальваностатического способа толщина пористого слоя зависит от времени анодирования), который был использован в осуществлении процесса электрохимической реакции анодного оксидирования.

Морфология пор строго определяется химической природой и составом электролита, анодным потенциалом [23-25]. Сплошные пленки барьерного слоя образуются в нейтральных электролитах, в которых значение pH составляет 5-7 и не происходит самолокализация процессов растворения пленки. Пористый слой образуется в водных растворах неорганических и органических кислот. К наиболее востребованным используемым кислотам относятся серная, ортофосфорная, хромовая, сульфосалициловая, щавелевая, малоновая, винная, яблочная, лимонная и других. В данных кислотах процессы окисления и растворения анодной пленки происходят сбалансировано и самоорганизованно.

Исследования, направленные на исследования оптимальных условий для обеспечения упорядочивания пор, в основном основывались на использовании серной [24], щавелевой [26] или фосфорной кислот [27]. Данные исследования показали, что самоорганизованный рост упорядоченных пор достигается только в режиме самоупорядочения, то есть в относительно узком диапазоне условий анодирования.

Процесс анодирования может быть осуществлен в виде одно-, двух- или трехстадийного процесса. В ходе одностадийного процесса образуемые структуры не всегда близки к таковым, описанным ранее. Начальные характеристики поверхности алюминия зачастую приводят к начальному механизму формирования пленки со случайным характером, что приводит к образованию нестабильной структуры оксидного слоя. Оксидный слой с высокоупорядоченной

гексагональной структурой может быть получен исключительно в условиях определенных параметров анодирования. Образование анодной пленки происходит при этом через самоорганизующийся механизм роста [28]. При этом массив пор с идеальной морфологией требует достаточно большого времени анодирования. В процессе анодирования с длительным временем отверстие поры может подвергаться саморегуляции независимо от его начального положения. Упорядоченные положения пор наблюдаются только на границе раздела металл-оксид после удаления барьерного слоя. Расположение пор на границе раздела оксид-электролит характеризует начальную конфигурацию случайного зародышеобразования, которая формируется на ранних стадиях формирования [29]. Улучшение упорядоченности структуры пор на границе раздела оксид-электролит может быть достигнуто за счет проведения процесса анодирования в два этапа. Использование нескольких этапов анодирования обеспечивает стабильность морфологии пор и их идеальной гексагональной конфигурации. Такие поры получают плотноупакованные, с прямыми каналами параллельными друг другу. Подобная структура анодной пленки со стабильной регулярностью и минимальными значения разброса их размеров нашла широкое применение для потребностей производства наноструктурированных материалов.

В процессе анодирования, протекающего в два этапа, на первом этапе анодирование проводится в течение большого периода времени. Длительный процесс анодирования обеспечивает формирование высокоупорядоченного массива пор. Анодный слой, полученный на первом этапе, затем удаляется. В результате данного этапа на поверхности алюминия остаются упорядоченные углубления, остающиеся после удаления анодного оксидного слоя первого этапа. Образованная фактура поверхности в дальнейшем используется в качестве шаблона, так как подобная морфология формируется направление начала образования пор при втором этапе анодирования. Второй этап анодирования обычно проводится в тех же условиях, что и первый этап.

На механические и эксплуатационные свойства анодированного сплава алюминия оказывают влияние такие факторы, как тип алюминиевого сплава,

используемых методов предварительной обработки, способа анодирования и метода постобработки.

В промышленности в качестве электролитов при анодировании нашли применение различные растворы. Наиболее часто используются кислотные электролиты, так как они являются наиболее изученными и обеспечивают стабильность получаемых оксидных покрытий. В некоторых случаях используются щелочные растворы, для получения особых свойств покрытий. Наибольшее распространение получили растворы на основе серной кислоты, что обусловлено так же доступностью серной кислоты и её активному использованию в различных производствах. При необходимости задания специальных свойств оксидным покрытиям используются также и другие кислоты.

Серная кислота. Для всех используемых в промышленности сплавов алюминия процесс анодирования с использованием серной кислоты обеспечивает получение бесцветных полупрозрачных покрытий с толщиной около 35 мкм. Исключение составляют только алюминиевые сплавы, содержащие нерастворимые элементы. Покрытия, полученные с использованием серной кислоты, нашли широкое применение в качестве защитного антикоррозионного покрытия. В некоторых случаях такие покрытия наносятся для декоративных целей. Внешний вид анодного покрытия при использовании серной кислоты имеет высокую зависимость от качества первоначального состояния поверхности алюминиевой заготовки. Высокочистые сплавы алюминия (более 99,7 % содержания алюминия) позволяют получить блестящих покрытий. Использование низких температур (около 0 °С) обеспечивает существенное повышение твердости получаемых покрытий. По этой причине оксидирование в растворе серной кислоты при пониженных температурах нашло широкое распространение в промышленности.

Щавелевая кислота. Использование щавелевой кислоты в качестве электролита для раствора анодирования приводит к получению покрытий желтого цвета с высокой твердостью. Стойкое окрашивание покрытия и их защитные свойства обеспечили востребованность данного метода для защиты изделий, используемых в строительстве. Помимо высокой твердости, использование

щавелевой кислоты позволяет повысить износостойкость при истирании покрытия до двух раз, по сравнению с износостойкостью покрытия, полученного анодированием в растворе серной кислоты.

Хромовая кислота. Хромовая кислота, используемая в качестве электролита, обеспечивает получение тонких покрытий, которые также характеризуются непрозрачным серым цветом. Такие покрытия используются в качестве подготовительной основы для последующего окрашивания или нанесения лакокрасочных материалов. Такая особенность данного электролита, как незначительное растворение алюминия, особенно в напряженных участках, обуславливает его применимость для нанесения покрытий на листовые изделия или изделия с малой толщиной. Однако, покрытия, получаемые с использованием раствора хромовой кислоты, не обладают существенной усталостной прочностью, как в случае покрытий, получаемых в растворах серной кислоты. Другая особенность данного электролита заключается в его ярком оранжевом цвете, получаемом в процессе анодирования. Данная особенность электролита используется в качестве маркера для определения качества поверхности изделий из алюминия. После анодирования, если изначально в изделии были трещины, электролит оранжевого цвета вытекает и окрашивает сухое покрытие, тем самым позволяя диагностировать поверхность изделия.

Фосфорная кислота. При использовании растворов фосфорной кислоты диаметр пор анодных покрытий больше, чем при использовании серной кислоты. Получаемая пористость изделия имеет хорошие адгезионные свойства при использовании клеев. Покрытия, полученные с использованием фосфорной кислоты, имеют лучшую электропроводимость, что нашло применение данного метода анодирования для предварительной подготовки поверхности изделий из алюминия перед гальванопокрытием. Более низкое сопротивление изделия снижает требования к гальваническому оборудованию. Однако анодирование в среде фосфорной кислоты имеет существенные трудности и характеризуется опасными выделениями. Поэтому данная разновидность анодирования редко используется для получения защитных покрытий.

Электролиты для самоокрашивания. Процесс самоокрашивания осуществляется во множестве органических электролитов с низким значением pH. Также обычно в такие растворы добавляют небольшое количество серной кислоты. Покрытия, полученные на основе растворов для окрашивания, имеют достаточно хорошие защитные свойства. Такие покрытия характеризуются высокими значениями износостойкости при истирании, которые превышают износостойкость покрытий, полученных в растворах серной кислоты. Цвета получаемых покрытий могут варьироваться от бледного золотого, до бронзового и черного. Конечный цвет покрытия и его оттенок сильно зависят от химического состава сплава, стабильность состава и качества поверхности изделия [30, 31].

Микродуговое оксидирование (МДО) — это метод обработки поверхности металлов и сплавов вентильной группы. Данный метод заключается в оксидировании поверхности металла в среде электролита при воздействии электрическими импульсами высокой амплитуды. Микродуговое окисление делится на четыре этапа: стадия анодирования, стадия искрового разряда, стадия микродугового окисления и стадия дугового разряда.

Оксидную пленку составляют два основных компонента: α - Al_2O_3 (шестиугольная кристаллическая форма) и γ - Al_2O_3 (кубическая кристаллическая форма). Наиболее стабильной структурой является α -фаза, температура плавления которой составляет $2000\text{ }^\circ\text{C}$, γ -фаза является пористой и может необратимо превращаться в α -фазу при температуре свыше $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Структура основного слоя плотная и содержит большое количество α -фазы. Этот слой является наиболее важной частью оксидного слоя, так как он определяет характеристики конечного оксидного покрытия. Металл подложки и γ -фаза являются основными компонентами в переходном слое. Этот слой нерегулярен и имеет прочное соединение с подложкой.

Микродуговое оксидирование - сравнительно новый вид обработки поверхности, обладающий технологической доступностью, высокой эффективностью и низкой эмиссией в окружающую среду. Данный вид обработки позволяет создавать слой керамической плёнки благодаря среде электролита и

соответствующих параметров поверхности цветных металлов, таких как магний, алюминий, титан и их сплавы. Также влияние оказывают параметры температуры и давления электрического дугового разряда. Природа получаемой керамической плёнки в основном представляется оксидом матричного металла с компактной структурой.

Подобные покрытия имеют высокую ударную вязкость, стойкость к агрессивным средам и повышенным температурам, электрическую прочность и высокую адгезию с подложкой. Комплекс данных свойств обеспечивает применение покрытий в качестве функционального покрытия для повышения прочности к ударным нагрузкам, стойкости к истиранию, коррозионной стойкости и электроизоляционных свойств. Технология микродугового оксидирования имеет очень широкие перспективы применения в авиационной, аэрокосмической, автомобильной, электронной, медицинской, гражданской и других областях.

Технология микродугового оксидирования начала своё развитие с начала 1930-х годов. Немецкими учеными Гюнтершульцем и Бетцом было обнаружено, что на поверхности металла, погруженного в электролит, при воздействии электрического поля высокого напряжения возникают искровые разряды, оказывающие воздействие на поверхностную структуру [32]. Дальнейшие исследования и наблюдения позволили установить, что, используя явление микродуговых разрядов можно получать керамические плёнки на металлической поверхности для повышения коррозионной стойкости различных металлических материалов, например, магния [33].

Начиная с 1970-х годов, требования мировой промышленности подтолкнули исследователей возобновить исследования технологии МДО как альтернативу анодирования [34] и в США, Германии, Советском Союзе и других странах начался ряд исследований. Университет Иллинойса (США) и Технологический университет Карла Маркса (Германия) исследовали использование постоянного или однофазного импульсного режимов питания для получения слоев при помощи искровых разрядов на поверхности вентильных металлов (алюминий, титан и другие) и назвали данные методы, соответственно, анодно-искровом осаждением

[35, 36] и анодным окислением в искровом разряде [37, 38]. По сравнению с традиционной технологией анодного окисления, самым большим улучшением этой технологии является то, что микроплазма, образующаяся на поверхности металла во время окисления, может быть спечена до кристаллического состояния в области высокой температуры и высокого давления. В пленочном слое, приготовленном на алюминиевом сплаве, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ занимают основные составляющие моды.

На основе результатов, полученных Гюнтершульцем и Бетцом, американскими учеными У. Макнейлом и Л. Грассом в 50-60-х годах были продолжены исследования дуговых процессов для получения твердых покрытий. Они исследовали применение реакций, протекающих в анодно-искровом режиме, с целью получения сложных оксидных покрытий [39]. Данные покрытия представляют собой структуру, основанную на химическом и физическом взаимодействии материала подложки и электролита, образующуюся в результате разложения электролита при высокой температуре электрического разряда с последующим превращением анодных оксидов металла основы.

В Советском Союзе исследования дуговых процессов для получения оксидных покрытий были начаты Г.А. Марковым в 1969 г. Марковым были обнаружены начальные и граничные условия анодного процесса. Данные граничные условия характеризуют процесс, при котором за искрением возникают более мощные электрические разряды. Такие разряды формируют покрытие с высокими защитными характеристиками [40, 41]. Исследования технологии МДО начались в Институте неорганической химии СССР в 1977 году. В проводимых ими исследованиях технологии МДО, советскими учеными было предложено использовать режим анодирования с переменным напряжением. В результате предложенной инновации советскими учеными был получен аналогичный пленочный оксидный слой, состоящий в основном из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Разработанная технология анодирования получила название микродугового оксидирования [42, 43].

С самого момента открытия явления искрового разряда, который позже был назван МДО, по настоящее время было разработано и апробировано множество

модификаций технологий дугового оксидирования учеными со всего мира. В различных модификациях при этом имеются различные толкования природы и механизма процесса различаются: искровое анодирование [44], анодно-искровое осаждение [45], микродуговое анодирование [46], оксидирование микродуговым разрядом [47], микроплазменное анодирование [48], плазменное электролитическое оксидирование [49], электроплазменное оксидирование, плазменное микроразрядное оксидирование [50] и анодное оксидирование в искровом разряде (ANOF).

Результаты современных исследований технологии МДО, согласно публикационной активности, получают ученые из России, США, Германии, Японии и других стран. Тем не менее, наибольшее число исследований проводятся в России. Например, российскими учеными сформулирована относительно полная теория процесса МДО, технологические аспекты которой успешно применены для потребностей авиации, нефтегазового сектора, текстильной промышленности и других отраслях.

Исследованиями технологии МДО в России занимаются множество институтов и университетов: Тольяттинский государственный университет [51, 52], Пензенский государственный университет [53, 54], Институт проблем машиноведения Российской академии наук (ИПМаш РАН) [55, 56], НИЦ «Курчатовский институт» [57, 58] и другие. Среди предприятий, успешно применяющих технологию МДО в России являются ООО «Русский профиль», ЗАО «Манэл», ООО «Сибспарк», АО «НИИ СТТ», «НПП Магнетик-Дон», ООО «НПЦ Титан» и другие [59].

Метод микродугового оксидирования является относительно новой технологией для модификации поверхности алюминия, магния, титана и их сплавов, позволяющей получать оксидов металлов матрицы в ходе химической реакции с электролитом под воздействием внешнего электрического поля. Схема устройства микродугового оксидирования представлена на рисунке 1.5. Из рисунка видно, что в качестве анода используются изделия из алюминиевого и магниевого сплавов, а в качестве катода – нержавеющая сталь. В электролите при воздействии

импульсного электрического поля возникает плазма на поверхности образца из-за действия напряжения электрического поля. Электрические разряды, обеспечивающие локальные высокую температуру и высокое давление, заставляют атомы алюминия и магния в микрообласти реагировать с кислородом в растворе с последующим образованием керамического слоя из оксидов, который физически связан с подложкой.

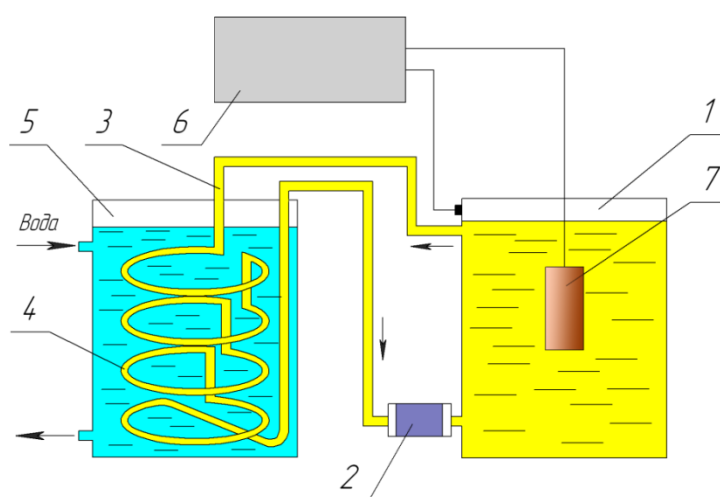


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема устройства оборудования для микродугового оксидирования:

1 – технологическая ванна; 2 – насос; 3 – соединительные шланги;
4 – змеевик; 5 – емкость охлаждения электролита; 6 – источник тока

Образцы из алюминия, магния, титана и других сплавов помещают в электролит, и сразу после подачи напряжения на поверхности образуется тонкий слой изолирующего оксидного слоя, который относится к стадии обычного анодного окисления. Возникает явление дугового разряда, и на поверхности образца в растворе можно наблюдать бесчисленные точки плавающей дуги.

Поскольку пробой всегда происходит на относительно слабом участке оксидной пленки, при разрушении оксидной пленки внутри пленки образуется разрядный канал. Через начальный промежуток времени точка плавающей дуги на поверхности образца становится больше, и часть расплава выбрасывается наружу, образуя рыхлый слой с высокой пористостью.

По мере увеличения времени окисления и увеличения толщины пленки пробой становится более и более затруднителен, и большие пятна дуги на поверхности образца постепенно исчезают, и можно увидеть большое количество мелких искр. В это время микродуговой разряд внутри пленки все еще продолжается, так что оксидная пленка продолжает расти внутрь, образуя плотный слой.

В это время, с одной стороны, рыхлый слой препятствует попаданию расплава в раствор при сбросе внутреннего разряда плотного слоя, чтобы он максимально оставался в плотном слое; с другой стороны, внешняя поверхность рыхлого слоя и раствор поддерживают баланс растворения и осаждения, так что толщина рыхлого слоя остается в основном неизменной.

После попадания ионов электролита в оксидную пленку образуются примесные разрядные центры и генерируется плазменный разряд, так что ионы кислорода и ионы электролита прочно соединяются с металлом матрицы, и при этом выделяется большое количество тепла, поэтому образовавшаяся оксидная пленка расплавляется и спекается на поверхности матрицы с образованием керамического структурного пленочного слоя.

На рисунке 1.6 показано изменение состояния микродугового разряда на поверхности образца из магниевого сплава в зависимости от времени электризации.

Процесс микродугового оксидирования можно разделить на четыре последовательно протекающих стадии [60]: анодирование, стадия искрового разряда, стадия микродугового оксидирования и стадия дугового (лампового) разряда.

На стадии анодирования (или безыскровой стадии) механизм процесса аналогичен анодированию металлов в водных электролитах [9]. В ходе химической реакции электролит реагирует с оксидной пленкой, что сопровождается ростом толщины пленки. Для осуществления данной стадии образец металла помещают в подготовленный раствор электролита и поддают на него разность потенциалов.

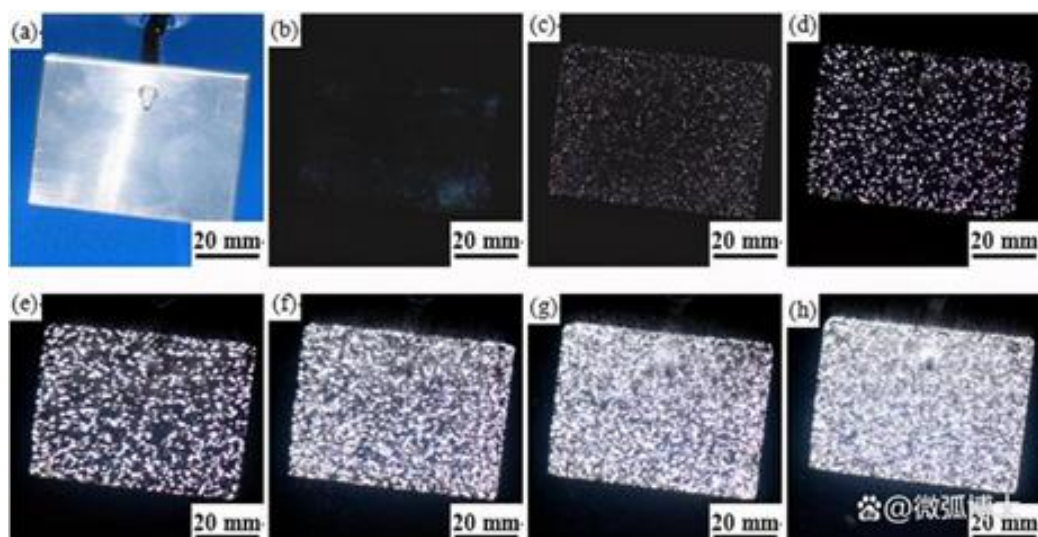


Рисунок 1.6 – Состояние поверхности образцов микродугового оксидирования магниевого сплава в разное время

На поверхности образца и поверхности катода образуются мелкие и однородные белые пузырьки. По мере увеличения напряжения увеличивается скорость образования пузырьков, а также их размеры и плотность расположения. Стадия анодного окисления начинается с момента достижения условия достаточного напряжения пробоя. Во время этой фазы напряжение быстро растет, однако ток изменяется незначительно из-за растущего слоя покрытия и, соответственно, электрического сопротивления. При низком значении напряжения на поверхности образца образуется тонкая оксидная плёнка. С увеличением напряжения оксидная пленка начинает растворяться, и скорость растворения зависит от значения напряжения. При высоких значениях напряжения возможно частичное растворение матрицы, поэтому длительность этапа анодирования должна быть максимально сокращена до нескольких секунд.

Разделение стадий микроарядов является условным, так как они происходят по одному и тому же механизму, и основываются на длине разрядного промежутка, и, соответственно, выделяемой мощности [43, 37, 61].

Стадия искрового разряда начинается, когда приложенное к образцу напряжение достигает напряжения пробоя. На этой стадии, на поверхности образца начинают появляться многочисленные искровые разряды, что приводит к

образованию на поверхности образца прерывистой пленки микродугового оксидирования. Скорость роста пленки очень мала, а значения твердости и плотности невысоки. На конечный результат качества покрытия данная пленка не оказывает большого влияния. Время процесса образования пленочного слоя на этом этапе также должно быть сведено к минимуму.

Начало стадии микродугового оксидирования характеризуется повышением яркости разрядов и их плотности в соответствии с повышением напряжения искры. На поверхности образца начинают равномерно появляться дуговые пятна. Образование пятен дуги становится ярче и больше, а характер их распределения на поверхности плотнее с увеличением тока. Образование пятен сопровождается громкими хлопками. Стадия искровых разрядов и стадия микродугового оксидирования имеют тесную связь, что затрудняет их разграничение. На стадии микродугового оксидирования с течением времени мелкие и плотные пятна дуги на поверхности образца постепенно становятся крупнее и реже. При этом напряжение растет медленно, а ток постепенно уменьшается и постепенно падает до нуля.

Протекание стадии МДО с плотными точками дуги наиболее благоприятно для роста оксидной пленки, и на этой стадии формируется большая часть слоя пленки. В случае, когда точки дуги относительно редки, стадия не сопровождается ростом оксидной пленки, но данное явление может способствовать улучшению плотности оксидной пленки и уменьшению шероховатости поверхности образца.

Стадия микродугового оксидирования является основной стадией формирования керамической пленки, которая играет решающую роль в конечной толщине и характеристиках оксидной пленки, качестве её поверхности. Учитывая роль этой стадии в процессе МДО, максимально увеличение продолжительности этой стадии необходимо для обеспечения качества слоя получаемого покрытия.

Стадия дуговых (ламповых) разрядов (или дуговой процесс) наступает при достижении напряжением максимального значения в течение стадии микродугового оксидирования, и в росте оксидной пленки возможен переход на одну из двух последующих стадий. Первый вариант заключается в том, что пятна

дуги на поверхности образца становятся все более редкими и, в конечном итоге, исчезают, хлопки прекращаются, и на поверхности остается лишь небольшое количество мелких искр. Эти искры, в конечном итоге, полностью исчезают и процесс микродугового оксидирования также заканчивается. Эта стадия называется стадией гашения дуги. Вторым вариантом стадии характеризуется тем, что пятно дуги на поверхности образца почти полностью исчезает, и в то же время появляется пятно дуги большего размера в одной или нескольких других частях. Эти дуговые пятна, более яркие, могут оставаться неподвижными в течение длительного времени и производить большое количество газа с усилением звуков взрыва. Эта стадия называется фазой дугового разряда. При возникновении дугового разряда на поверхности образца оксидная пленка претерпевает разрушение вместе с подложкой, что наблюдается в виде остающихся на поверхности образца больших ямок или кратеров. Поэтому стадия дугового разряда является неблагоприятным завершением процесса МДО, и в реальном рабочем процессе следует, по возможности избегать данного явления.

Процесс анодного оксидирования является достаточно сложным и технологически трудоёмким, и опасным из-за использования сильных кислот, длительности процесса. Анодирование в среде серной кислоты представлено двумя режимами: обычным и жестким анодированием. Постобработка изделий обычно заключается в окрашивании или нанесении иных покрытий для её изоляции и повышения функциональных свойств. В общем виде технологический процесс анодного оксидирования алюминиевых сплавов характеризуется следующими стадиями:

- 1) Обезжиривание (с использованием химических реагентов).
- 2) Травление (удаление естественной оксидной пленки химическим или электрохимическим методом).
- 3) Осветление (удаление с поверхностного слоя металлов, дающих неравномерный оттенок поверхности).
- 4) Анодирование.
- 5) Уплотнение (закрытие анодированных пор).

Процесс МДО относительно проще, и состоит из следующих стадий:

- 1) Обезжиривание.
- 2) Очистка поверхности.
- 3) Микродуговое оксидирование.
- 4) Герметизация.

Сравнение получаемых оксидных слоёв приведено в таблице 1.1.

По сравнению с процессом анодного оксидирования, покрытие, получаемое методом МДО, имеет более высокую твёрдость, ударную вязкость, низкую пористость и высокую коррозионную стойкость [62, 63, 64]. Гибкость оксидного слоя и его адгезия к матрице при этом так же выше, так как слой анодированной пленки более хрупок из-за его острых краевых дефектов.

Как указано в таблице 1.1, МДО можно проводить при комнатной температуре, при этом основные требования предъявляются к источнику высокого напряжения и тока. В ходе процесса МДО выброс загрязняющих веществ минимален или отсутствует, что отвечает высоким требованиям охраны окружающей среды.

Процесс анодного оксидирования делится на твердое и обычное анодирование. Процесс подготовки для них достаточно схож, но операции обладают высокой технологической сложностью. Несмотря на более низкое требуемое напряжение (от 10 до 25 В) и меньшую плотность тока (от 1 до 1,5 А/дм²), процесс формирования пленки достаточно длителен и занимает от 30 до 80 минут.

Электролит для анодного оксидирования представляет собой кислый раствор. Растворы, используемые для финальной стадии герметизации и окрашивания, как правило, содержат ионы тяжелых металлов: никеля, хрома, молибдена.

Таблица 1.1 – Сравнение свойств оксидных пленок и методов их получения

Свойство	Анодирование	Твердое анодирование	МДО
Типа электролита	Кислый (H ₂ SO ₄)	Кислый (H ₂ SO ₄)	Слабощелочной
Температура процесса, °С	15-20	300-500	20-25
Твердость, НV	200-600	300-500	1000-3000
Структура	Пористая пленка Al ₂ O ₃ , часть аморфного Al ₂ O ₃ -H ₂ O ₃ растворена в слое пленки и пленку трудно модифицировать	Пористая пленка Al ₂ O ₃ , часть аморфного Al ₂ O ₃ -H ₂ O ₃ растворена в слое пленки и пленку трудно модифицировать	α-Al ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , оксидный слой возможно изменить при высоких температурах
Коррозионная стойкость (соляной туман), ч	Более 300	Более 300	Более 1000
Пористость, %	Более 40	Более 40	Менее 40
Износостойкость	Низкая (покрытие легко истирается)	Средняя (покрытие некоторое время сопротивляется истиранию)	Высокое (покрытие сопротивляется истиранию длительный период времени)
Толщина пленки, нм	5-20	20-60	10-300
Время технологического процесса, мин	30-50	50-100	0-30
Однородность покрытия	Наличие дефектов «острый край»	Наличие дефектов «острый край»	Однородное
Гибкость покрытия	Хрупкое	Хрупкое	Пластичное
Применимость материала к методам	В основном алюминий и его сплавы	В основном алюминий и его сплавы	Совместимость с большинством цветных металлов
Применимость покрытий	В основном в качестве защитно-декоративного слоя (с окрашиванием) и в качестве подложки для нанесения других покрытий	Детали работающие на истирание, в агрессивной среде; для снижения тепло- и электропроводности изделия	Детали с повышенными требованиями стойкости к износу, коррозионной стойкости, ударной прочности в условиях повышенных температур

Например, дихромат калия, используемый для герметизации пор, испаряет вредные газы в условиях высоких температур технологического процесса, создавая вредную производственную среду. Отработанные растворы также могут приводить

к существенному загрязнению окружающей среды, для защиты которой необходимо проведения дополнительных процессов нейтрализации.

1.2 Анализ методов исследований оксидных покрытий

Несомненно, одним из самых активно используемых методов исследования структуры, в том числе оксидных покрытий алюминия, является метод микроскопии. Метод микроскопии активно используется для определения толщины получаемых покрытий и определения размеров структурных элементов [65, 66]. Для анализа качественных характеристик покрытий (морфология, наличие частиц в порах и их состав) применяется растровый электронный микроскоп [67 - 69], в том числе и для оценки качества окрашивания анодных покрытий при использовании специальных растворов электролитов [70, 71]. Реже для исследования структуры анодного покрытия применяют просвечивающие методы, например, рентгенографию [42].

Микротвердость так же является наиболее часто исследуемым параметром, так как по своей природе оксидные структуры алюминия обладают высокой твердостью из-за высокого содержания α - Al_2O_3 фазы и используются в качестве функционального защитного покрытия. В работе [72] определение микротвердости наносимого оксидного покрытия использовалось как параметр оценки качества литья алюминиевого сплава. В зависимости от условий литья поверхность изделий из алюминиевого сплава различается по шероховатости, содержанию примесей и их распределению по поверхности, что непосредственно влияет на начальные условия образования анодного оксидного слоя и последующей морфологии покрытия МДО.

Шероховатость измеряется реже и обычно проводится в рамках исследования износостойкости поверхности [73, 74]. Высокие значения шероховатости могут оказывать различный эффект на износостойкость, так как это напрямую влияет на коэффициент трения. Однако, в некоторых конфигурациях морфологий лишь только сама поверхность покрытия обладает высоким

коэффициентом слоя, а низлежащие слои могут обладать высокой устойчивостью к истиранию. Или же, структура покрытия с высокой пористостью и шероховатостью может выступать матрицей для самосмазывающейся структуры, тем самым тоже повышая износостойкость покрытия.

Наиболее точным методом оценки износостойкости оксидных покрытий является проведение трибологических испытаний [75]. В работе [76] использовался дисковый трибометр, принцип работы которого заключается в закреплении образца на вращающемся столе и использовании индентора с шаровидным наконечником, нагружаемого грузом.

Так как оксидные покрытия и материал матрицы разнородные материалы, немаловажной является оценка адгезии покрытий к материалу [77]. Поскольку оксидные покрытия обладают высокой хрупкостью, они подвержены растрескиванию структуры в условиях деформаций, что непосредственно приводит к фрагментации покрытия на мелкие зоны. В условиях плохой адгезии, данные фрагменты начинают выкрашиваться, приводя к локальной потере защиты материала. В работе [78] для оценки адгезии использовали метод рисок. Данный метод заключается в нанесении сетки рисок режущим инструментом на покрытие до металла и оценки отслоений внутри полученных квадратов сетки.

Оксидные алюминиевые покрытия, по своей природе являются пористыми структурами, поэтому одним из важных методов исследований являются оценки пористости. Традиционно, анализ пористости (и иных параметров гетерогенности структур) производится с подготовкой микроснимков и их последующей обработки в программных пакетах, как например, в [68]. В работе [79] для определения пористости защитного оксидного покрытия на сплаве АМГ6 использовался коррозионный метод. Метод, представленный в [80] заключается в погружении исследуемого образца с оксидным покрытием в специальный раствор. Сущность метода заключается в реакции специального раствора только с металлом подложки, который образует цветные соединения в ходе реакции и позволяет оценить пористость по хорошо видимым продуктам реакции. Оценка гигроскопичности покрытия проводилась следующим образом. Исследуемые

образцы, после осушения в иксикаторе с силикагелем в течение двух суток, взвешивались и помещались в печь для удаления остатков влаги и повторного взвешивания. Далее образцы погружали в воду и снова взвешивали. Такая методика позволяет дать оценка гигроскопичности покрытия при эксплуатации в воздушной и водной среде. Также оценка пористости возможно гравиметрическим методом [65].

Помимо пористости, оксидные покрытия могут обладать различающейся морфологией [81], поэтому в работе [82] использовался метод спектроскопии пиков упругоотраженных электронов (СПУЭ) в качестве неразрушающего метода исследования поверхности твердого тела. Метод СПУЭ основан на спектроскопии резерфордского обратного рассеяния ионов, перенесенной с рассеяния ионов на рассеяние электронов в твердом теле. Расшифровка спектров упругоотраженных электронов позволяет рассматривать системы со сложной морфологией как многослойные, что определяет его преимущество над методом растровой электронной микроскопии.

Поскольку оксидные покрытия обладают коррозионнотойкостью, часто используются электрохимические методы для оценки защитных свойств покрытий от агрессивных сред. Чаще всего, для оценки коррозионной стойкости образцы помещают в ячейку камеры солевого тумана, а электрохимические испытания проводят в электрохимической ячейке [65, 83, 84].

Еще один экспресс метод оценки защитных свойств оксидных покрытий заключается в погружении образца в раствор NaCl в химической ячейке с трехэлектродной схемой подключения и измерением импеданса системы [85]. Реже производят стандартные климатические испытания.

Так как оксидные покрытия алюминия обладают широким спектром функциональных свойств, в том числе особыми электрическими свойствами, при исследовании оценки применимости покрытий, полученных методом МДО, для плазмохимических реакторов может использоваться подача напряжения на металл подложки и само оксидное покрытие для оценки напряжения пробоя [86]. В работе [87] для оценки защитных свойств покрытий МДО, наносимых на поршни,

проводились испытания для оценки термостойкости. Для этого образцы помещались в муфельную печь при температуре 280 °С на 60 минут с последующим погружением в дистиллированную воду с температурой 20 °С с выдержкой 20 минут до полного охлаждения. Количество циклов погружения было выбрано равным 100.

Среди современных методов исследования структуры оксидных покрытий, благодаря доступности вычислительных мощностей и активному развитию программных средств, отдельно стоит выделить методы моделирования процесса. Например, для моделирования условий воздействия поверхностных нагрузок на оксидные покрытия с различными значениями пористости может быть использован метод конечных элементов [88]. Для получения геометрической основы модели использовался фрагмент типичной микроструктуры оксидного покрытия на алюминиевом сплаве. Через оценку получаемой пористости были определены значения микротвердости покрытий.

Оценка функциональных свойств покрытий также проводится механическими испытаниями. В случае применения метода МДО, оксидное покрытие отличается высокой адгезией к материалу матрицы и достаточной гибкостью, что способствует улучшению механических свойств изделия из алюминия или его сплавов. Исследователями применяются различные методы механического нагружения, такие как: усталостное растяжение [89], усталостный вращательный изгиб [90] и другие. Наиболее часто, отмечается повышение усталостной прочности за счет нанесения оксидных покрытий в условиях низких и умеренных многоцикловых деформаций [91]. Исследователями отмечаются различные механизмы повышения усталостной прочности. В работе [92] отмечено, что оксидное покрытие повышает сопротивляемость исследуемого типа образцов к росту усталостной трещины.

В отдельную группу методов исследования свойств оксидных покрытий стоит отнести методы неразрушающего контроля, а именно метод акустической эмиссии (АЭ) [89]. Метод АЭ позволяет выделить стадийность усталостного разрушения образцов в ходе усталостного испытания и охарактеризовать роль

оксидного покрытия в процессе разрушения в ходе анализа кумулятивной энергии сигналов АЭ и их суммарного накопления.

Важное значение для исследования представленных методов имеют дефекты кристаллической структуры алюминия. Исходя из природы металлов, в структуре алюминия и его сплавов из-за неизбежных естественных отклонений от технологического режима производства присутствуют структурные дефекты.

К точечным (нульмерным) дефектам относят дефекты, размер которых часто не превышает размер атома материала. К ним относят вакансии кристаллической структуры – свободные места в решетке, они появляются при наличии избыточных локальных зарядов протонов или электронов, в следствие чего, происходит анионная или катионная компенсация заряда в материале. Помимо них могут существовать примесные атомы внедрения и замещения. Образование точечных дефектов в материале сопровождается накоплением внутренних напряжений, например, междоузлия формируют вокруг себя области локального сжатия материала. А внедренные атомы благодаря своему большему размеру создают области расширения, вытесняя таким образом атомы основного металла и создавая зону внутренних напряжений.

Данные нульмерные дефекты взаимосвязаны и в своей совокупности способны формировать дефекты больших размеров, которые классифицируют как одномерные. В результате общего нарушения целостности кристаллической решетки и периодического её нагружения происходит процесс восстановления, в ходе которого связь между атомами нарушается и восстанавливается. В ходе этого механизма образуются дислокации и дисклинации. В процессе остывания металла, как правило, образуется множество зон с дефектами, вокруг которых формируется структура зерен. Так как процессы формирования зерен индивидуальны и происходят одновременно, то часто возникают случаи, когда зерна имеют разную структуру и неравномерные границы, что в свою очередь влияет на структурную прочность материала.

Каждое зерно индивидуально и обладает своими прочностными характеристиками. При приложении нагрузки к материалу, зерна с разной

плотностью, твердостью и структурой начинают взаимодействовать друг с другом, в результате чего происходит деформация на их границах, что приводит к образованию и разрастанию больших дефектов.

Точечные дефекты и дислокации активно участвуют в механизме образования трещин. Их скопления могут послужить источником образования зародышевой трещины, которая в дальнейшем может проходить как сквозь структуру зерна, так и по его границам.

В данной работе исследуется образование трещин в ходе статических и циклических нагрузок, вначале которых происходит потеря сдвиговой устойчивости, возникающая в зонах с повышенным содержанием дефектов (концентраторах напряжений). Из-за необходимости в самоорганизации происходит перестройка кристаллической структуры, в следствие чего, дислокации распространяются вдоль кристаллографических плоскостей.

1.3 Анализ влияния структуры упрочняющих покрытий на механические свойства алюминиевых сплавов

Защитные покрытия, наносимые на подготовленную поверхность материала, обладают существенной адгезией к матрице, что обеспечивает синергию свойств покрытия и материала матрицы и обуславливает влияние на механические свойства изделия. Влияние на механические свойства оказывают различные параметры оксидного слоя, в том числе его морфология, толщина и пористость [54, 93]. В работах [94, 95] показано, что повреждение структуры оксидного слоя, подвергнутого коррозионному воздействию, так же приводит к ухудшению механических свойств материала. В условиях агрессивных сред покрытия зачастую подвергаются коррозии локально, образуя множественные концентраторы напряжений, а в случае полного разрушения материала – образованию уязвимых незащищенных зон матрицы. Наиболее частым механизмом разрушения МДО-покрытий является образование трещин в силу их хрупкости [96]. Трещины

нарушают сплошность покрытия и его адгезионного контакта с матрицей, в том числе приводя к образованию локальных очагов коррозии.

Проводились исследования влияния параметров процесса анодирования на механические и трибологические свойства покрытия [97]. Было установлено, что с увеличением продолжительности процесса анодирования твердость покрытий растет, а спустя некоторое время начинает постепенно снижаться в случаях использования, как серной, так и ортофосфорной кислот. При этом наибольшая твердость достигнута при использовании серной кислоты в качестве электролита. Влияние оказывает меньший размер пор и большая толщина оксидного покрытия при использовании серной кислоты. Однако при проведении трибоиспытаний, покрытия, получаемые с использованием ортофосфорной кислоты, показали большую стойкость к истиранию. Влияние размера пор на твердость покрытия также подтверждается экспериментально [98]. Исследователям удалось добиться минимальной пористости и максимальной твердости при варьировании таким параметров процесса МДО, как плотность тока, расстояние между электродами и время процесса оксидирования. Таким образом, варьирование параметров процесса МДО позволяет получать покрытия с различными параметрами, однако прямые взаимосвязи отсутствуют по причине комплексности физического процесса формирования и роста оксидного слоя.

В работе [99] в качестве регулируемого параметра, влияющего на свойства оксидного покрытия, было выбрано время процесса МДО. Установлено, что вне зависимости от длительности процесса получаемые покрытия имеют схожую морфологию. Однако толщина покрытий получалась разной, что определяло фазовый состав покрытия. Механическое испытание проводилось методом ударного износа на специальной машине. Испытания показали, что увеличение толщины покрытия приводит к снижению объёма его износа. Таким образом, достаточная толщина покрытия позволяет сохранить материал матрицы от повреждений при низкоскоростных ударах.

Несмотря на распространенность усталостных испытаний при исследовании влияния свойств покрытий на механические свойства изделий, исследователями

также применяются методы статических механических испытаний. Отмечается, что нанесение МДО-покрытия на алюминиевый сплав двояко проявляется на прочностных свойствах алюминиевых сплавов [100]. В области упругого деформирования наблюдался эффект упрочнения, с повышением модуля Юнга в 2-3 раза. Однако, упрочняющий эффект длится до образования первых трещин, так как при таких условиях нагрузку начинает воспринимать только материал матрицы. При этом более низкое значение относительного удлинения МДО-покрытий ограничивает относительное удлинение самого изделия для выполнения функции механического упрочнения. При нанесении локальных зон упрочнения МДО-покрытием, отмечалось, что границы перехода между защищенной и незащищенной поверхностью выступают концентратором напряжения и, соответственно, зоной разрушения. В работе [101] также отмечается положительное влияние нанесений покрытий МДО на повышение прочности в условиях деформации до предела текучести. Также сделаны выводы о низком коэффициенте трения покрытий МДО и возможности их работы в паре со многими материалами. Авторами отмечено, что более точной оценки влияния МДО покрытий на механические свойства алюминия целесообразно использовать нагрузки и деформации, не приводящие к разрушению самого покрытия. Соответственно, можно сделать вывод, что для оптимизации защитных свойств от растягивающих деформаций следует ориентироваться на получение менее хрупких покрытий, преимущественно содержащих $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазу для повышения относительного удлинения.

Однако, при исследовании сплава алюминия отличающегося химического состава были получены обратные результаты [102]. Исследователями обнаружено, что прочность при растяжении алюминиевых образцов понижается с увеличением толщины МДО-покрытий. Также отмечается, что образование множества локальных микротрещин оксидного покрытия позволяет судить о высокой адгезии покрытия к матрице, а полирование поверхности пленки позволяет снизить количество концентраторов напряжений и улучшить её механические свойства при

растяжении. По результатам измерений микротвердости и модуля упругости установлена взаимосвязь пористости оксидного покрытия с данными параметрами.

В работе [103] полученные результаты значений модуля Юнга и прочности на растяжение образцов из сплава алюминия AA2024 с МДО-покрытием и без него показали, что оксидный слой изменяет значения параметров менее чем на 5%, из-за чего можно сделать вывод об отсутствии влияния оксидного покрытия на механические свойства сплава AA2024. Также отмечено повышение усталостной прочности сплава при нанесении МДО-покрытия, что объяснено образованием на границе матрица-покрытие внутренних напряжений, снижающих интенсивность воздействия циклических деформаций. Полученные результаты указывают на то, что получение оптимального МДО-покрытия является комплексной задачей, зависящей от множества факторов. При этом прогнозирование влияния свойств покрытия на эксплуатационные свойства изделия в условиях циклического нагружения не всегда возможно.

Нанесение покрытий на материал также оказывает влияние на такой механический показатель, как жесткость, которая имеет важное значение в изготовлении тонких протяженных конструкций в авиакосмической технике. Проводились исследования влияния покрытий МДО на жесткость тонкостенных труб из алюминиевого сплава [104]. В результате было установлено, что нанесение МДО-покрытия на деталь повышает ее жесткость. Таким образом, было установлено, что повышение жесткости в два раза и более соответствует отношению площади покрытия к общей площади сечения более 25%.

Полученные в работе расчетные значения позволяют сделать заключение о целесообразности нанесения покрытия с целью увеличения жесткости тонкостенных элементов. Несмотря на то, что микродуговое оксидирование позволяет формировать износостойкие, коррозионностойкие, теплозащитные и электроизоляционные покрытия, вид конструкций их толщина будет так же сильно зависеть от необходимого значения несущей способности конечной конструкции. То есть проектирование изделий из алюминиевых сплавов с нанесенными

защитными покрытиями вносит дополнительные сложности в процесс разработки конструкций и изделий в зависимости от их функций и условий эксплуатации.

Износостойкость покрытий, хоть и является в большей степени параметром, характеризующим свойства покрытия, но при этом также определяет износостойкость изделия из алюминия и его сплавов. В работе [105] проведены исследования влияния различных составов электролитов, содержащих наночастицы оксидов алюминия и титана, на износостойкость и микроструктуру покрытий МДО. Установлено, что введение наночастиц оксидов в электролит позволяет повысить микротвердость покрытий вплоть до 40 %. При этом отмечено, что введение наночастиц не изменяет коэффициента трения, однако, повышает устойчивость покрытия к истиранию.

В качестве наночастиц может быть использован оксид кремния [106]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наночастицы оксида кремния в ходе процесса МДО закрывают поры оксидного покрытия приводя к повышению коррозионной стойкости покрытия, чтобы было подтверждено коррозионными испытаниями. Избыток добавления оксида кремния в электролит (свыше 10 г/л) приводит к тому, что частицы агломерируются в области дугового разряда, тем самым препятствуя естественному отверждению оксида алюминия на поверхности пленки и приводя к повышению шероховатости покрытия. Изменения процесса отверждения оксида алюминия приводит к изменению фазового состава ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Однако, избыток оксида кремния положительно сказывается на микротвердости, позволяя увеличить значение до полутора раз по сравнению с покрытием, полученными стандартным МДО процессом. Схожие результаты получены с использованием в качестве микрочастиц оксида железа [107].

Модификация структуры оксидного покрытия исследуется не только за счет применения оксидов других веществ. Так, было исследование добавление в состав электролита частиц графена и оценки влияния их концентрации в растворе на структуру получаемых покрытий и их свойств [108]. Эффект от добавления частиц графена проявился в их поведении в условиях внешнего электрического поля в процессе МДО. В отличие от добавления оксидов металлов, закупоривающих

поры, частицы графена в момент электрического пробоя попадают в зону попадания электрического разряда и поверх них образуется оксидное покрытие. Данный механизм обеспечивает композиционную структуру покрытия с отличающимися свойствами и вдвое большей твердостью, по сравнению с покрытиями, полученных классической реализацией метода МДО. При использовании иных наноструктурных структур углерода, таких как углеродные нанотрубки [109] достигается схожая характеристика процесса МДО, качество и структура покрытий.

Изменение фазового состава покрытия оксида алюминия в методе МДО для изменения механических свойств достигается не только внедрением микро- и наночастиц в электролит. Исследовано влияние плотности тока процесса МДО на фазовый состав покрытий [110]. Образцы, полученные с использованием тока высокой плотности состоят преимущественно из фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в то время как низкие значения плотности тока приводят к образованию преимущественно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Преимущественное содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает более высокие значения микротвердости при неоднородной пористой структуре, что может быть объяснено полем внутренних напряжений. Более низкие значения плотности тока приводят к образованию более пористой структуры покрытия с более стабильной структурой. Тем не менее, в работе [111] отмечается, что, не смотря на различные фазовые составы покрытия, в нем сохраняются достаточные внутренние напряжения. В качестве способа повышения внутренних напряжений покрытия, и, соответственно, улучшения его защитных функций, авторами был предложен метод микропескоструйной обработки стеклянными шариками поверхности заготовок алюминиевого сплава перед нанесением МДО-покрытия. Подобный технологический шаг позволил повысить стойкость покрытия от ударных воздействий.

Внутренние напряжения оксидного слоя, как отмечено в [112] могут изменяться в зависимости от условий эксплуатации изделия из алюминиевого сплава, что ведет к изменению влияния природы покрытия на конечные механические свойства изделия. Механизм релаксации внутренних напряжений

основывается на деформации пор покрытия и образования микротрещин, которые также влияют на адгезию покрытия к материалу матрицы. Таким образом, в условиях циклического нагружения с высокой нагрузкой покрытие претерпевает существенные структурные изменения и быстро теряет защитные функции для алюминия при усталостном нагружении. В условиях циклического нагружения с низкой нагрузкой, повреждения в большей степени образуются на поверхности покрытия, что оказывает меньший негативный эффект на функциональные свойства покрытия и обеспечивает длительную защиту.

Широкое применение сплава В95 в различных отраслях промышленности обусловило потребность в обеспечении защитных свойств поверхности в связи с низкой природной твердостью алюминия в сравнении другими высокопрочными материалами. Ряд работ посвящен обеспечению повышенных характеристик и свойств поверхности на алюминиевых сплавах при модификации поверхности [113]. Среди них МДО считается одним из перспективных технологических методов модификации благодаря обеспечению высоких показателей функциональных и адгезионных свойств покрытий [114].

Эффективность применения метода МДО для изделий из сплава В95 доказана в ряде работ. Так было достигнуто существенное повышение твердости поверхности сплава В95 в процессе МДО при использовании электролита на основе гидроксида калия, жидкого стекла натриевого и нанопорошка оксида циркония [115]. В работе [116] метод МДО был применен для повышения надежности прессформ из сплава В95 благодаря повышению износостойкости до уровня стали.

Исследователями было показано, что по сравнению со сплавами АД1 и Д16, микродуговое оксидирование сплава В95 позволяет добиться к лучшей коррозионной стойкости [117]. В том числе при сравнении сплавов Д16 и В95, отмечено, что последний отличается меньшими коэффициентами трения и большей износостойкостью [118].

Однако, несмотря на имеющиеся достижения в области исследования МДО-покрытий на сплаве В95, многие аспекты, в том числе технологические параметры

регулирования свойств покрытия, недостаточно или не в полной мере изучены [119]. Также отсутствие нормативной документации для методов прогнозирования срока эксплуатации таких покрытий приводит к ограничению применения метода МДО в промышленности.

В работе [120] использовался алюминиевый сплав 7075, который является прямым зарубежным аналогом сплава В95 российского производства. В химический состав алюминиевого сплава 7075 входит от 5,6 до 6,1 % цинка, от 2,1 до 2,5 % магния, от 1,2 до 1,6 % меди и менее половины процента содержания кремния, железа, марганца, титана, хрома и других металлов. Содержание меди в сплаве 7075 снижает его стойкость к коррозии, но добавление данного легирующего элемента необходимо для повышения механической обрабатываемости. Плотность сплава алюминия 7075 составляет $2,81 \text{ г/см}^3$, что является относительно низким значением для конструкционного металла. Сплав широко используется в аэрокосмической, судостроительной и др. областях в других странах [121, 122]. Например, в таких самолетах как Airbus A340/A330 и Boeing 757 сплавы 2024 и 7075 используются в качестве конструкционных материалов в несущих конструкциях [123].

Алюминиевый сплав 7075 является одним из самых прочных доступных алюминиевых сплавов, что определяет его ценность и экономическую эффективность применения в конструкциях и машинах с высокими механическими нагрузками.

Полуфабрикаты и изделия из сплава 7075 поставляются с различными видами предварительной термической обработки, среди которых: без термической обработки (7075-0), термическое упрочнение (7075-T6, 7075-T651), термическое упрочнение с искусственным старением (7075-T73). Термическая обработка в виде закалки применяется для улучшения механических свойств и упрочнения сплава. Закалка при температурах $300 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ обеспечивает реконфигурацию кристаллической структуры алюминия для улучшения общих механических свойств. Длительная термическая обработка приводит к старению сплава и повышению его прочности и хрупкости, однако слишком длительная обработка

приводит к избыточной хрупкости.

Данный сплав имеет хорошую общую коррозионную стойкость, высокую прочность и, как сплав В95. Сплав 7075 более подвержен охрупчиванию из-за микросегрегации по сравнению с другими алюминиевыми сплавами, однако обладает коррозионной стойкостью, превосходящей, например, сплавы серии 2000.

Несмотря на имеющиеся преимущества, как и остальные алюминиевые сплавы, сплав 7075 не всегда удовлетворяет потребности производства в условиях усталостных нагрузок, что особенно критично для применения в авиакосмической технике. Увеличение сопротивления усталости может быть достигнуто оптимизацией химического состава, термической обработкой или модификацией поверхности, в том числе путем формирования поверхностных покрытий [34]. В связи с тем, что МДО покрытие имеет значительно большую твердость, так как это керамика, материал с оксидным покрытием обладает высокой износостойкостью в условиях повышенных температур [124]. Высокие значения коррозионной стойкости также достигаются нанесением покрытий, в том числе методом МДО [125-127].

1.4 Выводы по разделу 1

По результатам выполненного аналитического обзора литературы в области методов формирования оксидных упрочняющих покрытий, выбора способов нанесения покрытия и режимов для их формирования, влияния наличия оксидных покрытий на изменение эксплуатационных свойств изделий было установлено следующее:

1. Микродуговое оксидирование как один из методов формирования оксидных покрытий на металлах вентильной группы является эффективным методом. МДО нашел широкое применение для создания защитных покрытий высокой твердости на изделиях из алюминиевых сплавов. Оксидный слой, сформированный на алюминиевых сплавах при МДО обладает высокой адгезией с

материалом подложки, обладает высокой износостойкостью, коррозионной стойкостью, высокими тепло- и электроизоляционными свойствами.

2. МДО как метод формирования оксидных покрытий обладает высокими энергозатратами в сравнении с другими методами оксидирования, поэтому нуждается в поиске способов снижения энергозатрат и повышении эффективности.

3. Отсутствуют систематизированные данные о влиянии характеристик оксидных покрытий, таких как толщина сформированного оксидного слоя, поверхностная шероховатость, твердость покрытий на характеристики механических свойств. При наличии влияния параметров оксидных покрытий на развитие в них усталостных повреждений требуется объяснение причин установленных закономерностей.

4. В целях получения оксидных слоев с заданными характеристиками и свойствами, требуется проведение систематических исследований на примере различных сплавов, позволяющих выработать рекомендации по выбору электролитов и режимов оксидирования при МДО алюминиевых сплавов. Для получения устойчивых результатов требуется разработка не только новых методов диагностирования и мониторинга процесса МДО, но и методов диагностики их поведения в процессе эксплуатации на образцах и изделиях.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Выбор материалов, используемых при выполнении исследования

МДО-покрытия могут существенно улучшить поверхностные свойства материалов, такие как износостойкость, коррозионная стойкость и стойкость к высоким температурам, что делает эту технологию применимой к алюминиевым сплавам. Однако в процессе роста керамической пленки трудно избежать образования появления микропор и трещин, поэтому в результате снижается износостойкость, коррозионная стойкость поверхности материала, на поверхности которого происходит формирование оксидного слоя. При этом происходит увеличение шероховатости поверхности, что влияет на точность размеров обрабатываемых деталей.

В качестве одного из объектов исследований в работе использовался зарубежный алюминиевый сплав 7075. Близкий по составу и свойствам к нему российский аналог – сплав В95. Данные сплавы относятся к категории деформируемых сплавов повышенной прочности. Сплавы получили широкое применение в ракетной, авиационной и аэрокосмической областях. В авиастроении из данных сплавов изготавливают детали и узлы для гражданских и военных сверхзвуковых самолетов из-за его способности выдерживать температуру окружающей среды 100-120°C при сохранении прочности. В силу повышенной стойкости к разрушению и высокой удельной прочности данный сплав нашёл также применение в авиа- и машиностроении. Химический состав сплава 7075 и близкого к нему сплава В95 представлен в таблице 2.1. Свойства сплавов представлены в таблице 2.2.

Эффективность применения метода МДО для сплава 7075, по сравнению с другими алюминиевыми сплавами, так же показана в ряде работе. Сравнивая сплавы 2024 и 7075 [128], последний отличается большей прочностью и меньшим относительным удлинением при растяжении, что, учитывая достаточно хрупкую природу оксидного слоя и его твердость, позволяет судить об их высокой

совместимости при эксплуатации изделий.

Таблица 2.1 – Химический состав сплавов 7075 и В95

Fe	Si	Mn	Cr	Ti	Cu	Mg	Zn	Ni	Al	Примеси
7075 (EN 573-3: 2009)										
до 0,5	до 0,4	до 0,3	0,18-0,28	до 0,2	1,2-2,0	2,1-2,9	5,1-6,1	-	остальное	прочие, каждая 0,05; всего 0,15
В95 (ГОСТ 4784-2019)										
до 0,5	до 0,5	0,2-0,6	0,1-0,25	до 0,05	1,4-2,0	1,8-2,8	5-7	до 0,1	остальное	прочие, каждая 0,05; всего 0,1

В случае сравнения со сплавом 6061, сплав 7075 отличается большей стойкостью к усталостным деформациям при меньшей толщине МДО-покрытия [96] и большей стабильностью технологического процесса МДО [129].

Таблица 2.2 – Свойства сплавов 7075 и В95

Свойство	7075 (EN 573-3: 2009)	В95
Относительное удлинение при растяжении, %	8	14
Твердость НВ	150	До 150
Предел прочности (после старения), МПа	470-560	До 520
Предел текучести, МПа	400-505	До 460
Модуль упругости, МПа		$0,74 \cdot 10^5$

По ряду работ [130] можно сделать вывод о широких возможностях влияния на структуру и свойства получаемых покрытий при изменении параметров процесса МДО.

Исследование посвящено изучению механизма формирования оксидных покрытий на деформируемом алюминиевом сплаве повышенной прочности 7075 методом МДО, определения его характеристик и свойств, обеспечиваемых при различных режимах оксидирования, с целью повышения эффективности метода МДО и повышения эксплуатационных характеристик покрытий и материалов с оксидными покрытиями.

Для установления влияния оксидных покрытий, формируемых при МДО на алюминиевом сплаве 7075, на циклическую долговечность, предполагается провести исследование в условиях усталостных испытаний образцов с оксидными

покрытиями. Установление характера накопления повреждений с целью установления особенностей и закономерностей накопления усталостных повреждений предполагается выполнить с использованием методов структурного анализа и метода акустической эмиссии (АЭ).

2.2 Методика микродугового оксидирования алюминиевых сплавов

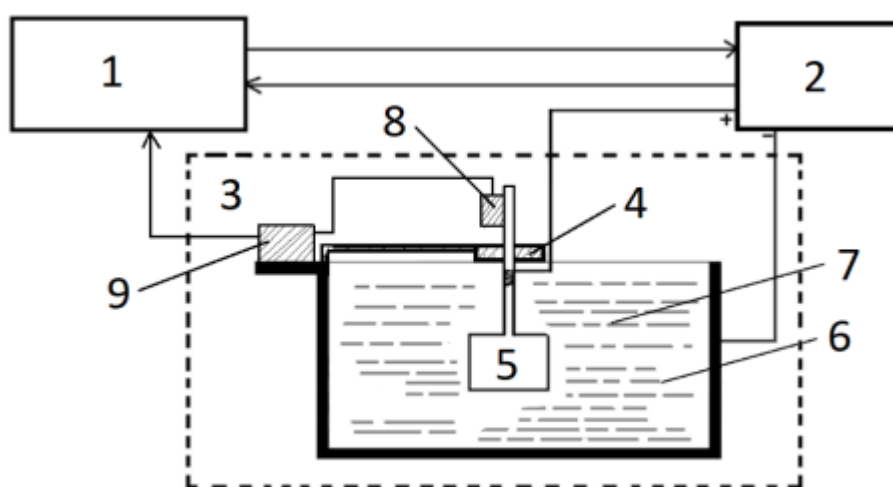
При выполнении процесса оксидирования применялась установка МДО-50, разработанная учеными ДВФУ совместно с институтом химии ДВО РАН. В качестве источника питания использовался управляемый трехфазный тиристорный генератор. Установка представляет собой генератор высоковольтных импульсов, функционирующий от трехфазной электрической сети. Двухполупериодный выпрямитель на тиристорах управляется системой цифроаналогового регулирования и обеспечивает частоту следования импульсов 300 Гц. Максимальное значение средней амплитуды импульсов тока до 50 А и напряжения до 600 В устанавливается в программном обеспечении и автоматически регулируется электронным модулем, программно-управляемым с помощью ЭВМ. На установке предусмотрена возможность изменения реактивного сопротивления электрической цепи. Это реализовано путем дискретной смены индуктивности, включенной последовательно с образцом, и выполняется с помощью механического переключателя. Введение реактивного сопротивления способствует переходу от импульсного режима поляризации по напряжению в импульсный гальванодинамический режим.

При выполнении исследований, включенных в данную работу, был использован режим поддержания среднего значения постоянного тока. Режимы оксидирования задаются программой, которая посредством аналого-цифрового управления устройством с обратной связью обеспечивает задержку включения тиристоров. Последние в свою очередь пропускают короткие импульсы высокого напряжения в момент их включения. Частота следования импульсов составляет 300 Гц. Скважность или коэффициент заполнения импульсов D определяется

средним значением тока, проходящего через электрохимическую цепь. В составе цепи присутствуют следующие элементы, представляющие собой замкнутый контур: (+) источника питания – индуктивность – образец – электролит – (-) источника питания.

Из работ [131-133] известно, что коэффициент заполнения сказывается на длительности поддержания дуги и свойствах покрытия. Кроме того, наличие реактивного сопротивления в электрохимической цепи приводит к «гашению» микродуги в зоне пробоя, что происходит при уменьшении потенциала формирования оксидного слоя, вызванного резким увеличением скорости изменения тока импульса.

Оксидирование осуществлялось в небольшом резервуаре из нержавеющей стали при контроле температуры электролита. Структурная схема стенда для проведения исследований приведена на рисунке 2.1. Фото установки приведено на рисунке 2.2 [134].



- 1 – модуль регистрации и управления системой МДО; 2 – источник питания установки МДО; 3 – ячейка для выполнения оксидирования; 4 – фиксатор;
5 – образец; 6 – ванна; 7 – электролит;
8 – преобразователь акустической эмиссии (ПАЭ); 9 – усилитель

Рисунок 2.1 – Схема установки для МДО

С целью установления закономерностей формирования оксидных покрытий на алюминиевых сплавах и получения покрытий с определенными свойствами, были проведены экспериментальные исследования с различными электролитами и режимами оксидирования. Для формирования оксидных покрытий с заданными свойствами и характеристиками прежде всего важно правильно подобрать электролит, выбор которого оказывает большое влияние на качество и свойства покрытий.



Рисунок 2.2 – Фотография ванны в процессе МДО образца сплава 7075

Были использованы электролиты 2-х составов на основе натриевых солей и щелочи. При выборе электролита руководствовались тем, чтобы процесс оксидирования проходил стабильно, получаемые покрытия обладали большей равномерностью по покрываемой площади материала. Составы используемых электролитов приведены в таб. 2.3.

Выбор данных электролитов обоснован результатами ранее выполненных исследований. Использование метафосфата (и фосфатов) в электролите позволяет получить покрытия с высокой стойкостью к истиранию [135], высокой коррозионной стойкостью [136] и низкими содержанием дефектов и доли пор [137]. При этом использование данных типов электролитов мало изучено при МДО сплава 7075.

Таблица 2.3 Составы электролитов, используемых при МДО
алюминиевых сплавов

Порядковый номер состава электролита	Вещество, в г/л водного раствора			
	Na ₂ SiO ₃	(NaPO ₃) ₆ технической чистоты	(NaPO ₃) ₆ химической чистоты	NaOH
1	25	-	-	1.2
2	6	35	-	1,2
3	6	-	35	1,2

В случае с силикатными электролитами, выполнено большее число исследований [115, 138-141], на основании чего можно судить о широкой распространенности силикатных электролитов. Однако формирование МДО-покрытий, полученных с использованием силикатных электролитов, в условиях усталостных нагрузок изучено недостаточно. В случае использования как фосфатных, так и силикатных электролитов, процесс разрушения покрытий, полученных с их использованием, также недостаточно изучен.

В электролите состава 1 в течение 150 с выполнялось предварительное оксидирование. После предварительного оксидирования выполнялось основное оксидирование в электролите состава 2, содержащем гексаметафосфат натрия (NaPO₃)₆ технической чистоты. Причиной использования двух электролитов являлось следующее. При оксидировании с поддержанием постоянного значения среднего тока с использованием только электролита состава 2 на поверхности происходило образование слишком плотного непроницаемого слоя барьерной пленки, пробоя которой не наступало с самого начала эксперимента по мере поднятия напряжения в цепи. После изменения схемы эксперимента, то есть после короткого процесса оксидирования в течение 150 с в электролите состава 1, происходило образование на поверхности образцов алюминиевого сплава барьерного слоя в виде пористой оксидной пленки. Сформированный тонкий оксидный слой позволил обеспечить необходимый для начала процесса оксидирования пробой барьерного слоя и дальнейшее оксидирование в

электролите состава 2 с формированием последующего уже основного оксидного керамического слоя большей толщины.

Вторая часть исследований выполнялась с использованием электролита с тем же процентным содержанием веществ, что и состав 2 (см. таб. 2.3), только вместо гексаметафосфата технической чистоты был использован электролит химической чистоты. 3-й состав электролита был использован после получения результатов первой части исследований, при которых была выявленная нестабильность получения толщины и других параметров оксидирования. Начальный процесс образования барьерного слоя проходил в режиме пассивации, после чего плавный рост напряжения импульсов при постоянном среднем значении импульсного тока приводил к электрическому пробое и образованию микродуг, обеспечивая тем самым классический режим МДО. Оксидирование проходило с высокой стабильностью получения результирующих оксидных покрытий. Это дало основание из двух способов оксидирования (с двумя электролитами, с одним электролитом) выбрать второй способ (с одним электролитом и использованием гексаметафосфата химической чистоты) для проведения дальнейших исследований образцов. Дальнейшие исследования по установлению связи между режимами оксидирования алюминиевых сплавов и особенностями формирования, структурой и свойствами оксидных покрытий были выполнены с использованием электролита 3. Этот же электролит был использован при отработке режимов МДО корпусов изделий, выполненных из алюминиевых сплавов, производимых МИП ООО «ЭСКО». Для изготовления изделий использовался деформируемый алюминиевый сплав В95.

Учитывая технические возможности установки для выполнения МДО, обработку выполняли в режиме поддержания постоянным среднего значения импульсного тока. Анализ литературных источников и ранее проведенных исследований показали, что одними из основных параметров оксидирования, которые оказывают влияние на морфологию и характеристики формируемых при МДО оксидных покрытий являются плотность тока и период оксидирования. Ранее было установлено [142, 143], что стабильный процесс образования микродуг

происходит при напряжениях выше ~ 100 В. Амплитуда приложенного импульсного напряжения при достижении уровня образования микродуг превышает напряжение пробоя в барьерной пленке и косвенно влияет на количество тепловой энергии, выделившейся в период действия импульса. Однако, выделившаяся во время разряда энергия определяется плотностью мощности теплового потока, сформированного при искровом разряде и зависит от плотности тока импульса и его длительности. На рисунке 2.3 приведены диаграммы импульсов, демонстрирующие изменение их формы при введении в электрическую цепь индуктивности.

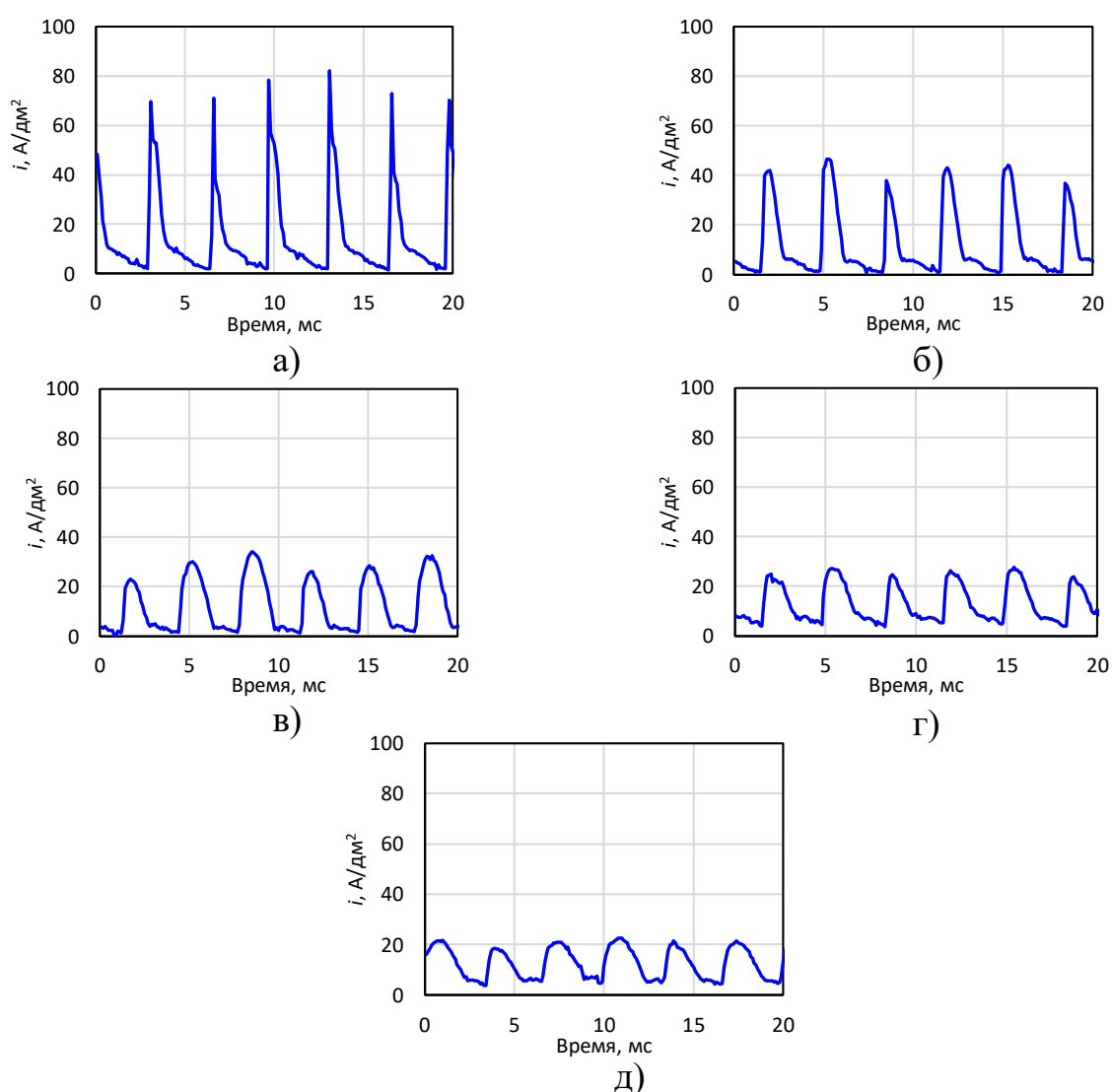


Рисунок 2.3 – Форма импульсов тока при МДО с различной индуктивностью цепи: а) 0,5 мГн, б) 4,8 мГн, в) 17,6 мГн, г) 28,0 мГн, д) 53,0 мГн

Учитывая, что форма импульса не является прямоугольной, при постоянной частоте следования импульсов вместо скважности импульсов целесообразно применить термин коэффициент заполнения импульсов D . Плотность импульсного тока i определяет не только толщину оксидных покрытий при заданном периоде оксидирования t , но также их пористость, шероховатость R и другие свойства. Для управления формой импульсов в установке предусмотрена возможность введения в электрохимическую цепь постоянной индуктивности в диапазоне 0,5-53,0 мГн путем дискретного выбора с помощью переключателя из ряда: 0,5; 4,8; 17,6; 28,0; 53,0 мГн. При введении индуктивности система функционирует в гальванодинамическом режиме.

Одними из важнейших эксплуатационных свойств оксидных покрытий являются их толщина, шероховатость и твердость. На основе предположения о линейной зависимости толщины и шероховатости покрытия от периода обработки при постоянной плотности тока [142] в первой части исследования было выполнено факторное планирование эксперимента с двумя входными параметрами: плотность тока i (X_1), период оксидирования t (X_2), индуктивность L (X_3). Матрица полного факторного эксперимента приведена в табл. 2.4.

Табл. 2.4 Матрица планирования полного факторного эксперимента для трех факторов

№ эксп.	Факторы эксперимента			Характеристики покрытия		
	Плотность тока i (X_1), А/дм ²	Период t (X_2), мин	Индуктив- ность L (X_3), мГн	Толщина δ , мкм (Y_1)	Шероховатость Ra , мкм (Y_2)	Микротвёр- дость HV (Y_3)
1	X_{11}	X_{21}	X_{31}	Y_{11}	Y_{21}	Y_{31}
2	X_{12}	X_{21}	X_{31}	Y_{12}	Y_{22}	Y_{32}
3	X_{11}	X_{22}	X_{31}	Y_{13}	Y_{23}	Y_{33}
4	X_{12}	X_{22}	X_{31}	Y_{14}	Y_{24}	Y_{34}
5	X_{11}	X_{21}	X_{32}	Y_{15}	Y_{25}	Y_{35}
6	X_{12}	X_{21}	X_{32}	Y_{16}	Y_{26}	Y_{36}
7	X_{11}	X_{22}	X_{32}	Y_{17}	Y_{27}	Y_{37}
8	X_{12}	X_{22}	X_{32}	Y_{18}	Y_{28}	Y_{38}

Выходными характеристиками эксперимента являлись толщина δ , шероховатость Ra и микротвердость оксидного покрытия HV. Микротвердость является одним из параметров, косвенно связанных с износостойкостью, поэтому является важной характеристикой оксидного покрытия, определяющей эксплуатационные свойства.

Для установления связи установленных планом эксперимента режимов МДО с характеристиками формируемых оксидных покрытий был применен регрессионный анализ. Методика регрессионного анализа состоит в решении уравнений линейной регрессии с использованием изменяемых факторов X_i (режимов МДО) в качестве входных варьируемых факторов и характеристик сформированных оксидных покрытий Y_j (толщина, шероховатость, микротвердость) в качестве выходных результатов [144].

Уравнение регрессии в закодированных параметрах является линейным полиномом, представленным в формуле 2.1.

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 \quad (2.1)$$

где Y – характеристика покрытия;

X – факторы эксперимента (режимы МДО).

Коэффициенты уравнения регрессии a рассчитываются по формуле 2.2.

$$a_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_{ji} Y_i) \quad (2.2)$$

где n - количество строк в матрице планирования;

i – порядковый номер эксперимента;

j – индекс независимой переменной ($j = 0, 1, 2, 3$).

Границы изменения значений для факторов эксперимента были определены предварительными исследованиями и составили: $i_1 = 4,04 \dots 15,66$ А/дм², $L = 0,52 \dots 53,1$ мГн, $t = 60 \dots 120$ мин.

2.3 Методы определения характеристик и свойств оксидных покрытий

Определение шероховатости поверхности покрытий

Определение шероховатости поверхности образцов Ra выполнялось на портативном измерителе шероховатости TR200 (рисунок 2.4). При проведении измерения образец помещался на стол и фиксировался.



Рисунок 2.4 – Измеритель шероховатости TR200

Определение толщины и морфологии покрытий

Для измерения толщины оксидного слоя предварительно осуществлялось изготовление поперечных шлифов. Резку выполняли на прецизионном станке Isomet 1000 с алмазным диском (рисунок 2.5,а).



а)

б)

Рисунок 2.5 – Оборудование для выполнения резки (а)
и шлифовки/полировки (б) образцов

Целью являлось сохранение краев хрупкого покрытия для последующего изучения поверхности.

Вырезанные части образцов закреплялись в вертикальном положении с помощью полимерного отверждаемого компаунда. После этого образец полировался на шлифовально-полировальном станке (рисунок 2.5,б) с помощью абразивных алмазных паст и суспензий до зернистости 0-1 мкм для получения поперечных шлифов с целью их последующего исследования (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Закрепленные образцы после шлифовки

Исследования толщины и морфологических особенностей покрытий выполнялось с помощью оптического металлографического микроскопа Nikon MA200 (рисунок 2.7,а) при увеличении $\times 400 \dots 1500$ и с использованием электронного сканирующего микроскопа Hitachi SEM S-3400N (рисунок 2.7,б). Геометрические измерения на микроскопе Nikon MA200 выполняли с помощью программного обеспечения Nikon, позволяющего выполнять фотографирование изображений микроструктур, их обработку и изменения. Оборудование позволяет проводить исследования объектов в светлом и темном поле, в поляризованном свете, методом дифференциально-интерференционного контраста. Для выполнения измерений с помощью объектмикрометра выполнялась предварительная калибровка измерительной системы программе Nikon.



а)



б)

Рисунок 2.7 – Металлографический микроскоп Nikon MA200 (а) и сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N (б)

Исследование поверхности на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S-3400N производились в нескольких режимах: в режиме вторичных электронов (SE) и в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE). Также на данном микроскопе визуально оценивалась сплошность и пористость покрытий.

Измерение толщины покрытий выполняли не менее чем в 5 равномерно расположенных вдоль поверхности местах, результаты измерений усреднялись.

Измерение микротвердости покрытий

Измерение микротвердости проводили по методу Виккерса. Испытания выполняли на микротвердомере HNV-2 (Shimadzu) (рисунок 2.8) при нагрузке 0,09807 Н (HV0,01) со временем выдержки 10 секунд на поперечных шлифах в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-76 [145]. Для этого на поперечном сечении оксидных покрытий находили наиболее равномерные участки покрытий для того, чтобы можно было выполнить испытание. Испытание проводили не менее чем в 5 местах, результаты изменений усреднялись.



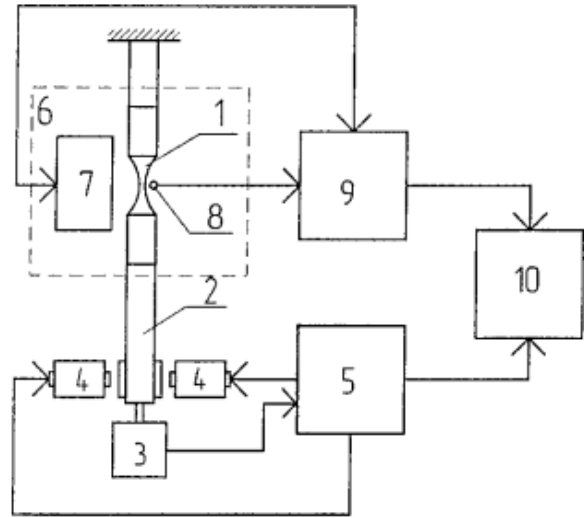
Рисунок 2.8 – Микротвердомер Shimadzu HVM-2

Испытание на усталость

Для установления влияния оксидных покрытий, сформированных при МДО, на долговечность алюминиевых сплавов с покрытиями, были проведены испытания образцов на усталость. При испытаниях использовалась бесшумная резонансная нагрузочная машина лабораторного класса (рисунок 2.9,а). Кинематическая схема установки приведена на рисунке 2.9,б. Испытание проводится в режиме знакопеременного изгиба.



а)



б)

Рисунок 2.9 – Фото (а) и кинематическая схема (б)

установки для испытаний на усталость

Возбуждение колебаний образца 1 осуществляется бесконтактно двумя программно-управляемыми в автоматическом режиме электромагнитами 4 (рисунок 2.9,б). К образцу жестко прикреплен поводок 2 из легкого сплава. Программное обеспечение компьютера 10 позволяет с помощью оптического датчика 3 и модуля управления 5 регистрировать амплитуду колебаний, напряжение цикла, рассчитанное из амплитуды колебаний и геометрии испытываемого образца, частоту колебаний. Последний параметр является важным при определении момента начала развития магистральной трещины. При начале роста магистральной трещины, частота резонансных колебаний образца снижается. Испытательная установка также позволяет проводить испытания в условиях нагрева, задаваемого в термоизолированной камере 6 с помощью нагревателя 7. Управление температурой камеры осуществляется модулем регулировки 9 с измерением температуры в камере с помощью термопары 8.

Образцы для испытаний изготавливались из того же материала сплава 7075, что и образцы для исследования покрытий, по чертежу, приведенному на рисунке 2.10. Оксидирование образцов для получения на их поверхности покрытий с теми же характеристиками, выполнялись на режимах, заданных программой исследований.

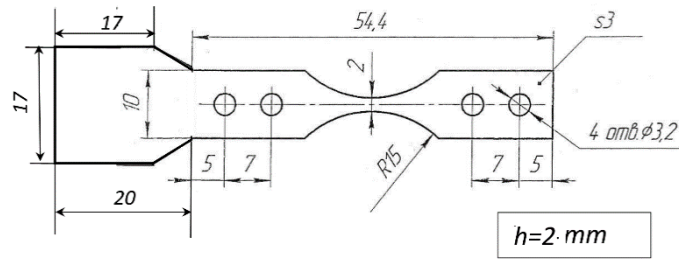


Рисунок 2.10 – Размеры образца, используемого при усталостных испытаниях

Уровень максимальных напряжений при изгибе, задаваемый при испытании, варьировался в диапазоне 170-210 МПа с целью обеспечения режима испытаний в пределах малоциклового усталости на базе менее 10^6 циклов до разрушения или развития магистральной трещины.

Акустическая эмиссия

Для изучения влияния наличия оксидных покрытий на кинетику накопления повреждений и характер развития разрушения образцов с оксидными покрытиями, были проведены исследования с одновременным сопровождением усталостного испытания методом АЭ. Для этого на образец был установлен широкополосный пьезоэлектрический преобразователь (ПЭП) модели GT301 с полосой частот 50-550 кГц. ПЭП подключался к широкополосному усилителю с полосой 10-1000 кГц с коэффициентом усиления 40 дБ. Усилитель подключался к АЦП Adlink PCI-9812, входящему в состав программно-аппаратного комплекса для регистрации и анализа АЭ сигналов АЕ Pro-2.0 [146]. Сигналы регистрировались в течение всего эксперимента на усталость и в последствии анализировались.

В ходе испытания регистрировались следующие параметры испытания и сигналов АЭ:

- 1) максимальная амплитуда напряжения цикла σ_M и ее изменение во времени;
- 2) время испытания t_k и число циклов испытания N ;
- 3) начальная f_n , конечная f_k частота резонансных автоколебаний образца при испытании и диаграмма изменения частоты колебаний во времени $f(t)$;

- 4) Интегральное накопление сигналов АЭ $N_{АЭ}(t)$, частотный параметр $K_f(t)$, среднеквадратичное значение сигналов $RMS(t)$ во времени.

2.4. Выводы по разделу 2

По результатам выполнения второго раздела согласно поставленных цели и задач исследования были определены материал для выполнения исследований, выбраны методы проведения исследований, сформирован план исследований, включающие следующие этапы:

1. Объектом исследований является деформируемый алюминиевый сплав повышенной прочности марки 7075.

2. В результате анализа литературы и выполнения предварительных исследований для выполнения МДО был выбран электролит, содержащий гексаметафосфат, силикат и гидроксид натрия, растворенные в дистиллированной воде.

3. Для выполнения исследований было выполнено полное факторное планирование эксперимента, содержащего 3 переменных фактора, определяемые режимами оксидирования: период оксидирования, плотность тока, последовательно включенная индуктивность электрической цепи. Искомыми параметрами формируемых при МДО покрытий, определяющих их эксплуатационные характеристики и свойства, выбраны толщина и микротвердость оксидного слоя, шероховатость и морфология сформированной при оксидировании поверхности.

4. Оксидирование выполнялось на предварительно полированных образцах для исключения поверхностной наследственности при контролируемой температуре электролита не выше 30°C . После оксидирования выполнялось изготовление поперечных шлифов.

5. Для проведения усталостных испытаний, позволяющих установить влияние оксидных покрытий на циклическую долговечность образцов и изделий из

алюминиевых сплавов с оксидными покрытиями, было проведено оксидирование образцов на режимах, определенных результатами МДО как наиболее рациональные в рамках выполненного полного факторного эксперимента. Испытания выполнялись на испытательной машине с резонансным бесконтактным электромагнитным возбуждением изгибных колебаний. В процессе испытания выполнялась регистрация акустической эмиссии при накоплении усталостных повреждений в образцах.

6. Исследование толщины, морфологии поверхности покрытий, характера образованных после усталостных испытаний поверхностных трещин было выполнено с применением оптической и электронной микроскопии. Измерение шероховатости выполнялось портативным измерителем шероховатости. Для измерения микротвердости был использован микротвердомер.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

В третьей главе приведен анализ структуры и морфологии оксидных покрытий на исследуемом алюминиевом сплаве, полученных различными режимами микродугового оксидирования. При микроскопических исследованиях покрытий основными оцениваемыми параметрами выступили толщина покрытий и их дефектность. Остальные параметры, как микротвердость и шероховатость, оценивались как характеристики свойств получаемых покрытий [147, 148].

3.1. Влияние режима МДО на структуру получаемых покрытий

Процесс оксидирования с использованием МДО во многом зависит от применяемого оборудования и метода генерации импульсов. Существуют установки, осуществляющие анодно-катодную поляризацию переменным синусоидальным током, при которой выполняется регулирование амплитуды напряжения или соотношения U_A/U_K . На ряде установок обеспечивается формирование прямоугольных импульсов с регулируемой амплитудой U_A , частотой $f_{\text{имп}} = 1/T_{\text{имп}}$ и длительностью $t_{\text{имп}}$ или скважностью $D = 1/(f_{\text{имп}} \cdot t_{\text{имп}})$ импульсов. Используемая в работе установка МДО-50 формирует импульсы с частотой $f_{\text{имп}} = 300$ Гц, которые формируются из 3-х фазной сети переменного тока при использовании двухполупериодного выпрямителя. Управляемый тиристорами выпрямитель включает тиристоры с фазовой задержкой, необходимой для обеспечения среднего значения напряжения или тока в электрической цепи, заданного при выбранном режиме управления.

Текстура и морфология поверхности, внутренняя структура и пористость оксидного покрытия являются основными качественными параметрами, определяющими эксплуатационные и технологические характеристики изделий с защитными покрытиями. Процесс МДО является нестационарным и приводит к

стохастическому формированию структуры, что связано с определенной степенью случайным распределением разрядов и неоднородностью формирования электрического поля и зарядов на поверхности материала. Связь между параметрами покрытий и режимами оксидирования для различных сплавов и применяемых электролитов является неоднозначной. Морфология поверхности сформированных покрытий, их твердость и шероховатость являются важными параметрами, определяющими эксплуатационные характеристики изделий.

При выполнении исследований, изложенных в работе, связанных с формированием оксидных покрытий и установлением закономерностей протекания процесса МДО на образцах сплава 7075, использовался электролит состава 3 (табл.2.3), выбранный на основании предварительных исследований. Для определения граничных параметров электрических режимов оксидирования при формировании оксидных покрытий на образцах сплава 7075, был использован предложенный ранее подход по установлению закономерности между режимами оксидирования и параметрами оксидных покрытий, образованных на деформируемых алюминиевых сплавах [134]. Данный подход был ранее апробирован при оксидировании сплава Д16. На основе проведенных предварительных исследований были установлены граничные условия эксперимента:

- среднее значение плотности тока в цепи $i = 4,04 \div 15,66 \text{ А/дм}^2$;
- период оксидирования $t = 60 \div 120 \text{ мин.}$
- индуктивность электрической цепи $L = 0,52 \div 53,1 \text{ мГн.}$

Как уже ранее упоминалось, процесс МДО в настоящем исследовании протекал при обеспечении постоянного среднего значения тока. Для образцов размером 29x46x2 мм общая площадь поверхности составила 0,297 дм². Для плотности тока $i = 4,04 \text{ А/дм}^2$ было установлено значение среднего тока в цепи 1,2 А, для плотности тока $i = 4,04 \text{ А/дм}^2 - 4,65 \text{ А.}$ Меньшее, чем 1,2 А значение тока, приводит к более длительному процессу оксидирования, не улучшая при этом характеристики покрытия. Значение тока большее, чем 4,65 А требовало применения более сложной системы интенсивного охлаждения. Это связано с тем,

что при исследовании применена лабораторная установка с объемом наведенного электролита, равным 1 л. Для того, чтобы не происходило перегрева электролита выше 30 °С, применялась система его охлаждения путем постоянной перекачки через водоохлаждаемый змеевик. Интенсивность охлаждения при токе в цепи не превышающем 4,65 А, позволяла выполнять контроль температуры, не допуская перегрева выше 30 °С. Ограничение периода оксидирования 120 мин связано с наступлением стационарно протекающего процесса, при котором дальнейшее увеличение периода в большую сторону не приводит к существенным качественным или количественным изменениям параметров покрытий, способным внести изменения в закономерности, установленные в заданном диапазоне. Ограничение периода оксидирования при проведении исследования значением 60 мин с минимальной стороны также связано с наступлением стационарного процесса приращения оксидного слоя после нестационарного процесса пассивации и связанного с ним процесса формирования барьерного слоя. Данный период может варьироваться в диапазоне от 5 до 30 мин в зависимости от заданной плотности тока поляризации и полученной при потенциодинамическом режиме скорости приращения импульсного напряжения. Значение индуктивности 0,52 мГн определено минимальным значением индуктивности, измеренным в электрической цепи установки без подключения дополнительных катушек индуктивности. Максимальное значение индуктивности 53,1 мГн задано суммарным последовательным включением предусмотренного схемой установки магазина катушек индуктивности, рассчитанных на ток цепи.

В связи с тем, что в результате микроплазменных искродуговых разрядов на поверхности образца и в структуре формирующегося оксидного покрытия образуются каналы и поры в следствие газообразования при микровзрывах, поверхность покрытия является шероховатой. По мере увеличения толщины покрытия шероховатость возрастает и изменяется морфология поверхности покрытия, что обосновано увеличением напряжения пробоя более толстого диэлектрического слоя. Кроме того, шероховатость при толщине покрытий менее 20 мкм может быть вызвана и являться следствием первичной дефектности

поверхности образца алюминиевого сплава. Исследованиями было установлено, что даже царапины глубиной 1 мкм (рисунок 3.1) могут являться результатом наследования поверхности формируемого оксидного слоя и влиять на общую шероховатость поверхности образца. Для обеспечения чистоты эксперимента при определении шероховатости после МДО, чтобы устранить наследственную шероховатость, была выполнена предварительная подготовка образцов, которая состояла в их полировке поверхности всех образцов до шероховатости не хуже $Ra = 0,05$.

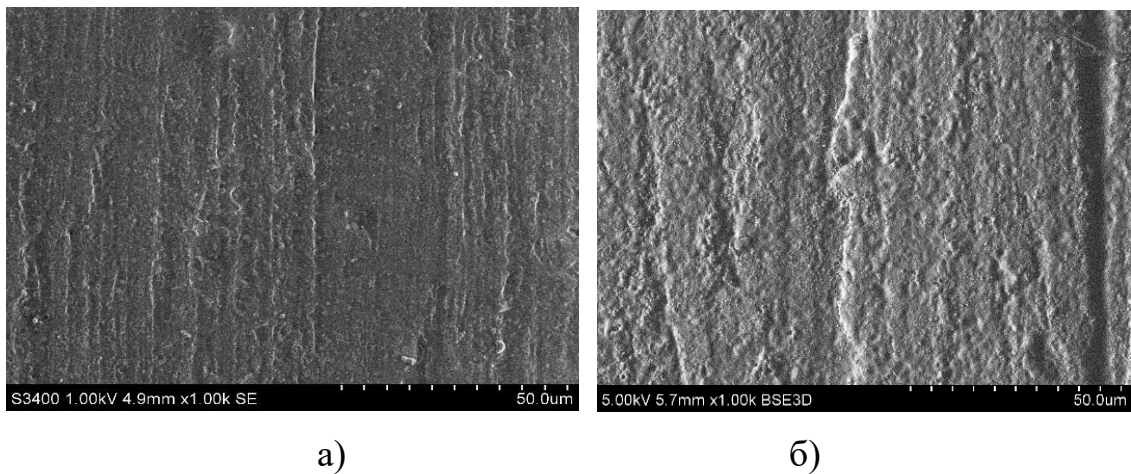


Рисунок 3.1 – Структура поверхности образца алюминиевого сплава с царапинами на поверхности до (а) и после (б) МДО.

Основываясь на предположении о линейности зависимостей толщины и шероховатости оксидных покрытий от времени и тока оксидирования, полученных при ранних исследованиях процесса оксидирования деформируемых алюминиевых сплавов [142] были проведены исследования влияния индуктивности на параметры покрытий, формируемых на зарубежном сплаве 7075, в условиях гальванодинамического режима. С этой целью согласно факторного планирования, представленного в разделе 2.1, было проведен полный факторный эксперимент для трех факторов: плотность тока i (x_1), период оксидирования t (x_2) и индуктивность в электрической цепи L (x_3). Выходными параметрами эксперимента являлись такие параметры формируемых при оксидировании покрытий, как толщина δ , шероховатость Ra и твердость покрытия HV0,01.

В таблице 3.1 приведены результаты экспериментальных исследований по

формированию оксидного покрытия на образцах сплава 7075.

Таблица 3.1 Исходные факторы и результаты полного факторного эксперимента

№ эксп.	Факторы эксперимента			Экспериментальные результаты		
	Плотность тока i (x_1), А/дм ²	Период t (x_2), мин	Индуктивность L (x_3), мГн	Толщина покрытия δ , мкм	Шероховатость Ra , мкм	Микротвердость HV0,01
1.1.	4,04	60	0,52	10	0,629	506
1.2.	15,66	60	0,52	20	1,453	735
1.3.	4,04	120	0,52	11	0,661	651
1.4.	15,66	120	0,52	30	2,380	1568
2.1.	4,04	60	53,1	12	0,670	604
2.2.	15,66	60	53,1	18	1,599	1187
2.3.	4,04	120	53,1	13	0,715	685
2.4.	15,66	120	53,1	25	2,145	1709

В результате варьирования 3-х факторов было проведено 8 серий экспериментов. Каждый из 8 экспериментов был повторен с теми же начальными условиями не менее 3-х раз для определения исключения влияния случайных факторов и определения статистической ошибки. После оксидирования из образцов были подготовлены поперечные металлографические шлифы, на которых были определены толщина δ и микротвердость HV0,01 оксидного покрытия. Шероховатость Ra определялась на поверхности покрытий [149].

Для полученных при выполнении эксперимента результатов согласно формул 2.1 и 2.2 в программе MS Excel были рассчитаны уравнения линейной регрессии

$$\delta = 0,672 + 1,01 \cdot i + 0,0792 \cdot t - 0,0143 \cdot L \quad (3.1)$$

$$Ra = -0,339 + 0,105 \cdot i + 0,00646 \cdot t + 2,85 \cdot 10^{-5} \cdot L \quad (3.2)$$

$$HV0,01 = -390 + 64,2 \cdot i + 7,55 \cdot t + 2,35 \cdot L \quad (3.3)$$

В таблице 3.2 приведены результаты, а на рисунке 3.2 приведены диаграммы зависимостей значений характеристик покрытий полученных, в результате расчета при решении регрессионных уравнений, от значений измеренных характеристик, полученных в результате эксперимента.

Таблице 3.2 Результаты полного факторного эксперимента и соответствующие параметрам эксперимента значения, рассчитанные на основании регрессионных уравнений экспериментальных моделей

№ эксп.	Экспериментальные результаты			Расчет по уравнениям регрессии		
	Толщина покрытия δ , мкм	Шероховатость Ra , мкм	Микротвердость HV0,01	Толщина покрытия δ , мкм	Шероховатость Ra , мкм	Микротвердость HV0,01
1.1.	10±1	0,629±0,063	506±51	10±1	0,474±0,090	323±48
1.2.	20±2	1,453±0,189	735±74	21±2	1,700±0,289	1069±107
1.3.	11±2	0,661±0,079	651±65	14±2	0,862±0,129	776±93
1.4.	30±3	2,380±0,190	1568±78	26±3	2,087±0,209	1522±91
2.1.	12±1	0,670±0,067	604±60	9±2	0,476±0,095	447±67
2.2.	18±2	1,599±0,160	1187±59	21±3	1,701±0,187	1193±95
2.3.	13±1	0,715±0,086	685±69	14±2	0,863±0,129	900±90
2.4.	25±3	2,145±0,172	1709±85	25±3	2,089±0,209	1646±99

Достоверность линейной аппроксимации каждой из трех зависимостей превышает 0,85, что является хорошим показателем линейности модели в сравнении с экспериментальными результатами. Значение фактора значимости, рассчитанное для каждой из трех регрессионных моделей согласно полученных уравнений 3.1-3.3 составляет $p < 0,05$. Таким образом, полученные результаты полного факторного эксперимента свидетельствуют о достаточной значимости полученных регрессионных моделей.

Анализ внутренней структуры поперечных шлифов, полученных при различных факторах эксперимента, показал наличие определенных особенностей, позволяющих дать качественную оценку, опираясь на полученные численные значения характеристик и свойств сформированных оксидных покрытий (рисунок 3.3). Отличительной особенностью покрытий, полученных при плотности тока $i = 4,04 \text{ А/дм}^2$, является то, что между подложкой из алюминиевого сплава и собственно образованным покрытием присутствует переходной слой. Данный слой является достаточно рыхлым с низкой микротвердостью, не превышающей $HV0,01 = 350-400$.

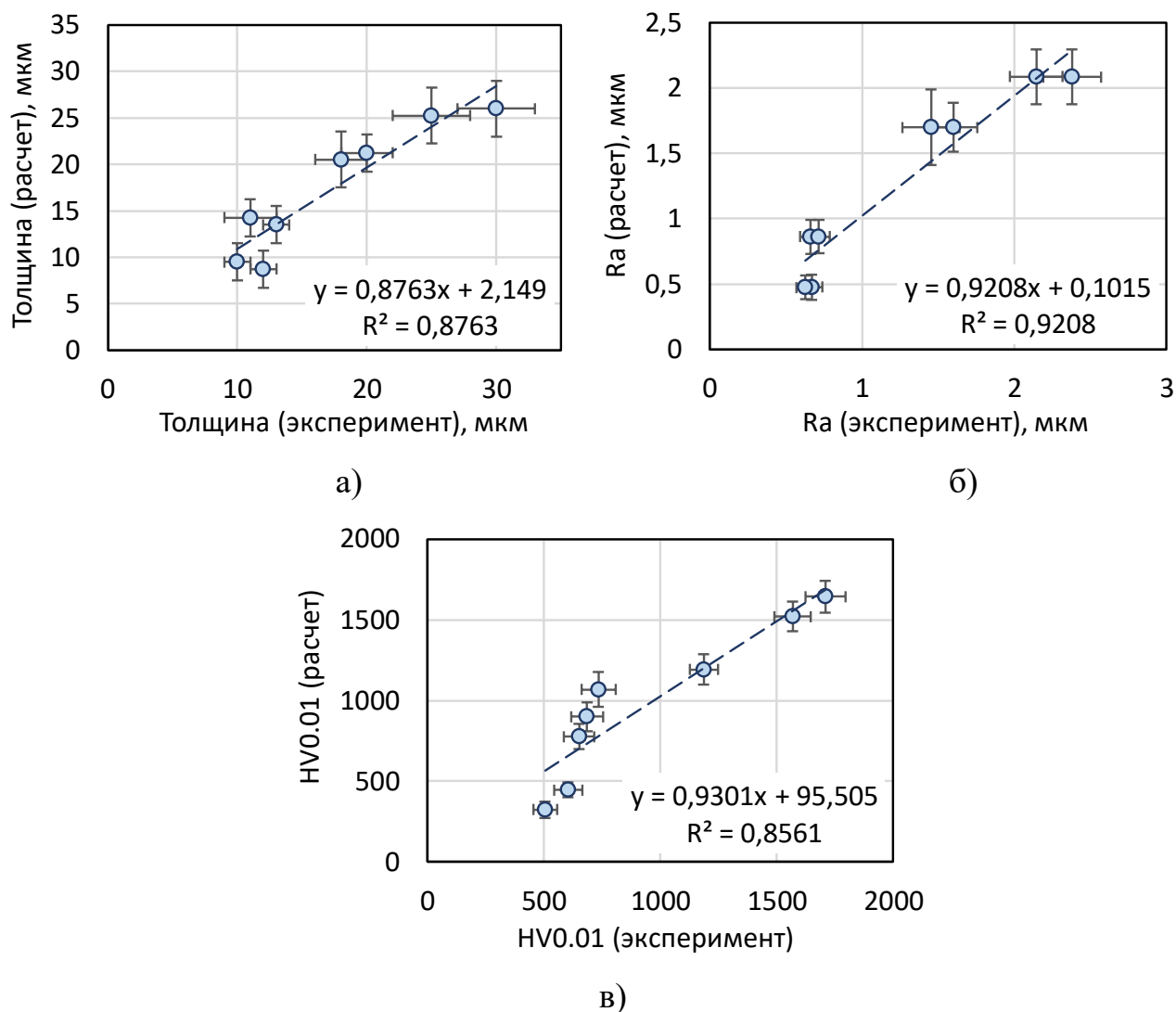
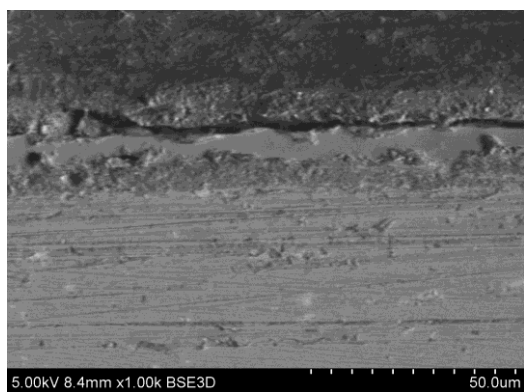
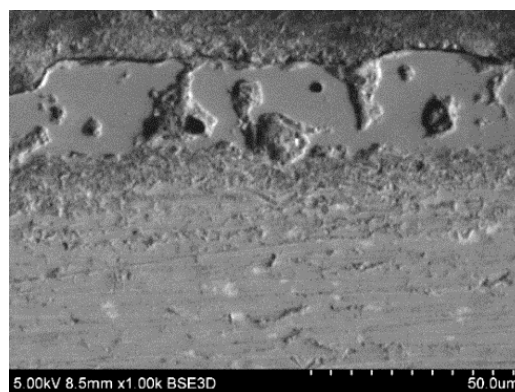


Рисунок 3.2 – Диаграммы зависимостей расчетных значений от экспериментальных значений оксидных покрытий, полученных при МДО сплава 7075: а) толщины, б) шероховатости Ra , в) микротвердости HV0,01

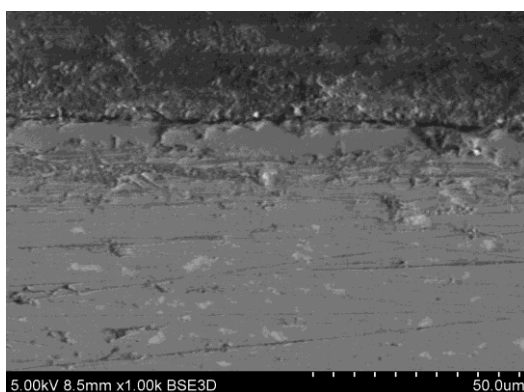
На фото поперечных шлифов (рисунок 3.3,а,в,д,ж) этот слой виден в виде серой частично пористой структурно неоднородной полосы толщиной 3-10 мкм. Выше переходного слоя сформирован сплошной оксидный слой. При этом, оксидный слой, сформированный при низкой индуктивности $L = 0,52$ мГн является достаточно плотным, равномерным с низкой шероховатостью и высокой сплошностью с незначительным числом каналов, наблюдаемых в исследуемых сечениях шлифов.



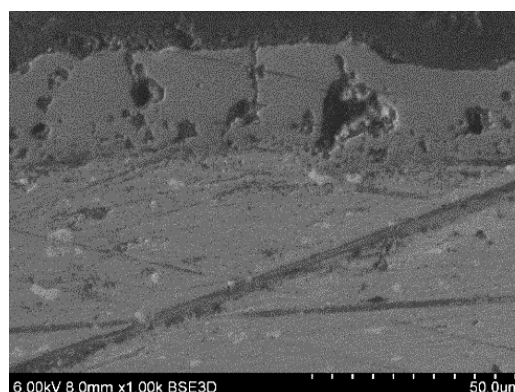
а)



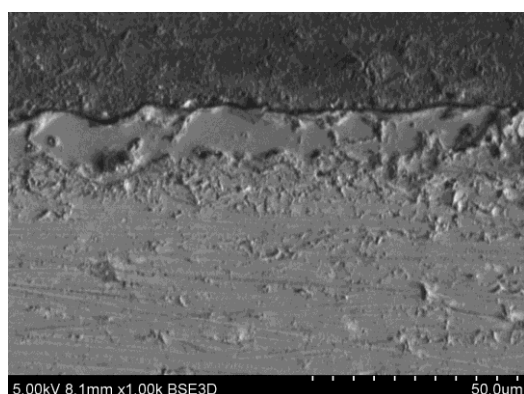
б)



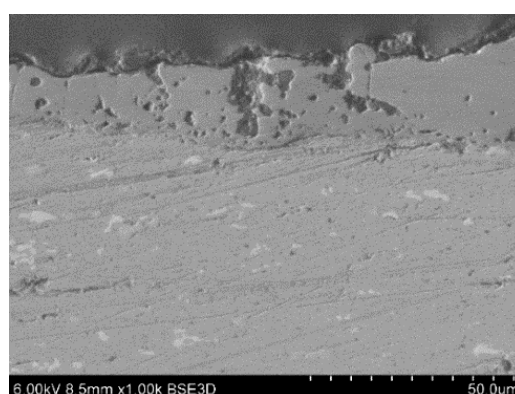
в)



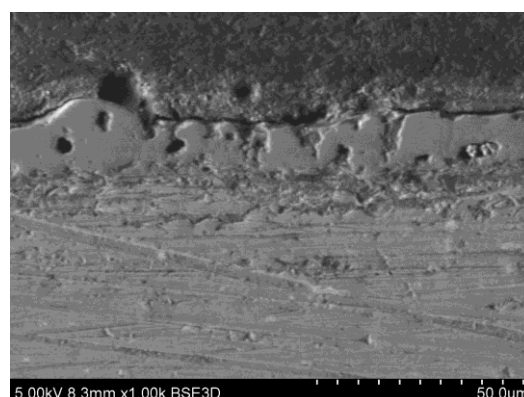
г)



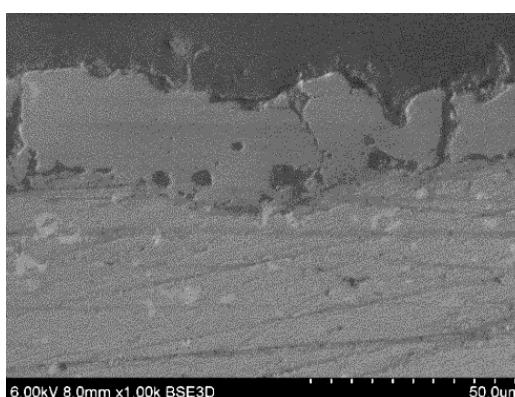
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 3.3 – Микроструктура поперечного сечения оксидных покрытий, сформированных на образцах сплава 7075: а) и б) $t = 60$ мин, $L = 0,52$ мГн; в) и г) $t = 120$ мин, $L = 0,52$ мГн; д) и е) $t = 60$ мин, $L = 53,1$ мГн; ж) и з) $t = 120$ мин, $L = 53,1$ мГн.

Плотность тока $i = 4,04$ А/дм² (а, в, д, ж) и $i = 15,66$ А/дм² (б, г, е, з).

В структуре оксидного слоя, сформированного при высокой индуктивности $L = 53$ мГн уже наблюдаются поры и каналы. Средняя по сечению толщина слоя составляет уже 12-13 мкм, что несколько выше, чем в слое, сформированном при низкой индуктивности. Необходимо отметить, что увеличение периода оксидирования в 2 раза с 60 мин до 120 мин приводит к увеличению толщины оксидного слоя на ~8-10%, шероховатости Ra на ~5-7%, микротвердости HV0,01 на ~12-25%. При определении толщины не учитывался промежуточный рыхлый слой.

Для проверки гипотезы о линейности модели на всем диапазоне значений исследуемых факторов были проведены экспериментальные исследования в промежуточных значениях режимов, задаваемых факторами эксперимента. Учитывая полученные результаты о характеристиках полученных покрытий при низком значении плотности тока, дальнейшее исследование с проведением расширенного эксперимента было выполнено для изменяемых в рамках плана эксперимента значений периода оксидирования t и индуктивности L при постоянном значении плотности тока $i = 15,66$ А/дм².

3.2. Влияние режима оксидирования на характеристики и свойства оксидных покрытий, формируемых на сплаве 7075

Расширенный эксперимент был проведен при значениях периода оксидирования $t = 60; 90$ и 120 мин, индуктивности цепи $L = 0,53; 4,8; 17,6; 28,0$ и $53,1$ мГн при постоянном значении плотности тока оксидирования $i = 15,66$ А/дм². При проведении эксперимента выполнено 15 серий экспериментов с числом повторений не менее трех для обеспечения чистоты эксперимента и определения статистической ошибки при выполнении исследования. Необходимо отметить, что линейное влияние периода оксидирования на такие характеристики оксидного покрытия, как толщина и шероховатость поверхности, было установлено при оксидировании алюминиевого сплава 1163 при выполнении более ранних исследований. Однако, степень влияния

индуктивности на характеристики оксидного покрытия, формируемого при МДО на алюминиевых сплавах, до настоящего времени не выполнялась и не была установлена также при литературном обзоре. Кроме того, отсутствуют систематизированные результаты исследований о влиянии режимов оксидирования на твердость или микротвердость оксидного слоя, формируемого на алюминиевых сплавах, в частности влияния индуктивности на это механическое свойство. Для чистоты эксперимента при проведении каждого нового исследования электролит был заменен на новый. В течение всего эксперимента был выполнен контроль температуры электролита и путем термостатирования были обеспечены условия, при которых температура электролита в течение всего периода оксидирования составляла 28-30 °С. Результаты эксперимента сведены в таблицу (табл. 3.3).

Табл. 3.3 Режимы МДО и результаты расширенного эксперимента

№ экп.	Режимы МДО			Экспериментальные результаты			Расчет по уравнениям регрессии		
	Плотность тока i , А/дм ²	Период t , мин	Индуктивность L , мГн	Толщина покрытия δ , мкм	Шероховатость Ra , мкм	Микротвердость HV0,01	Толщина покрытия δ , мкм	Шероховатость Ra , мкм	Микротвердость HV0,01
1.2	15,66	60	0,52	20	1,453	735	21	1,700	1069
1.4	15,66	120	0,52	30	2,380	1568	26	2,087	1522
1.5	15,66	90	0,52	25	1,748	1362	24	1,894	1295
2.2	15,66	60	53,1	18	1,599	1187	21	1,701	1193
2.4	15,66	120	53,1	25	2,145	1709	25	2,089	1646
2.5	15,66	90	53,1	21	1,980	1423	23	1,895	1419
3.1	15,66	60	4,80	21	1,575	1077	21	1,700	1079
3.2	15,66	90	4,80	27	2,173	1404	24	1,894	1305
3.3	15,66	120	4,80	32	2,948	1582	26	2,087	1532
4.1	15,66	60	17,6	23	1,268	1347	21	1,700	1109
4.2	15,66	90	17,6	30	2,031	1609	23	1,894	1336
4.3	15,66	120	17,6	35	2,486	2112	26	2,088	1562
5.1	15,66	60	28,8	26	2,568	1250	21	1,701	1134
5.2	15,66	90	28,8	36	2,694	1364	23	1,894	1360
5.3	15,66	120	28,8	39	3,109	1222	26	2,088	1586

Из результатов проведенных исследований можно утверждать, что большинство значений измеренных характеристик оксидных покрытий имеют восходящие зависимости от периода оксидирования (рисунок 3.4). Увеличение периода оксидирования с 60 до 120 мин (в 2 раза) приводит к увеличению толщины оксидного покрытия на ~40-70%, шероховатости – на ~30-100%, микротвердости – на ~50-110% для значения индуктивности цепи, установленного постоянным в рамках серии эксперимента [150].

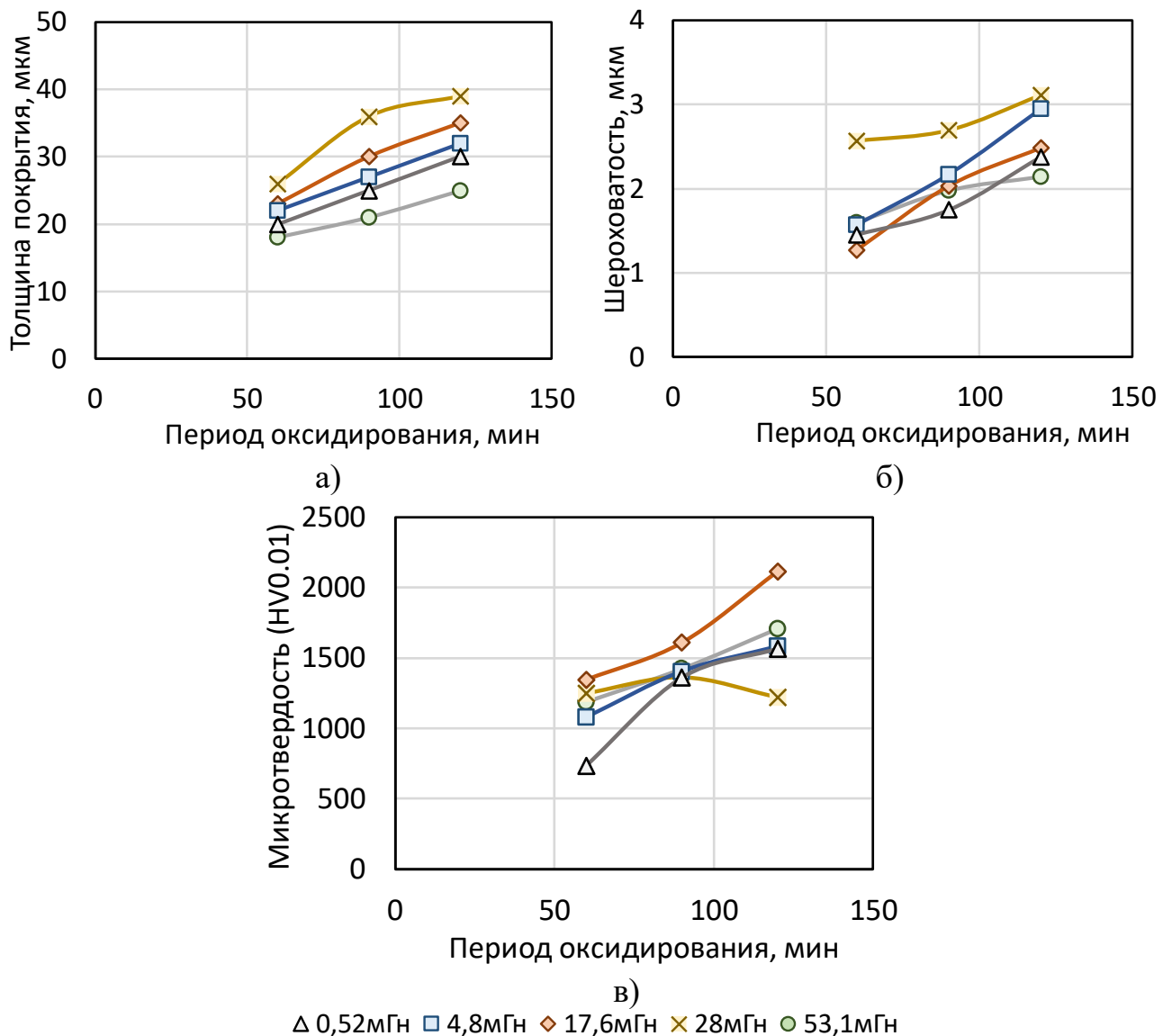


Рисунок 3.4 – Диаграммы зависимостей толщины (а), шероховатости Ra (б) и микротвердости HV0,01 (в) оксидных покрытий от периода оксидирования, полученных при расширенном эксперименте

Это подтверждает введенное ограничение по исключению низкого значения плотности тока оксидирования ($i = 4,04 \text{ А/дм}^2$), не обеспечивающего приращение вышеуказанных характеристик и свойств формируемого оксидного покрытия. Необходимо отметить, что наибольшее значение толщины и микротвердости покрытий, сформированных при индуктивности цепи 28 мГн, достигаются, когда период оксидирования увеличивается с 60 до 90 мин. При увеличении периода оксидирования до 120 мин толщины и микротвердость покрытий снижаются.

Учитывая восходящий характер изменения характеристик и свойств формируемых на алюминиевом сплаве оксидных покрытий, на диаграммах рисунка 3.5 представлены экспериментальные результаты расширенного эксперимента, приведенные в таблице 3.3, помещенные на диаграммы зависимостей расчетных значений характеристик покрытий от экспериментальных значений для модели, построенной на основании выполненного трехфакторного эксперимента (рисунок 3.2). По наложенным зависимостям можно оценить отклонение от линейности экспериментальной модели, когда в нее добавили промежуточные результаты.

Из полученных зависимостей видно, что в диапазон расчетной модели, установленной зависимостью между экспериментальными и расчетными значениями для толщины, входят значения с результатами исследований, выполненных при индуктивности цепи 0,52 мГн, 4,8 мГн, 53,1 мГн, а также частично при 17,6 мГн. В диапазон модели, установленной для шероховатости Ra , входят значения с результатами, полученными при индуктивности цепи 0,52 мГн, 53,1 мГн, а также частично при 4,8 мГн и 17,6 мГн. В диапазон модели, установленной для микротвердости HV0,01, входят значения с результатами, полученными при индуктивности цепи 4,8 мГн, 53,1 мГн, а также частично при 0,52 мГн и 17,6 мГн. Из установленной закономерности можно видеть, что результаты исследований характеристик оксидных покрытий, полученных на сплаве 7075 при индуктивности цепи 28 мГн, отличаются от экспериментальной модели.

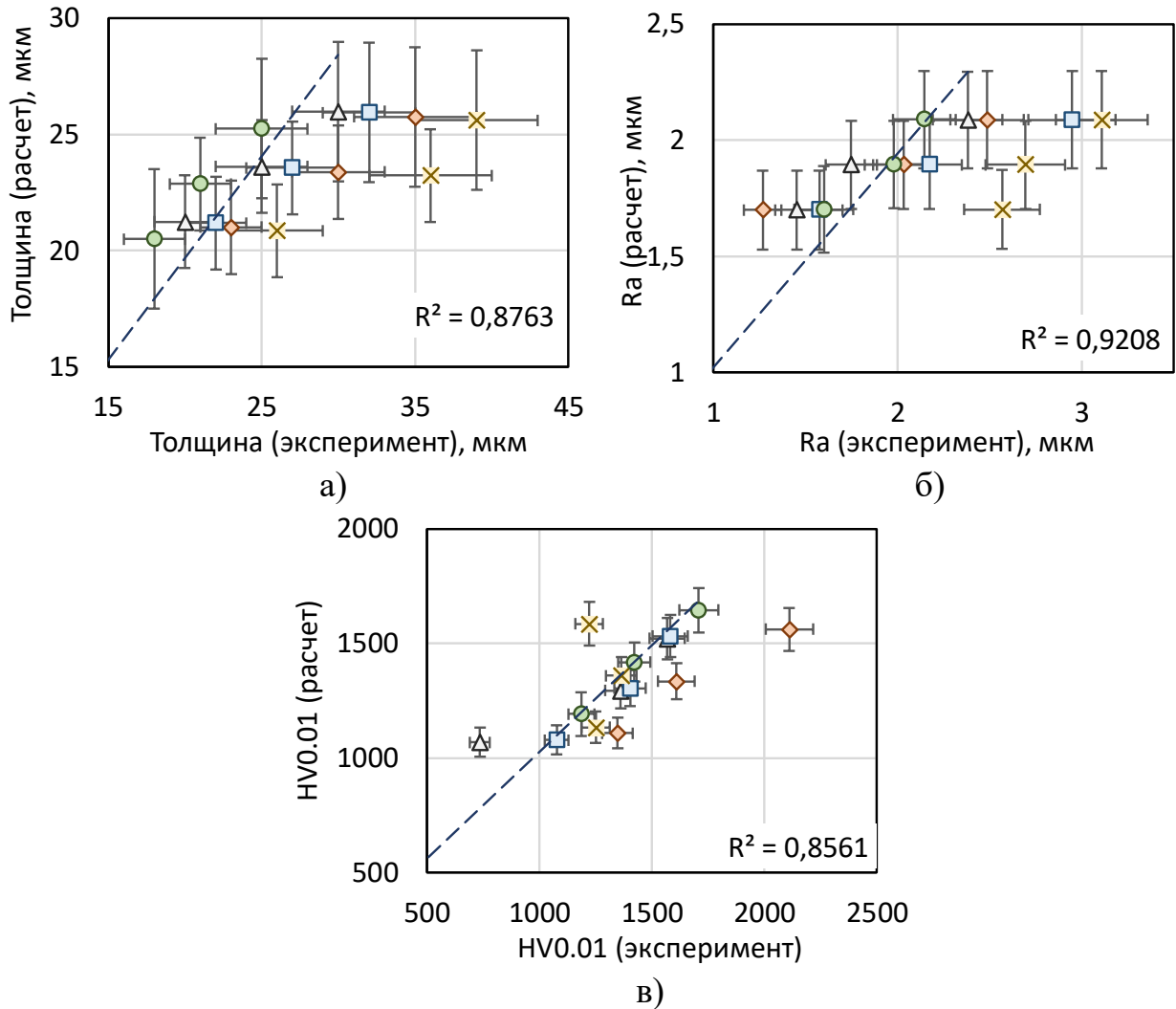


Рисунок 3.5 – Диаграммы зависимостей расчетных значений от экспериментальных значений толщины (а), шероховатости Ra (б) и микротвердости HV0,01 (в) оксидных покрытий, полученных при расширенном эксперименте

Отклонение от экспериментальной модели наблюдается также для значений микротвердости оксидного слоя, полученных при индуктивности цепи 17,6 мГн. Отклонение от линейной аппроксимации полученных промежуточных значений является признаком проявления нелинейности модели в заданном диапазоне. Дальнейший анализ может позволить выяснить причины данной нелинейности.

Введение индуктивности в цепь электрохимической ячейки приводит к изменению формы импульсов напряжения и тока и их скважности (рисунок 3.6).

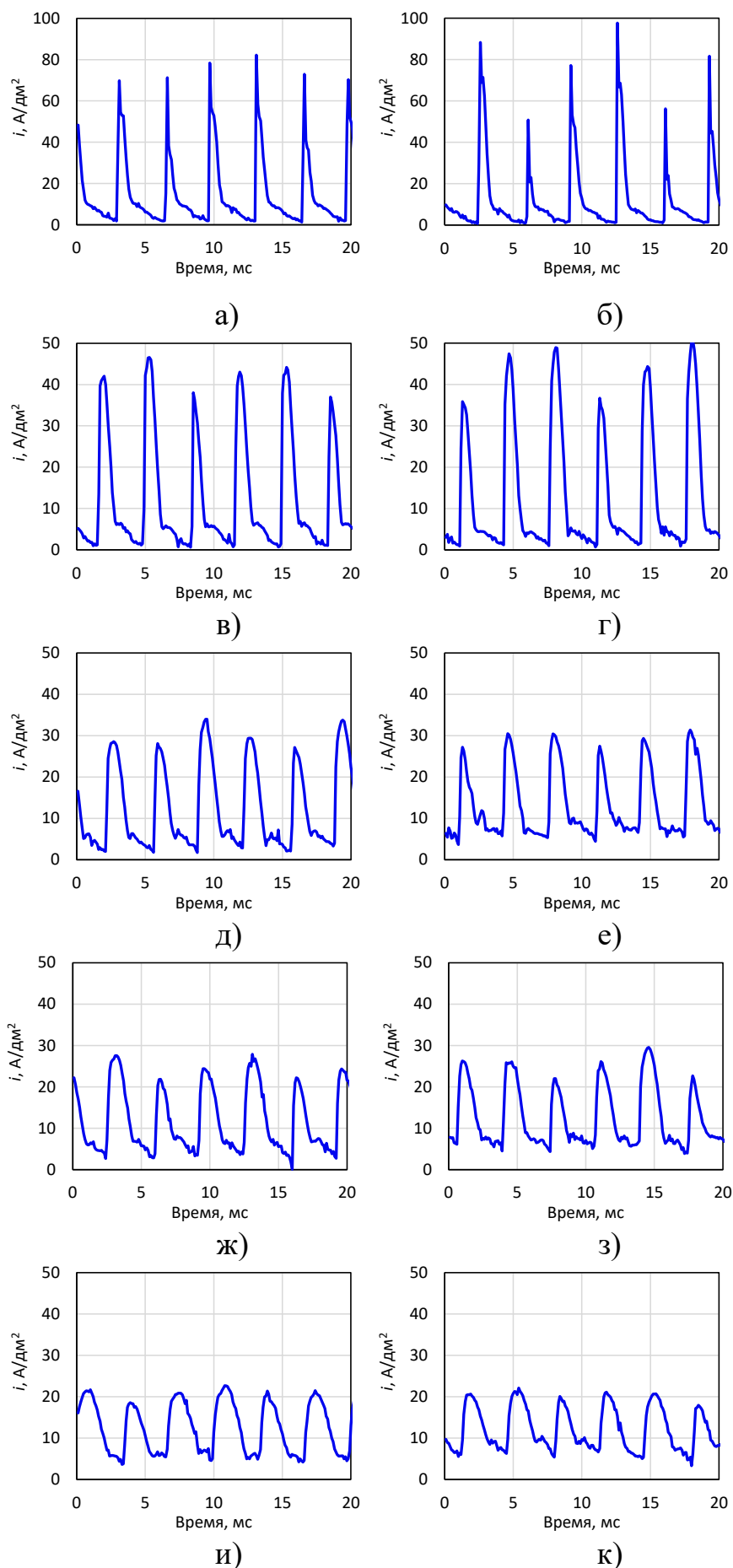


Рисунок 3.6 – Форма импульсов тока при индуктивности цепи 0,52 мГн (а, б), 4,8 мГн (в, г), 17,6 мГн (д, е), 28 мГн (ж, з), 53,1 мГн (и, к) после 60 мин (а, в, д, ж, и) и 120 мин (б, г, е, з, к) оксидирования.

Зарегистрированная в процессе выполнения каждого эксперимента форма импульса тока позволяет выполнить количественный анализ его влияния на характер формирования оксидных покрытий. Формируемые управляемым генератором импульсы тока при достаточной для этого амплитуде напряжения, обеспечивают электрической и тепловой пробой переходного и основного оксидного керамического слоя, образованного на поверхности металла по мере приращения оксидной пленки. Введение в электрическую цепь источника МДО последовательно расположенной индуктивности, приводит к сглаживанию формы импульса, снижению амплитуды и увеличению коэффициента заполнения D импульса.

Система автоматического управления генератором обеспечивает поддержание постоянным среднего значение тока, который может быть пересчитан в значение плотности тока. Однако, энергетическая характеристика импульсного напряжения, а именно, выделяемая энергия, определяется действующим значением плотности тока i и коэффициентом заполнения импульса D .

Действующее значение плотности тока и коэффициента заполнения имеют взаимно обратную зависимость (рисунок 3.7, а). Их произведение $i \cdot D$ могло бы являться мерой вклада энергии в энергетический процесс МДО (рисунок 3.7, б).

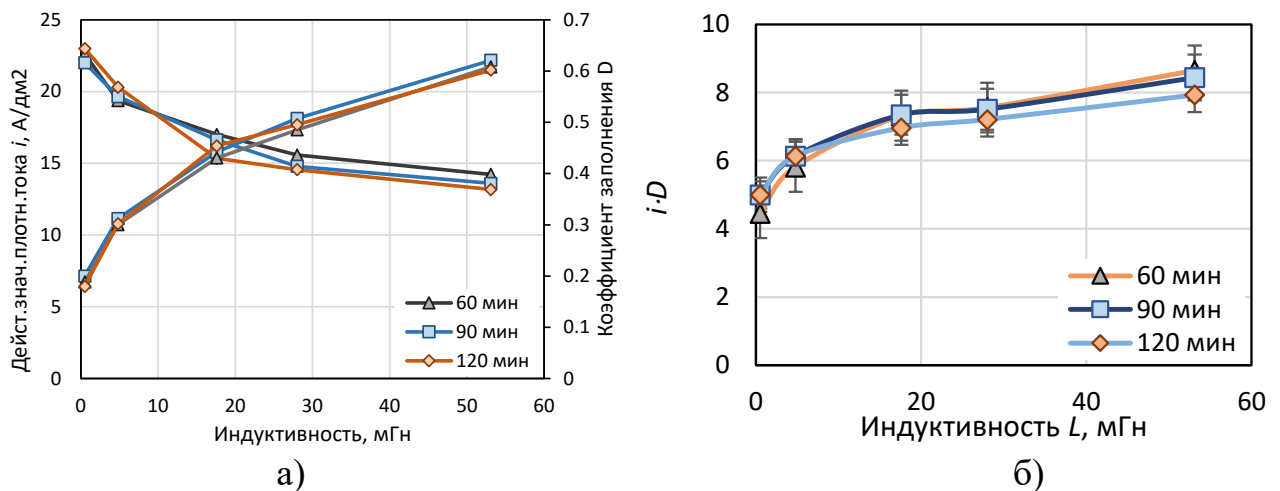


Рисунок 3.7 – Зависимости расчетного действующего значения плотности тока i и коэффициента заполнения импульса D и их произведения ($i \cdot D$)

от индуктивности L при МДО сплава 7075

Полученную зависимость можно было бы использовать при объяснении закономерностей изменения характеристик и свойств оксидных покрытий, которые были получены при различных значениях индуктивности цепи, и показаны на рисунке 3.8. На них можно видеть немонотонное изменение всех измеренных характеристик сформированных покрытий от индуктивности. Необходимо отметить, что монотонный рост толщины оксидного слоя наблюдается до достижения значения индуктивности 28 мГн.

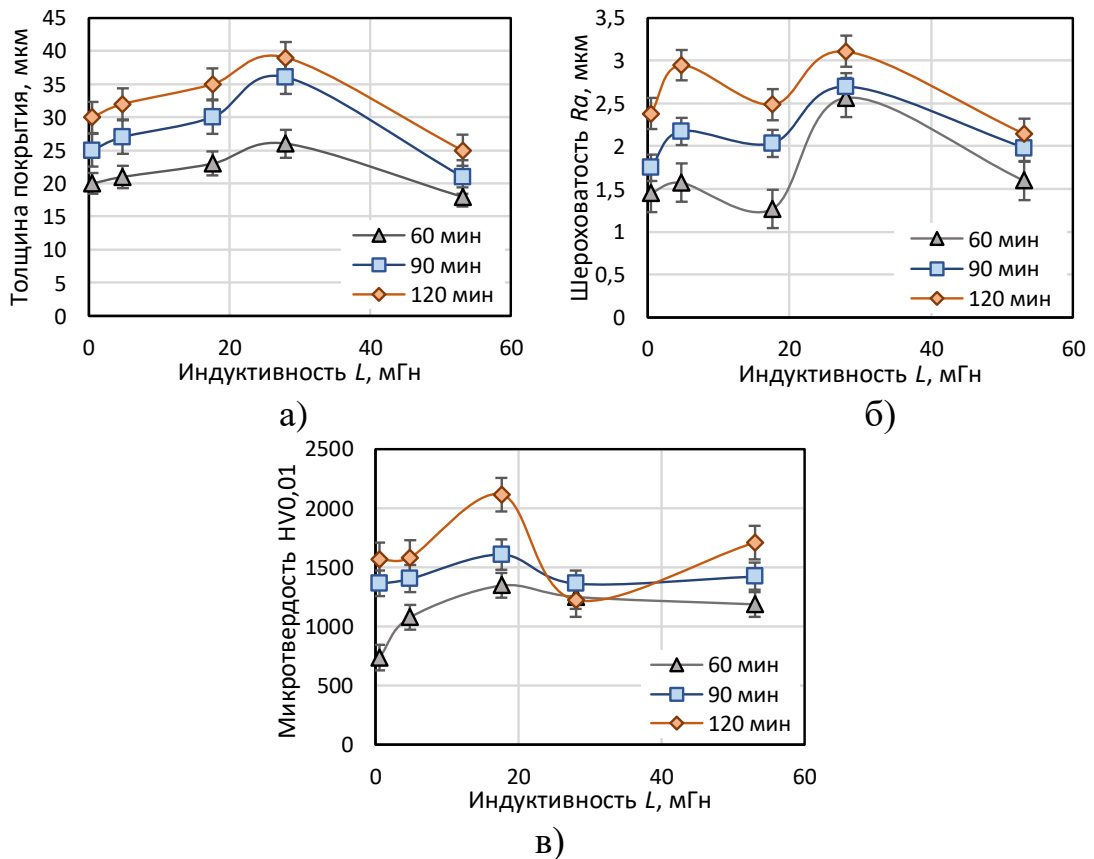


Рисунок 3.8 – Зависимости толщины (а), шероховатости (б) и микротвердости (в) оксидных покрытий, сформированных при МДО сплава 7075 от индуктивности L

Далее при увеличении индуктивности до 52,1 мГн происходит значительное снижение толщины покрытий. Значительная степень снижения шероховатости при этом достигается именно при 17,6 мГн, после чего при индуктивности 28 мГн она опять повышается и достигает максимальных значений для исследуемой серии образцов. Для объяснения полученных результатов можно провести сравнительный анализ структур покрытий, сформированных при 17,6, 28 и 53,1 мГн (рисунок 3.9).

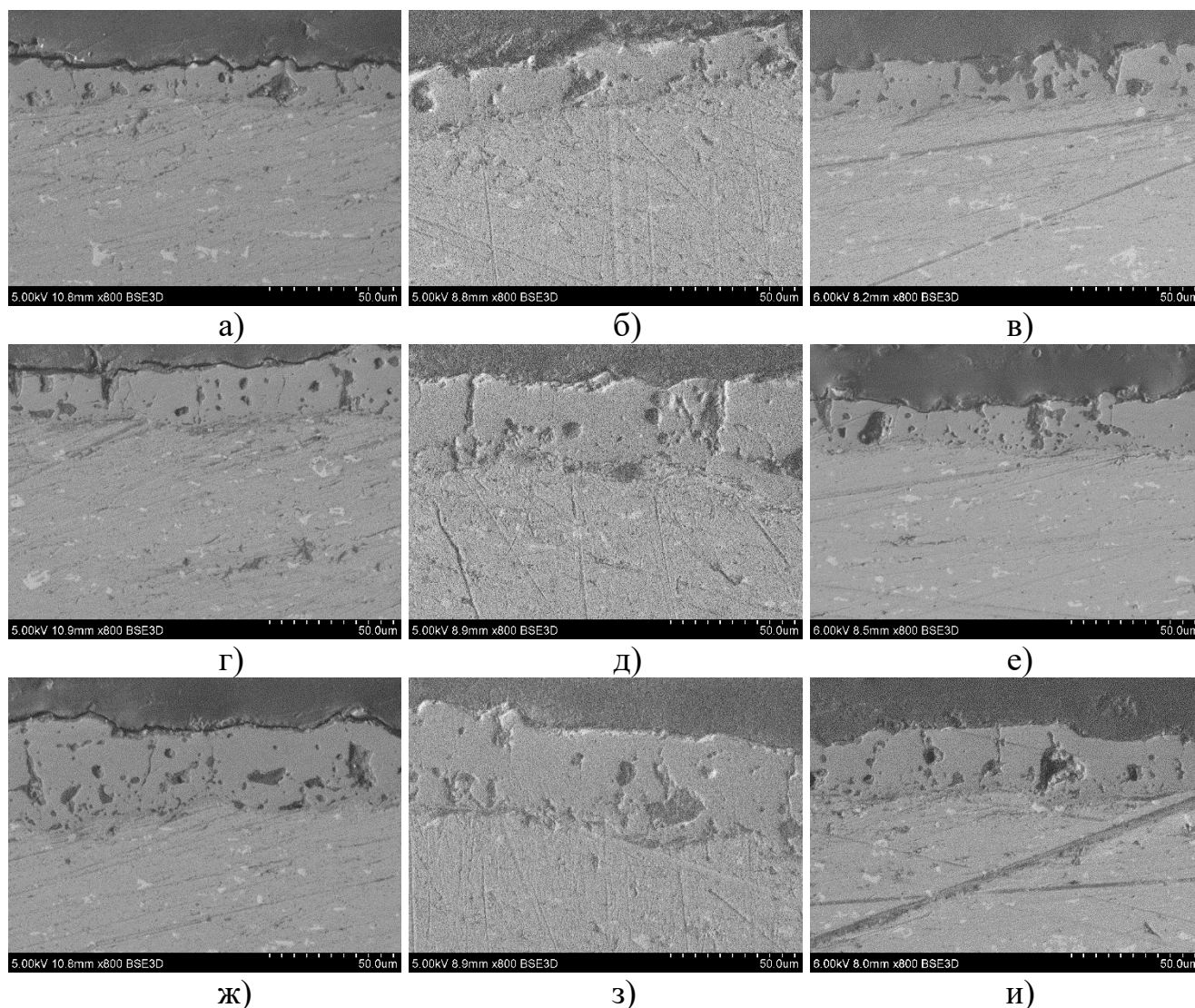


Рисунок 3.9 – Микроструктура поперечного сечения оксидных покрытий, сформированных на образцах сплава 7075 при индуктивности цепи: а), г) и ж) $L = 17,6$ мГн; б) д) и з) $L = 28$ мГн; в), е) и и) $L = 53,1$ мГн, в течение $t = 60$ мин (а, б, в), $t = 90$ мин (г, д, е) и $t = 120$ мин (ж, з, и)

По результатам визуального качественного анализа структуры можно отметить, что при росте толщины оксидного слоя, сформированного при индуктивности 17,6 и 28 мГн не происходит увеличения размеров и численной плотности пор и наблюдаемых в сечении оксидного слоя сквозных каналов. Однако, в структуре покрытий, сформированных при 53,1 мГн, наблюдаются большая частота крупных пор или сквозных каналов диаметром более половины сечения слоя, структура покрытий является не равномерной. Увеличение периода

оксидирования закономерно приводит к увеличению толщины покрытий для всех значений вводимой в цепь индуктивности, о чем наглядно свидетельствуют приведенные на рисунке 3.9 структуры. Расчет толщины покрытий, приведенных в таб. 3.3 и на графиках рисунка 3.8, был выполнен на основании расчета, сделанного по нескольким выборкам поперечных сечений оксидного слоя. Поэтому приведенные структуры покрытий не являются единичными, а представлены одной из фото микроструктур, полученных для каждого образца.

Закономерно было бы предположить, что значение потребленной от установки энергии должно являться фактором, коррелирующим со значением толщины покрытия, так как энергия искро-дугового разряда должна быть затрачена на окисление поверхности металла при тепловом пробое оксидного слоя. Значение потребленной энергии можно рассчитать для каждого из периодов оксидирования как сумму мгновенных значений тока и напряжения за период электрического воздействия по формуле

$$P \cdot t = \sum_{k=1}^n (i_k \cdot U_k) \cdot t/n, \quad (3.4)$$

где i_k и U_k – мгновенные значения тока и напряжения в электрохимической цепи металл-оксид-электролит, t – период оксидирования, n – число дискретных отсчетов при цифровой регистрации значений тока и напряжения.

Расчет энергии, потребленной электрохимической ячейкой при МДО образцов, показал нисходящую обратно пропорциональную зависимость потребленной энергии от индуктивности, что закономерно обусловлено увеличением реактивного сопротивления цепи, не вызывающего дополнительного тепловыделения в цепи, но участвующего в перераспределении напряжений в различные периоды импульсов (рисунок 3.10).

Однако, согласно полученных результатов, значение толщины покрытия, изменяется не монотонно при увеличении вводимой в электрическую цепь индуктивности. Введение в цепь последовательной реактивной нагрузки изменяет характер распределения электрического потенциала в зоне металл-оксид-электролит.

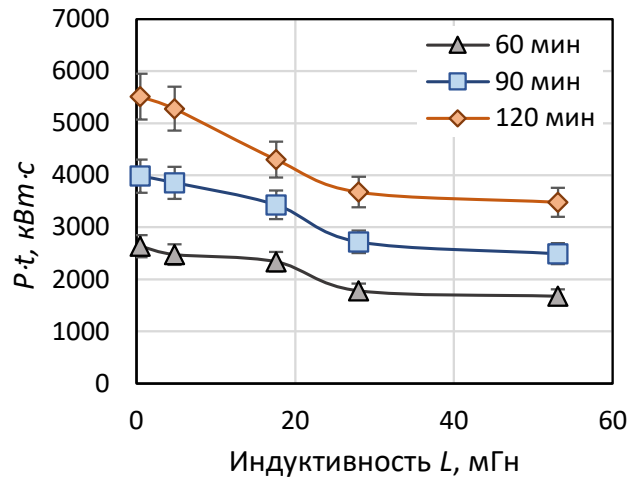


Рисунок 3.10 – Зависимость энергии $P \cdot t$ (б), затраченной при МДО образцов сплава 7075, от индуктивности L

Для получения более детальной информации о распределении напряжений в элементах электрохимической цепи был выполнен расчет напряжений. Учитывая, что технические возможности системы позволили зарегистрировать лишь значение тока в цепи, недостающие значения напряжений цепи (рисунок 3.11) были получены расчетным путем.

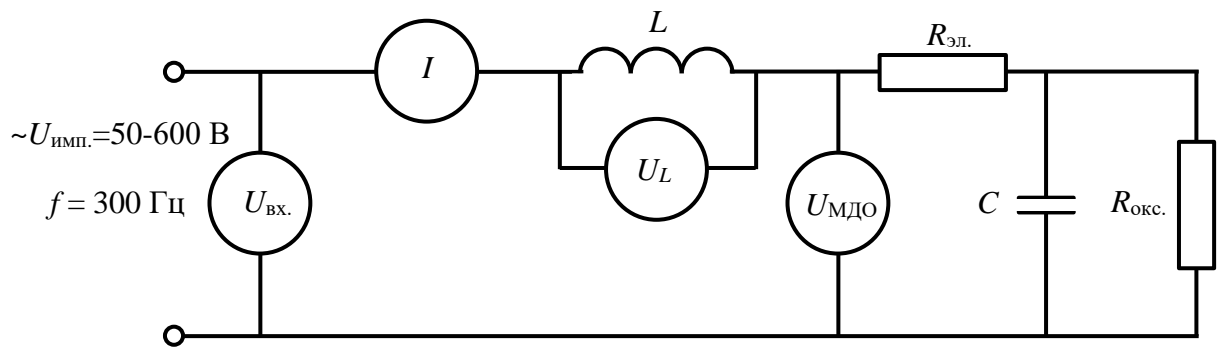


Рисунок 3.11 – Электрическая принципиальная схема МДО

Известно, что напряжение на индуктивности U_L может быть рассчитано по формуле

$$U_L = L \frac{di}{dt}, \quad (3.5)$$

Значения напряжения в зоне МДО $U_{\text{МДО}}$ определяется на электродах после индуктивности и, хоть и имеет определенное измеряемое значение, но

представляет собой распределение потенциала в областях металл-оксид-электролит. Рассчитать отдельно напряжение на поверхностях оксидного слоя не представляется возможным, так как с наружной стороны с оксидным слоем граничит электролит, как неотъемлемая составляющая процесса МДО. Поэтому при анализе процессов, происходящих в зоне МДО будем оперировать напряжением $U_{\text{МДО}}$, которое определяется разностью между напряжением импульса на входе и напряжением на индуктивности. Сопротивление $R_{\text{окс.}}$ и $R_{\text{эл.}}$ определяется сопротивлением оксидного слоя и электролита. В результате выполненных расчетов были построены диаграммы импульсного напряжения во времени на индуктивности (U_L) и в зоне металл-оксид-электролит ($U_{\text{МДО}}$) (рисунок 3.12, 3.13).

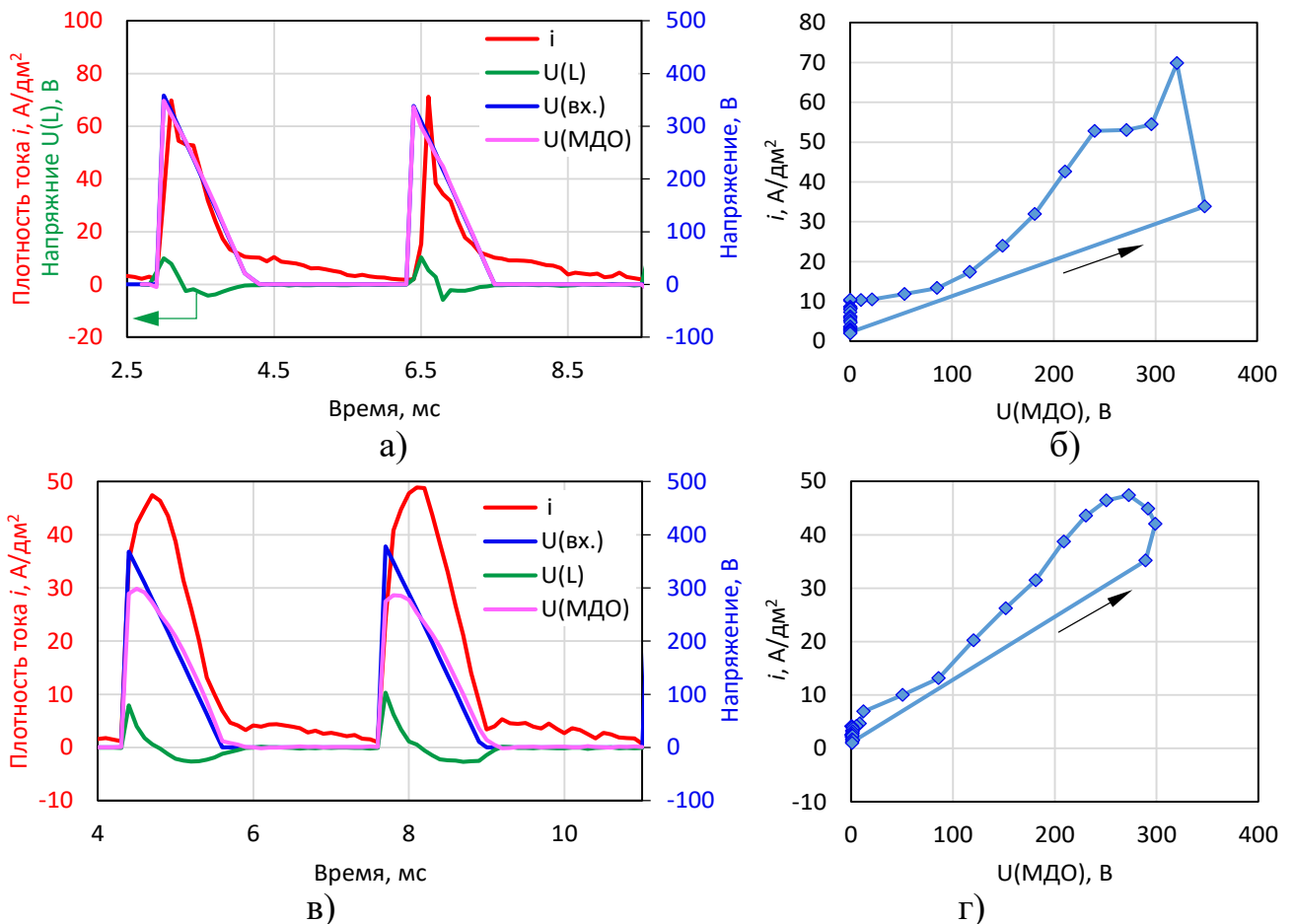


Рисунок 3.12 – Диаграммы импульсов плотности тока i и напряжения элементов электрохимической цепи (а, в) во времени и вольт-амперная характеристика зоны металл-оксид-электролит (б, г) при МДО сплава 7075 для индуктивности цепи 0,52 мГн (а, б), 4,8 мГн (в, г) после 120 мин оксидирования.

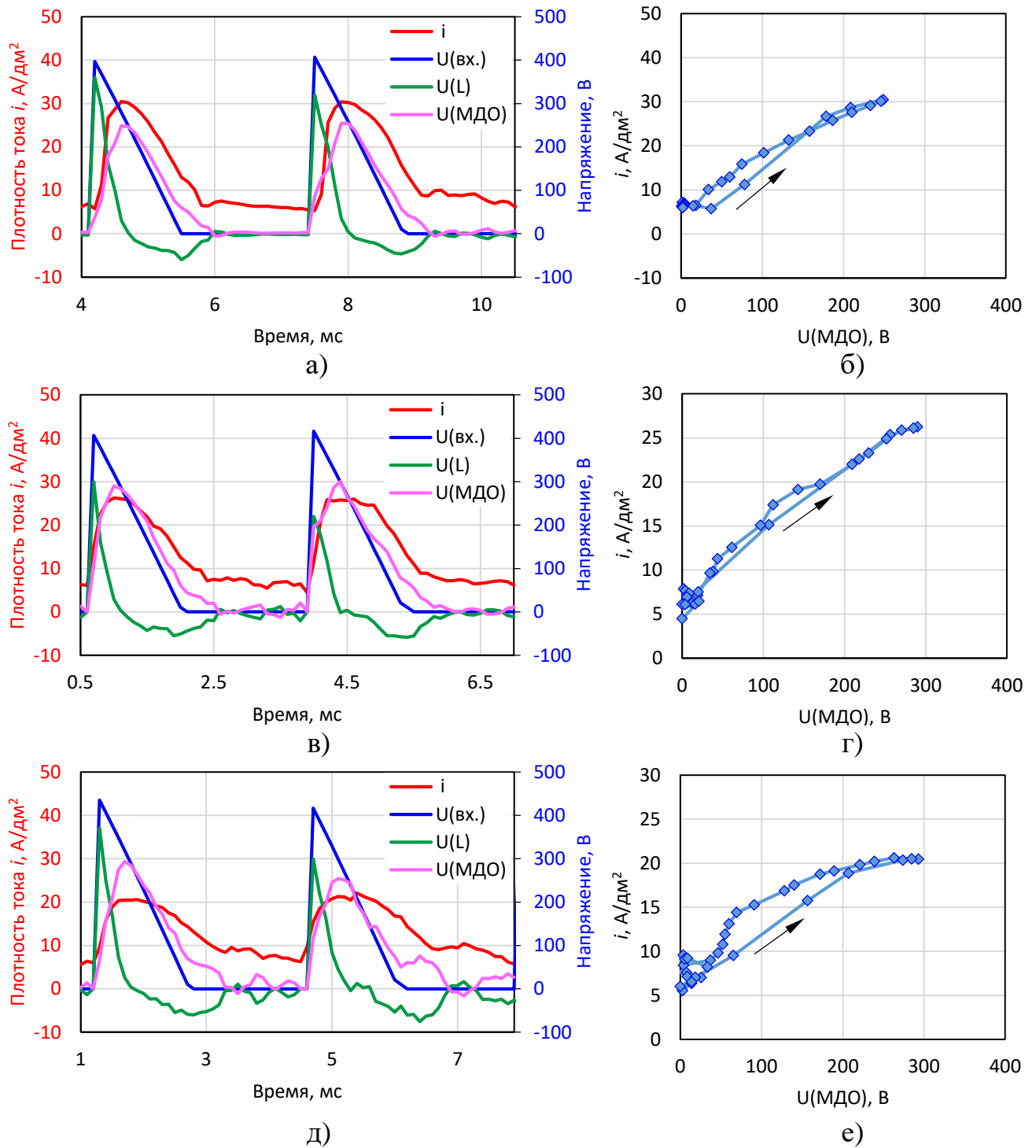


Рисунок 3.13 – Диаграммы импульсов плотности тока i и напряжения элементов электрохимической цепи (а, в, д) во времени и вольт-амперная характеристика зоны металл-оксид-электролит (б, г, е) при МДО сплава 7075 для индуктивности цепи 17,6 мГн (а, б), 28 мГн (в, г), 53,1 мГн (д, е) после 120 мин оксидирования.

Емкость C зависит от площади и толщины оксидного слоя на поверхности окисляемого металла. В расчете энергопотребления цепи значение емкости не

учитывалось. Диаграммы импульсов показывают не только изменение амплитуды напряжения импульсов, но и степень запаздывания напряжения или тока для напряжения на индуктивности и ячейке МДО. Распределение во времени плотности тока и напряжения позволило также построить вольт-амперную характеристику $I(U_{\text{МДО}})$ для одного периода единичного импульса МДО, которые были зарегистрированы по истечении 120 мин в каждом из экспериментов с различными значениями индуктивности цепи. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) зоны МДО с периодом, ограниченным достижением напряжения пробоя, приведены также на диаграмме рисунка 3.14.

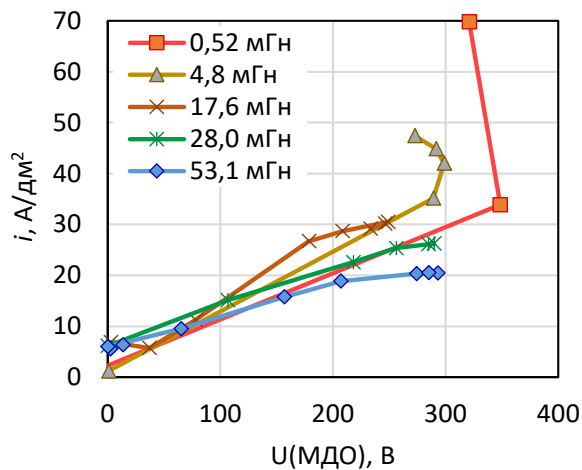


Рисунок 3.14 – ВАХ зоны металл-оксид-электролит для одного периода импульса МДО сплава 7075 при различной индуктивности цепи.

Интерполяция числовых данных для полученных диаграмм, представленная на рисунке 3.15, а, позволяет выполнить их качественную и количественную оценку. Значение напряжения, отмеченные цифрами 1 и 2 для ВАХ при индуктивности 0,5 и 4,8 мГн соответственно, превышают необходимое для пробоя напряжение в связи с резким фронтом импульсов $U_{\text{МДО}}$, формируемых тиристорным выпрямителем.

Данные характеристики качественно повторяют вид ВАХ при обратном включении р-п перехода. При напряжениях выше точек 1 и 2 происходит тепловой пробой с дальнейшим повышением тока и падением напряжения на оксидном слое.

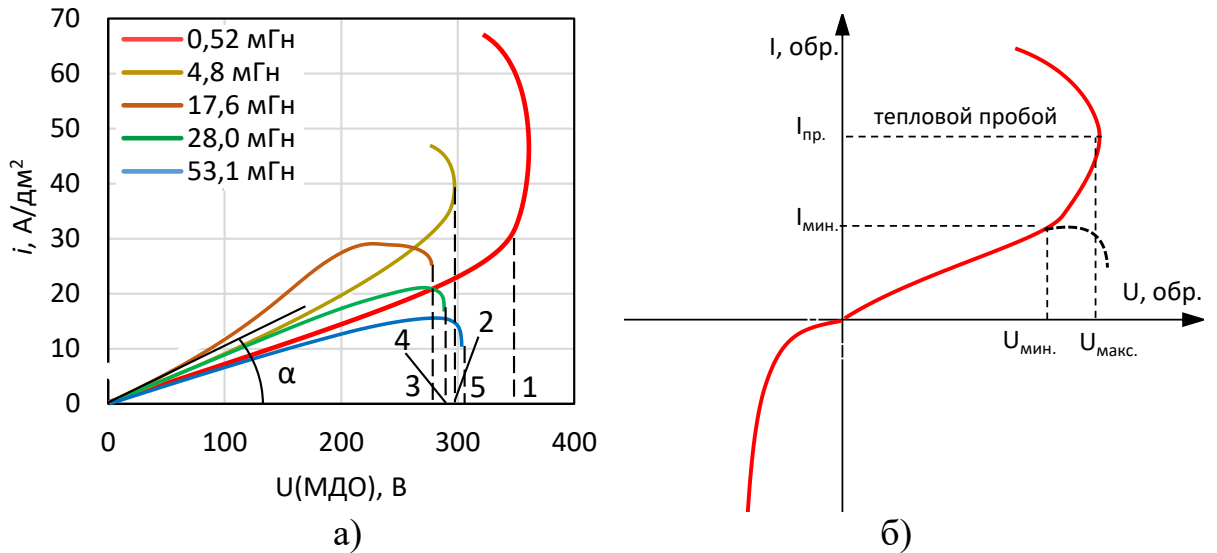


Рисунок 3.15 – Сглаженные графики ВАХ, приведенных на рисунке 3.14 (а), и ВАХ обратного включения р-п-перехода (б).

Значительная энергия импульсов при данных режимах приводит не только к окислению, но и разрушению покрытия. Между металлом и оксидным слоем, сформированным при индуктивности 0,5 мГн, присутствует рыхлый слой, толщина которого при увеличении периода оксидирования увеличивается (рисунок 3.16).

Это является недостатком структуры и свойств формируемого при таком режиме оксидного покрытия. В структуре оксидного слоя, сформированного при 0,5 и 4,8 мГн наблюдаются крупные поры, сквозные каналы, не заполненные расплавом оксида. Вышедшие на поверхность поры, число которых заметно больше в образцах, сформированных при 4,8 мГн, увеличивают шероховатость поверхности покрытий, что подтверждается полученными измерениями (рисунок 3.8). Толщина оксидного слоя при увеличении периода оксидирования растет, однако, увеличиваются и размеры пор в покрытии.

Важным параметром оксидных покрытий является их микротвердость. Твердость материала косвенно коррелирует с износостойкостью, поэтому при определенном допущении можно данный параметр использовать при экспресс косвенной оценке износостойкости покрытий.

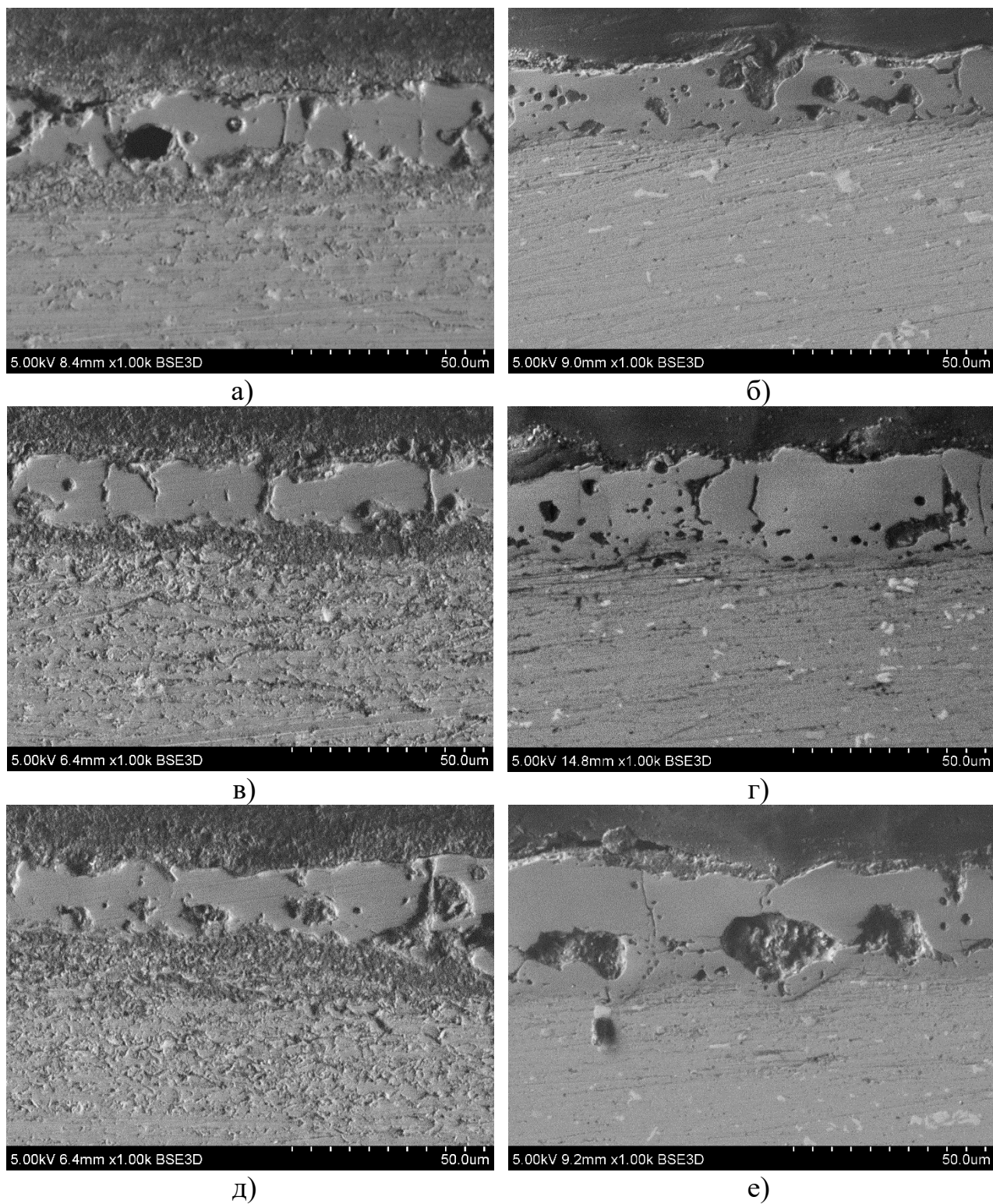


Рисунок 3.16 – Микроструктура поперечного сечения оксидных покрытий, сформированных на образцах сплава 7075 при индуктивности цепи:

а), в) и д) $L = 0,52$ мГн; б), г) и е) $L = 4,8$ мГн,
 в течение $t = 60$ мин (а, б), $t = 90$ мин (в, г) и $t = 120$ мин (д, е)

Из рисунка 3.4,в видно, что максимальной микротвердостью, пропорционально возрастающей при увеличении периода оксидирования обладают покрытия, сформированные при индуктивности цепи 17,6 мГн. При этом пропорциональный рост микротвердости наблюдается при увеличении индуктивности от 0,5 до 17,6 мГн для всех периодов оксидирования. Однако результаты, полученные при измерении микротвердости покрытий, сформированных при индуктивности 28 мГн, показали резкое ее снижение при максимальной среди всех полученных в рамках эксперимента значений толщины покрытий. Таким образом, рост твердости покрытий, не является функцией пропорциональной зависимости от толщины.

Для поиска ответа на этот вопрос, опять обратимся к вольт-амперным характеристикам формирования оксидного слоя, приведенным на рисунке 3.15,а. Угол нарастания электрического тока от напряжения импульса является характеристикой, показывающей нарастание тока тепловой проводимости при обратном включении полупроводника или переходной зоны вентильного элемента. При смене полярности внешнего источника с прямого на обратное включение, как это и происходит при анодной поляризации в процессе МДО, значение обратного тока играет большую роль, так как в начальный момент соответствует как бы разряду некоторой диффузионной емкости. Эта емкость существует тогда, когда присутствует ток через переходную зону. В данном случае слой оксида при обратном включении и является этой переходной зоной. При отсутствии индуктивности или при малом ее значении высокая скорость нарастания импульсного напряжения приводит к значительному опережению тока, протекающего через оксидный слой в результате диффузионного процесса. Резкое увеличение тока происходит при наступлении электрического и теплового пробоя слоя. Увеличение индуктивности приводит к некоторому запаздыванию роста напряжения на оксидном слое в результате скачка напряжения на индуктивности в начальный момент. Эти изменения можно наблюдать на графике зависимости отношения приращения тока к приращению напряжения di/dU на линейном участке ВАХ (рисунок 3.17).

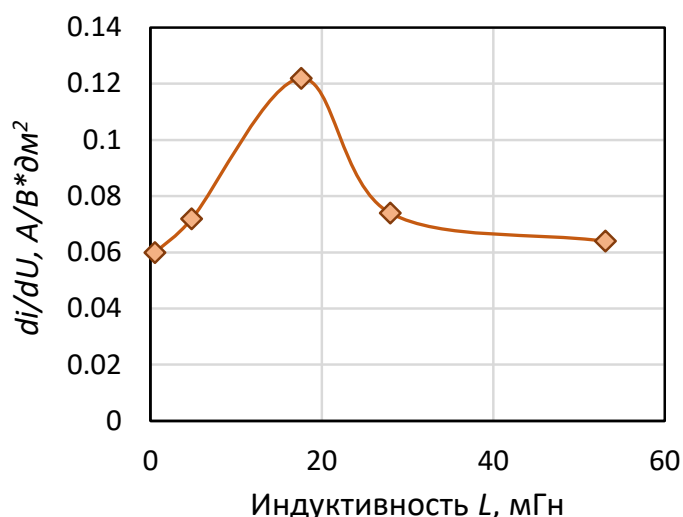


Рисунок 3.17 – Отношение i/U прямолинейного участка ВАХ зоны металл-оксид-электролит при МДО с различной индуктивностью цепи

Рост значения di/dU , который говорит об увеличении значения диффузионного тока, происходит до значения индуктивности 17,6 мГн. Дальнейшее увеличение индуктивности до 28 и 53,1 мГн приводит к снижению отношения di/dU . Введение в электрическую цепь реактивного сопротивления в виде индуктивности приводит к увеличению длительности тока разряда с одной стороны, что способствует увеличению времени жизни микродугового разряда, и к снижению энергии импульса с другой стороны, что снижает тепловую энергию его воздействия. Кроме того, тепловой пробой, сопровождающийся увеличением тока при снижении напряжения на оксидном слое, наблюдается лишь при значениях индуктивности 0,5 и 4,8 мГн. При дальнейшем увеличении индуктивности до значений 28 и 53,1 мГн, увеличение скорости изменения тока приводит к уменьшению потенциала формирования оксидного слоя и «гашению» зоны пробоя. Это и наблюдается на диаграмме ВАХ для высоких значений индуктивности. Данный эффект также был отмечен и объяснен авторами работы [132] при микродуговом оксидировании титана в гальвано-динамическом режиме. Это подтверждается также и морфологией поверхности образцов, оксидированных в течение 120 мин (рисунок 3.18).

Приведенная зависимость $di/dU(L)$ (рисунок 3.17), выявленная на основании

ВАХ, коррелирует с зависимостью $HV_{0,01}(L)$ (рисунок 3.8,в) для микротвердости при всех, входящих в рамки исследования, периодов оксидирования. Таким образом, нарастающее значение диффузионного тока, энергия импульса и «гашение» зоны пробоя в период действия импульса, являются факторами, влияющими на микротвердость формируемого в гальвано-динамическом режиме оксидного слоя. При этом необходимо отметить, что формируемый при индуктивности 17,6 мГн оксидный слой обладал минимальной пористостью, максимальной сплошностью (рисунок 3.9,а,г,ж) и низкой шероховатостью (рисунок 3.8,б).

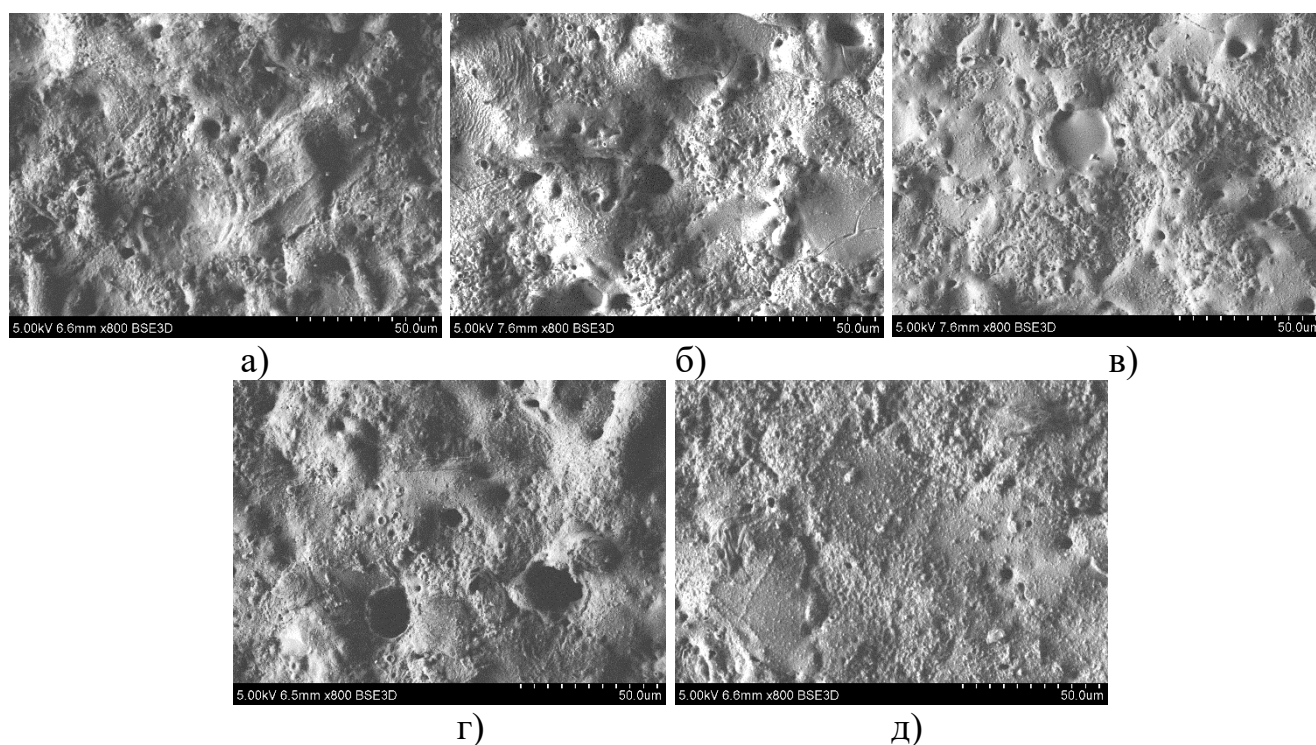


Рисунок 3.18 – Морфология поверхности оксидных покрытий, сформированных в течение 120 мин на образцах сплава 7075 при плотности тока $15,66 \text{ A/дм}^2$ и индуктивности цепи: а) 0,52 мГн, б) 4,8 мГн, в) 17,6 мГн, г) 28 мГн, д) 53,1 мГн

Несколько отличается структура поверхности образцов сплава 1163, оксидированных в силикатном электролите при различной плотности тока (рисунок 3.19) [142]. Однако необходимо отметить, что оксидированию подвергались плакированные чистым алюминием пластины.

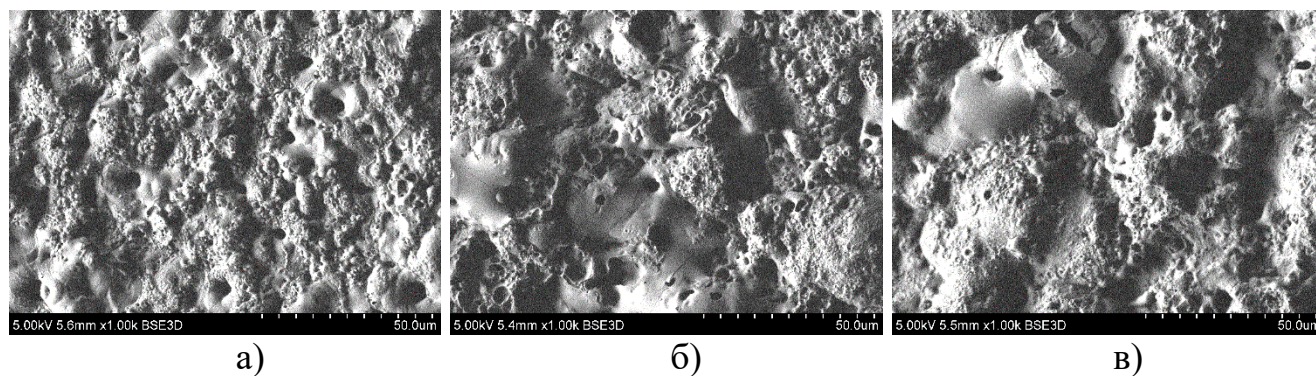


Рисунок 3.19 – Морфология поверхности оксидных покрытий, сформированных в течение 30 мин при индуктивности цепи 0,52 мГн на образцах плакированного алюминия сплава 1163 при плотности тока: а) 22 А/дм², б) 48 А/дм², в) 72 А/дм²

Поэтому можно считать, что оксидированию подвергались образцы чистого алюминия. При плотности тока, 22 А/дм², поверхность имеет достаточно грубый холмистый рельеф с множеством неравномерно распределенных по поверхности и диаметру пор, в отличие от поверхности оксидированных образцов сплава 7075. Поверхности образцов сплава 7075, сформированная при индуктивности цепи 17,6 мГн и 53,1 мГн имеют наименьшее число пор. Имеющиеся поверхностные поры размерами не более 5 мкм, кратеры каналов как правило равномерно заполнены расплавом, что подтверждает отсутствие разбрызгивания. На покрытиях, сформированных при индуктивности 28 мГн наблюдается большее количество крупных открытых пор, что подтверждает также наибольшую измеренную шероховатость покрытий при наибольшей средней толщине покрытий. Покрытия, полученные при низкой индуктивности цепи, не имеют большого числа крупных пор, однако визуально оцениваются как имеющие более неравномерный рельеф поверхности, что также подтверждается неравномерностью толщины по всей поверхности сформированного на образцах оксидного покрытия.

3.3. Выводы по разделу 3

При проведении исследований в области оксидирования и поиску методов повышения эффективности микродугового оксидирования алюминиевых сплавов были получены следующие результаты и выводы:

1. Для оксидирования алюминиевых сплавов повышенной прочности был предложен электролит на основе гексаметафосфата, силиката и гидроксида натрия химической чистоты, который показал лучшие результаты исследований характеристик формируемого оксидного слоя в сравнении с электролитом на силикатной основе.

2. Проведен полный факторный эксперимент, направленный на исследование характеристик и свойств оксидных покрытий, формируемых на деформируемом алюминиевом сплаве повышенной прочности 7075 при варьируемых факторах: период оксидирования, плотность тока, индуктивность электрической цепи. В результате эксперимента были установлены закономерности изменения толщины, шероховатости и микротвердости оксидных покрытий от индуктивности цепи и периода оксидирования.

3. Установлено, что повышение толщины оксидного слоя до значений 35 мГн происходит по мере повышения индуктивности до 28 мГн, дальнейшее повышение индуктивности приводит к снижению толщины оксидного слоя. Наибольшее значение микротвердости при наименьшем значении шероховатости R_a получено при значении индуктивности цепи 17,6 мГн. Установленные закономерности связаны изменением коэффициента заполнения импульса тока разряда и действующего значения плотности тока. При низком значении индуктивности высокая скорость нарастания импульсного напряжения приводит к значительному опережению импульса тока, что происходит при протекании через оксидный слой диффузионного тока. Увеличение до определенного значения реактивного сопротивления в виде индуктивности приводит к увеличению длительности тока разряда, что способствует увеличению времени жизни микродугового разряда при снижении энергии импульса. Сформированная при

таких режимах структура оксидного слоя характеризуется наличием равномерно распределенных по поверхности пор с размерами, не превышающими 5 мкм, и равномерно заполненными кратерами каналов. Дальнейшее увеличение реактивного сопротивления приводит к уменьшению приращения тока к напряжению импульса, снижению потенциала формирования оксидного слоя и «гашению» зоны пробоя.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ПОКРЫТИЯМИ

4.1. Исследование характера усталостного разрушения алюминиевого сплава 7075 без поверхностной обработки при циклических испытаниях на изгиб

Согласно результатам аналитического обзора, защитные оксидные покрытия как правило повышают усталостную прочность алюминиевых изделий [151]. Для проведения усталостных механических испытаний были подготовлены образцы алюминиевого сплава 7075 и 1163 по форме двойной лопатки с радиальными вырезками (рисунок 2.10). С целью определения оптимальных параметров нагружения, позволяющие испытывать образцы с малоцикловой усталостью на базе менее 10^6 циклов до разрушения, были проведены испытания четырех серий образцов в состоянии поставки без формируемого на них оксидного покрытия. Для этого изготовленные образцы были подвергнуты полировке с целью снижения влияния рисков, локальных повреждений и других поверхностных дефектов на характеристики циклической усталости.

Образцы были испытаны при различных напряжениях цикла, шаг изменения напряжения для каждого последующего образца подбирали исходя из результатов испытаний. Испытания были проведены при симметричной нагрузке с постоянной амплитудой цикла σ_M .

В качестве параметра, характеризующего разрушение образца была выбрана частота автоколебаний. Такой параметр, как снижение частоты автоколебаний Δf , связан с изменением целостности сечения или структуры образца или изделия [152]. Данный параметр также характеризует упругие свойства материала. Поэтому может являться критерием определения степени упрочнения или разупрочнения образца. Первый образец был испытан при напряжении цикла нагружения, равном 210 МПа. Диаграмма зависимости частоты от числа циклов нагружения одного из испытаний при амплитуде цикла 210 МПа приведена на рисунке 4.1.

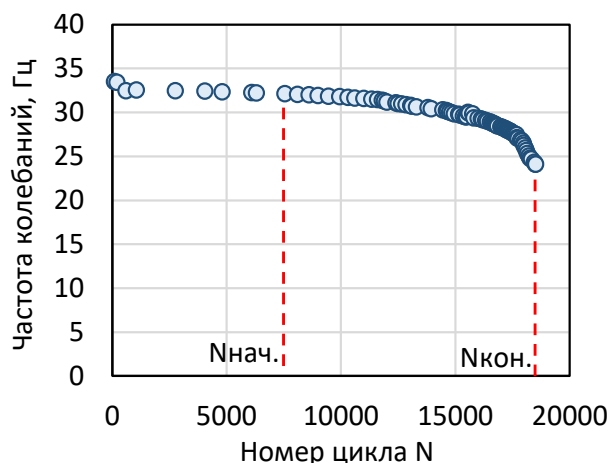


Рисунок 4.1 – Диаграмма зависимости частоты колебаний от номера цикла при испытании образцов сплава 7075 при напряжении цикла 210 МПа

Полученные в результате испытаний данные о числе циклов до разрушения позволили при дальнейшем проведении исследований сделать выбор в сторону снижения амплитуды напряжения цикла. Дальнейший выбор значений напряжения цикла σ_M был определен из ряда: 210, 190, 180, 170 МПа.

Результаты испытаний образцов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты усталостных испытаний образцов сплава 7075 без МДО.

Номер образца	Напряжение, МПа	Ширина образца, мм	Толщина образца, мм	Число циклов $N_{кон.}$	Число циклов $N_{нач.}$	Начальная частота колебаний $f_{нач.}$, Гц	Конечная частота колебаний $f_{кон.}$, Гц
Без_МДО_1.1	210	1,82	1,97	18517	8106	32,49	24,12
Без_МДО_1.2		1,78	1,93	20435	9468	30,64	24,63
Без_МДО_1.3		1,79	1,87	15385	8456	31,16	23,06
Без_МДО_2.1	190	1,77	1,82	56986	29609	31,70	24,08
Без_МДО_2.1		1,74	1,84	47876	25803	31,23	24,72
Без_МДО_2.2		1,80	1,85	38567	19576	30,35	25,07
Без_МДО_3.1	180	1,66	1,88	65854	51823	28,87	24,13
Без_МДО_3.2		1,72	1,89	94473	72594	30,08	24,23
Без_МДО_3.3		1,75	1,83	71633	51738	30,22	24,27
Без_МДО_4.1	170	1,79	1,92	284222	155566	32,76	27,78
Без_МДО_4.2		1,40	1,87	128765	83574	24,78	22,17
Без_МДО_4.3		1,75	1,86	145735	96363	29,64	25,20

Диаграммы результатов испытаний для образцов при напряжении цикла 190, 180 и 170 МПа приведены на (рисунок 4.2).

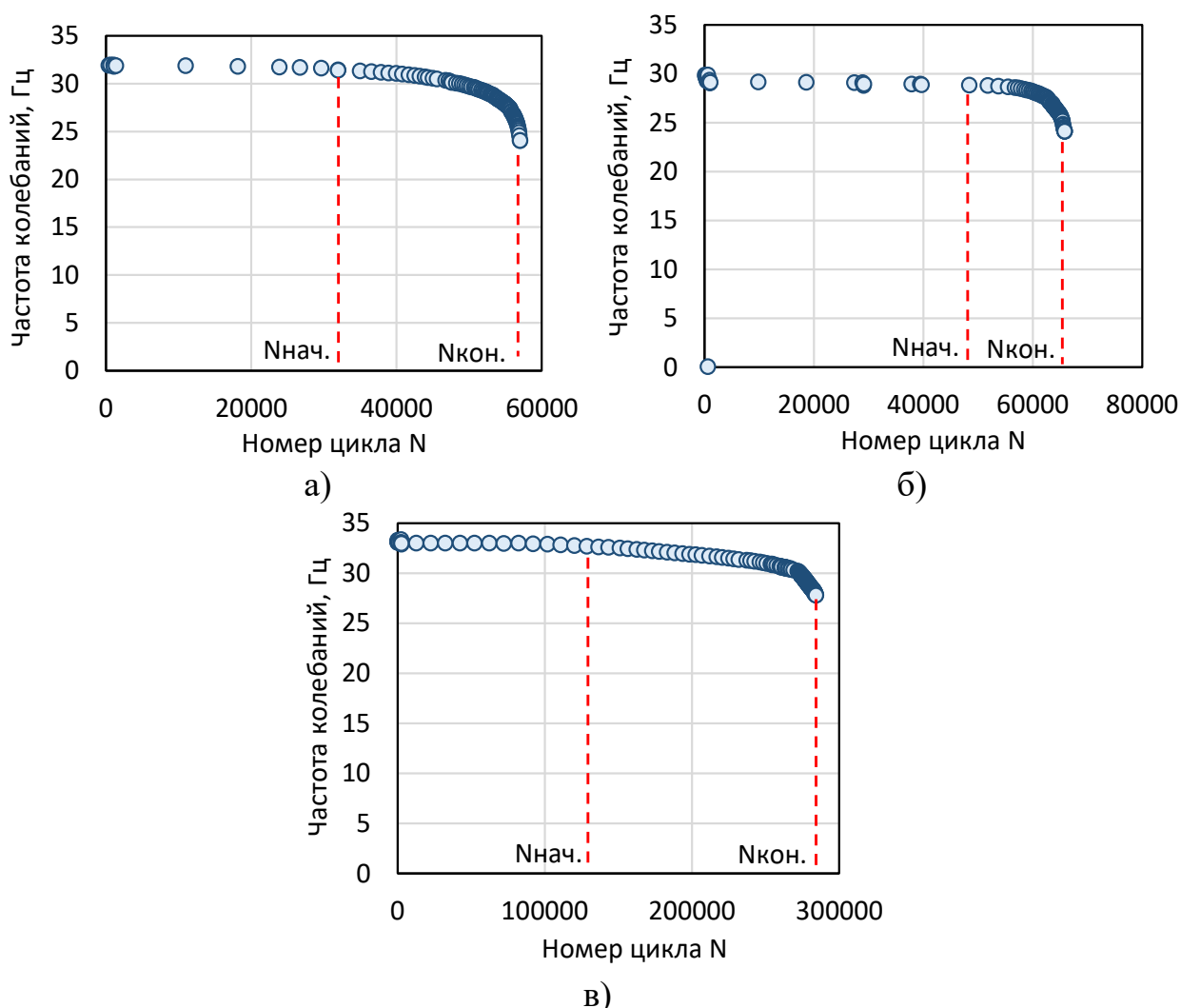


Рисунок 4.2 – Диаграммы зависимости частоты колебаний от номера цикла при испытании образцов сплава 7075 при напряжениях цикла σ_M :

а) 190 МПа, б) 180 МПа, в) 170 МПа

На диаграммах отмечены значения числа циклов, при которых было достигнуто начало снижения частоты колебаний $N_{нач.}$ и зафиксировано значение частоты остановки испытания $N_{кон.}$. Результаты были внесены в таблицу для использования в дальнейшем анализе. Учитывая известные из теории усталости факты [153], известно, что начальный период усталости при циклическом нагружении материала, называемый инкубационным периодом, протекает в условиях циклической микротекучести, последующей циклической текучести и

циклического упрочнения материала. Инкубационный период может оканчиваться упрочнением или разупрочнением материала в зависимости от первоначальных свойств пластичности материала. Данный период протекает без образования микротрещин, что не вызывает макроизменений в структуре материала образца и не может вызвать снижения частоты резонансного знакопеременного автоколебания. Однако, при существенном изменении свойств материала в сторону его упрочнения, может привести даже к увеличению частоты колебаний. Пренебрегая незначительными девиациями в сторону увеличения частоты, регистрировалось наступление момента начала монотонного снижения частоты, фиксируемого цифровой индикацией установки, принятого как $N_{\text{нач.}}$. После начала снижения частоты резонансных автоколебаний отслеживался момент снижения частоты на 5-8 Гц, после чего испытание останавливалось. Учитывая, что регистрация частоты и остановка испытания выполнялись вручную, возможны были отклонения по частоте, которые привели к девиации значений снижения частоты $\Delta f = f_{\text{нач.}} - f_{\text{кон.}}$. В ту или иную сторону. Однако, девиация диапазона снижения частоты Δf в дальнейшем использована для установления особенности развития усталостных повреждений в образцах с покрытиями и в состоянии поставки. На рисунке 4.3 представлен фрагмент диаграммы Веллера для испытания серии образцов сплава 7075 в состоянии поставки.

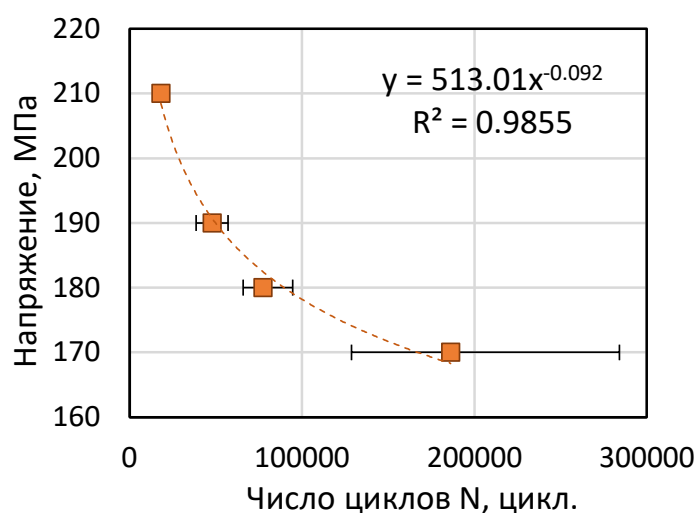


Рисунок 4.3 – Диаграмма усталости Веллера, полученная по результатам испытаний образцов сплава 7075 без МДО

Полученная диаграмма Веллера хорошо аппроксимируется степенной функцией $\sigma_M = 513,01N^{-0,092}$ для зависимости напряжения цикла от числа циклов до разрушения при усталостном испытании. Достоверность аппроксимации имеет высокий уровень $R^2 = 0,986$.

В качестве величины «число циклов до разрушения N» выбрана величина, определяемая не при полном разрушении образца, а при снижении частоты колебаний на 5-10 Гц ($N_{кон.}$), чему было дано пояснение выше. Это было выполнено с целью установления характера развития магистральных трещин в образцах при испытании и для установления влияния наличия оксидного слоя, сформированного при МДО, на особенности развития циклических повреждений в алюминиевых сплавах.

После остановки испытания образцы снимались с испытательной остановки и выполнялся анализ их поверхности, определение размеров усталостных магистральных трещин, образовавшихся на боковых поверхностях.

Перед испытанием образцов после их полировки было выполнено фотографирование обеих поверхностей. После испытания было выполнено фотографирование тех примыкающих к краю областей, где были обнаружены видимые трещины. На рисунке 4.4. приведены фото нескольких поверхностей образцов, сфотографированных до и после испытания. Необходимо отметить влияние наличия локальных структурных дефектов на склонность материала к образованию поверхностных трещин. На фото структур видно, что, например, при испытании некоторых образцов из серии испытанных с максимальной амплитудой цикла нагружения 210 и 190 МПа в месте расположения зоны развития магистральной трещины не наблюдается локальных дефектов в виде царапин, рисок, выемок (рисунок 4.4,а,б), даже при наличии локального гладкого дефекта рядом с зоной будущего развития трещины (рисунок 4.4,в,г).

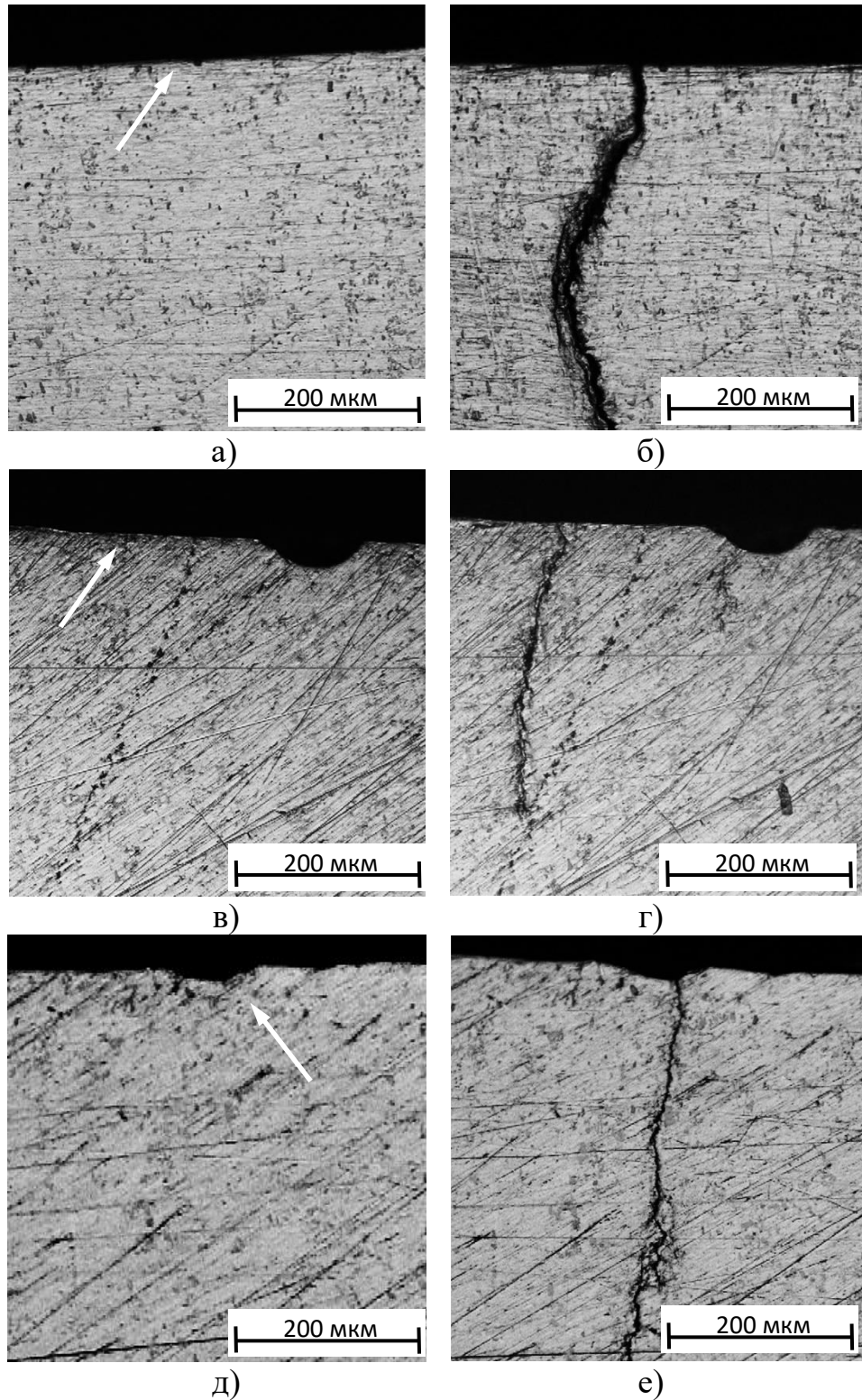


Рисунок 4.4 – Структура поверхности образцов сплава 7075 до и после усталостных испытаний: а) и б) $\sigma_m = 210$ МПа, в) и г) $\sigma_m = 190$ МПа, д) и е) $\sigma_m = 170$ МПа

При этом встречаются случаи развития трещины из области с небольшой локальной выемкой (рисунок 4.4,д,е). Какой-либо закономерности или

существенного влияния на результаты усталостных испытаний поверхностных дефектов, оставшихся после подготовки образцов путем предварительной полировки, обнаружено не было.

Далее по результатам анализа фотографий поверхности структур и определения размеров поверхностных трещины расчетным путем определялся суммарный размер магистральных трещин, ослабляющих сечение образца с обеих сторон. Это можно видеть по степени развития деформационных полос скольжения, образовавшихся по берегам растущей трещины (рисунок 4.5).

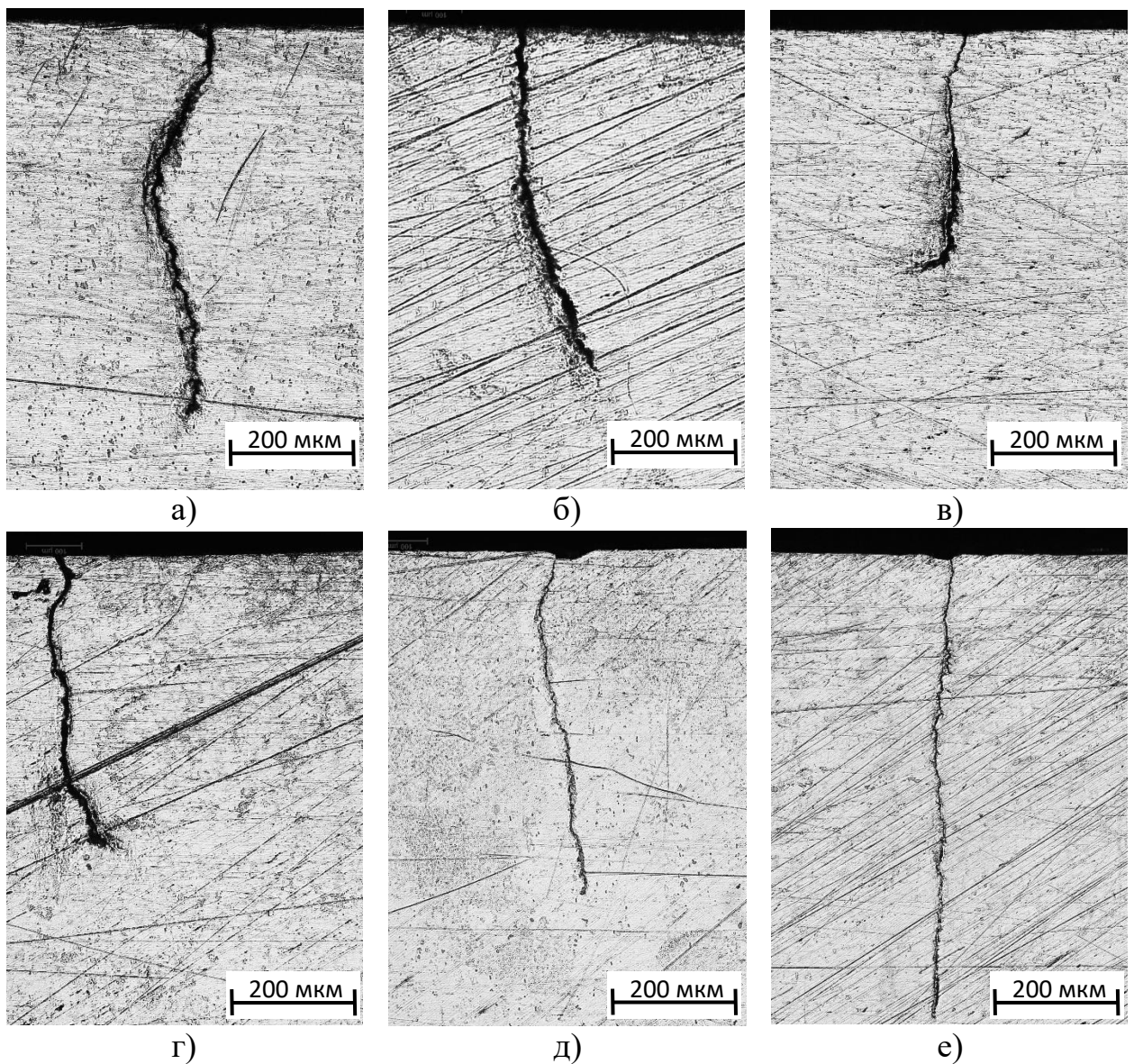


Рисунок 4.5 – Магистральные трещины в образцах сплава 7075 после усталостных испытаний: а) и б), $\sigma_m = 210$ МПа в) и г) $\sigma_m = 190$ МПа, д) и е) $\sigma_m = 170$ МПа

По характеру развития трещин видно, что при большем значении амплитуды цикла наблюдается большая пластической деформации устья продвигающейся трещины. Начальный рост трещин сопровождается меньшей пластической деформацией, так как в области, отстоящей от поверхности на расстоянии не более 10 мкм, на большинстве трещин деформационные полосы или отсутствуют совсем, или незначительны. На образцах с наименьшей амплитудой напряжения цикла $\sigma_M = 170$ МПа (рисунок 4.5, д, е) деформационные полосы вдоль берегов трещин выражены одинаково по всей длине трещин и гораздо слабее, чем в образцах с большей амплитудой цикла.

По результатам полученных и приведенных в таблице 4.1 данных, были выполнены расчеты коэффициента K_N , равного отношению числа циклов испытания, в течение которых происходил рост магистральных трещин, к конечному числу циклов по окончании испытания, по формуле

$$K_N = (N_{\text{кон.}} - N_{\text{нач.}}) / N_{\text{кон.}} \quad (4.1)$$

Снижение частоты колебаний образцов, в течение которого происходило развитие магистральных трещин, рассчитывалось как $\Delta f = f_{\text{нач.}} - f_{\text{кон.}}$. Результаты расчетов сведены в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты усталостных испытаний образцов сплава 7075 без МДО.

Номер образца	Напряжение, МПа	$K_N = (N_{\text{кон.}} - N_{\text{нач.}}) / N_{\text{кон.}}$	Снижение частоты Δf , Гц	Наибольшая длина трещины, мм
Без_МДО_1.1	210	0,562	8,37	1,175
Без_МДО_1.2		0,439	6,01	0,900
Без_МДО_1.3		0,515	7,88	1,140
Без_МДО_2.1	190	0,480	7,62	1,250
Без_МДО_2.1		0,461	6,51	0,950
Без_МДО_2.2		0,337	5,28	0,830
Без_МДО_3.1	180	0,213	4,74	0,700
Без_МДО_3.2		0,306	5,55	0,850
Без_МДО_3.3		0,278	5,65	0,780
Без_МДО_4.1	170	0,547	4,98	0,900
Без_МДО_4.2		0,320	5,02	0,750
Без_МДО_4.3		0,270	4,46	0,680

Далее были построены зависимости, определяющие связь между изменением частоты резонансных колебаний образца Δf , длиной магистральной трещины $L_{тр.}$ и вновь введенным коэффициентом $K_N = (N_{кон.} - N_{нач.}) / N_{кон.}$, определяющим отношение числа циклов в период развития магистральной трещины к общему числу циклов (рисунок 4.6).

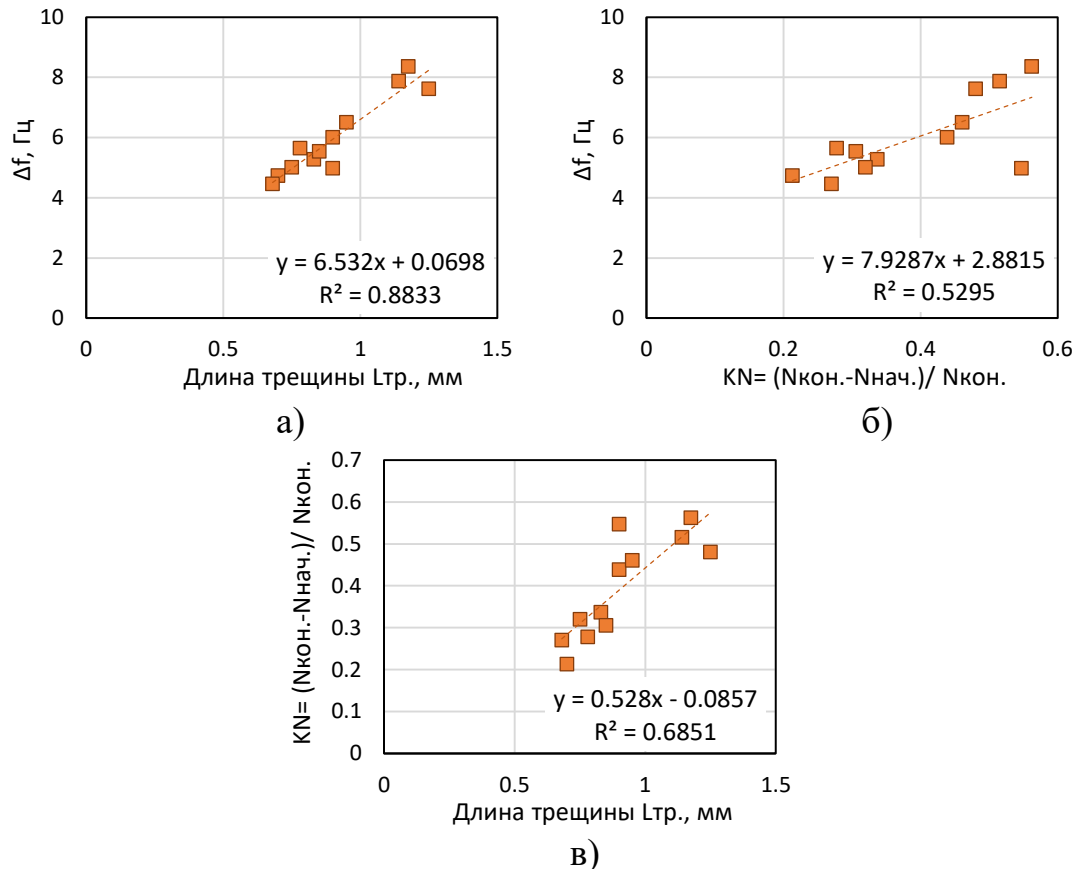


Рисунок 4.6 – Зависимости $\Delta f(L_{тр.})$ (а), $K_N(\Delta f)$ (б) и $K_N(L_{тр.})$, полученные по результатам испытаний образцов сплава 7075 без МДО

Установленная зависимость снижения частоты автоколебаний Δf образцов от длины сформировавшихся в них трещин $L_{тр.}$ может быть линейно аппроксимирована и имеет высокую степень достоверности $R^2 = 0,88$. Несколько меньшую достоверность линейной аппроксимации выявлена для зависимости $(L_{тр.})$, где $R^2 = 0,69$ и для $\Delta f(K_N)$, где $R^2 = 0,53$. Установленные линейные зависимости между данными параметрами свидетельствуют о наличии устойчивой связи между параметрами усталостного разрушения алюминиевых сплавов.

Данные связи могут быть использованы для характеристики процесса накопления усталостных повреждений на основе состояния материала.

4.2. Влияние оксидных покрытий, сформированных на алюминиевых образцах методом МДО, на характеристики усталости в условиях циклической деформации

Целью дальнейшего исследования являлось установление влияния наличия оксидных покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах на параметры усталости и характер развития усталостных повреждений в материалах с оксидными покрытиями. Для этого образцы для усталостных испытаний были подвергнуты МДО со следующими режимами оксидирования: плотность тока $i = 15,66 \text{ А/дм}^2$, индуктивность цепи $L = 17,6 \text{ мГн}$, период оксидирования 30, 60, 90 мин. Выбор значения индуктивности обоснован тем, что при индуктивности 17,6 мГн были получены наибольшие значения микротвердости в сочетании с высокой равномерностью формирования оксидного слоя по поверхности, его низкой шероховатостью и стабильным ростом значений толщины покрытий при увеличении периода оксидирования. Образцы сплава 7075 так же перед МДО, как и образцы без оксидирования, были предварительно отполированы для того, чтобы избежать наследственность поверхностных повреждений, которая может проявиться на низких значениях толщин и повлиять на результаты исследований.

Испытания образцов после МДО проводили на тех же параметрах, что и образцов без оксидирования, то есть на симметричном цикле нагружения при постоянном значении амплитуды цикла σ_M в течение всего периода испытаний до остановки эксперимента после снижения частоты автоколебаний, вызванной ростом магистральной трещины от 0,55 до 1,15 мм. Учитывая большой объем проведенных испытаний (каждое испытание было проведено не менее 3-х раз) в таб. 4.3 представлены усредненные результаты с приведением отклонений от среднего значения, полученного для каждой точки испытания.

На рисунке 4.7 приведены диаграммы Веллера для результатов усталостных испытаний серий образцов сплава 7075 после МДО, выполненного в течение 30, 60 и 90 мин.

Таблица 4.3 – Результаты усталостных испытаний образцов сплава 7075 после МДО.

Период МДО, мин	σ , МПа	$N_{\text{кон.}}$	$N_{\text{нач.}}$	Откл. $N_{\text{кон.}}$ (+)	Откл. $N_{\text{кон.}}$ (-)	K_N	Δf , Гц	Лтр., мм
Без МДО	170	186241	107531	97981	57476	0,379	4,82	0,78
30		212802	134530	61771	37452	0,367	6,54	0,59
60		168477	97240	26196	34103	0,423	7,75	0,73
90		160662	92746	33010	48194	0,423	7,04	0,68
Без МДО	180	77320	56385	17153	11466	0,265	5,31	0,78
30		117407	70810	27586	31932	0,397	6,88	0,65
60		91586	54725	12099	6076	0,360	8,38	0,8
90		79188	33663	27379	20792	0,536	7,70	0,8
Без МДО	190	47810	26996	9176	9243	0,426	6,47	1,01
30		69598	38748	11965	10033	0,443	7,25	0,74
60		64442	34346	5304	5555	0,467	7,75	0,88
90		52724	21422	9413	8142	0,594	10,49	0,94
Без МДО	210	18112	9010	2323	2727	0,505	7,42	1,07
30		38679	17653	5667	7943	0,544	8,06	0,82
60		32726	18453	5667	979	0,436	8,92	0,83
90		27569	11338	1879	1985	0,589	9,66	0,92

В дальнейшем информация будет приведена именно в такой классификации, в связи с тем, что оксидные покрытия, полученные при оксидировании, выполненном в течение различных периодов времени при постоянной индуктивности $L = 17,6$ мГн – это совокупность характеристик и свойств оксидного слоя, определяющих его толщину, шероховатость и микротвердость.

Все характеристики при совокупном применении трех факторов оксидирования получены в их сочетании.

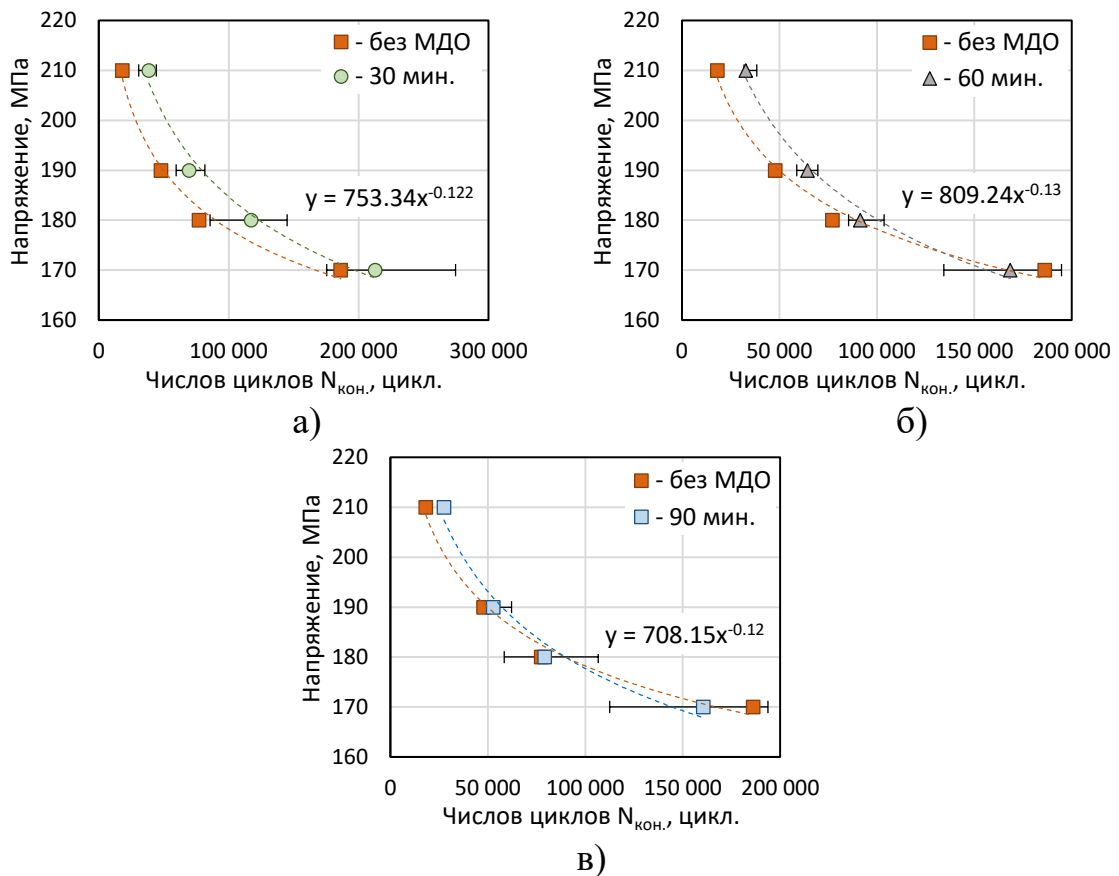


Рисунок 4.7 – Диаграммы Веллера, полученные по результатам испытаний образцов сплава 7075 с МДО, выполненным в течение: а) 30 мин, б) 60 мин, в) 90 мин

Диаграммы построены с наложением диаграммы Веллера для результатов испытаний, полученных на образцах сплава 7075 в состоянии поставки без оксидирования. Очевидно, что диаграмма усталости, полученная для образцов с оксидными покрытиями, сформированными в течение 30 мин оксидирования, расположена правее по оси абсцисс. Это говорит о более позднем наступлении разрушения в данных образцах. Подтверждение этому можно найти и на диаграммах, показывающих начало развития трещин.

Несколько по-иному выглядит поведение образцов с оксидными покрытиями, сформированными на образцах в течение 60 и 90 мин. Увеличение периода оксидирования при более низких значениях напряжений цикла приводит

к снижению усталостной долговечности образцов, что хорошо видно на диаграммах Веллера.

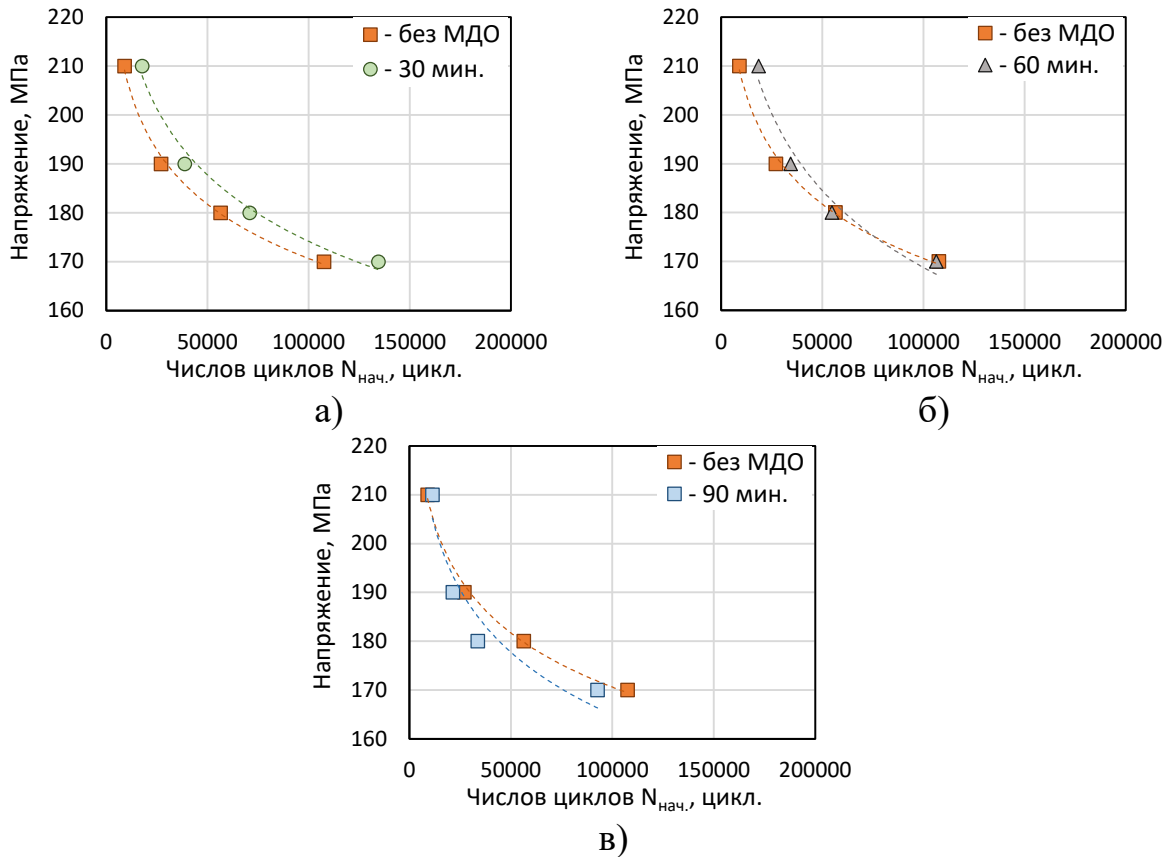


Рисунок 4.8 – Диаграммы зависимости начала развития магистральных трещин $N_{нач.}$ от напряжения цикла σ_M , полученные по результатам испытаний образцов сплава 7075 с МДО, выполненным в течение: а) 30 мин, б) 60 мин, в) 90 мин

На диаграммах рисунка 4.8 для образцов с периодом оксидирования 90 мин наблюдается занижение числа циклов начала развития трещин практически для всех значений напряжений цикла в сравнении со значениями для образцов без оксидного покрытия. Результирующие графики на рисунке 4.9 позволяют численно оценить установленные закономерности для образцов с оксидными покрытиями в сравнении с образцами без покрытий. Из диаграмм видно, что увеличение долговечности для всех периодов оксидирования, рассматриваемых при выполнении исследования (30-90 мин), наблюдается лишь для больших значений амплитуд цикла $\sigma_M = 210$ МПа. Причем, с увеличением периода оксидирования, то есть толщины, а также и твердости сформированного оксидного слоя, увеличение долговечности относительно образцов без оксидного покрытия снижается с 114 до

52 %. Для полного, заданного рамками эксперимента диапазона напряжений цикла от 170 до 210 МПа, повышение долговечности наблюдается для образцов с оксидным слоем, сформированным при наименьшем периоде оксидирования, то есть при 30 мин оксидирования. При этом, если рассматривать в качестве периода долговечности число циклов до начала развития магистральной трещины, то приращение долговечности составляет 25-96 % соответственно для напряжений 170-210 МПа.

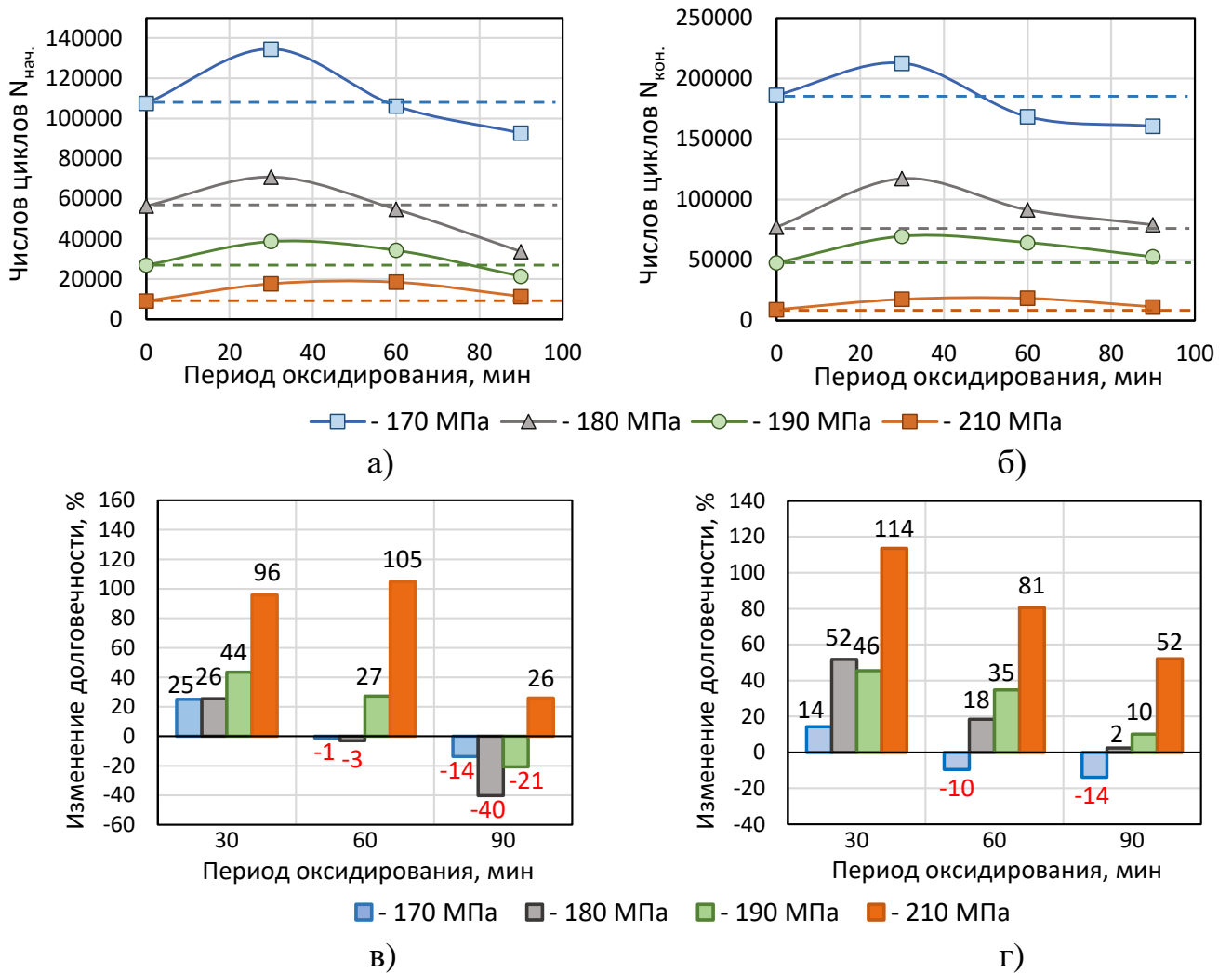


Рисунок 4.9 – Диаграммы зависимости числа циклов до начала развития магистральных трещин (а, в) и до разрушения (б, г) от периода оксидирования

Таким образом, оксидные покрытия наибольшей толщины >30 мкм, что регулируется периодом оксидирования, обладают наибольшим эффектом сдерживания развития магистральных трещин, наблюдается для значительных значений напряжений цикла > 200 МПа при циклической деформации изгибом.

Покрyтия меньшей толщины < 20 мкм, определяемые наименьшим периодом окисидирования, препятствуют началу развития усталостных повреждених, в максимально широком диапазоне напряжений цикла 170-210 МПа, определяемых рамками эксперимента.

Отличительными особенностями зарегистрированных магистральных трещин является их ветвление, изменение напряжения распространения. Это хорошо видно на структурах поверхности, не подверженных шлифовке после испытания (рисунок 4.10,а,б,в,д). Для определения длины трещин в последствии поверхность большинства образцов была отшлифована и протравлена.

На образцах с оксидным слоем не наблюдается видимой пластической деформации, которая наблюдалась по краям образованных трещин в образцах, не подверженных окисидированию (рисунок 4.5). Это объясняется наличием твердого наружного модифицированного слоя оксида алюминия, как упрочняющего фактора, сдерживающего пластическую деформацию в наружных слоях деформируемых образцов.

Характер развития трещин при циклической деформации образцов с оксидным покрытием и связанные с ним особенности, связанные с накоплением усталостных повреждених и переходом к стадии начала развития магистральных трещин, отличаются от закономерностей, установленных для образцов без покрытий. Это подтверждается зависимостями, установленными между длиной образующейся магистральной трещины $L_{тр.}$, значением изменения частоты автоколебаний $\Delta f(L_{тр.})$ при испытании и коэффициентом $K_N(L_{тр.})$, определяемым как отношение периода развития трещины к периоду долговечности.

Значения каждой из приведенных на диаграммах рисунка 4.11 зависимостей для результатов испытаний образцов с оксидными покрытиями лежат выше значений зависимостей для образцов без МДО покрытий. Скорость продольной волны в корунде в зависимости от пористости может варьироваться от 7600 до 10300 м/с, что выше скорости звука в алюминиевых сплавах (5200-6400 м/с). Большее значение скорости звука, дает большее значение частоты собственных колебаний.

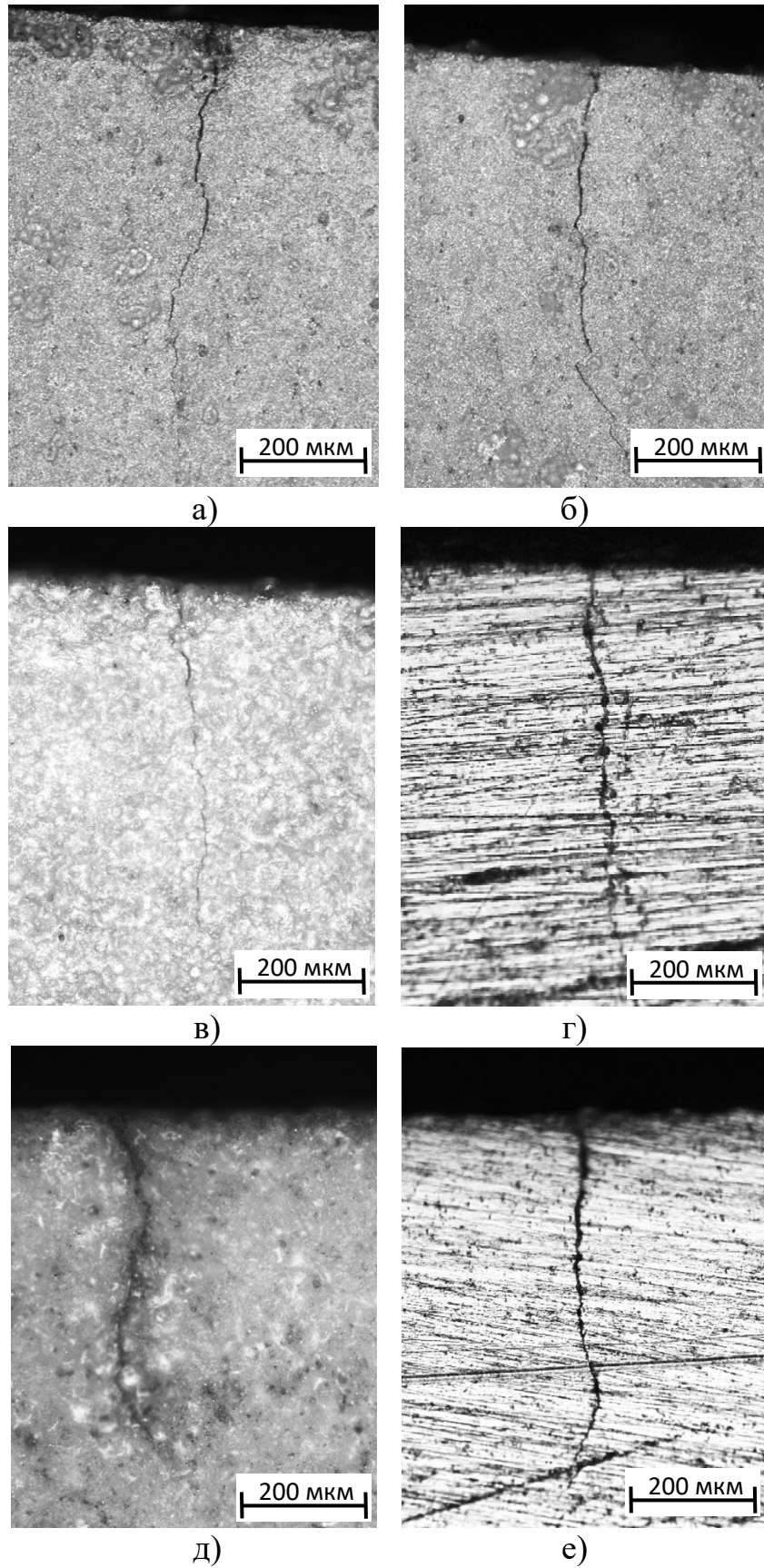


Рисунок 4.10 – Вид магистральных трещина после усталостных испытаний образцов сплава 7075 с оксидными покрытиями, сформированными в течение 30 мин (а, б), 60 мин (в, г) и 90 мин (д, е)

При одной и той же длине образовавшейся магистральной трещины снижение частоты резонансных колебаний больше в образцах с оксидными покрытиями при более длительном относительной общей долговечности периоде развития трещин. То есть при высоких значениях напряжений цикла оксидные покрытия различной толщины, исследованной в рамках данной работы, способствуют сдерживанию развития трещин. Для низких значений амплитуды напряжения цикла сдерживающим фактором обладают оксидные покрытия до определенного значения толщины покрытий, что в рамках проведенных исследований ограничено 30 мин МДО.

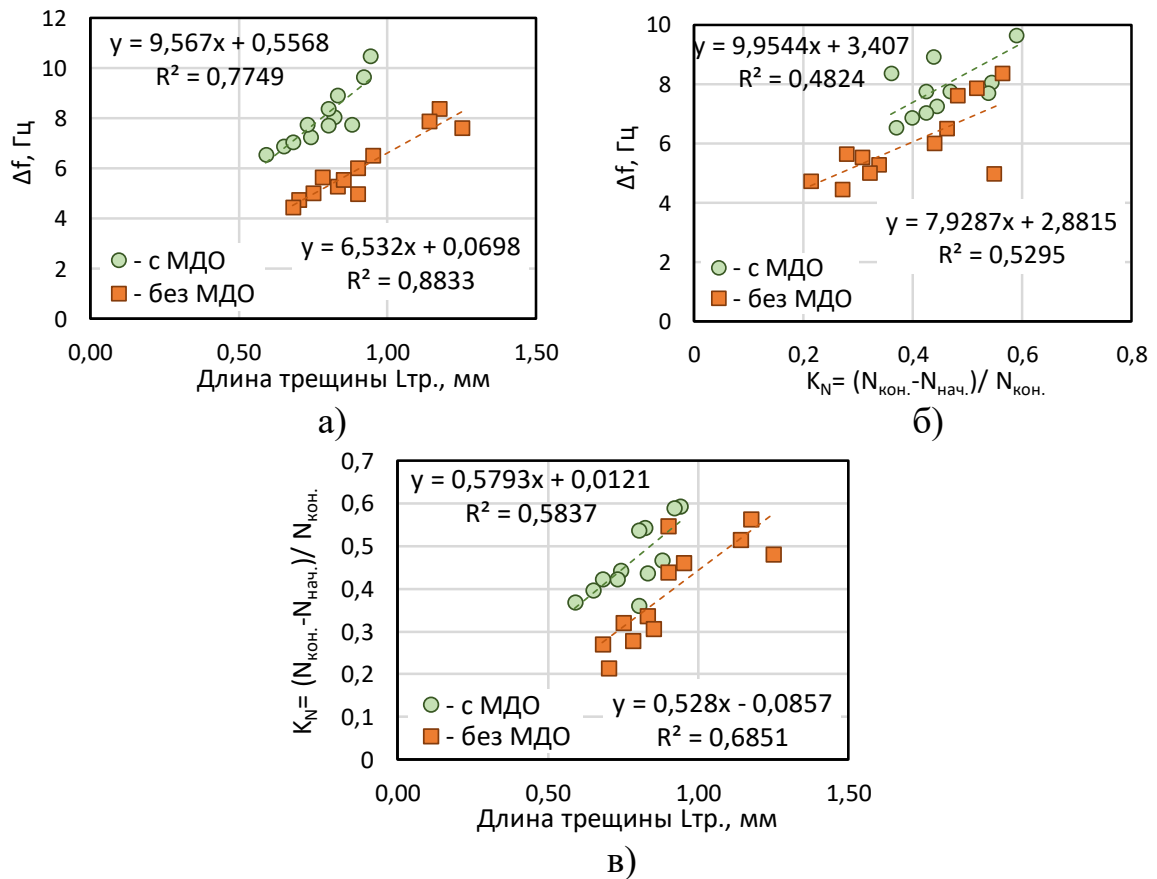


Рисунок 4.11 – Зависимости $\Delta f(L_{тр.})$ (а), $K_N(\Delta f)$ (б) и $K_N(L_{тр.})$, полученные по результатам испытаний образцов сплава 7075 без МДО и с МДО

Согласно выполненной по диаграммам аппроксимации может быть установлена зависимость между значениям Δf , $L_{тр.}$ и K_N . Так значение $L_{тр.}$ для образцов сплава 7075 с оксидными покрытиями может быть определено как

$$L_{тр.} = 0,1045 \cdot \Delta f - 0,0582 \quad (4.2),$$

для образцов без покрытия как

$$L_{тр.} = 0,1531 \cdot \Delta f - 0,0107 \quad (4.3).$$

Таким образом, по результатам усталостных испытаний образцов с оксидными покрытиями, сформированными методом МДО на алюминиевом сплаве 7075, можно утверждать следующее:

- наличие оксидных покрытий сдерживает процесс начала развития магистральных трещин, тем самым увеличивая долговечность материала в условиях знакопеременного нагружения при изгибе;

- в значительной степени увеличение долговечности происходит для образцов с оксидными покрытиями, сформированными в течение периода времени, не превышающего 30 мин, что соответствует толщине покрытий 17 мкм при твердости 745 HV_{0,01} и шероховатости $Ra = 1,035$ мкм;

- увеличение периода оксидирования выше 30 мин, сопровождающееся ростом толщины и твердости покрытий, приводит к снижению долговечности прежде всего при низких значениях напряжения цикла менее 180 МПа, то есть снижение долговечности происходит на больших базах циклического нагружения при напряжениях приближающихся к пределу усталости.

4.3. Исследование влияния оксидных покрытий на кинетику развития усталостных повреждений и долговечность алюминиевых сплавов методом акустической эмиссии

Для анализа данных АЭ были выбраны несколько параметров. Классический анализ процесса разрушения с использования метода АЭ заключается в оценке накопления суммарной энергии регистрируемых сигналов АЭ. Такой подход позволяет оценивать высвобожденную энергию как характеристику количества разрушения, однако, не позволяет дать качественную характеристику повреждения

материала [154]. Соответственно, дополнительно анализировались частотно-энергетические распределения сигналов АЭ. В качестве частотного параметра была выбрана медианная частота [155]. Сопоставление времени регистрации сигналов АЭ с количеством циклов испытания выполнялось по значению частоты автоколебаний.

Закономерно анализ влияния покрытий на характер развития усталостных разрушений начать с анализа кинетики накопления усталостных повреждений материале без покрытия. Для этого были проанализированы данные, зарегистрированные в процессе испытаний образцов алюминиевых сплавов 7075, Д16АТ и 1163 в состоянии поставки без сформированного оксидного слоя и с оксидным слоем. На поверхности оксидных покрытий, сформированных на образцах сплава 7075 (рисунок 3.18) и сплава 1163 при различной плотности тока (рисунок 4.12) образование трещин слабо видно, что связано с неравномерностью самого покрытия и первичных дефектов в виде пор и трещин еще до начала испытания. Однако, при больших плотностях тока трещины, в последствии заполненные расплавом оксида, становятся уже заметными.

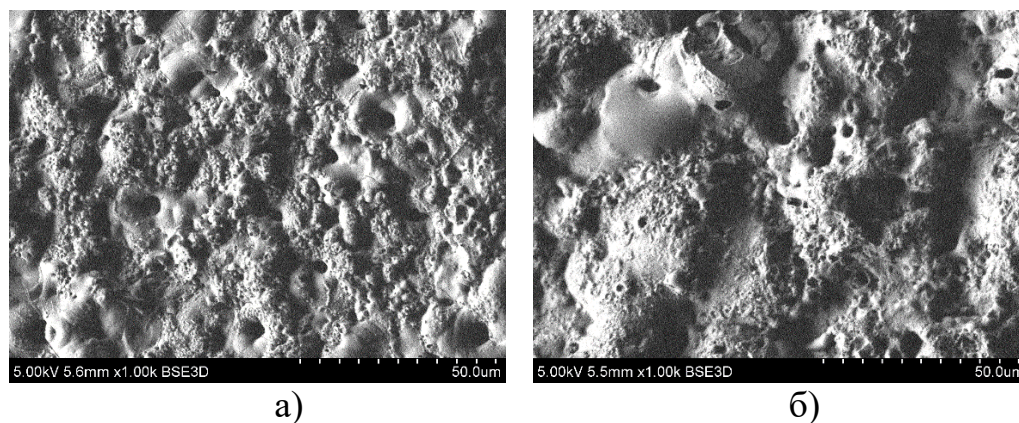


Рисунок 4.12 – Структура поверхности образцов сплава 1163 после МДО при плотности тока: а) 22 A/дм^2 , б) 48 A/дм^2

Для анализа данных акустической эмиссии были выбраны несколько параметров. Классический анализ процесса разрушения с использованием метода АЭ заключается в оценке накопления суммарной АЭ регистрируемых сигналов АЭ. Такой подход позволяет оценивать высвобожденную энергию как количественную

характеристику единичных актов разрушения, однако, не позволяет дать характеристику типа повреждения материала.

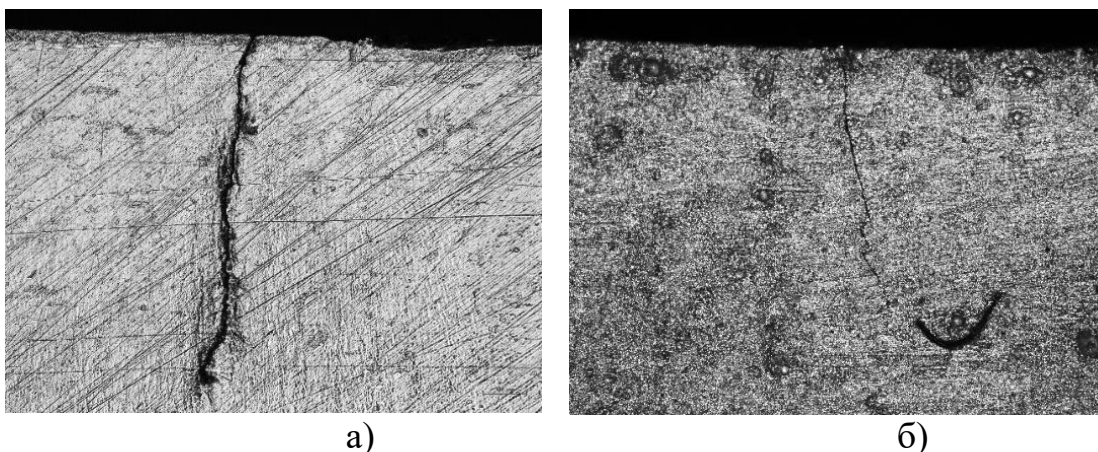


Рисунок 4.13 – Поверхность образцов сплава 7075 после усталостного испытания:

а) без МДО покрытия, б) с МДО покрытием

Для этого использовался подход к анализу частотно-энергетического распределения сигналов АЭ, а именно зависимости среднеквадратического значения сигнала (RMS) от частотного параметра K_f . Этот подход ранее использовался при анализе эволюции дефектной структуры при деформации сталей и сплавов с покрытиями и без покрытий в условиях статических и циклических нагрузок [156, 157]. RMS – энергетическая характеристика сигнала, подобная энергии. K_f показывает вклад частотных компонент в сигнал АЭ в целом и рассчитывается на основе вейвлет разложения сигналов АЭ.

Несмотря на бесконтактный метод нагружения, в процессе испытания могут быть зарегистрированы сигналы от внешних механических шумов, электромагнитные помехи и другие виды шумов, не связанных непосредственно с процессом накопления повреждений в исследуемом материале. После испытаний был проведен анализ формы и параметров сигналов. Учитывая информативность частотно-энергетических параметров сигналов, на основании зависимости $RMS(K_f)$ полезные сигналы были отделены от шумов для дальнейшего разделения сигналов по типам источников их вызвавших. Сигналы с параметрами $K_f < 6$ были признаны шумами, вызванными периодическим механическим трением

образца в месте закрепления или электромагнитными помехами. На рисунке 4.14 приведены диаграммы поля двухпараметрического распределения сигналов $RMS(K_f)$ для нескольких результатов испытаний на усталость при амплитуде напряжения цикла 180 МПа сплава 7075 с МДО покрытиями различной толщины, сформированных в течение 30, 60 и 90 мин, а также для сравнения для образца сплава Д16АТ с покрытием 27 мкм.

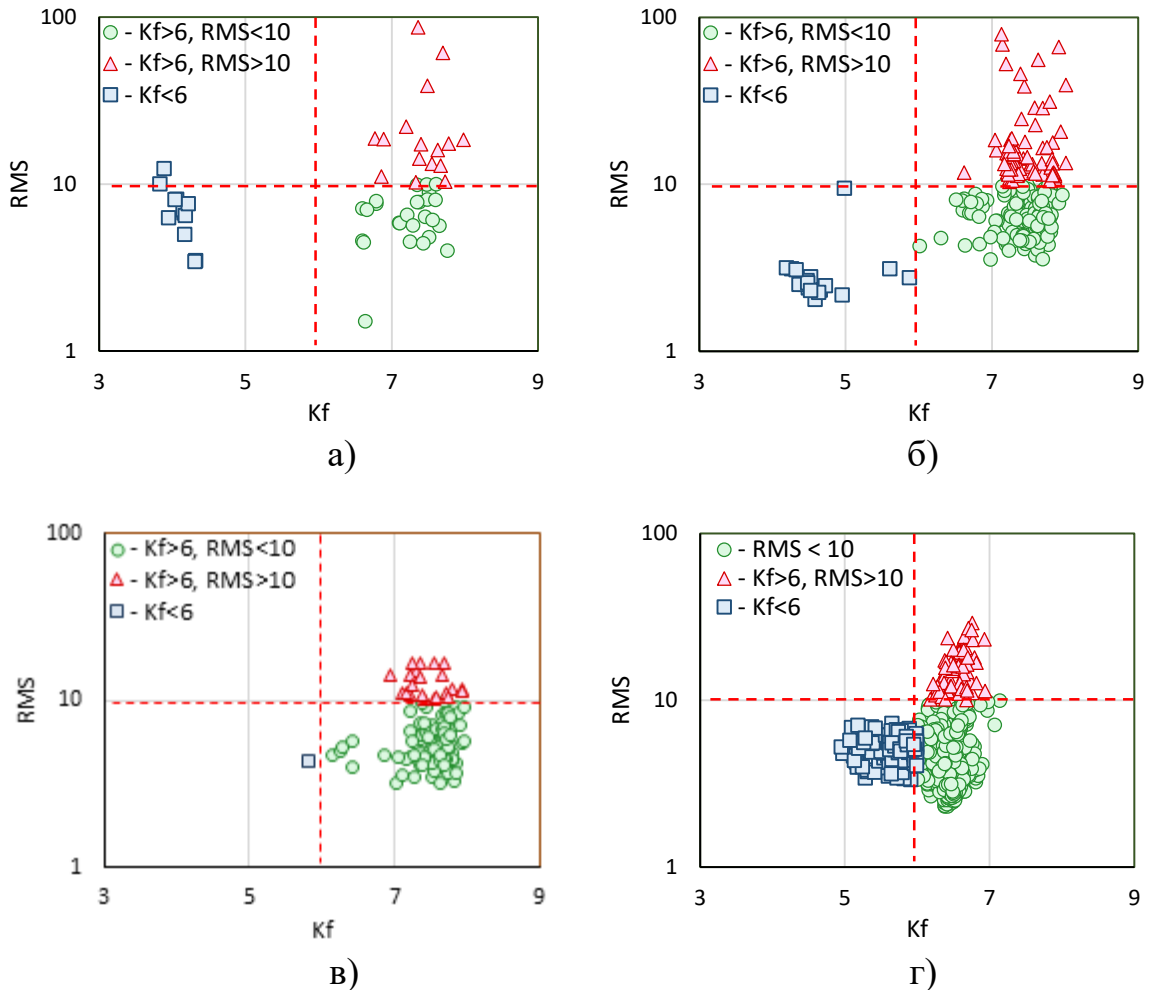


Рисунок 4.14 – Двухпараметрическое распределение параметров АЭ $RMS(K_f)$, зарегистрированных при испытании образцов на усталость сплава 7075 с МДО в течение: а) 30 мин, покрытие 12 мкм, б) 60 мин, покрытие 25 мкм, в) 90 мин, покрытие 32 мкм, г) сплава Д16АТ с оксидным покрытием 27 мкм

На диаграммах сигналы были разделены в рамках областей на группы: 1) $RMS < 10$, $K_f > 6$; 2) $RMS > 10$, $K_f > 6$; 3) $K_f < 6$. Сигналы, попавшие в группу 1 были на основании ранее проведенных множественных исследований и испытаний алюминиевых сплавов в условиях статических и циклических испытаний отнесены

к сигналам, которые вызваны источниками АЭ при пластической деформации, то есть преимущественно вызванные дислокационными процессами накопления повреждений. Результаты данных исследований были неоднократно подтверждены и описаны в работах [156-160]. В группу 2 вошли сигналы, зарегистрированные при генерации АЭ волн, вызванной формированием новых свободных поверхностей, образующихся при образовании трещин и микротрещин. Сигналы в группе 2 могут быть отнесены к генерируемым источниками в виде хрупкого и квази-пластичного разрушения. Сигналы, зарегистрированные в группе 3 могут являться либо шумами, либо при определенных условиях могут быть зарегистрированы макротрещинами при больших значениях RMS. Однако, при малоциклового усталости в условиях, когда материал полностью не разрушается, а трещины, включая магистральную трещину, развиваются при невысоких скоростях роста, сигналы в данную группу не попадают. Разделенные таким образом на группы сигналы могут быть отдельно проанализированы во временной зависимости, что позволяет оценить кинетику накопления повреждений в процессе усталости до момента наступления необратимого повреждения материала.

На рисунке 4.15 приведены диаграммы интегрального накопления сигналов АЭ $\Sigma N_{АЭ}(t)$ совместно с диаграммой зависимости частоты колебаний образца при испытании от времени $f(t)$. Диаграммы накопления сигналов АЭ для всех представленных результатах испытаний имеют ряд характерных особенностей. Накопление сигналов начинается сразу после начала испытания и имеет снижающуюся активность при приближении к моменту, который может быть выделен на диаграмме $f(t)$ по началу снижения частоты f . Как уже ранее упоминалось в разделе 4.1 снижение частоты автоколебаний образца при испытании связано с началом роста магистральной трещины. Таким образом, инкубационный период, начинающийся накоплением усталостных повреждений, связанных с циклической текучестью и оканчивающийся циклическим упрочнением [154] в образцах алюминиевых сплавов с наличием оксидного покрытия протекает со снижением активности АЭ.

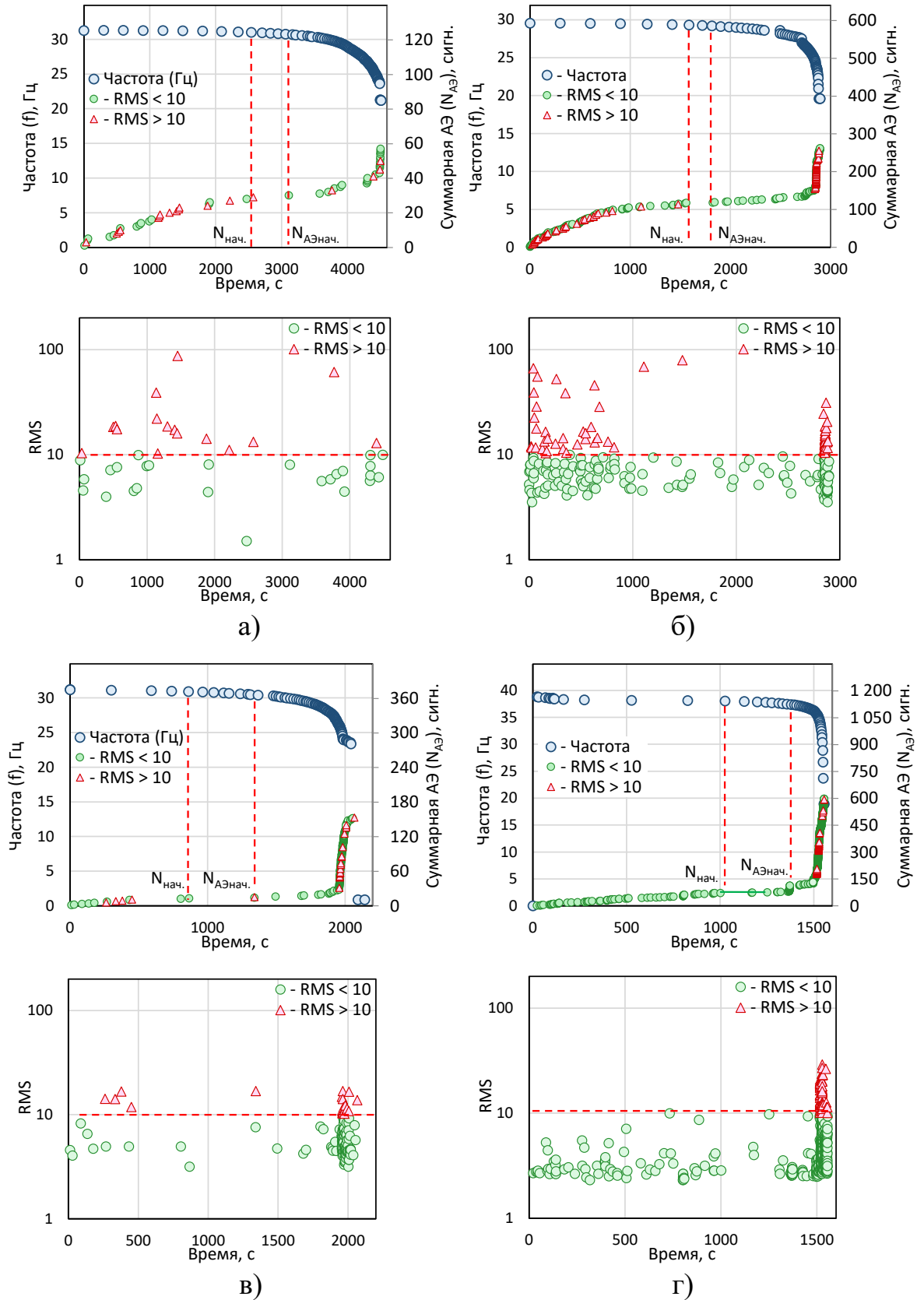


Рисунок 4.15 – Диаграммы изменения частоты колебаний f , суммарной АЭ (N_{AE}) и RMS сигналов во времени, регистрируемые при усталостных испытаниях образцов сплава 7075 после МДО в течение: а) 30 мин, б) 60 мин, в) 90 мин, г) сплава Д16АТ

В течение инкубационного периода регистрируются сигналы, классифицируемые как дислокационные и как трещинообразование. Строгая количественная зависимость от толщины или какого-либо другого определяемого в рамках проводимых исследований параметра покрытий не установлена.

К моменту начала снижения частоты колебаний, связанному с началом роста магистральной трещины, наступает пауза, в течение которой регистрация сигналов АЭ прекращается или амплитуда сигналов становится ниже порога их обнаружения. Возобновление активности АЭ начинается спустя некоторый период испытания при незначительном падении частоты f , что, согласно установленной по формулам (4.2, 4.3) зависимости, соответствует приращению трещины не более, чем на 40 мкм. Указанное значение толщины не более, чем в два раза превышает толщину сформированных покрытий. Это свидетельствует о том, что активность сигналов АЭ возобновляется по окончании инкубационного периода в момент, когда трещина начинает свой рост. Каждый из графиков интегрального накопления сигналов АЭ на стадии активного роста магистральной трещины характеризуется началом высокого роста активности сигналов АЭ, что связано с увеличением скорости роста трещины. Определенные по формулам 4.2, 4.3 размеры приращения магистральных трещин, при достижении которых начинается рост активности сигналов АЭ $N_{\text{АЭвыс. акт}}$, а соответственно и скорости роста трещин различаются в образцах с различной толщиной покрытий (рисунок 4.16).

Границы заданы для условий испытаний и оборудования, используемых в данном эксперименте. При смене условий или оборудования испытания порог может измениться.

На рисунке 4.17 приведены зарегистрированные параметры АЭ и результаты испытаний образцов алюминиевых сплавов с МДО без покрытий.

Все образцы доведены до развития в них магистральной трещины, что определено в процессе ее роста по снижению частоты резонансных колебаний образца и подтверждено в последствии измерением параметров трещин при микроструктурном анализе.

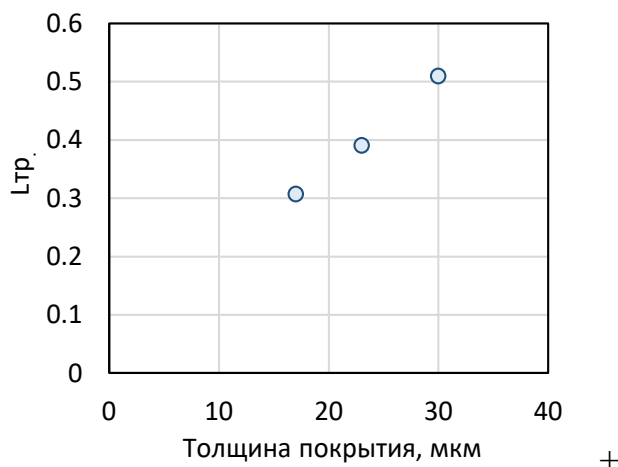


Рисунок 4.16 – Зависимость длины усталостной трещины $L_{тр.}$, после которой начинается рост активности сигналов АЭ, от толщины оксидного слоя при испытании образцов сплава 7075

Особенностью, выявленной по параметрам АЭ, регистрируемым при множественных испытаниях образцов, является характер накопления интегральной кривой суммарной АЭ. Приведенная диаграмма накопления сигналов АЭ во времени уже очищенная от посторонних шумов и помех (рисунок 4.18) показывает активность актов высвобождаемой упругой энергии, превышающих шумовой порог дискриминации, при развитии усталостных повреждений в условиях циклического нагружения образцов.

Анализ диаграмм показывает, что при накоплении усталостных повреждений в образцах с оксидными покрытиями излучение сигналов начинается уже с самого начала испытания, чего нельзя сказать о процессе испытания образцов без покрытия. Условный порог, заданный для RMS и введенный при разделении сигналов от источников пластической деформации и хрупкого разрушения, по сути разделяет сигналы по энергии излучения. К моменту начала роста магистральной трещины в образцах алюминиевых сплавов различных групп (7075, Д16АТ) зарегистрировано уже некоторое число сигналов АЭ.

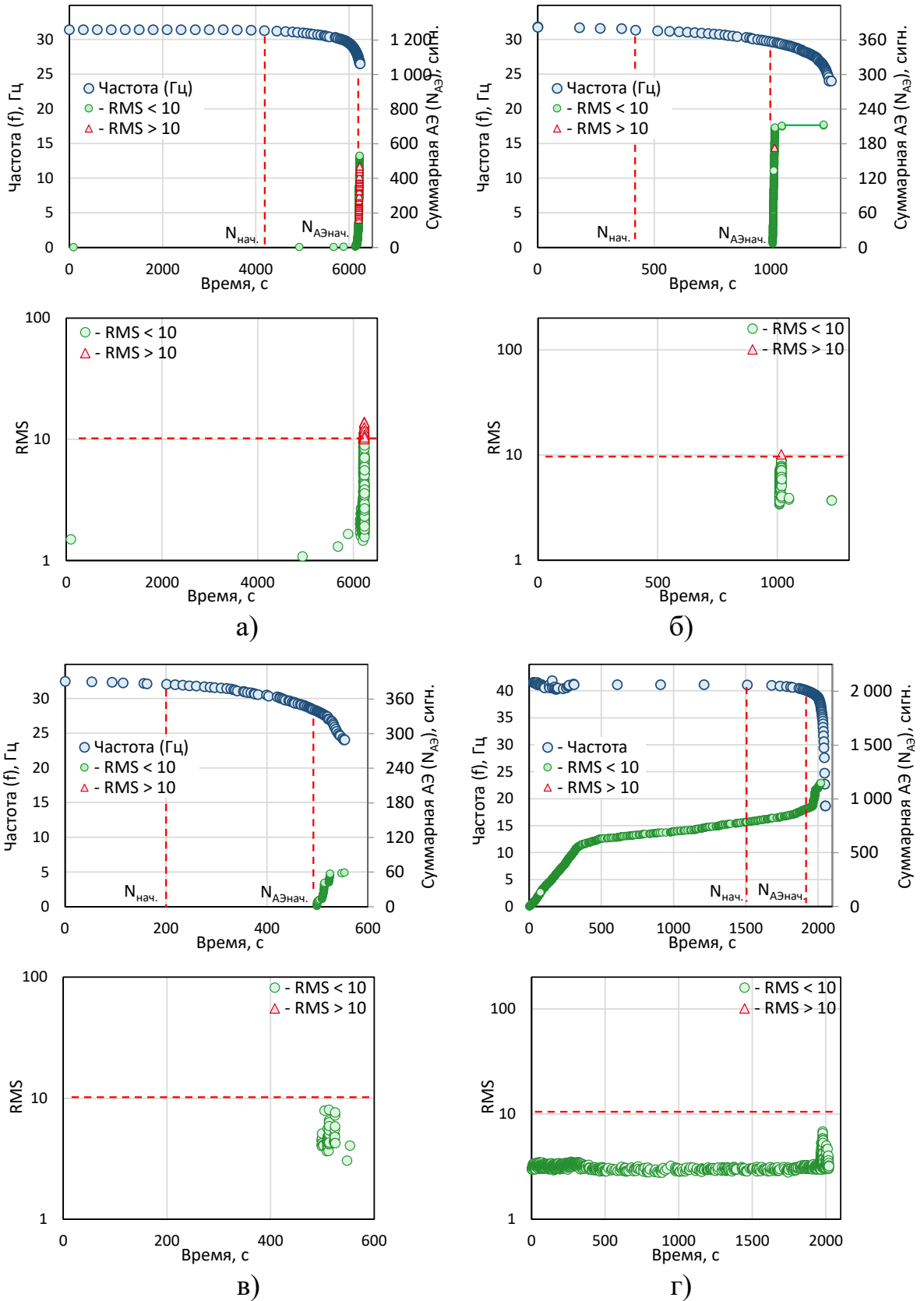


Рисунок 4.17 – Диаграммы изменения частоты колебаний f , суммарной АЭ ($N_{АЭ}$) и RMS сигналов во времени, регистрируемые при усталостных испытаниях образцов сплава 7075 без покрытия при: а) $\sigma_M = 180$ МПа, б) $\sigma_M = 190$ МПа, в) $\sigma_M = 210$ МПа, г) сплава Д16АТ при $\sigma_M = 200$ МПа

Микроструктурный анализ не позволил выявить на поверхности покрытий образования трещин, что связано с неравномерностью самого покрытия и первичных дефектов в виде пор и трещин еще до начала испытания (рисунок 4.12).

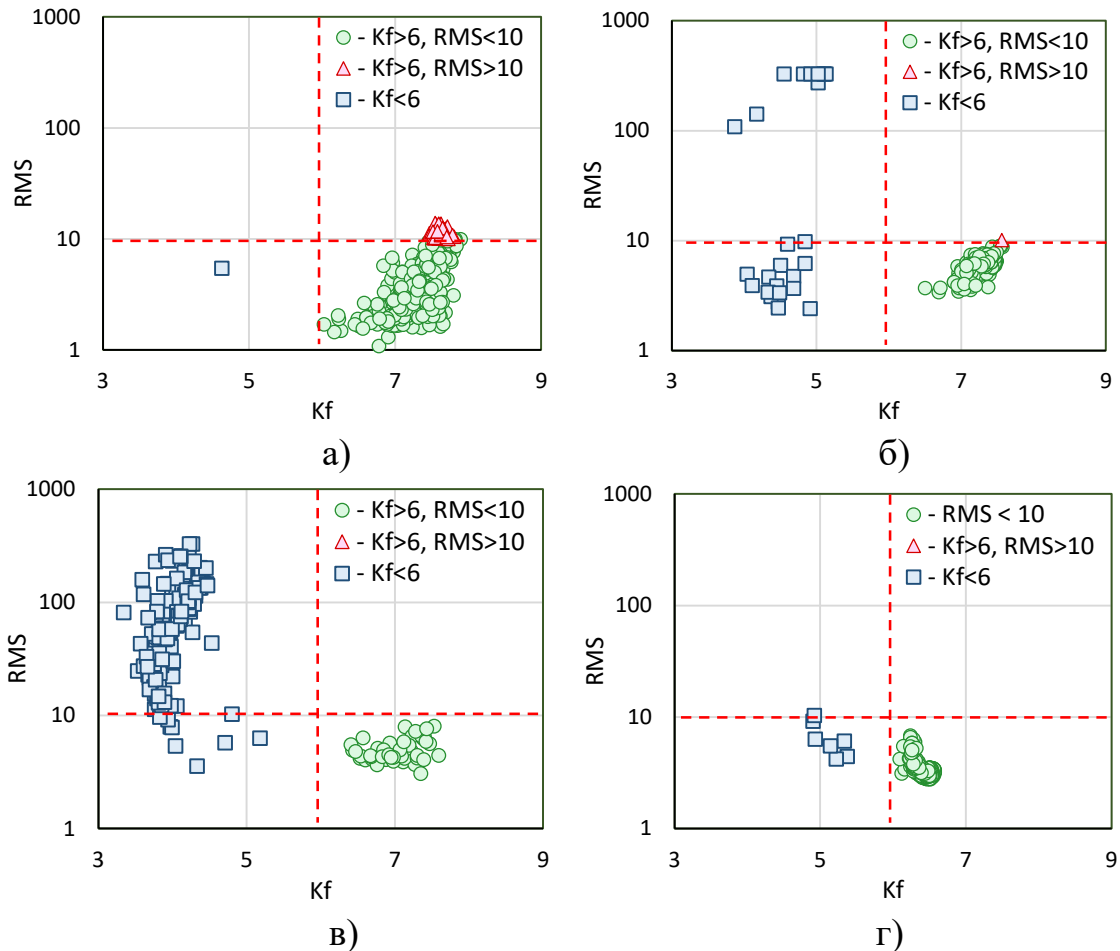


Рисунок 4.18 – Двухпараметрическое распределение параметров АЭ $RMS(Kf)$, зарегистрированных при испытании образцов на усталость сплава 7075 без покрытий при: а) $\sigma_M = 180$ МПа, б) $\sigma_M = 190$ МПа, в) $\sigma_M = 210$ МПа, г) сплава Д16АТ при $\sigma_M = 200$ МПа

Однако, косвенно по регистрируемой АЭ можно с уверенностью утверждать об образовании микроповреждений в покрытии образцов, так как в ряде образцов без покрытий сигналы АЭ не регистрируются в течение определенного периода даже после начала роста магистральной трещины при той же чувствительности аппаратуры. Отмеченный характер регистрации повреждений не говорит о том, что они отсутствуют, а лишь о том, что развивающиеся усталостные повреждения протекают в некоторой степени по пластическому механизму, а регистрируемые

при этом сигналы находятся ниже порога чувствительности аппаратуры. Подтверждением этого является вид поверхности трещин, образованных при разрушении образцов с покрытием и без покрытия (рисунок 4.13). На подавляющей части образцов без покрытий в явно видны следы пластической деформации в области продвижения трещины. Однако следов деформаций не отмечено в местах роста трещин на образцах с оксидными покрытиями. Отмеченный факт также позволяет обосновать причину более высокой долговечности образцов с оксидными МДО покрытиями в сравнении с образцами без покрытий, которая была отмечена при высоких напряжениях цикла более 180 МПа по результатам испытаний сплава 7075. При этом, результаты испытаний при напряжении цикла 170 МПа показали обратную зависимость: долговечность образцов с МДО покрытиями, сформированными в течение 60 и 90 мин, ниже долговечности образцов без покрытия. Наибольшая долговечность наблюдалась у образцов с покрытием, сформированным в течение 30 мин. Объяснить полученные результаты можно тем, что при большом уровне напряжений оксидное покрытие сдерживает развитие и миграцию поверхностных дефектов в пластичной подложке в инкубационный период накопления усталостных повреждений. Однако при меньших напряжениях, когда циклическая нагрузка привела к образованию трещины в покрытии, образовавшаяся трещина является концентратором напряжений, способствующих локализации деформации и более высокой скорости роста трещины в пластичной подложке.

4.4. Выводы по разделу 4

1. Установлена закономерность роста усталостных магистральных трещин от частоты резонансных автоколебаний и периода роста трещин по отношению к долговечности при испытаниях на малоцикловую усталость образцов алюминиевого сплава 7075 на базе не более 10^6 . Для образцов с оксидными покрытиями наблюдается большее снижение частоты резонансных колебаний и более раннее образование магистральных трещин по отношению к циклической

долговечности.

2. Установлено увеличение долговечности на 52-114 % для образцов с оксидными покрытиями, сформированными на алюминиевом сплаве 7075 в течение 30-90 мин, в сравнении с образцами без покрытий при амплитуде напряжения цикла > 200 МПа. Причем, с увеличением периода оксидирования, то есть толщины оксидного слоя, а также микротвердости сформированного оксидного покрытия, приращение долговечности снижается.

3. Установлено, что покрытия меньшей толщины < 20 мкм, определяемые периодом оксидирования, препятствуют началу развития усталостных повреждений, и обеспечивают повышение долговечности на 25-96 % соответственно для всего диапазона напряжений 170-210 МПа. Это вызвано сдерживающим фактором формирования усталостных повреждений в инкубационный период усталости, при котором оксидный слой до момента его разрушения препятствует развитию микропластической деформации в наружных слоях пластичной подложки в условиях знакопеременного нагружения изгибом. Активное накопление повреждений в подложке происходит только в местах локального образования трещин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решена важная научно-практическая задача по установлению закономерностей формирования структуры и свойств оксидных покрытий, получаемых на деформируемых алюминиевых сплавах в процессе МДО, и их влиянии на циклическую долговечность и особенности усталостного разрушения алюминиевых сплавов с оксидными покрытиями. При выполнении исследований получены следующие научные и практические результаты:

1. Установлены закономерности между факторами, определяющими режимы оксидирования, такими как плотность тока, период оксидирования, индуктивность электрической цепи и характеристиками оксидных покрытий, формируемых на алюминиевых сплавах методом МДО. Предложен электролит для МДО на основе водного раствора гексаметафосфата, силиката и гидроксида натрия, позволяющий получать на деформируемых алюминиевых сплавах более равномерный оксидный слой в сравнении с электролитом на основе силиката и гидроксида натрия.

2. Увеличение периода оксидирования при МДО деформируемых алюминиевых сплавов 7075, Д16АТ, 1163 с использованием предложенного электролита обеспечивает пропорциональный рост толщины оксидных покрытий. При увеличении толщины оксидных покрытий возрастает шероховатость поверхности, что связано с пропорциональным ростом энергии импульсов при постоянной плотности тока оксидирования. Плотность тока и индуктивность являются одними из основных факторов, оказывающих влияние на пористость структуры и микротвердость сформированного оксидного покрытия. Установлено, что увеличение микротвердости оксидного слоя, сформированного на образцах сплава 7075 при плотности тока $15,66 \text{ А/дм}^2$, происходит в диапазоне изменения индуктивности от 0,52 до 17,6 мГн, что вызвано ростом длительности тока разряда, и времени жизни микродугового разряда. Дальнейшее увеличение индуктивности до 53,1 мГн приводит к снижению микротвердости, что вызвано снижением электрического потенциала формирования оксидного слоя и «гашением» зоны пробоя.

3. Установлена закономерность снижения частоты резонансных автоколебаний и периода роста трещин по отношению к долговечности от длины растущих усталостных магистральных трещин, выявленная при испытаниях на малоцикловую усталость образцов алюминиевого сплава 7075 на базе не более 10^6 циклов. Для образцов с оксидными покрытиями наблюдается большее снижение частоты резонансных колебаний и более раннее образование магистральных трещин по отношению к циклической долговечности, а также увеличение циклической долговечности при напряжении цикла более 180 МПа, в сравнении с образцами без оксидных покрытий.

4. Наличие оксидных покрытий, формируемых на алюминиевых сплавах методом МДО, способствует увеличению долговечности при циклической деформации изгибом. При этом для образцов сплава 7075 с оксидными покрытиями толщиной 17-36 мкм, сформированными в течение 30-90 мин, установлено увеличение долговечности на 52-114 %, в сравнении с образцами без покрытий при амплитуде напряжения цикла > 200 МПа. Причем, с увеличением периода оксидирования, то есть толщины оксидного слоя, приращение долговечности уменьшается.

5. Установлено, что в более широком диапазоне напряжений цикла 170-210 МПа, заданного рамками проводимых исследований, наблюдается повышение на 25-96 % долговечности при усталостном испытании образцов алюминиевого сплава 7075 с оксидным покрытием толщиной < 20 мкм, определяемые периодом оксидирования 30 мин. Это вызвано сдерживающим фактором формирования усталостных повреждений в инкубационный период усталости, при котором оксидный слой до момента его разрушения препятствует развитию микропластической деформации в наружных слоях пластичной подложки в условиях знакопеременного нагружения изгибом. Активное накопление повреждений в подложке происходит только в местах локального образования трещин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brough, D. The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery / D. Brough, H. Jouhara // International Journal of Thermofluids. – 2020. – Т. 1. – С. 100007.
2. Kvande, H. The aluminum smelting process / H. Kvande // Journal of Occupational and Environmental Medicine. – 2014. – Т. 56. – №. 5 Suppl. – С. S2.
3. Bertram, M. Material flow analysis in the aluminum industry/ M. Bertram, K.J. Martchek, G. Rombach // Journal of Industrial Ecology. – 2009. – Т. 13. – №. 5. – С. 650-654.
3. Доброхотова, М.В. Применение концепции наилучших доступных технологий в целях технологической трансформации промышленности в условиях энергетического перехода / М.В. Доброхотова, А.В. Матушанский // Экономика устойчивого развития. – 2022. – №. 2. – С. 50.
4. Гулиев, И.А. Энергетический переход: понятие и исторический анализ. Особенности текущего энергетического перехода/ И.А. Гулиев, Ю.В. Соловова // Вестник Алтайской академии экономики и права. – 2021. – №. 10-2. – С. 98-105.
5. Петрова, Л.Г. Формирование износостойких покрытий на алюминиевом сплаве АЛ9 гальваническими, детонационными и газофазными методами / Л.Г. Петрова, В.Д. Александров, М.В. Морщилов. // Научные технологии в машиностроении. – 2018. – №. 1. – С. 22-27.
6. Скопинцев, В.Д. Развитие технологии анодного оксидирования алюминия и его сплавов / В. Д. Скопинцев, Л.Н. Марголин, В.В. Фарафонов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2019. – Т. 27. – №. 2. – С. 9-22.
7. Лун, Л. Получение анодного оксида алюминия для темплатного синтеза наноразмерных частиц кобальта / Л. Лун // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов: сборник докладов X Всероссийской научно-практической конференции. Томский политехнический университет. – 2020. – С. 140-142.

8. Томашов, Н.Д. Толстослойное анодирование алюминия и алюминиевых сплавов / Н.Д. Томашов, М.Н. Тюкина, Ф.П. Заливалов. - М.: Машиностроение, 1968. – 157 с.
9. Аверьянов, Е.Е. Справочник по анодированию / Е.Е. Аверьянов. - М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
10. Sample, C. Formation of porous metal oxides in the anodization process / C. Sample, A.A. Golovin // Physical review. – 2006. - E74. – С. 041606.
11. Ruiz-Clavijo, A. Revisiting anodic alumina templates: From fabrication to applications / A. Ruiz-Clavijo, O. Caballero-Calero, M. Martín-González // Nanoscale. – 2021. – Т. 13. – №. 4. – С. 2227-2265.
12. Белов, А.Н. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия / А.Н. Белов, С.А. Гаврилов, В.И. Шевяков // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1. – №. 1-2. – С. 223-227.
13. Богоявленский, А.Ф. О химизме анодного окисления металлов / А.Ф. Богоявленский // Анодное окисление металлов. - Казань - Изд-во КАИ, 1983. – С. 3-7.
14. Самиргина, Н.Д. Моделирование процесса анодирования алюминия в программном пакете COMSOL Multiphysics/ Н.Д. Самиргина, И. В. Ефременков // Ученые записки УлГУ. Серия "Математика и информационные технологии". – 2020. – №. 2. – С. 64-71.
15. Коленчин, Н.Ф. Влияние ультразвука на формирование и свойства оксидного покрытия при анодировании алюминия и его сплавов / Н.Ф. Коленчин, В.Н. Кусков, П.Н. Шадрин, А.В. Сафонов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15. – №. 4-1. – С. 96-98.
16. Rodriguez, L. Micro-arcs oxidation layer formation on aluminium and coatings tribological properties / L. Rodriguez, J.-Y. Paris, J. Denape, K. Delbe // Coatings. – 2023. – Т. 13. – №. 2. – С. 373.
17. Losic, D. Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications / D. Losic, A. Santos //– Switzerland: Springer International Publishing Switzerland. – 2015. – P.371

18. Позняк, А.А. О морфологическом разнообразии анодного оксида алюминия [Электронный ресурс] / А.А. Позняк, Я.А. Захаров, А.Н. Плиговка, Д.А. Голосов // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия: сборник статей по материалам Пятой международной молодежной научной школы-семинара. Петрозаводский государственный университет. –2021. – С. 53-68.
19. Иванов, В.П., Определение остаточного ресурса автомобильных агрегатов / В.П. Иванов, Т.В. Вигерина // Вестник Брестского государственного технического университета. Машиностроение. – 2018. – №. 4. – С. 60-64.
20. Попова, С.В. Особенности электролитно-плазменного травления жаростойких покрытий с поверхности деталей из жаропрочных никелевых сплавов/ С.В. Попова, С.А. Мубояджян, С.А. Будиновский, Д.А. Добрынин // Труды ВИАМ. – 2016. – №. 2 (38). – С. 30-36.
21. Комарова, Е.Г. Микродуговые биопокрyтия на основе фосфатов кальция с добавлением лантана и кремния / Е.Г. Комарова, М.Б. Седельникова, Ю.П. Шаркеев, М. Чайкина и др. // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы IV Международной научно-практической конференции, 13-15 октября 2016 г. – Томск. – 2016. – С. 55-62.
22. Коломейченко, А.В. Исследование коррозионной стойкости изделий из алюминиевых сплавов с защитными покрытиями, сформированными плазменным электролитическим оксидированием / А.В. Коломейченко, Н. С. Чернышов, Н. В. Титов, В. Н. Логачев // Электронная обработка материалов. – 2016. – Т. 52. – №. 6. – С. 25-29.
23. Diggle, J.W. Anodic oxide films on aluminum / J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding // Chemical Reviews. – 1969. – V. 69. – No. 3. – P. 365-405.
24. Keller, F. Structural features of oxide coatings on aluminum / F. Keller, M.S. Hunter., D.L. Robinson // Journal of the Electrochemical Society. – 1953. – V. 100. – No. 9. – P. 411.

25. Despić, A.R. A note on the effect of the electrolyte on the type of growth of anodic oxide on aluminium / A.R. Despić // *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. – 1985. – V. 191. – No. 2. – P. 417-423.
26. Kape, J.M. Unusual anodizing processes and their practical significance / J.M. Kape // *Electroplat. Met. Finish.* – 1961. – No. 14. – P. 407-415.
27. Furneaux, R.C. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium / R.C. Furneaux, W.R. Rigby, A.P. Davidson // *Nature*. – 1989. – V. 337. – No. 6203. – P. 147-149.
28. Zhang, L. Cellular growth of highly ordered porous anodic films on aluminium / L. Zhang, H. S. Cho, F. Li, R. M. Metzger et al. // *Journal of materials science letters*. – 1998. – No. 17. – P. 291-294.
29. Ono, S. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes / S. Ono, M. Saito, H. Asoh // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 51. – No. 5. – P. 827-833.
30. Хенли, В.Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов / В.Ф. Хенли. – Пер. с англ. Под ред. Синявского В.С. – М.: Металлургия. 1986. – 152 С.
31. Аль-Бдейри, М.Ш.Х. Обзор методов гальвано-плазменной модификации для производства анодированных покрытий на сплавах алюминия: микроструктура, свойства и применение / М.Ш.Х. Аль-Бдейри // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*. – 2020. – Т. 22. – №. 3. – С. 51-59.
32. Gunterschulze, A. Neue untersuchungen uber die elektrolytische ventilwirkung: II die oxydschicht von Sb, Bi, W, Zr, Al, Zn, Mg / A. Gunterschulze, H. Betz // *Zeitschrift Für Physik*. – 1932. – 78 (3/4). – S. 196-210.
33. Güinterschulz, A. Die elektronenstromung in isolatoren bei extremen feldstarken / A. Güinterschulz, H. Betz // *Zeitschrift Für Physik*. – 1934. – 91 (1/2). – S. 70-96.
34. Shao, L. A comparative study of corrosion behavior of hard anodized and micro-arc oxidation coatings on 7050 aluminum alloy / L. Shao, H. Li, B. Jiang, C. Liu et al. // *Metals*. – 2018. – V. 8. – №. 3. – P. 165.

35. Van, T.B. Anodic spark deposited coatings / T.B. Van, G.P. Wirtz, S.D. Brown // American Ceramic Society Bulletin. – 735 ceramic place: po box 6136: Amer ceramic soc. – 1976. – V. 55. – No. 4. – P. 412-412.
36. Wirtz, G.P. Ceramic coatings by anodic spark deposition / G.P. Wirtz, S.D. Brown, W.M. Kriven // Material and Manufacturing Process. – 1991. – V. 6. – No. 1. – P. 87-115.
37. Krysmann, W. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) / W. Krysmann, P. Kurze, K.-H. Dittrich, H. G. Schneider // Crystal Research and Technology. – 1984. – V. 19. – No. 7. – P. 973-979.
38. Kurze, P. Coloured ANOF layers on aluminium / P. Kurze, W. Krysmann, J. Schreckenbach, Th. Schwarz et al. // Crystal Research and Technology. – 1987. – V. 22. – No. 1. – P. 53-58.
39. McNeil, W. Anodic films growth by anion deposition in aluminate tungstate and phosphate solution / W. McNeil, L.L. Gruss // J. Electrochim Soc. – 1963. – V. 110. – No. 8 – P. 853-855.
40. Николаев, А.В. Новое явление в электролизе / А.В. Николаев, Г.А. Марков, Б.Н. Пищевичный // Изв. Со АН СССР. Сер. хим. науки. – 1977. – №. 5. – С. 32-33.
41. Суминов, И. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. / И. Суминов, П. Н. Белкин, А. В. Эпельфельд // Техносфера, 2011. – 2 т. – 512 с.
42. Guo, F. Effect of the anodizing temperature on microstructure and tribological properties of 6061 aluminum alloy anodic oxide films / F. Guo, Y. Cao, K. Wang, P. Zhang // Coatings. – 2022. – V. 12. – No. 3. – P. 314.
43. Марков, Г.А. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий / Г. А. Марков, О. П. Терлеева, Е. К. Шулепко // Сборник научных трудов МИНХиГП им. И. М. Губкина. – 1985. – Вып. 185. – С. 54–64.
44. Habazaki, H. Spark anodizing of β -Ti alloy for wear-resistant coating / H. Habazaki, T. Onodera, K. Fushimi, H. Konno, K. Toyotake // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Т. 201. – №. 21. – С. 8730-8737.

45. Van, T.B. Mechanism of anodic spark deposition / T.B. Van, S.D. Brown, G.P. Wirtz // *Am. Ceram. Soc. Bull.*; (United States). – 1977. – V. 56. – No. 6. – P. 563-566.
46. Veys-Renaux, D. Initial stages of AZ91 Mg alloy micro-arc anodizing: growth mechanisms and effect on the corrosion resistance / D. Veys-Renaux, E. Rocca, J. Martin, G. Henrion // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 124. – P. 36-45.
47. Nie, X. Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys / X. Nie, A. Leyland, H.W. Song, A.L. Yerokhin // *Surface and coatings technology*. – 1999. – V. 116. – P. 1055-1060.
48. Щукин, Г.Л. Микроплазменное анодирование алюминия и его мельсодержащего сплава в растворе гексафторцирконата калия / Г.Л. Щукин, А.Л. Беланович, В.П. Савенко, Л.С. Ивашкевич // *Журнал прикладной химии*. – 1996. – Т. 69. – №. 6. – С. 939-941.
49. Aliofkhazraei, M. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations / M. Aliofkhazraei // *Applied Surface Science Advances*. – 2021. – V. 5. – P. 100-121.
50. Gnedonkov, S.V. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge / S.V. Gnedonkov, D.D. Macdonald, E. Matykina, E.V. Parfenov // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 123. – No. 1. – P. 24-28.
51. Дударева, Н.Ю. Структура и теплофизические свойства оксидного слоя, сформированного микродуговым оксидированием на Al-Si-сплаве АК12Д / Н.Ю. Дударева, П.В. Ивашин, Р.Ф. Галлямова, А.Я. Твердохлебов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2020. – №. 11. – С. 44-52.
52. Криштал, М.М. Влияние наночастиц SiO₂ на структуру, состав и свойства оксидных слоев, формируемых плазменно-электролитическим оксидированием на силумине при различных частотах технологического тока / М. М. Криштал, А.В. Полуниин, Е.Д. Боргардт, П.В. Ивашин // *Современные наноматериалы : монография / под общ. ред. В.Е Громова*. Новокузнецк:

- Сибирский государственный индустриальный университет. – 2020. – С. 267–282.
53. Голубков, П. Е. Электрофизическая модель процесса микродугового оксидирования / П. Е. Голубков, Е. А. Печерская, Д. В. Артамонов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62. – №. 11. – С. 166-171.
54. Печерская, Е.А. Влияние технологических параметров на свойства покрытий, синтезируемых методом микродугового оксидирования / П.Е. Голубков, О.В. Карпанин, Г.В. Козлов // Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. – 2020. – №. 2 (32). – С. 89-99.
55. Марков, М.А. Исследование характеристик керамических покрытий, полученных микродуговым оксидированием на постоянном и переменном токах в силикатно-щелочном электролите / М.А. Марков, Ю.А. Кузнецов, А.В. Красиков, А.Д. Быкова // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2020. – №. 1. – С. 72-80.
56. Кузнецов, Ю.А. Формирование износостойких и коррозионностойких керамических покрытий комбинированными технологиями напыления и микродугового оксидирования / М.А. Марков, А.В. Красиков, Р.Ю. Быстров // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – №. 7. – С. 819-826.
57. Марков, М.А. Технологические особенности формирования пористых функциональных керамических покрытий на алюминии методом микродугового оксидирования в силикатных электролитах / М.А. Марков, А.В. Красиков, А.Д. Быкова // Сварочное производство. – 2020. – №. 3. – С. 23-29.
58. Кузнецов, Ю.А. Оценка толщин керамических покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования / Ю.А. Кузнецов, М.А. Марков, И.Н. Кравченко // Металлург. – 2020. – №. 12. – С. 60-64.
59. Печерская, Е.А. Интеллектуальная система управляемого синтеза оксидных покрытий / Е.А. Печерская, П.Е. Голубков, О.В. Карпанин, Г. . Козлов, А.В. Печерский //Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. – 2019. – №. 2(28). – С. 99-107.

60. Darband, G.B. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications / G.B. Darband, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, N. Valizade // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2017. – V. 5. – No. 1. – P. 74-132.
61. Аверьянов, Е.Е. Особенности плазменно-электролитического анодного окисления металлов / Е.Е. Аверьянов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2004. – Т. 47. – №. 2. – С. 134-136.
62. Rodriguez, L. Physico-chemical characterisation and tribological behaviour of ground micro-arc oxidation coating on aluminium alloy–Comparison with hard anodised oxidation / L. Rodriguez, A. Vieu, M. Balsarin, P. Combes et al // *Wear*. – 2023. – No. 516. – P. 204591.
63. Ovundur, M. Characterization and Tribological Properties of Hard Anodized and Micro Arc Oxidized 5754 Quality Aluminum Alloy / M. Ovundur, F. Muhaffel, H. Cimenoglu // *Tribology in Industry*. – 2015. – V. 37. – No. 1. – P. 55-59.
64. Likhanov, V.A. The study of oxide films on the surface of a piston of aluminum alloy after micro-arc oxidation / V.A. Likhanov, M.L. Skryabin // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – IOP Publishing, 2019. – V. 315. – No. 3. – P. 032045.
65. Каримова, С.А. Низкотемпературное уплотнение анодно-оксидных покрытий на деталях из алюминиевых сплавов / С.А. Каримова, А.Е. Кутырев, Т.Г. Павловская, К.Е. Захаров // *Авиационные материалы и технологии*. – 2014. – №. 4 (33). – С. 9-17.
66. Cheng, Y. Effect of NaOH on plasma electrolytic oxidation of A356 aluminium alloy in moderately concentrated aluminate electrolyte // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2021. – V. 31. – No. 12. – P. 3677-3690.
67. Дуюнова, В.А. Современные тенденции анодного оксидирования алюминий-литиевых и алюминиевых сплавов (обзор) / В.А. Дуюнова, И.А. Козлов, М.С. Оглодков, А.А. Козлова // *Труды ВИАМ*. – 2019. – №. 8 (80). – С. 79-89.
68. Горчаков, А.И. Кинетические закономерности формирования покрытий на сплавах алюминия при микродуговом оксидировании / А.И. Горчаков, Н.М.

- Бородин, Е.А. Кривоносова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета: Машиностроение, материаловедение. – 2011. – Т. 13. – №. 4. – С. 78-85.
69. Carneiro, J.O. Development of capacitive-type sensors by electrochemical anodization: Humidity and touch sensing applications / J.O. Carneiro, A. Ribeiro, F. Miranda, I. R. Segundo et al. // Sensors. – 2021. – Т. 21. – №. 21. – С. 7317.
70. Zulaida, Y.M. The effect of electrolyte concentration and electric current on the quality of surface colouring on anodized aluminium / Y.M. Zulaida, A.H. Ramadhanisa, T. Partuti // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – V. 673. – No. 1. – P. 012138.
71. Manzano, C.V. Deterministic Model of Observed Colours on Metal-Anodic Aluminium Oxide-Al Nanostructures // Beilstein Archives. – 2020. – V. 2020. – No. 1. – P. 4.
72. Павловская, Т.Г. Формирование твердых износостойких анодно-оксидных покрытий на деталях из литейных алюминиевых сплавов / Т.Г. Павловская, И.А. Козлов, И.А. Волков, К.Е. Захаров // Труды ВИАМ. – 2015. – №. 8. – С. 28-33.
73. Злотников, И.И. Исследование свойств модифицированных керамических покрытий, получаемых методом микроплазменного анодирования на поверхности алюминия / И.И. Злотников, О.И. Проневич, А.П. Сологубов // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. – 2019. – №. 1 (76). – С. 35-40.
74. Климова Е.А. Влияние параметров процесса высоковольтного электрохимического оксидирования на свойства алюмооксидных пленок / Е.А. Климова, А.А. Паршутто, Е.А. Степанова-Паршутто // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. – 2019. – С. 218-223.
75. Tekkouk, N. Transition Between Severe and Mild Wear of 2024A-T4 Anodized Aluminum Alloy under Severe Wear Conditions // Journal of the Korean Physical Society. – 2020. – No. 76. – P. 899-903.

76. Mat Tahir, N.A. Surface and tribological properties of oxide films on aluminium alloy through fly-ash reinforcement // *Coatings*. – 2022. – V. 12. – No. 2. – P. 256.
77. Sola, R. Anodizing of AA6082-T5 by conventional and innovative treatments: Microstructural characterization and dry sliding behavior / R. Sola, L. Tonelli, P. Shashkov, T.H. Bogdanoff et al // *Wear*. – 2020. – No. 458. – P. 203423.
78. Михеев, А.Е. Нанесение оптически черного светопоглощающего покрытия на сплавы алюминия и титана / А.Е. Михеев, Д.О. Савельев, Д.В. Раводина, В.В. Гирн // *Сибирский аэрокосмический журнал*. – 2022. – Т. 23. – №. 2. – С. 305-314.
79. Трушкина, Т.В. Оценка пористости покрытий на алюминиевых сплавах, полученных микродуговым оксидированием / Т.В. Трушкина, А.Е. Михеев, В.В. Гирн, Вахтеев, Р.В. и др. // *Решетневские чтения*. – 2011. – Т. 1. – №. 15. – С. 38-39.
80. Орлова, Д.В. Исследование пористости оксидных покрытий на алюминиевых сплавах / Д.В. Орлова, Т.В. Трушкина, Е.В. Вахтеев, Р.В. Алякрецкий // *Труды МАИ*. – 2013. – №. 68. – С. 27.
81. Kaviti, A.K. Influence of anodization time on Al₂O₃ nanoporous morphology and optical properties using energy band gap at room temperature / A.K. Kaviti, S.R. Akkala // *Results in Engineering*. – 2023. – No. 17. – P. 100816.
82. Афанасьев В.П. Спектроскопия пиков упругоотраженных электронов с угловым сканированием для исследования сложной морфологии оксидного покрытия алюминия / В.П. Афанасьев, И.А. Костановский // *Вестник Московского энергетического института. Вестник МЭИ*. – 2012. – №. 4. – С. 72-78.
83. Osipenko, M.A.. Corrosion Behavior of Modified Anodic Oxide Coatings on AD31 Aluminium Alloy / M. A. Osipenko, D. S. Kharitonov, I. V. Makarova, V. I. Romanovsky et al // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2021. – No. 57. – P. 550-558.
84. Usman, B.J. Corrosion testing of anodized aerospace alloys: comparison between immersion and salt spray testing using electrochemical impedance spectroscopy /

- V.J. Usman, F. Scenini, M. Curioni // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2020. – V. 167. – No. 4. – P. 041505.
85. Антипов, В.В. Разработка экспресс-метода оценки защитных свойств анодно-оксидных покрытий, наполненных горячей водой, при испытаниях в растворе NaCl / В.В. Антипов, И.М. Медведев, А.Е. Кутурев, И.А. Волков // *Труды ВИАМ*. – 2019. – №. 8 (80). – С. 67-78.
86. Токарев, А.В. Электрофизические характеристики покрытий на алюминии, полученных методом микродугового оксидирования / А.В. Токарев // *Вестник КРСУ*. – 2012. – Т. 12. – №. 10. – С. 106-110.
87. Скрябин, М.Л. Практические результаты поверхностного упрочнения днища поршня методом микродугового оксидирования / М.Л. Скрябин // *Ползуновский вестник*. – 2018. – №. 1. – С. 153-157.
88. Пономарев, И.С. Моделирование напряженного состояния в покрытиях при микроплазменном оксидировании алюминиевых сплавов / И.С. Пономарев, Е.А. Кривоносова // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*. – 2015. – Т. 17. – №. 4. – С. 43-59.
89. Vié, T. On the effect of coatings on the tensile and fatigue properties of 7075-T6 aluminum alloy monitored with acoustic Emission (AE): Towards lifetime estimation / T. Vié // *International Journal of Fatigue*. – 2023. – No. 171. – P. 107578.
90. Su, C.H. Effects of Micro-Shot Peening on the Fatigue Strength of Anodized 7075-T6 Alloy / C. Su, T. Chen, Y. Ding, G. Lu et al. // *Materials*. – 2023. – V. 16. – No. 3. – P. 1160.
91. Pavesi, A. Effect of Anodizing on High Cycle Fatigue Behaviour of Cast AlSi8Mg-T6 Alloy // *International Journal of Fatigue*. – 2023. – No. 176 – P. 107836.
92. Su, K. Effects of the substrate state beneath the coating-substrate interface on fatigue properties of micro-arc oxidation coated 6082-T6 aluminum alloy / K. Su, J. Zhang, Y. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2023. – No. 457. – P. 129274.

93. Dalla, P.T. Nondestructive evaluation of the effect of electrochemical corrosion on anodized aluminum specimens under mechanical cyclic loading / P.T/ Dalla, I.K. Tragazikis, D. Exarchos, T.E. Matikas // *Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems 2020*. – SPIE, 2020. – No. 11379. – P. 267-275.
94. Vasudevan, A.K. Fatigue crack tip corrosion processes and oxide induced closure / A.K. Vasudevan, R.E. Ricker, A.C. Miller, D. Kujawski // *Materials Science and Engineering: A*. – 2022. – No. 861. – P. 144383.
95. Madhavi, Y. Corrosion-fatigue performance of hard anodized and MAO-Coated 2024-T3 and 7075-T6 aerospace al alloys / Y. Madhavi. L. Rama Krishna, N. Narasaiah // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2021. – V. 74. – No. 9. – P. 2231-2243.
96. Zhang, J. Micro-arc oxidation of Al alloys: Mechanism, microstructure, surface properties, and fatigue damage behavior // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023.
97. Dervishi, E. Mechanical and tribological properties of anodic Al coatings as a function of anodizing conditions / E. Dervishi, M. McBride, R. Edwards, M. Gutierrez, et al // *Surface and coatings technology*. – 2022. – No. 444. – P. 128652.
98. Jayaraj, R.K. Optimizing the micro-arc oxidation (MAO) parameters to attain coatings with minimum porosity and maximum hardness on the friction stir welded AA6061 aluminium alloy welds / R.K. Jayaraj, S. Malarvizhi, V. Balasubramanian // *Defence technology*. – 2017. – V. 13. – No. 2. – P. 111-117.
99. Li, Z. Effect of oxidation time on the impact wear of micro-arc oxidation coating on aluminum alloy / Z. Li, Z. Cai, Y. Cui, J. Liu, et al // *Wear*. – 2019. – No. 426. – P. 285-295.
100. Малышев, В.Н. Оценка упрочнения алюминиевых сплавов микродуговой обработкой по результатам статических и динамических испытаний / В.Н. Малышев // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки*. – 2007. – №. 3. – С. 131-137.

101. Саакян, Л.С. Развитие представлений Г.В. Акимова о поверхностной оксидной пленке и ее влиянии на коррозионно-механическое поведение алюминиевых сплавов / Л.С. Саакян, А.П. Ефремов, А.В. Эпельфельд // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – №. 2. – С. 186-191.
102. Shi-Gang, X. Properties of aluminium oxide coating on aluminium alloy produced by micro-arc oxidation // Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 199. – No. 2-3. – P. 184-188.
103. Dai, W. Influence of duty cycle on fatigue life of AA2024 with thin coating fabricated by micro-arc oxidation / W. Dai, C. Li, D. He, D. Jia, et al // Surface and Coatings Technology. – 2019. – No. 360. – P. 347-357.
104. Шаталов, В.К. Изучение влияния покрытия, выполненного микродуговым оксидированием, на жёсткость и прочность протяжённых силовых элементов космического аппарата / В.К. Шаталов, А.О. Штокал, Е.В. Раков, К.Б. Добросостнов // Машиностроение и компьютерные технологии. – 2014. – №. 7. – С. 169-176.
105. Xiang, N. Microstructure and mechanical properties of ceramic coatings formed on 6063 aluminium alloy by micro-arc oxidation / N. Xiang, R. Song, J. Zhao, H. Li, et al // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – V. 25. – No. 10. – P. 3323-3328.
106. Tian, J. Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy / J. Tian // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V. 154. – No. 1. – P. 1-7.
107. Jin, F. Improvement of surface porosity and properties of alumina films by incorporation of Fe micrograins in micro-arc oxidation // Applied Surface Science. – 2006. – V. 253. – No. 2. – P. 863-868.
108. Chen, Q. Influence of graphene particles on the micro-arc oxidation behaviors of 6063 aluminum alloy and the coating properties / Q. Chen, Z Jiang, S. Tang, W.Z. Li // Applied Surface Science. – 2017. – No. 423. – P. 939-950.

109. Yürektürk, Y. Characterization of micro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte containing carbon nanotubes / Y. Yürektürk, F. Muhaffel, M. Baydoğan // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – No. 269. – P. 83-90.
110. Guangliang, Y. The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of micro-arc oxidation coating / Y. Guangliang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 345. – No. 1-2. – P. 196-200.
111. Madhavi, Y. Influence of micro arc oxidation coating thickness and prior shot peening on the fatigue behavior of 6061-T6 Al alloy / Y. Madhavi, L.R. Krishna, N. Narasaiah // *International Journal of Fatigue*. – 2019. – No. 126. – P. 297-305.
112. Dai, W. Residual stress relaxation and duty cycle on high cycle fatigue life of micro-arc oxidation coated AA7075-T6 alloy / W. Dai // *International Journal of Fatigue*. – 2020. – No. 130. – P. 105283.
113. Герасименко, А.А. Расслаивающая коррозия алюминиевых сплавов. II. Методы защиты, их эффективность и совершенствование / А.А. Герасименко, Т.Е. Ямпольская // *Защита металлов*. – 2000. – Т. 36. – №. 4. – С. 438-448.
114. Ивановский, А.В. и др. Результаты опытно-промышленных испытаний установок электроприводных лопастных насосов с открытыми рабочими колесами на объектах ООО "ЛУКОЙЛ-Западная Сибирь" / А.В. Ивановский, А.В. Деговцев, Н.Н. Соколов, Р.Р. Хайретдинов и др. // *Территория Нефтегаз*. – 2020. – №. 1-2. – С. 56-62.
115. Желтухин, А.В. Исследование характеристик МДО-покрытий на алюминиевом сплаве В95, сформированных в силикатно-щелочном электролите с присадкой наночастиц диоксида циркония / А.В. Желтухин, Р.В. Желтухин, А.В. Виноградов, А.В. Эпельфельд // *Прикладная математика & Физика*. – 2011. – Т. 22. – №. 5 (100). – С. 177-179.
116. Rao, V.D.N. Friction and Wear Characteristics of Micro-Arc Oxidation Coating for Light Weight, Wear Resistant, Powertrain Component Application / V.D.N. Rao, H.A. Cikanek, B.A. Boyer, L.N. Lesnevsky, M.N. Tchernovsky, V.N. Tjurin // *SAE Technical Paper*. – 1997. – №. 970022. – С. 91-105.

117. Артамонов, С. Н. Электрохимическое поведение МДО-покрытий в кислых, щелочных и нейтральных средах / С.Н. Артамонов, Д.А. Милованов, А.В. Чавдаров, Д.И. Скоропупов // Труды ГОСНИТИ. – 2017. – Т. 129. – С. 198-203.
118. Почес, Н.С. Триботехнические исследования износостойких МДО-покрытий в экологических смазочных материалах / Н.С. Почес, В. Н. Малышев, А.В. Чавдаров // Труды ГОСНИТИ. – 2018. – Т. 132. – С. 189-195.
119. Артамонов, С.Н. Оценка пористости МДО покрытия в зависимости от условия нанесения / С.Н. Артамонов, А.В. Чавдаров, Д.А. Милованов // Труды ГОСНИТИ. – 2016. – Т. 122. – С. 152-156.
120. Василюк, К.В. Повышение надежности блока цилиндра ДВС / К.В. Василюк, В.С. Щемирский, А.А. Снежко // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2018. – №14. – С. 541-543.
121. Sun, S. Long-term atmospheric corrosion behaviour of aluminium alloys 2024 and 7075 in urban, coastal and industrial environments / S. Sun // Corrosion Science. – 2009. – Т. 51. – №. 4. – С. 719-727.
122. Lin, Y.C. Effect of creep-aging on precipitates of 7075 aluminum alloy / Y.C. Lin // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – No. 588. – P. 347-356.
123. Famiyeh, L. Plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum alloys: microstructures, properties, and applications / L. Famiyeh, X. Huang // Mod. Concepts Mater. Sci. – 2019. – V. 2. – No. 1. – P. 000526.
124. Yang, X. Influence of temperature on tribological properties of microarc oxidation coating on 7075 aluminium alloy at 25° C–300° C / X. Yang // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – No. 9. – P. 12312-12318.
125. Wang, S. Investigating local corrosion behavior and mechanism of MAO coated 7075 aluminum alloy / S. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – No. 826. – P. 153976.
126. Qi, X. Effect of deformation and annealing on microstructure and corrosion behavior of 7075 aluminum alloy with micro arc oxidation coating / X. Qi, Y. He, B. Jiang, R. Song // Surface and Coatings Technology. – 2023. – No. 469. – P. 129791.

127. Cao, G.P. Microstructure and properties of ceramic coatings prepared by micro-arc oxidation on 7075 aluminum alloy / G.P. Cao, R.G. Song // *Materials Research Express*. – 2018. – V. 5. – No. 2. – P. 026407.
128. Dai, W. Fatigue life of micro-arc oxidation coated AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys / W. Dai // *International Journal of Fatigue*. – 2019. – T. 124. – P. 493-502.
129. Tran, Q.P. Anomalous layer-thickening during micro-arc oxidation of 6061 Al alloy / Q.P. Tran // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 697. – P. 326-332.
130. Wen, L. Effects of technological parameters on the morphological, microstructural and mechanical behavior of micro-arc oxidation coatings on Al substrates / L. Wen, L. Sheng, X. Yuanhao, A. Alidad, L. Yalin // *Materials and technology*. – 2020. – V. 54. – No. 3. – P. 283-292.
131. Гордиенко, П.С. Влияние скважности на катодные релаксационные процессы и электрохимические свойства формируемых покрытий на титане/ П.С. Гордиенко, О.С. Василенко, У.В. Харченко [и др.] // *Перспективные материалы*. – 2013. – № 11. – С. 59-64.
132. Гордиенко, П.С. Микродуговое оксидирование при импульсной поляризации в гальванодинамическом режиме/ П.С. Гордиенко, В.А. Достовалов, И.Г. Жевтун [и др.] // *Электронная обработка материалов*. – 2013. – № 49(4). – С. 35-42.
133. Рыбалко, А.В. Некоторые особенности процесса микродугового оксидирования при высоких плотностях тока/ А.В. Рыбалко, О.О. Сахин, А.А. Месяц // *Металлообработка*. – 2010. – № 2(56). – С. 30-38.
134. Патент № 2807242 Российская Федерация, МПК С25D 11/00 (2006.01). Способ мониторинга и управления процессом микродугового оксидирования с использованием метода акустической эмиссии: № 2023104089: заявлено 21.02.2023: опубликовано 13.11.2023/ Башков О.В., Бао Ф., Башкова Т.И., Люй Лань; патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный университет». – 10 с.

135. Wang, L. Plasma electrolytic oxidation coatings on additively manufactured aluminum–silicon alloys with superior tribological performance / L. Wang, G. Wang, H. Dong, M. Ye, X. Li, L. Liu, J. Pan, Z. Ye // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Т. 435. – P. 128246.
136. Peng, Z. Wear and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 Al alloy in electrolytes with aluminate and phosphate / Z. Peng, H. Xu, S. Liu, Y. Qi, J. Liang // *Materials*. – 2021. – V. 14. – No. 14. – P. 4037.
137. Kaseem, M. Optimization of defect-free protective layer considering the geometrical linearity of condensed phosphates / M. Kaseem, Y. G. Ko // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – No. 752. – P. 155-163.
138. Lv, X. Effect of different electrolytes in micro-arc oxidation on corrosion and tribological performance of 7075 aluminum alloy / X. Lv, L. Cao, Y. Wan, T. Xu // *Materials Research Express*. – 2019. – V. 6. – No. 8. – P. 086421.
139. Hashemzadeh, M. Incorporation mechanism of colloidal TiO₂ nanoparticles and their effect on properties of coatings grown on 7075 Al alloy from silicate-based solution using plasma electrolytic oxidation / M. Hashemzadeh, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh, A. Hakimizad, M. Santamaria // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2021. – V. 31. – No. 12. – P. 3659-3676.
140. Akbari, E. Electrochemically-induced TiO₂ incorporation for enhancing corrosion and tribocorrosion resistance of PEO coating on 7075 Al alloy / F. D. Franco, P. Ceraolo, K. Raeissi, M. Santamaria, A. Hakimizad // *Corrosion Science*. – 2018. – No. 143. – P. 314-328.
141. Дударева, Н.Ю. Структура плазменно-электролитического покрытия, сформированного на Al Si сплавах методом микродугового оксидирования / Н.Ю. Дударева, М.М. Абрамова // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2016. – Т. 52. – №. 1. – С. 100.
142. Бао, Ф. Исследование влияния режимов микродугового оксидирования на морфологию и параметры оксидного покрытия, наносимого на алюминиевый сплав Д16АТ / Ф. Бао, О.В. Башков, Д. Чжан, Л. Люй, Т.И. Башкова // *Frontier*

- Materials & Technologies (Вектор науки тольяттинского государственного университета). – 2023. – № 1. – С. 7-21.
143. Бао, Ф. Исследование влияния электрических режимов микродугового оксидирования на морфологию оксидного покрытия на алюминиевом сплаве 1163/ Ф. Бао, О.В. Башков, С. Ли // Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований. – 2020. – С.14-18.
144. Хохлов, А.Л. Влияние режимов микродугового оксидирования на образование оксидированного слоя / А.Л. Хохлов, Д.А. Уханов, А.А. Глущенко, Д.М. Марьин, В.А. Степанов // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. – 2013. – № 3(23). – С.128-131.
145. ГОСТ 9450-76 (СТ СЭВ 1195-78). Государственный стандарт Союза ССР. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – М.: Издательство стандартов, 1977. – 35 с.
146. Башков, О.В. Программно-аппаратный комплекс для регистрации и обработки сигналов, локации и идентификации источников акустической эмиссии / О.В. Башков, Е.Е. Парфенов, Т.И. Башкова // Приборы и техника эксперимента. – 2010. – № 5. – С. 67-72.
147. Трушкина, Т.В. Морфология и пористость поверхности оксидных покрытий / Т.В. Трушкина, А.Е. Михеев, А.В. Гирн, Р.В. Алякрецкий, Д.В. Раводина // Сибирский аэрокосмический журнал. – 2014. – № 2(54). – С.144-148.
148. Трушкина, Т.В. Влияние технологических режимов микродугового оксидирования на пористость и коррозионную стойкость сплава системы AlMg-Sc / Т.В. Трушкина, А.Е. Михеев, Н.А. Сиденко, Д.В. Раводина, А.В. Гирн // Сибирский аэрокосмический журнал. -2016.- № 17(4). - С.1072-1076.
149. Bashkov, O.V. Research of the properties and characteristics of oxide coatings formed during the process of microarc oxidation in an electrolyte based on sodium hexametaphosphate holes / O.V. Bashkov, L. Lyu, F. Xiao, Z. Zhao // Journal Of Heilongjiang University of Science & Technology. – 2023. – V. 33. – No. 6. – P.779-783.

150. Башков, О.В. Моделирование влияния индуктивности на параметры оксидных покрытий, формируемых на алюминиевом сплаве методом микродугового оксидирования / О.В. Башков, Л. Люй, Ф. Бао, Ц. Чжао, Т.И. Башкова // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. – 2024. – № 7(79). – С. 107-113.
151. Башков, О.В. Исследование особенностей разрушения алюминиевых сплавов с оксидными покрытиями методом акустической эмиссии / О.В. Башков, Ф. Бао // Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы метода акустической эмиссии» (АПМАЭ-2021). 2021. – С. 130.
152. Daniel, I.M. Acoustic emission monitoring of fatigue damage in metals / Daniel, I.M., Luo J.J., Sifniotopoulos C.G., Chun H.J. // Nondestructive Testing Evaluation. – 1998. – No 14(1-2). – P.71-87.
153. Башков, О.В. Построение обобщенной диаграммы усталости алюминиевых сплавов с использованием метода акустической эмиссии / О.В. Башков, Т.И. Башкова, Р.В. Ромашко, А.А. Попкова // Цветные металлы. – 2016. – № 4 (880). – С. 58-64.
154. Merson, D.L. Application of the spectral analysis of acoustic emission signals to studies of vulnerability of TiN coatings on steel substrates / D.L. Merson, A.A. Razuvaev, A.Y. Vinogradov // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2002. – No 38(7). – С.508-516.
155. Li, X. The research of the features destruction of the of oxide coatings on aluminum alloy by using the method of acoustic emission / X Li., O.V. Bashkov, F. Bao, V.A. Kim, C. Zhou, O.G. Shakirova // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing. – 2019. – V..281. – No.1 – P. 012050.
156. Башков, О.В. Исследование стадийности накопления усталостных повреждений в структурированных образцах титана ВТ1-0 методом акустической эмиссии / О.В., А.А. Попкова, Т.И. Башкова, Ю.П. Шаркеев // Цветные металлы. – 2017. – № 9. – С. 84-90.

157. Башков, О.В. Исследование влияния толщины азотированного поверхностного слоя на стадийность деформации и разрушения стали 12Х18Н10Т методом акустической эмиссии, корреляции цифровых изображений и анализа диаграмм нагружения / О.В. Башков, С.В. Панин, А.В. Бяков // Физическая мезомеханика. – 2010. – Т. 13. – № 6. С. 73-80.
158. Башков, О.В. Кинетика зоны локализации деформации при одноосном растяжении алюминиевого сплава Д16АТ / О.В. Башков, Н.А. Семашко, Д.А. Шпак, О.Г. Коптева, С.В. Панин // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – № 12. – С. 19 – 21.
159. Бао, Ф. Усталостное разрушение алюминиевого сплава 1163 с различной морфологией оксидного покрытия / Ф. Бао, Л. Люй, О. В. Башков // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2024. – Т. 20, № 1(229). – С. 3-7.
160. Bao, F. Acoustic emission at the fatigue crack initiation and propagation in aluminum alloy 1163 with micro-arc oxidation coating / F. Bao, T.I. Bashkova, L. Lyu // AIP Conf. Proc. – 2023. – Vol. 2899. – P. 020011.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ

И. о. ректора
ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре
государственный университет»

Э.А. Дмитриев

«23» декабря 2024 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Люй Лань
«Закономерности формирования и эволюции усталостного повреждения оксидных покрытий,
полученных при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов» в учебный процесс

Комиссия в составе:

председатель: Саблин Павел Алексеевич, к.т.н., доцент кафедры «Машиностроение»,
декан факультета машиностроительных и химических технологий,

члены комиссии: Белова Инна Валерьевна, к.т.н., доцент кафедры «Материаловедение
и технология новых материалов», Башкова Татьяна Игоревна, к.т.н., доцент кафедры
«Материаловедение и технология новых материалов».

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы на соискание
учёной степени кандидата технических наук «Закономерности формирования и эволюции
усталостного повреждения оксидных покрытий, полученных при микродуговом
оксидировании алюминиевых сплавов» внедрены и используются в учебном процессе на
факультете машиностроительных и химических технологий при изучении дисциплин:

- «Коррозия и защита материалов» направления подготовки 22.03.01
«Материаловедение и технологии материалов»;
- «Упрочняющие технологии и покрытия» направления подготовки 22.03.01
«Материаловедение и технологии материалов»;
- «Инженерия поверхностей» направления подготовки 22.03.01 «Материаловедение и
технологии материалов»;
- «Экспериментальные методы исследования материалов и процессов» направления
подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»;
- «Функциональные материалы» направления подготовки 22.04.01 «Материаловедение
и технологии материалов»;
- «Акустическая эмиссия в экспериментальном материаловедении» направления
подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Председатель комиссии:



П.А. Саблин

Члены комиссии:



И.В. Белова



Т.И. Башкова

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Утверждаю
технический директор
МИП ООО «ЭСКО»



АКТ

использования результатов диссертационной работы,
выполненной Люй Лань на тему «Закономерности формирования
и эволюции усталостного повреждения оксидных покрытий,
полученных при микродуговом оксидировании
деформируемых алюминиевых сплавов»

Комиссия ООО «ЭСКО» в составе:

- Миронов О.И. - начальник производственного отдела (председатель),
- Ермоленко Д.В. - заведующий лабораторией неразрушающего контроля,
- Башков И.О. - эксперт отдела промышленной безопасности,

рассмотрев материалы диссертации Люй Лань, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, установила,

что результаты диссертационной работы, содержащие исследования и научные изыскания в области изучения технологии микродугового оксидирования алюминиевых сплавов с целью повышения их поверхностной прочности, износостойкости и повышения показателей механических и других эксплуатационных свойств могут быть использованы в производственном процессе оксидирования изделий, производимых МИП ООО «ЭСКО». В частности, электролит на основе гексаметафосфата, силиката и гидроксида натрия, использованный в диссертационной работе Люй Лань был использован при отработке режимов поверхностного оксидирования корпусов изделий продукции светильников, выполненных из алюминиевого сплава, изготавливаемых ООО «ЭСКО» для производственных нужд, с целью защиты поверхности корпусов от повреждений.

Председатель комиссии:

 Миронов О.И.

Члены комиссии:

 Ермоленко Д.В.

 Башков И.О.