

УДК 620.194.3

## **Микродуговое оксидирование циркониевых сплавов в технологии покрытий для перспективных двигателей и энергоустановок**

Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Тюрин В.Н.

### **Аннотация**

В статье приведены результаты исследования коррозионной стойкости образцов циркониевого сплава Э-110 с покрытием нанесенным методом микродугового оксидирования (МДО) на различных режимах. Показаны преимущества метода МДО перед методами ионного плазменного осаждения. Рассмотрен механизм и физико-химические принципы плазменного электролиза циркониевого сплава Э-110. А также представлена автоматизированная установка МДО «МАИ-2». Полученные результаты применимы для использования, как в космических ядерных энергоустановках, так и в ядерных энергоустановках наземного базирования.

### **Ключевые слова**

плазмoeлектролиз; микродуговое оксидирование; циркониевые сплавы; защита; ядерные энергетические установки; коррозионная среда; наводороживание.

### **Введение**

Одной из главных проблем в развитии авиационной и ракетно-космической техники является проблема непрерывного совершенствования двигателей и энергоустановок (Д и ЭУ). Более глубокое проникновение в рабочие процессы, постоянная модернизация существующего и разработка конструкций нового энергодвигательного обеспечения перспективных летательных аппаратов тесно связано с непрерывным ужесточением условий эксплуатации деталей и узлов Д и ЭУ и связанное с этим стремление повысить их ресурс и надёжность, и в частности, деталей и узлов, изготавливаемых из циркониевых сплавов.

Использование циркония и его сплавов в качестве конструкционных материалов, а также разрабатываемые технологии формирования на них покрытий с требуемыми свойствами

методами плазмоэлектролитического оксидирования, открывают большие возможности по созданию на новом техническом уровне перспективных космических ядерных двигателей и энергоустановок (твэлы, сборки, трубы, дистанционирующие решётки), различных электрохимических устройств с применением твёрдых электролитов на основе диоксида циркония (высокотемпературные топливные элементы), различных датчиков (датчиков контроля кислорода в ядерных энергетических установках) и многое другое.

Использования циркониевых сплавов в активной зоне ядерных реакторов повышенной мощности тесно связана с разработкой мероприятий, которые позволят обеспечить этим сплавам надёжную защиту от коррозии, наводороживания и фреттинг-износа. Так, например, известно, что срок службы циркониевых сплавов Э-110 (Zr – 1%Nb), используемых для изготовления оболочек твэлов ядерных реакторов типа ВВЭР, и их коррозионная стойкость, зависят в основном от активности термохимической среды теплоносителя – воды. Эти сплавы должны эффективно работать в экстремальных условиях постоянно растущих температур (290-300°C, в настоящее время, до 358-360°C, в ближайшей перспективе) и давлений (от 15,7МПа до 20МПа, соответственно) водяного пара при увеличении парообразования до 13% (вместо 5% в настоящее время). Основная задача настоящего исследования заключается в разработке метода модификации и/или формирования поверхностного слоя, уменьшающего или исключаящего стационарное и периодическое воздействие таких опасных эксплуатационных параметров, как радиационное облучение, высокая температура и давление, термохимическая среда теплоносителя.

Анализ ведущихся в настоящее время исследований по защите циркониевых сплавов методами ионно-плазменного осаждения покрытий, проведенный в работе [1] показал, что они пока еще недостаточно эффективны. Из этого следует, что поиск новых методов повышения коррозионной стойкости циркониевых сплавов, используемых в ядерных энергетических установках, необходим и актуален. В настоящей работе предложен и развивается метод МДО для формирования защитных коррозионностойких покрытий. Показан ряд преимуществ метода МДО перед ионно-плазменными методами осаждения покрытий, представлены результаты испытаний в автоклаве, полученных МДО покрытий в условиях моделирующих термохимическое состояние воды в ядерном реакторе. Формирование покрытий осуществлялось на автоматизированной установке МДО, изготовленной в МАИ, позволяющей получать высокую повторяемость физико-химических свойств покрытий и широко варьировать режимными параметрами обработки для достижения их оптимальных значений.

## **Возможности и сравнение методов вакуумных ионно-плазменных технологий и метода микродугового оксидирования**

Авторы работы [1] провели обобщенный анализ возможных путей решения проблемы защиты циркониевых сплавов от коррозии, наводороживания, фреттинг-износа и отметили перспективность методов вакуумных ионно-плазменных технологий нанесения покрытий. Однако в этом анализе недостаточно внимание уделено методам плазмозлектролитической обработки циркониевых сплавов, к которым относится метод МДО. По нашему мнению, использование метода МДО может в значительной степени помочь решению этих проблем. Но из-за малой проработанности этого метода, применительно к циркониевым сплавам, его использование пока недостаточно обосновано.

Известно, что ионно-плазменные методы можно условно разделить на три самостоятельные группы: термическое осаждение с плазменным сопровождением, осаждение материала катода вакуумной дуги и распылительные методы осаждения. Анализ явлений, сопровождающих процесс ионно-плазменного осаждения, позволяет сформулировать ряд достоинств этих методов: низкое давление, при котором идет процесс ионно-плазменного осаждения или специальные источники и ускорители, позволяют получать покрытия на деталях сложной конфигурации с высокой равномерностью по толщине; высокая кинетическая энергия ионов металла и газа, непрерывно бомбардирующих и разогревающих поверхностный слой подложки, позволяет обеспечить проникновение ионов металла вглубь подложки на глубину до нескольких десятков мкм; ионная бомбардировка подложки до начала и особенно в процессе осаждения покрытия обеспечивает хорошую адгезию покрытия без предварительной термической обработки подложки.

К недостаткам ионно-плазменных методов можно отнести следующие: высокая стоимость оборудования и большие экономические и энергетические затраты на проведение самого процесса (получение вакуума, энергопитание ускорителя и магнитной системы); необходимость активации поверхности перед осаждением покрытий обработкой ионным травлением от дополнительного источника; невысокий коэффициент использования материала (КИМ) при напылении на детали небольших (меньше 10 мм) размеров; относительно низкие значения адгезионной и когезионной связи к подложке в покрытии; активная адсорбция газов подложкой в процессе осаждения.

Метод же МДО обладает следующими достоинствами: значительное повышение коррозионной стойкости по сравнению с исходным материалом; низкая стоимость реализации технологического процесса МДО за счет низкой цены исходных материалов, технологической оснастки и оборудования; возможность равномерного нанесения МДО покрытия на наружную

поверхность тонких длинных деталей; экологическая чистота и относительная безопасность получения покрытий за счет использования слабощелочных водных электролитов, легко нейтрализуемых до допустимого значения  $pH = 5,5 \dots 8$ ; очень высокая адгезия за счет прорастания покрытия внутрь металла на 70% и возможность противостоять тепловым ударам до  $1200^{\circ}C$ ; возможность наращивания толстых (до 100 мкм) покрытий для последующей обработки; значительное повышение износостойкости и сопротивления фреттинг-износу по сравнению с исходным; отсутствие необходимости в разрушении естественной окисной пленки на поверхности и очистки (активации) изделия, как это требуется при использовании ионно-плазменных методов нанесения покрытий в вакууме.

Как следует из вышесказанного, преимущества делают метод МДО многообещающим для получения на сплавах покрытий с требуемыми эксплуатационными свойствами.

### Механизм и плазмоэлектролиза при микродуговом оксидировании

Плазмоэлектролиз в МДО отличается от обычного электролиза тем, что в нем возникают новые сопутствующие физические и химические явления, такие как, термические и диффузионные процессы которые приводят к протеканию плазмохимических реакций и переносу макрочастиц (катафоретические эффекты) [2]. Совместно идущие электродные процессы в электрохимической системе при плазмоэлектролизе характеризуются разнородным разрядами, такими как свечение (люминесценция), коронный разряд, искровой и дуговой разряды.

Авторами работ [3-5] был детально проанализирован механизм формирования оксидных слоев на металлах вентильной группы в электролитно-искровом режиме в серной кислоте. В соответствие с этим анализом, нами рассмотрен механизм формирования покрытий методом МДО на образцах из циркониевых сплавов.

Формирование покрытия идет следующим образом (рисунок 1). На начальном этапе растворяется всегда присутствующая на поверхности «вентильного» металла пассивная оксидная пленка, растворение которой происходит до определенного значения напряжения

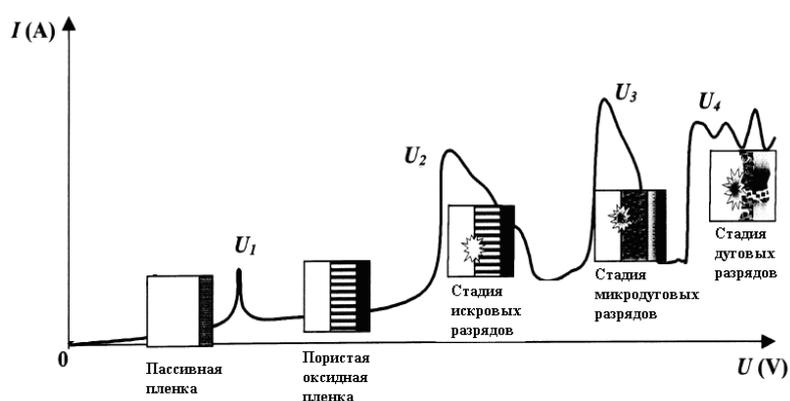


Рисунок 1 – График вольтамперной характеристики для процесса МДО [2]

$U_1$  равное, обычно коррозионному потенциалу материала. Затем с повышением напряжения формируется пористая оксидная пленка на участке репассивации. Далее в определенной точке напряженность электрического поля в оксидной пленке возрастает до такой степени, что происходит пробой пленки –  $U_2$ . По данным работ [6,7] пробой происходит достаточно быстро, за время порядка  $10^{-7}$ с.

В результате пробоя в оксидном слое образуется нитеобразный канал (пора), как показано на рисунке 2, заполненный плазмой, состав которой полностью идентичен составу исходного материала. Высокие плотности тока в канале приводят к его нагреву, испарению и ионизации вещества стенок и дна канала. Естественным выходом для нагретого вещества является устье канала. Вещество, вырываясь из канала, быстро остывает до температуры 1000-2000К, образуя «пузырь». Появление и расширение пузыря приводит к ситуации, когда поступление заряженных частиц в канал становится затруднительным, из-за чего ток в канале уменьшается, и канал остывает. Охлаждение «парогазового пузыря» приводит сначала к втягиванию продуктов реакции в канал, а затем к их конденсации и кристаллизации на дне и стенках канала.

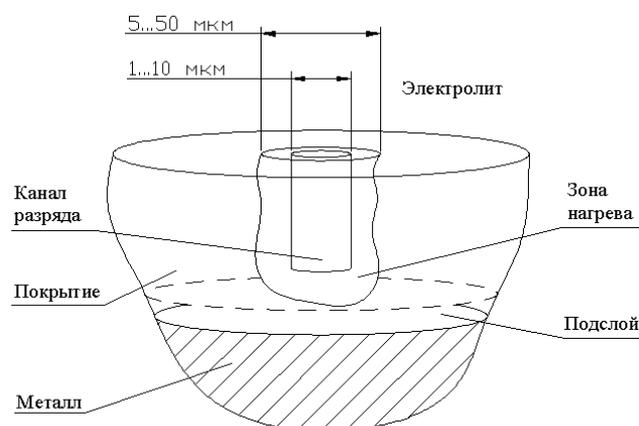


Рисунок 2 – Схема модели утолщенной оксидной пленки

Возникновение пробоя изучается многими авторами, которые выдвигают разные версии этого явления. Так, авторы работ [8,9] придерживаются мнения, что пробой оксидного слоя наступает в результате инжекции электронов из электролита в оксидный слой и образования в нем электронной лавины. Авторы других работ [6,10] полагают, что пробой определяется введением иона с поверхности в объем оксида, что приводит к возрастанию ионной проводимости в данном месте и затем к пробую. С другой стороны, авторы работ [3,11] придерживаются термической теории пробоя, утверждая, что вследствие эффекта Джоуля в локальных объемах выделяется большое количество тепла, приводящее к генерации носителей тока с последующим пробоем. И наконец, в работах [12-14] авторы полагают, что в процессе МДО имеют место все перечисленные выше механизмы пробоя.

Визуально при пробое на поверхности образца наблюдаются маленькие люминесцентные искры, быстро перемещающиеся по всей поверхности оксидной пленки. Эти искры и способствуют дальнейшему росту пленки по всей поверхности образца.

Как следует из рисунка 1, в области максимальной напряженности электрического поля -  $U_2$ , загорается коронный разряд, который в последствие перерастает в искровой [4]. При малой толщине покрытия высока скорость теплоотвода как в металл, так и в электролит. Происходит закалка расплавленного вещества, в результате чего образуется мелкопористая система, в которой большинство пор достигает поверхность металла. При дальнейшем увеличении напряжения механизм ударной ионизации начинает сопровождаться термическими ионизационными процессами - искровой процесс переходит в микродуговой –  $U_3$ . С ростом толщины формируемого покрытия существенную роль начинает играть процесс массопереноса через формируемый слой покрытия. В связи с ограничением теплоотвода происходит все большее оплавление слоя, заплывание пор и, как следствие, уменьшение пористости. По мере дальнейшего увеличения толщины оксидного слоя область объемного заряда распространяется вглубь оксида, что способствует увеличению роста оксидного слоя в сторону металла. Важно отметить, что на этом этапе происходит образование внутреннего подслоя, которое ведет к существенному повышению защитных характеристик оксидного слоя [17,18]. Описанная картина соответствует анодному полупериоду переменного тока. В катодный полупериод происходит охлаждение материала оксидного слоя, кристаллизация расплавленных участков слоя, выделение водорода. Выделившийся водород в дальнейшем в анодный полупериод увеличивает температуру плазмы. При переходе к дуговому разряду -  $U_4$ , термическая ионизация частично блокирует отрицательный заряд, накопленный в материале оксидной пленки, и как результат, происходит разрушение подложки и термическое растрескивание пленки.

Значения температуры в канале разряда, по некоторым оценкам, широко варьируются, от 800-3000К [19] до 3000-6000К [3,20] или даже 10000-20000К [21]. Эти различия обусловлены сложной структурой канала разряда. Так спектральные исследования показали, что для горячей области температура равна 6800-9500К, а для «холодной» периферийной области – 1600-2000К [22]. Диаметры канала разряда и зоны нагрева оцениваются размерами порядка 1-10 мкм и 5-50 мкм соответственно [23,24].

### **Автоматизированная установка для МДО**

Общий вид установки МДО представлен на рисунке 3, она представляет собой комплекс оборудования, состоящий из вытяжного шкафа *A* с электролитической ванной *B*, оснащенный прибором контроля содержания водорода *C*, источника питания (ИП) *D* и электронной вычислительной машиной *F*, с помощью которой производится управление процессом МДО по заданной программе и регистрация режимных параметров. Благодаря автоматическому режиму

ведения эксперимента удастся добиться повторяемости характеристик получаемых покрытий, а источник питания позволяет использовать различные циклограммы экспериментов с использованием таких режимов обработки как гальваностатический ( $I = \text{const}$ ), потенциостатические ( $U = \text{const}$ ) режимы при постоянном и переменном токе. Также существует возможность осуществлять контроль и поддержание температуры, рН электролита и варьировать отношением токов  $J_a/J_c$ .

Ядром управляющего комплекса служит главный компьютер - F. Поддержка всех режимов работы установки, за исключением отладочного режима, производится с использованием специально написанных программ, функционирующих в главном компьютере. В функции контроллера АДАМ – 5510, находящимся в ИП – D, входит сбор данных с датчиков установки, передача управляющих воздействий на управляющие элементы установки и взаимодействие с главным компьютером. Программа управления контроллером и протокол обмена написаны на языке C++ в среде разработки Microsoft Visual C++ v.4.2. Существует возможность доступа к протоколу эксперимента, с помощью специально созданной библиотеки для поддержки формата Excel.

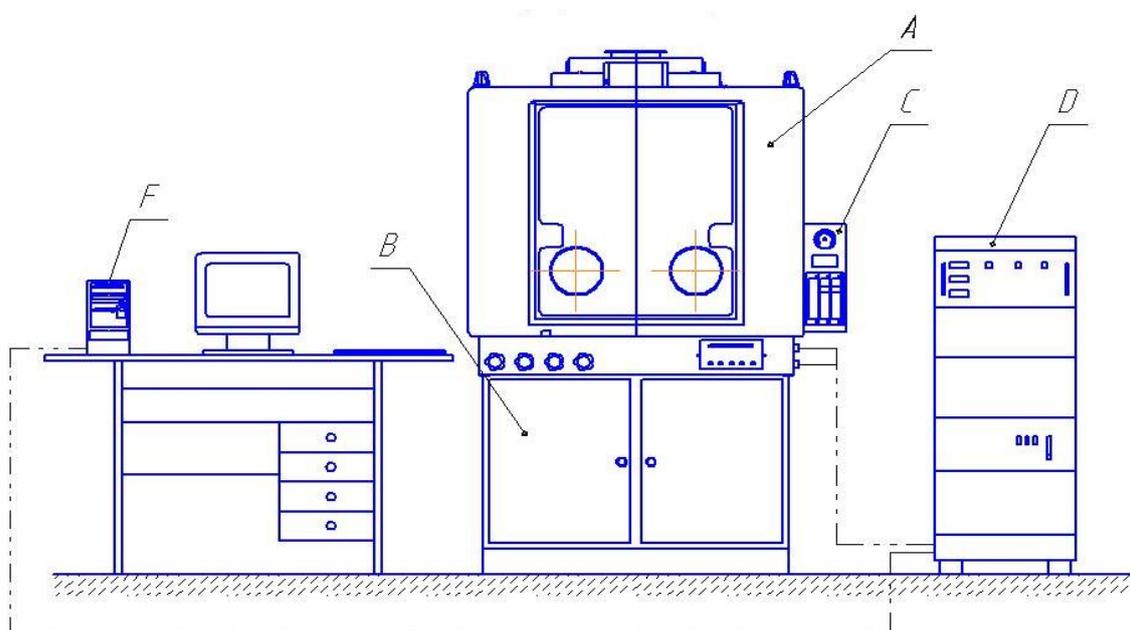


Рисунок 3 – Автоматизированная установка микродугового оксидирования

### Экспериментальные исследования

Как уже упоминалось выше, процесс МДО циркониевых сплавов мало изучен (менее 5% информации от всей литературы по МДО). Поэтому были проведены предварительные эксперименты, которые помогли определить в первом приближении с режимными параметрами и дали бы первую информацию о поведении МДО покрытий в автоклаве.

Экспериментальные образцы представляли собой сегменты циркониевой трубы  $\varnothing 9,13$  мм толщиной 0,7 мм, длиной 30 и 60 мм. Образцы длиной 30 мм использовались для пробных отладочных экспериментов, а образцы длиной 60 мм предназначались для коррозионных испытаний в автоклаве. Для подвешивания образцов в электролитической ванне и подвода напряжения применялась циркониевая проволока  $\varnothing 1,6$  мм – для коротких образцов и  $\varnothing 2$  мм – для длинных образцов. При этом, к коротким образцам проволока приваривалась точечной сваркой, а в длинных образцах сверлилось отверстие, в которое после нарезания резьбы М2 ввинчивалась и расклепывалась проволока

Изоляция токоподводящей проволоки осуществлялась с помощью фторопластовых трубок и пленок. Нумерация образцов производилась с помощью меток, как показано на рисунке 4.

Состав электролитов выбирался на основании анализа доступных публикаций по микродуговому оксидированию циркониевых сплавов и нашего предыдущего опыта микродугового оксидирования алюминиевых, магниевых и титановых сплавов. Обычно для микродугового оксидирования сплавов «вентильных» металлов применяются коллоидные растворы силикатов натрия –  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  или калия  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  с добавками соединений, увеличивающих проводимость электролита:  $\text{NaF}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$ , и/или упрочняющих формируемое покрытие: бораты, полифосфаты, алюминаты и другие соединения. Используются также кислотные электролиты и разнообразные добавки в электролиты в виде твердых частиц. Во время предварительных экспериментов были опробованы, в основном, электролиты, состоящие из двух и трех компонентов, таких как  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , лимонная и щавелевая кислоты.

Режимные параметры микродугового оксидирования зависят, в основном, от технических возможностей применяемого ИП, а достигаемая плотность тока и длительности процесса в основном влияют на толщину покрытия и она пропорциональна этим величинам. При этом следует иметь в виду, что чрезмерное увеличение тока и длительности может привести к

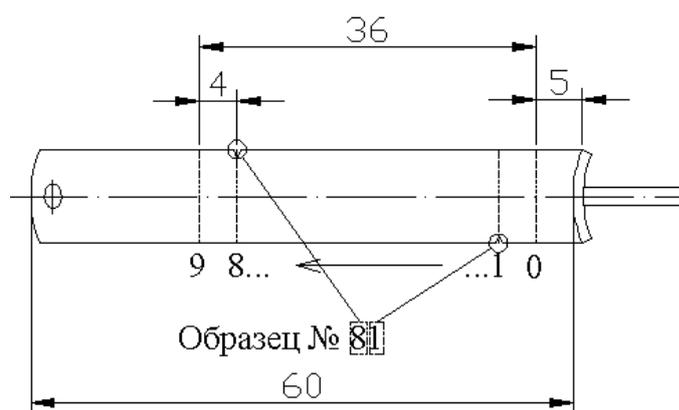


Рисунок 4 – Внешний вид образца с проволокой и пример его нумерации

резкому увеличению пористости и возникновению дуговых разрядов, разрушающих покрытие. С учетом необходимости формирования тонкого (не более 30 мкм) и плотного (с минимальной пористостью) покрытия для циркониевой оболочки твэла, на предварительной стадии исследований плотность тока была ограничена величиной не более 10 А/дм<sup>2</sup>, а длительность процесса МДО – временем оксидирования до 20 мин.

По итогам предварительных экспериментов были проведены испытания на коррозионную стойкость выбранных образцов с МДО покрытиями, которые проводились в автоклаве с водой при температуре 400°С, давлении 200 атм. Привес массы образцов, который показывает величину коррозии, измерялся через 72 часа и через 240 часов нахождения образцов при этих условиях в автоклаве. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1 Результаты измерения коррозионной стойкости МДО покрытий

№	Электролит	Ток	Режим	τ, МИН	S <sub>обр</sub> , ДМ <sup>2</sup>	ΔT <sub>72</sub> *	ΔT <sub>240</sub> *	Примечание
22	№1	DC	U=const	8	0,0738	0,95	2,47	
23	№1	DC	U=const	8	0,0737	0,54	1,63	
25	№2	AC	U=const	8	0,0781	0,20	1,10	
26	№5	DC	I <sub>Σ</sub> =10А/дм <sup>2</sup> ↓	8	0,0818	0,46	1,93	
27	№4	DC	I <sub>Σ</sub> =const	8	0,0725	-0,80	0,08	убыль массы
28	№4	AC	I <sub>Σ</sub> =const	8	0,0782	0,77	1,94	
29	№4 + Колл. Графит	DC	I <sub>Σ</sub> =const	8	0,0760	-5,00	-7,55	убыль массы
247	№4 + Колл. Графит	AC	U=const	5	0,0756	0,00	1,61	
48	№6	AC	I <sub>Σ</sub> =10А/дм <sup>2</sup> ↓	6	0,0786	-8,17	2,39	убыль массы
49	№7	AC	I <sub>Σ</sub> =10А/дм <sup>2</sup> ↓	6	0,0769	1,35	2,57	
50	№8	AC	I <sub>Σ</sub> =10А/дм <sup>2</sup> ↓	6	0,0720	0,67	2,14	
54	№8	DC	I <sub>Σ</sub> =10А/дм <sup>2</sup> ↓	6	0,0784	-4,13	-4,29	убыль массы
53	№6	DC	I <sub>Σ</sub> =10А/дм <sup>2</sup> ↓	6	0,0773	-1,22	-0,75	убыль массы
47	№9	AC	I <sub>Σ</sub> =100А/дм <sup>2</sup> ↓	2,5	0,0798	-0,73	5,99	убыль массы
52	№9	AC	I <sub>Σ</sub> =10А/дм <sup>2</sup> ↓	6	0,0762	0,60	1,94	

\*значения привеса образцов даны в относительных единицах  
↓ - обозначение говорит о том, что плотность тока уменьшалась по определенному закону в течение эксперимента

Анализ результатов коррозионных испытаний образцов с МДО покрытиями показал, что часть покрытий не выдержала испытаний и начала осыпаться уже в первые 72 часа. Это образцы №№ 27, 29, 47, 48, 53 и 54. Разрушение образцов № 47 и № 48 может объясняться тем, что на № 47 плотность тока достигала 100 А/дм<sup>2</sup> и оксидирование было прервано через 2,5 мин, а на №

48 наблюдалось активное искрение (дуговые разряды) на краях образца. Неудовлетворительные же результаты на образцах № 29 и № 247 связаны с наибольшей вероятностью из-за присутствия в покрытии графита, который в процессе испытаний мог вымываться из покрытия.

Результаты расчетов величины коррозии циркониевого сплава Э-110, проведенных по данным таблицы 1 для выдержавших испытание образцов, представлены в виде гистограмм на рисунке 7. Первый столбец гистограммы каждого образца показывает величину прироста массы за счет коррозии сплава в первые 72 часа испытаний. Второй столбец демонстрирует величину прироста массы за последующие 168 часов испытаний, а третий столбец – величина общего прироста массы за все время испытаний.

Хорошо видно, что коррозионная стойкость всех выдержавших испытания образцов с МДО покрытиями, более чем в два раза выше коррозионной стойкости контрольного образца сделанного по штатной технологии. Наилучшую стойкость демонстрирует образец № 25, МДО покрытие которого получено на переменном токе при постоянном напряжении в течение 8 минут в электролите №2. Однако если проанализировать скорость коррозии за каждый исследованный промежуток времени, представленную на рисунке 8, то оказывается, что не менее привлекательными являются образцы № 23, 28 и 49, градиент скорости коррозии которых во втором периоде испытаний также почти в 1,5 раза меньше, чем у контрольного образца.

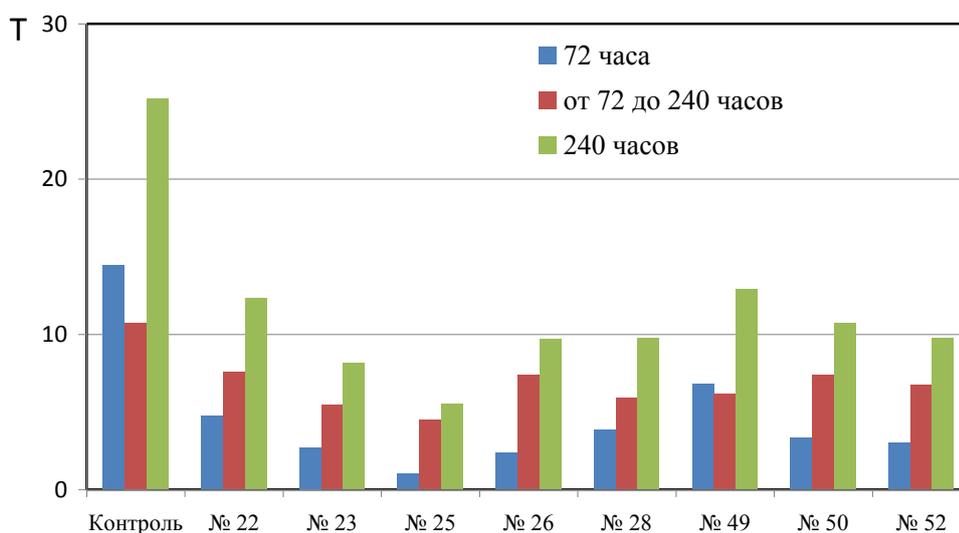


Рисунок 7 – Привес образцов за время испытаний в автоклаве

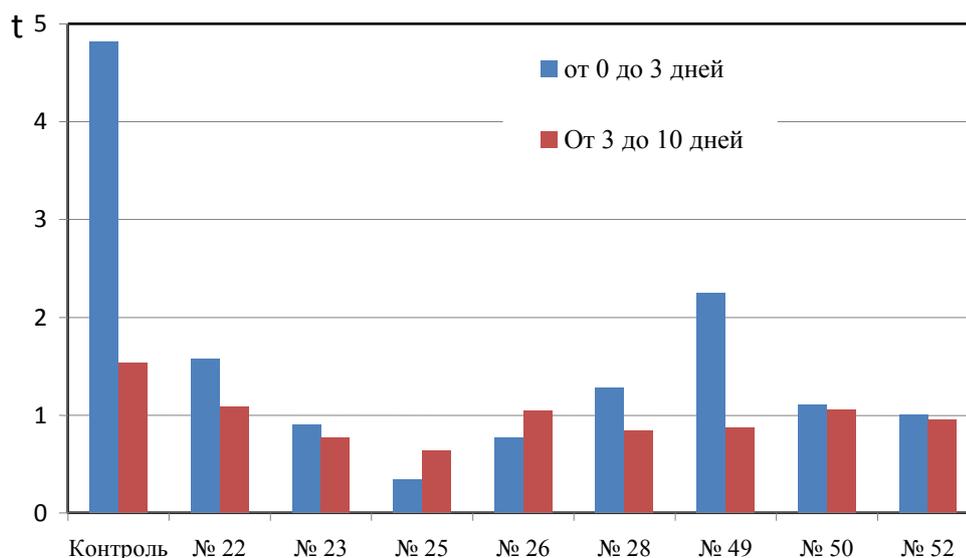


Рисунок 8 – Скорость массообразования на образцах

Обобщая полученные результаты предварительных пробных экспериментов, можно утверждать, что МДО покрытия на циркониевом сплаве Э-110 продемонстрировали возможность повышения коррозионной стойкости сплава в заданных условиях эксплуатации. При этом, дальнейшие исследования микродугового оксидирования целесообразно проводить на источнике питания переменного тока, обращая внимание на исключение развития дуговых разрядов в процессе оксидирования на острых кромках.

В дальнейших исследованиях была реализована матрица планирования решетчатого плана Шеффе – симплекс-вершинный план с внутренними точками и общим центроидом – рисунок 9. Он позволил с привлечением программного пакета STATISTICA сократить количество экспериментов, провести статистическую обработку данных и построить область факторного пространства для заданных значений параметров оптимизации.

Влияющими факторами в данном плане является концентрация компонент электролита (a, b, c), изменяющаяся в каждом эксперименте. В процессе реализации матрицы планирования каждый эксперимент повторялся во второй реплике

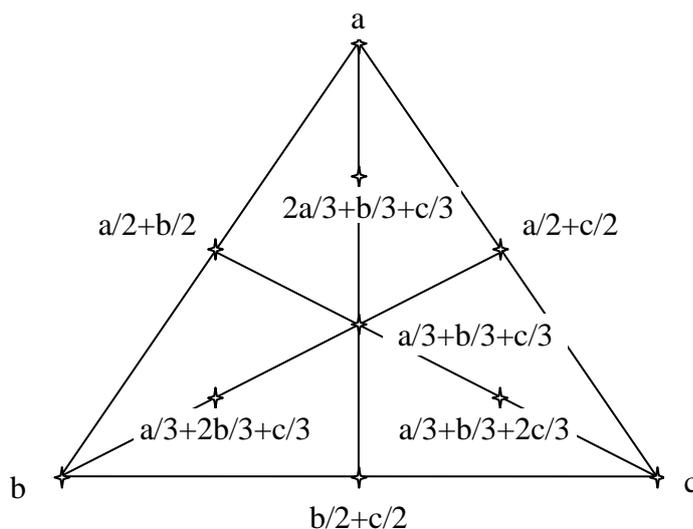


Рисунок 9 – Область факторного пространства симплекс-вершинного плана

(столбец 2 таблицы 2), что позволяет более точно провести статистическую обработку

результатов. Для исключения систематических ошибок при реализации матрицы планирования последовательность проведения экспериментов выбиралась случайным образом с помощью генератора случайных чисел программы STATISTICA, что наглядно можно видеть в столбце 1 таблицы 2, в котором представлены номера образцов при проведении исследований влияния состава электролита.

Основной целью реализации данной матрицы планирования экспериментов является определение состава электролита, обеспечивающего максимально высокую коррозионную стойкость МДО покрытия на обечайке ТВЭЛа водо-водяного реактора. Режим обработки был ограничен 13 минутами из-за привязки на края образца дуговых разрядов на переменном токе.

Для эксперимента было выбрано 4 компонента электролита, концентрация одного из которых не менялась от эксперимента к эксперименту – КОН (1 г/л), а концентрация остальных трех - а, b, с, менялась от 0 до 10 г/л. Эти компоненты были выбраны из анализа данных предварительных экспериментов. Обработка велась на переменном токе в гальваностатическом режиме и была ограничена 13 минутами во избежание привязок дуговых разрядов на края образца.

Таблица 2 Матрица планирования эксперимента симплекс-вершинного плана

№ образца	Реплика	а, г/л	б, г/л	с, г/л	Ua, В	Uк, В
1	2	3	4	5	6	7
72	1	10	0	0	519	121
73	1	0	10	0	464	64
69	1	0	0	10	539	109
68	1	5	5	0	516	109
70	1	5	0	5	517	114
66	1	0	5	5	474	76
71	1	6,67	1,66	1,66	541	116
1	2	3	4	5	6	7
72	1	1,66	6,67	1,66	485	95
74	1	1,66	1,66	6,67	504	110
67	1	3,33	3,33	3,33	500	111
83	2	10	0	0	522	121
86	2	0	10	0	463	69
78	2	0	0	10	537	109
87	2	5	5	0	513	112
79	2	5	0	5	516	115
81	2	0	5	5	477	76
82	2	6,67	1,66	1,66	541	113
80	2	1,66	6,67	1,66	486	99
85	2	1,66	1,66	6,67	502	113
84	2	3,33	3,33	3,33	499	114

По итогам проведенных экспериментов были построены области факторного пространства (рисунки 10,11) по регрессионным моделям неполного третьего порядка, где параметрами оптимизации служили анодное и катодное напряжения:

$$Ua=538,51*a+465,88*b+510,78*c+70,78*a*b-27,40*a*c-48,67*b*c+163,59*a*b*c+0;$$

$$Uk=118,75*a+67,94*b+109,71*c+65,39*a*b-3,06*a*c-40,70*b*c+337,76*a*b*c+0.$$

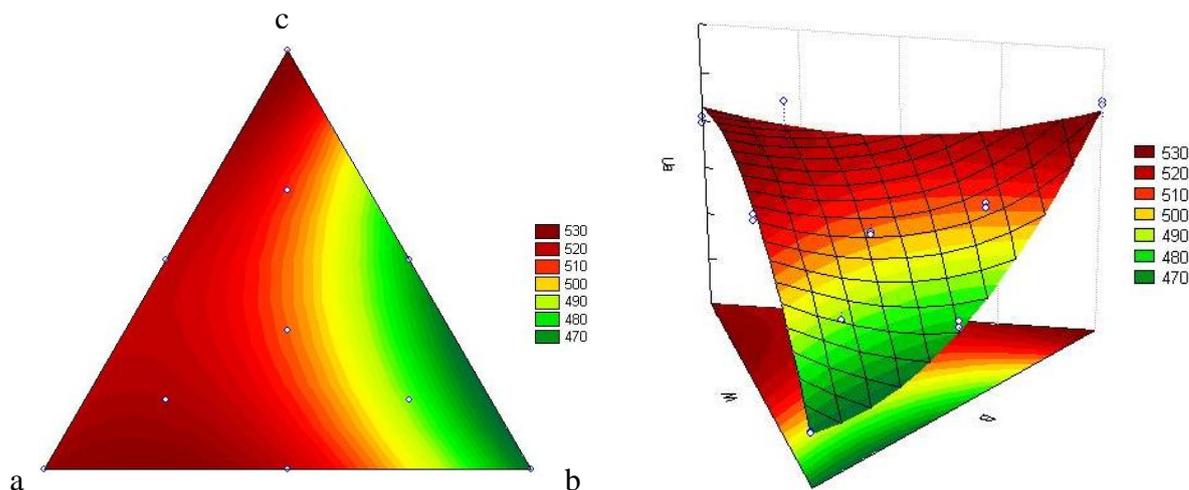


Рисунок 10 – Область факторного пространства регрессионной модели неполного третьего порядка по анодному напряжению

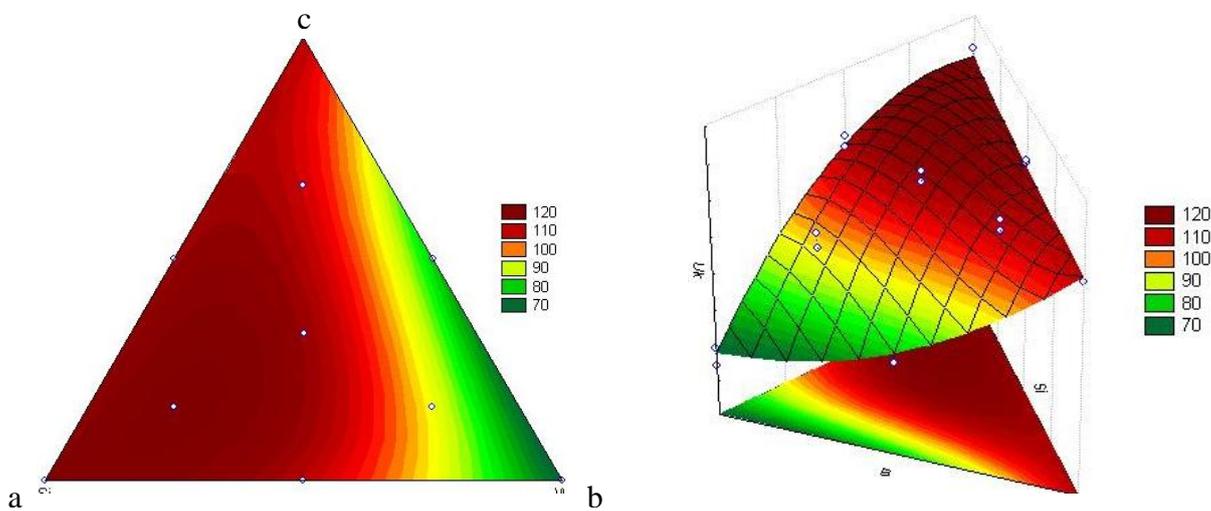


Рисунок 11 – Область факторного пространства регрессионной модели неполного третьего порядка по катодному напряжению

Величина напряжений, соответствующих цвету окраски интервала, показаны справа от диаграмм.

Выбор этих значений для построения поверхности отклика обусловлен тем, что процесс микродугового оксидирования в гальваностатическом режиме носит саморегулирующий характер. Анодное и катодное напряжения в процессе оксидирования на этом режиме постоянно растут - сначала быстро, а затем монотонно. Они начинают уменьшаться, только при появлении дуговых разрядов. Максимальное анодное напряжение в конце процесса в значительной степени характеризует ионную проводимость сформированного покрытия, а катодное – электронную проводимость. То есть, анодное и катодное напряжения находятся в прямой зависимости от толщины сформированного покрытия, его пористости и химического состава, что также влияет на его коррозионную стойкость. Кроме того, учитывая, что каждый эксперимент в матрице реализовывается дважды можно оценить статистическую стабильность повторяемости результатов и адекватность математической модели.

Учитывая, что симплекс - вершинный план эксперимента с внутренними точками и центроидом, который мы реализовали, является ненасыщенным планом, то есть количество экспериментов больше количества неизвестных коэффициентов в вышеприведенных уравнениях. Следовательно, эта модель является адекватной. Проверка значимости влияния каждого компонента на выбранные параметры оптимизации продемонстрирована на диаграмме Парето (рисунок 12), где все компоненты значимы, а их взаимодействие – нет.

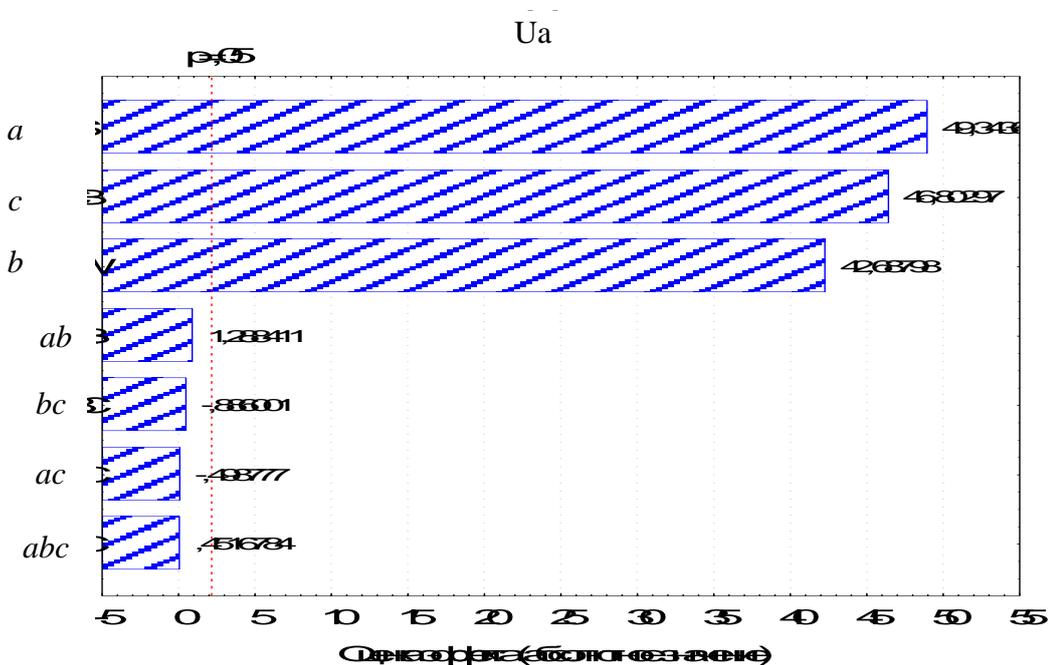


Рисунок 12 – Парето диаграмма влияния компонентов на анодное напряжение

Анализ регрессионного уравнения и диаграммы электролит – напряжение показал, что каждый из компонентов раствора электролита оказывает своеобразное влияние на процесс

микродугового оксидирования. Так, наиболее значительное воздействие на повышение напряжений оказывает компонент  $a$ , а на их снижение –  $b$ . При этом компонент  $b$  более интенсивно уменьшает напряжение в двухкомпонентном электролите с добавкой  $c$ , чем с  $a$ . Взаимное влияние компонентов  $a$  и  $c$  на напряжение оказывается несущественным, однако изменение химического состава покрытия, естественно, можно ожидать значительным.

Сравнивая характер влияния состава электролита на анодное и катодное напряжение, видно, что это влияние тождественно друг другу, с небольшим расхождением при высокой концентрации жидкого стекла. Отдавая предпочтение анодному полупериоду тока, в котором, по мнению большинства исследователей МДО процесса, происходит формирование покрытия, в качестве оптимального электролита можно предложить состав, содержащий  $a$  – 7,5 г/л;  $b$  – 1,4 г/л и  $c$  – 1,1 г/л с добавкой щелочи КОН – 1 г/л.

Результаты коррозионных испытаний, проходившие в автоклаве в течение 10 суток без промежуточного взвешивания представленные на гистограмме (рисунок 13), показали, что коррозионная стойкость всех образцов в 1,5-2 раза выше по сравнению с контрольным, а образцы № 72 и 80 показали коррозионную стойкость 10-12 раз выше, а также следует отметить удовлетворительную повторяемость данных по репликам.

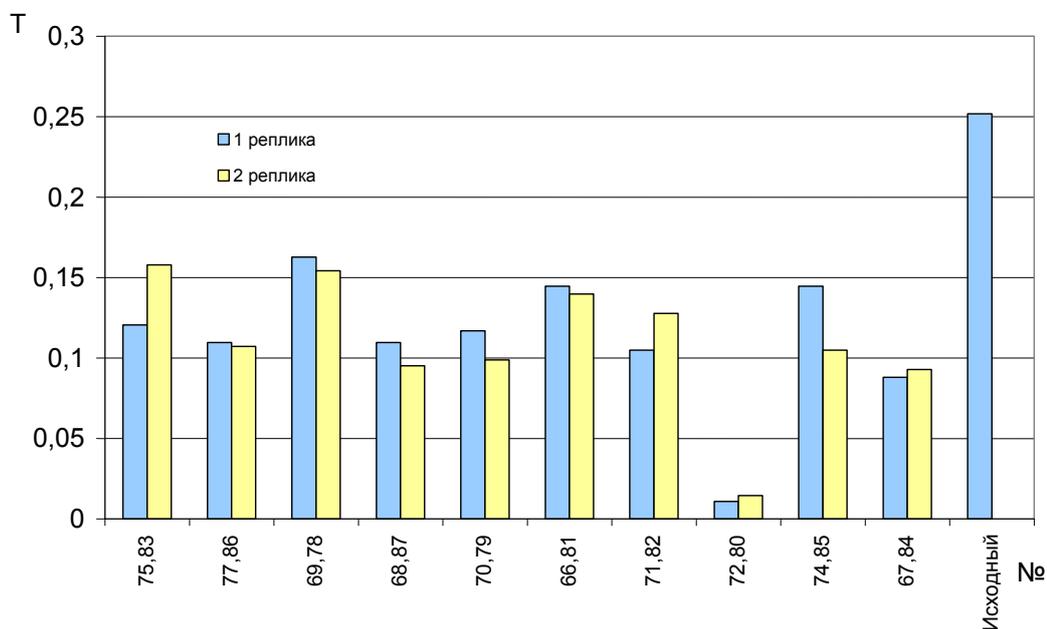


Рисунок 13 - Гистограмма привеса образцов после 10 суток испытаний в автоклаве

Резкое повышение коррозионной стойкости (№72,80) на факторном пространстве с плавным изменением свойств – может свидетельствовать о наличии или серьезной систематической ошибки при проведении оксидирования, или об оптимальном режиме

микродугового оксидирования. И в том, и в другом случае требуется более внимательное изучение данной области факторного пространства.

На рисунке 14 показана область факторного пространства регрессионной математической модели по привесу образцов с дополнительной точкой ( $a = 7,5$  г/л;  $b = 1,4$  г/л и  $c = 1,1$  г/л с добавкой щелочи КОН – 1 г/л):

$$dm = 16,21*a + 10,17*b + 18,56*c - 13,59*a*b - 15,23*a*c + 2,08*b*c - 79,63*a*b*c + 0.$$

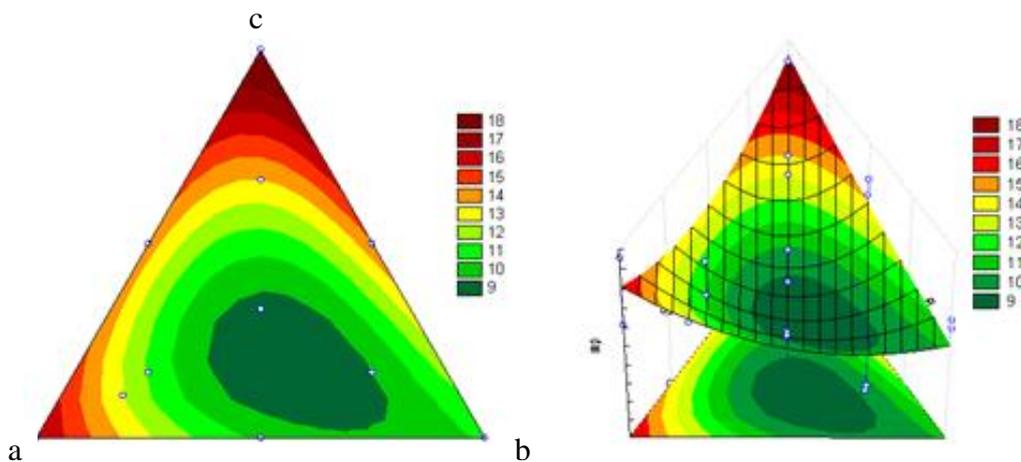


Рисунок 14 - Область факторного пространства регрессионной модели неполного третьего порядка по привесу образцов

Анализируя рисунок 14 видно, что минимальный прирост массы образцов при их коррозии обеспечивается в области концентрации электролита с соотношением  $a:b:c = 1,7-6,6-1,7$ , а максимальное – при наибольшей концентрации компонентов  $a$  и  $c$ .

На данном этапе исследований была предпринята попытка определения влияния на коррозионную стойкость покрытия режимных параметров МДО. С этой целью покрытие наносилось в электролите  $a:b:c = 7,5-1,4-1,1$  на 3-х образцах с номинальным значением плотности тока в 2 и 3 раза превышающее это значение соответственно в течение 13 мин, а также 3-х образцов с увеличением длительности оксидирования - 13, 30 и 45 мин при номинальной плотности тока, соответственно. Результаты испытаний этих образцов представлены на рисунках 15 и 16.

Как видно на этих графиках, увеличение плотности тока и повышение длительности оксидирования приводят к увеличению коррозионной стойкости покрытия. Однако, дальнейшее значительное увеличение этих величин не позволяет определить коррозионную стойкость весовым способом, поскольку вместо привеса массы образцов наблюдается ее потеря. Так, при

максимальной плотности тока и при длительности МДО более 30 минут привес массы образцов отрицательный, что может свидетельствовать или о разрушении МДО покрытия, или о его вымывании в процессе испытаний.

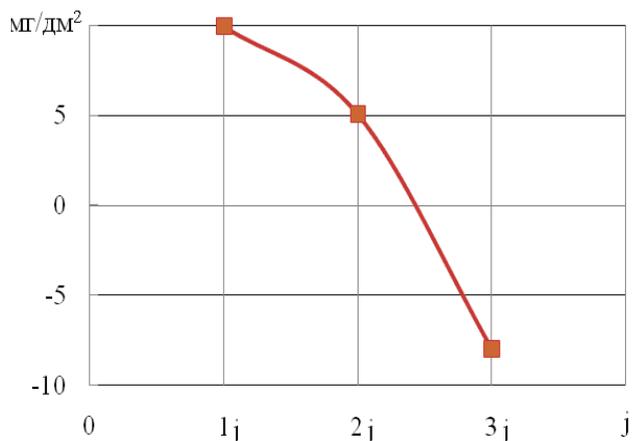


Рисунок 15 – Влияние плотности тока на коррозионную стойкость МДО покрытия

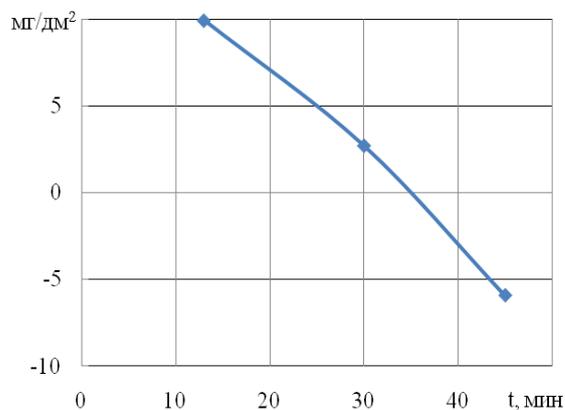


Рисунок 16 – Влияние длительности на коррозионную стойкость МДО покрытия

Для образцов, показавших максимальную коррозионную стойкость (№72,80) были проведены дополнительные исследования. Так рентгеноструктурный анализ, проведенный в ЦКП МИСИС на дифрактометре Bruker, показал наличие тетрагональной фазы двуокиси циркония – красные линии спектра, в покрытии (рисунок 17), наличие которой, как известно [25,26], ведет к увеличению коррозионной стойкости.

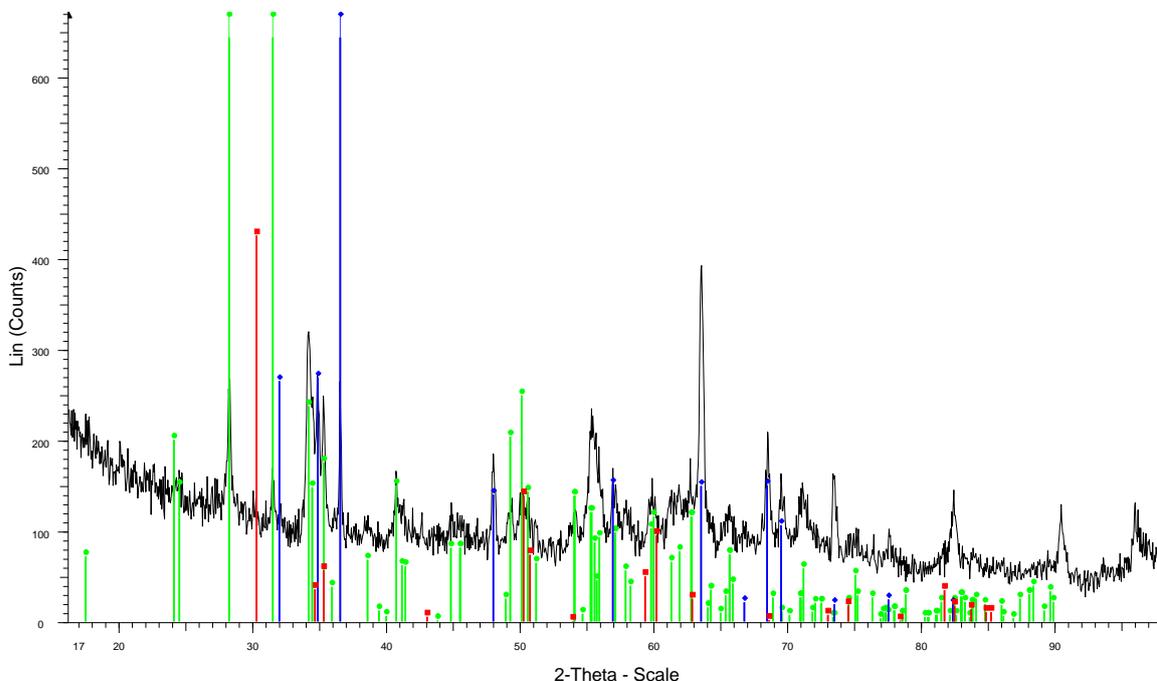


Рисунок 17 – Результаты рентгеноструктурного анализа покрытия образца №80

Кроме того, был проведен элементный анализ состава покрытия с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния (РОР) альфа частиц на ускорителе Ван-дер-Граафа в НИЯФ МГУ, который показал (рисунок 18) наличие в покрытии таких элементов как вольфрам, а также двуокись циркония. Другие элементы (К, Na и др.), входящие в состав электролита и не обнаруженные этим методом, не были идентифицированы в связи с малой чувствительностью его к легким ядрам.

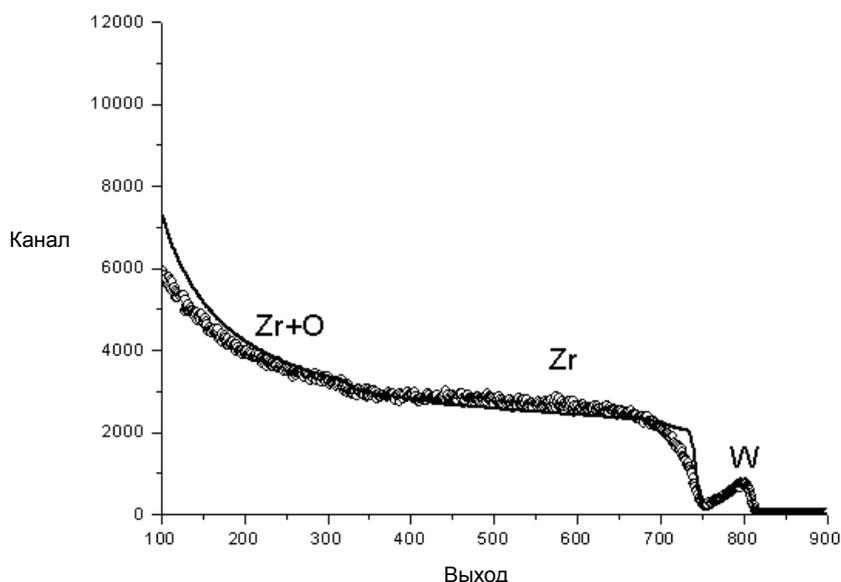


Рисунок 18 – Результаты элементного анализа методом РОР спектроскопии образца №80

На основании проведенных исследований получено:

1. увеличение коррозионной стойкости образцов в 1,5-2 раза, по сравнению с контрольным образцом;
2. обнаружено наличие тетрагональной фазы двуокиси циркония, повышающее коррозионную стойкость.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на:

1. продолжение поиска оптимальных режимов нанесения покрытия с использованием многокомпонентных электролитов;
2. исследование влияния изменения соотношения токов  $J_a/J_c$  на состав, структуру и коррозионную стойкость покрытия;
3. исследование фреттинг-износа МДО покрытий;
4. исследование влияния на наводороживание МДО покрытий циркониевых сплавов.

В настоящее время проводятся испытания на коррозионную стойкость шести пар образцов, с дальнейшим исследованием их на наличие водорода.

## Библиографический список

1. С.В.Иванова, Э.М.Глаговский, И.А.Хазов и др. Пути решения проблемы водородного охрупчивания циркониевых изделий. //Труды 4-ой Международ. Школы «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, Новгород. 2008. с. 51-75.
2. Plasma electrolysis for surface engineering – Review / A/L/Yerokhin, X.Nie – Surface and Coatings Technology 122 (1999) 73-93.
3. Костров Д.В., Мирзоев Р.А. Тепловой пробой диэлектрических анодных пленок // Электрохимия. 1987. Т. 23. №5. С. 595-605.
4. Артемова С.Ю. Формирование микроплазменными методами защитных оксидных покрытий из водных электролитов различного химического состава и степени дисперсности: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.14. – М.: 1996. – 157 с.
5. Микродуговое оксидирование. Наука и человечество. Международный ежегодник. М.: Знание, 1981, с. 341-342.
6. Аверьянов Е.Е. Справоник по анодированию. – Машиностроение. 1988. – 224 с.
7. Panagorponlos C., Baderkas H. // J. Less. – Common Metals. 1987. V. 133. №2. P. 245-258.
8. Albella J.M., Montero I., Martinez-Duart J.M. // Ibid. 1987. V. 32. N 2. P. 255-258.
9. Ikonopisov S. // Electrochim. Acta. 1977. V. 22. N 10. P. 1077-1082.
10. Физика за рубежом. 1986. серия А (исследования): Сб. статей. М.: Мир, 1986. – 264 с.
11. Мирзоев Р.А. // Электрохимия. 1987. Т. 23. №5. С. 676-679.
12. Kurze P., Krysmann M., Marx G. // Wiss. Z. Techn. Hochsch. (Karl-Marx-Stadt) 1982. V. 24, N 6. P. 665-670.
13. Марков Г.А., Татарчук В.В., Миронова М.К. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. 1983. Вып. 3 №7. С. 34-37.
14. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. М.: Изд-во физико-математической литературы, 1958. 907 с.
15. Пархутик В.П., Манушок Ю.Э., Кудрявцева В.И. и др. // Электрохимия. 1987. Т. 23. №11. С. 1538-1544.
16. Nagayama M., Takahashi H., Koda M., // J. Metal Finish. Soc. Jap. 1979. V. 30. N 9. P. 438-456
17. Атрошенко Э.С., Казанцев И.А., Скачков В.С., Кривенков А.О. Влияние токовых режимов на формирование и свойства и покрытий, полученных микродуговым оксидированием // Сб. статей VIII Международной научно-технической конференции

- «Проблемы машиностроения и технологии материалов на рубеже веков». – Пенза, 2003. – Ч. 2. – С. 71 – 73.
18. Тимошенко А.В. Закономерности нанесения оксидных покрытий из растворов электролитов микроплазменными методами // Анод – 90: Материалы республ. научн.-техн. конф. – Казань, 1990. – Ч.2. – С. 58 – 60.
19. T.B. Van, S.D. Brown, G.P. Wirtz, Am. Ceram. Soc. Bull. 56 (6) (1977) 563.
20. Kurze P., Krysmann M., Marx G. // Wiss. Z. Techn. Hochsch. (Karl-Marx-Stadt) 1982. V. 24, N 6. P. 139.
21. К.А. Naugil'nykh, N.A. Roy, Electric Discharges in Water, Nauka, Moscow, 1971, in Russian.
- 22 R.R. Nevyantseva, T.M. Timergazina, Proceed of the Russian, Conf. SET'97, Tula, June 3–4, (1997) 267, Tula State University in Russian.
23. L.A. Snezhko, V.I. Tchernenko, Elektron. Obrab. Mater. (2) (1983) 25, in Russian.
24. V.I. Tchernenko, L.A. Snezhko, I.I. Papanova, Coatings by Anodic Spark Electrolysis, Khimiya, Leningrad, 1991, in Russian.
25. A.J.G. Maroto, R. Bordoni, M. Villegas, A.M. Olmedo, M.A. Blesa, A. Iglesias, P. Koenig, J. Nucl. Mater. 229 (1996) 79.
26. H.Beie, A.Mitwalsky, F.Garzarolli, H.Ruhmann, H.Sell, in: Proceedings of 10th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, vol. 1245, ASTM-STP, 1994, p. 615.

### **Сведения об авторах**

Лесневский Леонид Николаевич, профессор Московского авиационного института (государственного технического университета), д.т.н, e-mail: kaf205@mai.ru, тел: 8-916-908-22-57

Ляховецкий Максим Александрович, студент Московского авиационного института (государственного технического университета), e-mail: lyakhovetsky@yandex.ru, тел: 8-926-381-74-56

Тюрин Владимир Николаевич, доцент, Московского авиационного института (государственного технического университета), кандидат технических наук, e-mail: kaf205@mai.ru