

УДК 620.197: 621.794

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА СПЛАВА МА2-1 ПРИ МИКРОДУГОВОМ ОКСИДИРОВАНИИ

Владимиров Борис Владимирович,

аспирант МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского, Россия, 109383, Москва, ул. Полбина, 45. E-mail: 9674025@mail.ru

Крит Борис Львович,

д-р техн. наук, профессор МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского, Россия, 109383, Москва, ул. Полбина, 45. E-mail: tompve-2005@yandex.ru

Людин Валерий Борисович,

д-р техн. наук, профессор Российского государственного аграрного заочного университета, Россия, 143900, г. Балашиха, ул. Юлиуса Фучика, д. 1. E-mail: ludin-nine@yandex.ru

Морозова Наталья Владиславовна,

канд. пед. наук, доцент Российской медицинской академии последиplomного образования, Россия, 123995, г. Москва, ул. Баррикадная, д. 2/1. E-mail: innat.m@mail.ru

Суминов Игорь Вячеславович,

д-р техн. наук, профессор МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского, Россия, 109383, Москва, ул. Полбина, 45. E-mail: tompve-2005@yandex.ru

Эпельфельд Андрей Валериевич,

д-р техн. наук, профессор МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского, Россия, 109383, Москва, ул. Полбина, 45. E-mail: apelfeld@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания лёгких биомедицинских сплавов, обладающих контролируемой (требуемой) скоростью коррозии.

Цель работы: исследование влияния состава электролита для микродугового оксидирования сплава МА2-1 на максимальную продолжительность «бездефектной» обработки, а также толщину, сквозную пористость и коррозионно-защитную способность модифицированного слоя.

Методы исследования: плазменно-электролитическое микродуговое оксидирование. Определение сквозной пористости путём измерения электрического сопротивления двухэлектродной электрохимической ячейки, одним из электродов которой является испытуемый образец. Неразрушающий контроль толщины модифицированного слоя с использованием вихрекового толщиномера ВТ-201. Потенциодинамические поляризационные измерения в 3 % растворе NaCl со скоростью развертки 1 мВ/с по трехэлектродной схеме с использованием потенциостата EP-20A.

Результаты: Выявлено наличие зависимости между технологическими факторами процесса микродугового оксидирования (максимальная продолжительность «бездефектной» обработки и состав электролита) и коррозионно-защитной способностью сформированных покрытий.

Ключевые слова:

Сплавы магния, модифицирование, микродуговое оксидирование, технологические факторы, коррозия.

Введение

Среди используемых в различных отраслях современной промышленности металлических материалов магниевые сплавы представляют повышенный интерес, который обусловлен их особыми свойствами:

- низкая плотность (1,35–1,85 г/см³), что в 1,5–2 раза меньше, чем у алюминиевых спла-

вов, в 4–5 раз меньше, чем у сталей, и не превышает плотности наиболее часто используемых сегодня высокопрочных конструкционных пластмасс;

- хорошие механические, конструкционные и служебные свойства в интервале температур от –273 до +350 °С, прежде всего высокие показатели удельной прочности и жесткости;

- высокая способность поглощать энергию удара и уменьшать вибрацию, высокие демпфирующие свойства (по данному показателю превосходство перед алюминиевыми сплавами в 100 раз);
- хорошее электромагнитное и противозумовое экранирование, высокие теплопроводность и теплоемкость;
- стабильность размеров при длительных эксплуатациях и хранении;
- хорошие технологические свойства при обработке резанием, литье (прежде всего, при литье под высоким давлением на машинах с холодной и горячей камерами прессования) и горячей обработке давлением;
- отсутствие эффекта «старения» (охрупчивания) в отличие от конструкционных пластмасс, которые магниевые сплавы могут адекватно заменить, обеспечив при этом ряд эксплуатационных и технологических преимуществ [1].

Особое место занимают биомедицинские сплавы на магниевой основе, поскольку, помимо перечисленных достоинств, магний нетоксичен, биологически и механически совместим с костными и мышечными тканями. Магний – четвертый по численности катион в человеческом организме, участвует во многих метаболических процессах. В качестве примера можно привести использование ортопедических и сосудистых имплантантов, хирургических имплантантов для внутренней фиксации, а также использование инвазивных устройств, содержащих требуемые фармацевтические препараты и обеспечивающих их адресную эмиссию в организме [2].

Вместе с тем главной отрицательной чертой, существенно ограничивающей распространение сплавов на основе магния, является их высокая химическая активность и, как следствие, низкая сопротивляемость коррозионному разрушению. При этом проблема биомедицинских сплавов на основе магния состоит даже не столько в недостаточно высоком уровне их коррозионной стойкости вообще и в плазме человеческого тела – в частности, а в неконтролируемости процесса их растворения. Решением проблемы может служить разработка изделий с требуемой скоростью коррозии. Это может быть достигнуто в том числе модифицированием поверхности магниевых сплавов.

Для этих целей все шире применяется метод микродугового оксидирования (МДО), благодаря которому возможно осуществлять синтез на поверхности изделий из магниевых сплавов нанокерамических слоев, обладающих высокой прочностью сцепления с основой и контролируемой коррозионно-защитной способностью [3].

Материалы и методы

Образцы, использованные для проведения исследования, имели размеры 7×30×40 мм и были изготовлены из плиты деформируемого магниевое сплава МА2-1 (табл. 1). Подготовку поверхно-

сти образцов производили механическим путём: шлифовкой абразивом SiC на бумажной основе зернистостью 500.

Таблица 1. Элементный состав сплава МА2-1

| Марка | Система | Элементный состав в % | | | | |
|-------|-------------|-----------------------|---------|---------|---------|--------------|
| | | Mg | Al | Zn | Mn | при- меси |
| МА2-1 | Mg-Al-Zn-Mn | 92,7-95,0 | 3,8-5,0 | 0,3-0,7 | 0,8-1,5 | >0,1 |

Схема установки для микродугового оксидирования, использованной в работе, представлена на рис. 1. Основными элементами установки являются технологический источник тока (ТИТ) и ванна с системами охлаждения и перемешивания электролита.

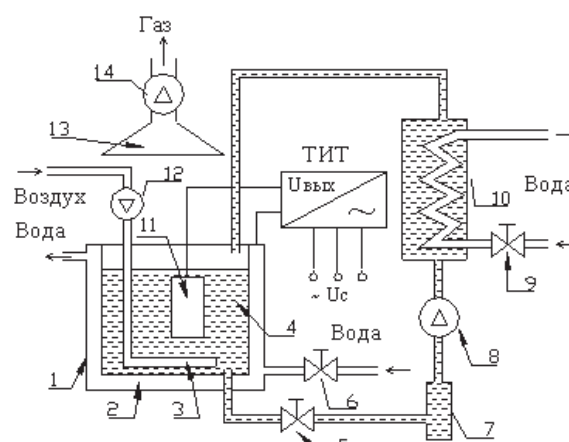


Рис. 1. Функциональная схема установок МДО: 1 – электролитная ванна; 2 – рубашка водяного охлаждения; 3 – барботер; 4 – электролит; 5, 6, 9 – запорная арматура; 7 – фильтр; 8 – водяной насос; 10 – бак с теплообменником; 11 – деталь; 12 – воздушный компрессор; 13 – вытяжной зонтик; 14 – вытяжной вентилятор

В качестве компонентов электролита использовали жидкое стекло (силикат натрия) (его концентрацию $C_{жс}$ изменяли в пределах от 3 до 9 мл/л) и гидроксид калия ($C_{кон}$ – от 2 до 8 г/л).

Для проведения измерений толщины, сквозной пористости модифицированного поверхностного слоя и скорости коррозии применяли нижеследующее оборудование и методики исследования.

Толщиномер ВТ-201, предназначенный для быстрого, точного и неразрушающего измерения толщины неметаллических покрытий, нанесенных на металлическое немагнитное основание. Принцип работы прибора основан на использовании физических свойств вихревых токов. Калибровку производили путём преобразования с помощью микропроцессора значения толщины эталонного покрытия в электрический сигнал и измерения соответствующей ему амплитуды. При тестировании измеряемых объектов прибор обеспечивал обратное преобразование полученных сигналов в число, равное значению толщины покрытия, выраженному в микрометрах.

Схема устройства для измерения сквозной пористости представлена на рис. 2. Тестируемый образец помещали в электролит, находящийся в цилиндрической электролитической ячейке, выполненной из нержавеющей стали и являющейся противоэлектродом. Электролитическая ячейка термостатируется при помощи лабораторного термостата ТЖ-ТС-01. Для измерения сопротивления применяется универсальный автоматический R-C-L измеритель Е 7-8. В измерительной цепи этого прибора используется переменный ток частотой 1000 Гц, что практически устраняет влияние поляризационных процессов на результаты измерений. Более подробно данная методика описана в монографии [4].

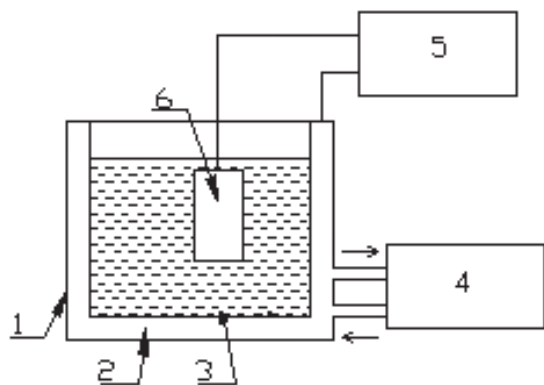


Рис. 2. Схема устройства для измерения сквозной пористости: 1 – измерительная ванна из нерж. стали; 2 – рубашка; 3 – электролит 0,4 % NaCl; 4 – водяной термостат; 5 – R-C-L измеритель; 6 – образец

О кинетике электрохимической коррозии можно судить по зависимости между смещением потенциала электрода и плотностью протекающего через электрод тока. Подобная зависимость, выраженная графически, называется поляризационной кривой.

Поляризационные кривые дают не только ценные сведения о характере коррозионного процесса, но в ряде случаев позволяют количественно рассчитывать его абсолютную скорость по плотности протекающего в цепи тока.

Снятие поляризационных кривых производится в 3 % растворе NaCl с использованием трёхэлектродной электролитической ячейки (рис. 3). Ячейка состоит из рабочего электрода, электрода сравнения, относительно которого измеряется потенциал рабочего электрода, и вспомогательного поляризующего платинового электрода, образующего с рабочим электродом цепь, через которую пропускают ток поляризации. В качестве измерительного оборудования применялся потенциостат ЕР-20А предназначенный для поляризационных измерений потенциостатическим и потенциодинамическим методом. Основной его функцией является поддержание потенциала исследуемого электрода на заданном уровне и его развертка (изменение) по заданной программе. В качестве программатора потенциала используется универсальный сканер потенциала EG-20.

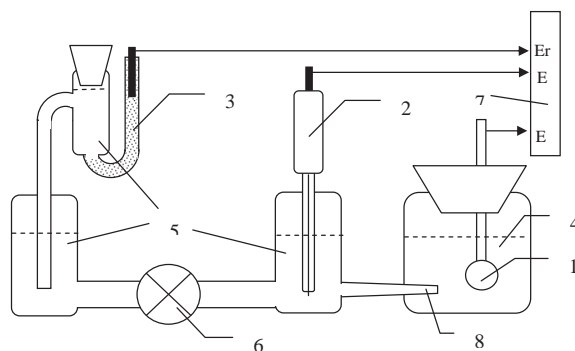


Рис. 3. Трёхэлектродная электролитическая ячейка: 1 – рабочий электрод (образец), 2 – вспомогательный платиновый электрод, 3 – хлорсеребряный электрод сравнения, 4 – коррозионная среда (3 % раствор NaCl), 5 – насыщенный раствор KCl, 6 – электролитический ключ, 7 – потенциостат, 8 – капилляр Лuggина

Результаты и обсуждение

В работе представлены данные, относящиеся к изучению влияния МДО-обработки в силикатно-щелочном электролите для анодно-катодного (50 Гц) режима при равенстве анодного и катодного токов и их суммарной плотности 11 А/дм² на свойства образцов из магниевого сплава МА2-1. Варьировали содержание в электролите жидкого стекла (силиката натрия) $C_{жс}$ в пределах от 3 до 9 мл/л и гидроксида калия $C_{кон}$ – от 2 до 8 г/л.

В процессе проведения исследований было подтверждено наличие резкого спада анодного напряжения в течение МДО Mg сплава [4]. Спад сопровождается угасанием микродугового разряда и раствориванием сформированного оксидного слоя, что делает его абсолютно непригодным для практической реализации. По результатам исследований было определено влияние состава электролита в указанных пределах на максимальную продолжительность «бездефектной» МДО-обработки сплава МА2-1 (табл. 2, рис. 4). Наибольшее значение максимальной продолжительности (54 мин) наблюдали при $C_{кон}=2$ г/л и $C_{жс}=3$ мл/л, а наименьшее (6 мин) – при $C_{кон}=4$ г/л и $C_{жс}=9$ мл/л.

Таблица 2. Сводные данные эксперимента

| Концентрация КОН, г/л | Концентрация жидкого стекла, мл/л | Максимальная продолжительность МДО, мин | Толщина МДО покрытий, мкм | Сквозная пористость покрытий, % | Плотность тока коррозии, А/м ² |
|-----------------------|-----------------------------------|---|---------------------------|---------------------------------|---|
| 2 | 3 | 54 | 27 | 3,4 | 0,025 |
| 4 | 3 | 34 | 32 | 8,3 | 0,0303 |
| 6 | 3 | 48 | 54 | 13,9 | 0,0331 |
| 8 | 3 | 39 | 31 | 14,2 | 0,1016 |
| 2 | 6 | 14 | 10 | 32,3 | 0,3981 |
| 4 | 6 | 40 | 54 | 8,8 | 0,0101 |
| 6 | 6 | 30 | 37 | 15,8 | 0,0653 |
| 8 | 6 | 31 | 41 | 16,2 | 0,0619 |
| 2 | 9 | 14 | 12 | 32,0 | 0,3398 |
| 4 | 9 | 6 | 13 | 52,1 | 0,4048 |
| 6 | 9 | 36 | 38 | 12,6 | 0,0512 |
| 8 | 9 | 25 | 35 | 17,2 | 0,0701 |

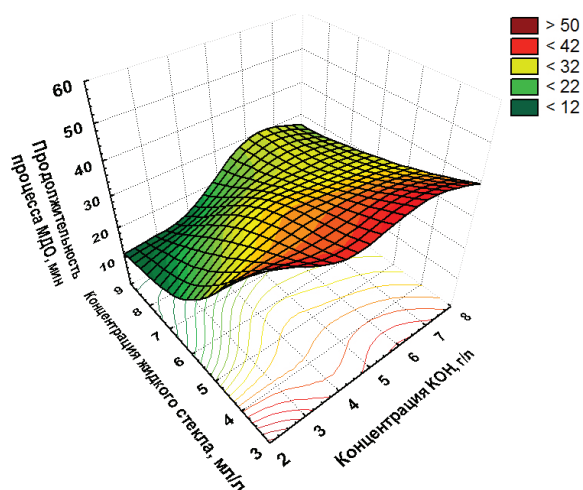


Рис. 4. Влияние состава электролита на максимальную продолжительность «бездефектной» МДО-обработки сплава МА2-1

Методом неразрушающего контроля с помощью вихретокового толщиномера ВТ-201 были измерены толщины сформированных МДО-покрытий. Анализируя результаты (табл. 2, рис. 5), можно отметить, что самые тонкие оксидные слои (10...27 мкм) формировались в электролитах, содержащих 2 г/л КОН. Интересным фактом является весьма небольшая (27 мкм) толщина оксидного слоя, полученного при $C_{\text{КОН}}=2$ г/л и $C_{\text{ЖС}}=3$ мл/л, т. е. там, где наблюдалась максимальная продолжительность «бездефектной» МДО-обработки. Причиной этого является, скорее всего, низкое содержание в электролите силиката, который обычно инкорпорируется в оксидный слой, например в виде кварца SiO_2 и/или форстерита Mg_2SiO_4 , увеличивая его толщину. При $C_{\text{КОН}}=4$ г/л и $C_{\text{ЖС}}=6$ мл/л наблюдался максимум значения толщины МДО-покрытий (54 мкм).

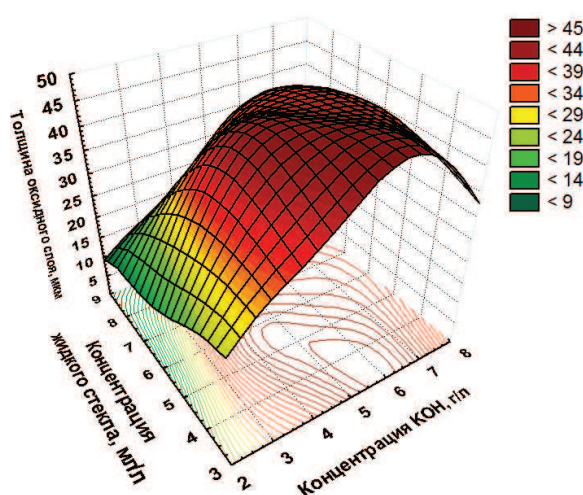


Рис. 5. Влияние состава электролита на толщину сформированных МДО-покрытий

Сквозную пористость МДО-покрытий определяли по методике, подробно описанной в монографии [4]. Анализ полученных данных показал

(табл. 2, рис. 6), что с увеличением концентрации компонентов электролита, особенно жидкого стекла, величина пористости возрастает с 3,4 % ($C_{\text{КОН}}=2$ г/л, $C_{\text{ЖС}}=3$ мл/л) до 52,1 % ($C_{\text{КОН}}=4$ г/л, $C_{\text{ЖС}}=9$ мл/л).

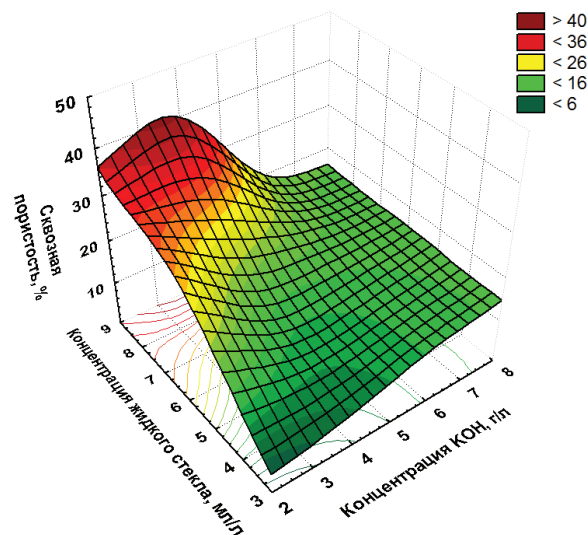


Рис. 6. Влияние состава электролита на сквозную пористость сформированных МДО-покрытий

Для оценки влияния МДО-модифицирования на коррозионно-электрохимическое поведение сплава МА2-1 были проведены потенциодинамические поляризационные измерения в 3 % растворе NaCl со скоростью развертки 1 мВ/с по трехэлектродной схеме (рабочий электрод – образец, хлорсеребряный электрод сравнения и вспомогательный поляризующий платиновый электрод) [5]. Типичные зависимости логарифм (десятичный) плотности тока – потенциал (хлорсеребряный электрод) в виде поляризационных кривых представлены на рис. 7.

По полученным поляризационным кривым определяли плотность тока коррозии i (A/m^2). Проведенные исследования показали (табл. 2), что минимальная плотность тока коррозии ($0,0101 \text{ A}/\text{m}^2$) наблюдалась при $C_{\text{КОН}}=4$ г/л и $C_{\text{ЖС}}=6$ мл/л, т. е. для МДО-покрытия с максимальной толщиной, а максимальная ($0,4048 \text{ A}/\text{m}^2$) – при $C_{\text{КОН}}=4$ г/л и $C_{\text{ЖС}}=9$ мл/л, т. е. для покрытия с максимальной сквозной пористостью. Для сравнения – плотность тока коррозии для образца сплава МА2-1 без покрытия составляла $0,8 \text{ A}/\text{m}^2$.

Основываясь на анализе экспериментальных данных и имеющемся опыте МДО-модифицирования вентильных металлов [3, 4], нами была предложена и опробована двухстадийная обработка. При двухстадийной обработке образцы сначала оксидировали в электролите, содержащем 2 г/л гидроксида калия и 3 мл/л жидкого стекла, в течение 54 мин, а затем в электролите, содержащем 4 г/л гидроксида калия и 6 мл/л жидкого стекла, в течение 40 мин. В результате было сформировано МДО-покрытие толщиной 63 мкм с пористостью 4,2 %.

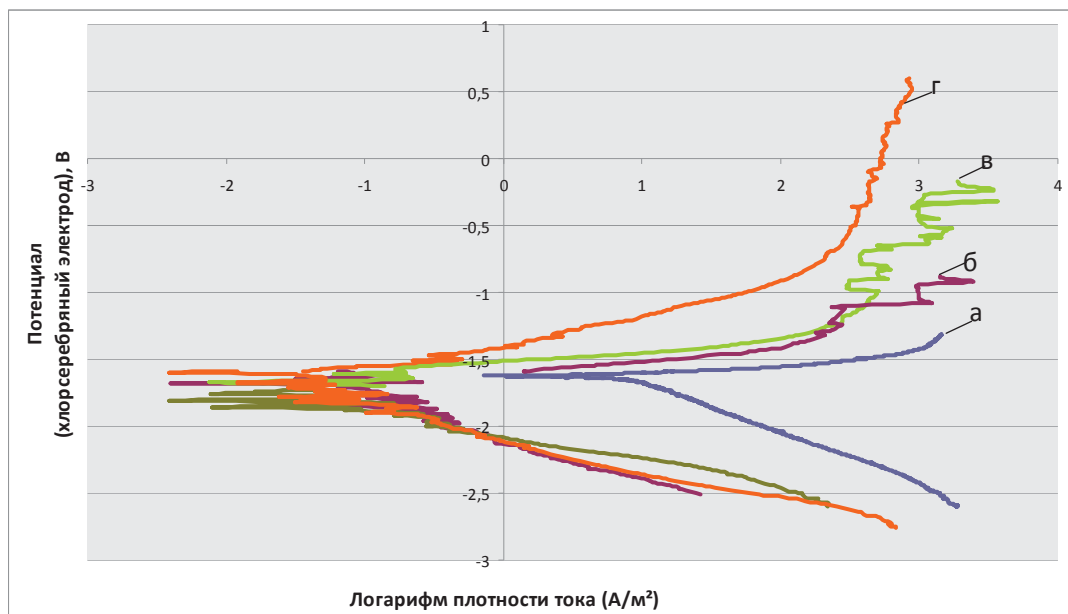


Рис. 7. Поляризационные кривые, полученные на образцах: а – без МДО-покрытия; б – обработанных в течение 54 мин в электролите $C_{\text{кон}}=2$ г/л, $C_{\text{жс}}=3$ мл/л; в – обработанных в течение 40 мин в электролите $C_{\text{кон}}=4$ г/л, $C_{\text{жс}}=6$ мл/л; г – обработанных в две стадии: сначала б, затем в

Потенциодинамические поляризационные испытания сплава, подвергнутого двухстадийной обработке, показали (рис. 7, з), что плотность тока коррозии снизилась почти на порядок – до $0,0016 \text{ А/м}^2$. По-видимому, сначала на обрабатываемой поверхности сплава МА2–1 формируется плотная (малопористая) структура, а затем в более концентрированном электролите активно нарастает толщина МДО-покрытия, что позволяет эффективно повысить его коррозионно-защитную способность.

Выводы

Проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод о том, что существуют зави-

симости между такими технологическими факторами процесса МДО, как его продолжительность и состав электролита, и коррозионно-защитной способностью сформированных покрытий. Более детальное исследование этих зависимостей позволит сделать управляемым процесс коррозионного разрушения модифицированного сплава на основе магния и создаст предпосылки для разработки научно-технологических основ получения материалов с контролируемой (требуемой) скоростью деградации.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13–08–12038/13 офи_м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елкин Ф.М. Актуальные проблемы металловедения, производства и применения магниевых сплавов // *Технология легких сплавов*. – 2007. – № 1. – С. 5–18.
2. Обработка поверхности изделий медицинского назначения в электролитах-суспензиях. Ч. 3 / А.М. Борисов, Б.Л. Крит, В.Б. Людин, Н.В. Морозова, И.В. Суминов, Д.И. Цыганов, А.В. Эпельфельд, Н.Л. Семенова // *Технологии живых систем*. – 2013. – Т. 10. – № 6. – С. 37–47.
3. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2-х т. Т. II. / И.В. Суминов, П.Н. Бел-

- кин, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов. – М.: Техносфера, 2011. – 512 с.
4. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.
5. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.

Поступила 16.01.2014 г.

UDC 620.197: 621.794

INFLUENCE OF ELECTROLYTE COMPOSITION ON PROPERTIES OF THE MA2-1 ALLOY AT MICROARC DISCHARGE OXIDIZING

Boris V. Vladimirov,

MATI – Russian State Technologic University,
Russia, 109383, Moscow, Polbin street, 45. E-mail: 9674025@mail.ru

Boris L. Krit,

Dr. Sc., MATI – Russian State Technologic University, Russia, 109383,
Moscow, Polbin street, 45. E-mail: tompve-2005@yandex.ru

Valery B. Lyudin,

Dr. Sc., Russian State Agrarian University, Russia, 143900, Balashikha,
Yulius Fuchik street, 1. E-mail: ludin-nine@yandex.ru

Natalya V. Morozova,

Cand. Sc., Russian Medical Academy of Postgraduate Education,
Russia, 123995, Moscow, Barrikadnaya street, 2/1. E-mail: innat.m@mail.ru

Igor V. Suminov,

Dr. Sc., MATI – Russian State Technological University,
Russia, 109383, Moscow, Polbin street, 45. E-mail: tompve-2005@yandex.ru

Andrey V. Epelfeld,

Dr. Sc., MATI – Russian State Technologic University,
Russia, 109383, Moscow, Polbin street, 45. E-mail: apelfeld@yandex.ru

The relevance of the study is caused by the demand to develop light biomedical alloys possessing controlled corrosion speed.

The main aim of the study is to research the influence of electrolyte composition at microarc discharge oxidizing of MA2-1 alloy both on the maximum duration of «faultless» processing and thickness, through porosity and corrosion-protective ability of the modified layer.

The methods used in the study: Plasma-electrolytic microarc discharge oxidizing. Study of through porosity when measuring electric resistance of a two-electrode electrochemical cell; which one electrode is the test sample. Nondestructive control of the modified layer thickness with use of the vortex current VT-201 gage. Potentiodynamic polarization measurements in 3 % NaCl solution with scanning rate of 1 mV/sec. according to the three-electrode scheme with use of EP-20A device.

The results: the authors have determined the dependence between the technology factors of microarc discharge oxidizing (the maximum duration of «faultless» processing and electrolyte composition) and corrosion-protective ability of the formed coverings.

Key words:

Magnesium alloys, modifying, microarc discharge oxidizing, technology factors, corrosion.

REFERENCES

1. Elkin F.M. Aktualnye problemy metallovedeniya, proizvodstva i primeneniya magnievykh splavov [Current problems of metal technology, production and application of magnesium alloys]. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2007, no. 1, pp. 5–18.
2. Borisov A.M., Krit B.L., Lyudin V.B., Morozova N.V., Suminov I.V., Tsyganov D.I., Epelfeld A.V., Semenova N.L. Obrabotka poverkhnosti izdeliy meditsinskogo naznacheniya v elektrolitakh-suspenziyakh [Processing medical product surface in electrolytes-suspensions P. 3]. *Tekhnologii zhivyykh system*, 2013, vol. 10, no. 6, pp. 37–47.
3. Suminov I.V., Belkin P.N., Epelfeld A.V., Lyudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M. *Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i splavov* [Plasma-electrolytic modification of metal and alloy surfaces]. Moscow, Tekhnosfera, 2011. Vol. 2, 512 p.
4. Suminov I.V., Epelfeld A.V., Lyudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M. *Mikrodugovoe oksidirovanie (teoriya, tekhnologiya, obrudovanie)* [Microarc oxidation (theory, technique, equipment)]. Moscow, EKOMET, 2005. 368 p.
5. Shluger M.A., Azhugin F.F., Efimov E.A. *Korroziya i zashchita metallov* [Metal corrosion and protection]. Moscow, Metallurgiya, 1981. 216 p.