

На правах рукописи

Будницкая Юлия Юрьевна

**КОНСТРУИРОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ
ПОКРЫТИЙ С ЗАДААННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ
СВОЙСТВАМИ В ИМПУЛЬСНОМ МИКРОПЛАЗМЕННОМ РЕЖИМЕ**

Специальность 05.17.11 - технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск - 2003

Работа выполнена в лаборатории керамических покрытий Института Физики Прочности и Материаловедения СО РАН

Научный руководитель:

Доктор химических наук,
профессор Мамаев А.И.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,
профессор Козик В.В.
Кандидат технических наук
Мельников А.Г.

Ведущая организация: НИИ Строительных материалов при ТГАСУ, г.Томск

Защита диссертации состоится 24 июня 2003 г. в 14 ч на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина 43.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан "_____" мая 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук

Петровская Т.С.

Актуальность.

Разработка новых керамических материалов и покрытий, обладающих высокой износостойкостью, механической прочностью, термостойкостью и другими функциональными свойствами является одной из актуальных проблем материаловедения.

Одним из перспективных способов модификации поверхности с целью придания ей функциональных свойств является микроплазменная обработка металлов в растворах электролитов импульсными токами. Сформированные в результате обработки оксидные покрытия обладают различной пористостью, которая может влиять на физико-механические, а также защитные и декоративные свойства покрытий. В поры покрытия можно вводить различные материалы, придавая покрытию определенные свойства. Например, при осаждении металлов образуются композиционные металл-оксидные покрытия, снижающие коэффициент трения и повышающие электропроводность покрытия, органические красители и неорганические красящие пигменты, адсорбируясь в порах, окрашивают оксидные покрытия в различные цвета, придавая покрытиям декоративный вид. Важна роль пористости и величины истинной поверхности при нанесении каталитически активных слоев.

Объемная пористость керамического покрытия обуславливает эффективную релаксацию нормальных напряжений в вершинах мезотрещин, возникающих при нагружении образцов с покрытием, что препятствует развитию магистральной трещины и разрушению материала. Это очень важно для сохранения функциональных свойств покрытий.

Толщина и шероховатость покрытия также влияют на функциональные свойства оксидных покрытий. Например, при получении оксидных покрытий с низкой шероховатостью отпадает необходимость последующей механической обработки поверхности.

Изменение химического состава оксидных покрытий позволяет создавать оксидные покрытия на алюминии и его сплавах для различных областей применения (авиации, судостроения, катализа, строительства и др.).

В связи с этим, представляет интерес исследование пористости, толщины, шероховатости, состава полученных керамических покрытий в зависимости от режимов формирования и состава электролита, и параметрическое моделирование строения покрытия, с целью оптимизации режимов нанесения и свойств покрытий. Данная работа вносит свой вклад в изучение этих вопросов.

Диссертационная работа выполнена в рамках программ: "Разработка основ формирования оксидных мезообъемов в слоистых оксидных материалах под воздействием коллективных, локальных плазменных разрядов в жидких средах" рег.номер 01.9.90002639 на 1999-2001гг. и "Закономерности процессов порообразования в керамическом покрытии, процессов роста покрытия в диффузионно-контролируемом режиме" рег.номер 01.200.208110 на 2002-2003 гг.

Цель работы.

Разработка технологии получения оксидных покрытий на алюминий и его сплавах с заданными физико-химическими свойствами (составом, толщиной, пористостью, шероховатостью).

Задачи исследования.

1. Установить зависимость физико-механических (пористости, толщины, шероховатости) и декоративных (цвета) свойств оксидных покрытий от режимов микроплазменного процесса (МПП) (времени, длительности импульсов тока, величины задающего напряжения).

2. Установить влияние режимов МПП (времени, длительности импульсов тока, величины задающего напряжения) и состава электролита (содержания соединений переходных металлов) на элементный состав анодно-оксидных покрытий.

3. Установить закономерности изменения физико-механических свойств (пористости, толщины, шероховатости) и интенсивности цветовой окраски анодно-оксидных покрытий от содержания и природы переходных металлов в растворе электролита.

4. Разработать параметрическую модель нанесения пористого анодно-оксидного покрытия на алюминий и его сплавы, связывающую толщину, пористость, шероховатость, элементный состав покрытия с режимами формирования и составом электролита.

5. Определить электрохимические параметры – удельное активное сопротивление и удельную емкость на границе электрод – раствор при образовании оксидных защитно-декоративных покрытий в растворах электролитов.

6. Разработать технологию получения цветных защитно-декоративных покрытий на изделиях выполненных из алюминия или его сплавов в импульсном микроплазменном режиме.

Научная новизна.

- Установлено, что с увеличением времени, напряжения и длительности импульсов тока микроплазменной обработки толщина и шероховатость полученного оксидного покрытия увеличиваются. Объемная пористость покрытия в процессе микроплазменной обработки изменяется от 60% до 15%.

- Установлено, что размеры пор покрытия зависят от размера искровых разрядов, которые в свою очередь связаны с режимами микроплазменного процесса. При небольших значениях времени обработки, длительности импульсов тока, напряжения микроплазменного процесса на поверхности электрода (металла) возникают искровые разряды малых размеров, которые приводят к появлению в покрытии мелких пор (размером до 1 мкм), увеличение этих значений приводит к появлению крупных разрядов и больших пор (размером 10-15 мкм).

- Установлено, что увеличение времени, длительности импульсов тока, напряжения микроплазменной обработки, а также концентрации соединений переходных металлов в растворе электролита приводит к увеличению содержания соединений переходных металлов (Mn, Co, Fe) и снижению

содержания материала подложки (Al) в оксидном покрытии. При этом покрытия приобретают более темные насыщенные оттенки.

-Установлено, что при одинаковых условиях микроплазменной обработки более толстые (50-80 мкм) и шероховатые (3,9 мкм) покрытия получаются, когда металлы в растворе электролита находятся в виде анионов, тонкие (15-20 мкм) в виде катионов.

-Разработана параметрическая модель, связывающая свойства оксидных покрытий с режимами обработки и составом электролита, которая позволяет определить режимы микроплазменной обработки для получения оксидных слоев заданного состава, толщины, пористости, шероховатости.

Практическое значение.

1. Разработана технология формирования защитно-декоративных покрытий, обладающих заданными физико-химическими (толщиной, пористостью, шероховатостью, составом) и декоративными (цвет) свойствами на изделиях выполненных из алюминия или его сплавов.

2. Разработаны режимы и технология для обработки алюминиевых платформ утюгов с целью нанесения термостойких защитно-декоративных покрытий.

3. Определены электрические параметры - удельное активное сопротивление и удельная емкость в процессе формирования цветных защитно-декоративных покрытий. Данные параметры позволяют рассчитать активно-емкостную нагрузку, необходимую при разработке источников питания для технологических процессов нанесения оксидных покрытий.

4. Предложенная параметрическая модель позволяет определить режимы микроплазменного процесса для получения оксидных слоев заданного состава, толщины, пористости, шероховатости.

Реализация работы.

Разработанная технология формирования защитно-декоративных покрытий на изделиях из алюминия и его сплавов внедрена на Томском заводе Электроприводов.

По разработанной технологии на опытные партии деталей Ремонтно-Механического Завода СХК, сувенирных изделий ООО "Лета", корпусов от устройства оптосчетывающего ТМК ООО "Тепломер", подошвы утюгов типа УТ 1000-1,2.220 нанесены защитно-декоративные покрытия различных цветов (акты- внедрения приведены в приложениях диссертации).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Установленные зависимости состава, толщины, пористости, шероховатости, цвета анодно-оксидных покрытий от режимов обработки и состава электролита.

2. Параметрическая модель формирования покрытий с заданным строением (толщиной, пористостью, шероховатостью, составом) связывающая свойства покрытий, режимы обработки и составы электролитов.

3. Параметры микроплазменных систем (удельное активное сопротивление и удельная емкость границы раздела металл-раствор) в растворах электролитов при нанесении цветных защитно-декоративных покрытий.

4. Технология формирования защитно-декоративных покрытий с низкой шероховатостью на алюминии или его сплавах в микроплазменном импульсном режиме.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-практической конференции молодых ученых "Физическая мезомеханика материалов" (Томск, 1998-99), V Международном Российско-Китайском симпозиуме " Advanced Materials and Processes " (Байкальск, 1999), 10-ой международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-10)" (Томск, 1999), III-IV Международном семинаре " Современные проблемы прочности" им. В. А. Лихачева (Старая Русса, 1999-2000), the third Russian-Korean International Symposium on Science and Technology " KORUS 99 " (Новосибирск, 1999), семинаре 1 Всероссийской научной молодежной школы молодых ученых " Радиационная физико-химия неорганических материалов" (Кемерово, 1999), the 5th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Томск, 2000), научно-практической конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2000), 14th International Congress of Chemical and Engineering CHISA 2000 (Прага, 2000), VI China-Russian International Symposium on New Materials and Technologies (Beijing China, 2001), 4-ой Всероссийской научно-практической конференции "Технология ремонта восстановления, упрочнения и обновления машин, механизмов, оборудования и металлоконструкций" (С.-Петербург, 2002).

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликовано 21 работа, из них: 4 статьи в центральной печати, 8 статей в сборниках научных трудов международных и российских конференций, 8 тезисов докладов, заявка на патент РФ №2000105396 (получено положительное решение).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 основных глав, выводов, списка использованной литературы (121 название), приложений (акты внедрения и испытаний). Текст диссертации изложен на 210 страницах машинописного текста, содержит 45 таблиц, 89 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе содержится обзор литературы о способах получения силикатных и оксидных покрытий, обоснован выбор микроплазменных процессов для формирования оксидных покрытий. Представлены сущность и разновидности микроплазменных процессов, характерные особенности пробоя анодно-оксидных пленок в электролитах, механизмы образования и роста анодно-оксидных покрытий, микроплазменные системы (режимы и составы

электролитов) используемые для получения цветных декоративных покрытий на алюминии и его сплавах.

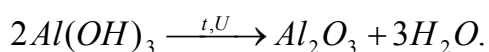
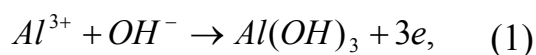
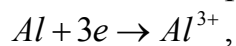
Анализ литературных данных показал, что, несмотря на значительное количество публикаций посвященных микроплазменным процессам, многие вопросы, касающиеся механизма формирования анодно-оксидных покрытий, прогноза их состава и свойств, еще недостаточно исследованы, идет процесс накопления экспериментальных результатов, анализ существующих теорий формирования покрытий, выдвижение новых моделей.

Во второй главе описаны экспериментальная аппаратура, приборы и материалы для проведения электрохимических измерений в растворах электролитов, методика измерений вольтамперных зависимостей быстротекущих процессов. Показана корректность электрохимических измерений параметров микроплазменных процессов. Описаны методики определения физико-химических, защитных и декоративных характеристик покрытий.

В третьей главе приведены результаты исследования влияния режимов микроплазменного процесса и состава электролита на физико-механические, защитные и декоративные характеристики полученных покрытий.

В качестве основного электролита, в котором формировались покрытия, использовали электролит содержащий: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -40г/л, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -30 г/л, NaF -10 г/л, H_3BO_3 -20 г/л. Покрытия, полученные в данном электролите, прочно сцеплены с основой и обладают хорошими физико-механическими свойствами, высокой износостойкостью, низкой шероховатостью, низким коэффициентом трения. Дополнительно в основной электролит вводили соединения переходных металлов KMnO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH}$. Формирование покрытий осуществлялось в импульсном режиме с частотой следования импульсов напряжения 50 Гц. Длительность положительных импульсов тока, прямоугольной формы лежала в пределах 50-300 мкс, температура электролита 15-30 °С, задающее напряжение до 400 В.

В ходе исследований установлено, что при увеличении времени, задающего напряжения и длительности импульсов тока микроплазменной обработки, толщина и шероховатость анодно-оксидных покрытий увеличиваются (табл.1-3). Это объясняется механизмом формирования покрытия. В процессе формирования покрытий на поверхности материала подложки, при значениях напряжения более 200 В, возникают микроплазменные процессы, приводящие к множеству электрических пробоев тонкого покрытия, образованного в начальный момент времени анодированием, и образованию пор. Микроплазменный разряд приводит к существенному повышению температуры в каналах пробоя и окружающих их участках, в результате происходит разогрев и выброс части материала подложки (металла) в раствор, где он реагирует с водой с образованием гидроксидов.



Количество выброшенного в раствор металла C_o определяется соотношением: $C_o = C_{ox} + C_i$, где C_{ox} и C_i - концентрации гидроксида и ионов металла соответственно. Количество гидроксида, находящегося в приэлектродном слое раствора, $Q = C_{ox} V$ (V - объем раствора) зависит от времени t и тока микроплазменного процесса I_m , скорости роста покрытия dh/dt и скорости ухода вещества в раствор I_y :

$$I_m t = \frac{dh}{dt} \frac{t}{\gamma} + I_y t + Q \quad (2).$$

Уравнение (2) можно преобразовать к виду: $C_{ox} = (1/V) (I_m - dh/dt - I_y) t$ (3).

Как видно, из уравнения (3) с увеличением времени t количество C_{ox} материала подложки, выброшенного в раствор микроплазменным процессом в форме гидроксида (при условии постоянства скорости роста покрытия, отвода материала в раствор и интенсивности микроплазменных процессов), возрастает, что приводит к увеличению концентрации гидроксида в приэлектродном слое. Гидроксиды металла под воздействием высокой температуры переходят в оксиды (1). Образующиеся оксиды встраиваются в покрытие, что способствует росту покрытия (увеличению его толщины) (табл.1).

При увеличении задающего напряжения увеличивается значение активной составляющей тока, которая отвечает за рост оксида, а при увеличении длительности импульсов тока увеличивается общее количество электричества, что приводит к увеличению толщины покрытия (табл.2-3).

Поскольку материал подложки выбрасывается в непосредственной близости от сквозных пор, образованных микроплазменными разрядами, то и скорость роста анодно-оксидного слоя в местах расположения пор выше, это приводит к увеличению шероховатости покрытия (табл.1-3).

Таблица 1.

Зависимость толщины, объёмной пористости, шероховатости анодно-оксидных покрытий от времени МПП (режим обработки: $U=300$ В, $\delta=200$ мкс)

Электролит	Время МДО t , с	Толщина h , мкм	Объёмная пористость В %	Шероховатость R_a , мкм
1. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ - 40 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ - 30 г/л NaF - 10 г/л H_3BO_3 - 20 г/л KMnO_4 - 2 г/л	600	15	58	1,7
	900	19	24	1,82
	1200	29	24	1,96
	1500	32	15	1,92
	1800	35	28	2,06
2. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ - 40 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ - 30 г/л NaF - 10г/л H_3BO_3 - 20г/л $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times 3\text{H}_2\text{O}$ - 2 г/л	600	6	60	1,66
	900	11	27	1,64
	1200	14	21	1,8
	1500	17	17	2,05
	1800	18	13	2,09
3. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ - 40 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ - 30 г/л NaF - 10г/л H_3BO_3 - 20г/л $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ - 1г/л	600	5	57	1,38
	900	8	50	1,45
	1200	13	34	1,47
	1500	16	27	1,52
	1800	19	16	1,57

Таблица 2.

Зависимость толщины, шероховатости анодно-оксидных покрытий, сформированных в основном электролите с концентрацией KMnO_4 - 10 г/л, от длительности импульсов тока МПП (режим обработки: U - 300 В, t - 1200 с)

Длительность импульсов, δ , мкс	Толщина покрытия, h , мкм	Шероховатость покрытия, R_a , мкм
50	15	1.02
70	20	1.07
100	29	1.59
150	37	1.95
200	43	2.13
250	44	2.28
300	52	3.05

Увеличение значения шероховатости может происходить и за счёт оплавления осадка в окрестностях плазменных кратеров. Установлено, что низкие значения шероховатости покрытия достигаются при малых значениях длительности импульсов тока (табл.2).

Характер объемной пористости анодно-оксидного покрытия также зависит от напряжения и времени микроплазменной обработки (табл.1,3). Как видно из таблиц 1, 3 значение объемной пористости при увеличении времени до 1800 с и задающего напряжения до 400 В уменьшается. Это объясняется тем, что осаждение оксида происходит не только на поверхности подложки (металла), но и внутри пор, что приводит к уменьшению их диаметра и постепенному зарастанию. Процесс «заращивания» пор ведет к снижению значения объемной пористости до 10-15%. Кроме того, с увеличением напряжения (плотности тока) растёт степень оплавления металла микродугой, за счет этого объемная пористость поверхности также уменьшается (табл.3). Уменьшение количества пор и увеличение толщины покрытия ведет к увеличению электрической прочности покрытия, уменьшению плотности микроплазменных разрядов и увеличению плотности тока единичного микроплазменного разряда. На поверхности образца появляются крупные искровые разряды, которые приводят к образованию новых пор большего диаметра, то есть к увеличению значения объемной пористости, что наблюдается в табл.1 для электролита 1 при времени микроплазменной обработки 1800 с.

Таблица 3.

Влияние напряжения микроплазменной обработки на физико-механические характеристики анодно-оксидных покрытий
(Время микроплазменной обработки 10 минут.)

Электролит	Напряжение, В	Толщина покрытия, мкм	Шероховатость покрытия, мкм	Объемная пористость покрытия, %	Примечание
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ - 40 г/л, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ - 30 г/л,	200	-	-	-	покрытия нет качественное качественное
	250	9	1.82	59	
	300	15	1.7	58	

NaF - 10 г/л, H ₃ BO ₃ - 20 г/л, KMnO ₄ - 2 г/л	350	24	2.18	43	шероховатое покрытие по концам образца разрушается
	400	50	3.91	34	
Na ₂ HPO ₄ ×12H ₂ O - 40 г/л, Na ₂ B ₄ O ₇ ×10H ₂ O - 30 г/л, NaF - 10 г/л, H ₃ BO ₃ - 20 г/л, K ₄ [Fe(CN) ₆] ×3H ₂ O - 2г/л	200	-	-	-	покрытия нет качественное качественное шероховатое покрытие по концам образца разрушается
	250	8	1.72	58	
	300	12	1.54	62	
	350	27	2.56	48	
Na ₂ HPO ₄ ×12H ₂ O - 40 г/л, Na ₂ B ₄ O ₇ ×10H ₂ O - 30 г/л, NaF - 10 г/л, H ₃ BO ₃ - 20г/л, Co(NH ₃) ₆] ²⁺ - 1 г/л	400	51	3.2	39	покрытия нет покрытие очень тонкое качественное качественное качественное
	200	-	-	-	
	250	2	1.2	68	
	300	5	1.58	57	
H ₃ BO ₃ - 20г/л, Co(NH ₃) ₆] ²⁺ - 1 г/л	350	11	1.35	30	качественное качественное качественное
	400	15	1.59	27	

Исследование влияния состава электролита на толщину и шероховатость покрытия, показало, что при увеличении концентрации солей переходных металлов, вводимых в основной электролит, толщина и шероховатость покрытия увеличиваются (табл.4).

Согласно полученным данным более толстые и шероховатые покрытия получаются в электролите, содержащем KMnO₄, K₄[Fe(CN)₆], тонкие в электролите с Co(NO₃)₂+NH₄OH. По-видимому, это объясняется тем, что марганец и железо присутствуют в растворе в виде анионов MnO₄²⁻ и [Fe(CN)₆]⁴⁻, которые встраиваются в покрытие за счет электрохимических реакций и микроплазменного процесса. Микроплазменный процесс приводит к тому, что в каналах пробоя образуется низкотемпературная плазма, в которой протекают реакции, приводящие к включению в оксид компонентов электролита. Кобальт осаждается из аммиачного комплекса в виде катиона [Co(NH₃)₆]²⁺, его участие в формировании покрытия обеспечивается только микроплазменным процессом на аноде. Поэтому содержание соединений марганца и железа в покрытии больше, чем кобальта (табл.4) и толщина этих покрытий соответственно больше.

Таблица 4.

Влияние концентрации переходных металлов KMnO₄, K₄[Fe(CN)₆], Co(NO₃)₂ на толщину, пористость, интенсивность цвета анодно-оксидных покрытий и содержание в них соединений Mn, Fe, Co.

Концентрация в электролите	Содержание в покрытии	Толщина, мкм	Шероховатость, мкм	Цвет покрытия
KMnO ₄ , г/л	Mn, мас. %			
1	13,78	17	1.5	Светло-бежевый
2	25,82	22	1.7	Бежевый
3	33,06	24	1.91	Светло-коричневый
4	39,69	26	1.99	Темнеет
5	51,6	28	2.03	Коричневый
7	44,28	23	2	Светлее предыдущего
10	53,27	43	2.13	Тёмно-коричневый

$K_4[Fe(CN)_6]$, г/л	Fe, мас. %			
2	4,94	15	1.61	Светло-голубой
3	7,67	15.3	1.64	Темнеет
4	8,72	16	1.81	Темнеет
5	10,28	17	1.82	Голубой с зеленым оттенком
6	13,72	18	1.97	Более зеленый
9	24,96	19	2	Зеленый с коричневым оттенком
$Co(NO_3)_2$, г/л	Co, мас. %			
1	3,24	12	1.18	Светло-голубой
2	4,4	12.5	1.22	Голубой
3	6,31	14	2.16	тёмно-голубой

Проведенные исследования показали, что концентрации переходных металлов в растворах электролитов и режимы микроплазменного процесса влияют на декоративный вид получаемых анодно-оксидных покрытий, а именно цвет. С увеличением концентрации соединений переходных металлов в растворе электролита, интенсивность цвета покрытия увеличивается в сторону более темных, насыщенных тонов. Это объясняется увеличением количества неорганических соединений, встраивающихся в покрытие и обеспечивающих его цвет, что подтверждается результатами анализа элементного состава покрытий (табл.4).

Из таблицы 5 видно, что малые значения времени, напряжения, и длительности импульсов тока микроплазменного процесса обеспечивают формирование более светлых оттенков покрытий, в то время как при более высоких значениях получают покрытия более темных цветов. При увеличении времени, напряжения и длительности импульсов тока, содержание неорганических веществ, обеспечивающих цвет, в покрытие увеличивается. Таким образом, варьируя концентрациями соединений переходных металлов в растворах электролитов и режимами микроплазменной обработки можно получать декоративные анодно-оксидные покрытия различных цветов (голубых, зеленых, серо-синих, коричневых).

Таблица 5.

Влияние режимов микроплазменной обработки (напряжения, времени, длительности импульса тока) на интенсивность цвета покрытия и содержание в нём Mn

Режим		МПП		Мп, мас. %	Цвет покрытия
U, В	t, с	δ , мкс			
300	300	200	40,23	бежевый	
	600		47,06	светло-коричневый	
	900		47,46	темнеет	
	1200		51,6	коричневый	
	1500		46,47	светло-коричневый	
	1800		48,2	коричневый	
	2100		49,54	темнеет	
	2400		53,14	тёмно-коричневый	
250	1200	200	49,96	светло-коричневый	
275			51,58	темнеет	
300			53,23	коричневый	
325			59,64	тёмно-коричневый	
350			58,13	тёмно-коричневый	
300	1200	50	45,31	бежевый	
		70	50,35	светло-коричневый	
		100	57,73	коричневый	
		150	56,26	коричневый	
		200	53,23	коричневый	
		250	57,66	Темнеет	
		300	62,43	тёмно-коричневый	

Для оценки защитных (коррозионных) свойств полученных декоративных покрытий использовали методы, основанные на разрушение анодно-оксидного покрытия под действием испытательных растворов по ГОСТ 9.302-88 и 9.031-74 «Единая система защиты от коррозии и старения». В результате испытаний ни одного критерия разрушения покрытия не наблюдалось, что позволяет говорить о хороших защитных свойствах полученных покрытий в условиях атмосферной коррозии.

Для расширения цветовой гаммы покрытия, полученные после микроплазменной обработки, окрашивали в растворах солей и органических красителей, благодаря их высокой адсорбционной способности. Установлено, что наиболее темные насыщенные цвета при окрашивании получаются на покрытиях с большой пористостью. Таким образом, варьируя пористостью анодно-оксидного покрытия, можно получать различные цветовые оттенки покрытия.

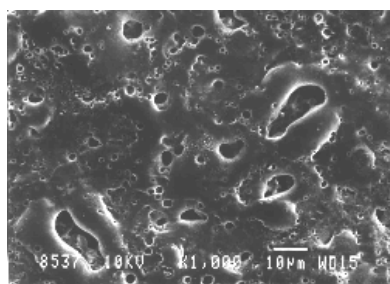
В четвертой главе приведены результаты исследования морфологии полученных анодно-оксидных покрытий. Изучено влияние режимов микроплазменного процесса и состава электролита (концентрации соединений переходных металлов) на структуру и элементный состав покрытия. Исследован фазовый состав покрытий.

В процессе формирования покрытия при прохождении электрического тока через поверхность материала на его поверхности возникают локальные микроплазменные разряды, имеющие размеры десятки микрон. Микроплазменные разряды приводят к образованию в керамическом покрытии пор с диаметром 0,01-15 мкм и количеством $6,4 \times 10^{11}$ шт/м².

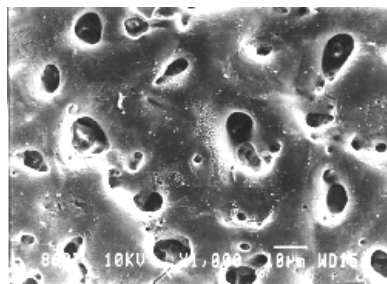
При исследовании структуры полученных анодно-оксидных покрытий внимание уделялось форме, размерам и количеству пор. Параметры пористой структуры (общую пористость покрытия) находили по данным анализа микрофотографий, пользуясь методами планиметрии, секущих и точек, как отношение площади изображения пор F_p к общей площади участка наблюдения F : $P = F_p / F \cdot 100 \%$.

Проведенный анализ показал, что с увеличением времени микроплазменной обработки размеры и форма пор изменяются.

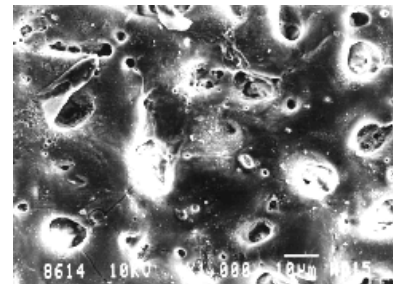
На рис.1(а-д) представлены микрофотографии поверхности алюминиевых образцов с керамическим покрытием, сформированным в электролите: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ - 40 г/л, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ - 30 г/л, NaF - 10 г/л, H_3BO_3 - 20 г/л, KMnO_4 - 5 г/л, при различном времени микроплазменного процесса.



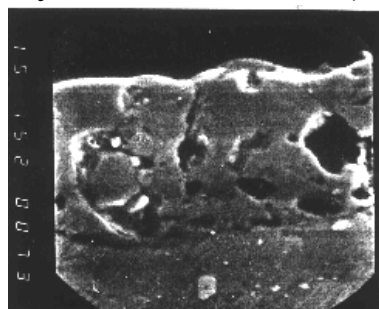
а) 5 минут



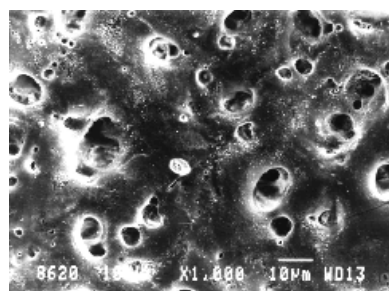
б) 20 минут



в) 30 минут



г) поперечный шлиф покрытия



д) 35 минут

Рис.1 Микрофотографии поверхности образцов с керамическим покрытием сформированные при различном времени микроплазменного процесса

Как видно из рис.1а, при микроплазменной обработке образца в течение 5 минут на поверхности покрытия образуется много мелких пор диаметром меньше 1 мкм. Общая пористость данного покрытия составляет 15 %. При увеличении времени процесса до 20 минут (рис.1б) размеры пор увеличиваются, общее количество пор на поверхности покрытия уменьшается, мелкие поры исчезают или перемещаются на дно больших пор. Общая пористость покрытия 40 %. Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к тому, что большие поры 7-10 мкм в покрытии "заращиваются" (рис.1 в), внутри пор виден материал покрытия и на поперечном шлифе покрытия видны "заращенные" поры (рис.1г). Общая пористость покрытия снижается до 11 %, что согласуется с данными исследования объемной пористости анодно-оксидного покрытия, приведенными в главе 3. Заращивание пор и увеличение толщины покрытия приводит к увеличению электрической прочности покрытия, уменьшению плотности микроплазменных разрядов и

увеличению плотности тока единичного микроплазменного разряда (в каждом разряде выделяется больше энергии, необходимой для пробоя толстой пленки). Визуально при этом наблюдается смена характера искрения на поверхности электрода. На поверхности образца появляются крупные искровые разряды, которые приводят к образованию новых пор большего диаметра (рис.1 д), то есть к увеличению значения общей и объемной пористости. Общая пористость покрытия при времени обработки в течение 35 минут увеличивается до 36 %.

Установлено, что появление крупных искровых разрядов, приводящих к образованию на поверхности покрытия больших пор, происходит также при больших значениях напряжения и длительности импульсов тока микроплазменного процесса (рис.2 а-е).

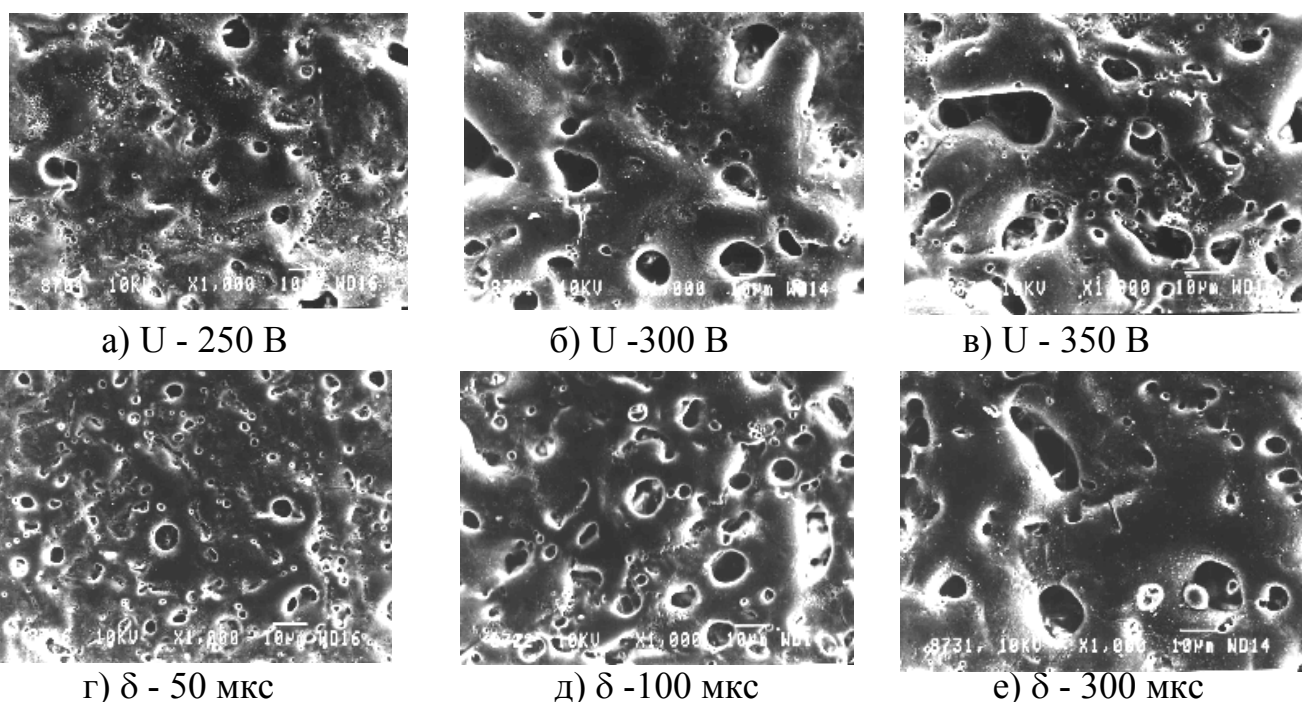


Рис.2. Микрофотографии поверхности образцов с керамическим покрытием сформированные при различном напряжении (а-в) и длительности импульсов тока (г-е) МПП

Как видно из рис.2 а-в при увеличении напряжения от 250 до 350 В размеры пор увеличиваются, общая пористость покрытия изменяется от 18 до 62 %. При увеличении длительности импульсов тока от 50 до 300 мкс размеры пор растут (рис.2 г-е), в результате чего общая пористость анодно-оксидного покрытия увеличивается от 9 до 54 %. Это связано с тем, что увеличение напряжения и длительности импульсов тока микроплазменной обработки приводит к возрастанию интенсивности воздействия тока на поверхность обрабатываемого материала, за счет чего увеличивается скорость нанесения покрытия и, следовательно, толщина образованного анодно-оксидного покрытия. Пробой толстого покрытия связан со значительными энергетическими затратами, это приводит к появлению искровых разрядов больших размеров на поверхности электрода (в каждом разряде выделяется больше энергии) и образованию пор большой величины 10-12 мкм (рис.2 в,е). При увеличении значений напряжения выше 400 В и длительности импульсов

тока выше 300 мкс происходит ухудшение качества и декоративного вида покрытия из-за увеличения пористости, шероховатости и разрушения покрытия по концам образцов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что анодно-оксидные покрытия с небольшими размерами пор образуются при напряжении до 300 В и длительности импульсов тока микроплазменной обработки до 200 мкс.

Исследования влияния состава электролита (концентрации переходных металлов) на пористость анодно-оксидного покрытия показало, что увеличение концентрации соединений переходных металлов в растворе электролита приводит к образованию больших пор и увеличению их размера. Так, например, при увеличении концентрации калия марганцовокислого в растворе электролита от 1 до 10 г/л общая пористость покрытия увеличивается от 21% до 40%, средний диаметр пор от 3 до 5 мкм.

Анализ элементного состава полученных анодно-оксидных покрытий показал, что при увеличении времени, напряжения, длительности импульсов тока микроплазменного процесса, а также концентрации соединений переходных металлов в растворах электролитов, происходит увеличение содержания соединений переходных металлов (Mn, Fe, Co) и снижение содержания материала подложки (Al) в составе покрытия. На рис.3 в качестве примера, представлены зависимости изменения элементного состава покрытия полученного в электролите с KMnO_4 от времени, длительности импульсов тока и напряжения микроплазменной обработки. Изменение элементного состава (мас.%) покрытия от концентрации соединений переходных металлов в растворах электролитов приведено в таблице 6.

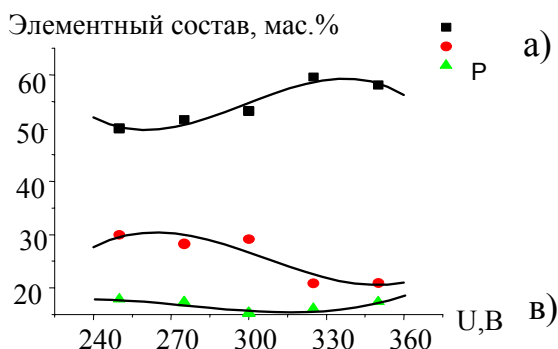
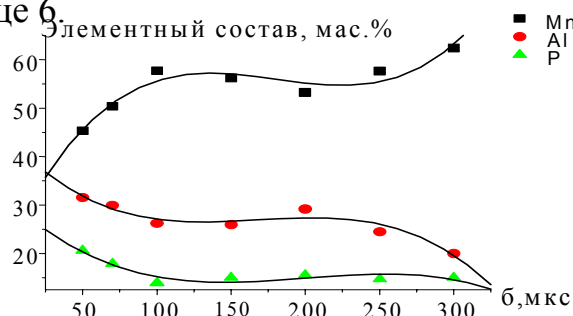
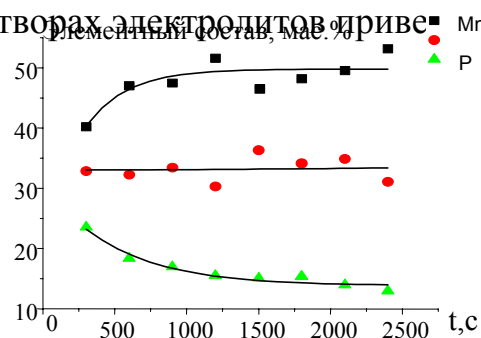


Рис.3. Зависимость элементного состава мас.% анодно-оксидного покрытия сформированного в базовом электролите с добавлением KMnO_4 -5. от а) времени; б) длительности импульсов тока; в) напряжения микроплазменной обработки.

Таблица 6.
Изменение элементного состава мас.% анодно-оксидных покрытий полученных из растворов электролитов с разной концентрацией соединений переходных металлов

C_{KMnO_4} , г/л.	Al, мас. %	Mn, мас. %	$C_{K_4[Fe(CN)_6]}$, г/л.	Al, мас. %	Fe, мас. %	$C_{Co(NO_3)_2}$, г/л.	Al, мас. %	Co, мас. %
1	68	14	2	73	5	1	80,4	3
2	54	26	3	74	8	2	80	4
3	49	33	4	69	9	3	69	6
4	40	40	5	65	10			
5	30	52	6	66	14			
10	29	53	9	54	25			

Рентгенофазовые исследования полученных покрытий показали, что на поверхности алюминиевой подложки сформировалось покрытие Al_2O_3 -моноклинной структуры. Кристаллических фаз с Mn, Fe, Co обнаружено не было, несмотря на значительное содержание этих элементов в покрытиях.

В пятой главе предложена параметрическая модель, связывающая толщину, шероховатость, пористость, элементный состав анодно-оксидных покрытий с режимами обработки и составом электролита. Модель разработана на основании проведенных исследований влияния режимов микроплазменного процесса и состава электролита на физико-химические свойства анодно-оксидных покрытий. Данная модель позволяет рассчитать толщину, пористость, шероховатость, состав покрытия в зависимости от величины напряжения, длительности импульсов тока, времени микроплазменной обработки, концентрации переходных металлов в растворе электролита и получить расчетные зависимости изменения физико-химических свойств анодно-оксидных покрытий от режимов обработки и состава электролита.

В качестве модельных электролитов использовались электролиты, содержащие бораты, фосфаты, фториды щелочных металлов и соединения переходных металлов (Co, Fe, Mn) описанные выше. Для расчета толщины h , шероховатости Ra , пористости B , состава K_i покрытия используются полиномиальные уравнения третьего порядка:

$$h = M_h \sum_0^i J_i t^i \sum_0^i D_i U^i \sum_0^i E_i C^i \sum_0^i F_i \delta^i \quad (4).$$

$$Ra = M_{Ra} \sum_0^i G_i t^i \sum_0^i K_i U^i \sum_0^i L_i C^i \sum_0^i N_i \delta^i \quad (5).$$

$$B = M_B \sum_0^i A_i t^i \sum_0^i B_i U^i \quad (6).$$

$$K_i = M_i \sum_0^i Q_i t^i \sum_0^i W_i \delta^i \sum_0^i X_i U^i \sum_0^i Z_i C^i \quad (7).$$

Где M - поправочные коэффициенты, $J_i, D_i, E_i, F_i, G_i, K_i, L_i, N_i, A_i, B_i, Q_i, W_i, X_i, Z_i$ – коэффициенты, полученные после математической обработки экспериментальных зависимостей толщины, шероховатости, пористости, элементного состава от времени t , напряжения U , длительности импульсов тока δ микроплазменной обработки и концентрации C соединений переходных металлов. Данные коэффициенты были получены для электролитов содержащих $KMnO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $Co(NO_3)_2 + NH_4OH$. В качестве примера в

табл.7 приведены коэффициенты для расчета пористости анодно-оксидных покрытий сформированных в электролите с KMnO_4 .

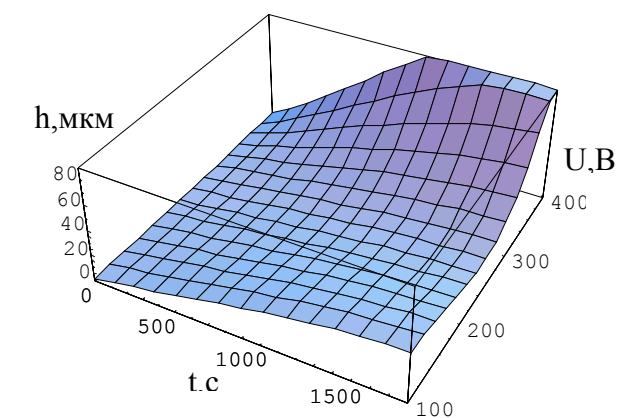
Уравнения 4-7 справедливы в интервале концентраций соединений переходных металлов в растворе электролита от 1 до 10 г/л, напряжении от 100 до 400 В, длительности импульсов тока 50-300 мкс, времени микроплазменной обработки до 1800 с. Ошибка расчетов составляет 12% при доверительной вероятности 95 %.

На рис.4-6 в качестве примера представлены некоторые полученные расчетные зависимости изменения толщины, шероховатости, пористости от режимов микроплазменной обработки и концентрации переходных металлов, для покрытий полученных в электролите, содержащем калий марганцовокислый.

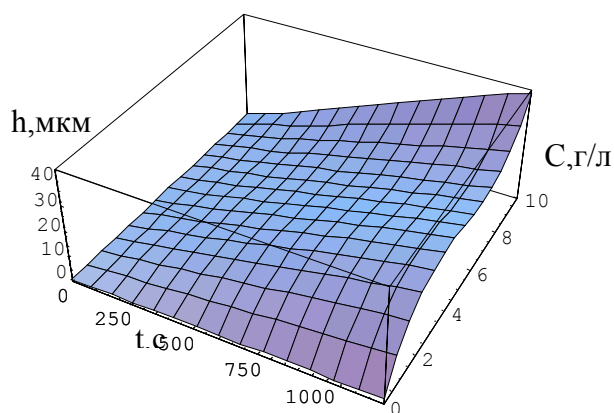
Таблица 7.

Коэффициенты для расчета пористости анодно-оксидных покрытий в зависимости от времени и напряжения микроплазменного процесса

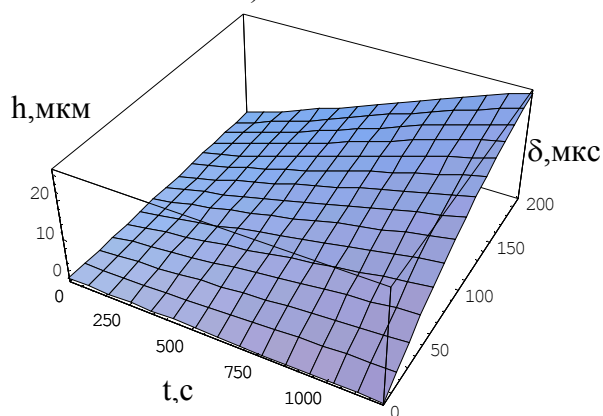
Состав электролита	A_0	A_1	A_2	A_3
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$	0.99793	0.21363	$-2.75995 \cdot 10^{-4}$	$9.23242 \cdot 10^{-8}$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$	B_0	B_1	B_2	B_3
NaF				
KMnO_4	-0.02205	0.60977	-0.00174	$1.0557 \cdot 10^{-6}$



а)



б)



в)

Рис.4. Расчетная зависимость изменения толщины анодно-оксидного покрытия, сформированного в электролите содержащем KMnO_4 от а) времени и напряжения МПП; б) времени МПП и концентрации KMnO_4 в растворе электролита; в) времени и длительности импульсов тока МПП

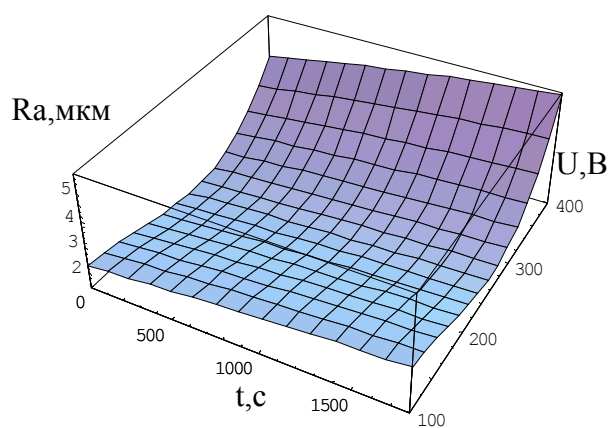
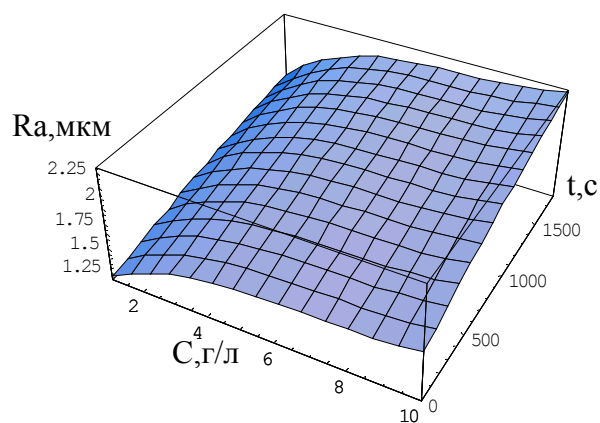
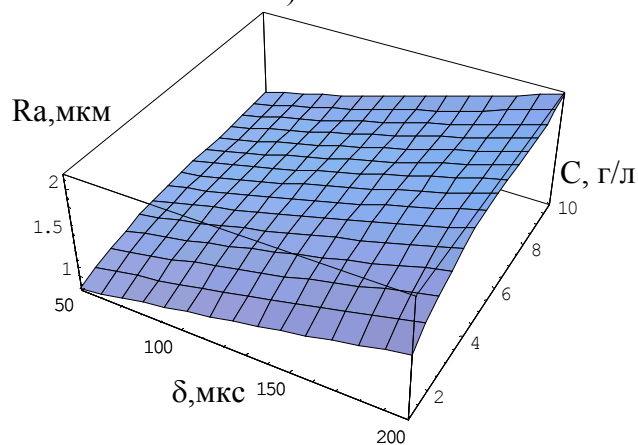


Рис.5. а)



б)



с)

Рис.5. Расчетная зависимость изменения шероховатости анодно-оксидного покрытия, сформированного в электролите содержащем KMnO_4 от а) времени и напряжения МПП; б) концентрации KMnO_4 в растворе электролита и времени МПП; в) длительности импульсов тока и концентрации KMnO_4 в растворе электролита.

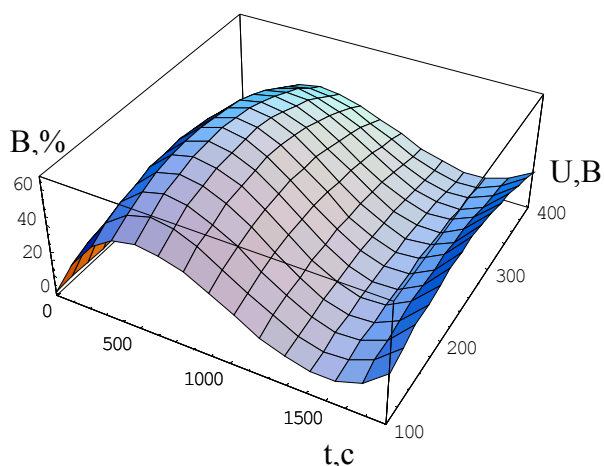


Рис.6. Расчетная зависимость изменения пористости анодно-оксидного покрытия, сформированного в электролите содержащем KMnO_4 от времени и напряжения микроплазменного процесса.

Подобные зависимости и зависимости изменения элементного состава покрытия от режимов МПП и состава электролита получены для всех модельных электролитов.

Имея такие зависимости можно выбирать режимы необходимые для конструирования покрытий определенной толщины, пористости, шероховатости, состава.

В шестой главе определены электрохимические параметры, удельное активное сопротивление и удельная емкость, позволяющие рассчитать активно-емкостную нагрузку, необходимую при разработке источников питания для

технологических процессов. Приведены экспериментально полученные зависимости активной и емкостной плотности тока, удельного активного сопротивления и удельной емкости от времени микроплазменного процесса для электролитов, в которых получают качественные защитно-декоративные покрытия. Общий ток получения покрытий рассчитывается по формуле 8. Он состоит из активного тока I_a (микроплазменные и электрохимические процессы) и емкостного I_c , который расходуется на образование двойных электрических слоев.

$$I = I_a + I_c = S \left\{ \frac{Up}{R} + C \frac{dUp}{dt} \right\}, \quad (8)$$

где S - площадь поверхности электрода, Up - поляризационное напряжение на границе металл-раствор, R - активное сопротивление границы металл-раствор, C - псевдоемкость двойных электрических слоев, t - время процесса.

Удельное активное сопротивление R и удельная емкость C выражаются фиттинговыми уравнениями:

$$R = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3, \quad C = B_0 + B_1 t + B_2 t^2 + B_3 t^3, \quad (9)$$

где A_i , B_i - коэффициенты, полученные экспериментально после математической обработки вольтамперных кривых. Значения коэффициентов для расчета значений удельного активного сопротивления и удельной емкости при формировании анодно-оксидных покрытий в электролитах различного состава приведены в табл.8.

Зависимости изменения активной, емкостной плотности тока, удельного активного сопротивления от времени микроплазменной обработки представлены на рис.8-10.

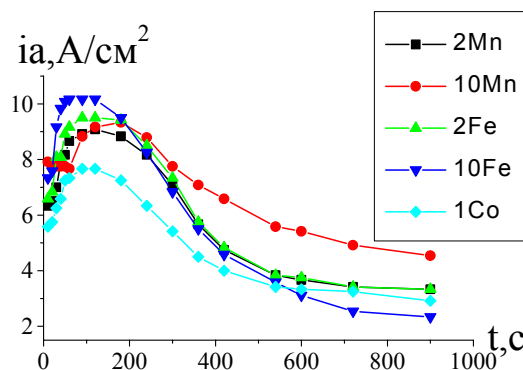


Рис.9. Зависимость активной плотности тока от времени микроплазменного процесса для электролитов содержащих (г/л):
1 - KMnO_4 (2), 2 - KMnO_4 (10),
3 - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2), 4 - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10),
5 - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (1).

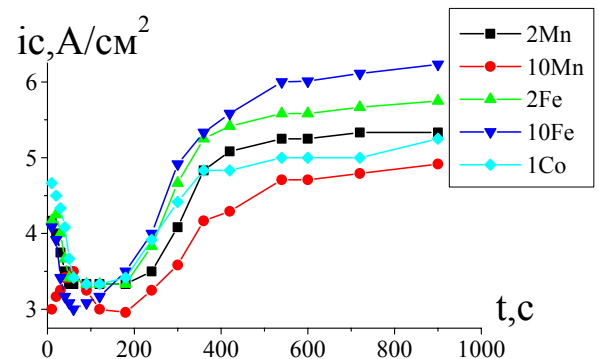


Рис.8. Зависимость емкостной плотности тока от времени микроплазменного процесса для электролитов содержащих (г/л):
1 - KMnO_4 (2), 2 - KMnO_4 (10),
3 - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2), 4 - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10),
5 - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (1).

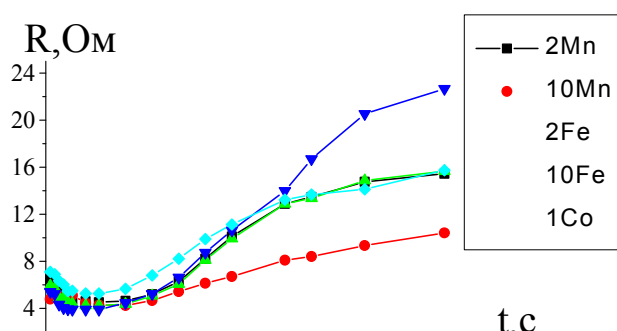


Рис.10. Зависимость удельного активного сопротивления от времени микроплазменного процесса для электролитов содержащих (г/л): 1 - KMnO_4 (2), 2 - KMnO_4 (10), 3 - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2), 4 - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10), 5 - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (1).

Таблица 8.

Коэффициенты для расчета удельного активного сопротивления и удельной емкости при нанесении анодно-оксидных покрытий в электролите (г/л): $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -40, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -30, NaF -10, H_3BO_3 -20, с различными концентрациями соединений переходных металлов.

Соединения вводимые в базовый электролит (г/л)					
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -1	KMnO_4 -2	KMnO_4 -10	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -2	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -10
A_0	6.3973	6.2711	5.152	5.6386	5.151
A_1	-0.0120	-0.0251	-0.0095	-0.0221	-0.0233
A_2	$7.416 \cdot 10^{-5}$	$1.103 \cdot 10^{-4}$	$4.196 \cdot 10^{-5}$	$1.046 \cdot 10^{-4}$	$1.177 \cdot 10^{-4}$
A_3	$-5.54 \cdot 10^{-8}$	$-7.95 \cdot 10^{-8}$	$-2.79 \cdot 10^{-8}$	$-7.57 \cdot 10^{-8}$	$-7.8 \cdot 10^{-8}$
B_0	0.0616	0.0827	0.0849	0.1439	0.0866
B_1	$1.215 \cdot 10^{-4}$	$-8.64 \cdot 10^{-6}$	$-1.32 \cdot 10^{-4}$	$1.98 \cdot 10^{-4}$	$4.59 \cdot 10^{-4}$
B_2	$-1.57 \cdot 10^{-7}$	$1.063 \cdot 10^{-7}$	$5.025 \cdot 10^{-7}$	$-3.5 \cdot 10^{-5}$	$-7.42 \cdot 10^{-7}$
B_3	$5.74 \cdot 10^{-11}$	$-1.05 \cdot 10^{-10}$	$-3.75 \cdot 10^{-10}$	$1.64 \cdot 10^{-10}$	$2.98 \cdot 10^{-10}$

В седьмой главе на основании экспериментальных данных и предложенной параметрической модели разработана технология получения защитно-декоративных покрытий различных цветов на изделиях из алюминия и его сплавов.

При разработке технологии ставилась задача разработать способ, посредством которого на изделиях разной формы, выполненных из различных сплавов алюминия, могут быть получены декоративные (однородные по цвету и толщине), керамические покрытия с низкой шероховатостью (0,32 - 1,25 мкм), способные обеспечить защиту изделия от атмосферной коррозии. Поставленная задача решается тем, что изделия выполненные из алюминия или его сплавов предлагается обрабатывать в импульсном режиме с частотой следования импульсов напряжения 50 Гц. Микроплазменная обработка осуществляется в анодном режиме при плотности анодного тока 100-300 А/дм², длительности положительных импульсов тока прямоугольной формы 200 мкс, температуре электролита 15-30 °С. Для получения цветных покрытий в основной электролит (описанный выше) вводили соединения переходных металлов. Определены оптимальные концентрации KMnO_4 -1-10 г/л, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -5-25 г/л, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -1-3 г/л цвет покрытия изменяется от бежевого до темно-коричневого, от голубого до зеленого с коричневым оттенком, от светло-голубого до темно-голубого соответственно. Увеличение концентраций выше указанных пределов нецелесообразно, так как покрытия образуются более шероховатые, что ухудшает функциональные, декоративные, защитные свойства покрытий и приводит к удорожанию стоимости электролитов.

При отработке технологии установлено, что наиболее качественные цветные защитно-декоративные покрытия получаются на чистом алюминии и его сплавах с низким содержанием (<0,6 %) кремния. На сплавах содержащих большое количество кремния, трудно получить светлые оттенки покрытий

(белый, голубой, бежевый), так как покрытия на таких изделиях получаются неравномерного цвета с темными включениями, из-за включения в состав покрытия соединений кремния. Поэтому на промышленные литейные сплавы рекомендуется наносить покрытия темных цветов.

Такие свойства полученных покрытий как термостойкость и декоративный вид, позволили нам предложить применить разработанную технологию для обработки подошв утюгов. В свою очередь высокая износостойкость анодно-оксидного покрытия придает подошве утюга дополнительную стойкость к царапинам, возможным при эксплуатации.

Разработанный технологический процесс нанесения защитно-декоративных покрытий на изделия из алюминия или его сплавов включает в себя следующие операции: обезжиривание → промывка в холодной воде → микроплазменная обработка → промывка в холодной воде → сушка.

Установка для реализации микроплазменного процесса включает в себя источник питания, ванны обезжиривания, микроплазменной обработки, промывочные, улавливания и системы крепления деталей. Источник питания позволяет обрабатывать детали до 1 м², скорость нанесения покрытия составляет 0,5-1 мкм в минуту.

Подошвы утюгов, выполненные из сплавов АК-5, АК-7, с анодно-оксидным покрытием нанесенным по разработанной технологии прошли испытание согласно ГОСТ 307.1-95, ГОСТ 15140-78 на ОАО «Сибэлектромотор». В ходе проведенных испытаний был получен положительный результат, технический отчет о результатах испытаний приведен в приложении диссертационной работы.

Технология нанесения декоративных керамических покрытий была внедрена на Томском заводе электроприводов. Акт о внедрении приведен в приложении диссертации.

В приложениях представлены акты внедрения и технический отчет испытания подошв утюгов с керамическим покрытием, полученным микроплазменной обработкой по разработанной технологии.

ВЫВОДЫ

1. Комплексное исследование процессов образования пористых анодно-оксидных покрытий в микроплазменном режиме позволило связать строение покрытий (морфологию, состав, пористость, толщину, шероховатость) с режимами формирования и составом электролита, что в свою очередь позволяет, направлено конструировать анодно-оксидные покрытия с заданными свойствами.

2. С увеличением времени, напряжения и длительности импульсов тока микроплазменной обработки толщина и шероховатость покрытия увеличиваются. Значение объемной пористости покрытия при увеличении

времени обработки в интервалах от 60 до 1800 с и напряжения от 200 до 400 В уменьшается с 60% до 15%.

3. Увеличение времени, длительности импульсов тока, напряжения микроплазменной обработки, а также концентрации соединений переходных металлов в растворе электролита приводит к увеличению содержания переходных металлов (Co, Mn, Fe) и снижению содержания материала подложки (Al) в покрытии. Показана возможность получения покрытий на алюминии с содержанием соединений марганца до 60%, железа до 25%, кобальта до 6%.

4. При увеличении концентрации солей переходных металлов (1-10 г/л) толщина и шероховатость покрытия увеличиваются. Более толстые покрытия (50-80 мкм) получаются, когда металлы в растворе электролита находятся в виде анионов, тонкие (15-20 мкм) в виде катионов.

5. С увеличением концентрации соединений переходных металлов в растворе электролита, интенсивность цвета покрытия увеличивается в сторону более темных, насыщенных тонов. Малые значения времени, напряжения, и длительности импульсов тока микроплазменного процесса обеспечивают формирование более светлых оттенков покрытий, в то время как при более высоких значениях получают покрытия более темных цветов. Таким образом, варьируя режимами микроплазменного процесса и концентрациями соединений переходных металлов можно получать декоративные покрытия различных цветов.

6. Размеры пор зависят от размера искровых разрядов, которые в свою очередь связаны с режимами микроплазменного процесса. При небольших значениях времени обработки 5-10 мин, длительности импульсов тока 50-70 мкс, напряжения микроплазменного процесса 250 В на поверхности алюминия возникают искровые разряды малых размеров, которые приводят к образованию в покрытии мелких пор (до 1 мкм). Увеличение времени до 40 мин, длительности импульсов тока до 300 мкс и напряжения до 350 В приводит к появлению искровых разрядов больших размеров и образованию пор большой величины (10-15 мкм). Увеличение концентрации переходных металлов приводит к образованию на поверхности покрытия больших пор.

7. Разработана параметрическая модель, позволяющая рассчитать толщину, пористость, шероховатость, состав покрытия в зависимости от величины длительности импульсов тока, напряжения, времени обработки, состава электролита и получить расчетные зависимости изменения физико-химических свойств покрытия от режимов микроплазменной обработки. Имея такие зависимости можно выбирать режимы необходимые для конструирования покрытий определенной толщины, пористости, шероховатости и состава.

8. Определены электрические параметры удельное активное сопротивление и удельная емкость для микроплазменных систем в которых получают качественные цветные защитно-декоративные покрытия. Данные

параметры позволяют рассчитать активно-емкостную нагрузку, что необходимо при разработке источников питания для технологических процессов.

9. Разработана технология получения цветных защитно-декоративных покрытий на изделиях из алюминия и его сплавов в импульсном микроплазменном режиме. Полученные покрытия имеют различные цвета, толщину 20-50 мкм, шероховатость 0,63 - 2,5 мкм, объемную пористость 10-50 %, размеры пор 0,1-10 мкм.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Рамазанова Ж.М., Мамаев А.И. Декоративные функциональные оксидные покрытия на алюминии и его сплавах // Тез. докл. науч.-практич. конф. молодых ученых " Физическая мезомеханика материалов". –Томск. –1998. - С. 71-72.

2. Mamaev A.I., Chekanova (Budnitskaya) Yu.Yu., Ramazanova J.M. Research of microplasma systems parameters on aluminium and its alloys // Abstracts of V Russian-Chinese International Sumposium "Advanced Materials and Processes ". - Baikal'sk, Russia. –1999. - P.83.

3. Мамаев А.И., Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Рамазанова Ж.М. Формирование покрытий методом микродугового оксидирования // Тез. докл. 10-ой междунар. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-10)". –Томск. - 1999. - С.241.

4. Мамаев А.И., Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Рамазанова Ж.М. Получение анодно-оксидных декоративных покрытий на сплавах алюминия методом микродугового оксидирования // Физика и химия обработки материалов. – 1999. - № 4. – С.41-44.

5. Мамаев А.И., Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Рамазанова Ж.М. Применение метода микродугового оксидирования для формирования функциональных покрытий на сплавах алюминия //Сб. науч. трудов III - Междунар. семинара " Современные проблемы прочности" им. В.А. Лихачева. - г. Старая Русса. – 1999.– Т.1. - С.265-268.

6. Mamaev A.I., Chekanova (Budnitskaya) Yu.Yu. Properties of coatings obtained by microarc oxidation // abstr. of the III Russian-Korean Intern. Symp. of Science and Technology " KORUS 99 ". – Novosibirsk. – 1999. - Vol.2. - P.632.

7. Мамаев А.И., Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Рамазанова Ж.М. Параметры импульсных микроплазменных процессов на алюминии и его сплавах // Защита металлов. – 2000. - Т.36. - №6. – С. 659-662.

8. Рамазанова Ж.М., Мамаев А.И., Чеканова (Будницкая) Ю.Ю. Получение оксидных покрытий на алюминии и его сплавах // Тез. докл. конф. " Физическая мезомеханика материалов". – Томск. – 1999. – С. 124.

9. Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Рамазанова Ж.М., Мамаев А.И. Формирование покрытий методом микродугового оксидирования // Труды 1 Всероссийской науч. школы молодых ученых " Радиационная физико-химия неорганических материалов". - Кемерово. – 1999. – С. 84-88.

10. Chekanova (Budnitskaya) Yu. Yu., Ramazanova J. M., Mamaev A.I. Microplasma formation of protective oxide coatings on aluminum and its alloys //

Proceedings of the 5th Intern. Conf. "Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows". - Tomsk, Russia. – 2000. - P. 360-361 .

11. Димаки В.А., Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Хохряков Е.В., Мамаева В.А., Мамаев А.И. Информационно измерительный комплекс для измерения параметров электрохимических и микроплазменных высоковольтных процессов // Материалы науч.-практич. конф. "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий". – Томск. – 2000. - Т.1. – С. 50-53.

12. Рамазанова Ж.М., Бутягин П.И., Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Мирошников Д.Г., Мамаев А.И. Формирование функциональных полимерных покрытий на деталях оборудования нефтяной промышленности // Там же. – С.133-135.

13. Mamaev A. I., Chekanova (Budnitskaya) Yu.Yu., Ramazanova J.M. Obtaining of oxide coatings on aluminum alloys by microarc oxidation // 14th Intern.Congress of Chemical and Engineering "CHISA 2000". - Praha, Czech Republic. – 2000. -Ref.No.:1319.

14. Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Мамаев А.И. Исследование свойств декоративных оксидных покрытий на алюминии и его сплавах // Труды IV междунар. семинара "Современные проблемы прочности" имени В.А. Лихачева. - Великий Новгород. – 2000. - Т.II. – С.122-125.

15. Димаки В.А., Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Мамаева В.А., Мамаев А.И. Метод определения активной и емкостной составляющих тока при импульсной высоковольтной поляризации границы раздела электрод – раствор // Там же. - Т.I. - С.246-249.

16. Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Мамаев А.И. Влияние времени процесса формирования анодно-оксидных покрытий на их пористость // Тез. докл. конф. " Физическая мезомеханика материалов". – Томск. – 2000. – С. 139-140.

17. Ramazanova J.M., Chekanova (Budnitskaya) Yu.Yu., Mamaev A.I. Microplasma Formation of Protective Oxide Coatings on Aluminum Alloys // Proceedings of the VI China-Russian Intern. Symp. "New Materials and Technologies". - Beijing China. –2001. - P.501.

18. Заявка на патент РФ № 2000105396, МПК С 25 Д 11/00 Способ получения керамического покрытия на изделиях из алюминия и его сплавов, керамическое покрытие, полученное данным способом и подошва утюга с керамическим покрытием, полученным данным способом. Мамаев А.И., Бутягин П.И., Рамазанова Ж.М., Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Мирошников Д.Г. Опубл. 20.11.01. (Получено положительное решение).

19. Будницкая Ю.Ю., Мамаев А.И., Мамаева В.А., Выборнова С.Н. Исследование влияния режимов формирования анодно-оксидных покрытий на их пористость // Перспективные материалы. – 2002. - №3. - С. 48-55.

20. Мамаев А.И., Рамазанова Ж.М., Бутягин П.И., Выборнова С.Н., Чеканова (Будницкая) Ю.Ю., Хохряков Е.В., Мирошников Д.Г. Разработка и внедрение технологий нанесения оксидно-керамических и полимерных покрытий, с целью повышения износостойкости, коррозионной стойкости обрабатываемых деталей // Труды 4-ой Всероссийской науч.-прикл. конф. "Технология ремонта восстановления, упрочнения и обновления машин,

механизмов, оборудования и металлоконструкций". - С.-Петербург. – 2002. - С. 103-108.

21. Мамаев А.И., Матюха В.А., Смагин А.А., Будницкая Ю.Ю., Мирошников Д.Г. Исследование коррозионной стойкости композиционных покрытий во фторсодержащих средах // Перспективные материалы. – 2003. - №2. - С. 61-65.