

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования “Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»”

На правах рукописи

СТРЕКАЛИНА ДАРЬЯ МИХАЙЛОВНА

УДК 544.653.2

МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФОРМИРОВАНИИ МЕТОДОМ МДО
ИЗНОСОСТОЙКИХ ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ ВТ6

Специальность 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

научный руководитель

д-р хим. наук, профессор

А. Г. Ракоч

Москва 2016

Содержание

Введение.....	3
1 Литературный обзор.....	13
1.1 Краткие характеристики титана, широко применяемого в промышленности сплава ВТ6, и перспективного сплава на основе γ -TiAl ((% ат.) Ti–43,5Al–4,5Nb–1,7Mo).....	13
1.2 Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов.....	19
1.2.1 Модельные представления о механизмах микродугового оксидирования легких конструкционных сплавов.....	19
1.2.2 Модельные представления о механизме протекания процессов МДО титанового сплава.....	25
1.2.3 Структура, состав и свойства покрытий, получаемых на титановых сплавах методом МДО в щелочно-алюминатных электролитах.....	31
1.3 Заключение по литературному обзору.....	39
2 Методика исследования.....	41
2.1 Используемые образцы, реактивы, экспериментальные установки и методики проведения экспериментов.....	41
2.1.1 Характеристика образцов.....	41
2.1.2 Характеристика электролитов и назначение их компонентов.....	42
2.1.3 Лабораторные емкостные и полупромышленная инверторная установки МДО.....	44
2.2 Методики определения толщины, состава и свойств покрытий и расчета кинетических законов роста толщины покрытий.....	50
2.2.1 Методика определения толщины оксидных покрытий и их шероховатости.....	50
2.2.2 Методика определения количественного фазового состава покрытий.....	52

2.2.3 Методика приготовления шлифов.....	52
2.2.4 Методика исследования элементного состава покрытий.....	53
2.2.5 Методика измерения микротвердости покрытий.....	53
2.2.6 Методика проведения испытаний для сравнительной оценки износостойкости сплавов и покрытий.....	54
2.2.7 Методика оценки адгезии покрытий к металлической основе (скретч-тест).....	57
2.2.8 Методика расчета кинетических законов роста толщины покрытий.....	57
3 Результаты опытов и их обсуждение.....	58
3.1 Кинетические особенности роста и механизмы формирования покрытий при МДО сплава ВТ6 в щелочно-алюминатном электролите при пропускании переменного ($I_A/I_K = 1$) тока между электродами.....	58
3.1.1 Экспериментальное обоснование выбранного состава электролита для проведения основных исследований по МДО сплава ВТ6.....	58
3.1.2 Кинетические особенности роста покрытий на титановом сплаве ВТ6 при его МДО в щелочно-алюминатном электролите.....	61
3.1.3 Фазовый состав, строение покрытий и распределение элементов по их толщине.....	65
3.1.4 Механизмы роста покрытий при МДО сплава ВТ6 в щелочно-алюминатном электролите при пропускании переменного тока ($I_A/I_K = 1$) между электродами.....	67
3.1.5 Причина различного фазового состава внешних слоев покрытий, сформированных на алюминиевом и титановом сплавах при их МДО в щелочных электролитах, содержащих ТЖС и алюминат натрия соответственно.....	80
3.1.6 Износостойкость покрытия, полученного на сплаве ВТ6 методом МДО с пропусканием переменного тока ($I_A/I_K = 1$) между электродами.....	85
3.2 Технологический режим получения износостойких покрытий на сплавах ВТ6, γ -TiAl методом МДО.....	90

3.2.1 Управление фазовым составом покрытий, сформированных на сплаве ВТ6 после его МДО в щелочно-алюминатном электролите, за счет изменения асимметричности задаваемого тока.....	90
3.2.2 Увеличение износостойкости сплава γ -TiAl после его МДО в щелочно-алюминатном электролите.....	102
3.3 Условия получения декоративных черных износостойких покрытий на титановых сплавах с высокой скоростью.....	110
3.3.1 Разработанный способ получения декоративных черных износостойких покрытий на сплаве ВТ6.....	110
3.3.2 Микротвердость и износостойкость черного покрытия.....	111
3.3.3 Механизм получения черного покрытия на сплаве ВТ6 методом ПЭО...	113
3.3.4 Условие получения черного покрытия на сплаве ВТ1-0 методом ПЭО.....	115
Выводы.....	120
Список использованных источников.....	121
Приложение 1.....	137
Приложение 2.....	138

Введение

Актуальность темы исследования

Широкое применение в различных отраслях промышленности находит титановый сплав ВТ6, в первую очередь благодаря его высокой удельной прочности и коррозионной стойкости в большом ряде агрессивных сред [1 – 17]. Его применение можно в значительной степени расширить, если увеличить износостойкость изделий из этого материала и получать покрытия с заданным декоративным цветом, в частности, наиболее востребованным черным цветом.

Микродуговое оксидирование (МДО) титановых сплавов в щелочно-алюминатных электролитах является наиболее перспективным методом получения твердых, теплозащитных, диэлектрических покрытий на их поверхности [18 – 22].

В сочетании с высокой температурой в плазменных микроразрядах и электролиза полианионов тетрагидроксоалюмината при проведении МДО титановых сплавов в водных щелочных растворах, содержащих алюминат натрия, этот метод позволяет получать [20, 21] покрытия, содержащие высокотемпературную модификацию оксида алюминия, которая должна значительно увеличить их износостойкость.

Однако в работах [18 – 28], посвященных исследованию процессов МДО титановых сплавов как в щелочно-алюминатных и в щелочно-силикатных водных растворах, так и в других электролитах, не установлены причины кинетических особенностей роста покрытий, не исследована их износостойкость.

Вместе с тем в отличие от роста толщины оксидно-керамических покрытий практически по линейному закону при МДО алюминия и сплавов на его основе [29 – 31], скорость роста толщины покрытия на титановых сплавах первоначально интенсивно уменьшается (в ряде случаев уменьшается более, чем в 4 раза) с увеличением длительности проведения процессов в рамках этого метода [20, 21]. Несомненно, что с изменением кинетики роста покрытия на титановом сплаве при его МДО происходит и изменение строения, фазового состава, которые и определяют его основные свойства, в частности, износостойкость.

Работы, направленные на получение способами микродугового оксидирования на титановых сплавах, особенно широко применяемого в промышленности сплава ВТ6, декоративных износостойких покрытий на их поверхности, несомненно, являются актуальными.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время наиболее перспективным методом получения многофункциональных покрытий на изделиях из легких конструкционных (Al, Mg) и титановых сплавов как в России, так и за рубежом считается МДО. Большой вклад в изучение кинетики протекания процессов МДО титановых сплавов, исследованию структуры и состава покрытий, сформированных на их поверхности, внесли Гнеденков С. В., Гордиенко П. С., Синебрюхов С. Л., Суминов И. В., Эпельфельд А. В., Yerokhin A. L., Leyland A. A., Matthews A., Nie X., Sun X. T., Jiang Z. H., Xin S. G., Yao Z. P., Xue W., Deng Z., Ma H., Chen R., Zhang T.

К сожалению, до настоящего времени не установлены механизмы кинетических особенностей роста покрытий, что не позволило исследователям разработать технологический режим, позволяющий получать на поверхности титановых сплавов, в частности, на сплаве ВТ6, износостойкие покрытия, имеющие удовлетворительную адгезию к металлической основе. Кроме того, процесс получения твердых, очевидно, износостойких покрытий на сплаве ВТ6 методом МДО в щелочно-алюминатных электролитах имеет существенный недостаток: средняя скорость их роста является относительно низкой (как правило, менее 1 мкм/мин при заданной плотности переменного тока 10 А/дм²), что приводит к большим затратам электроэнергии. Вероятно, что проведение только плазменно-электролитической обработки (ПЭО) титанового сплава в водном растворе, содержащем большую концентрацию технического жидкого стекла (ТЖС), практически без процесса его оксидирования, позволит в значительной степени сократить энергозатраты и получать на титановых сплавах износостойкие декоративные покрытия черного цвета (обсидиан) с высокой производительностью процесса. В основе метода ПЭО находится электролиз ионов или полианионов на

участках поверхности образцов, близко расположенных к плазменным микроразрядам, с последующей их термохимической обработкой до оксидов.

В связи с вышеизложенным и была определена основная цель данной работы и задачи для ее достижения.

Цель и задачи работы

Установить механизмы кинетических особенностей модификации поверхности сплава ВТ6 при его МДО и ПЭО для разработки высокопроизводительных способов, позволяющих получать износостойкие декоративные, в том числе черные, покрытия на титановом сплаве.

Для достижения поставленной основной цели данной работы необходимо было решить следующие основные задачи:

- установить оптимальные концентрации щелочи и алюмината натрия в водном растворе для увеличения производительности процесса МДО, позволяющего получать износостойкое покрытие на сплаве ВТ6 при пропускании переменного тока ($I_A/I_K = 1$) между электродами;
- выявить основные причины перехода роста толщины покрытия с интенсивно убывающей скоростью до ее незначительной зависимости от последующей длительности проведения МДО титанового сплава в щелочно-алюминатных электролитах;
- определить оптимальную форму тока (отношение I_A/I_K), позволяющего еще в большей степени увеличить скорость роста покрытия и износостойкость сплава ВТ6 после его МДО в щелочно-алюминатном электролите;
- апробировать разработанный технологический режим МДО по применимости его для получения износостойкого покрытия на сплаве γ -TiAl;
- разработать высокопроизводительные способы получения декоративных износостойких черных покрытий на титановых сплавах: ВТ6, ВТ1-0.

Научная новизна работы

1. Предложены наиболее вероятные механизмы кинетических

особенностей протекания МДО сплава ВТ6 в щелочно-алюминатном электролите. Первоначальный рост покрытия при МДО сплава ВТ6 протекает в основном по двум механизмам: миграция и диффузия катионов металла к внешней границе раздела фаз на участках покрытия, близко расположенных к плазменным микроразрядам, термохимическое преобразование осажденных (электролиз) полианионов $\text{pAl}(\text{OH})_4^-$. При этом скорость роста покрытия значительно уменьшается вследствие: 1) увеличения толщины покрытия, образования пор и участков из оксида алюминия, перекрывающих ряд коротких путей диффузии и миграции катионов титана; 2) торможения электролиза полианионов тетрагидроксоалюмината на рабочий электрод из-за увеличения интенсивности их кулоновского отталкивания от его поверхности при катодной поляризации. Возрастание доли роста покрытия по механизму окисления металлической основы дна пор покрытия на последующей стадии, на которой скорость его роста стремится к постоянной величине при гальваностатическом режиме проведения этого процесса, что обусловлено увеличением мощности, выделяемой в микроразрядах.

2. Установлена доминирующая причина влияния различной асимметричности переменного тока на фазовый состав покрытий, сформированных на сплаве ВТ6 после его МДО в щелочно-алюминатном электролите и, как следствие, на их износостойкость: изменение отношения скоростей переноса полианионов тетрагидроксоалюмината к рабочему электроду и от него в слое электролита, прилегающего к нему, при анодной и катодной его поляризации.

3. Выявлено, что для получения с высокой скоростью декоративных черных покрытий на титановых сплавах необходимо использовать метод ПЭО и реализовать условия образования обсидиана на их поверхности, а также вхождения в них небольшого количества оксида ванадия.

Практическая значимость работы

Установлен технологический режим получения методом МДО покрытий,

увеличивающих износостойкость сплавов ВТ6, на основе γ -TiAl не менее, чем в 12 и 53 раза соответственно. Технологический режим: а) водный раствор, содержащий 2 г/л NaOH, 40 г/л ТЖС; б) заданный асимметричный ток – $I_A/I_K = 1,18$, при $i_A = 5 \text{ А/дм}^2$; в) длительность процесса МДО – приблизительно 70 – 80 мин.

Разработаны условия получения с высокой производительностью процессов плазменно-электролитической обработки титановых сплавов (скорость роста покрытий более 5 мкм/мин), позволяющих получать декоративные черные покрытия на поверхности, увеличивающие износостойкость более, чем в два раза. Апробированы разработанные режимы при получении покрытий на изделия из сплава ВТ6 потенциальных заказчиков. Разработанные технологические режимы для получения износостойких покрытий на сплаве на основе γ -TiAl были использованы при выполнении ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», соглашение 14.575.21.0042 от 27.06.2014 (уникальный идентификатор RFMEFI57514X0042).

Методология и методы исследования

Для разработки технологического режима получения методом МДО износостойких покрытий на сплаве ВТ6 первоначально выявляли механизмы кинетических особенностей роста покрытий в разработанном оптимальном по составу щелочно-алюминатном электролите. Знание механизмов позволило высказать гипотезу о возможности управления составом, а следовательно, и износостойкостью покрытий за счет изменения формы тока, пропускаемого между электродами. Экспериментально подтвердили высказанную гипотезу и разработали оптимальный режим получения методом МДО износостойких покрытий не только на сплаве ВТ6, но и на сплаве γ -TiAl.

Для получения декоративных черных износостойких покрытий на титановых сплавах методом плазменно-электролитической обработки использовали механизм образования обсидиана (черного аморфного диоксида кремния). Кроме методов МДО и ПЭО использовали количественный

рентгенофазовый, микрорентгеноспектральный анализы и скретч-тест, проводили измерение толщины, шероховатости и микротвердости покрытий, оценивали их износостойкость.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Первоначальное интенсивное снижение скорости роста покрытия при МДО сплава ВТ6 в щелочно-алюминатном электролите обусловлено торможением процессов диффузии и миграции катионов титана через оксидную пленку и электролиза полианионов $n\text{Al}(\text{OH})_4^-$. При этом возрастает доля роста покрытия по механизму окисления дна металлической основы.

2. Торможение процессов диффузии и миграции катионов титана через оксидную пленку обусловлено увеличением толщины покрытия, образованием пор и участков из оксида алюминия, перекрывающих ряд коротких путей диффузии и миграции катионов титана.

3. Уменьшение скорости электролиза полианионов $n\text{Al}(\text{OH})_4^-$ происходит вследствие увеличения интенсивности их отталкивания из слоя электролита, прилегающего к рабочему электроду, при увеличении длительности проведения МДО титанового сплава в гальваностатическом режиме при $I_A/I_K = 1$.

4. Уменьшение степени доминирующего влияния первоначально основных механизмов роста покрытий (уменьшение доли роста покрытий по механизму миграции и диффузии, электролиза) при одновременном возрастании процесса окисления дна его сквозных пор с увеличением толщины покрытия приводит к изменению его фазового состава. На покрытиях, основой которых является двойной оксид TiAl_2O_5 , до изменения основных механизмов их роста в них находятся γ - и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а после изменения – только $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд).

5. Применение асимметричного тока позволяет управлять фазовым составом покрытий и увеличить износостойкость поверхности образцов из сплава ВТ6 более, чем в 12 раз.

6. При получении износостойких покрытий методом МДО не следует стремиться получать покрытия на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда). Такие покрытия имеют

высокую пористость. Основой износостойких покрытий, полученных методом МДО на сплаве ВТ6 в щелочно-алюминатном электролите, должен являться двойной оксид $TiAl_2O_5$. При этом в покрытиях должна находиться максимально возможная концентрация $\alpha-Al_2O_3$.

7. Для получения покрытий на основе черного аморфного диоксида кремния при плазменно-электролитической обработке титановых сплавов необходимо реализовать условия получения обсидиана и растворение в них оксида ванадия.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов определяется использованием комплекса современного аналитического оборудования и методов исследования, воспроизводимостью результатов и их сопоставимостью с данными других исследований в области МДО титановых сплавов, в частности, образования высокотемпературной модификации оксида алюминия ($\alpha-Al_2O_3$) не только во внутренних, но и во внешних слоях покрытий.

Материалы диссертации были изложены в трудах 6 международных конференций, в том числе, «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», ИФХЭ РАН, 18 – 20 апреля 2016; 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces. Kostroma, Russia, May 16–20, 2016.

Публикации

По результатам работы опубликовано 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, 6 тезисов докладов на международных конференциях, зарегистрировано 2 ноу-хау.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 частей, 8 глав, выводов, списка использованных источников из 152 наименований. Диссертация изложена на

138 страницах, содержит 13 таблиц и 55 рисунков.

Личный вклад автора

Выполнил анализ литературных данных по теме исследования, провел основную часть экспериментов, позволяющих разработать модельные представления о кинетических особенностях протекания МДО сплава ВТ6 в щелочно-алюминатном электролите, разработал технологические режимы получения износостойких декоративных покрытий на титановых сплавах, участвовал в написании научных статей и тезисов, сделал научные и практические выводы.

1 Литературный обзор

1.1 Краткие характеристики титана, широко применяемого в промышленности сплава ВТ6, и перспективного сплава на основе γ -TiAl ((% ат.) Ti–43,5Al–4,5Nb–1,7Mo)

Титан обладает уникальными свойствами. У него довольно высокая температура плавления (1668 [3]; 1670 [32] °C); температура его кипения 3169 °C [3]. По плотности, равной 4,505 г/см³, он занимает промежуточное место между железом (7,86 г/см³) и алюминием (2,7 г/см³). Титан плохо проводит тепло (удельная теплопроводность – 22,065 Вт/м·К) и обладает значительным электросопротивлением (удельная электропроводность – 0,42 – 0,55 мкОм·м). Коэффициент линейного расширения титана невелик: он меньше, чем у магния, алюминия, меди, железа, никеля. Титан и его сплавы парамагнитны. Коррозионная стойкость титана и сплавов на его основе проявляется в гораздо большем числе агрессивных сред, чем сплавов на основе железа и алюминия, что обусловлено высокой склонностью этого металла к пассивации [6, 7]. На свежееобразованной поверхности титана (например, при разрыве титановой проволоки) образование монослоёв из оксида титана происходит уже за 10^{-4} – 10^{-2} с [7]. При выдержке на воздухе при комнатной температуре пассивная пленка постепенно утолщается, достигая через сутки приблизительно 2 нм. В дальнейшем рост пассивной пленки все более замедляется, даже через четыре года ее толщина в условиях атмосферы, как правило, не превышает 6 нм. Разбавленная и концентрированная азотная кислота, за исключением дымящей, не действует на титан. Титан не взаимодействует со многими пищевыми средами, также устойчив в сульфатах и физиологических растворах [7].

Он и сплавы на его основе обладают высокой коррозионной стойкостью в средах, содержащих хлор-ионы. В частности, титан стоек, а такие нержавеющие стали, как 18Cr10NiTi и 18Cr12Ni2Mo быстро разрушаются в:

а) царской водке при 25 °C;

- б) гипохлорите (10 – 20 г/л Cl_2) при 100 – 130 °С;
- в) 50 %-ной уксусной кислоте и 5 %-ный NaCl при 90 °С;
- г) 20 %-ном солянокислом анилине при 35 – 100 °С [7].

Титан и его сплавы устойчивы в окислительных кислых средах и во всех природных условиях: атмосфере, почве, пресной и морской воде и даже в условиях жаркого влажного морского климата. В морской воде за 4000 лет растворился бы слой титана, равный по толщине листу писчей бумаги [3].

Титан переходит в активное состояние в концентрированных или горячих неокислительных кислотах: соляной, серной, ортофосфорной, щавелевой, муравьиной, трихлоруксусной [7].

Титан высокой чистоты обладает относительно малой прочностью по сравнению со сплавами на его основе и высокой пластичностью ($\sigma_{\text{в}} \sim 40 \text{ МПа}$; $\delta \sim 60 \%$; $\psi \sim 70 \%$) [8 – 15]. Он хорошо деформируется в холодном состоянии. Даже из титана технической чистоты ($\sigma_{\text{в}} \sim 400 \text{ МПа}$; $\delta \sim 30 \%$; $\psi \sim 55 \%$) холодной деформацией можно изготовить изделия довольно сложной формы.

Для получения заданных механических свойств титан легируют алюминием, ванадием, марганцем, молибденом, хромом, железом и некоторыми другими элементами. Введение легирующих элементов в определенных сочетаниях и количествах, а также целенаправленное термическое воздействие позволяют изменять свойства сплавов в широких пределах. Временное сопротивление разрыву промышленных титановых сплавов изменяется в пределах от 400 МПа для малолегированных мягких сплавов до 1600 МПа для высоколегированных термически упрочненных сплавов при сохранении удовлетворительной пластичности [3, 9].

Сплавы типа ВТ6 (Ti-6Al-4V) ($\alpha + \beta$ -класса) относятся к числу наиболее распространенных титановых сплавов. Сплав Ti-6Al-4V используется для изготовления крупногабаритных сварных и сборных конструкций летательных аппаратов, для изготовления баллонов, работающих под внутренним давлением в широком интервале температур от 196 до 450 °С, и целого ряда других конструктивных элементов. По данным зарубежной печати, около 50 %

используемого в авиакосмической промышленности титана приходится на сплав Ti-6Al-4V, аналогом которого является отечественный сплав ВТ6. Такое широкое распространение этого сплава объясняется удачным его легированием. Алюминий в сплавах системы Ti-Al-V повышает прочностные и жаропрочные свойства, а ванадий относится к числу тех немногих легирующих элементов в титане, которые повышают не только прочностные свойства, но и пластичность. Наряду с высокой удельной прочностью, сплавы этого типа обладают меньшей чувствительностью к водороду по сравнению со сплавами ОТ4 и ОТ4-1, низкой склонностью к солевой коррозии и хорошей технологичностью.

Титановые сплавы сохраняют прочностные свойства до сравнительно высоких температур, по крайней мере, более высоких по сравнению с рабочими температурами алюминиевых сплавов.

Сравнительно небольшая плотность в сочетании с довольно высокими прочностными характеристиками обеспечивает титановым сплавам более высокую удельную прочность (отношение прочностных характеристик к плотности) в широком интервале температур по сравнению с алюминиевыми сплавами, сталями и жаропрочными никелевыми сплавами. Это обстоятельство и высокая их коррозионная стойкость во многих средах являются решающими факторами, определяющими предпочтительность применения титановых сплавов в самых различных отраслях промышленности, например: в авиационной, аэрокосмической, морском судостроении, автомобильной и нефтегазовой [3, 15].

Модифицирование поверхности большинства изделий, изготовленных из титановых сплавов, для увеличения их износостойкости и эрозионной стойкости позволит увеличить их долговечность и надежность при эксплуатации.

С применением титановых сплавов с модифицированной поверхностью связывают надежду на повышение экологической чистоты автомобилей благодаря сокращению количества выхлопных газов. Текущий спрос на титановые листы, титановые прутки и трубы марок ВТ6, ВТ1-0 в этом сегменте рынка на уровне 500 тонн при массовом использовании этого материала в конструкциях клапанов, пружин, выхлопных систем, передаточных валов, болтов может в потенциале

подняться на уровень чуть ли не 16000 тонн в год [3, 15]

В последние годы существенно выросло применение сплавов на основе титана, особенно сплава ВТ6, для изготовления разнообразных товаров народного потребления [17]. В настоящее время из сплава ВТ6 изготавливают оправы для очков, корпуса чемоданов и фотоаппаратов, кухонную посуду, в частности, сковородки, колбы термосов, детали велосипедов, корпуса часов, теннисные ракетки и клюшки для гольфа, скрепки, ножи для резки бумаги, рыболовные удилища и оснастку к ним, рапиры, корпуса карандашей и шариковых ручек, альпинистское снаряжение, лыжи, крючки для ловли змей, фляжки, ложки, корпуса зажигалок, садовые лопаты и многое другое. Большинство этих изделий применяют только после модификации их поверхности.

На поверхности изделий из титана и сплавов на его основе пытаются создать износостойкие покрытия различной красивой цветовой гаммы. С этой целью, в частности, используют [3, 15] методы азотирования, пламенные и плазменные методы напыления.

Однако эти методы не позволяют получать износостойкие покрытия с заданной цветовой гаммой, в частности, черные износостойкие покрытия.

Вместе с тем, в настоящее время исследуется [19 – 24] возможность получения методом микродугового оксидирования (МДО) на титановых сплавах твердых покрытий. К сожалению, не исследуется их износостойкость. Вместе с тем, твердость (микротвердость) покрытий не всегда пропорциональна их износостойкости. Кроме того, не была установлена возможность получения с высокой производительностью методом МДО на титановых сплавах износостойких покрытий, декоративного черного цвета. Такой цвет покрытий необходимо получать, в частности, на корпусах приборов, деталях оружия и оптических приборов, изготовленных, как правило, из титанового сплава ВТ6.

В таблице 1 приведены основные механические свойства сплава ВТ6. Детали и изделия из этого сплава используют до температуры 450 °С вследствие значительного ухудшения механических свойств и значительного поглощения кислорода при более высоких температурах.

Таблица 1 – Значения σ_B , $\sigma_{0,2}$ и δ сплава ВТ6 при различных температурах

σ_B , МПа, при t, °C			$\sigma_{0,2}$, МПа, при t, °C			δ , % , при t, °C		
20	400	500	20	400	500	20	400	500
1000	580	530	900	500	420	8	9	16

В настоящее время наиболее перспективными высокопрочными сплавами на основе титана (точнее, алюминида титана) являются сплавы на основе γ -TiAl [33 – 37]. Ряд сплавов на основе этого интерметаллида обладает не только высокими литейными свойствами, но и комплексом разных механических свойств: прочностью, пластичностью, сопротивлением усталости и, самое главное, жаропрочностью [32 – 46, 53]. В зависимости от чистоты и микроструктуры механические свойства интерметаллида TiAl колеблются в довольно широких пределах и при комнатной температуре составляют: $\sigma_B = 350 - 580$ МПа, $\delta = 0,5 - 1,5$ %. Модули упругости TiAl при 20 °C равны: $E = 175$ ГПа, $G = 67$ ГПа [34, 47 – 49].

Разработанные сплавы на основе γ -TiAl имеют высокий предел прочности и малую ползучесть при температурах, значительно превышающих 650 °C [42].

Для увеличения жаростойкости сплавов на основе γ -TiAl:

- а) их легируют различными элементами, в том числе, элементами, имеющими большую валентность, чем валентность титана, в частности, Nb и Mo [49, 50];
- б) модифицируют их поверхностные слои;
- в) проводят комплексную защиту – легирование с последующей модификацией их поверхности [54].

Кроме того, для увеличения надежности работы изделий из сплавов на основе γ -TiAl, в частности, турбинных лопаток авиационных газотурбинных двигателей, их износостойкость и эрозионная стойкость должны быть значительно увеличены.

В [51, 52] были предприняты попытки получить износостойкие покрытия на сплавах на основе алюминида титана способом МДО. Однако относительно износостойкий слой покрытия (увеличивающий износостойкость сплавов γ -TiAl

в 2,3 раза), полученного по технологиям авторов [51, 52], оставался на поверхности сплава только после удаления около 85 % [51], более 40 % [52] толщины покрытия.

Таким образом, абсолютное большинство перспективных новых материалов на основе γ -TiAl, в частности, разрабатываемых для лопастей турбореактивных двигателей, требуют разработки эффективных технологий получения специальных покрытий для достижения приемлемой длительности жизненного цикла изделий [54].

Например, в ОАО «УМПО» начали изготавливать турбинные лопатки из сплава (ат. %) Ti–43,5Al–4,5Nb–1,7Mo для их работы в авиационных двигателях при температурах до 650 °С. Повысить их надежность и долговечность можно, если получать методом МДО на поверхности этих лопаток защитное покрытие с небольшой толщиной внешнего пористого слоя, которое значительно (более чем в 2,3 раза) увеличит их износостойкость.

1.2 Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов

1.2.1 Модельные представления о механизмах микродугового оксидирования легких конструкционных сплавов

В [29] дано следующее определение метода микродугового оксидирования: «МДО – это совокупность процессов получения неорганических композиционных покрытий с заданными функциональными свойствами на поверхности электропроводящего материала, находящегося в электролите в качестве рабочего электрода, в высоковольтном режиме, обеспечивающем функционирование анодных плазменных микроразрядов, постоянно зажигающихся и гаснущих на различных локальных участках поверхности электрода, как бы (при визуальном наблюдении) перемещающихся по его поверхности».

В научной литературе процесс МДО также называют плазменным электролитическим оксидированием или микроплазменном окислением (например, в [55 – 67]), анодным искровым оксидированием или анодированием в условиях искрового разряда (например, в [68 – 73]). В России этот метод наиболее часто называют [74 – 91] микродуговым оксидированием (МДО).

Американские ученые У. Макнейл и Л. Грасс первыми (в 50 – 60-х годах прошлого века) установили возможность использования анодных плазменных микроразрядов, возникающих на электродах из алюминиевых и магниевых сплавов, находящихся в водных растворах, для синтеза на их поверхности сложных по составу композиционных покрытий из химических элементов, входящих в состав электролита и подложки [92 – 98].

Работы по исследованию процессов МДО в СССР были начаты в 1976 г. коллективом исследователей под руководством Г. А. Маркова из ИНХ СО АН СССР. После опубликованных статей и патентов [99 – 105] этот метод нашёл широкое распространение как в России, так и за рубежом.

Основные достоинства метода МДО перед другими известными методами получения защитных покрытий на изделиях из лёгких конструкционных сплавов:

1) возможность получения покрытий с высокими показателями физико-механических (износостойкость и эрозионная стойкость, адгезия к металлической основе, сопротивление усталости) и физико-химических (теплозащитная и антикоррозионная способности, удельное электрическое сопротивление, напряжение пробоя, термостойкость) свойств;

2) сокращение производственной площади, поскольку не требуется тщательной подготовки поверхности изделий из легких сплавов (промывок, травление, обезжиривание, осветление), которая обязательно присутствует при других методах, в частности, при анодировании [106] перед нанесением покрытий на изделия из легких конструкционных сплавов;

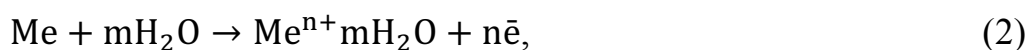
3) высокая экологическая чистота процессов МДО вследствие небольшой концентрации разрешенных компонентов в водных растворах;

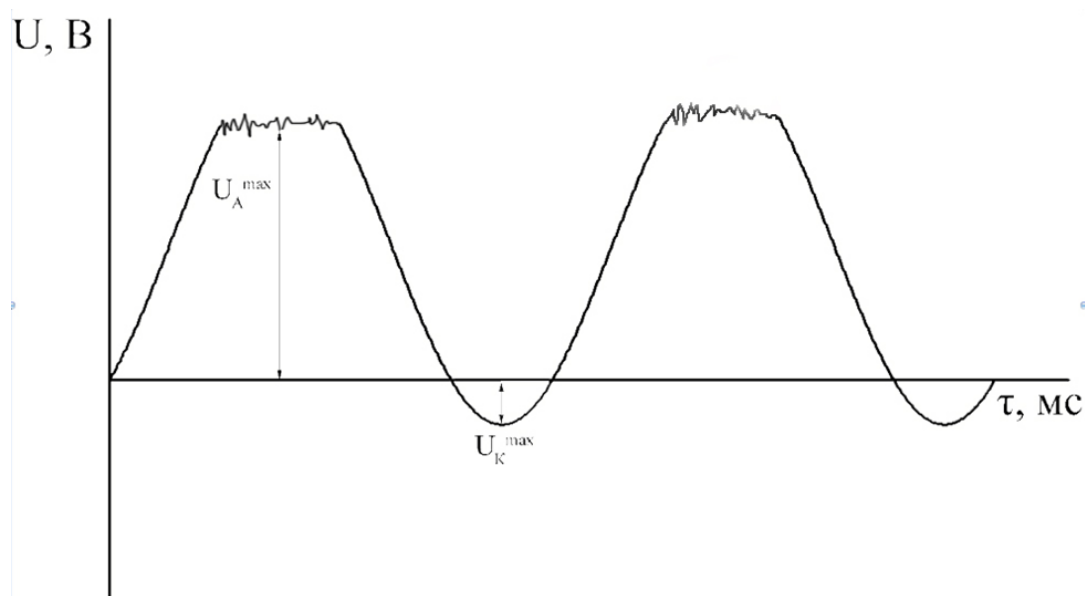
4) возможность получения равномерных по толщине и одинаковых по свойствам покрытий на всей поверхности изделий сложной геометрической формы;

5) отсутствие нагрева металлической основы.

Если процесс МДО проводят с использованием емкостной установки при пропускании переменного тока между электродами (при $i_K/i_A = 1$, где i_K и i_A – плотности токов, протекающих через образец в катодный и анодный полупериоды соответственно) в гальваностатическом режиме, то напряжение самопроизвольно становится асимметричным (рисунок 1).

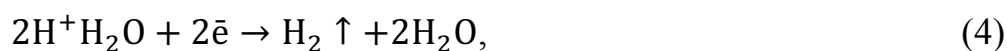
Данный переход обусловлен тем, что до реализации процесса МДО протекание анодных реакций (1) – (3) вследствие большой эффективной энергии активации, а затем вследствие закипания электролита в сквозных порах покрытия [29, 53, 84, 86, 87, 107 – 109] заторможено в значительно большей степени, чем катодных реакций (4), (5):





$U_A^{\max}$ и $U_K^{\max}$ – амплитудные анодное и катодное напряжения соответственно

Рисунок 1 – Характерный вид кривых мгновенных напряжений в анодные и катодные полупериоды протекания переменного тока между электродами при проведении процессов МДО



На стадиях плазменных микроразрядов дальнейшее самопроизвольное увеличение асимметричности напряжения вызвано более значительным возрастанием анодного сопротивления, чем катодного, вследствие образования паровой или парогазовой фазы в сквозных порах покрытия при анодной поляризации рабочего электрода. Образование парогазовой фазы в сквозных порах покрытия происходит вследствие джоулевого тепловыделения и анодного

выделения кислорода (1).

При подъеме напряжения между сплавом и так называемым парциальным катодом, которым являются анионы электролита [59], выше напряжения пробоя паровой или парогазовой фазы реализуются микропробои в их слабых местах, т.е. в местах, в которых напряжение пробоя паровой или парогазовой фазы становится равным напряжению на рабочем электроде при протекании тока в анодный полупериод.

Плазменные микроразряды на III стадии (рисунок 2) имеют высокую температуру (более 2500 °С [18, 59, 110]).

Сотрудниками кафедры защиты металлов и технологии поверхности НИТУ «МИСиС» на основе большого числа экспериментальных данных был разработан следующий механизм протекания МДО алюминиевых сплавов (роста микродуговых покрытий) [29, 84 – 91, 111]:

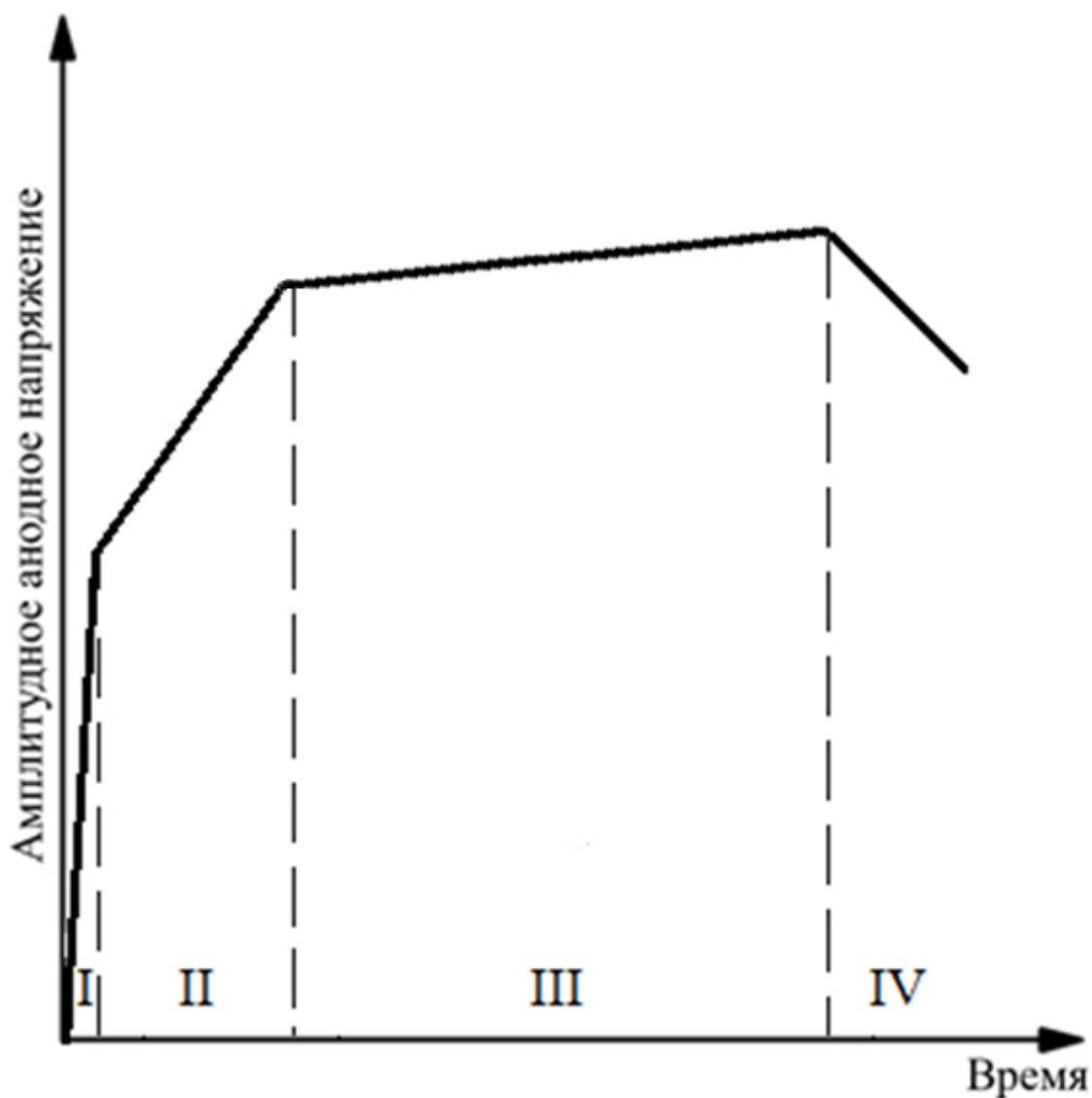
1) рост микродугового покрытия происходит вследствие:

а) высокотемпературного взаимодействия поверхности металлического дна сквозных пор и испаряющихся атомов металлических компонентов сплава с окислителями плазмы (например, O , O^- , O^{2-} , O^{3-} , F^- , F);

б) выноса плазмы на поверхность покрытия, ее охлаждения и затвердевание, что приводит к образованию покрытия, в основном, из оксида металлической основы. При этом в большинстве случаев образуется характерная «блинчатая» морфология поверхности (рисунок 3) [30];

в) вхождения в состав покрытия химических соединений, в большинстве случаев оксидов, образующихся в результате плазменно-термохимического преобразования осажденных (электролиз) анионов или полианионов из электролита;

2) площадь металлического дна «эффективных» сквозных пор, в которых в локальный момент реализуются микроразряды, значительно меньше, чем суммарная сквозная пористость покрытия;



Стадии процессов МДО:

- I) анодирование и/или электролиз с визуально наблюдаемым свечением рабочего электрода в прозрачных электролитах;
- II) анодирование с наличием множества плазменных микрозарядов, напоминающих искры;
- III) анодирование с наличием плазменных более крупных микрозарядов;
- IV) дуговая стадия, приводящая к локальным микро- и макродефектам в покрытиях.

Рисунок 2 – Типичная формовочная кривая микродугового оксидирования лёгких сплавов

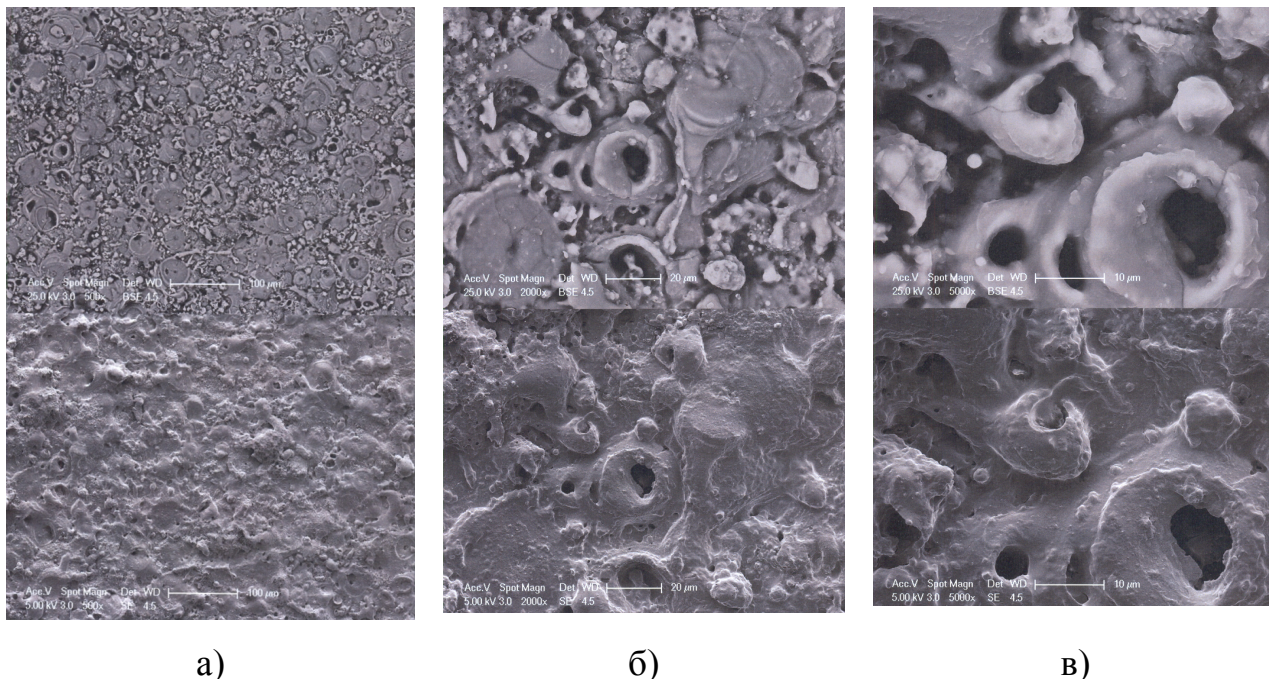


Рисунок 3 – Фотографии морфологии поверхности покрытия толщиной приблизительно 40 мкм, сформированного на сплаве Д16 после его МДО в щелочном водном растворе, содержащем 10 г/л технического жидкого стекла, полученные при различных увеличениях: а) 500; б) 2000; в) 5000; верхняя половина фотографии – обратно рассеянные электроны, нижняя – вторичные электроны

3) рост покрытия происходит в основном по его сквозным порам, в которых реализовались плазменные микроразряды. Это приводит к уменьшению их количества, а следовательно, увеличивается энергия, выделяемая в остальных сквозных порах. Последнее является причиной того, что с увеличением длительности проведения процесса МДО при заданном электрическом режиме последовательно и самопроизвольно происходит переход от стадии «искровых» разрядов на стадию более крупных и более интенсивно горящих плазменных микроразрядов, а в конечном итоге, если не закончить проведение процесса МДО, он переходит на дуговую стадию (рисунок 2).

4) исчезновение плазменных разрядов на различных локальных участках

поверхности рабочего электрода в анодный полупериод протекания тока происходит вследствие того, что напряжение пробоя парогазовой фазы, формирующейся над вынесенной на локальный участок поверхности покрытия плазмой (температура не менее 2500 °С, а, по данным [110], в центре и на периферии плазменного микрозаряда до 19500 и 3500 °С соответственно), больше, чем анодное напряжение;

5) первоначальное возникновение плазменных микрозарядов происходит на тех участках поверхности электрода, где наибольшая плотность тока, проходящего между электродами.

Авторы [57] приходят к близкому механизму, предложенному авторами [29, 84 – 91, 111]. Они считают [57], что формирование покрытия, когда на поверхности рабочего электрода горят плазменные микрозаряды, происходит в три этапа. На первом этапе под действием электронной лавины материал в канале плазменного микрозаряда нагревается до температуры приблизительно 10^4 К. Вследствие большой напряженности электрического поля анионные компоненты электролита втягиваются в эти каналы. Одновременно с этим алюминий и другие компоненты сплава выплавляются из подложки, входят в канал и окисляются. На втором этапе формирования покрытия окисленный алюминий выносится из канала на поверхность покрытия и увеличивает его толщину. На последнем этапе канал разряда охлаждается и продукты реакции, как лава, застывают на его поверхности. Описанные выше этапы повторяются в каждом канале микрозаряда, приводя к равномерному росту толщины покрытия на поверхности алюминиевых сплавов.

Однако в значительной степени от модельных представлений, рассмотренных выше, отличаются таковые, предлагаемые при рассмотрении МДО титановых сплавов.

1.2.2. Модельные представления о механизме протекания процессов МДО титанового сплава

Попытки улучшить трибологические свойства титановых сплавов на

протяжении последних лет привели к развитию серии инженерных технологий обработки поверхности [112 – 114], в число которых входит и микродуговое оксидирование (МДО) [19 – 28].

Авторы [22, 56, 65] считают, что формирование покрытий при МДО легких конструкционных сплавов, в том числе и титановых сплавов, происходит не только за счет анодной составляющей тока, переносимого через микроразряды, но и за счет той его части, которая протекает через поверхность образца, свободную от плазменных микроразрядов.

При протекании процесса МДО анодная составляющая переменного тока расходуется на рост покрытия, анодного растворения сплава, выделение кислорода, джоулевого тепла и тепла, идущего на разогрев электролита вследствие функционирования плазменных микроразрядов, тогда как катодная составляющая тока – в основном на выделение водорода. Авторы [22], принимая во внимание только протекание фарадеевских процессов и указывая, что рост покрытия происходит только вследствие образования рутила, рассчитали потребление тока первыми двумя процессами после проведения МДО титанового сплава в водном растворе, содержащем 12 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 15 г/л $(\text{NaPO}_3)_6$, при постоянных значениях средних плотностей анодной и катодной составляющих переменного тока – 20 и 15 А/дм² соответственно. Приблизительно 11 и 2 % анодной составляющей переменного тока идут на рост покрытия и растворение ионов металла соответственно. Действительная эффективность роста покрытия из TiO_2 , несомненно, ниже рассчитанной из-за наличия пористости и аморфного оксида кремния в покрытии. Большая часть анодной составляющей тока идет на образование кислорода [67, 116].

Некорректность такого расчета очевидна. Рост покрытий при проведении процесса МДО в щелочно-силикатных электролитах происходит и по механизмам окисления металлического дна сквозных пор и вхождения в состав покрытий SiO_2 после термохимического преобразования полианионов, содержащих кремний, т. е. применять для расчета законы Фарадея только при условии образования покрытия из TiO_2 по механизму диффузии катионов титана через оксидное покрытие

некорректно. Кроме того, при проведении процесса МДО образование большей части кислорода происходит вследствие термоллиза из-за высокой температуры в плазменных микроразрядах.

Однако вследствие небольших скоростей роста покрытий на титановых сплавах [19 – 22] КПД данного процесса, несомненно, является очень низким как в щелочно-силикатных, так и щелочно-алюминатных электролитах.

В модели авторов [22] микроразряды (рисунок 4), реализующиеся при проведении процесса МДО титанового сплава, разделены на три типа по их природе: разряды, реализующиеся на границе раздела металл – оксид (тип В); разряды, функционирующие в верхних слоях покрытия или газе, образованном на поверхности покрытия (тип А); и разряды внутри открытых, но несквозных микропор покрытия (тип С). Покрытия, сформированные вследствие функционирования разрядов типа В, содержат больше компонентов из подложки, тогда как остальные типы разрядов приводят к большому количеству соединений в покрытиях, содержащих элементы из электролита.

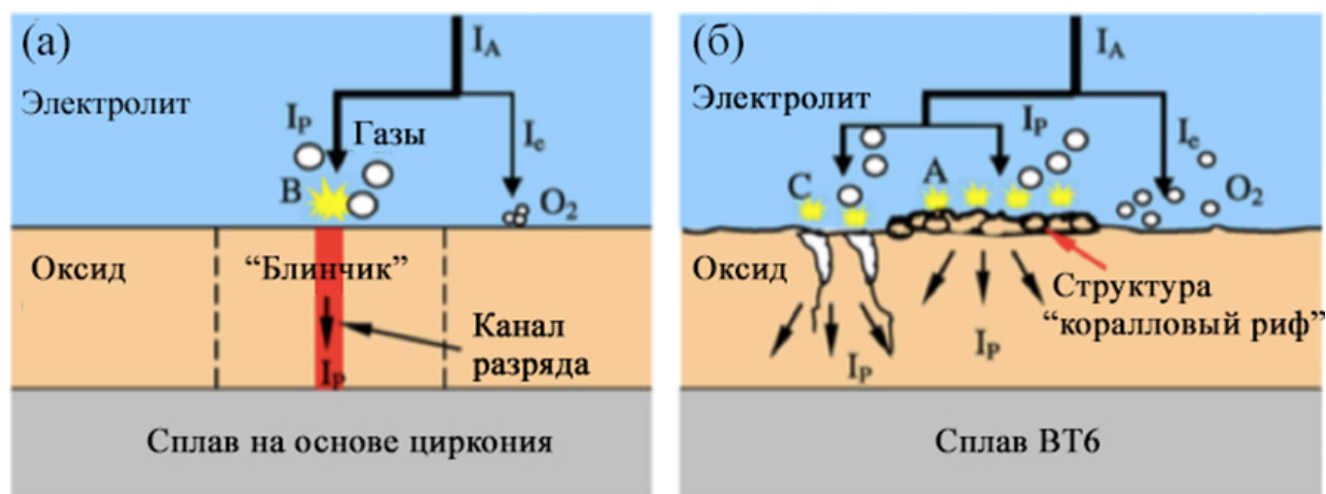


Рисунок 4 – Схемы реализации плазменных микроразрядов при протекании процессов МДО циркониевых, алюминиевых (а) и титановых, магниевых сплавов (б) в фосфатном водном растворе, содержащем до 12 г/л $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, согласно [117]

Проведенный авторами [22] EDS анализ структуры холмиков на ВТ6 (рисунок 5) позволил им считать, что они были сформированы разрядами типа А и С.

Большее количество кремния в поверхностном слое покрытия, сформированном при МДО титанового сплава (рисунок 5 е) указывает, что рост покрытия происходил не только по механизму миграции ионов, но и по механизму электролиза с термохимической обработкой осажденного вещества.

Обильное выделение кислорода на покрытии создает газовую прослойку, вследствие которой реализуется большая вероятность появления около поверхностных разрядов [22].

Однако, формирование структуры «блинчиков» [22, 30] в покрытиях, сформированных на сплавах на основе титана, не может быть полностью исключено. Структура «блинчиков» присутствует на покрытиях, сформированных после проведения МДО ВТ6 в алюминатном электролите, но «блинчики» менее многочисленны, чем найденные на покрытиях, сформированных на алюминиевых и циркониевых сплавах этим методом (рисунок 5) [22].

В течение процесса МДО (рисунок 4) анодный ток (I_A), проходящий через покрытие, по мнению авторов [22], разделяется на следующие три составляющие: 1) ионный ток, приводящий к росту покрытия (I_p); 2) электронный ток, расходуемый на выделение кислорода (I_e); 3) ток, идущий на растворение сплава (I_d).

Ток анодного растворения сплава (I_d), как правило, не учитывают, т.к. на него уходит лишь малая часть анодного тока, как показано в [22]. При МДО ВТ6 электронный ток, затрачиваемый на выделение кислорода (I_e), занимает, по мнению авторов [22], большую часть общего тока, так что разряды типов А и С доминируют. Их доминирование связывают [22] с пробоями прослойки из кислорода и высокой электропроводностью покрытия. Эти пробои обеспечивают электропроводные пути между поверхностью образца и подложкой (рисунок 4 б).

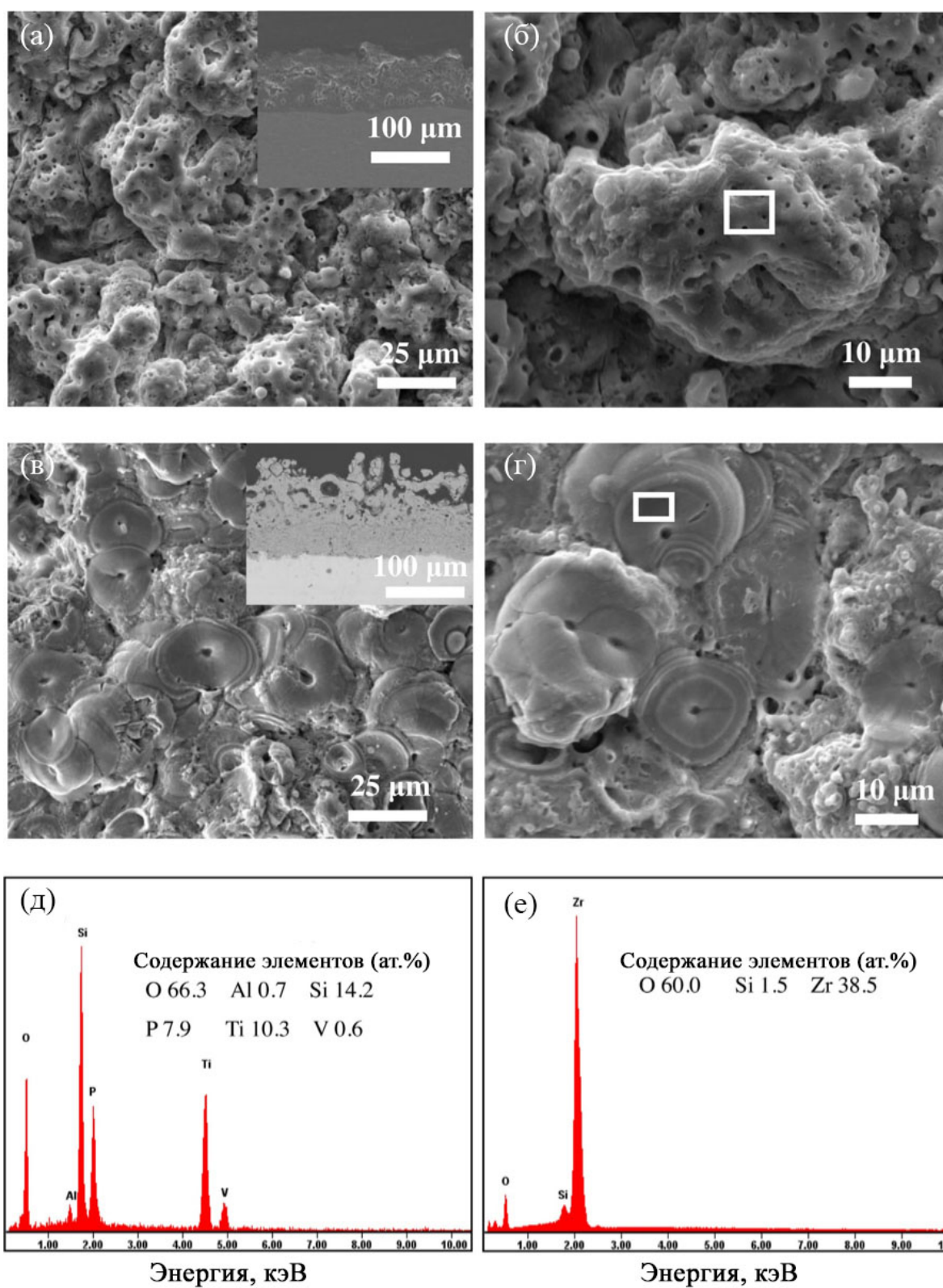


Рисунок 5 – Морфология (а, б, в, г) и EDS анализ (д, е) поверхности покрытий, сформированных МДО титанового (а, б, д) и циркониевого (в, г, е) сплавов в щелочно-силикатном электролите [22]

Разряды типов А и С также присутствуют и на алюминиевых и циркониевых сплавах, но их меньше, чем на ВТ6. Возможно, разряды типов А и С менее интенсивны, чем разряды типа В. Однако как считают авторы [22], их может быть достаточно для протекания не фарадеевских процессов, таких, как радиолиз электролита и термической диссоциации воды, приводя к аномальному выделению газа (большие пузыри газа на рисунок 4 б)

Авторы [22] предполагают, что наличие или отсутствие структуры «блинчиков» на покрытиях на алюминиевых, циркониевых и магниевых, титановых сплавах соответственно может быть связано с электрическими свойствами оксидов. В частности, оксид алюминия, по их мнению, диэлектрик с широкой запрещенной зоной ($\sim 8,8$ эВ) и высокой диэлектрической константой (~ 9), тогда как покрытия на магниевых сплавах обладают полупроводниковыми свойствами n-типа (они ссылаются на [118 – 120]).

Их теоретические представления о механизме роста покрытий не являются корректными, так как в них не учитывается или противоречит следующее:

- 1) наличие в покрытиях, формирующихся при анодировании и МДО титановых сплавов, сквозных пор;
- 2) влияние катодной составляющей переменного тока на уменьшение скорости электролиза вследствие кулоновского отталкивания полианионов.

Кроме того, в [22] отсутствует объяснение значительного (не менее, чем в 3 раза) уменьшения скорости роста покрытия с увеличением длительности протекания МДО сплава Ti-6Al-4V в щелочно-силикатном электролите. Последнее затруднительно корректно объяснить, если не расширить рамки модельных представлений протекания процессов МДО, предлагаемых авторами [22].

Признание [19 – 21] того, что рост покрытий при проведении МДО титановых сплавов в щелочно-алюминатных электролитах протекает и по механизму электролиза полианионов с последующей их термохимической обработки до оксидов, а не только по механизму оксидирования металлической основы, указывает на возможность получать на них твердые, износостойкие покрытия, содержащие оксид алюминия и алюминат титана (TiAl_2O_5).

1.2.3 Структура, состав и свойства покрытий, получаемых на титановых сплавах методом МДО в щелочно-алюминатных электролитах

Исследование покрытий, сформированных на сплаве Ti-6Al-4V в щелочно-алюминатных электролитах методом МДО, показали, что с точки зрения механических свойств они могут обеспечивать более превосходные физико-механические характеристики по сравнению с оксидными пленками, получаемыми традиционными анодными и высокотемпературными способами [19, 28]. Это создает дальнейший научный и производственный интерес к процессам МДО. Для получения износостойких покрытий в [19 – 21] использовали водные растворы, содержащие алюминат натрия и иные компоненты, которые были добавлены, в первую очередь, для стабилизации электролита, а также для регулировки его щелочности и проводимости.

Структура покрытий, получаемая методом МДО в щелочно-алюминатных электролитах, гетерогенная. Часть площади поверхности покрытий занято включениями (например, рисунок 6). Фаза TiAl_2O_5 , согласно данным исследователей [19], является основой таких покрытий, содержащих небольшие количества рутила (TiO_2) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 7).

Вместе с тем в [21] опубликовано, что в электролите с низкой концентрацией алюмината натрия (в частности, 4,125 г/л) сформированное методом МДО покрытие состоит из TiO_2 и TiAl_2O_5 (рисунок 8 а), а при высокой концентрации этой соли основной сформированного покрытия является (рисунок 8 б) высокотемпературная модификация оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Учитывая близкие условия проведения процессов МДО, полученные данные по фазовому составу покрытий в [19] и в [21] являются противоречивыми. Однако в [21] не указано pH щелочно-алюминатного раствора, в отличие от [19], в которой приведены значения pH (от 12,4 до 12,8). Возможно, что большая щелочность водного раствора приводит к высокой пористости покрытий вследствие интенсивного растворения оксидов. Последнее приводит к интенсивному охлаждению покрытия и невозможности перехода

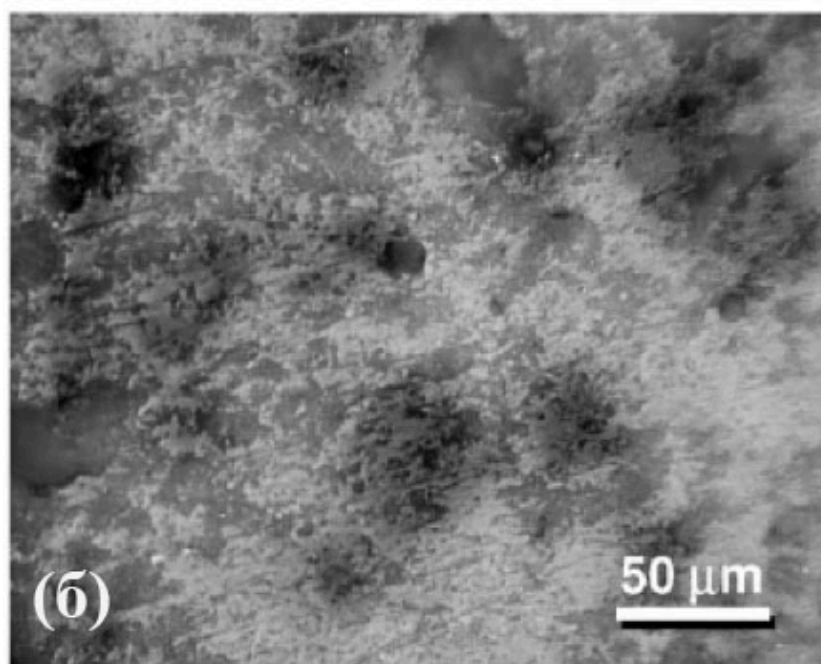
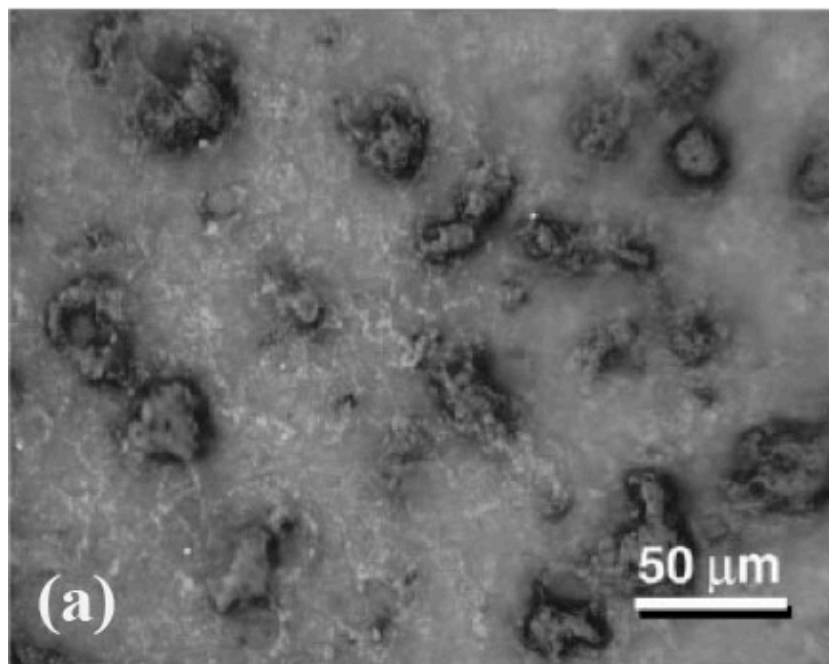


Рисунок 6 – Типичные виды поверхностного слоя в начальной и конечной стадиях после проведения процесса МДО при заданной плотности импульсного тока 20 А/дм^2 в щелочном ($\text{pH}=12,4$) электролите, содержащем $16,4 \text{ г/л NaAlO}_2$, в течение: а) 12,5 мин; б) 112,5 мин; поверхности покрытий были отполированы после проведения процесса МДО [19]

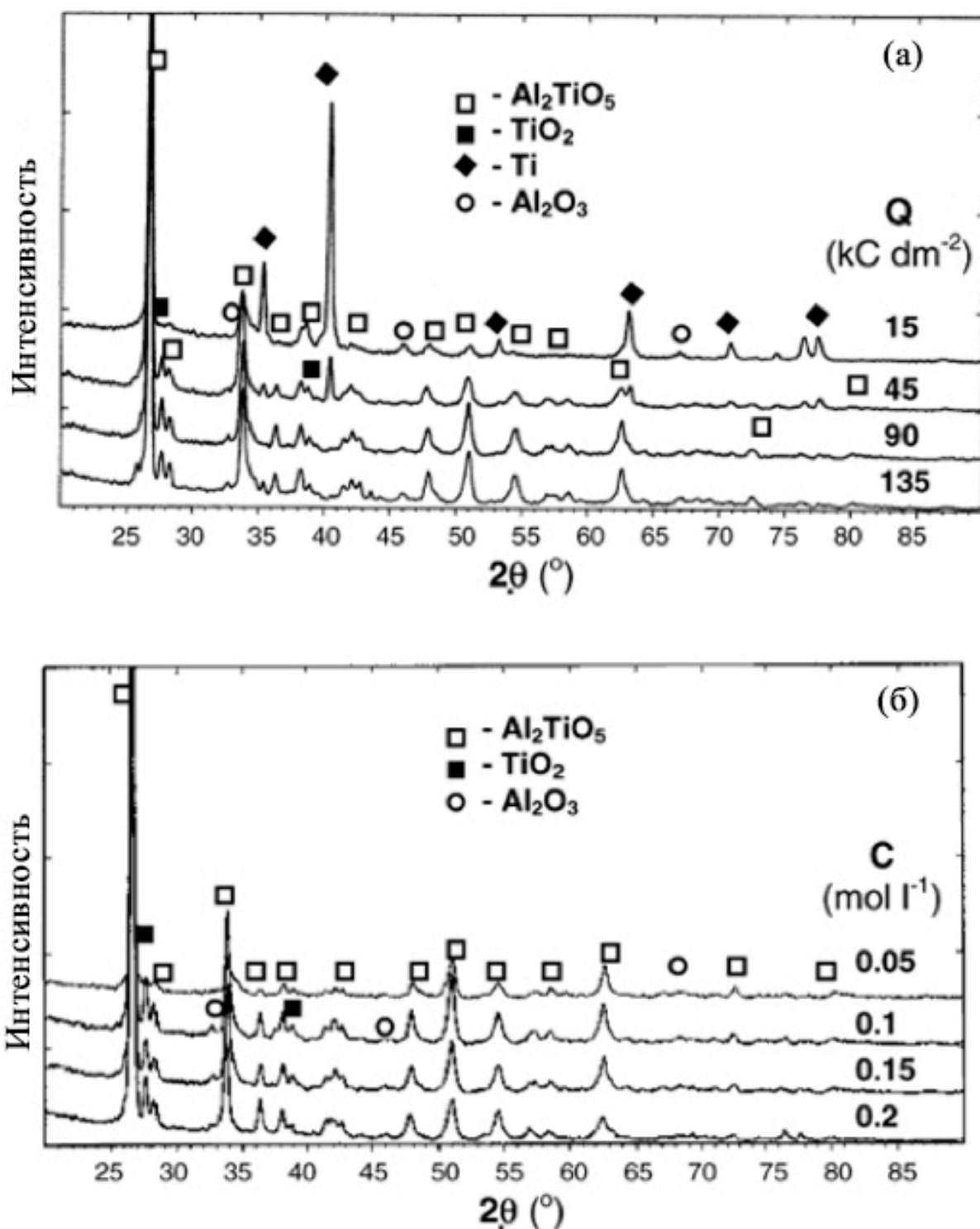


Рисунок 7 – Дифрактограммы покрытий, полученных методом МДО в щелочных ($\text{pH} = 12,4$) водных растворах при различных: а) количествах пропущенного электричества (Q) между электродами; концентрация $\text{NaAlO}_2 = 0,15 \text{ моль/л}$; б) концентрациях NaAlO_2 ; $Q = 90 \text{ кКл/дм}^2$ [19]

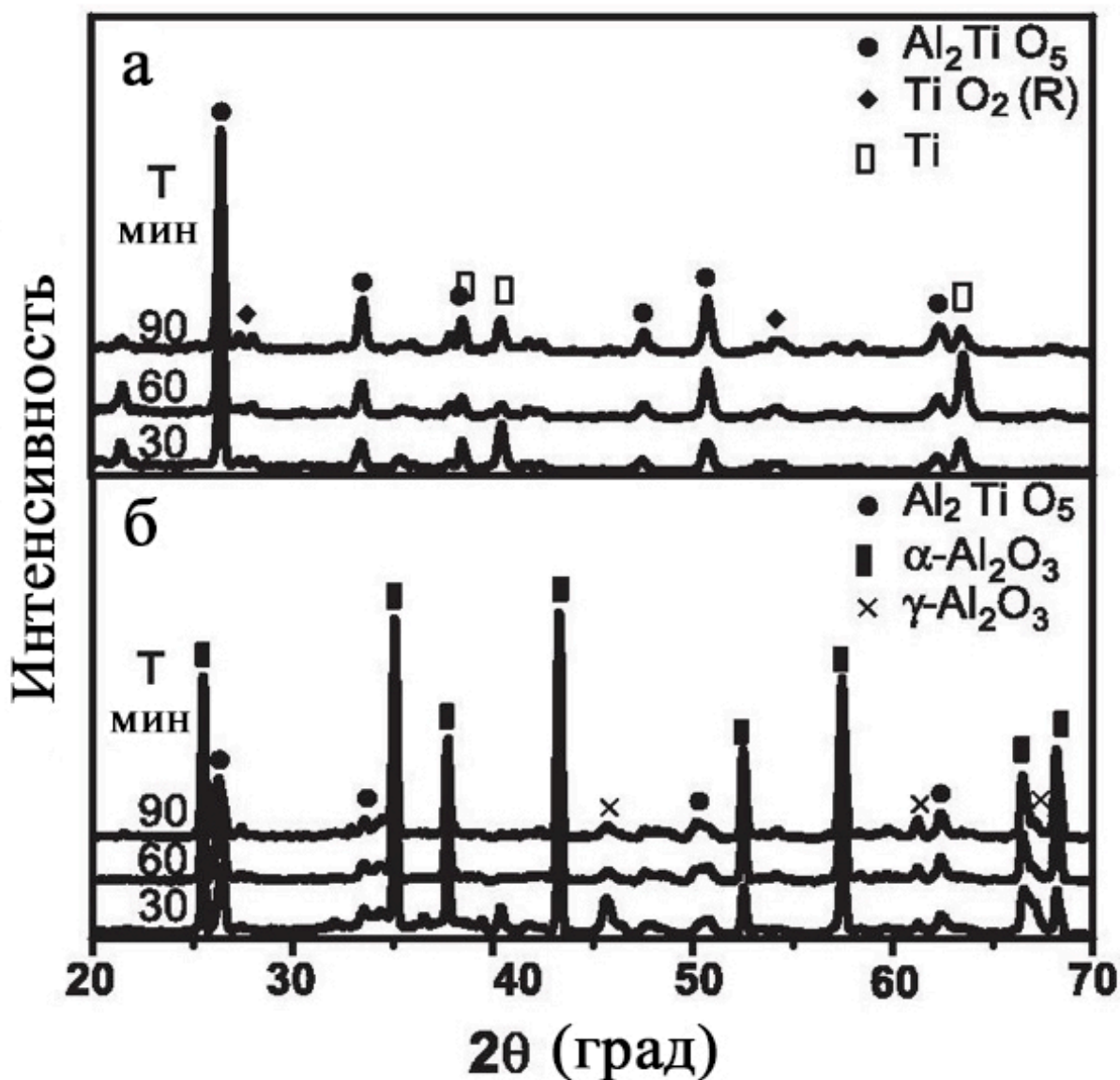


Рисунок 8 – Дифрактограммы покрытий, полученных после различных длительностях проведения процессов МДО при плотности переменного тока 16 А/дм^2 в водных растворах, содержащих: а) 4,125; б) 12,375 г/л NaAlO_2 [21]

низкотемпературной модификации оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в высокотемпературную ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

К сожалению, и в [20] не указывается ни щелочность раствора, ни концентрация в нем алюмината натрия. В [20] приведена суммарная концентрация щелочи и алюмината натрия – 1,3 – 1,35 %.

Авторы [20] при исследовании структурного и фазового состава покрытий

осуществляли фазовый анализ покрытий по рентгеновским спектрам, полученным съемкой по точкам (углам) при помощи ДРОН4 – 07М и ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D, снабженного системой рентгеновского микроанализа Pegasus 2000. Обработку полученных спектров они проводили с использованием программы «PHAN», предназначенной для проведения качественного и количественного фазового анализа по рентгеновским спектрам с известным набором химических элементов.

Послойный фазовый состав покрытия, полученный в [20] после проведения МДО сплава ВТЗ-1 в щелочно-алюминатном электролите, представлен на рисунке 9.

В этой работе так же, как и в [21], установлено, что внешний и внутренний (рабочий) слои покрытия в основном состоят из шпинели $TiAl_2O_5$ и $\alpha-Al_2O_3$. Наибольшее содержание высокотемпературной наиболее твердой модификации оксида алюминия ($\alpha-Al_2O_3$) во внутреннем, так называемом, рабочем слое покрытия [75]. Однако и во внешнем слое покрытия его концентрация приблизительно 37,5 % (рисунок 9).

Развитие структуры покрытий с увеличением количества пропущенного электричества при проведении МДО отслеживали в [19] по микрофотографиям поперечных шлифов, приведенных на рисунке 10 (а – г), на этом же рисунке (в, д, е) приведена зависимость от рН электролита. Поперечные шлифы покрытия выглядят как специфические керамикоподобные структуры, сформированные, как следствие, многочисленного локального плавления и быстрого гашения плазменных разрядов. На ранних стадиях процесса формируется мелкозернистая, но пористая структура со средним размером кристаллитов $d \approx 1,0 - 1,5$ мкм (рисунок 10 а), а затем она трансформируется в более плотный слой с более крупными (рисунок 10 б, в) размерами зерен ($d \approx 4 - 8$ мкм). Грани хрупкой структуры на поперечных шлифах образцов с покрытиями, полученными при пропущенном между электродами $Q \leq 45$ кКл/дм², полностью исчезают с увеличением длительности проведения МДО ($Q = 60$ кКл/дм²). Продолжение процесса МДО (до $Q = 80 - 90$ кКл/дм²) приводит к образованию литой

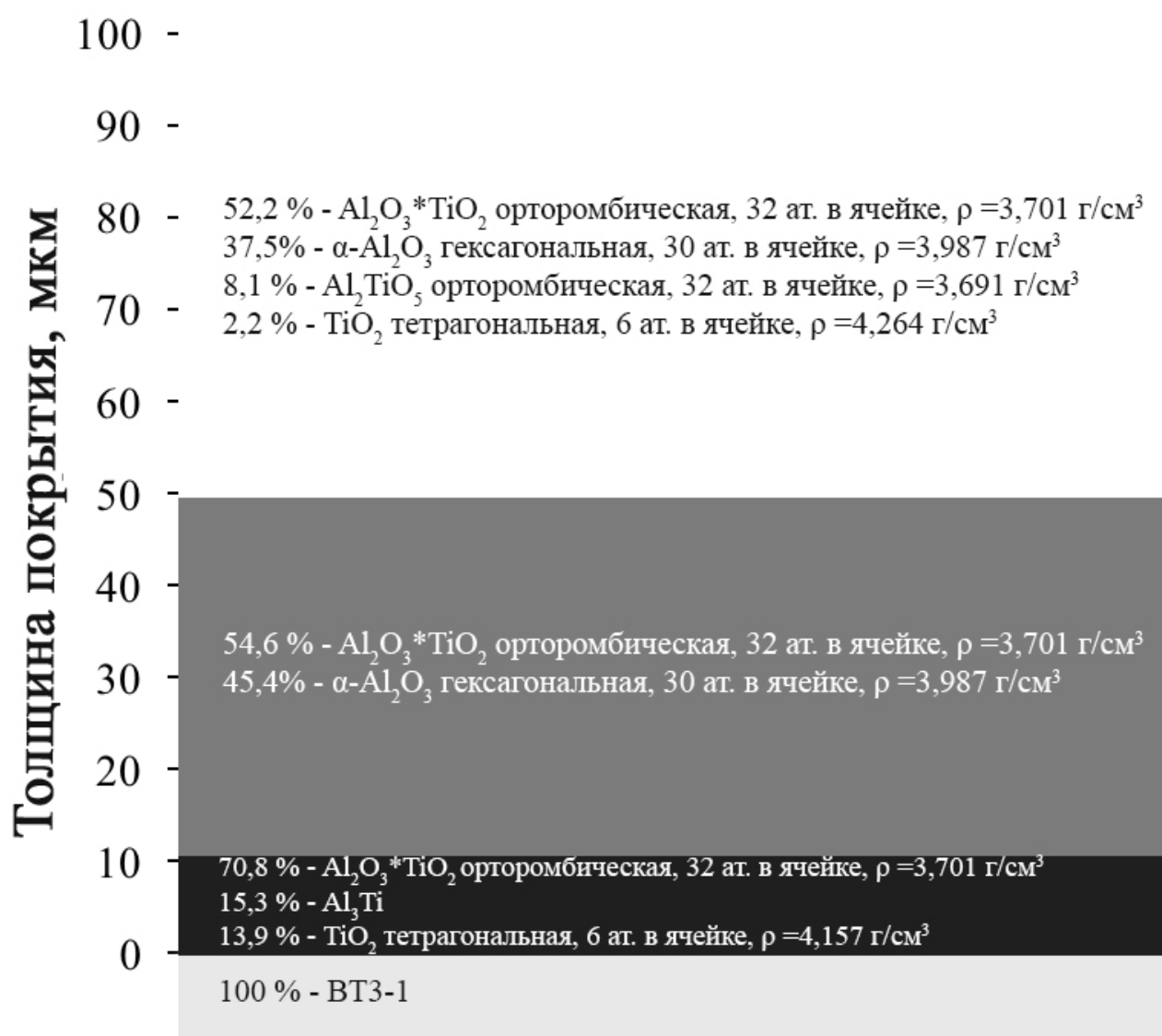


Рисунок 9 – Послойный рентгенофазовый состав покрытия на сплаве VT3-1:
длительность поведения МДО 110 мин; плотность тока 10 А/дм^2 [20]

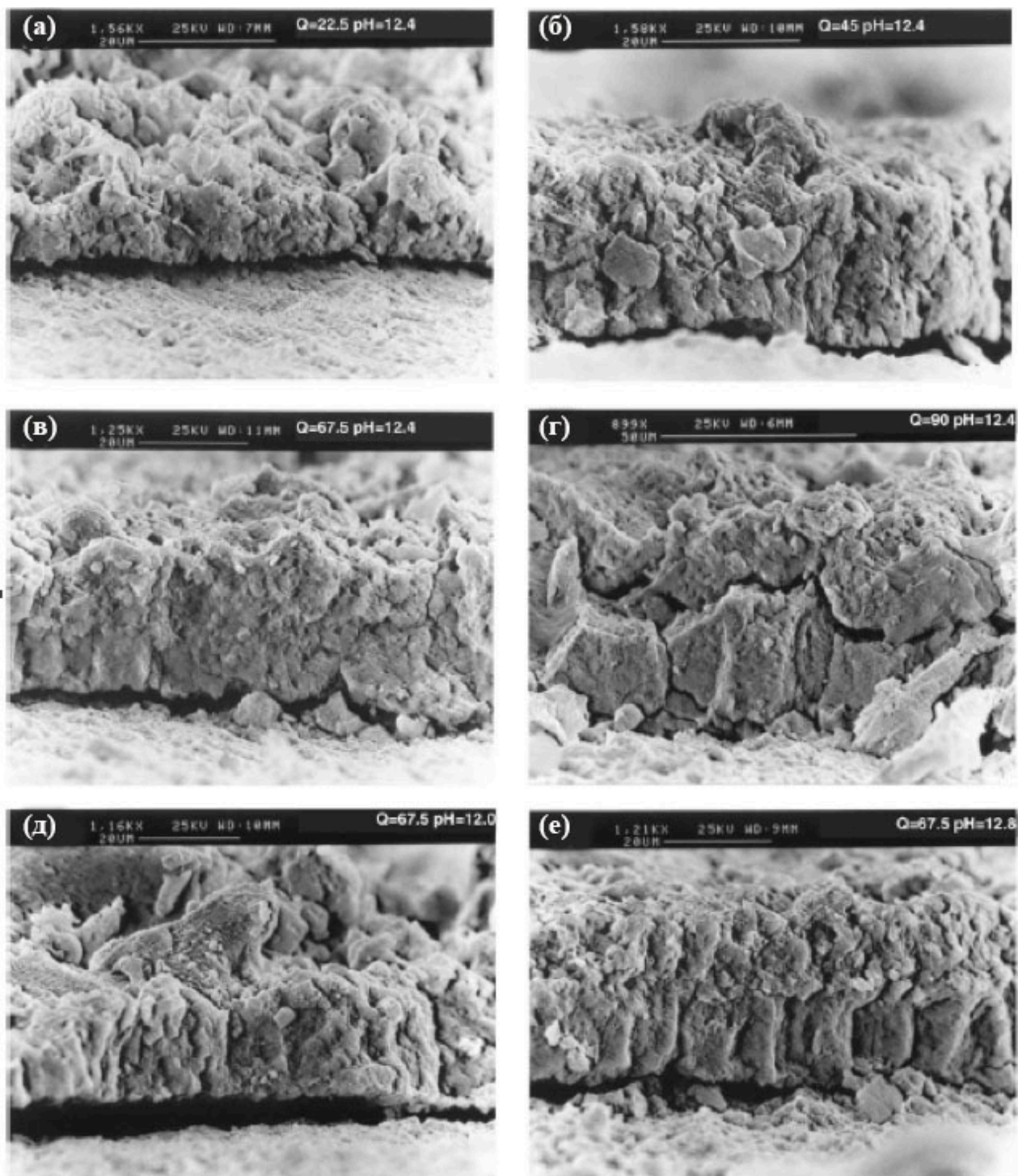


Рисунок 10 – Микрофотографии поперечных шлифов образцов, полученных после проведения ПЭО в щелочных водных растворах, содержащих 12,3 г/л (0,15 моль/л) алюмината натрия [19]

стекловидной морфологии покрытия, которое легко растрескивается при изготовлении поперечных шлифов образцов на крупные фрагменты, размеры которых 25 – 30 мкм (рисунок 10 г).

Очевидные изменения как толщины, так и микроструктуры, выявленные на поверхности покрытий, сформированных при одинаковой плотности заряда ($Q = 67,5 \text{ кКл/дм}^2$), но разной щелочностью электролита ($\text{pH} = 12,0; 12,4 \text{ и } 12,8$ – рисунок 10 в, д, е соответственно). Когда pH изменяется с 12 до 12,8, толщина покрытия возрастает с 27 до 40 мкм при одинаковых условиях проведения процесса МДО, а структура переходит из рыхлой и неоднородной (рисунок 10 д) в мелкозернистую и даже более однородную (но столбчатую) морфологию (рисунок 10 е).

Микротвердость покрытий, даже при высоком содержании в них высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, [20] не превышает 865 HV. Очевидно, относительно невысокая микротвердость покрытий, полученных методом МДО в щелочно-алюминатных электролитах, обусловлена высокой объемной пористостью покрытий и, кроме того, частички оксида алюминия, расположенные в покрытиях, возможно, являются продолжением индентора, которые вместе с ним углубляются в покрытие, состоящее в основном из двойного оксида. В частности, в [20] указывается, что сквозная пористость при толщинах покрытий 21 – 23; 88 – 92 мкм составляет 7,7 – 7,9; 9,8 – 10,2 % соответственно.

Согласно [19], адгезия покрытий, полученных методом МДО, к титановому сплаву ВТ6 является функцией от условий (количества пропущенного между электродами электричества, концентраций щелочи и алюмината натрия в водном растворе) проведения процессов МДО титанового сплава ВТ6 (максимальная адгезия – 57 Н).

Авторы [21] после проведения экспериментов на разрывной машине и установления «ударной» прочности покрытий считают, что они имеют высокую (отличную [21]) адгезию к металлической основе.

1.3 Заключение по литературному обзору

Авторы [22, 56, 65] считают, что формирование покрытий при МДО легких конструкционных сплавов, в том числе и титановых сплавов, происходит не только за счет анодной составляющей тока, переносимого через микроразряды, но и за счет той части, которая протекает через поверхность образца, свободную от микроразрядов. Вместе с тем доля роста покрытия по конкретному механизму значительно изменяется с увеличением длительности проведения МДО сплавов в щелочно-силикатных и щелочно-алюминатных водных растворах. В частности, на это указывает то, что скорость роста покрытия значительно уменьшается с увеличением длительности МДО сплава Ti-6Al-4V [21, 22] (аналогом этого сплава является сплав ВТ6).

К сожалению, в [21, 22] не высказываются даже гипотезы о возможных причинах различных кинетических зависимостях роста толщины покрытий при различных длительностях проведения МДО титанового сплава в щелочно-алюминатном и щелочно-силикатном электролитах.

Вместе с тем знание механизмов роста покрытий, по которым протекает их рост, несомненно, позволил бы разработать способ управления их фазовым составом, а следовательно, и их износостойкостью. Кроме того, это знание позволило бы разработать способ получения износостойких декоративных покрытий на титановом сплаве с высокой производительностью процесса МДО. Последнее является важнейшей задачей, учитывая высокую энергоемкость процессов МДО. Несомненно, что покрытия, полученные на различных стадиях проведения процесса МДО будут иметь различный фазовый состав, а следовательно, различные механические свойства, в том числе, износостойкость и адгезию к титановому сплаву.

К сожалению, в [19 – 28] не была: а) исследована износостойкость покрытий, которая не всегда пропорциональна их микротвёрдости; б) установлена возможность получения с высокой скоростью получения методом МДО на титановых сплавах износостойких покрытий декоративного черного цвета. Такой

цвет покрытий необходимо получать, в частности, на корпусах приборов, деталях оружия, оптических деталей и др., изготовленных из титановых сплавов, в большинстве случаев из сплава ВТ6.

В связи с вышеизложенным, данная работа посвящена: 1) разработке модельных представлений о механизмах роста покрытий на сплаве ВТ6 при его микродуговом оксидировании при различных длительностях проведения этого процесса в щелочно-алюминатном электролите; 2) установлению технологического режима МДО сплава ВТ6 для получения износостойкого покрытия на его поверхности; 3) определению условий получения декоративного черного покрытия на титановых сплавах при высокой производительности процесса его плазменно-электролитической обработки (ПЭО).

2 Методика исследования

2.1 Используемые образцы, реактивы, экспериментальные установки и методики проведения экспериментов

2.1.1 Характеристика образцов

В работе наносили покрытия из различных электролитов методом МДО на цилиндрические образцы ($d = 16$ мм, $h = 15$ мм) из сплава ВТ6 (класс $\alpha + \beta$) и пластины из сплавов ВТ1-0 ($30 \times 20 \times 0,6$ мм), на основе γ -TiAl ($20 \times 15 \times 10$ мм), а также на образцы из сплава Д16 ($20 \times 15 \times 1,2$ мм).

Элементный состав сплавов ВТ1-0, ВТ6, Д16 приведен в таблицах 2, 3.

Образцы из сплава на основе γ -TiAl ((% ат.)Ti–43,5Al–4,5Nb–1,7Mo) были вырезаны из турбинных лопаток* (рисунок 11) при помощи электроэрозионного проволочно-вырезного станка АРТА 123. Их тщательно полировали, используя наждачную бумагу зернистостью от Р120 до Р2500.

Приблизительный фазовый состав сплава на основе γ -TiAl (% об.): 85 γ -TiAl (83 % масс.), 15 α_2 -Ti₃Al (17 % масс.).

Для установления приведенных износов покрытий, оценки адгезии покрытий к металлической основе (скретч-теста) вырезали цилиндрические образцы ($d = 16$ мм, $h = 7$ мм) из сплава ВТ6 и сплава на основе γ -TiAl также при помощи станка АРТА 123.

В качестве токоподвода и держателя образцов использовали алюминиевый провод АПВ-6. Контакт образцов и токоподвода обеспечивали резьбовым соединением М3. Место контакта изолировали от электролита при помощи силикона.

* Согласно данным, приведенным в [36, 37], состав турбинных лопаток (% ат.): Ti–43,5Al–1Mo–4Nb–0,1B. Вместе с тем, по данным спектрального анализа состав отливок из турбинных лопаток следующий (% ат.): Ti–43,5Al–1,7Mo–4,5Nb.

Таблица 2 – Содержание легирующих компонентов в титановых сплавах

Сплав	Содержание легирующих элементов, масс. %									Примечание
	V	Al	Fe	C	Si	N	O	H	Zr	
BT6	3,5-5,3	5,3-6,8	0,6	0,1	0,1	0,05	0,2	0,015	0,3	[3, 5]
BT6	4,3	5,7	0,57	-	0,12	-	-	-	0,3	Данные спектрального анализа
BT1-0	-	-	0,25	0,07	0,1	0,04	0,2	0,01	-	[3, 5]
BT1-0	-	-	0,2	-	0,12	-	-	-	-	Данные спектрального анализа

Таблица 3 – Содержание легирующих компонентов в сплаве Д16

Содержание легирующих элементов, масс. %								
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Примечание
0,50	0,50	3,8 – 4,2	0,3 – 0,9	1,2 – 1,8	0,10	0,25	0,15	[121, 122]
0,5	0,6	3,9	0,75	1,6	0,1	0,24	0,17	Данные спектрального анализа

Кроме того, покрытия наносили методами МДО и ПЭО на изделия из сплава BT6, их фотографии с покрытиями представлены в 3.2.1 (рисунок 45) и 3.3.4 (рисунок 55).

2.1.2 Характеристика электролитов и назначение их компонентов

Электролиты, используемые в работе для проведения процесса МДО готовили на основе дистиллированной воды, добавляя в нее необходимое количество реактивов, в качестве которых были использованы: NaOH (гидроксид натрия), NaAlO_2 (алюминат натрия), техническое жидкое стекло (ТЖС соответствовало ГОСТу 13078-81 [123]; модуль 2,9, плотность $1,45 \text{ г/см}^3$).



Рисунок 11 – Внешний вид турбинных лопаток (литое состояние)

Все химические компоненты водных растворов электролитов, за исключением ТЖС, были марки ХЧ.

Гидроксид натрия необходим для увеличения электропроводности электролитов, реализации локального катода $[n(OH^-)]$, расположенного над парогазовой фазой, образующейся в сквозных порах покрытия при анодной поляризации рабочего электрода, получения пористой анодной пленки на стадии анодирования титановых сплавов, растворения рыхлых осадков из SiO_2 , $Al(OH)_3$, Al_2O_3 и TiO_2 , $TiAl_2O_5$, образующихся в сквозных порах покрытий.

Растворяясь в водном растворе, алюминат натрия образует полианионы тетрагидроксоалюмината ($n (Al(OH)_4^-)$ [19, 126], которые так же, как и полианионы, участвуют в образовании локального катода. При протекании процесса МДО происходит термохимическое преобразование осажденных (по механизму электролиза) полианионов тетрагидроксоалюмината на участке поверхности,

прилегающей к плазменным микроразрядам до Al_2O_3 . Увеличение в покрытиях оксида алюминия увеличивает их твердость и, что особенно важно, износостойкость сплавов ВТ6, на основе $\gamma\text{-TiAl}$, особенно, если в них образуется высокотемпературная его модификация (корунд).

Для выявления оптимального состава электролита, позволяющего получать износостойкое покрытие на сплаве ВТ6 с наибольшей производительностью процесса МДО первоначально этот процесс проводили в щелочных ($\text{pH} \approx 12,4$) водных растворах, содержащих от 10 до 50 г/л NaAlO_2 , а МДО сплава на основе $\gamma\text{-TiAl}$ – в установленном оптимальном электролите – получении с высокой производительностью процесса МДО износостойкого покрытия на сплаве ВТ6.

Измерение pH электролитов проводили при помощи pH-метра «pH 211» (HANNA Instruments).

Для получения с высокой скоростью декоративных черных износостойких покрытий использовали метод ПЭО. ПЭО титановых сплавов (ВТ6, ВТ1-0) проводили в водных растворах, содержащих от 40 до 110 г/л ТЖС.

Техническое жидкое стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), растворяясь в водном растворе, образует полианионы типа $\text{n}[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ или (в зависимости от щелочности раствора) $\text{n}[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2-}$ и катионы натрия [68, 123]. При протекании процесса ПЭО происходит термохимическое преобразование осажденных (по механизму электролиза) на поверхность покрытия полианионов (в анодный полупериод протекания тока) до SiO_2 . Кроме того, электроны с этих полианионов инжектируются под действием высокой напряженности электрического поля и являются родоначальниками локальных электронных лавин и/или усиливают их мощность.

2.1.3 Лабораторные емкостные и полупромышленная инверторная установки МДО

Принципиальные схемы лабораторных емкостных установок с приставками, позволяющими проводить процессы МДО и ПЭО с пропуском

переменного, прямого и асимметричных токов между электродами, представлены на рисунке 12.

1 – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), подключенный к первичной обмотке повышающего трансформатора;

2 – повышающий трансформатор;

3 – образец;

4 – водоохлаждаемая ванна из нержавеющей стали с двойными стенками (вспомогательный электрод);

5 – цифровой осциллограф;

A_1 , A_2 – амперметры переменного и постоянного тока соответственно;

C – высоковольтный конденсатор, который ограничивает ток пробоя при реализации микродуговых разрядов, а также участвует в создании асимметричного напряжения между образцом и ванной;

$R_{ш}$ – шунтирующее сопротивление для обеспечения измерения мгновенных значений анодных и катодных токов, напряжения с помощью цифрового осциллографа;

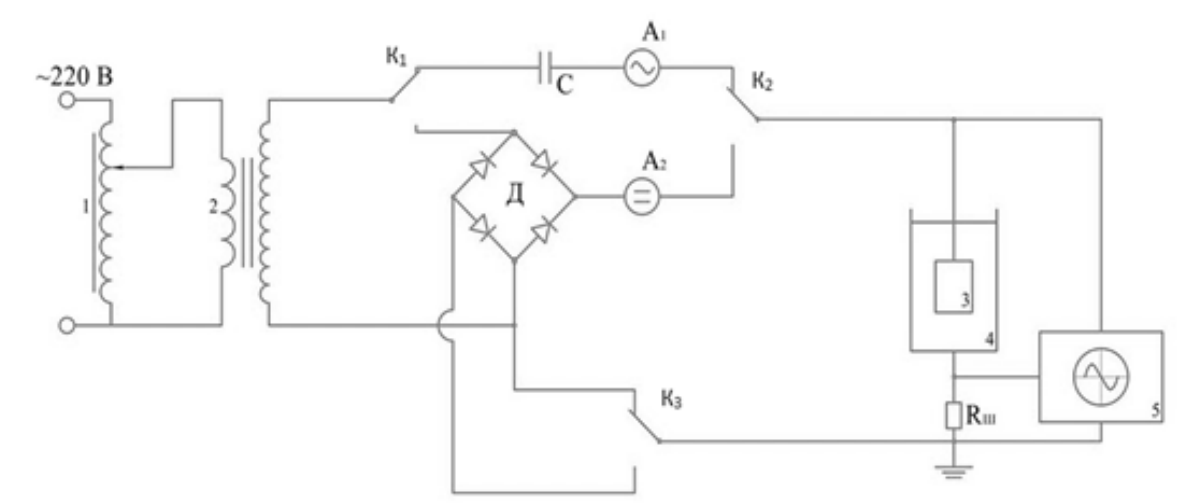
K_1 , K_2 , K_3 – ключи, позволяющие подключать к схеме диодный мост;

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 – значение сопротивлений: 490; 950; 40; 60 Ом соответственно, с помощью которых задавали различное отношение анодного к катодному току.

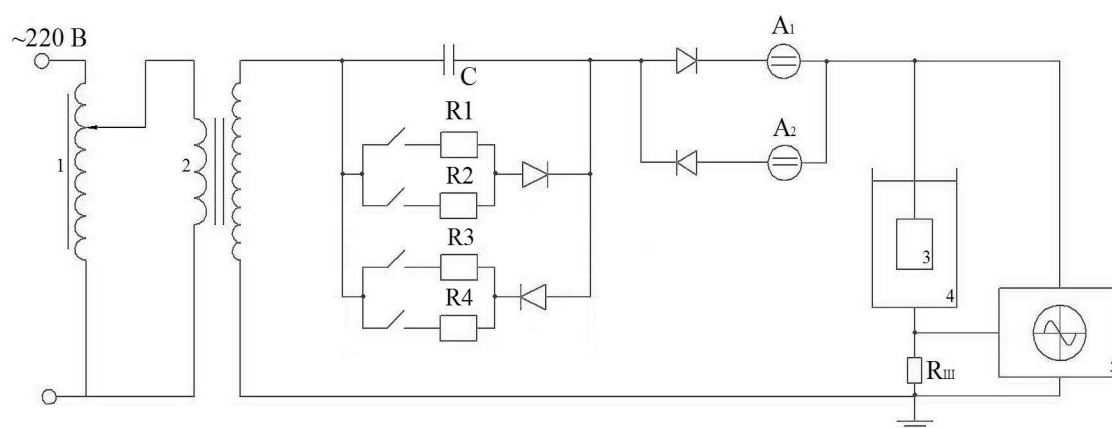
Установка микродугового оксидирования материалов, собранная на базе инверторного источника питания (рисунок 13), оснащённая автоматизированной системой управления и позволяющая проводить процессы при различных формах тока, в том числе, с различными задаваемыми значениями отношения I_A/I_K .

Инверторная установка состоит из персонального компьютера под управлением Windows, промышленного холодильника ВТХО-19-С, трансформатора ТПЗ-380/460-100УХЛЗ, электронного блока с инвертором, рабочей ванной из нержавеющей стали, которая одновременно является вспомогательным электродом.

Основные характеристики используемых установок МДО представлены в таблице 4.



а)



б)

Рисунок 12 – Схемы лабораторных емкостных установок, позволяющих проводить процессы МДО и ПЭО на переменном или прямом (а), асимметричных (б) токах



Рисунок 13 – Внешний вид установки МДО на базе инверторного источника питания и автоматизированной системы управления

Таблица 4 – Основные технические характеристики установок МДО

Характеристика	Лабораторные емкостные установки МДО	Установка МДО на базе инверторного источника питания
Номинальная электрическая мощность, кВт	1	38
Значения I_K/I_A	0 – 1,5	без ограничений
Максимально возможные амплитудные значения напряжения, В	± 700	± 850
Способ управления	Ручной	Автоматический по заданной программе
Частота тока, Гц	50	10-100
Рабочий объем ванн, л	10	80; 300
Минимальная температура, °С	12	4

Электрическая схема инверторной установки с автоматизированной системой управления представлена на рисунке 14.

При проведении МДО и ПЭО титановых сплавов пропускали между электродами ток, стабилизированный по его среднему выпрямленному значению, используя гальваностатический режим и задавая различные плотности тока в интервале его значений 10 – 40 А/дм². Кроме того, при получении покрытий на образцах путем их плазменно-электролитической обработки пропускали между электродами и прямой ток при значениях его плотностей 10; 20 А/дм².

МДО алюминиевых сплавов проводили в анодно-катодном режиме в щелочно-алюминатном электролите при заданной плотности переменного тока 10 А/дм².

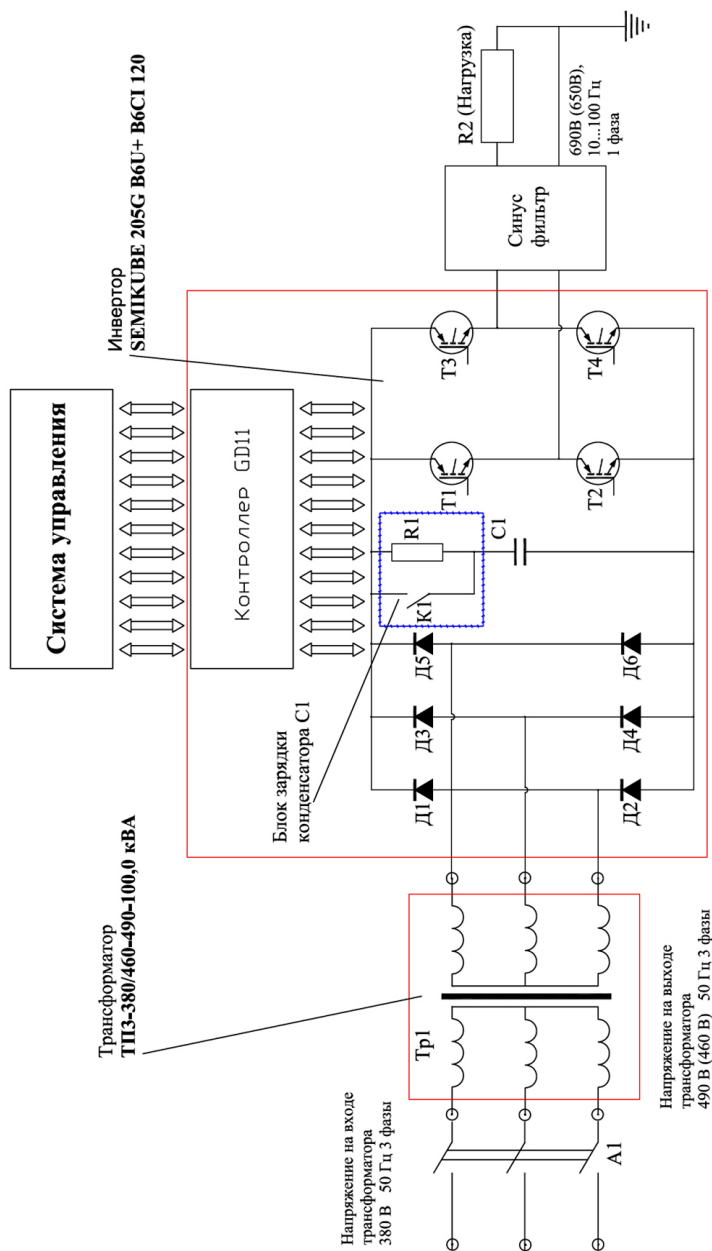


Рисунок 14 – Электрическая схема установки МДО на базе инверторного источника питания и автоматизированной системы управления

2.2 Методики определения толщины, состава и свойств покрытий и расчета кинетических законов роста толщины покрытий

2.2.1. Методика определения толщины оксидных покрытий и их шероховатости

Для определения толщины покрытий, полученных методом МДО, использовали толщиномер ISOSCOPE[®] FMP10 (HELMUT FISHER), работающий по методу вихревых токов. Действие прибора основано на следующем принципе: первичное высокочастотное переменное магнитное поле, генерируемое током, протекающим через датчик, индуцирует вихревые токи в материале подложки (рисунок 15). Возникающее в результате этого вторичное магнитное поле ослабляет первичное. Наблюдаемый эффект ослабления, зависящий от расстояния (т.е. от толщины покрытия) между датчиком и материалом подложки, конвертируется прибором в значение толщины покрытия.

Толщиномер предназначен для измерения толщин в диапазоне от 0,1 до 1500 мкм.

Перед каждой серией измерений прибор калибровали, используя эталоны различной толщины (24,6 – 246 мкм) и отполированный образец из сплава, на котором (на других образцах) измеряли толщину покрытий. Проводили не менее 20 замеров толщины покрытия на различных участках его поверхности, после чего фиксировали среднее значение ее толщины и среднеквадратичное отклонение от нее.

Кроме того, из контрольных образцов изготавливали поперечные шлифы и оценивали толщину покрытий при помощи растрового электронного микроскопа JSM-6610LV «JEOL».

Для определения шероховатости покрытий использовали контактный профилометр SJ-402 (рисунок 16).

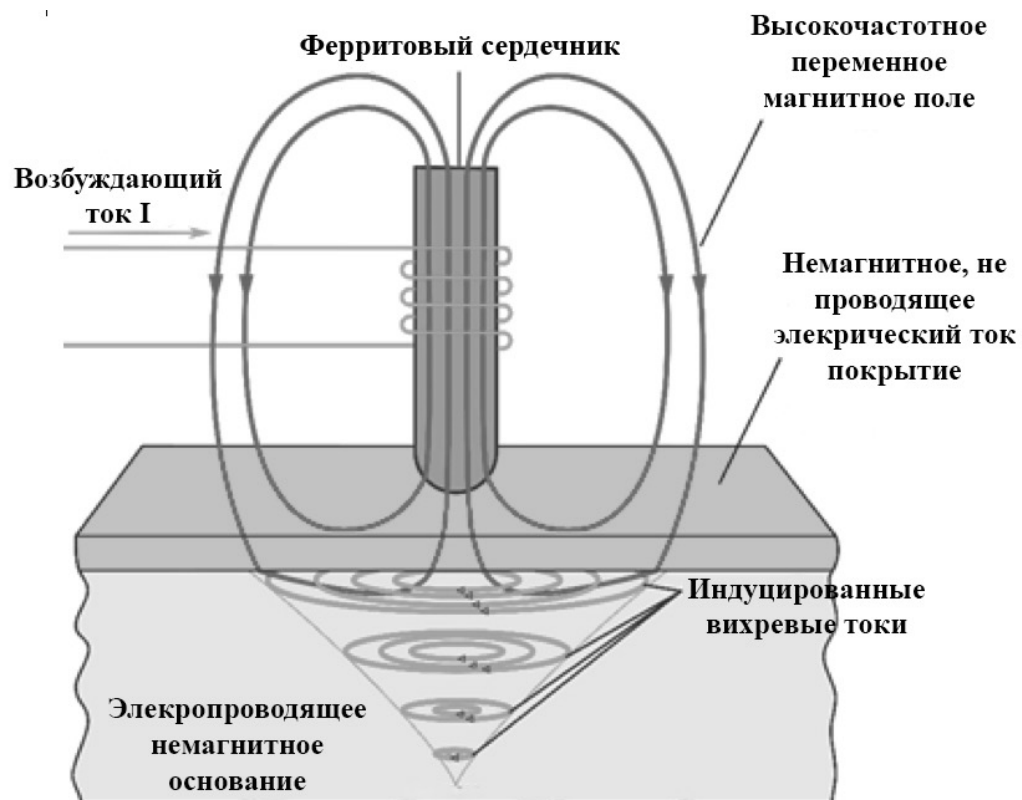


Рисунок 15 – Схема, поясняющая принцип действия толщиномера, работающего по методу вихревых токов



Рисунок 16 – Контактный профилометр SJ-402

2.2.2 Методика определения количественного фазового состава покрытий

Съемку рентгеновских спектров со сплавов с покрытиями проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (TOKYO BOEKI) с использованием монохроматизированного $\text{Co K}\alpha$ -излучения. Проводили как симметричную, так и асимметричную съемку скользящим пучком с углом $\alpha = 5^\circ$.

При оценке количества различных фаз с известной структурой, входящих в покрытие, использовали программу, разработанную Е. В. Шелеховым, Т. А. Свиридовой [124].

При этом для оценки количества фаз в покрытиях, которые приведены в данной работе, осуществляли анализ не менее трех образцов с покрытиями практически одинаковой толщины, полученных при одинаковых технологических режимах проведения процесса МДО. Все значения количества различных фаз в покрытиях, указанных в тексте и в таблицах, являются средними.

2.2.3 Методика приготовления шлифов

При приготовлении шлифов предварительно осуществляли заливку образцов в смолу «Epomet Molding Compound» (производства «Buehler»), используя установку – автоматический запрессовочный пресс «SimpliMet 1000» (рисунок 17 а). Исследуемые образцы располагали в центре рабочего столика, после чего столик опускали и засыпали образец смолой. При этом контролировали уровень засыпки – сверху образца было не менее 1 см смолы. Затем образцы автоматически запрессовывали при температуре 150°C и давлении 290 бар.

Далее, при помощи автоматического шлифовально-полировального станка «Vector Phoenix Beta» (рисунок 17 б) при следующих заданных условиях: скорости вращения – 150 об/сек; прикладываемая нагрузка – 15 Н; последовательное использование шлифовальных бумаг (от 320 Р до 2500 Р – с размером зерна шлифовальных бумаг от 40 до 3 – 5 мкм соответственно), получали высококачественные шлифы цилиндрической формы. Продукты износа во время



а)



б)

Рисунок 17 – Внешний вид запрессовочного пресса «Simpli Met 1000» (а) и шлифовально-полировального станка «Vector Phoenix Beta» (б)

шлифовки удаляли струей воды.

2.2.4 Методика исследования элементного состава покрытий

Исследование элементного состава покрытий и их распределение по толщине проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа «Jeol» «JSM-6610LV» с энергодисперсионным анализатором «INCA SDD X-MAX» и программным обеспечением INCA Energy (рисунок 18). Точность данного метода составляет порядка 1 %, а предел обнаружения элемента достигает 0,01 %.

2.2.5 Методика измерения микротвердости покрытий

Измерение микротвердости внутренних слоев покрытий проводили на поперечных шлифах образцов при помощи микротвердомера 402 MVD (Wilson Instruments).

Измерения проводили, согласно ГОСТу 9450-76 [125], при статической нагрузке – 0,981 Н, времени подачи нагрузки – 5 сек и увеличении в 600 раз.



Рисунок 18 – Сканирующий электронный микроскоп «Jeol» «JSM-6610LV»

Проводили не менее 20 измерений в различных областях внутреннего слоя покрытия, после чего определяли ее среднее значение и стандартное отклонение от него, используя электронно-вычислительный модуль микротвердомера.

2.2.6 Методика проведения испытаний для сравнительной оценки износостойкости сплавов и покрытий

Предварительно изготавливали образцы с максимально идентичными геометрическими размерами: $20 \times 15 \times 10$ мм (отклонение по одной из сторон не превышало 0,1 мм). Затем, на большей части образцов методом МДО получали покрытия толщиной 80 ± 3 мкм. При этом необходимые для проведения процессов МДО электроконтакты были подсоединены к боковым сторонам образцов, которые

не подвергали истиранию. Затем образцы запрессовывали в смолу и сошлифовывали внешние высокопористые слои на толщину приблизительно 10 мкм по методикам, описанным в 2.2.3.*

Износостойкость сплавов ВТ6, γ -TiAl без и с покрытиями изучали с помощью автоматической машины трения High-temperature Tribometer (CSM Instruments, Швейцария). Для испытаний образцов использовали схему «шарик – диск» (рисунок 19). В качестве контртела использовали шарик диаметром (R) 6 мм из оксида алюминия. Контртело было закреплено неподвижно в торце полого стержня, а перпендикулярно стержню закрепляли образец. При испытании совершал движение образец, а сферическое контртело фиксировалось (оставалось неподвижным) в стержневом держателе, который передавал ему заданную нагрузку.

Нагрузки (P), прикладываемые на стержень, составляли 1; 5 и 10 Н; линейная скорость – 10 см/с. При испытаниях покрытий при комнатной температуре влажность воздуха была приблизительно 65 %. Площадь вертикального сечения (S) бороздок износа определяли с помощью оптического профилометра WYKO NT1100B (рисунок 20) в трех точках. Этот же профилометр позволял получать 3-х мерные изображения для оценки глубины бороздок износа. Результаты измерений площади сечения бороздок износа были обработаны с использованием компьютерной программы Instrum X (CSM Instruments, Швейцария).

В данной работе приведены в качестве примеров характерные профили дорожек износа для каждого образца, прошедшего испытания на износостойкость.

Скорость износа покрытия рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot A}{P \cdot l} \quad (6)$$

где A – площадь поперечного сечения канавки износа, мм²;

* В результатах опытов и их обсуждении всегда указывается толщина покрытия (80 мкм) без учета его уменьшения (сошлифовки) на 10 мкм.

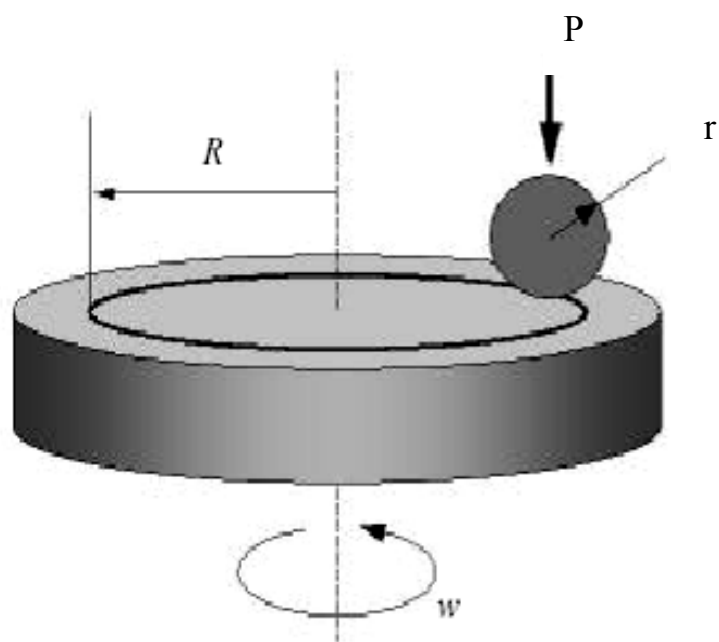


Рисунок 19 – Схема испытаний на износостойкость – «шарик – диск»



Рисунок 20 – Оптический профилометр WYKO NT1100B

l – пройденная шариком дистанция – 200 м.

R – радиус дорожки износа – 3,4 мм;

π – трансцендентное число (3,1415).

2.2.7 Методика оценки адгезии покрытий к металлической основе (скретч-тест)

Скретч-тест испытания покрытий позволили оценить адгезию покрытия толщиной 80 мкм к сплаву ВТ6. Осуществляли повреждение поверхности образца в виде царапин при помощи вдавливания алмазного конуса (индентор, метод Роквелла: конус с углом 120° при вершине и закругление радиусом 0,2 мм) при динамически линейно изменяемой нагрузке (P) от 5 Н до 75 Н и скорости движения индентора 0,1 мм/с. Микрофотография трека царапины фотографировали при помощи заранее откалиброванного микроскопа. Значение адгезии покрытий к металлической основе оценивали по экстраполяции на ось ординат вершины излома на кривой P – длина трека царапины (L_{C2}). Следует отметить, что такой метод для оценки адгезии покрытий, полученных методом ПЭО на сплаве Ti-6Al-4V, использовали и другие исследователи [19], которые получали их адгезию от 12 до 57 Н.

2.2.8 Методика расчета кинетических законов роста толщины покрытий

Используя метод наименьших квадратов, с помощью программы «Excel», входящей в пакет «Microsoft Office», устанавливали кинетические уравнения роста толщины покрытия для двух временных интервалов протекания МДО сплава ВТ6 в оптимальном по составу щелочно-алюминатном электролите при плотности переменного тока 10 А/дм^2 , и коэффициенты корреляции.

3 Результаты опытов и их обсуждение

3.1 Кинетические особенности роста и механизмы формирования покрытий при МДО сплава ВТ6 в щелочно-алюминатном электролите при пропускании переменного ($I_A/I_K = 1$) тока между электродами

3.1.1 Экспериментальное обоснование выбранного состава электролита для проведения основных исследований МДО сплава ВТ6

После проведения процессов МДО при одинаковой заданной плотности переменного ($I_A/I_K = 1$) тока (10 А/дм^2) титанового сплава ВТ6 в различных щелочно-алюминатных электролитах было установлено, что оптимальным является щелочной ($\text{pH} = 12,4$) водный раствор, содержащий 40 г/л NaAlO_2 . В оптимальном по составу щелочно-алюминатном электролите наибольшая средняя скорость роста толщины покрытия по сравнению с таковыми при МДО сплава ВТ6 в электролитах, содержащих меньшую концентрацию алюмината натрия (таблица 5). Например, при проведении процессов МДО в анодно-катодном режиме ($I_A/I_K = 1$) в щелочных электролитах, содержащих не более 20 г/л NaAlO_2 , (концентрации, которые наиболее часто используются исследователями [19 – 21]), скорость роста покрытия более чем в два раза меньше, чем при проведении этого процесса в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 .

В щелочных водных растворах, содержащих (г/л) 45; 50 г/л NaAlO_2 , на сплаве сформировались рыхлые покрытия, имеющие наросты.

Микротвердость внутренних слоев покрытий, толщиной приблизительно 80 мкм , полученных после ПЭО сплава ВТ6 в щелочных водных растворах, содержащих $20 - 40 \text{ г/л NaAlO}_2$, отличается незначительно (таблица 5). Эти значения значительно меньше, например, приблизительно в три раза по сравнению со средней микротвердостью внутреннего слоя покрытия той же толщины, полученного на сплаве Д16 после проведения этого процесса в щелочных водных растворах, содержащих от 7 до 20 г/л ТЖС [29, 75].

Таблица 5 – Средние скорости МДО сплава ВТ6, максимальные и средние микротвердости покрытий толщиной приблизительно 80 мкм, полученных после проведения процессов МДО в щелочных электролитах, содержащих различные концентрации алюмината натрия, при плотности переменного тока 10 А/дм²

Концентрации (г/л) NaAlO ₂ в щелочных (рН = 12,4) водных растворах, г/л	Средние скорости роста толщины покрытий, мкм/мин	Максимальные / средние микротвердости внутреннего слоя покрытий, HV
10	0,42 ± 0,08	740/610
20	0.45 ± 0,06	770/540
30	0,80 ± 0,09	750/610
40	0,99 ± 0,09	710/560
40 *	0,85 ± 0,08	760/530
*Примечание: рН ≈ 13,2		

Вероятно, относительно низкое значение микротвердости покрытий, сформированных на титановом сплаве ВТ6 в щелочно-алюминатных электролитах (таблица 5), обусловлено тем, что их основой является двойной оксид TiAl₂O₅ [20, 21]. Оксид алюминия расположен в виде включений в композиционном покрытии [19, 21]. Индентор передает усилие на твердые частицы из Al₂O₃, которые вдавливаются в более мягкую основу.

Шероховатость покрытий в основном зависит от рН электролита. Она уменьшается с увеличением рН от 11,4 до 12,4 практически в 1,85 раза (с приблизительно от 6,3 до 3,4 мкм) после получения методом МДО покрытий толщиной 80 мкм на титановом сплаве в электролите, содержащем 40 г/л алюмината натрия. При больших значениях рН (~ 13,2) происходит вновь ее увеличение приблизительно до 4,5 мкм с одновременным незначительным уменьшением скорости роста толщины покрытия (таблица 5). Экстремальная зависимость шероховатости покрытий от рН, вероятно, обусловлена тем, что с увеличением рН увеличивается скорость процесса растворения оксидов алюминия и титана, с одновременным возрастанием энергии, выделяемой в микроразрядах. Увеличение интенсивности горения анодных плазменных микроразрядов и их

геометрических размеров можно наблюдать невооруженным взглядом при проведении процессов МДО титанового сплава. Возрастание энергии, выделяемой в анодных микроразрядах, несомненно, обусловлено возрастанием концентрации гидроксид ионов в слое электролита, прилегающим к его границе раздела с парогазовой фазой (увеличение отрицательного заряда у локального катода), а также, согласно [29, 84 – 91], возрастанием количества инжектированных электронов с анионов гидроксида.

Покрытия, сформированные на сплаве ВТ6 после МДО в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 , имеют декоративный светло-коричневый цвет (рисунок 21).

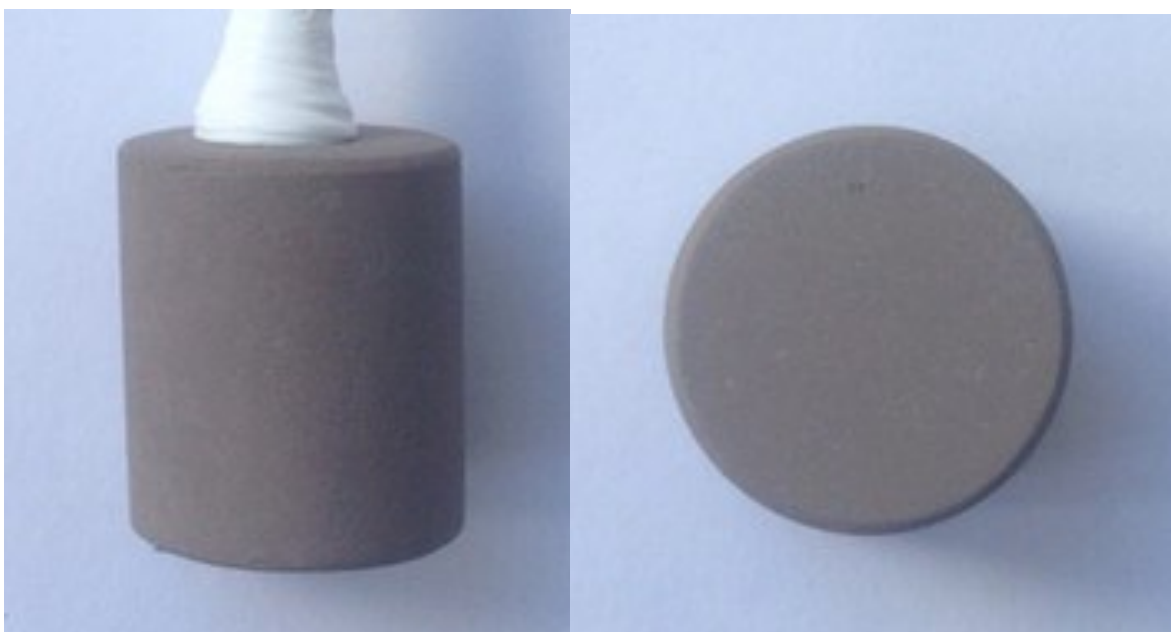


Рисунок 21 – Внешний вид покрытий, сформированных на сплаве ВТ6 методом МДО в щелочно-алюминатном электролите

Учитывая, что одним из основных недостатков метода МДО является его высокая энергоемкость, большая скорость получения покрытия в водном растворе, содержащем 40 г/л алюмината натрия, по сравнению с таковой при получении покрытий в электролитах с меньшей концентрацией NaAlO_2 при практически одинаковой их микротвердости, то выбор водного раствора, содержащего

2 г/л NaOH, 40 г/л NaAlO₂, для проведения основных исследований является обоснованным.

3.1.2 Кинетические особенности роста покрытий на титановом сплаве ВТ6 при его МДО в щелочно-алюминатном электролите

Из экспериментальных данных, представленных на рисунках 22, 23 следует, что процесс роста толщины покрытия при МДО сплава ВТ6, проводимого с пропусканием переменного тока в щелочно-алюминатном (40 г/л NaAlO₂) электролите, первоначально протекает со значительным торможением, а затем слабо зависит от длительности его проведения [148]. До приблизительно 40 минут зависимость роста толщины покрытия от времени можно описать кинетическим уравнением:

$$h^{1,54} = 12,94 \quad (7)$$

(коэффициент корреляции – 0,97),

а в интервале 40 – 80 мин эта зависимость описывается кинетическим уравнением:

$$h = 0,56t + 33,15 \quad (8)$$

(коэффициент корреляции – 0,98).

Уменьшение средней скорости роста толщины оксидного покрытия в различных временных интервалах проведения МДО титанового сплава представлено на рисунке 23. Во временном интервале до 40 мин скорость роста толщины покрытия приблизительно уменьшается в 2,8 раза (от 3,3 мкм/мин до 0,5 мкм/мин).

При этом не происходит уменьшение амплитудных анодного и катодного напряжений (рисунок 24). Рост анодного и катодного напряжения при гальваностатическом проведении процесса МДО является функцией от площади

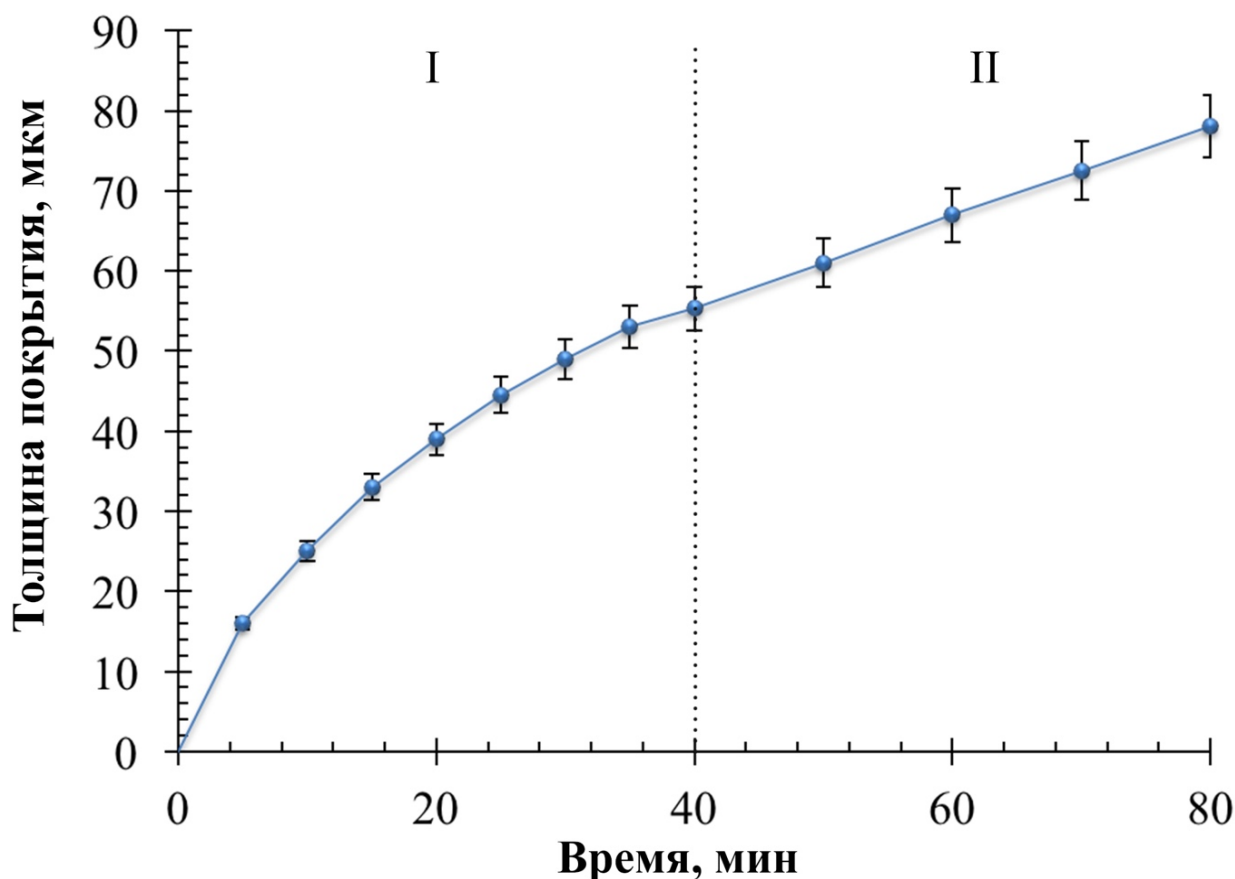


Рисунок 22 – Кинетика роста толщины покрытия при МДО сплава ВТ6 при заданной плотности переменного ($I_A/I_K = 1$) тока 10 А/дм²

сквозных пор покрытия [29]. Амплитудное анодное напряжение ограничено пробоями парогазовой фазы, высота которых увеличивается значительно меньше, чем толщина покрытия с увеличением длительности проведения процессов МДО [29, 75]. Увеличение катодного напряжения с увеличением длительности протекания процесса МДО обусловлено уменьшением площади дна открытых, в том числе, и сквозных пор.

Значительное уменьшение скорости роста толщины покрытия при проведении процесса МДО в щелочно-силикатном и щелочно-алюминатном электролитах было установлено и в [21, 22].

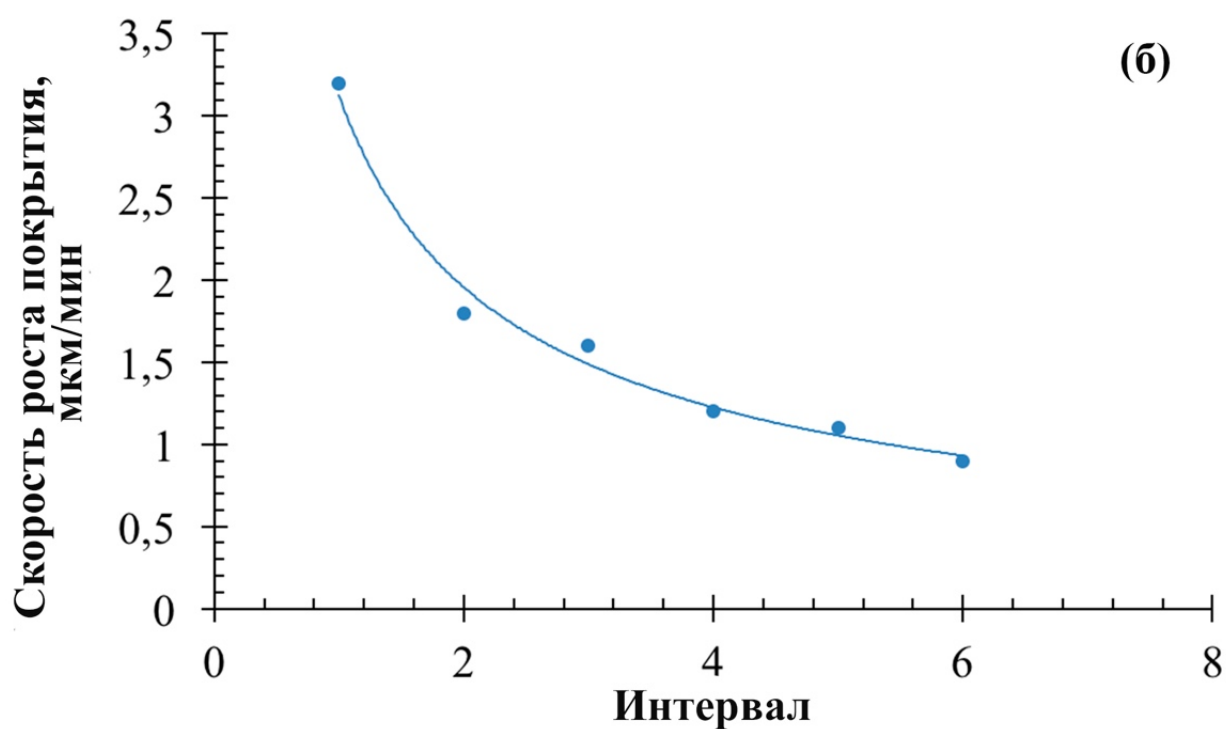
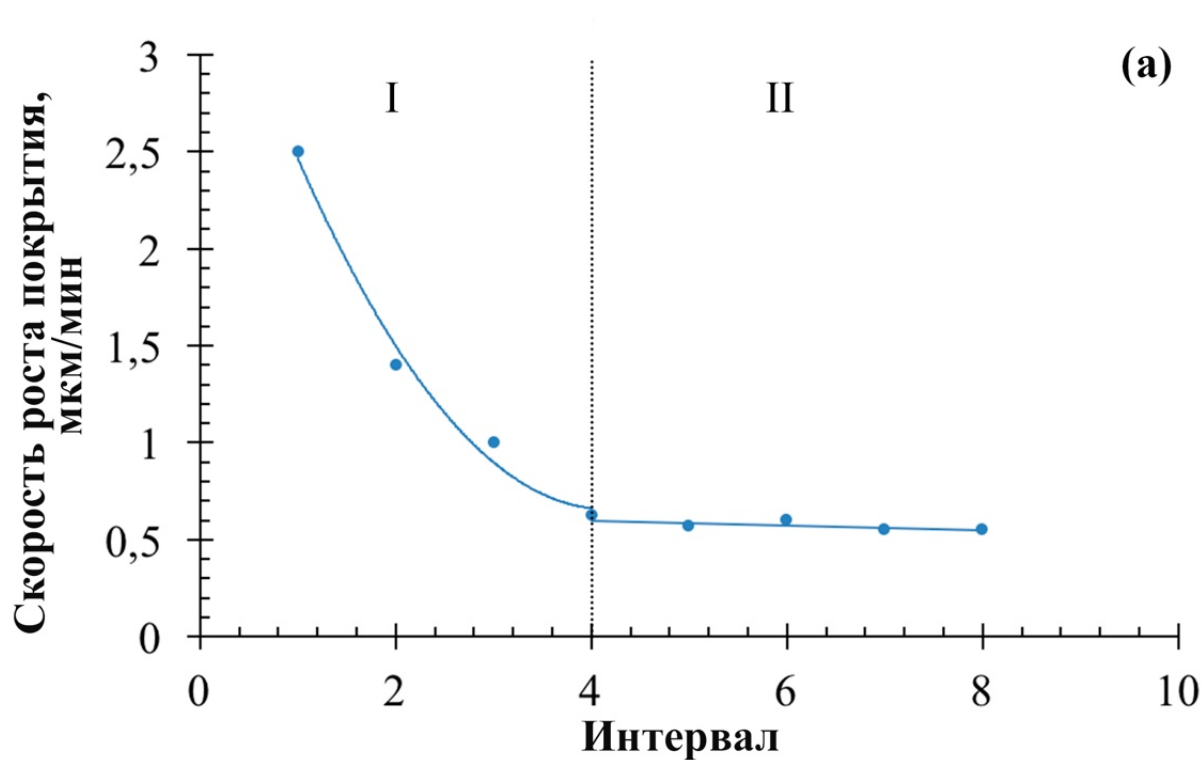


Рисунок 23 – Средние скорости роста толщины покрытия в различном интервале проведения МДО сплава ВТ6, длительность интервалов: а) – 10 мин, б) – 5 мин

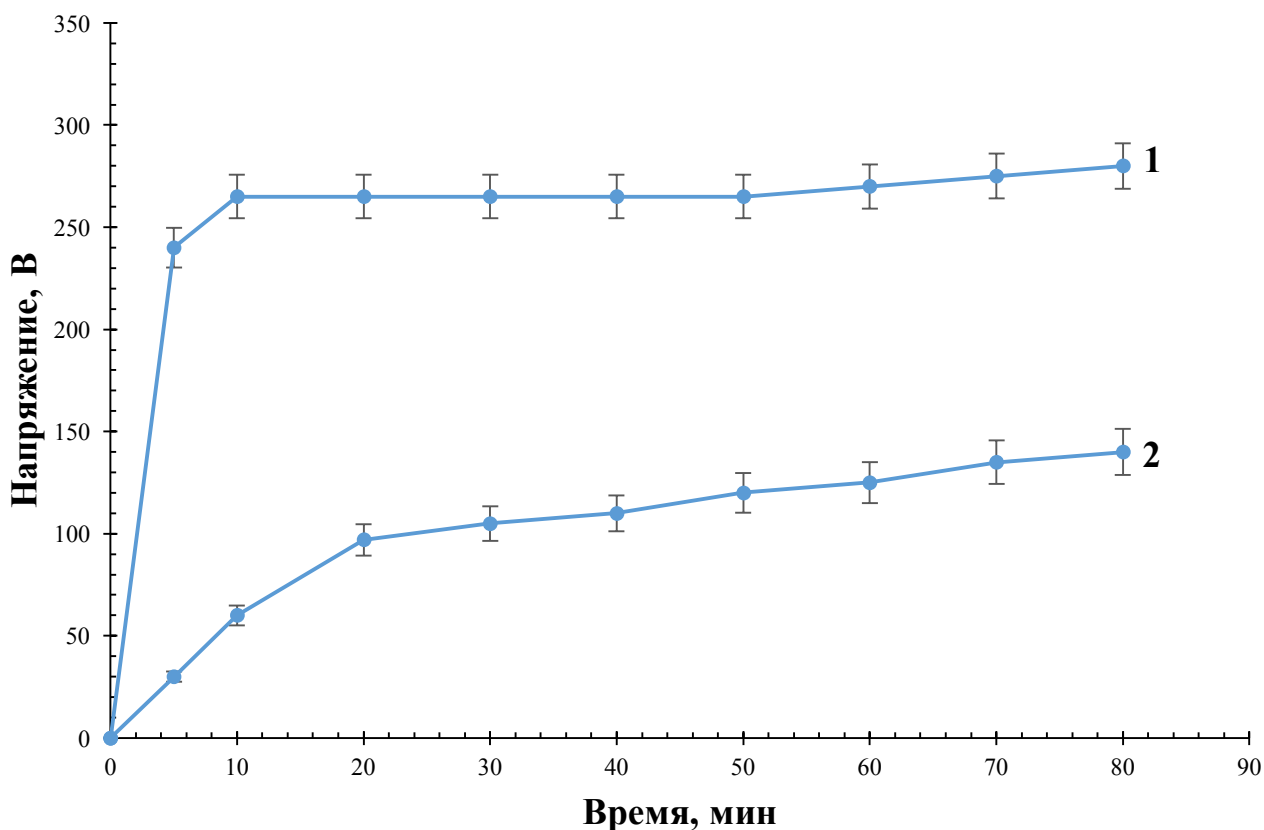


Рисунок 24 – Амплитудные анодные (1) и катодные (2) напряжения при МДО сплава ВТ6 при заданной плотности 10 А/дм^2 в щелочном ($\text{pH} \approx 12,4$) водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2

В [22] установлено: 1) начальная скорость роста толщины покрытия приблизительно 4 мкм/мин при МДО титанового сплава в водном растворе, содержащем $12 \text{ г/л Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $15 \text{ г/л (NaPO}_3)_6$, и заданных плотностях анодной составляющей (20 А/дм^2) и катодной составляющей (15 А/дм^2) тока, частота которого 1000 Гц уменьшается до $0,66 \text{ мкм/мин}$ после проведения этого процесса в течение 20 мин , а затем остается практически неизменной [5]; 2) в водном растворе, содержащем $12,375 \text{ г/л}$ алюмината натрия и $2,5 \text{ г/л}$ гипофосфата натрия, при пропускании между электродами переменного тока, заданная плотность которого 16 А/дм^2 , средняя скорость роста покрытия на сплаве во временном интервале $0 - 30 \text{ мин}$ – приблизительно $1,6 \text{ мкм/мин}$, а во временном интервале $60 - 90 \text{ мин}$ менее $0,45 \text{ мкм/мин}$ [21].

Следует отметить, что при МДО алюминия и сплавов на его основе в щелочно-силикатных, щелочно-алюминатных электролитах, концентрированной серной кислоте скорость роста толщины покрытий является практически постоянной величиной при всех длительностях проведения процессов МДО [29, 31] или имеет тенденцию к ее возрастанию в интервале больших времен их проведения [29].

Не проведя анализа фазового состава покрытий после их получения при различных длительностях протекания процессов МДО, авторы [21, 22] не смогли объяснить установленные зависимости скоростей роста толщины покрытия на титановом сплаве, содержащем 4 ат. % V и 6 ат. % Al, от времени.

Несомненно [148], что с изменением кинетики роста покрытия на титановом сплаве при его МДО происходит и изменение его строения, фазового состава, которые и определяют его основные свойства, в частности, износостойкость.

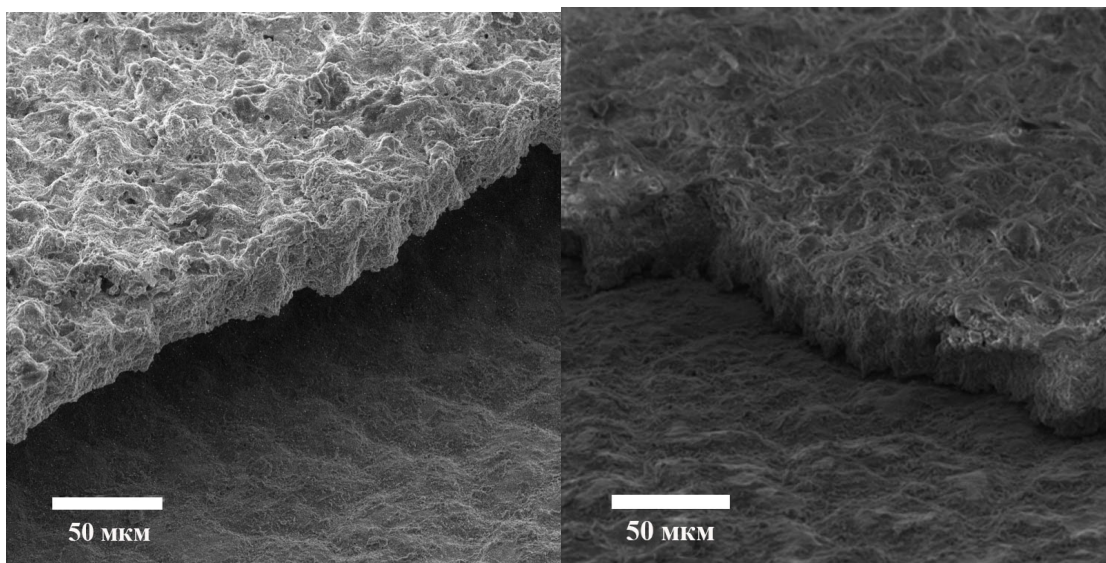
3.1.3 Фазовый состав, строение покрытий и распределение элементов по их толщине

На поперечных изломах образцов (рисунок 25) и на микрошлифах (рисунок 27 а), полученных после проведения МДО сплава ВТ6 в течение 20 мин, не только на углах (рисунок 25 а), но и на их гранях (рисунок 25 б) покрытие отделено на большинстве участков металлической основы от ее поверхности*.

На поперечных изломах образцов и на микрошлифах, полученных после проведения процесса МДО в течение 80 мин на границе раздела покрытие – сплав ВТ6, практически отсутствуют продольные поры как на углах (рисунок 26 б), так на их гранях (рисунки 26 а, 27).

Покрытие, сформированное при длительном проведении МДО сплава ВТ6, когда происходит значительное уменьшение скорости его роста, в основном состоит из $TiAl_2O_5$ и γ -, δ - Al_2O_3 , как следует из данных рентгенофазового анализа,

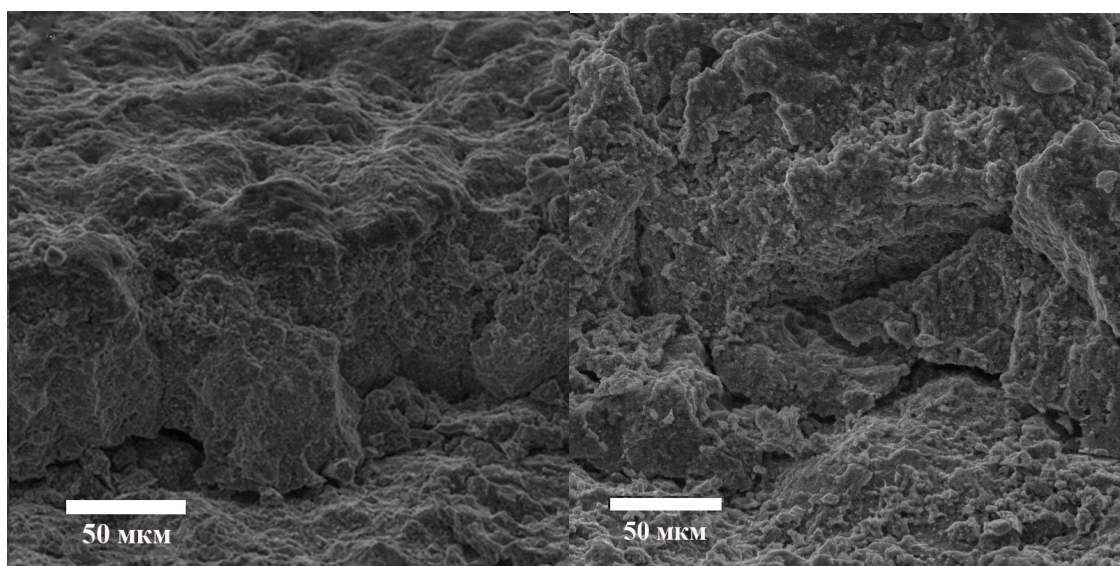
* Ширина продольных пор, вероятно, значительно увеличивается как при разломе образцов, так и при приготовлении шлифов.



а)

б)

Рисунок 25 – Микрофотографии поперечных изломов образцов, полученных после проведения МДО сплава ВТ6 в течение 20 мин: а) на углах; б) грани образца



а)

б)

Рисунок 26 – Микрофотографии поперечных изломов образцов, полученных при проведении МДО сплава ВТ6 в течение 80 мин: а) на грани; б) на углах образца

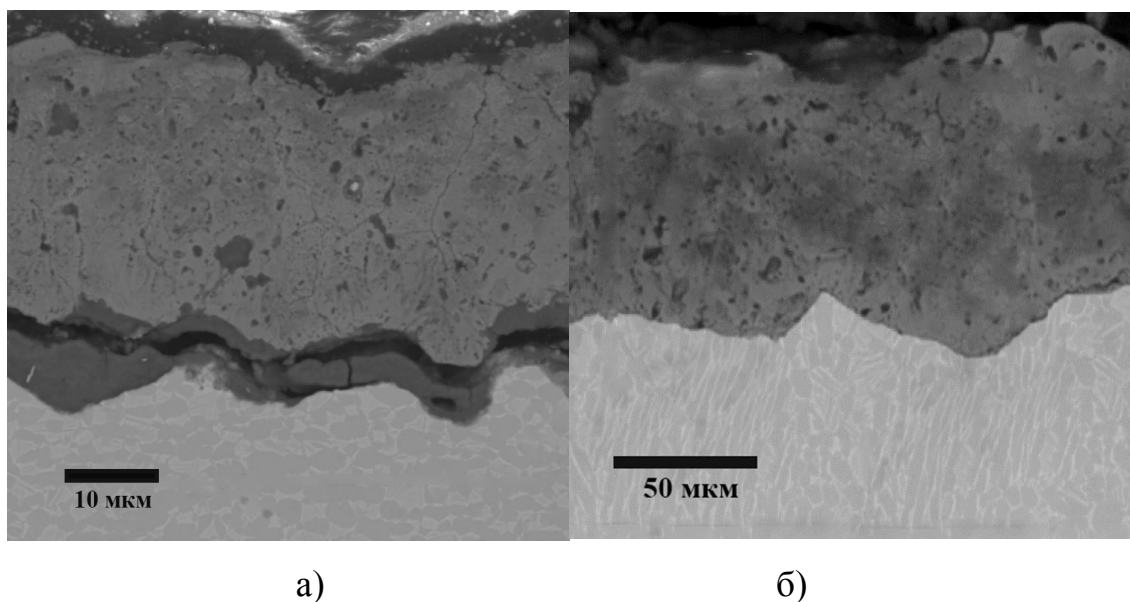


Рисунок 27 – Микрофотографии поперечных шлифов образцов с покрытиями, полученными после проведения МДО сплава ВТ6 в течение: а) 20 мин; б) 80 мин представленных на рисунках 28, 29 и таблицах 6, 7.

При толщинах покрытия 40, 80 мкм его основой также является двойной оксид (рисунки 28, 29, таблицы 6, 7). Его концентрация при всех длительностях проведения МДО сплава ВТ6 более 55 % об. Однако в покрытии появляется оксид титана, а оксид алюминия находится только в виде высокотемпературной модификации – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Концентрация алюминия больше, а соответственно, титана меньше во внешнем слое покрытия, чем во внутреннем его слое (рисунок 30).

3.1.4 Механизмы роста покрытий при МДО сплава ВТ6 в щелочно-алюминатном электролите при пропускании переменного тока ($I_A/I_K = 1$) между электродами

Согласно литературным данным [19, 22, 29, 56, 68, 80 – 87, 89 – 91], рост покрытий при проведении процессов МДО алюминиевых, магниевых и титановых сплавов может протекать по трем механизмам: миграционно-диффузионный –

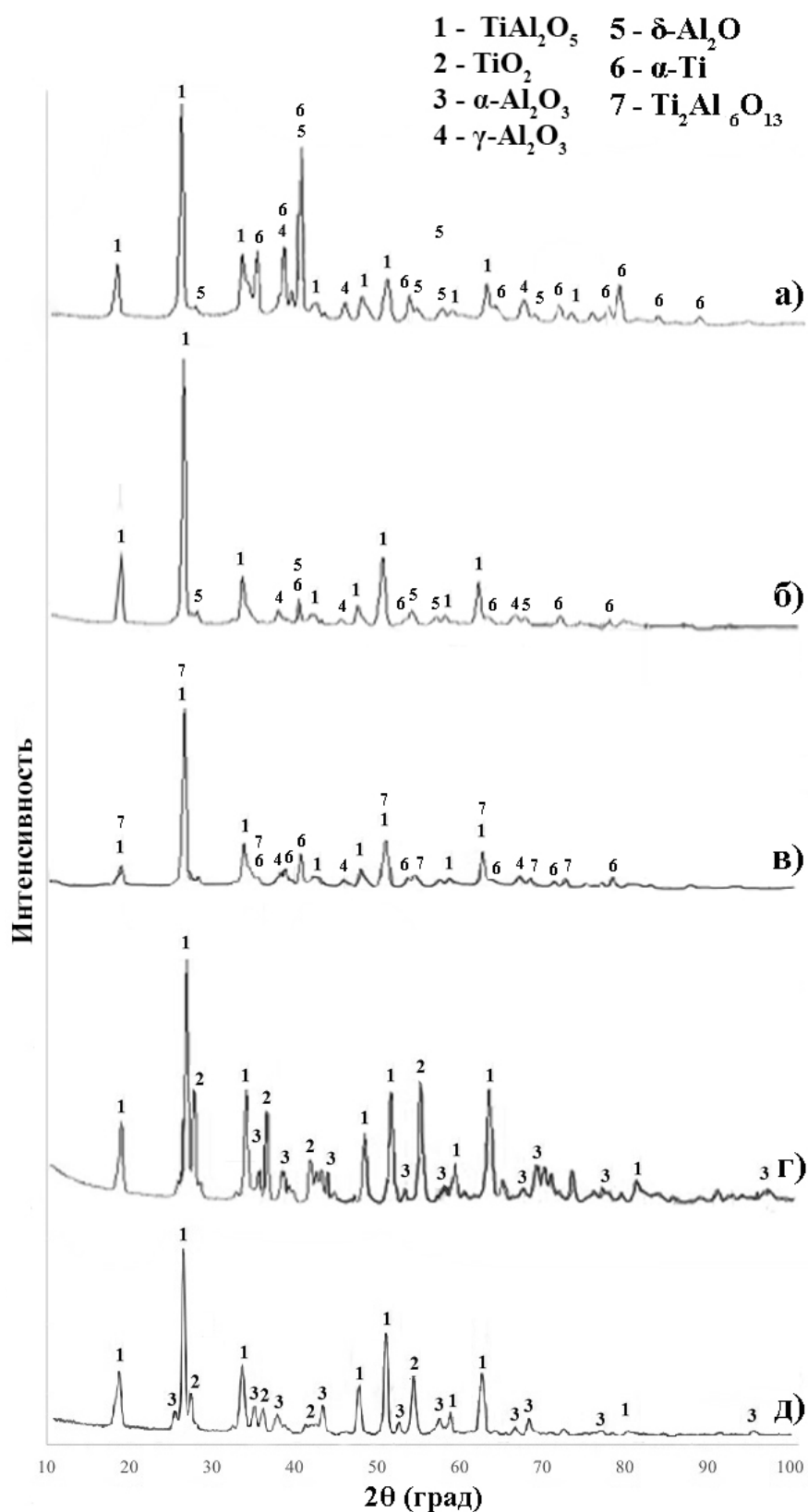


Рисунок 28 – Дифрактограммы покрытий, полученных методом МДО на сплаве ВТ6, различной толщины: а) $16,2 \pm 0,8$, б) $26,1 \pm 1,2$, в) $30,4 \pm 2,0$, г) $40,0 \pm 2,5$, д) $80,2 \pm 3,6$ мкм; симметричная съемка

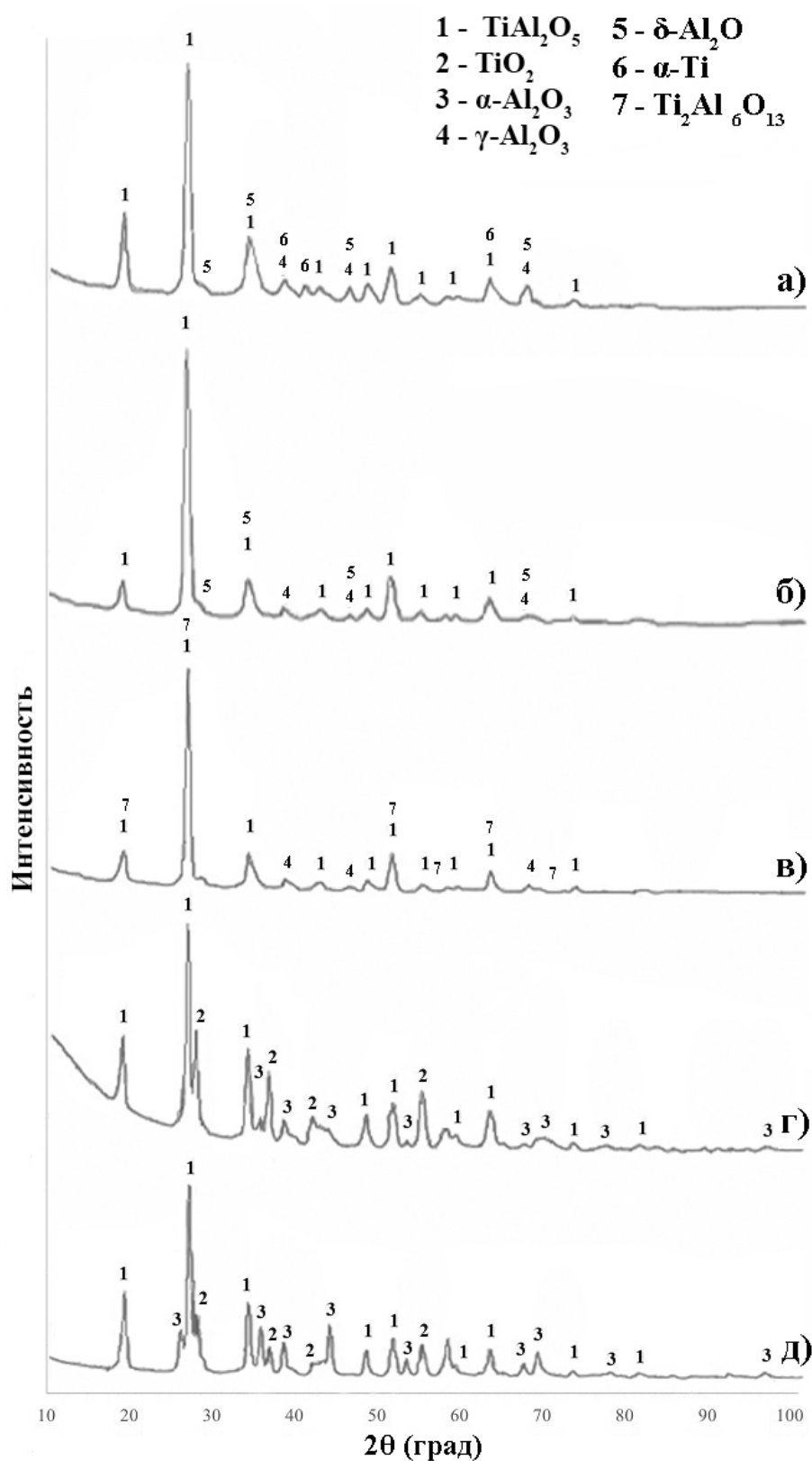


Рисунок 29 – Дифрактограммы покрытий, полученных методом МДО на сплаве ВТ6, различной толщины, мкм: а) $16,2 \pm 0,8$, б) $26,1 \pm 1,2$, в) $30,4 \pm 2,0$, г) $40,0 \pm 2,5$, д) $80,2 \pm 3,6$; асимметричная съемка (5 градусов)

Таблица 6 – Количественный рентгенофазовый анализ покрытий, полученных методом МДО на сплаве ВТ6, различной толщины: а) $16,2 \pm 0,8$, б) $26,1 \pm 1,2$, в) $30,4 \pm 2,0$, г) $40,0 \pm 2,5$, д) $80,2 \pm 3,6$ мкм; расчет проведен после симметричной съемки

Фаза	Структурный тип	Объемные доли, %	Массовая доля, %	Периоды, нм
1	2	3	4	5
а)				
α -Ti	hP2/1	13,9	16,5	a = 0,2951 c = 0,4697
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	64,9	63,2	a = 0,3598 b = 0,9420 c = 0,9660
γ -Al ₂ O ₃	cF120/4	8,8	8,4	a = 0,7913
δ -Al ₂ O ₃	oP80/27	12,4	11,9	a=1,1742 b=0,7913 c=0,7940
б)				
α -Ti	hP2/1	2,5	3	a = 0,2951 c = 0,4697
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	82,0	81,6	a = 0,3596 b = 0,9425 c = 0,9659
γ -Al ₂ O ₃	cF120/4	8,9	8,7	a = 0,7914
δ -Al ₂ O ₃	oP80/27	6,7	6,6	a=1,1742 b=0,7914 c=0,7940
в)				
α -Ti	hP2/1	4,2	5,2	a = 0,2924 c = 0,4658
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	56,1	55,7	a = 0,3589 b = 0,9434 c = 0,9662
Ti ₂ Al ₆ O ₁₃ (2TiO ₂ ·3Al ₂ O ₃)	oC42/2	27,8	27,3	a=1,2527 b = 0,3617 c = 0,9328
γ -Al ₂ O ₃	cF120/4	11,9	11,9	a = 0,7914
г)				
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	73,9	71,3	a = 0,3589 b = 0,9444

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
				c = 0,9672
TiO ₂	tP6/1	17	19,1	a = 0,4589 c = 0,2959
α-Al ₂ O ₃	hR10/1	9,1	9,6	a = 0,4762 c = 1,3022
д)				
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	65,4	63,3	a = 0,3586 b = 0,9441 c = 0,9666
TiO ₂	tP6/1	8,5	9,5	a = 0,4586 c = 0,2957
α-Al ₂ O ₃	hR10/1	26,1	27,2	a = 0,4760 c = 1,3007

Таблица 7 – Количественный рентгенофазовый анализ покрытий, полученных методом МДО на сплаве ВТ6, различной толщины: а) $16,2 \pm 0,8$, б) $26,1 \pm 1,2$, в) $30,4 \pm 2,0$, г) $40,0 \pm 2,5$, д) $80,2 \pm 3,6$ мкм; расчет проведен после асимметричной съемки

Фаза	Структурный тип	Объемные доли, %	Массовая доля, %	Периоды, нм
1	2	3	4	5
а)				
α-Ti	hP2/1	1,3	1,5	a = 0,2951 c = 0,4697
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	72,3	72,2	a = 0,3598 b = 0,9420 c = 0,9660
γ-Al ₂ O ₃	cF120/4	15,4	15,2	a = 0,7913
δ-Al ₂ O ₃	oP80/27	11,1	11	a=1,1741 b=0,7913 c=0,7941
б)				
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	87,3	87,4	a = 0,3596 b = 0,9425 c = 0,9659
γ-Al ₂ O ₃	cF120/4	4,9	4,9	a = 0,7914

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	oP80/27	7,8	7,7	a=1,1742 b=0,7912 c=0,7941
в)				
TiAl_2O_5	oC32/4	68	68,1	a = 0,3589 b = 0,9434 c = 0,9662
$\text{Ti}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$	oC42/2	19,6	19,3	a=1,2527 b = 0,3617 c = 0,9328
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	cF120/4	12,4	12,5	a = 0,7914
г)				
TiAl_2O_5	oC32/4	65,4	62,4	a = 0,3589 b = 0,9444 c = 0,9672
TiO_2	tP6/1	21,8	24,3	a = 0,4589 c = 0,2959
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	hR10/1	12,8	13,3	a = 0,4762 c = 1,3022
д)				
TiAl_2O_5	oC32/4	55,3	53,1	a = 0,3586 b = 0,9441 c = 0,9666
TiO_2	tP6/1	8,9	9,9	a = 0,4586 c = 0,2957
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	hR10/1	35,8	37,1	a = 0,4760 c = 1,3007

миграция и диффузия катионов металла к внешней границе раздела фаз на участках, прилегающих к микроразрядам (первый механизм роста); термохимическое преобразование осажденных (электролиз) ионов или полианионов (второй механизм роста); высокотемпературное окисление металлической основы дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микроразряды (третий механизм роста).

Совокупность экспериментальных данных (первоначальное интенсивное уменьшение скорости роста толщины покрытия, рентенофазового анализа

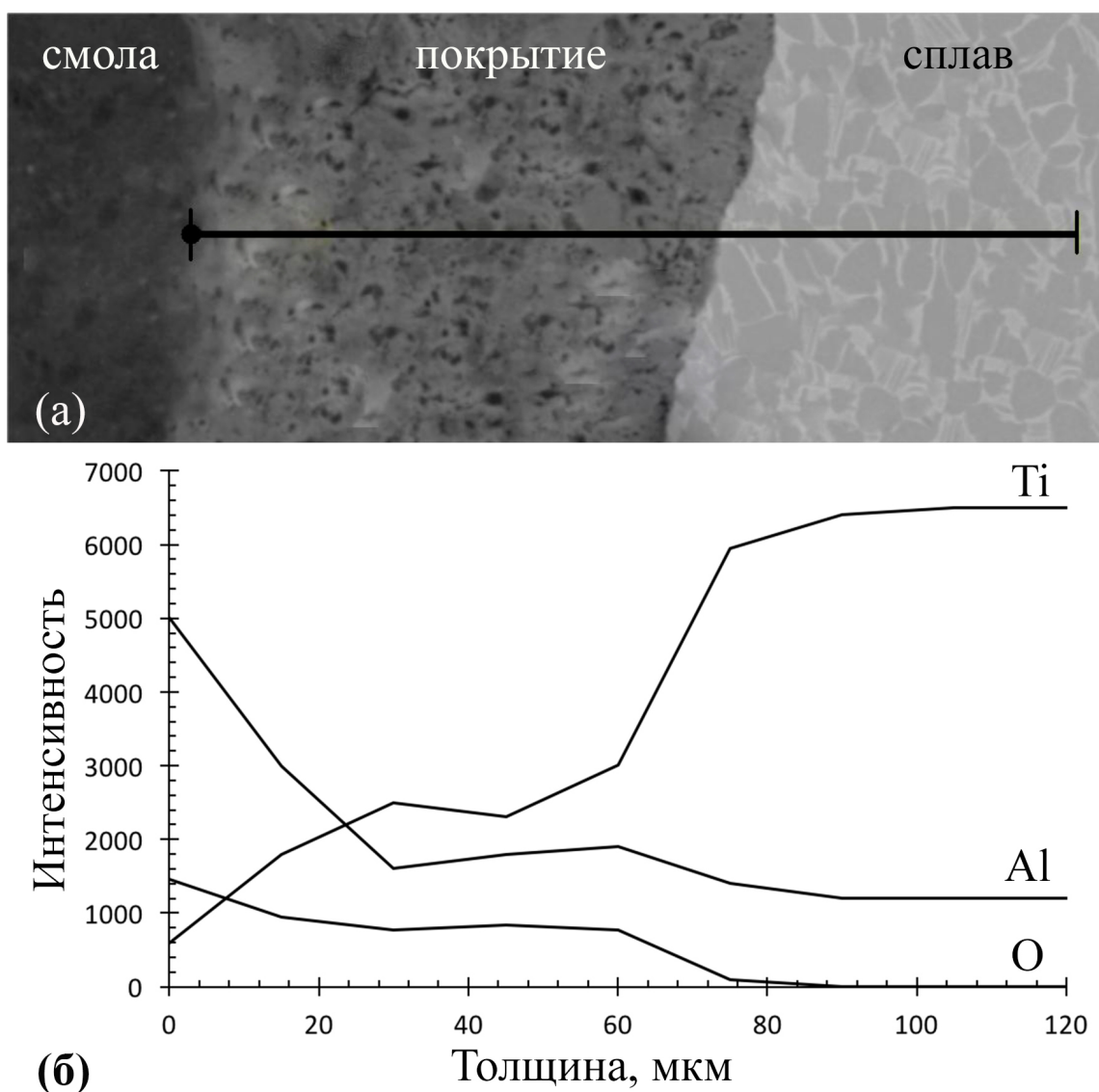


Рисунок 30 – Распределение элементов по толщине покрытия, полученного на сплаве ВТ6 после его МДО в течение 80 мин

различных покрытий, отсутствие «блинчиков» на поверхности покрытий) позволило выдвинуть гипотезу, что первоначально рост покрытия протекает в основном по первому и второму механизмам.

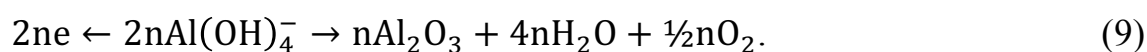
О большей доли роста покрытия на первоначальной стадии (до 40 мин) проведения МДО титанового сплава по механизму миграции и диффузии катионов титана через участки покрытия, прилегающие к анодным плазменным микроразрядам, указывает наличие продольных пор на границе раздела сплав – покрытие (рисунки 25, 27 а).

Известно [126], что если рост оксидной пленки на металлической поверхности при высоких температурах в газовой среде происходит вследствие диффузии и миграции катионов металла через нее, то на ее границе раздела с металлической основой образуются пустоты. Контролирующей стадией высокотемпературного окисления титана является диффузия его катионов через пленку [127, 128]. Происходит образование пустот, отслоение пленки с последующим ее растрескиванием и дальнейшим экзотермическим окислением металлической основы [127, 128].

Возрастание толщины покрытия с увеличением длительности проведения процесса МДО, образование продольных пор на его границе раздела со сплавом ВТ6 и других пор в покрытии, перекрытие путей диффузии оксидом алюминия, входящим в состав покрытия, приводит к значительному уменьшению скорости роста пленки по миграционно-диффузионному механизму (первый механизм роста покрытия).

Следует отметить, что данные рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов (рисунки 28, 29, таблицы 6, 7) указывают, что практически с самого начала проведения процесса МДО еще более интенсивный рост покрытия, чем его рост по первому механизму, происходит по второму механизму.

Рост покрытия по второму механизму можно описать реакцией:



Казалось бы, что интенсивный рост покрытия при МДО сплава ВТ6 по второму механизму практически с самого начала протекания процесса МДО противоречит известным экспериментальным данным [29, 66 81, 85]. Например, при проведении процессов МДО алюминиевых сплавов в щелочно-силикатных электролитах с увеличением толщины покрытия увеличивается анодное напряжение и энергия, выделяемая в единичных плазменных микроразрядах. Известно [29], что, чем больше анодное напряжение и энергия, выделяемая в

плазменных анодных микроразрядах, тем больше скорость роста покрытия по механизму электролиза полианионов, например, $n[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ [29], с последующим термохимическим их преобразованием до SiO_2 . Доля роста покрытия по этому механизму при длительном проведении процесса МДО становится соизмеримой с его ростом по механизму окисления металлической основы дна сквозных пор покрытия.

Рост покрытия на сплаве Д16 при аналогичных условиях проведения процесса МДО в щелочно-алюминатном электролите, что и сплава ВТ6, протекает практически с постоянной скоростью приблизительно до 80 мин (рисунок 31). Только при большей длительности проведения этого процесса скорость роста покрытия на сплаве Д16 возрастает (рисунок 32) [149].

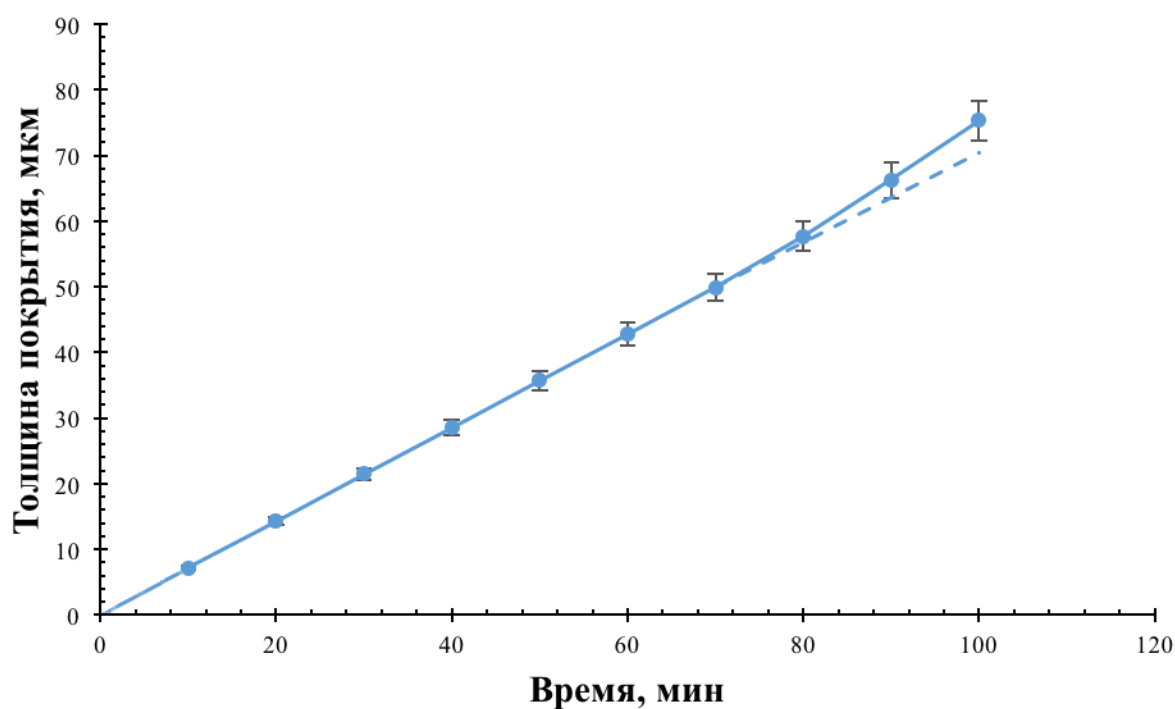


Рисунок 31 – Кинетика роста толщины покрытия при МДО сплавов Д16 при плотности переменного тока 10 А/дм^2 в щелочном электролите ($\text{pH} \approx 12,4$), содержащем 40 г/л NaAlO_2

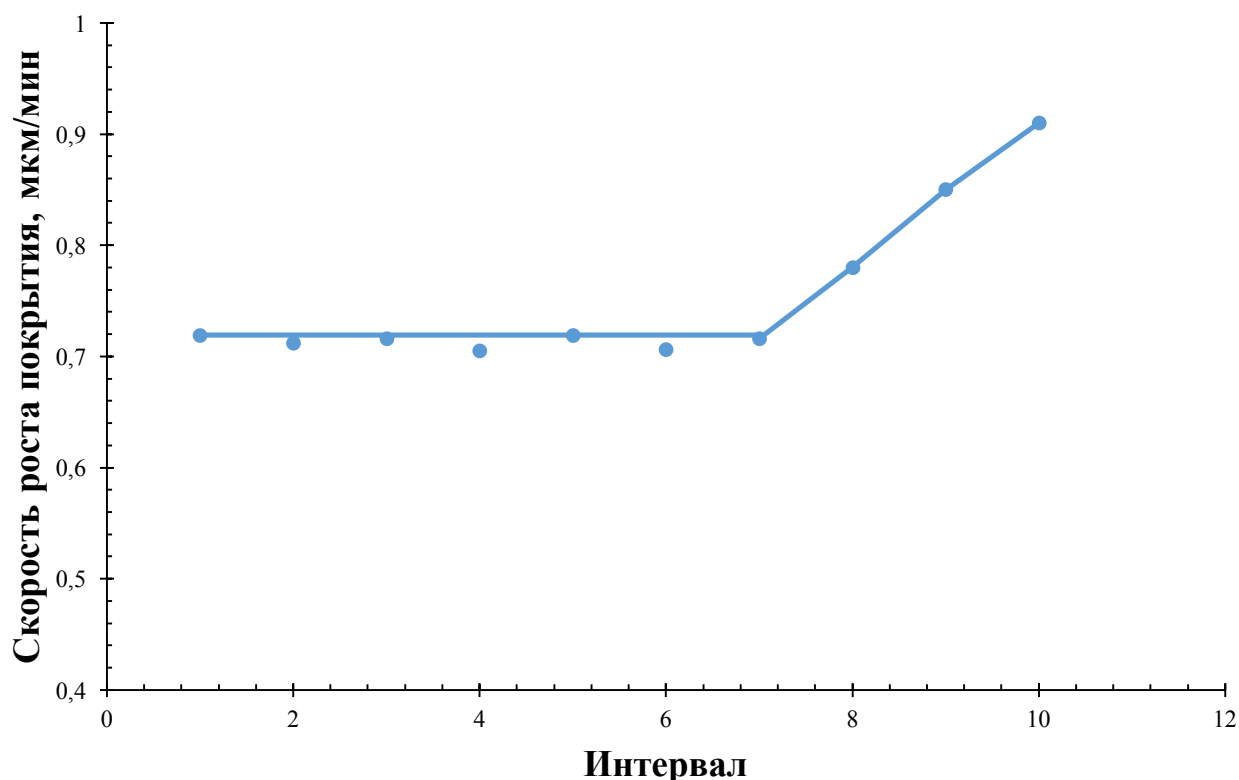
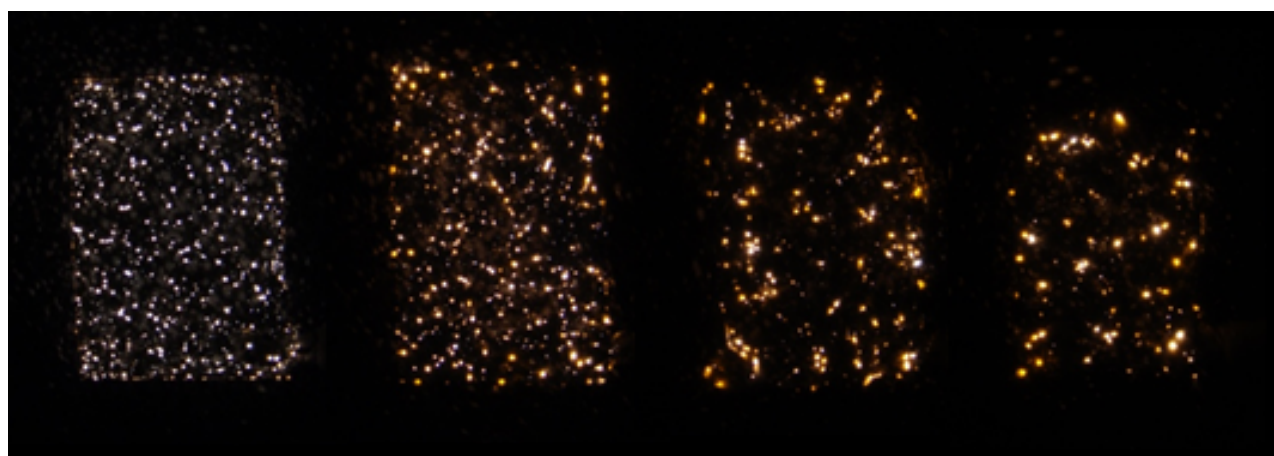


Рисунок 32 – Средние скорости роста толщины покрытия в различных временных интервалах (n) при МДО сплава Д16 в щелочном ($\text{pH} \approx 12,4$) водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 , при заданной плотности переменного тока 10 А/дм^2 ; длительность временного интервала 10 мин

Различие в зависимости средних скоростей роста покрытия от длительности проведения процессов МДО алюминиевого и титанового сплавов, по нашему мнению, обусловлена следующей причиной.

При довольно длительном проведении МДО алюминиевого сплава (практически до 80 мин) горит множество одиночных плазменных анодных микроразрядов на поверхности рабочего электрода (рисунок 33). Вследствие высокой температуры в плазменных микроразрядах (более 2500°C [18, 59, 110]) образующаяся парогазовая фаза, вероятно, перекрывает большую часть поверхности образца. Последнее, несмотря на большое анодное напряжения и заданную плотность тока (10 А/дм^2), не позволяет (ощутимо для изменения



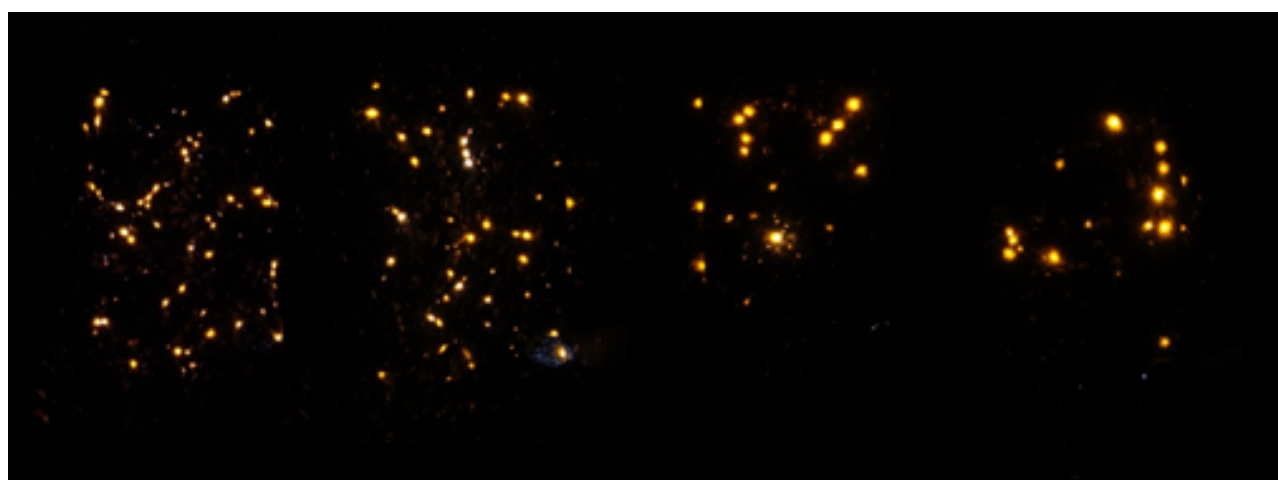
10 мин

30 мин

60 мин

80 мин

а)



10 мин

30 мин

60 мин

80 мин

б)

Рисунок 33 – Характер изменения поверхностной плотности микроразрядов на поверхности рабочих электродов при различных длительностях проведения в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 , процессов МДО сплавов: а) Д16; б) ВТ6; съемка 20 мкс

скорости роста покрытия) реализоваться электролизу полианионов при довольно длительном (приблизительно до 80 мин) протекании процесса МДО. При длительности проведения МДО сплава Д16 более 80 мин, очевидно, реализуется и рост покрытия по механизму электролиза с последующей термохимической

обработкой осажденного на поверхность полианионов тетрагидроксоалюмината ($n\text{Al}(\text{OH})_4^-$). На это указывает увеличение скорости роста покрытия (рисунок 32) с одновременным значительным уменьшением количества плазменных анодных микроразрядов (рисунок 33).

Поверхностная плотность одиночных плазменных анодных микроразрядов, реализующаяся при МДО титанового сплава, значительно меньше (рисунок 33), чем таковая при МДО алюминиевого сплава, практически с самого начала протекания этого процесса, как и суммарная мощность ($U_A \cdot I_A$), выделяемая в них в анодный «полупериод» протекания тока – значительно меньше U_A (рисунки 24, 34).

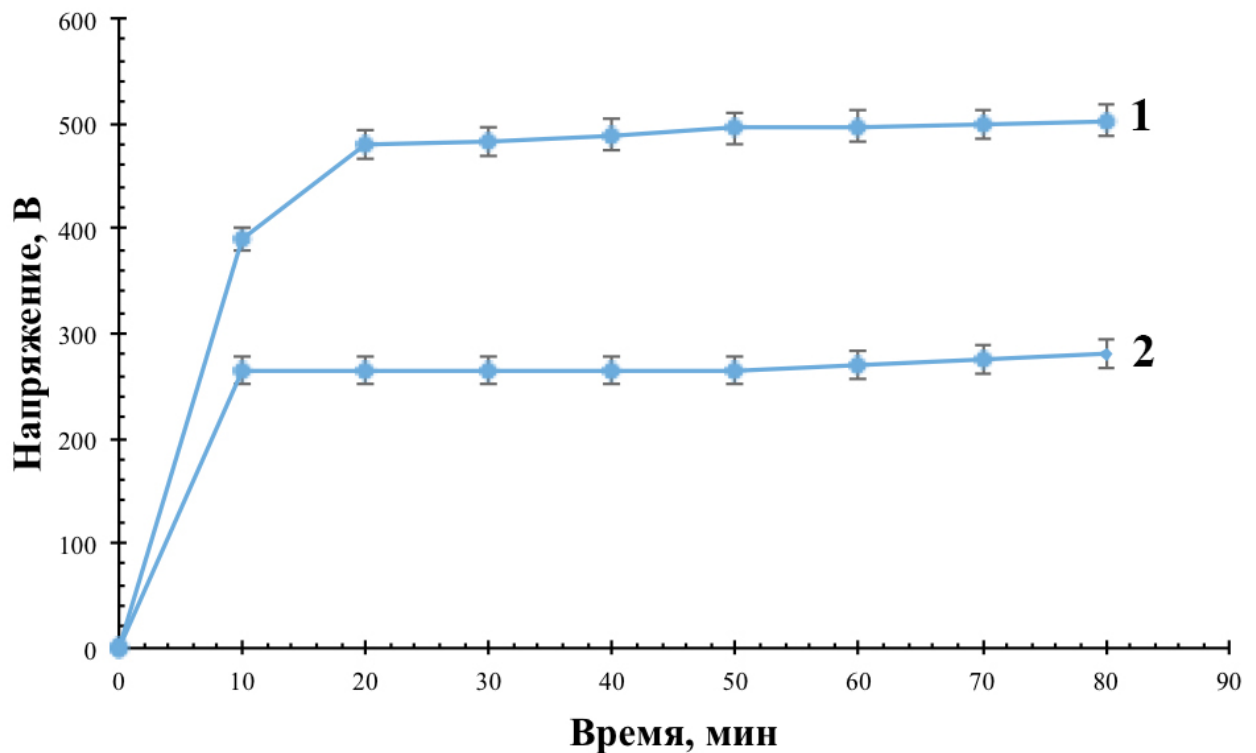


Рисунок 34 – Зависимости амплитудных анодных напряжений от длительности протекания МДО сплава Д16 (1) и сплава ВТ6 (2) при плотности тока

Вероятно, что практически с самого начала протекания МДО титанового сплава остается значительная площадь его участков, контактирующих с

электролитом, на которых и протекает процесс электролиза.

Значительное уменьшение скорости роста покрытия на сплаве ВТ6 при длительности проведения процесса МДО до 40 мин (рисунок 23), вероятно, обусловлено и увеличением интенсивности кулоновского отталкивания анионов и полианионов от поверхности рабочего электрода. Последнее, вероятно, обусловлено, тем, что в катодный «полупериод» протекания тока отсутствуют плазменные микроразряды и парогазовая фаза, которые перекрывают часть поверхности рабочего электрода. При увеличении мощности, выделяемой в плазменных микроразрядах в анодный «полупериод» протекания тока, уменьшается площадь, на которой реализуется электролиз.

Несомненно, что при уменьшении скорости роста покрытия по первому и второму механизмам увеличивается скорость окисления металлической основы пор покрытия (третий механизм роста толщины покрытия), так как токи, идущие на рост покрытий по трем механизмам, протекают параллельно. На это указывают:

1) отношение количества молекул оксида алюминия к оксиду титана. Их отношение, рассчитанное из массовых долей оксидов с учетом их молекулярной массы и входящих TiO_2 и Al_2O_3 в оксид TiAl_2O_5 , изменяется незначительно с увеличением толщины покрытия от 16 до 80 мкм. Оно лежит в интервале 1,47 – 1,63. При этом рассчитанное изменение количества молекул Al_2O_3 , TiO_2 при различных толщинах покрытий, полученных после МДО титанового сплава, максимально отличаются на 6,5 %, 10,5 % соответственно;

2) образование только $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в относительно тонких (не более 30 мкм) покрытиях (рисунки 28, 29, таблицы 6, 7), когда образование оксида титана протекает в основном по механизму миграции и диффузии катионов титана. Образование только $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в более толстых покрытиях (рисунки 28, 29, таблицы 6, 7), когда образование оксида титана начинает интенсивно протекать и по механизму окисления металлической основы в сквозных порах пор покрытия. Происходит разогрев не только внутренних слоев покрытий, но и их внешних слоев вследствие большой энергии, выделяющейся в плазменных микроразрядах.

3.1.5 Причина различного фазового состава внешних слоев покрытий, сформированных на алюминиевом и титановом сплавах при их МДО в щелочных электролитах, содержащих ТЖС и алюминат натрия соответственно

Авторы [59, 75, 129] считают, что при прогреве вещества в локальных местах покрытия, сформированного на алюминиевых сплавах при их МДО, анодными микродуговыми разрядами (в местах микроразрядов и на участках, прилегающих к ним) до температур более 1200 °С аморфное покрытие переходит сначала в η - (или γ -), δ -, а затем в α -модификацию оксида алюминия, т.е. оксид алюминия через серию промежуточных фаз превращается в устойчивую кристаллическую форму α - Al_2O_3 (корунд).

В [29, 91] было дополнено, что только при нагреве покрытия и слоя сплава, прилегающего к нему, реализуется существование временных интервалов, достаточных для поддержания температуры в местах реализации микроразрядов и в областях покрытия, прилегающих к ним, выше температур интенсивных фазовых превращений. Температуры, при которых интенсивно протекают фазовые переходы I рода, представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Температуры интенсивных фазовых переходов между различными модификациями оксида алюминия [75, 143]

Фазовый переход	Температура, °С
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	850
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	1050
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1200

Вследствие градиента температуры (её увеличения в направлении металлической основы от внешнего слоя покрытия, контактирующего с охлаждающим электролитом) количество высокотемпературных модификаций

оксида алюминия во внешнем слое покрытия меньше, чем во внутреннем и должно возрасти в последнем с ростом толщины покрытия [29, 91, 129].

По этой причине при МДО алюминиевого сплава в щелочно-силикатном электролите, внешний слой покрытия, контактирующий с охлаждаемым электролитом, преимущественно состоит из низкотемпературных модификаций оксида алюминия (γ - и η - Al_2O_3), а также из аморфного SiO_2 и, как правило, в нем находится муллит ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), если процесс МДО был проведен в щелочном водном растворе, содержащем 7 – 30 г/л ТЖС, а содержание δ - и α - Al_2O_3 возрастает с увеличением толщины покрытия во внутреннем его слое [29, 75, 129].

Вместе с тем существует и иная точка зрения на интенсификацию процесса образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия в микродуговом покрытии с ростом его толщины.

R. McPherson [130] установил механизм формирования различных фаз оксида алюминия при процессах плазменного напыления. Он установил, что критическое значение эффективной энергии образования центров кристаллизации (Q_α) для α - Al_2O_3 выше, чем Q_γ для γ - Al_2O_3 . В соответствии с классическим уравнением, описывающим скорость образования центров кристаллизации в стационарном режиме:

$$I = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (10)$$

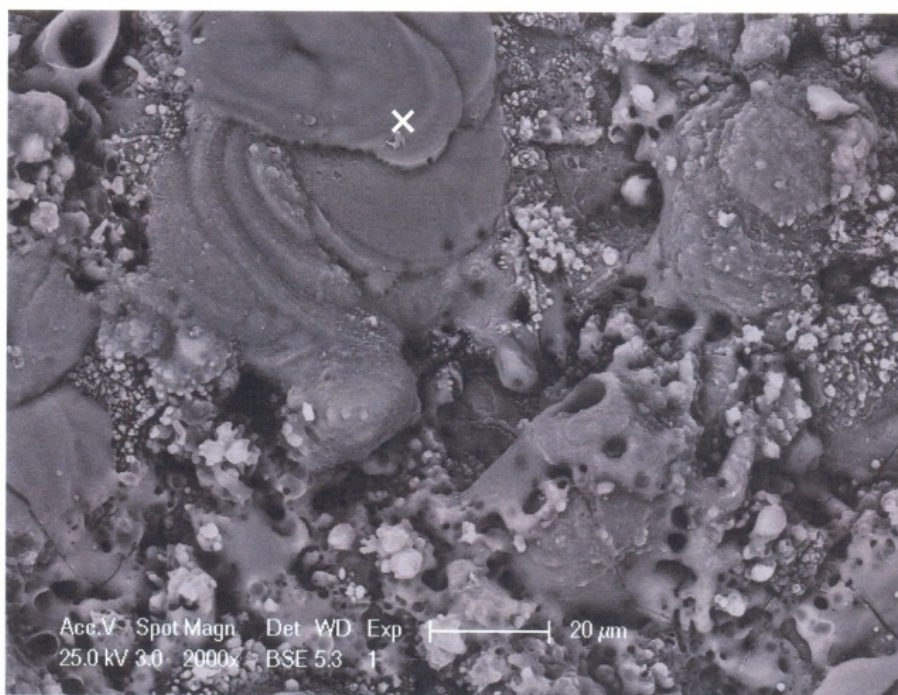
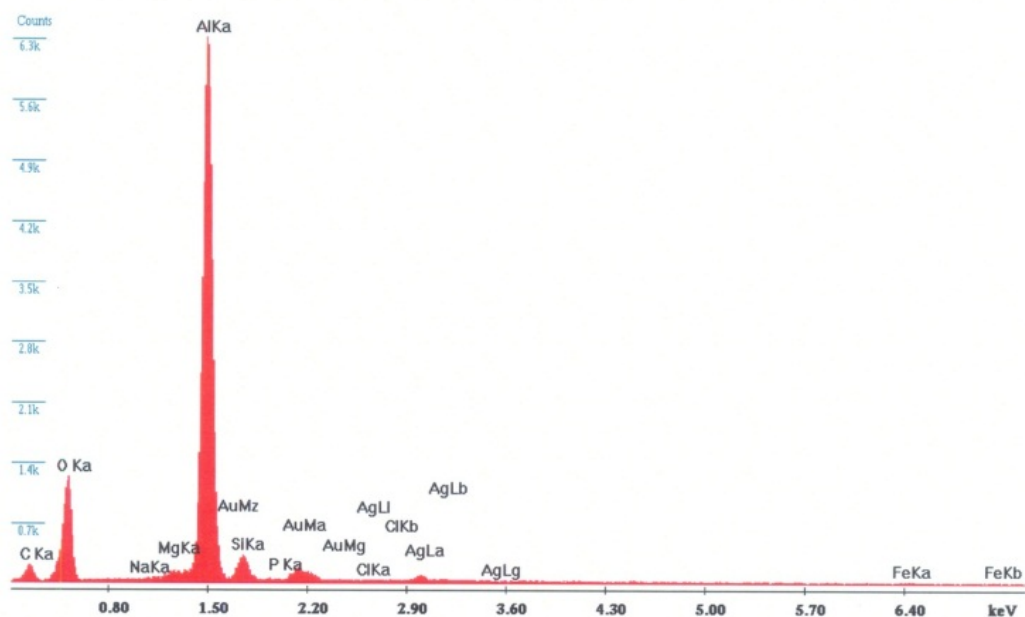
где A – постоянная величина,

Q – эффективная энергия активации,

k – константа Больцмана,

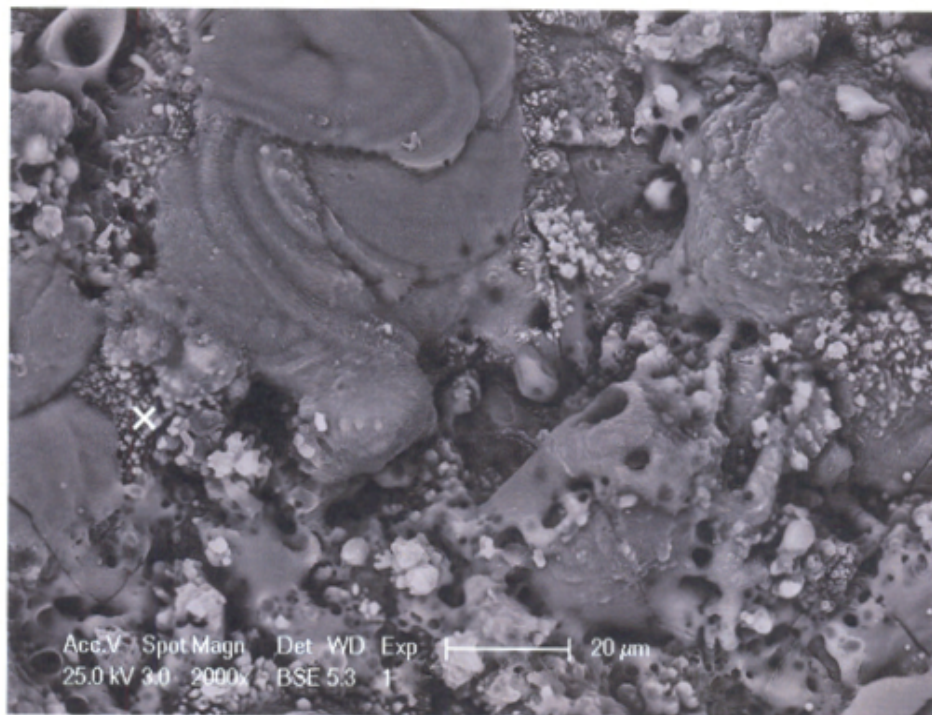
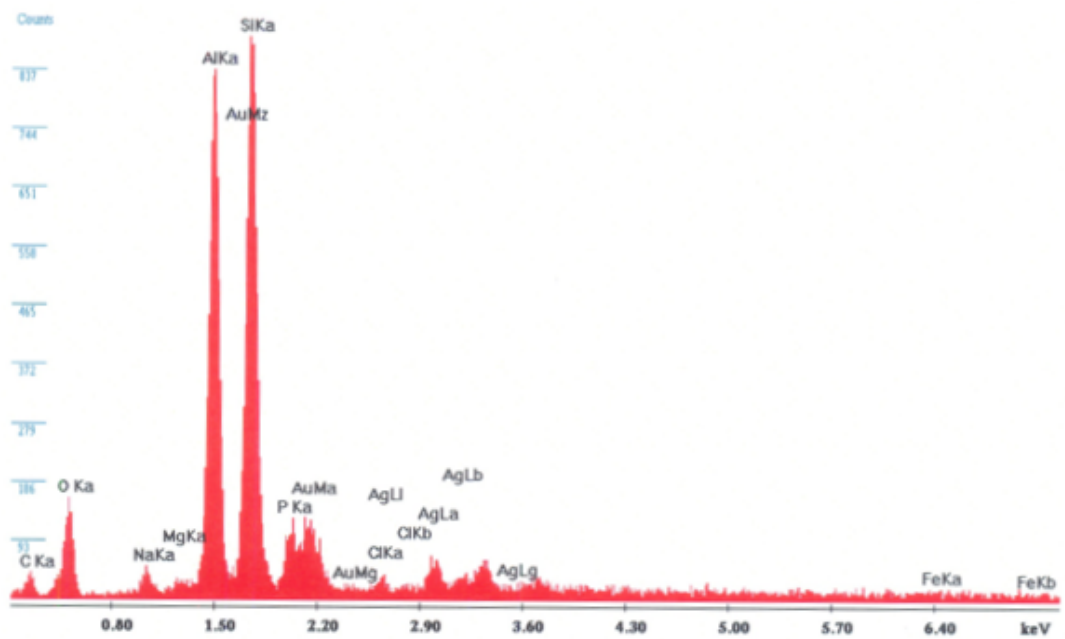
T – абсолютная температура.

скорость образования центров кристаллизации (I) в капельках расплавленного оксида для γ - Al_2O_3 больше, чем для α - Al_2O_3 при больших скоростях охлаждения. Следовательно, при затвердевании капелек расплавленного оксида алюминия более высокие скорости охлаждения способствуют формированию в большей степени фазы γ - Al_2O_3 .



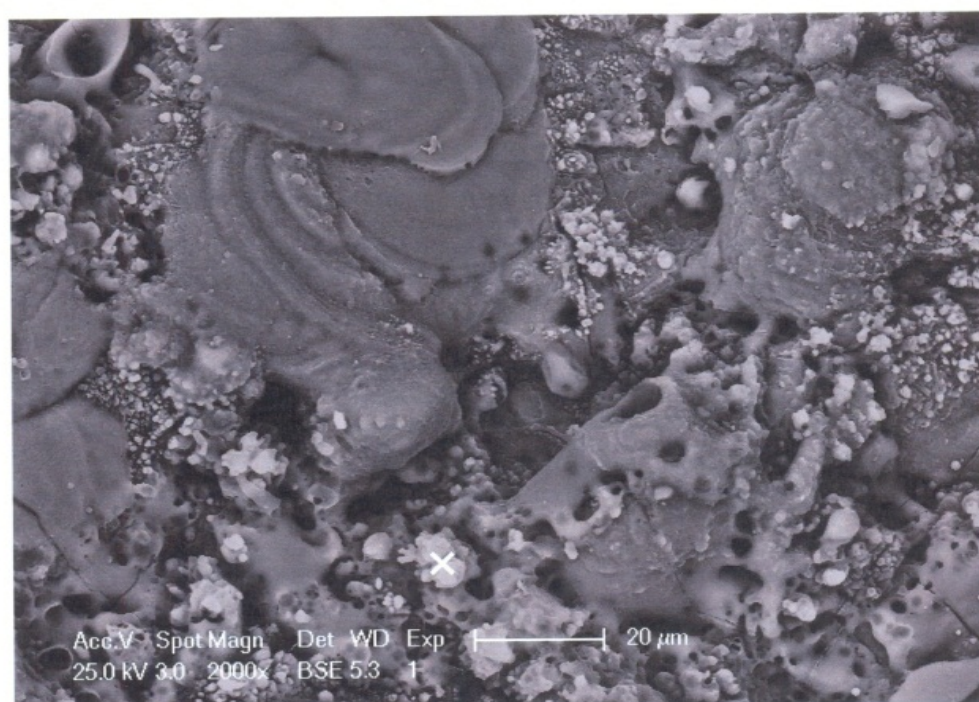
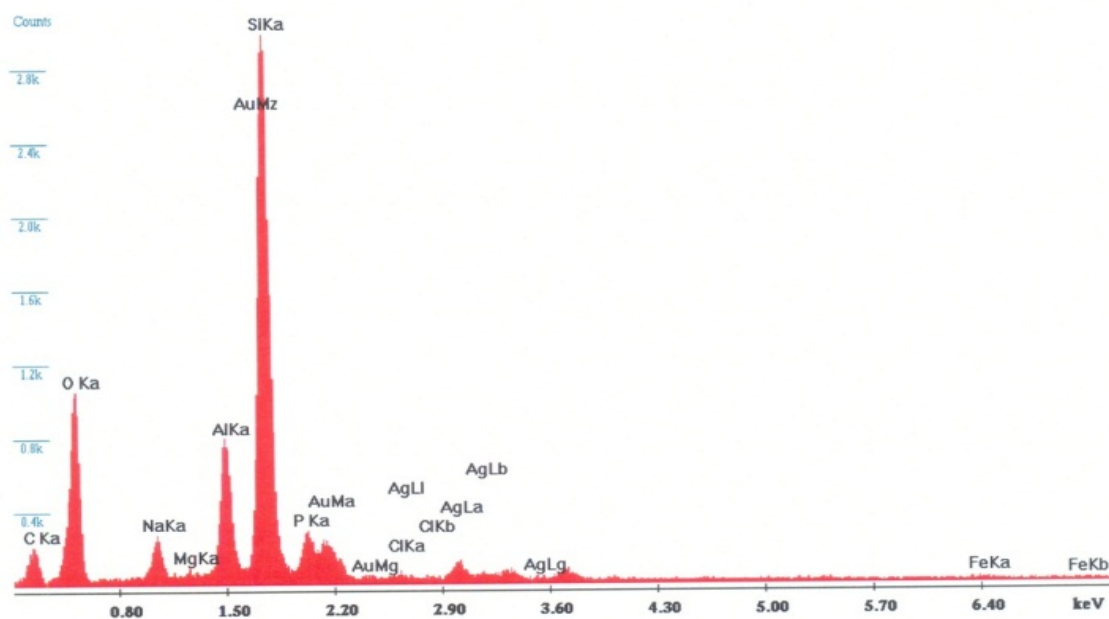
(a)

Рисунок 35 – Данные ЭДС анализа различных участков поверхности покрытия толщиной приблизительно 80 мкм, сформированного на сплаве Д16 после его МДО в щелочно-силикатном электролите; крестиками указаны проанализированные (а, б, в) места поверхности покрытия



(б)

Рисунок 35 – Данные ЭДС анализа различных участков поверхности покрытия толщиной приблизительно 80 мкм, сформированного на сплаве Д16 после его МДО в щелочно-силикатном электролите; крестиками указаны проанализированные (а, б, в) места поверхности покрытия



в)

Рисунок 35 – Данные ЭДС анализа различных участков поверхности покрытия толщиной приблизительно 80 мкм, сформированного на сплаве Д16 после его МДО в щелочно-силикатном электролите; крестиками указаны проанализированные (а, б, в) места поверхности покрытия

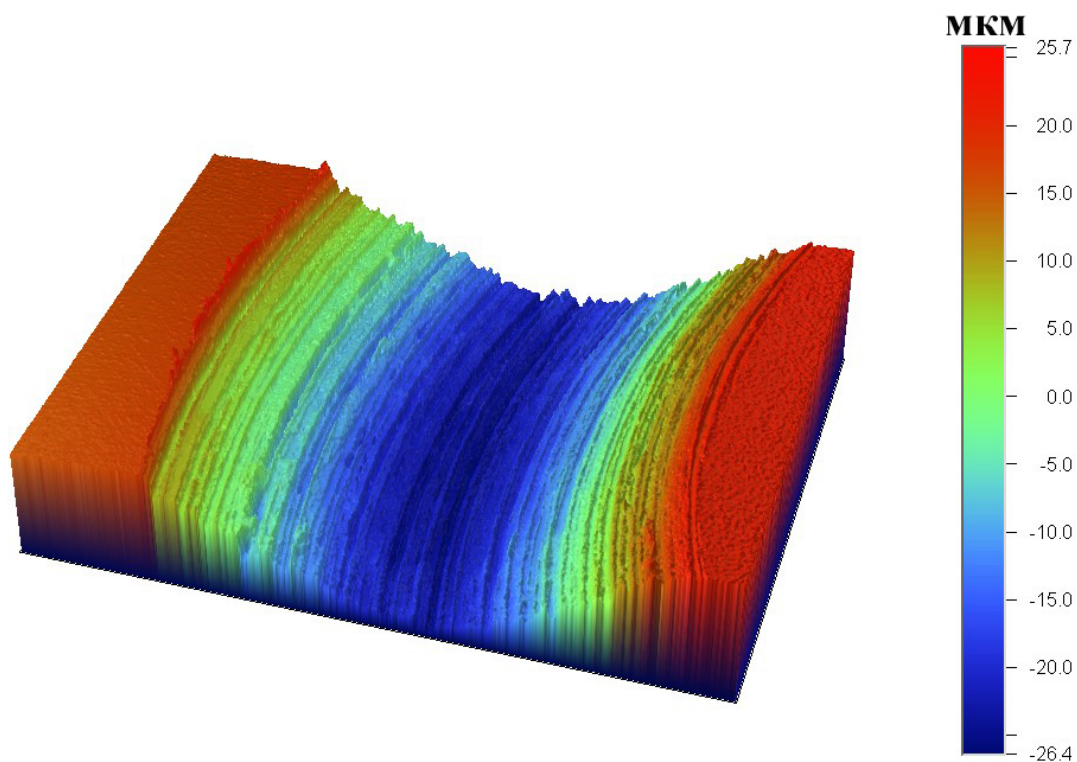
Возможно, что оба механизма образования высокотемпературной модификации оксида алюминия в микродуговом покрытии имеют место.

Во внешних слоях покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах в щелочно-силикатных электролитах, на участках покрытия, располагающихся между оксидом алюминия расположены аморфный оксид кремния и муллит (рисунок 35) с низкими коэффициентами теплопроводности [131]. Поэтому застывание расплава оксида алюминия протекает с большой скоростью (время застывания приблизительно 3,5 мс [29, 132]).

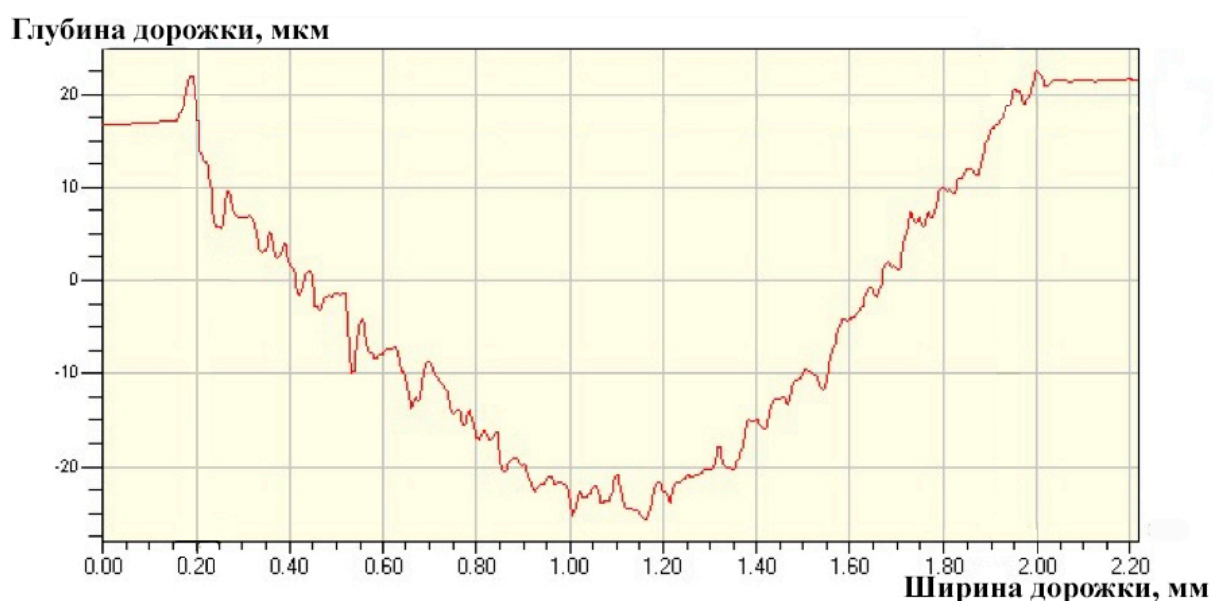
Нагрев как внутренних, так и внешних слоев покрытий толщиной 40 и более мкм, формирующихся при МДО титанового сплава в щелочно-алюминатных электролитах, вследствие большой энергии, выделяющейся в плазменных микроразрядах, и низкой теплопроводности титана по сравнению с таковой у алюминия увеличивает время застывания расплава. Это приводит к первоначальной кристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на одних локальных участках покрытия, а на других – к первоначальной кристаллизации рутила после функционирования «перемещающихся» анодных плазменных микроразрядов. Затем на различных локальных участках выпадают эвтектики ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiAl}_2\text{O}_5$; $\text{TiO}_2 + \text{TiAl}_2\text{O}_5$), как показали данные анализа, проведенного авторами [21]. В среднем же (на макроуровне) состав покрытия практически однороден.

3.1.6 Износостойкость покрытия, полученного на сплаве ВТ6 методом МДО с пропусканием переменного ($I_A/I_K = 1$) тока между электродами

Покрyтия, полученные методом МДО по разработанному технологическому режиму, в значительной степени увеличивают износостойкость сплава ВТ6. Например (рисунок 36), при нагрузке 10 Н средний приведенный износ внутреннего слоя покрытия толщиной 80 мкм полученного на сплаве ВТ6 после проведения процесса МДО в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 ($8,8 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$), практически в 6 раза меньше, чем таковой у сплава без покрытия ($5,3 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$).

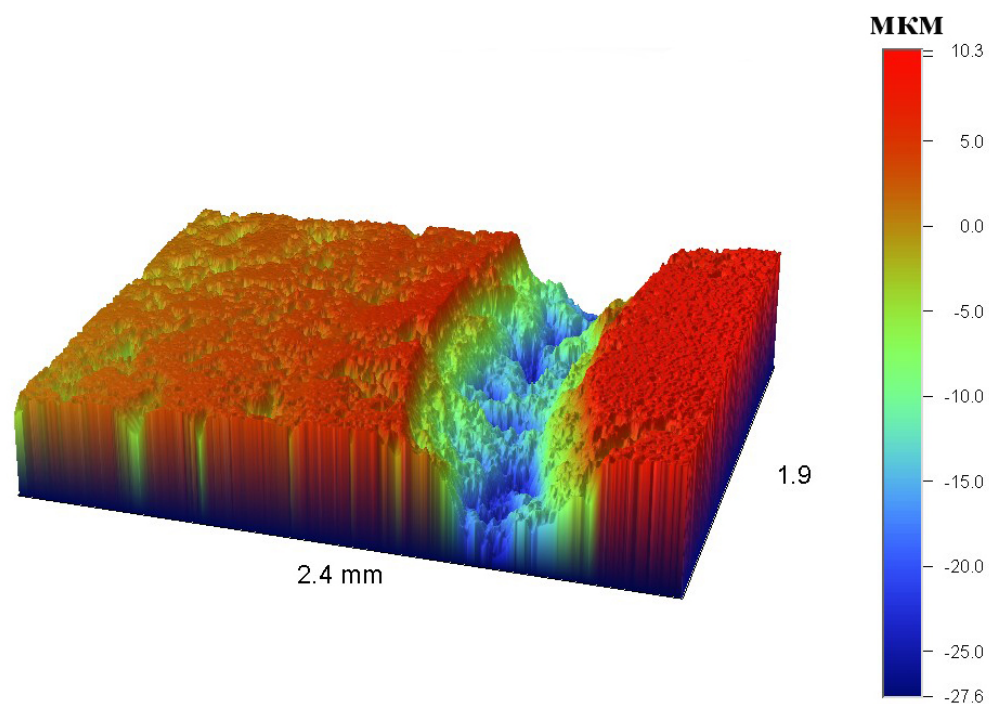


а)

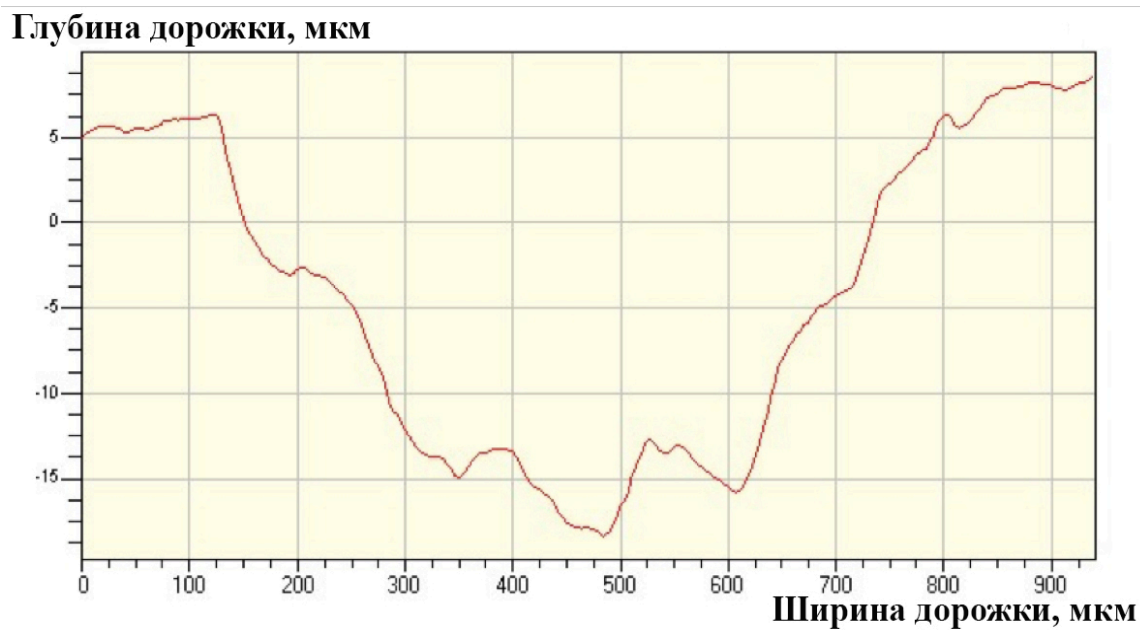


б)

Рисунок 36 – Трехмерные изображения (а, в) и профиль дорожек износа (б, г) образцов после испытаний при нагрузке 10 Н сплава ВТ6 (а, б) и внутреннего слоя покрытия, толщиной приблизительно 80 мкм, полученного в щелочном (рН 12,4) водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 (в, г) при $I_A/I_K = 1$



в)



г)

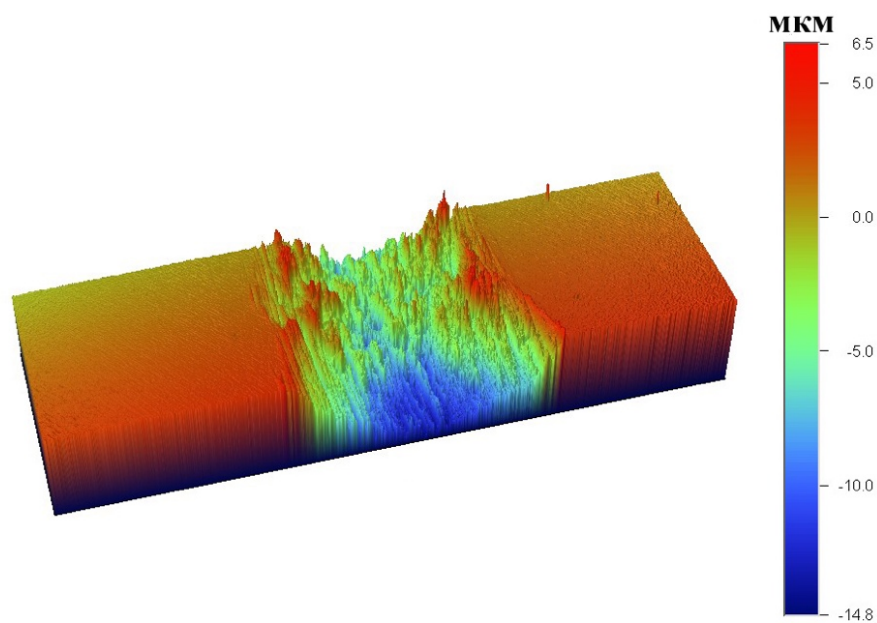
Рисунок 36 – Трехмерные изображения (а, в) и профили дорожек износа (б, г) образцов после испытаний при нагрузке 10 Н сплава ВТ6 (а, б) и внутреннего слоя покрытия, толщиной приблизительно 80 мкм, полученного в щелочном (рН 12,4) водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 (в, г) при $I_A/I_K = 1$

При этом при нагрузке 1 Н покрытие, в отличие от сплава ВТ6, практически не подвержено износу (рисунок 37).

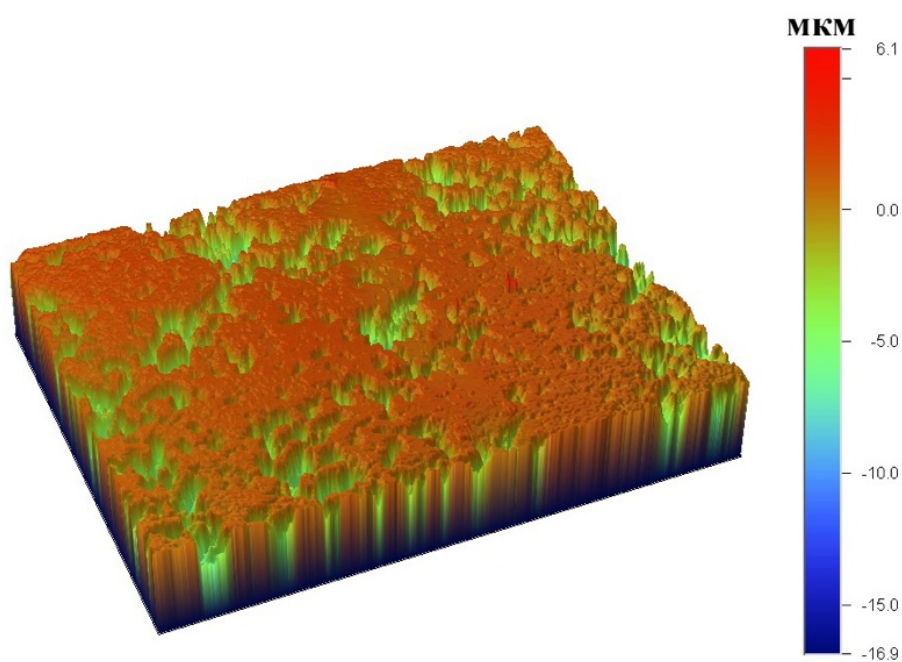
Таким образом, покрытие, полученное методом МДО на сплаве ВТ6 в щелочном ($\text{pH} \approx 12,4$) водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 , значительно увеличивает его износостойкость [109, 145].

Высокая износостойкость покрытия, полученного методом МДО в щелочном электролите, содержащем 40 г/л NaAlO_2 , обусловлена наличием в нем (таблицы 6, 7, рисунки 28, 29) высокотемпературной модификации оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Несомненно, что перенос полианионов тетрагидросоалюмината к рабочему электроду, а следовательно, концентрация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытии зависят от величин анодной (I_A) и катодной (I_K) составляющих переменного тока. Несомненно, что изменяя отношение I_A/I_K можно получать необходимый фазовый состав покрытий и еще в большей степени увеличить их износостойкость.

На возможность управления фазовым составом покрытий при проведении МДО титанового сплава за счет изменения формы тока указывают и данные, приведенные в [21]. Однако в [21] не было установлено влияние асимметричности тока при постоянной величине его анодной составляющей на изменение кинетики роста толщины покрытий, их фазового состава и износостойкости, а также не дан глубокий анализ причин этих изменений.



а)



б)

Рисунок 37 – Трехмерные изображения образцов после испытаний при нагрузке 1Н сплава ВТ6 (а) и покрытия, толщиной 80 мкм, полученного в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 (б)

3.2 Технологический режим получения износостойких покрытий на сплавах ВТ6, γ -TiAl методом МДО

3.2.1 Управление фазовым составом покрытий, сформированных на сплаве ВТ6 после его МДО в щелочно-алюминатном электролите, за счет изменения асимметричности задаваемого тока

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 38 и в таблице 9, следует, что асимметричный ток существенно влияет на скорость роста толщины покрытий, их фазовый состав и износостойкость [147].

Наиболее вероятными причинами изменения фазового состава покрытий при изменении формы тока могут являться: 1) кулоновское отталкивание полианионов тетрагидроксоалюмината (катодная поляризация рабочего электрода) из слоя электролита, прилегающего к этому электроду, или их притяжение в этот слой (анодная поляризация рабочего электрода); т.е. уменьшение или увеличение их концентрации в этом слое по сравнению с концентрацией в объеме электролита; 2) изменение скорости растворения поверхностного слоя и тонких слоев покрытия в открытых порах вследствие различных значений pH электролита, прилегающего к рабочему электроду. Увеличение pH электролита при большой катодной поляризации рабочего электрода должно приводить к увеличению сквозных пор в покрытии; 3) различная степень функционирования «катодной мешалки». «Катодная мешалка» – катодное выделение водорода (5), приводящее к перемешиванию электролита, находящегося в слое, прилегающего к рабочему электроду и в порах покрытия и в охлаждаемом объеме рабочей ванны. В ее отсутствии или низкой степени функционирования (анодный режим или проведение процесса МДО при заданном отношении $I_A/I_K > 1$), несомненно, происходит большой нагрев поверхностного слоя сплава и покрытия. Это приводит к увеличению вероятности появления α -Al₂O₃ в покрытии.

Действительно, вследствие насыщения слоя электролита, контактирующего с рабочим электродом, полианионами тетрагидроксоалюмината ($nAl(OH)_4^-$) при

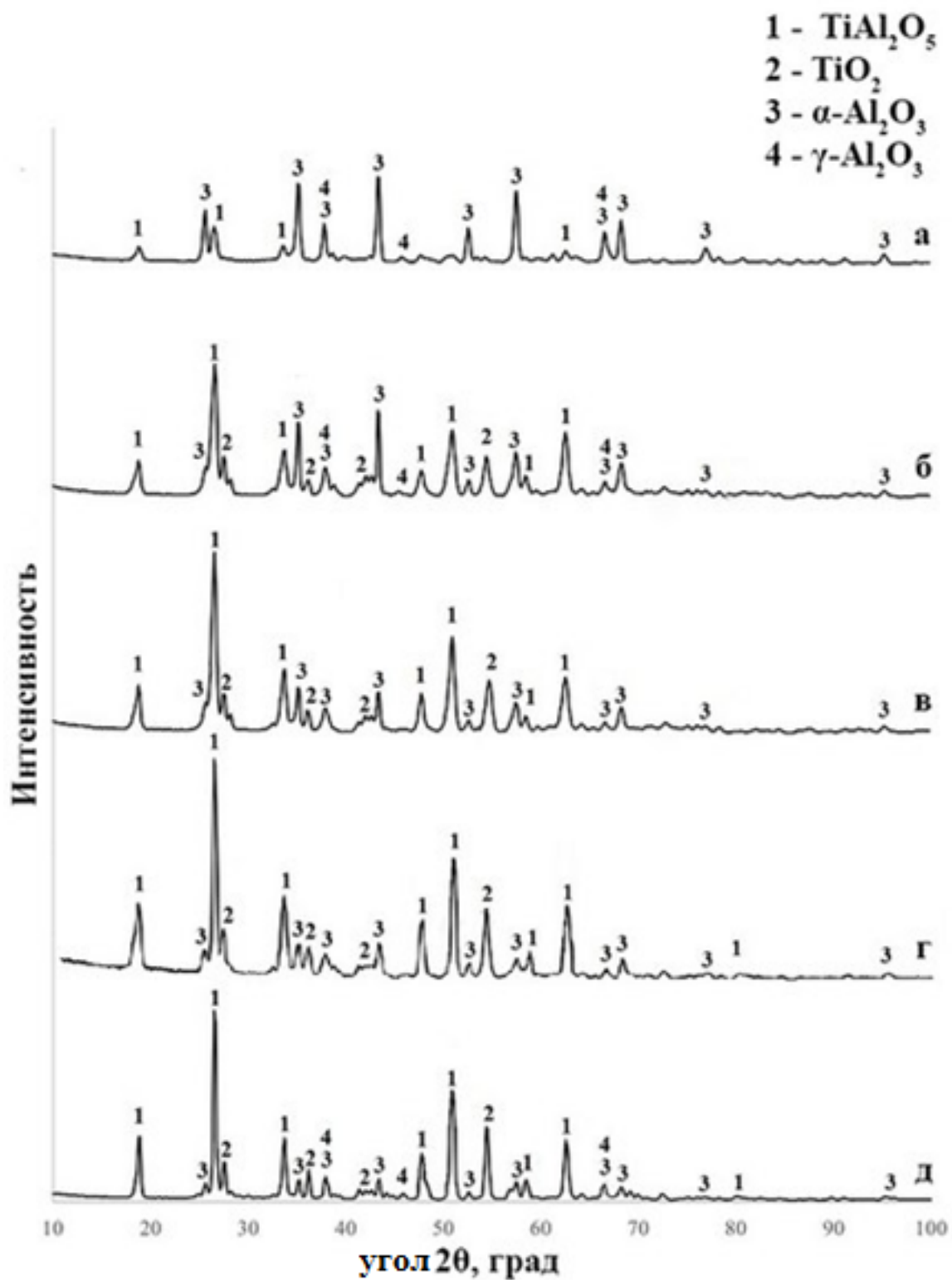


Рисунок 38 – Дифрактограммы покрытий толщиной приблизительно 80 мкм, полученных на сплаве ВТ6 в различных электрических режимах: а) $I_K/I_A = 0$; б) $I_A/I_K = 1,4$; в) $I_A/I_K = 1,18$; г) $I_A/I_K = 1$; д) $I_K/I_A = 1,4$; ($i_A = 5 \text{ A/дм}^2$)

Таблица 9 – Данные количественного рентгенофазового анализа покрытий толщиной приблизительно 80 мкм, полученных на сплаве ВТ6 при проведении процессов ПЭО при различных электрических режимах: а) $I_K/I_A = 0$; б) $I_A/I_K = 1,4$; в) $I_A/I_K = 1,18$; г) $I_A/I_K = 1$; д) $I_K/I_A = 1,4$; ($i_A = 5 \text{ А/дм}^2$)

Фаза	Структурный тип	Объемные доли, %	Массовая доля, %	Периоды, нм
1	2	3	4	5
а)				
TiAl_2O_5	oC32/4	22,9	22,1	a= 0,3593 b= 0,9430 c= 0,9670
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	hR10/1	66,1	67,4	a = 0,4762 c = 1,3013
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	cF120/4	11,0	10,5	a= 0,7914
б)				
TiAl_2O_5	oC32/4	42,6	41,2	a = 0,3593 b= 0,9451 c= 0,9681
TiO_2	tP6/1	1,3	1,5	a= 0,4587 c= 0,2956
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	hR10/1	53,4	55,4	a= 0,4766 c=1,3029
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	cF120/4	2,7	1,9	a = 0,7893
в)				
TiAl_2O_5	oC32/4	55,8	53,7	a = 0,3589 b = 0,9435 c = 0,9660
TiO_2	tP6/1	4,6	5,2	a= 0,4586 c= 0,2957
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	hR10/1	39,6	41,1	a= 0,4759 c=1,3001
г)				
TiAl_2O_5	oC32/4	65,0	63,0	a= 0,3586 b= 0,9441 c= 0,9666
TiO_2	tP6/1	8,9	9,8	a= 0,4586 c= 0,2957
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	hR10/1	26,1	27,2	a= 0,4760 c=1,3007

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5
д)				
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	63,3	61,4	a= 0,3587 b= 0,9439 c= 0,9673
TiO ₂	tP6/1	15,6	16,9	a= 0,4588 c= 0,2956
α -Al ₂ O ₃	hR10/1	15,6	16,4	a= 0,4763 c=1,3010
γ -Al ₂ O ₃	cF120/4	5,5	5,3	a = 0,7892

проведении МДО сплава ВТ6 в анодном режиме, по сравнению с проведением процессов МДО в анодно-катодных режимах, основой покрытия становится α -Al₂O₃ (рисунок 38, таблица 9). Скорость роста толщины серо-белого покрытия только при анодной поляризации рабочего электрода является большой (приблизительно 4 мкм/мин до толщины покрытия 80 мкм).

Последнее, вероятно, обусловлено не только большой скоростью роста покрытия из-за увеличения интенсивности электролиза полианионов $n\text{Al}(\text{OH})_4^-$ с последующей их термохимической обработкой, но и высокой его пористостью, образованием в нем нано- и микротрещин [133]. На высокую пористость покрытия указывают первоначально неравномерный ее рост на различных участках образца, высокая его шероховатость ($R_a = 23 \pm 4,5$) и низкая износостойкость (рисунок 39; таблица 10). Износостойкость титанового сплава после нанесения такого покрытия увеличивается не более, чем в 1,25 раза (таблица 10), несмотря на то, что максимальная (1140 HV) и средняя (880 HV) его микротвердости приблизительно в 1,5 раза больше, чем у покрытий на основе TiAl₂O₅.

Несмотря на отсутствие катодной поляризации рабочего электрода, неравномерная толщина покрытия на различных участках поверхности образца (отсутствие плазменных микроразрядов на ряде участков), вероятно, является основной причиной наличия не только высокотемпературной (α -Al₂O₃), но и низкотемпературной модификации оксида алюминия (γ -Al₂O₃) в покрытии

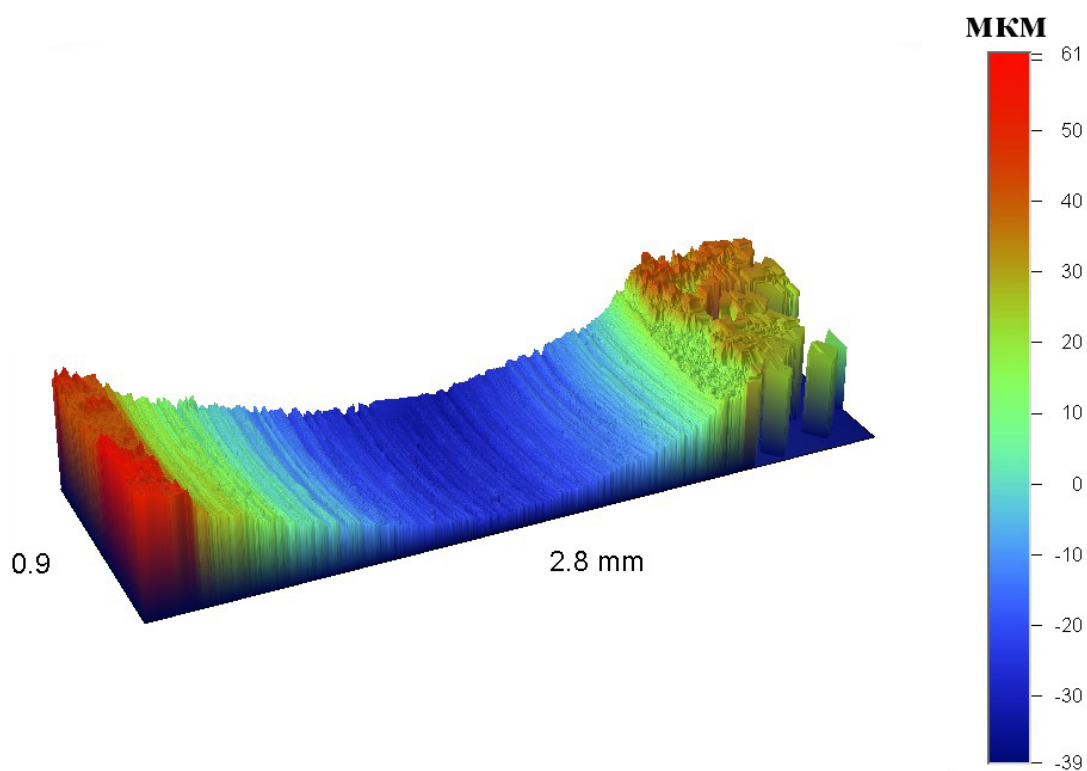
Таблица 10 – Приведенные износы покрытий, толщиной приблизительно 80 мкм, полученных методом МДО при различных электрических режимах, после испытаний при нагрузке 10 Н

Образцы из ВТ6 с покрытиями	Электрический режим	Приведенный износ $v \cdot 10^{-4}$, мм ³ /м·Н
ВТ6 + покрытие	$I_K/I_A = 0$	4,25
ВТ6 + покрытие	$I_a/I_k=0,85$	2,29
ВТ6 + покрытие	$I_a/I_k=1,18$	0,43
ВТ6 + покрытие	$I_a/I_k=1,4$	0,82

(рисунок 38, таблица 9). В местах, расположенных на небольшом расстоянии от микроразрядов, покрытие имеет более высокую температуру, чем на более удаленных участках. С увеличением температуры растет интенсивность растворения оксидов титана и алюминия в щелочном водном растворе.

Проведение процесса МДО при аналогичных условиях, но при заданном отношении $I_K/I_A = 1,4$ ($i_A = 5$ А/дм²) приводит (рисунок 38, таблица 9) к уменьшению концентрации α -Al₂O₃ приблизительно на 10,5 % об., увеличению концентрации TiO₂ не менее, чем на 6 % об. при практически одинаковом количестве двойного оксида в покрытии, полученном и после проведения процесса при заданном отношении $I_K/I_A = 1$ ($i_A = 5$ А/дм²).

Средняя скорость роста покрытия до толщины 80 мкм при заданном отношении $I_K/I_A = 1,4$ ($i_A = 5$ А/дм²) является минимальной (приблизительно 0,4 мкм/мин) по сравнению с таковыми при других заданных электрических режимах проведения МДО этого сплава. Большой приведенный износ покрытия (рисунок 40, таблица 10), полученного при $I_K/I_A = 1,4$, чем – при $I_K/I_A = 1$ приблизительно в 2,6 раза указывает на необходимость большего содержания α -Al₂O₃, чем 15,6 % об. (рисунки 38 – 40, таблицы 9, 10). Кроме того, возможно, большой приведенный износ покрытия ($2,29 \cdot 10^{-4}$ мм³/м·Н) обусловлен и возрастанием пористости покрытия из-за увеличения рН электролита, контактирующего с рабочим электродом. На увеличение рН электролита косвенно указывает наличие участка длительного отсутствия роста катодного и анодного

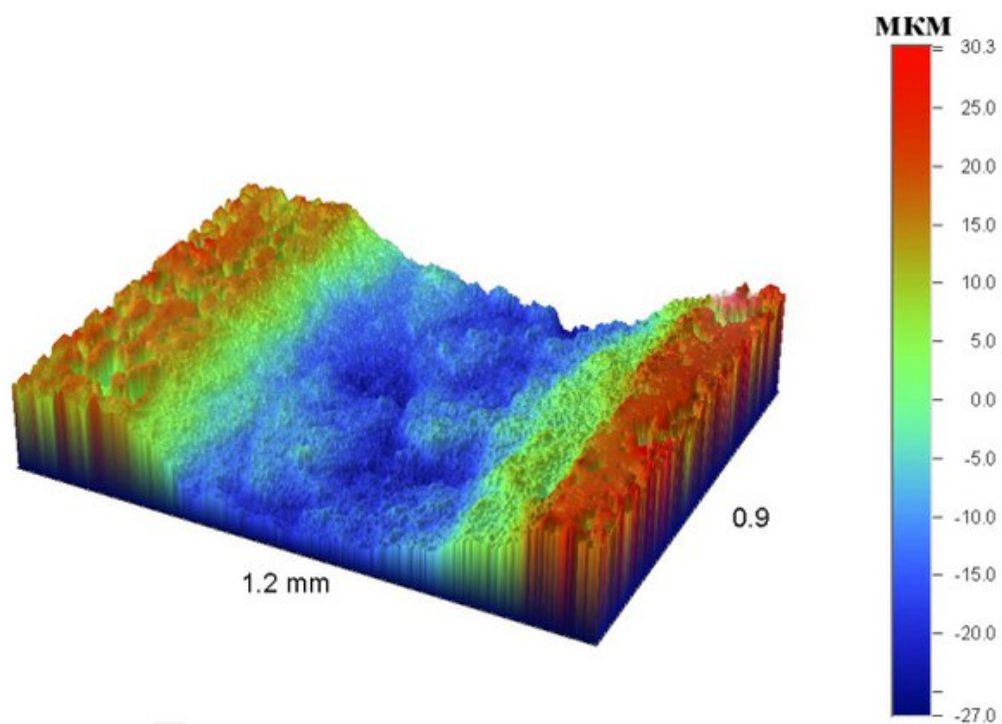


а)



б)

Рисунок 39 – Трехмерное изображение (а) и профиль (б) дорожки износа покрытия толщиной 80 мкм после испытаний при нагрузке 10 Н, полученного в щелочном водном растворе в анодном режиме, содержащем 40 г/л NaAlO_2



а)

Глубина дорожки, мкм



б)

Рисунок 40 – Трехмерное изображение (а) и профиль дорожки износа (б) образца после испытаний при нагрузке 10 Н покрытия, толщиной 80 мкм, полученного в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 ; $I_K/I_A = 1,4$

напряжения, а затем резкое их уменьшение при проведении процесса МДО с протеканием между электродами асимметричного тока с отношением $I_K/I_A = 1,4$ (рисунок 41). При уменьшении анодного напряжения приблизительно до 170 В значительно уменьшается интенсивность горения микроразрядов, а скорость роста покрытия после достижения толщины приблизительно 82 мкм стремится к нулю.

После проведения процесса МДО при $I_A/I_K = 1,18$ ($i_A = 5 \text{ А/дм}^2$) значительно (не менее, чем в 2 раза) уменьшается приведенный износ покрытия по сравнению с таковым после проведения этого процесса при $I_A/I_K = 1$ (рисунки 36, 42, таблица 10). Износостойкость сплава ВТ6 увеличивается практически в 12 раз после его МДО при $I_A/I_K = 1,18$ (рисунки 36, 42, таблица 10). После проведения МДО сплава ВТ6 по этому электрическому режиму в покрытии на основе TiAl_2O_5 возрастает количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 39,6 % об., а концентрация TiO_2 уменьшается до 4,6 % об. (рисунок 38, таблица 9)*.

Средняя скорость покрытия при МДО сплава ВТ6 при $I_A/I_K = 1,18$ (приблизительно 1,67 мкм/мин) больше, чем таковая – при $I_A/I_K = 1$ (0,99 мкм/мин).

Однако при дальнейшем увеличении (рисунок 38, таблица 9) в покрытии содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и уменьшения количества TiO_2 (процесс МДО был проведен при $I_A/I_K = 1,4$) приведенный износ увеличился до $0,82 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$ (рисунок 43), что в практически в 2 раза больше, чем у покрытия, полученного после проведения МДО сплава ВТ6 при $I_A/I_K = 1,18$.

Когда $I_A/I_K > 1$, происходит постоянное увеличение анодного напряжения при проведении процессов МДО. Анодное напряжение тем больше, чем больше отношение I_A/I_K (рисунок 41).

Для оценки адгезии покрытия, полученного при длительности проведения МДО сплава ВТ6 80 мин (толщина покрытия приблизительно 80 мкм) при заданном отношении $I_A/I_K = 1,18$, к металлической основе использовали скретч-тест. Только при нагрузке 50 Н (рисунок 44) происходил скол покрытия с поверхности образца.

* Сравнения, как правило, приводятся с износостойкостью и фазовым составом покрытия, полученного при $I_A/I_K = 1$.

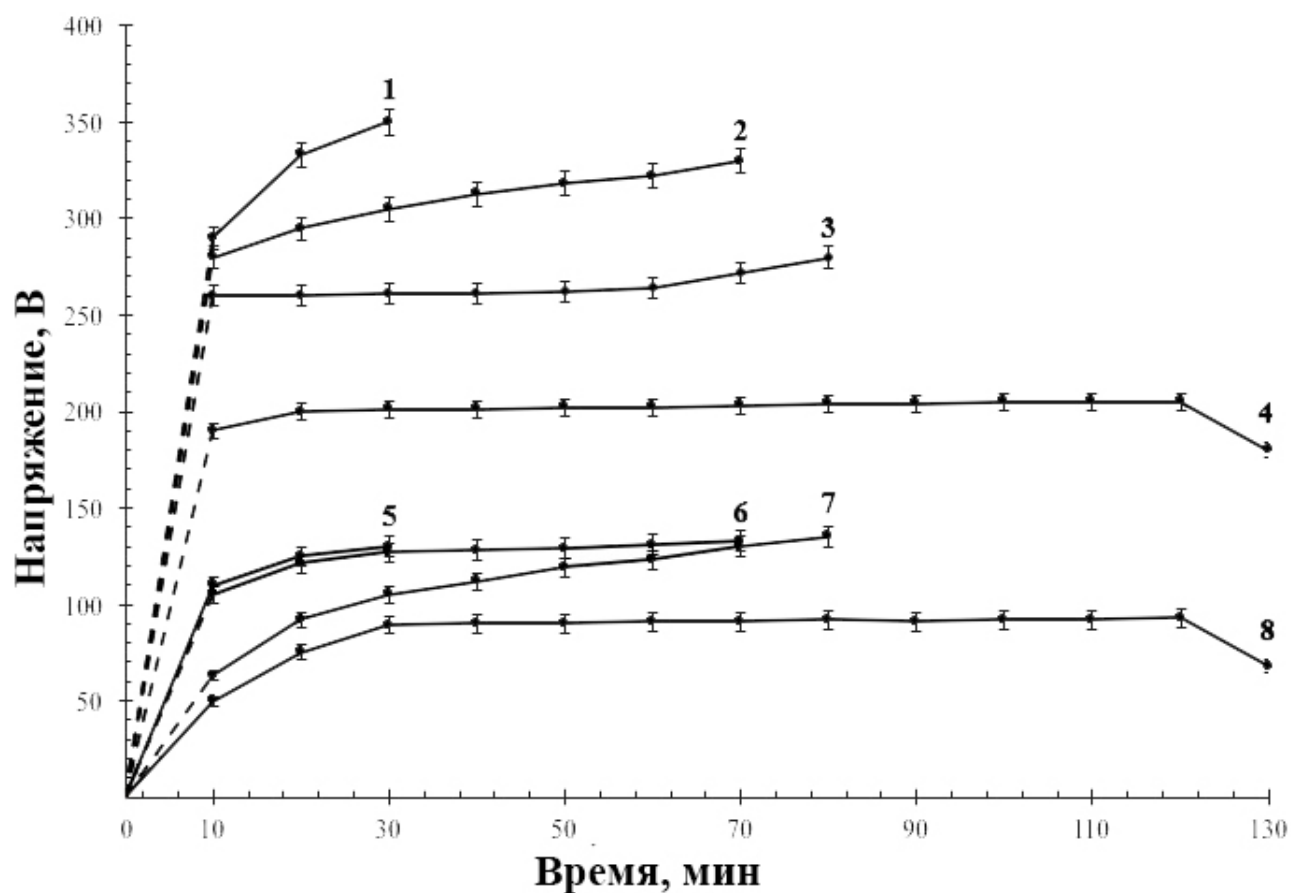
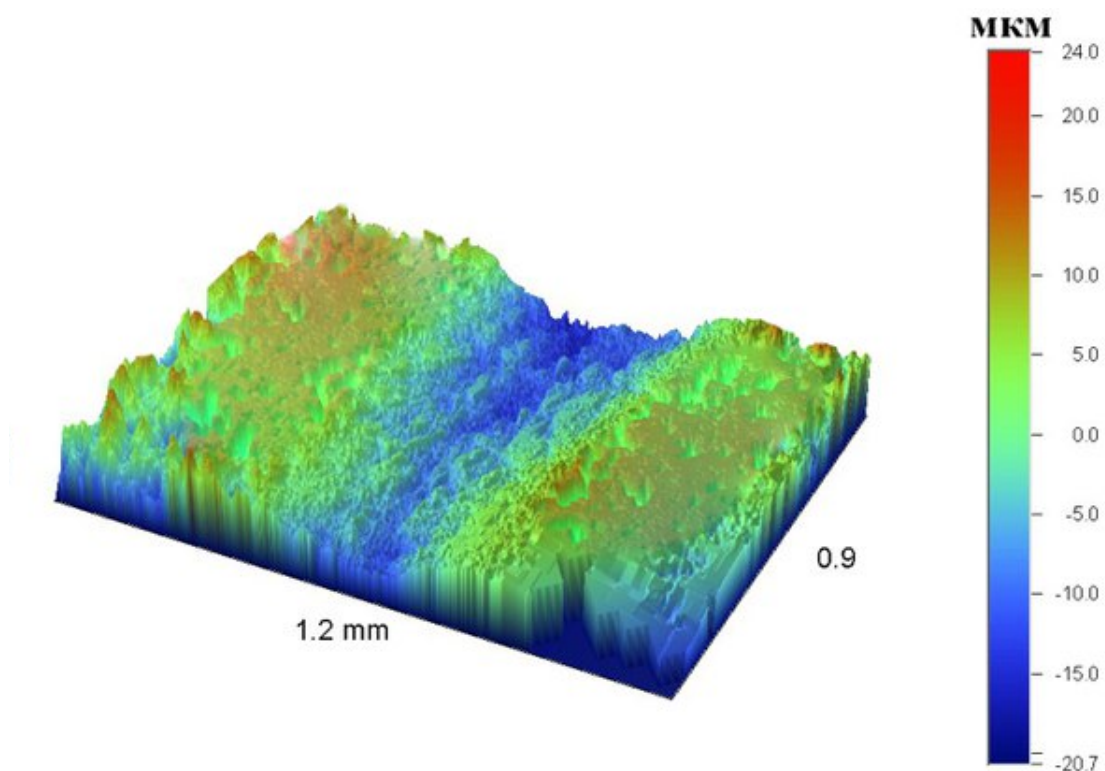


Рисунок 41 – Зависимости амплитудных анодных (1 – 4) и катодных (5 – 8) напряжений от длительности протекания процессов МДО при заданных формах тока: 1), 5) $I_A/I_K = 1,4$; 2), 6) $I_A/I_K = 1,18$; 3), 7) $I_A/I_K = 1$; 4), 8) $I_K/I_A = 1,4$

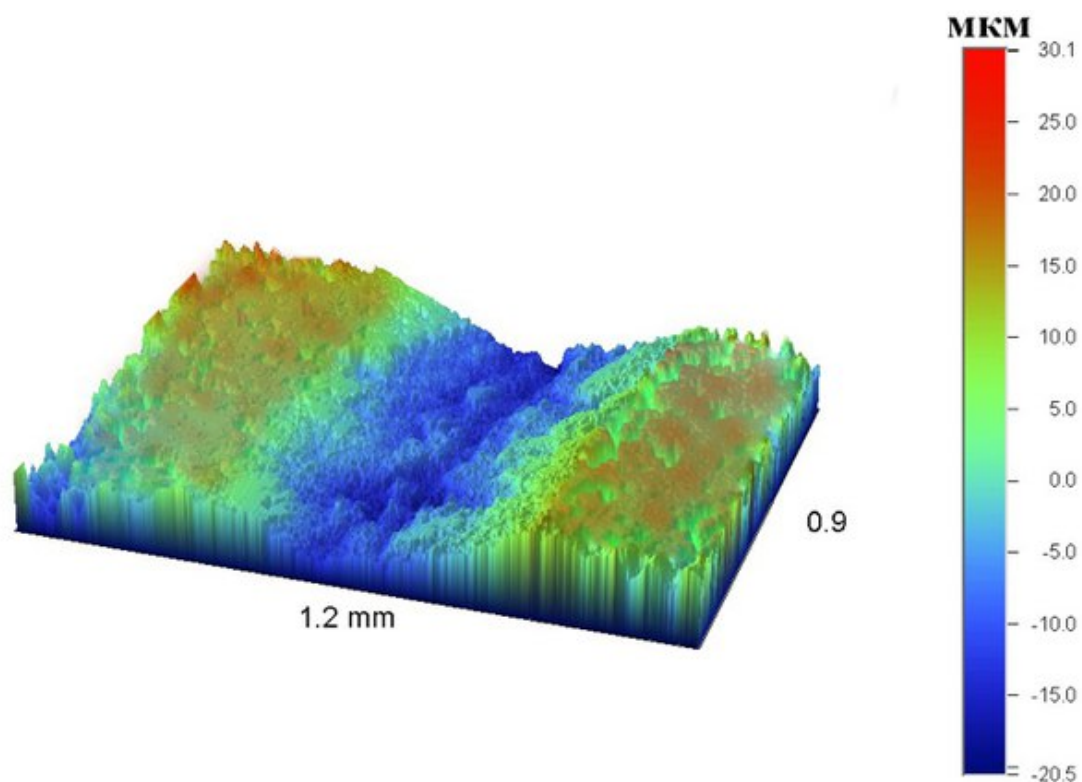


а)



б)

Рисунок 42 – Трехмерное изображение (а) и профиль дорожки износа (б) после испытаний при нагрузке 10 Н покрытия толщиной 80 мкм, полученного в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 , $I_A/I_K=1,18$



а)



б)

Рисунок 43 – Трехмерное изображение (а) и профиль дорожки износа (б) после испытаний при нагрузке 10 Н покрытия толщиной 80 мкм, полученного в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 , $I_A/I_K = 1,4$

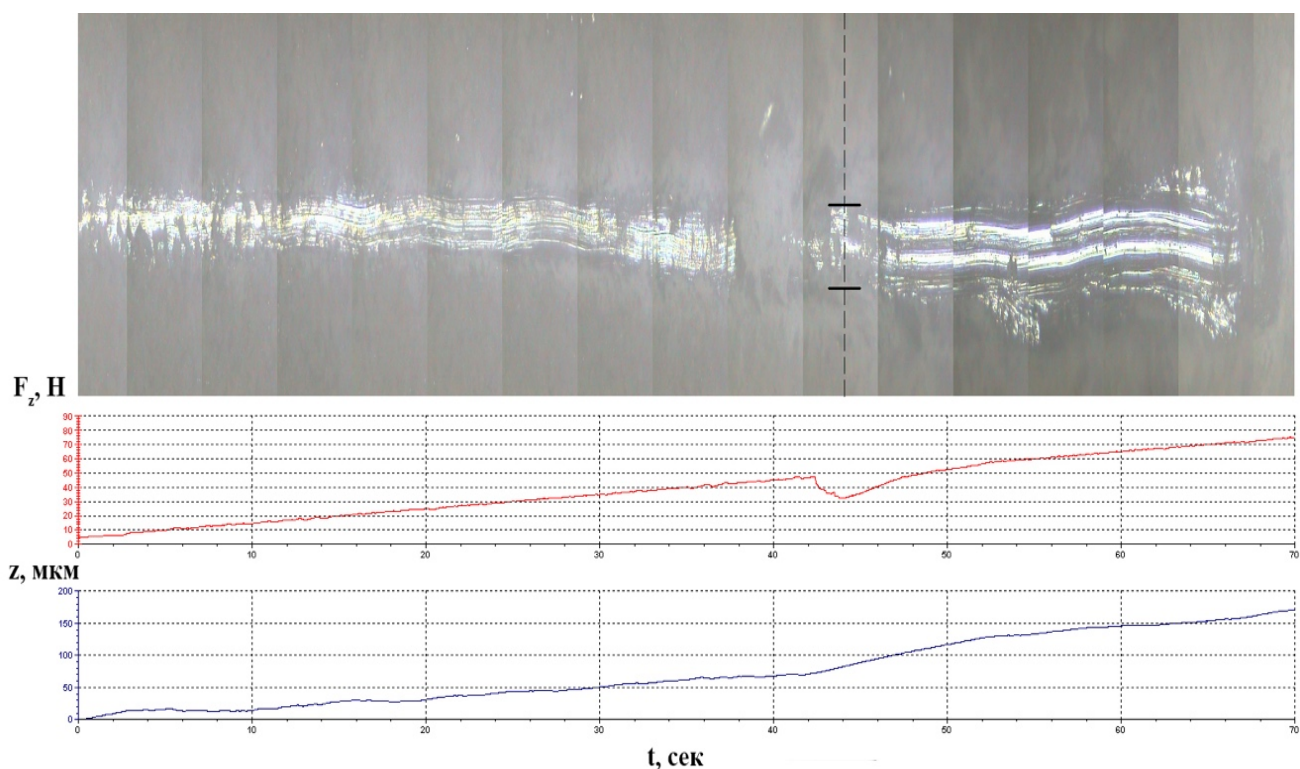


Рисунок 44 – Данные по оценке адгезии к сплаву ВТ6 покрытий толщиной 80 мкм (скретч-тест)

Эти данные указывают на удовлетворительную адгезию покрытия толщиной приблизительно 80 мкм к сплаву ВТ6. При этом глубина царапин перед сколом была 50 мкм (рисунок 44). Последнее, согласно мнению авторов [19], указывает на то, что перед скалыванием покрытия пластическая деформация вызывает его отрыв от металлической основы.

Следует отметить, что после проведения МДО сплава Ti-6Al-4V с заданной плотностью переменного тока 20 А/дм^2 в течение 12,5; 37,5; 75 мин нагрузки (L_{c2}) до скалывания покрытий приблизительно составляли 12; 25; 57 Н соответственно [19]. При этом максимальная нагрузка (57 Н) указывала на высокую адгезию покрытия к этому сплаву [19].

После проведения МДО сплавов ВТ6 в анодно-катодных режимах покрытия имеют декоративный светло-коричневый цвет.

Таким образом, оптимальным режимом получения износостойкого покрытия на сплаве ВТ6 является:

- а) водный раствор, содержащий 2 г/л NaOH, 40 г/л ТЖС;
- б) заданный асимметричный ток – $I_A/I_K = 1,18$, если $i_A = 5 \text{ А/дм}^2$;
- в) длительность процесса МДО – приблизительно 80 мин [147].

Были получены покрытия по данному технологическому режиму на различные изделия из сплава ВТ6 (рисунок 45) для проведения испытаний на предприятиях и фирмах: АО «Конструкторское бюро точного машиностроения имени А. Э. Нудельмана», ООО НПФ «САНА-ТЕК». Были получены заключения на существенное улучшение работы винтов, работающих в паре трения с деталями из стали 20Х13 (см. Приложение 1); рациональности замены пар трения торцевых уплотнений из алюминиевых сплавов (АМг6, В95) с микродуговыми покрытиями, применяемых в роторных насосах, на аналогичные, но изготовленные из сплава ВТ6 с покрытиями, полученными методом МДО по технологическому режиму, разработанному в данной работе (см. Приложение 2).

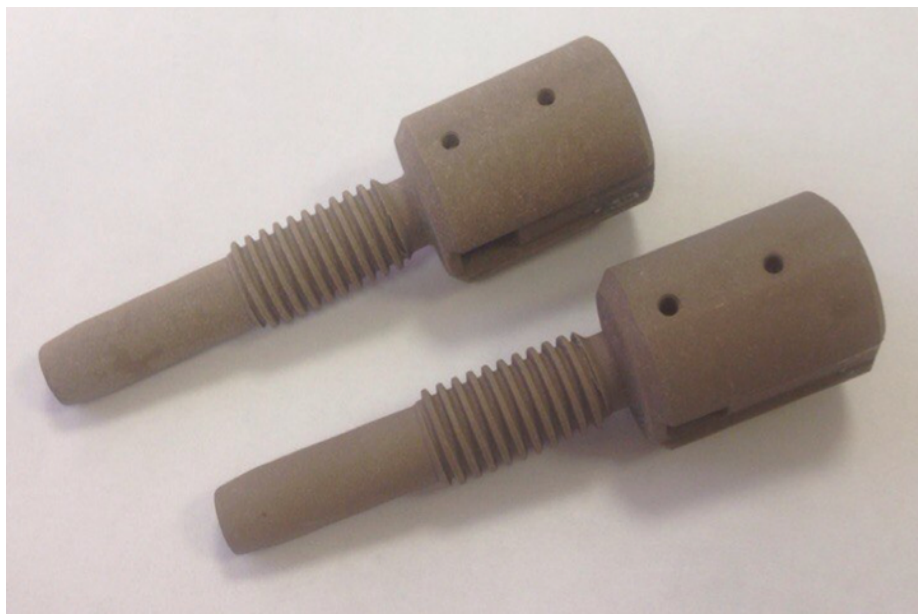
Разработанный оптимальный режим получения износостойкого покрытия на сплаве ВТ6 применим, очевидно, и к другим титановым сплавам, в том числе, и к перспективному жаропрочному сплаву γ -TiAl.

3.2.2 Увеличение износостойкости сплава γ -TiAl после его МДО щелочно-алюминатном электролите

В [52, 139, 140, 146, 151] был разработан технологический режим проведения процесса МДО сплава γ -TiAl ((ат. %) Ti–43,5Al–4,5Nb–1,7Mo):

- 1) плотность переменного тока – 10 А/дм^2 ;
- 2) электролит – водный раствор, содержащий (г/л): 4 NaOH, 2 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 4 ТЖС, 0,35 NH_4F , 1 NaAlO_2 .

По данному технологическому режиму получали покрытия толщиной 100 мкм, а толщина его внутреннего слоя не превышала 45 мкм. Трибологические испытания, проведенные методом измерительного скольжения, позволили установить [52, 139, 140, 146], что износостойкость внутреннего слоя покрытия в 2,3 раза превышает износостойкость сплава (ат. %) Ti–43,5Al–4,5Nb–1,7Mo.



а)



б)

Рисунок 45 – Детали из сплава ВТ6 с износостойким покрытием, полученным по разработанному технологическому режиму методом МДО: а) винты, работающие в паре трения с деталями из стали 20Х13; б) пары трения торцевых уплотнений

Однако толщина внешнего пористого слоя покрытия составляла более 45 % от общей толщины покрытия.

Основным достоинством применения метода МДО сплавов на основе γ -TiAl авторы [138 – 140] считают, что после такой обработки значительно (не менее чем в 12; 7 раз при температуре 900 °С на воздухе) повышается их термостойкость и жаростойкость соответственно.

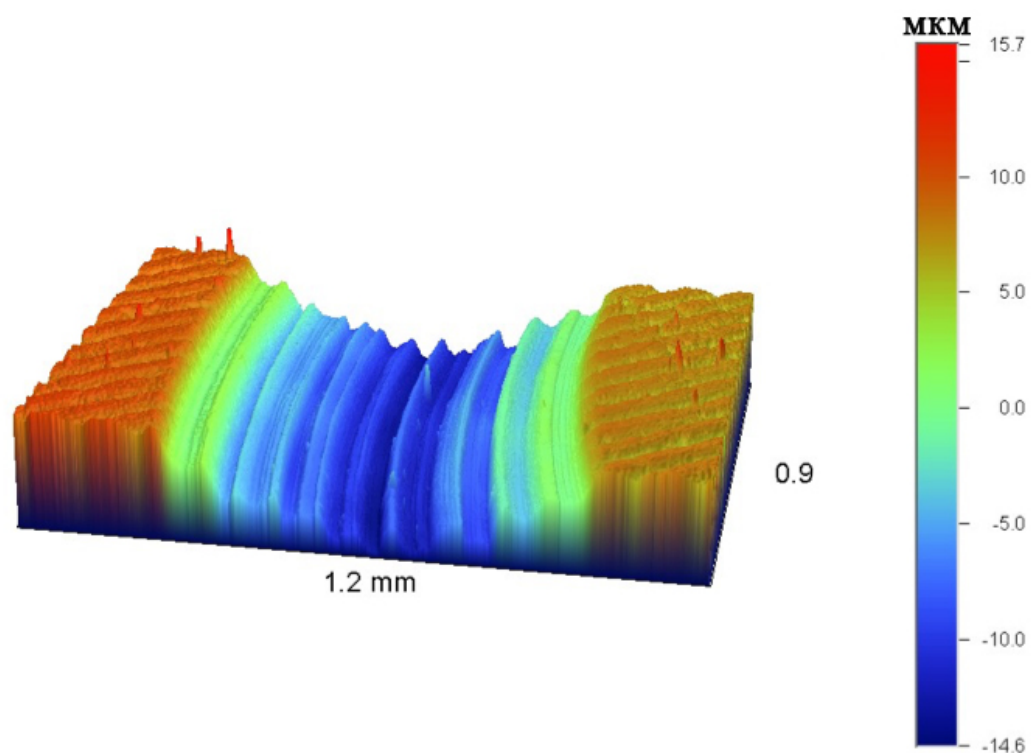
Они [52, 138 – 140] указывают, что полученные данные наглядно демонстрируют эффективность применения метода МДО для увеличения износостойкости, термостойкости и жаростойкости сплава на основе γ -TiAl.

Вместе с тем применение разработанного при выполнении данной работы технологического режима проведения процесса МДО позволило практически в 53 раза повысить износостойкость сплава (ат. %) Ti–43,5Al–4,5Nb–1,7Mo [152]. Рассчитанные из данных, приведенных на рисунке 45, по формуле (6) приведенный износ сплава γ -TiAl – $0,213 \cdot 10^{-3}$ мм³/м·Н, а покрытия толщиной 80 мкм – $0,399 \cdot 10^{-5}$ мм³/м·Н. При этом толщина внешнего пористого слоя покрытия, который перед испытанием был сошлифован, приблизительно 10 мкм, т.е. толщина этого слоя не превышает 12,5 % от общей толщины покрытия.

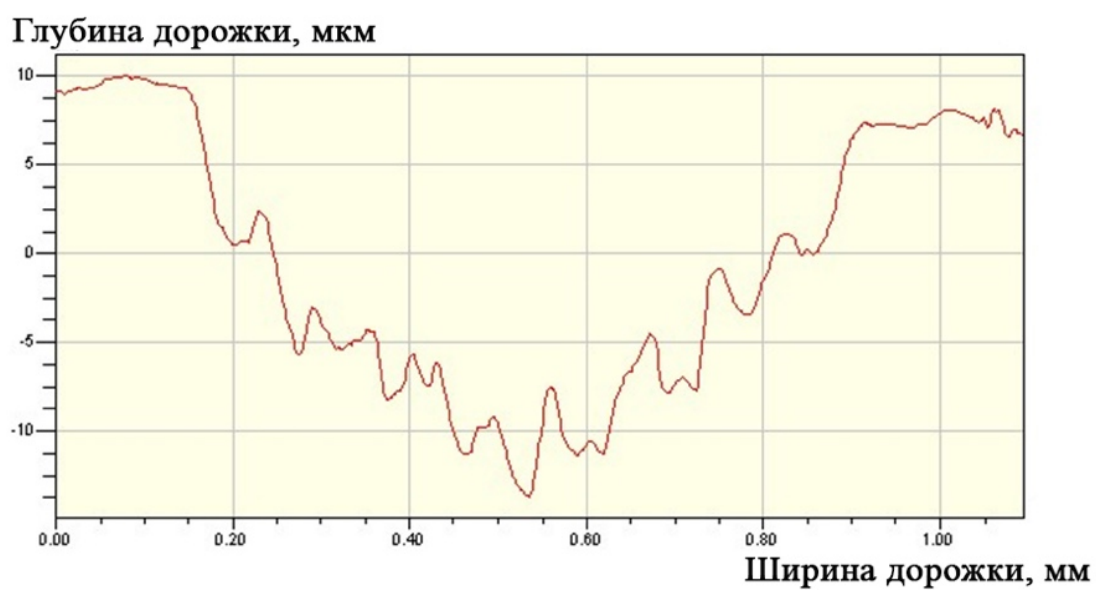
Высокая износостойкость покрытия, полученного на сплаве γ -TiAl по разработанному технологическому режиму проведения процесса МДО, несомненно, обусловлена (рисунок 46, таблица 11) наличием (приблизительно 25 % об.) высокотемпературной модификации оксида алюминия (α -Al₂O₃), а также тем, что покрытие состоит только из двух фаз (TiAl₂O₅ + α -Al₂O₃).

Следует отметить, что основой покрытия, полученного на сплаве (ат. %) Ti–43,5Al–4,5Nb–1,7Mo по технологическому режиму, предложенному в [52, 138 – 140], является рутил и в нем не содержится высокотемпературной модификации оксида алюминия.

Средняя скорость роста толщины покрытия до 80 мкм при проведении МДО сплава на основе γ -TiAl (1,73 мкм/мин) по разработанному технологическому режиму проведения процесса МДО практически такая же, как и при МДО сплава ВТ6 (1,67 мкм/мин).

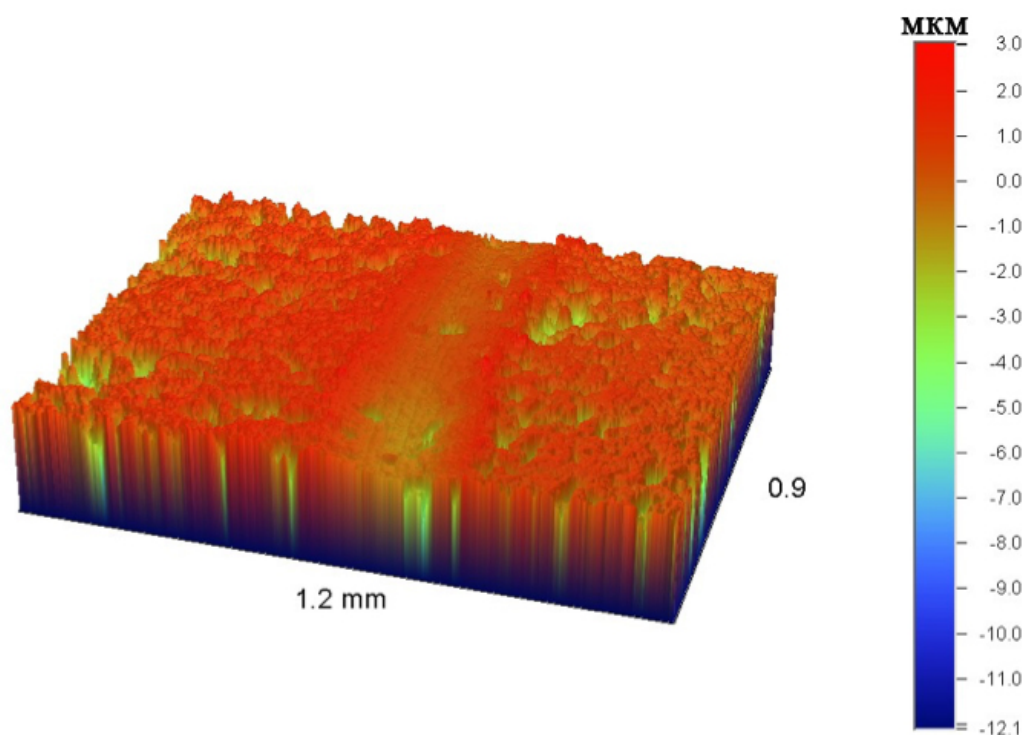


а)



б)

Рисунок 45 – Трехмерные изображения (а, в) и профиль дорожек износа (б, г) образов после испытаний при нагрузке 5 Н: сплава (а, б) и покрытия (в, г), толщиной приблизительно 80 мкм, полученного в щелочном ($\text{pH} \approx 12,4$) водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 , при заданном $I_A/I_K = 1,18$

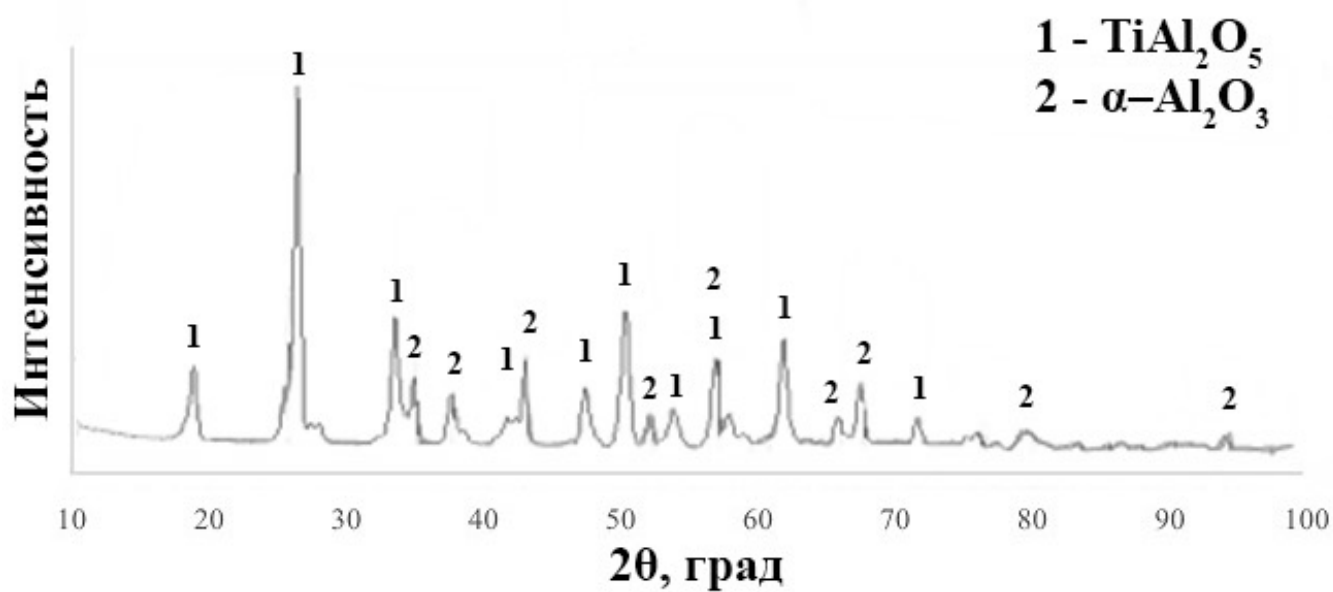


в)

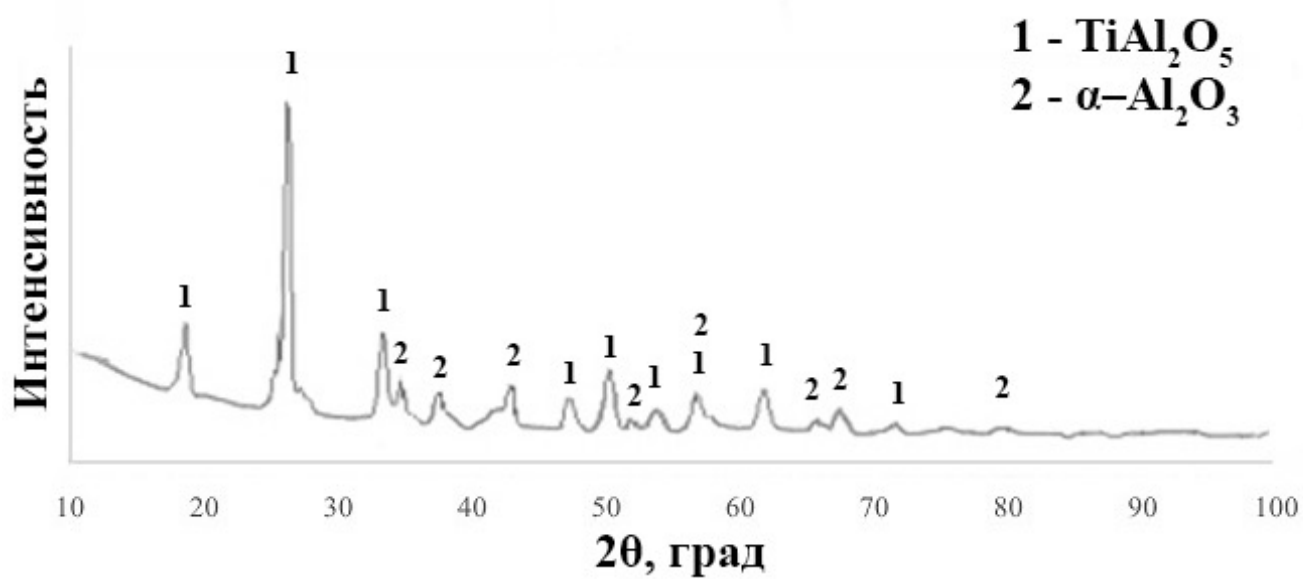


г)

Рисунок 45 – Трехмерные изображения (а, в) и профиль дорожек износа (б, г) образов после испытаний при нагрузке 5 Н: сплава (а, б) и покрытия (в, г), толщиной приблизительно 80 мкм, полученного в щелочном ($\text{pH} \approx 12,4$) водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 , при заданном $I_A/I_K = 1,18$



а)



б)

Рисунок 46 – Дифрактограммы покрытий толщиной приблизительно 80 мкм, полученных на сплаве на основе $\gamma\text{-TiAl}$: а) симметричная; б) асимметричная съемки

Таблица 11 – Данные количественного рентгенофазового анализа покрытия толщиной приблизительно 80 мкм, полученного на сплаве ВТ6 после проведения процесса МДО по разработанному технологическому режиму; расчет проведен после симметричной (а), асимметричной (б) съемки

Фаза	Структурный тип	Объемные доли, %	Массовая доля, %	Периоды, нм
а)				
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	74,9	73,4	a= 0,3594 b= 0,9423 c= 0,9647
α-Al ₂ O ₃	hR10/1	25,1	26,6	a= 0,4759 c=1,3004
б)				
TiAl ₂ O ₅	oC32/4	75,2	73,7	a= 0,3594 b= 0,9423 c= 0,9647
α-Al ₂ O ₃	hR10/1	24,8	26,3	a= 0,4759 c=1,3004

Однако скорости роста износостойких покрытий в водных растворах, содержащих щелочь и алюминат натрия, являются относительно низкими, что приводит к большим затратам электроэнергии. Например, при проведении процесса МДО с пропусканием между электродами переменного тока с отношениями $I_A/I_K = 1; 1,18$, плотность которых 10 А/дм², средние скорости роста покрытий не более 0,99; 1,67 мкм/мин соответственно, а для получения покрытия толщиной приблизительно 80 мкм на площади 1 м² затраты электроэнергии составляют более 510; 300 кВт·ч соответственно.

Вероятно, что проведение только плазменно-электролитической обработки (ПЭО) титанового сплава в водном растворе, содержащем большую концентрацию технического жидкого стекла (ТЖС), практически без процесса его оксидирования, позволит в значительной степени сократить энергозатраты и получать на титановых сплавах износостойкие декоративные покрытия черного цвета (обсидиан [134, 144]) с высокой производительностью процесса ПЭО. Закрытие большей части сквозных пор покрытия при проведении процессов ПЭО в

щелочном водном растворе, содержащем большие концентрации ТЖС, должно приводить к относительно небольшим количествам сквозных пор в покрытии по сравнению с их количеством в покрытиях, формирующихся при проведении процессов МДО в электролитах с меньшим содержанием ТЖС. С ростом толщины покрытия мощность, выделяемая в плазменных анодных микроразрядах, увеличивается, что приводит к плавлению диоксида кремния на участках покрытия, расположенных вблизи от микроразрядов, и быстрому его остыванию, то есть выполняется условие образования обсидиана [134, 144].

Черный цвет покрытий необходимо получать, в частности, на корпусах приборов, очулярах, применяемых в оптике и деталях оружия, изготовленных из высокопрочных сплавов на основе титана.

3.3 Условия получения декоративных черных износостойких покрытий на титановых сплавах с высокой скоростью

3.3.1 Разработанный способ получения декоративных черных износостойких покрытий на сплаве ВТ6

После проведения многочисленных экспериментов было установлено, что в щелочных ($\text{pH} \approx 12,1$) водных растворах, содержащих 65 – 75 г/л ТЖС, при плотностях переменного тока 10 – 20 А/дм² на титановом сплаве ВТ6 формируются декоративные черные (рисунок 47 а) аморфные (рисунок 48) покрытия.

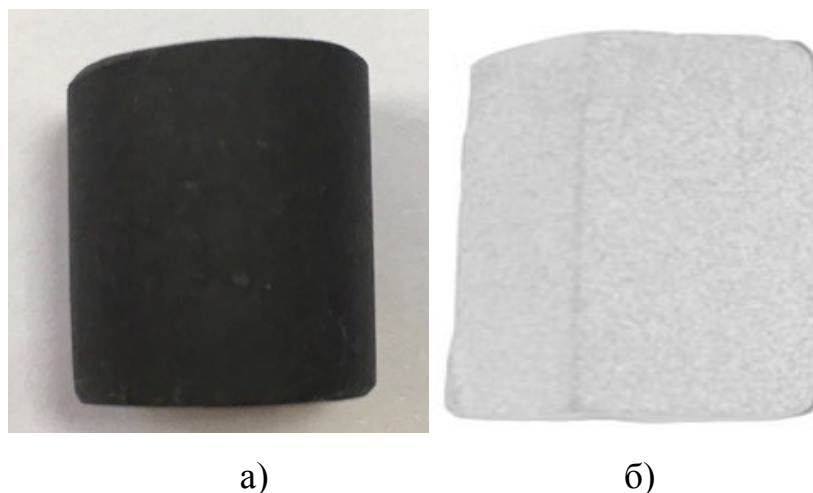


Рисунок 47 – Типичные виды черных (а) и серо-белых (б) покрытий, сформированных на сплаве ВТ6 после его ПЭО при заданных плотностях тока:

а) 10 – 20; б) 25 – 35 А/дм²

При больших плотностях переменного тока (более 20 А/дм²) или при заданной плотности постоянного тока, лежащего в указанном выше интервале (10 – 20 А/дм²), на поверхности сплава ВТ6 при прочих одинаковых условиях проведения процесса ПЭО происходит формирование серо-белых покрытий (рисунок 47 б), а при меньших значительно уменьшается производительность получения черных покрытий.

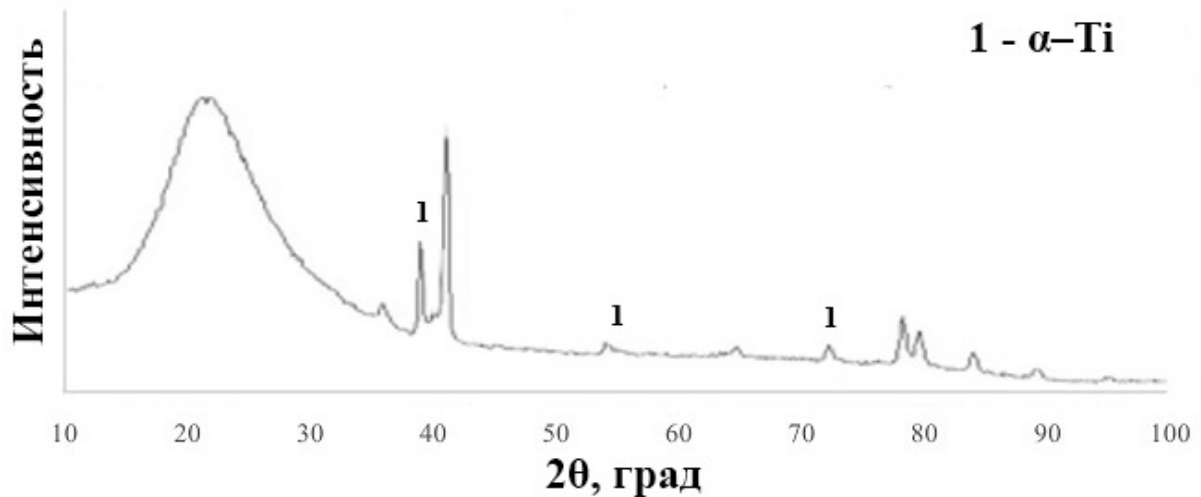


Рисунок 48 – Дифрактограмма покрытия, полученного после ПЭО сплава ВТ6 толщиной 80 мкм в щелочном ($\text{pH} \approx 12,1$) водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС

Кинетика роста толщины черного декоративного покрытия на сплаве ВТ6 при различных заданных плотностях тока подчиняется линейному закону (рисунок 49):

$$h = 5,1t \quad (11)$$

(коэффициент корреляции – 0,99).

Средняя скорость роста черного покрытия на титановом сплаве ВТ6 по разработанному нами способу выше (не менее, чем в 4 раза), чем при получении черных покрытий на легких конструкционных сплавах, разработанных другими исследователями [91, 141, 142], и составляет 5,1 мкм/мин до толщины приблизительно 80 мкм (рисунок 49).

3.3.2 Микротвердость и износостойкость черного покрытия

Максимальная и средняя микротвердости черных аморфных покрытий

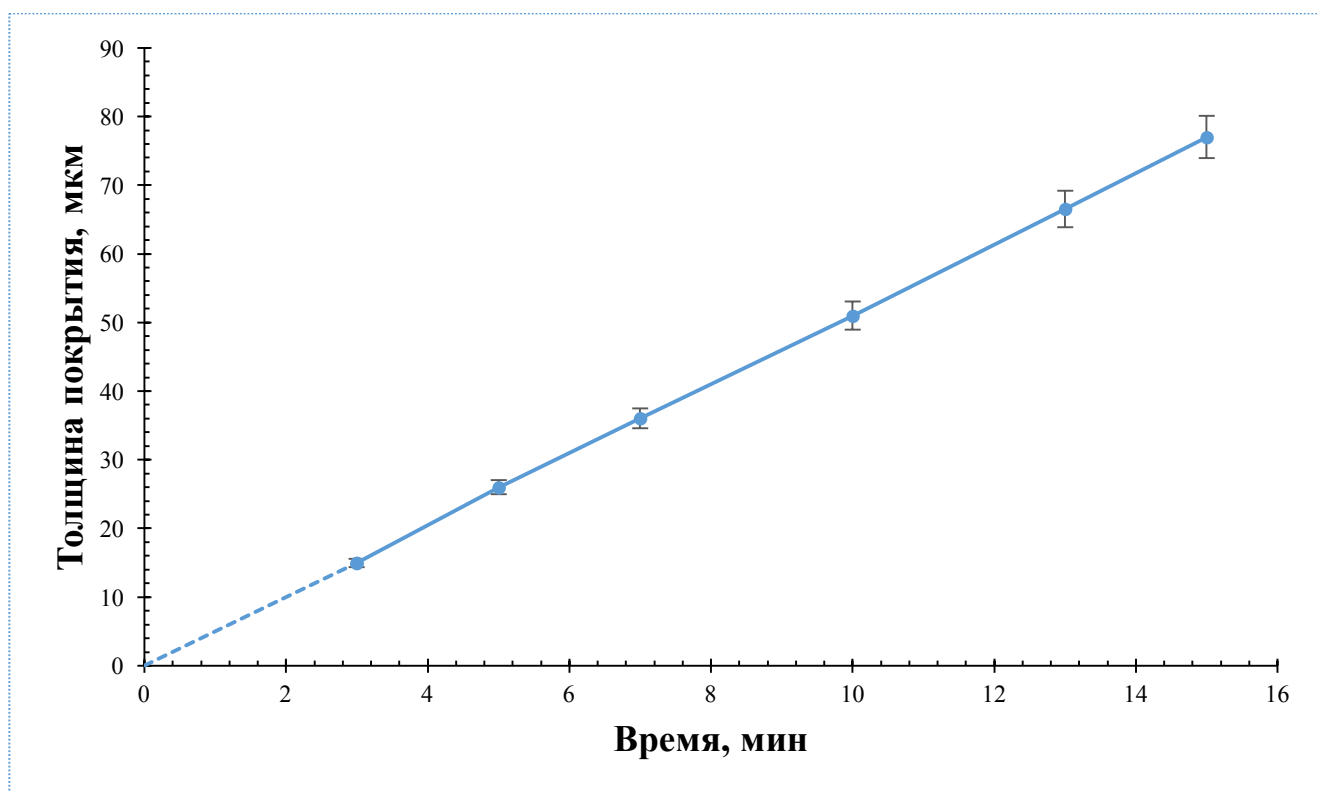


Рисунок 49 – Кинетика роста толщины покрытия при ПЭО сплав ВТ6 в щелочном ($\text{pH} \approx 12,1$) электролите, содержащем 80 г/л ТЖС, при заданной плотности тока 10 А/дм^2

толщиной 80 мкм – 1150; 970 HV соответственно, что косвенно указывает на их высокую износостойкость.

Действительно, черное покрытие толщиной 80 мкм, полученное при горении плазменных анодных микроразрядов на поверхности рабочего электрода после проведения процесса ПЭО в щелочном водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС более чем в два раза увеличивает износостойкость сплава ВТ6. При нагрузке 10 Н средний приведенный износ декоративного черного покрытия толщиной приблизительно 80 мкм, полученного на сплаве ВТ6, составляет $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$, а сплава – $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$. Пример образца из сплава ВТ6 с декоративным черным покрытием, прошедшего испытания на износостойкость при нагрузке 10 Н, приведен на рисунке 50.

При этом при нагрузке 1 Н декоративное черное покрытие толщиной

приблизительно 80 мкм, в отличие от сплава ВТ6, практически не подвержено износу (рисунок 51) [108].

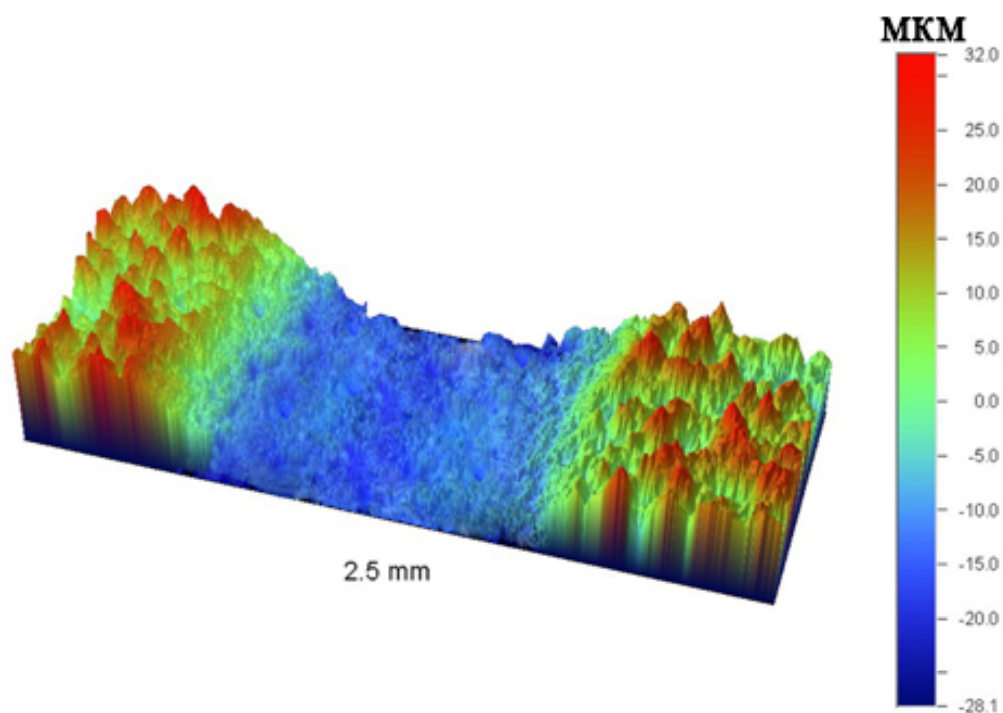
3.3.3 Механизм получения черного покрытия на сплаве ВТ6 методом ПЭО

На начальной стадии проведения процесса ПЭО на поверхность сплава происходит осаждение (электролиз) полианионов, содержащих кремний [135, 136], и его анодирование. Это приводит к образованию пористого покрытия на поверхности титанового сплава. Выделяемое джоулевое тепло приводит к образованию паровой фазы в порах покрытия. Закрытие пор паровой фазы и выделение анодного кислорода приводит к образованию диэлектрического слоя (парогазовая фаза плюс пористое оксидное покрытие) на поверхности сплава ВТ6. Происходит увеличение анодного напряжения до зажигания плазменных анодных микроарядов на поверхности рабочего электрода. При этом вероятность пробоя парогазовой фазы намного больше оксидного слоя [137].

С ростом толщины покрытия мощность, выделяемая в плазменных анодных микроарядах, увеличивается, что приводит к плавлению диоксида кремния на участках покрытия, расположенных вблизи от микроарядов, и быстрому его остыванию, то есть выполняется условие образования обсидиана [134, 144].

При больших концентрациях ТЖС, более чем 75 г/л, происходит значительное закрытие сквозных пор. Это приводит к недопустимому росту мощности, выделяемой в единичных дуговых разрядах. Происходит образование серо-белых наростов на участках, удаленных от этих разрядов.

Эти модельные представления о формировании черного покрытия на сплаве ВТ6 из обсидиана подтверждаются тем, что с увеличением плотности переменного тока более 35 А/дм² или при пропускании между электродами постоянного тока, заданная плотность которого находится в интервале 10 – 20 А/дм², вследствие нагрева покрытия при проведении ПЭО сплава ВТ6 при концентрациях ТЖС в щелочном (рН ≈ 12,1) электролите 65 – 75 г/л не происходит достаточно быстрого остывания расплава из диоксида кремния, т.е. не выполняется одно из основных



а)



б)

Рисунок 50 – Трехмерное изображение (а) и профиль дорожки износа (б) декоративного черного покрытия толщиной приблизительно 80 мкм после испытаний при нагрузке 10 Н

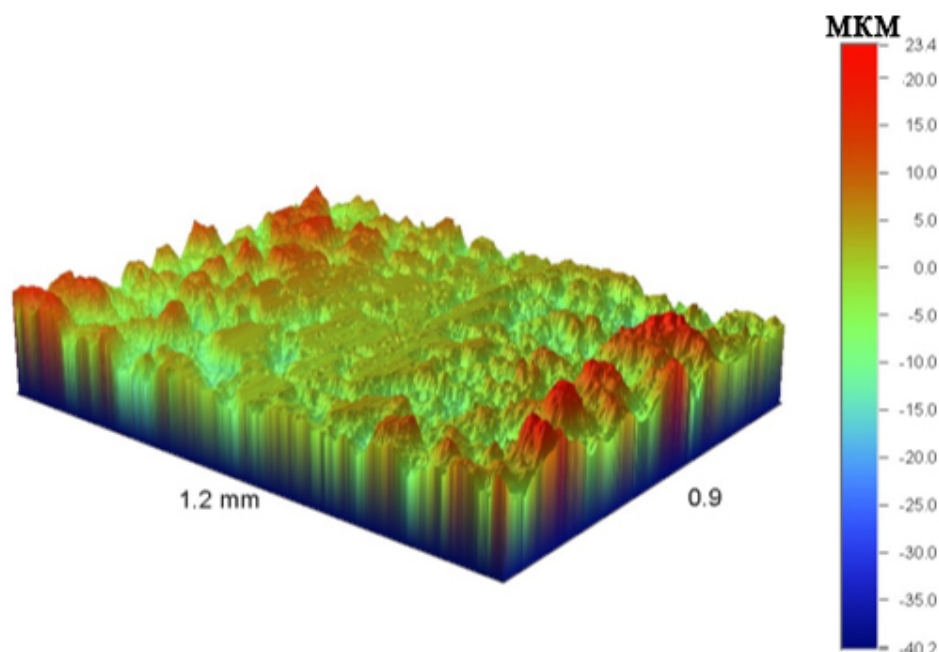


Рисунок 51 – Трехмерные изображения образца с черным покрытием толщиной 80 мкм после испытаний при нагрузке 1 Н

условий образования обсидиана.

В покрытии очень низкая концентрация легирующих элементов титанового сплава (рисунок 52, таблица 12).

Последнее указывает на очень низкое количество растворимых оксидов легирующих элементов титанового сплава, в том числе, и оксида ванадия в покрытии из диоксида кремния [108].

Однако оксид ванадия также оказывает существенное влияние на формирование черного покрытия на сплаве ВТ6.

3.3.4 Условие получения черного покрытия на сплаве ВТ1-0 методом ПЭО

После ПЭО сплава ВТ1-0, в котором отсутствует ванадий (таблица 2), при заданных условиях проведения процессов, когда на образцах из сплава ВТ6 формируются матовые черные покрытия, цвет полученных покрытий был темно-серый (рисунок 53 а).

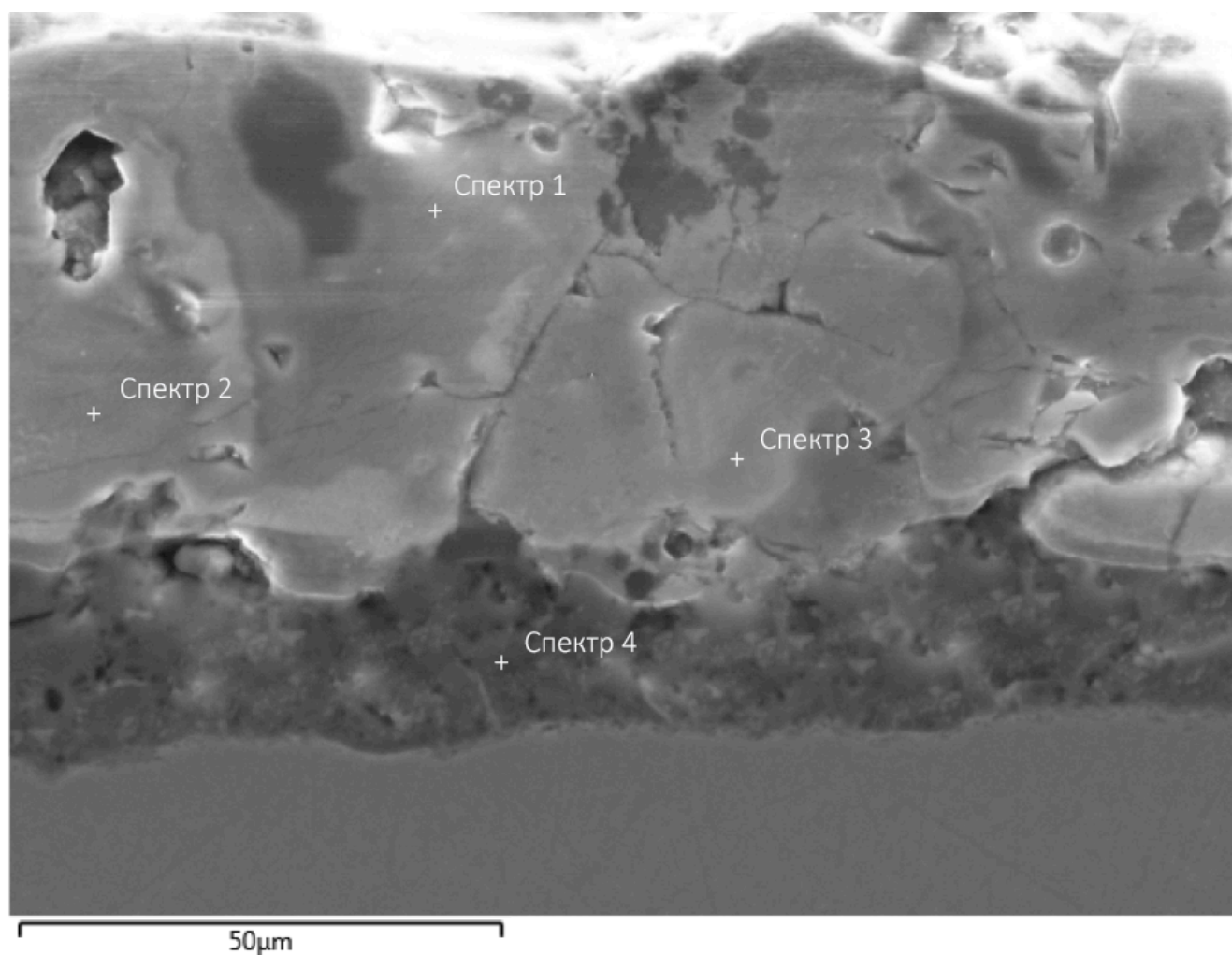


Рисунок 52 – Типичный внешний вид поперечного шлифа образца из сплава ВТ6 с черным покрытием, полученным методом ПЭО

Таблица 12 – Элементный состав (% масс.) черного покрытия, полученного на сплаве ВТ6 в точках, в которых были сняты спектры (рисунок 52)

№ спектра	O	Si	Ti	Al	V
Спектр 1	57,1	41,8	0,8	0,2	0,1
Спектр 2	55,0	42,5	1,9	0,4	0,2
Спектр 3	54,1	44,2	1,0	0,4	0,3
Спектр 4	50,9	41,9	6,2	0,6	0,4

При этом средняя скорость роста толщины покрытия на этом сплаве практически такая же ($5,05 \text{ мкм/мин}$ при плотности тока – 10 А/дм^2), как и при ПЭО сплава ВТ6 в щелочном ($\text{pH} \approx 12,1$) электролите, содержащем 70 г/л ТЖС.

Основываясь на этих экспериментальных данных, была высказана гипотеза, что, вероятно, в покрытиях, сформированных из аморфного диоксида кремния на сплаве ВТ6 с соблюдением условия образования обсидиана, вследствие растворения небольшого количества оксида ванадия (рисунок 52, таблица 12) они приобретают не темно-серый, а матовый черный цвет.

Для доказательства высказанной гипотезы ПЭО сплава ВТ1-0 провели в щелочном ($\text{pH} \approx 12,3$) электролите, содержащем 70 г/л ТЖС и 1 г/л ванадата натрия при плотности переменного тока 10 А/дм^2 . Аморфное покрытие, сформированное на сплаве ВТ1-0, приобрело матовый черный цвет (рисунок 53 б).

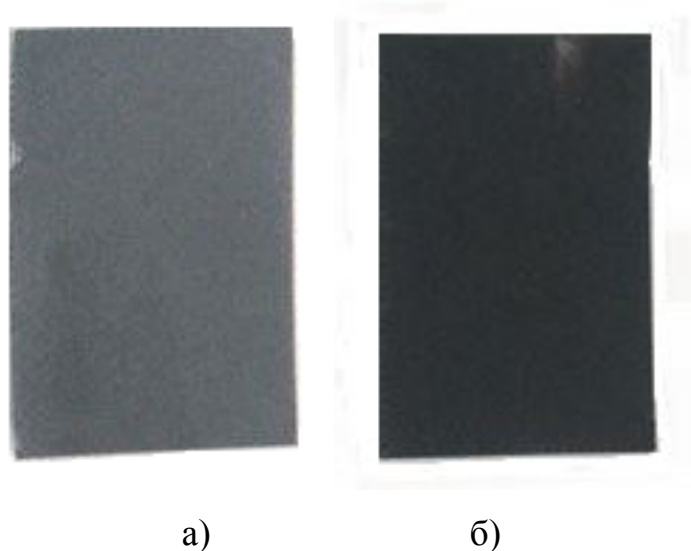


Рисунок 53 – Типичный внешний вид образца сплава ВТ1-0 с покрытием, полученным методом ПЭО в щелочном ($\text{pH} = 12,1$) водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС без добавки ванадата натрия (а) и с добавкой 1 г/л ванадата натрия(б)

Данные микрорентгеноспектрального анализа так же, как и при установлении элементного состава черного покрытия, сформированного на сплаве ВТ6, показали небольшое количество ванадия в покрытии, полученного на сплаве ВТ1-0 (рисунок 54, таблица 13).

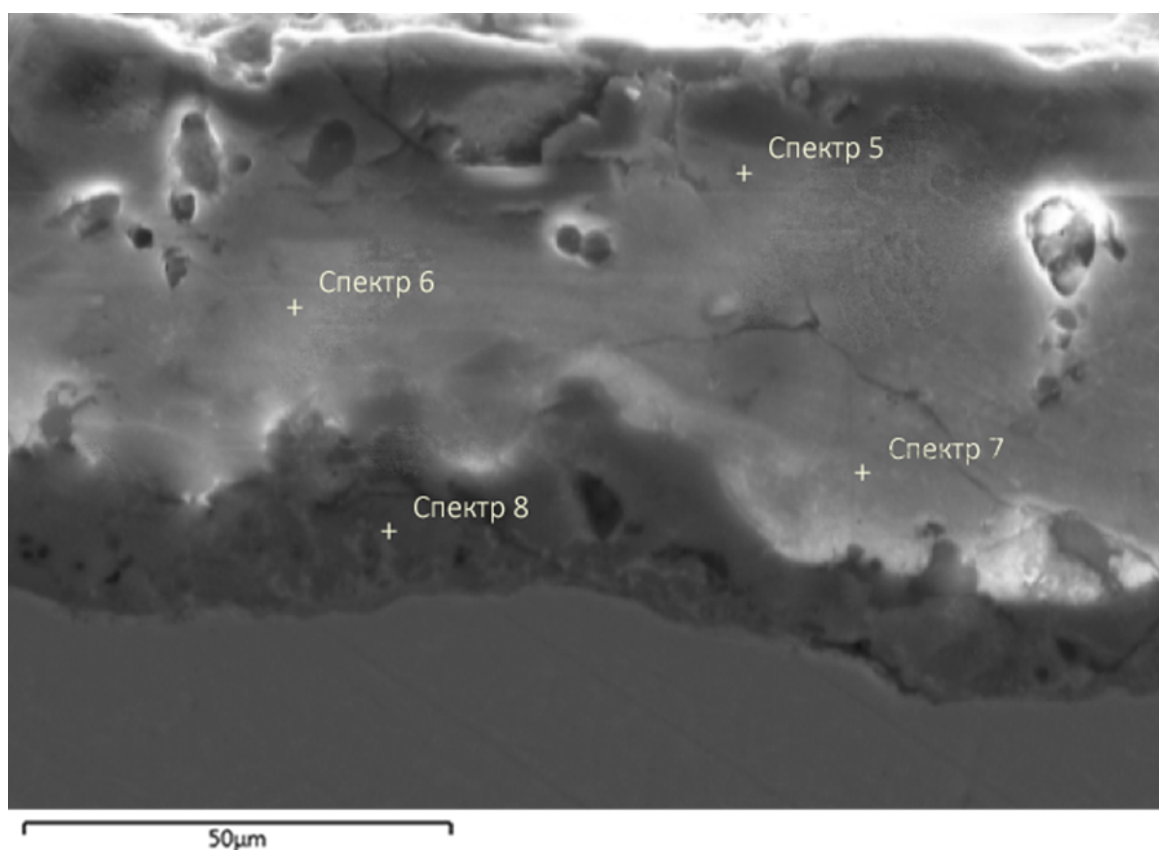


Рисунок 54 – Типичный внешний вид поперечного шлифа образца и сплава ВТ1-0 с покрытием, полученным в щелочном ($\text{pH} \approx 12,1$) водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС и 1 г/л ванадата натрия

Таблица 13 – Элементный состав (% масс.) покрытия в точках, в которых были сняты спектры (см. рисунок 54)

№ спектра	O	Si	Ti	Al	V
Спектр 5	55,2	43,7	0,6	0,1	0,4
Спектр 6	53,4	45,2	0,8	0,3	0,3
Спектр 7	53,4	44,6	1,3	0,4	0,3
Спектр 8	49,0	43,9	5,9	1,1	0,1

Переходный слой, расположенный между сплавом и основным слоем покрытия из SiO_2 , также в основном формируется по механизму ПЭО, но долю его образования по механизму оксидирования титанового сплава (рисунки 52, 54, таблицы 12, 13) следует учитывать. В нем большая концентрация Ti и Al , чем в основном черном слое покрытия.

Следовательно, для получения черных износостойких покрытий на титановых сплавах методом ПЭО необходимо создавать не только условия образования обсидиана, но и реализовать вхождение оксида ванадия в них. При этом достаточной является низкая концентрация оксида ванадия (до 0,4 % масс.) для получения черных аморфных покрытий на основе диоксида кремния [108, 150].

Данным методом в щелочном ($\text{pH} \approx 12,1$) водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС, получены черные покрытия на очках, изготовленных из сплава ВТ1-0 [150], предоставленные фирмой «МикроОптика» (рисунок 55).



Рисунок 55 – Фотографии очков из сплава ВТ6 с черным декоративным износостойким покрытием

Выводы

1. Предложены следующие механизмы кинетических особенностей роста покрытий на сплаве ВТ6 при его МДО в гальваностатическом режиме в щелочно-алюминатном электролите: 1) первоначально резкое уменьшение скорости роста покрытия вследствие торможения миграции и диффузии катионов титана через оксидную пленку и электролиза полианионов тетрагидроксоалюмината из-за превышения кулоновского отталкивания при катодной поляризации рабочего электрода, чем их притяжения при анодной поляризации; 2) дальнейший рост покрытия за счет высокотемпературного окисления металлической основы дна сквозных пор и с незначительно убывающей скоростью электролиза полианионов тетрагидроксоалюмината.

2. Выявлено, что различная интенсивность переноса полианионов тетрагидроксоалюмината к рабочему электроду и от него при анодной и катодной его поляризации соответственно при различных заданных отношениях I_a/I_k является основной причиной получения покрытий на сплаве ВТ6 с различным фазовым составом и, как следствие, с различной их износостойкостью.

3. Показано значительное отличие в механизмах роста покрытий при МДО сплава Д16 и сплава ВТ6 в щелочно-алюминатном электролите.

4. Установлены технологические режимы получения методами: а) МДО покрытий, увеличивающих износостойкость сплавов ВТ6, на основе γ -TiAl не менее, чем в 12; 53 раза соответственно; б) ПЭО титановых сплавов, позволяющая получать декоративные черные покрытия на их поверхности.

Список использованных источников

1. The Science, Technology and Application of Titanium / Ed. by R. I. Jaffee, N. F. Promisel. – Oxford: Pergamon Press, 1970. – 1201 p.
2. Квасов Ф. И. Титан. Производство, применение, люди / Ф. И. Квасов, И. Н. Каганович, Л. В. Кожевникова. – М.: ВИЛС, 1992. – 357 с.
3. Ильин А. А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, И. С. Полькин – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
4. Цвиккер У. Титан и его сплавы / У. Цвиккер – М.: Metallurgia, 1979. – 512 с.
5. Белов С. П. Metallovedenie titana i ego spлавов / С. П. Белов, М. Я. Брун, С. Г. Глазунов и др. Под ред. С. Г. Глазунова и Б. А. Колачева – М.: Metallurgia, 1992. – 352 с.
6. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук – М.: Metallurgia, 1976. – 472 с.
7. Томашев Н. Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. Уч. пособие для вузов / Н. Д. Томашев, Г. П. Чернова – М.: Metallurgia, 1976. – 472 с.
8. Бабичев А. П. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др. Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова – М.: Энергозатрат, 1991. – 1232 с.
9. Глазунов С. Г. Конструкционные титановые сплавы / С. Г. Глазунов, В. Н. Моисеев – М.: Metallurgia, 1974. – 368 с.
10. Корнилов И. И. Титан / И. И. Корнилов – М.: Наука, 1975. – 310 с.
11. Чечулин Б. Б. Титановые сплавы в машиностроении / Б. Б. Чечулин, С. С. Ушков, И. Н. Разуваева, В. Н. Гольдфайн – Л.: Машиностроение, 1977. – 248 с.
12. Колачев Б. А. Механические свойства титана и его сплавов / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, А. А. Буханова – М.: Metallurgia, 1974. – 544 с.
13. Солонина О. П. Жаропрочные титановые сплавы / О. П. Солонина, С. Г. Глазунов – М.: Metallurgia, 1976. – 448 с.

14. Глазунов С. Г. Применение титана в народном хозяйстве / С. Г. Глазунов, С. Ф. Важенин, Г. Д. Зюков-Батырев и др. – Киев: Техника, 1975. – 310 с.
15. Колачев Б. А. Титановые сплавы в конструкциях и производстве и авиационно-конструкторской технике / Б. А. Колачев, Ю. С. Елисеев, А. Г. Братухин, В. Д. Талалаев. Под. ред. А. Г. Братухина – М.: Изд-во МАИ, 2001. – 416 с.
16. 40 лет Всероссийскому институту легких сплавов // Технология легких сплавов. 2001. № 5-6.
17. Titanium 2003: Science and Technology: Proc. 10th World Conf. on Titanium, 13-18 July 2003, Hamburg, Germany. V. 1-5. – 3425 p.
18. Гордиенко П. С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / П. С. Гордиенко, С. В. Гнеденков – Владивосток: Дальнаука. 1997. – 186 с.
19. Yerokhin A. L. Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation / A. L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews // Applied Surface Science. – 2002. – Vol. 200. – P.172-184.
20. Жуков С. В. Физико-механические свойства, структура и фазовый состав МДО-покрытий на титане / С. В. Жуков, И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд и др. // Научные труды (ВЕСТНИК МАТИ). – 2007. – №13 (85). – С.60-66.
21. Sun X.T. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α -Al₂O₃ produced by microarc oxidation on Ti-6Al-4V alloy / X. T. Sun, Z. H. Jiang, S. G. Xin, Z. P. Yao // Thin Solid Films. – 2005. – N 471 – P.194-199.
22. Cheng Y. A comparison of plasma electrolytic oxidation of Ti-Al-V and Zircaloy-2 alloys in a silicate-hexametaphosphate electrolyte / Y. Cheng, S. Peng, X. Wu et al. // Electrochimica Acta. – 2015. – N 165 – P.301-313.
23. Yerokhin A. L. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews // Surface and Coatings Technology. – 2000. – N 130. Vol. 2-3. – P.195-206.
24. Yerokhin A. L., in: Abstracts of the Conference on Electrochem 2001 / A. L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews // SCI, Loughborough, London, 16-19 September 2001. – P. 31.

25. Гордиенко П. С. Формирование износостойких покрытий на титане / П. С. Гордиенко, С. В. Гнеденков, О. А. Хрисанфова, и др. // Электронная обработка материалов. – 1990. – № 5. Т. 155. – С.32-35.
26. Гнеденков С. В. Антизадирные покрытия, полученные методом микродугового оксидирования на сплавах титана / С. В. Гнеденков, П. С. Гордиенко, С. Л. Синябрюхов и др. // Журнал прикладной химии. – 2000. – № 1: Т. 73. – С.7-12.
27. Гнеденков С. В. Свойства покрытий на титане, полученных методом микродугового оксидирования в гипофосфит-содержащем электролите / С. В. Гнеденков, С. Л. Синябрюхов, Т. М. Скоробогатова, П. С. Гордиенко // Электрохимия. – 1998. – № 9: Т. 34. – С.1046-1051.
28. Xue W. Microstructure and Phase Composition of Microarc Oxidation Coatings Formed on Ti-6Al-4V Alloy in Aluminate Solution / W. Xue, Z. Deng, H. Ma et al. // Surface Engineering. – 2001. – N 17. Vol. 4. – P.323-326.
29. Ракоч А. Г. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / А. Г. Ракоч, А. В. Дуб, А. А. Гладкова – М.: Старая Басманная, 2012. – 495 с.
30. Sundararajan G. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings technology / G. Sundararajan, L. Rama Krishna // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 167. – P.269-277.
31. Баковец В. В. Плазменно электролитическая анодная обработка / В. В. Баковец, О. В. Полякова, И. В. Долговесова – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1990. – 168 с.
32. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1966. – 992 с.
33. Appel, F. Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology / F. Appel, J. D. H. Paul, M. Oering. – Weinheim: WILEY-VCH, 2011. – 762 p.
34. Materials Properties Handbook. Titanium Alloys / Ed. by R. Boyer, G. Welsch, E. W. Collings. – ASM International. The Material Information Society, 1994. – 1176 p.
35. Shen, Y. High temperature oxidation behavior of Ti-Al-Nb ternary alloys / Y. Shen, X. Ding, F. Wang et al. // J. Mater. Sci. – 2004. – Vol.39 – P.6583-6589.

36. Белов Н. А. Количественный анализ фазового состава сплава TiAl-B1 на основе алюминидов титана $\text{TiAl}(\gamma)$ / Н. А. Белов, И. С. Чупахин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2013. – № 9. – С.32-37.
37. Белов Н. А. Анализ формирования литой микроструктуры гамма (TiAl) – сплава TiAl-B1 / Н. А. Белов, В. Д. Белов // *Литейщик России*. – 2012. – № 6. – С.43-46.
38. Sung S.-Y. Modeling of titanium aluminides turbo-charger casting / S.-Y. Sung, Y.-J. Kim // *Intermetallics*. – 2007. – N 4: Vol. 15. – P.468-474.
39. Liu K. Single step centrifugal casting TiAl automotive valves / K. Liu, Y. C. Ma, M. Gao et al. // *Intermetallics*. – 2005. – N 9: Vol. 13. – P.925-928.
40. Barbosa J. Influence of superheating on casting of γ -TiAl / J. Barbosa, C. Silva Ribeiro, A. Caetano Monteiro // *Intermetallics*. – 2007. – N 7: Vol. 15. – P.945-955.
41. Kuang J. P. Microstructures and properties of investment castings of γ -titanium aluminide / J. P. Kuang, R. A. Harding, J. Campbell // *Materials Science and Engineering: A*. – 2002. – Vol. 329-331. – P.31-37.
42. Simpkins R. The effects of HIP pore closure and age hardening on primary creep and tensile property variations in a TiAl XDTM alloy with 0.1 wt.% carbon / R. Simpkins, M. Rourke, T. Bieler, P. A. Mc Quay // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 463 (1-2). – P.208-215.
43. Harding R. A. Development of a turbulence-free casting technique for titanium aluminides / R. A. Harding, M. Wickins, H. Wang et al. // *Intermetallics*. – 2011. – N 6: Vol. 19. – P.805-813.
44. Beddoes J. Relationship between tensile and primary creep properties of near γ -TiAl intermetallics / J. Beddoes, D. Y. Seo, W. R. Chen, L. Zhao // *Intermetallics*. – 2001. – N 10-11: Vol. 9. – P.915-922.
45. Hodge A. M. Creep of nearly lamellar TiAl alloy containing W / A. M. Hodge, L. M. Hsiung, T. G. Nieh // *Scripta Materialia*. – 2004. – N 5: Vol. 51. – P.411-415.
46. Hu D. Advances in optimisation of mechanical properties in cast TiAl alloys / D. Hu, X. Wu, M. H. Loretto // *Intermetallics*. – 2005. – N 13: Vol. 9. – P.914-919.

47. Бочвар Г. А. Исследования ОАО ВИЛС в области высокопрочных сплавов на основе титана и интерметаллидов системы Ti-Al / Г. А. Бочвар // Технология легких сплавов. – 1998. – № 5-6. – С.51-52.
48. Братухин А. Г. Наука, производство и применение титана в условиях конверсии: I Международная конференция по титану стран СНГ / А. Г. Братухин А.Г., А. И. Хорев – М: ВИЛС, 1994. – Т. 1, 2. – 1062 с.
49. Lin J. P. Effect of Nb on oxidation behavior of high Nb containing TiAl alloys / J. P. Lin, L. L. Zhao, G. Y. Li et al. // Intermetallics. – 2011. – N 2: Vol. 19. – P.131-136.
50. Datta P. K. Corrosion of intermetallics / P. K. Datta, H. L. Du, J. S. Burnell-Gray, R. E. Ricker // Corrosion Materials. – 2005. – Vol. 13B. – P.490-512.
51. Li X.-J. Wear and corrosion resistant coatings formed by microarc oxidation on TiAl alloy / X.-J. Li, G.-A. Cheng, W.-B. Xue et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – N 1: Vol. 107. – P.148-152.
52. Аванесян Т. Г. Особенности высокотемпературного окисления и микродугового оксидирования сплавов на основе γ -TiAl. / Т. Г. Аванесян – Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – М., 2014. – 24 с.
53. Картавых А. В. Применение микроструктурированных интерметаллидов в турбостроении. Часть 1: Современное состояние и перспективы / А. В. Картавых, С. Д. Калошкин, В. В. Чердынцев // Материаловедение. – 2012. – № 5. – С.3-11.
54. Goral M. Diffusion aluminide coatings for TiAl intermetallic turbine blades / M. Goral, L. Swadzba, G. Moskal et al. // Intermetallics. – 2011. – N 5: Vol. 19. – P.744-747.
55. Тимошенко А. В. Защита от коррозии. Неметаллические покрытия и жаростойкие материалы / А. В. Тимошенко, А. Г. Ракоч, А. С. Микаелян – М.: Каравелла, 1997. – 336 с.
56. Ерохин А. Л. Модель формирования оксидных покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании алюминия в растворах силикатов / А. Л. Ерохин, В. В. Любимов, Р. В. Ашитков // Физика и химия обработки материалов. – 1966. – № 5. – С.39-44.

57. Yerokhin A. L. Plasma Electrolytic Fabrication of Oxide Ceramic Surface Layers for Tribotechnical Purposes on Aluminium Alloys / A. L. Yerokhin, A. A. Voevodin, V. V. Lyubimov et al. // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 110 (3). – P.140-146.
58. Yerokhin A. L. Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland et al. // Surface and Coatings Technology. – 1999. – N 122. – P.73-93.
59. Yerokhin A. L. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium / A. L. Yerokhin, A. L. Snisko, N. L. Gurevina et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – N 36. – P.2110-2120.
60. Суминов И. В. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентильных металлов / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, А. М. Борисов // Известия АН. Серия Физическая. – 2000. – № 4: Т. 64. – С.763-766.
61. Snizhko L. O. Excessive oxygen evolution during plasma electrolytic oxidation of aluminium / L. O. Snizhko, A. L. Yerokhin, N. L. Gurevina et al. // Thin Solid Films. – 2007. – N 2: Vol. 516. – P.460-464.
62. Тонконог Н. Л. Плазменное электролитическое оксидирование алюминия в щелочных растворах / Н. Л. Тонконог – Автореф. дис. ... канд. техн. наук – Днепропетровск: Украинский государственный химико-технологический университет, 2005. – 18 с.
63. Магурова Ю. В. Влияние катодной составляющей на процесс микроплазменного оксидирования сплавов алюминия переменным током / Ю. В. Магурова, А. В. Тимошенко // Защита металлов. – 1995. – № 4: Т. 31. – С.414-418.
64. Тимошенко А. В. Микроплазменное оксидирование сплавов системы AlCu / А. В. Тимошенко, Ю. В. Магурова // Защита металлов. – 1995. – № 5: Т. 31. – С.523-531.
65. Ерохин А. Л. Физико-химические процессы при плазменно-электролитической обработке сплавов алюминия в силикатных электролитах / А. Л. Ерохин – Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Тула, 1995. – 19 с.

66. Баковец В. В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / В. В. Баковец, О. В. Поляков, И. П. Долговесова – Новосибирск: Наука, 1991. – 168 с.
67. Белеванцев В. И. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор / В. И. Белеванцев, О. П. Терлеева, Г. А. Марков и др. // Защита металлов. – 1998. – № 5: Т. 34. – С.469-484.
68. Черненко В. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В. И. Черненко, Л. А. Снежко, И. И. Потапова – Л.: Химия, 1991. – 128 с.
69. Гордиенко П. С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя / П. С. Гордиенко – Владивосток: Дальнаука, 1996. – 216 с.
70. Krysmann W. Process Characteristics and Parameters of Anodic Oxidation by Spark Discharge (ANOF) / W. Krysmann, P. Kurze, K. H. Dittrich, H. G. Schneider // Crystal Research & Technology. – 1984. – N 7: Vol. 19. – P.973-979.
71. Снежко Л.А. Получение анодных покрытий в условиях искрового разряда и механизм их образования / Снежко Л.А. – Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Днепропетровск, 1982. – 16 с.
72. Снежко Л. А. Анодно-искровое осаждение силикатов на переменном токе / Л. А. Снежко, Л. С. Тихая, Ю. З. Удовенко, В. И. Черненко // Защита металлов. – 1982. – № 3: Т. 27. – С.425-430.
73. Руднев В. С. Рост анодных оксидных слоев в условиях действия электрических разрядов / В. С. Руднев // Защита металлов. – 2007. – № 3: Т. 43. – С.296-302.
74. Тимошенко А. В. Микродуговое оксидирование сплава Д16Т на переменном токе в щелочном электролите / А. В. Тимошенко, Б. К. Опара, А. Ф. Ковалев // Защита металлов. – 1991. – № 3: Т. 27. – С.417-424.
75. Суминов И. В., Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин и др. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.

76. Марков Г. А. Износостойкость покрытий, нанесенных анодно-катодным микродуговым методом / Г. А. Марков, В. И. Белеванцев, А. И. Слонова и др. // Трение и износ (ВНТЖ). – 1988. – № 2: Т. 9. – С.286-290.

77. Малышев В. Н. Особенности строения и свойства покрытий, наносимых методом микродугового оксидирования / В. Н. Малышев, Г. А. Марков, В. А. Федоров и др. // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1984. – № 1. – С.26-27.

78. Марков Г. А. Структура анодных пленок при микродуговом оксидировании алюминия / Г. А. Марков, М. К. Миронова, О. Г. Потапова и др. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Вып. 19, № 7. – С.1110-1113.

79. Марков Г. А. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий / Г. А. Марков, О. П. Терлеева, Е. К. Шулепко // В кн.: Научные труды МИНХиГП им. И. М. Губкина: Повышение износостойкости деталей газонефтяного оборудования за счет реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий. – М., 1985. – Вып. 185. – С.54-64.

80. Хохлов В. В. Коррозионная стойкость сплава Д16 с оксидно-керамическими покрытиями, полученными методом микродугового оксидирования в силикатных электролитах / В. В. Хохлов, П. М. Жаринов, А. Г. Ракоч и др. // Коррозия: Материалы, Защита. – 2007. – № 4. – С.23-27.

81. Щедрина И. И. Свойства и скорость образования покрытий на сплаве Д16 при проведении процесса микродугового оксидирования при различных режимах. / И. И. Щедрина – Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2011. – 24 с.

82. Сеферян А. Г. Энергосберегающие комбинированные режимы получения защитных микродуговых покрытий на сплаве Д16. / А. Г. Сеферян – Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2012. – 24 с.

83. Ракоч А. Г. О кинетических особенностях роста покрытия на поверхности сплава Д16 при смене технологических режимов анодирования / А. Г. Ракоч, А. Г. Сеферян, А. Номинэ // Коррозия: Материалы, Защита. – 2012. – № 7. – С.38-46.

84. Ракоч А. Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 1. Основные представления о микродуговом оксидировании легких конструкционных сплавов / А. Г. Ракоч, И. В. Бардин, В. Л. Ковалев, Т. Г. Аванесян // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 2. – С.58-62.

85. Ракоч А. Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 2. Влияние формы тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов в щелочных ($\text{pH} \leq 12,5$) электролитах / А. Г. Ракоч, И. В. Бардин, В. Л. Ковалев и др. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 3. – С.59-62.

86. Ракоч А. Г. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом / А. Г. Ракоч, В. В. Хохлов, В. А. Баутин и др. // Защита металлов. – 2006. – № 2: Т. 42. – С.173-184.

87. Ракоч А. Г. Экзотермическое окисление дна каналов микроразрядов при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов / А. Г. Ракоч, Ю. В. Магурова, И. В. Бардин и др. // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 12. – С.36-40.

88. Ракоч А. Г. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов/ А. Г. Ракоч, А. В. Дуб, И. В. Бардин и др. // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 11. – С.30-34.

89. Жаринов П. М. Эффективные микроразряды и новые способы нанесения покрытий на изделия из алюминиевых сплавов. / П. М. Жаринов – Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2009. – 24 с.

90. Баутин В. А. Механизм процесса микродугового оксидирования алюминиевых сплавов и управление этим процессом. / В. А. Баутин – Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2006 – 24 с.

91. Ковалев В. Л. Кинетика и механизм образования композиционных микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах. / В. Л. Ковалев – Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2012 – 24 с.

92. McNeil W. Effect of various polyvalent metal anion addition to an alkaline magnesium anodizing bath / W. McNeil R. Wick // Journal of The Electrochemical Society. – 1957. – N 6: Vol. 104. – P.356-359.
93. McNeil W. The preparation of cadmium niobate by an anodic spark reaction / W. McNeil // Journal of The Electrochemical Society. – 1958. – N 9: Vol. 105. – P.544-547.
94. Gruss L. L. Anodic Spark Reaction Products in Aluminate, Tungstate and Silicate Solutions / L. L. Gruss, W. McNeil // Electrochem. Technol. – 1963. – N 9-10: Vol. 1. – P.283-287.
95. McNeil W. Anodic film growth by anion deposition in aluminate, tungstate and phosphate solutions / W. McNeil, L. L. Gruss // Journal of The Electrochemical Society. – 1963. – N 8: Vol. 110. – P.853-855.
96. McNeil W. The anodic synthesis of CdS films / W. McNeil, L. L. Gruss, D. G. Husted // Journal of The Electrochemical Society. – 1965. – N 7: Vol. 112. – P.713-715.
97. Patent 2778789 US. Electrolytic protective coating for magnesium / W. McNeill, 02.06.1954.
98. Patent 3293158 US (Cl. 204-56) Anodic spark reaction processes and articles / L. L. Gruss, W. McNeill, 17.09.1963.
99. А. с. 526961 СССР (НОИГ 9/24) Способ формовки анодов электрических конденсаторов / Г. А. Марков, Г. В. Маркова (СССР). – опубл. в Бюл. № 32. 1976.
100. Николаев А. В. Новое явление в электролизе / А. В. Николаев, Г. А. Марков, Б. И. Пещевицкий // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1977. – № 12: Вып. 5. – С.32-33.
101. А. с. 582894 СССР, МКИЗ В 22 D 15/00. Способ изготовления металлической литейной формы / Ю. А. Караник, Г. А. Марков, В. Ф. Минин, А. В. Николаев, Б. И. Пещевицкий (СССР). – № 2380951/22-02; заявл. 24.02.72; опубл. 30.08.76, БИ № 32. – 163 с.

102. Марков Г. А. Электрохимическое окисление алюминия при катодной поляризации / Г. А. Марков, О. П. Терлеева, Е. К. Шулепо // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1987. – № 7. Вып. 3. – С.31-34.

103. Марков Г. А. Оксидирование алюминия в концентрированной серной кислоте / Г. А. Марков, В. В. Татарчук, М. К. Миронова // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – № 7. Вып. 3. – С.34-37.

104. Марков Г. А. Структура анодных пленок при микродуговом оксидировании алюминия / Г. А. Марков, М. К. Миронова, О. Г. Потапова и др. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – №7. Вып. 19. – С.1110-1113.

105. А. с. 926083 СССР, М.Клз С 25 D 9/06. Способ электролитического нанесения силикатных покрытий / Г. А. Марков, Б. С. Гизагуллин, И. Б. Рычажкова (СССР). – № 2864936/22-02; заявл. 04.01.80; опубл. 07.05.82, БИ № 17. – 4 с.

106. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.

107. Томашов Н. Д. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. / Н. Д. Томашов, Ф. П. Заливалов, М. М. Тюкина – М.: Машиностроение, 1968. – 220с.

108. Ракоч А. Г. Износостойкое декоративное черное покрытие на титановых сплавах, получаемых методом плазменно-электролитического оксидирования / А. Г. Ракоч, Д. М. Стрекалина, А. А. Гладкова, К. С. Мелконьян // Известия вузов: порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – № 1. – С.44-50.

109. Ракоч А. Г. Комбинированный режим получения твердых покрытий методом микродугового оксидирования на сплаве ВТ6 / А. Г. Ракоч, Д. М. Стрекалина, А. А. Гладкова // Ежемесячный научный журнал «Prospero». – 2015. – №1 (13). – с.64-66.

110. Dunleavy C. S. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation / C. S. Dunleavy, I. O. Golosnoy, J. A. Curran, T. W. Clyne // Surface & Coatings Technology. – 2009. – N 203. – P.3410-3419.

111. Гладкова А. А. Сопряженные плазменно-электрохимические процессы, протекающие при получении покрытий на легких конструкционных материалах / А. А. Гладкова – Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – М., 2013. – 24 с.
112. Dong H. Slurry abrasion response of surface engineered Ti6Al4VELI / H. Dong, A. Bloyce, T. Bell // Tribol. Int. – 1999. – Vol. 32. – P.517-526.
113. Cigada A. Increasing of the corrosion resistance of the Ti6Al4V alloy by high thickness anodic oxidation / A. Cigada, M. Cabrini, P. Pedferri // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 1992. – Vol. 3. – P.408-412.
114. Grogler T. Erosion resistance of CVD diamond-coated titanium alloy for aerospace applications / T. Grogler, E. Zeiler, A. Franz et al. // Surf. Coat. Technol. – 1999. – Vol. 112. – P.129-132.
115. Yerokhin A. L. Phase formation in ceramica coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys / A. L. Yerokhin, V. V. Lyubimov, R. V. Ashitkov // Ceramics International. – 1998. – N 24. – P.1-6.
116. Snizhko L. O. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions / L. O. Snizhko, A. L. Yerokhin, A. Pilkington et al. // Electrochim. Acta. – 2004. – N 49. – P.2085-2095.
117. Hussein R. O. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process / R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – N 43
118. Koo J. Characteristics of Al₂O₃ thin films deposited using dimethylaluminum isopropoxide and trimethylaluminum precursors by the plasma-enhanced atomic-layer deposition method / J. Koo, S. Kim, S. Jeon // J. Korean Phys. Soc. – 2006 – N 48. – P 131-136.
119. Duan H. Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution / H. Duan, C. Yan, F. Wang // Electrochim. Acta. – 2007. – N 52. – P.5002-5009.
120. Duan H. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D / H. Duan, C. Yan, F. Wang // Electrochim. Acta. – 2007. – N 52. – P.3785-3793.

121. Колачев Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов (2ое издание переработанное и дополненное). / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин – М.: Металлургия, 1981. – 416 с.
122. ГОСТ 4784-97 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. – Взамен ГОСТ 4784-97; введ. 2000-07-01. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. – II, 19 с.
123. ГОСТ 13078-81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. – Введ. 1982-01-01. – М.:Стандартинформ, 1981. – II, 15 с.
124. Shelekhov E. V. Programs for X-ray Analysis of Polycrystals / E. V. Shelekhov, T. A. Sviridova // Metal Science and Heat Treatment. – 2000. – N 8. Vol. 42. – P.309-313.
125. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Введ. 1977-01-01 – М.: Изд-во стандартов, 1976. – II, 35 с.
126. Мровец С. Современные жаростойкие материалы: Справ. изд. / С. Мровец, Т. Вербер – М.: Металлургия, 1986. – 360 с.
127. Бай А. С. Окисление титана и его сплавов / А. С. Бай, Д. И. Лайнер, Е. Н. Слесарева, М. И. Цыпин – М.: Металлургия, 1970. – 320 с.
128. Войтович Р. Ф. Высокотемпературное окисление титана и его сплавов / Р. Ф. Войтович, Э. И. Головка – Киев: Наукова думка, 1984. – 255 с.
129. Слонова А. И. Морфология, структура и фазовый состав микроплазменных покрытий, сформированных на сплаве Al-Cu-Mg / А. И. Слонова, О. П. Терлеева // Защита металлов. – 2008. – № 1. Т. 44. – С.72-83.
130. McPherson R. Formation of metastable phases in flame and plasma-prepared alumina / R. McPherson // Journal of Materials Science. – 1973. – N 8. – P.851-858.
131. Самсонов Г. В. Физико-химические свойства оксидов. Справочник. / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова и др. – М: Металлургия, 1978. – 472 с.
132. Troughton S. C. Effect of individual discharge cascades on the microstructure of plasma electrolytic oxidation coatings / S. C. Troughton, A. Nominé, J. Dean, T. W. Clyne // Applied Surface Science. – 2016. – V.389. – P.260-269.

133. Curran J. A. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings / J. A. Curran, T. W. Clyne // *Acta Materialia*. – 2006. – N 54. – P.1985-1993.
134. Тарасов В. В. Проблемы физики стекла / В. В. Тарасов под ред. Г. М. Бартенева, 2 изд., М.: Стройиздат, 1979 – 256 с.
135. Patent 3834999 US. Electrolytic production of glassy layers on metals / R. Hradcovsky, O. Kozak, 1974.
136. Patent 4193851 US. Silica gels and their formation by electrolysis of silicate solutions / R. A. Crawford, H. H. Hoekje, 1980.
137. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др. Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
138. Ракоч А. Г. Термостойкость сплава на основе интерметаллидов TiAl, Ti₃Al и ее увеличение после микродуговой обработки / А. Г. Ракоч, А. А. Гладкова, Д. М. Стрекалина и др. // *Коррозия: материалы, защита*. – 2014. – №2. – С.39-42.
139. Ракоч А. Г. Применение плазменно-электролитического оксидирования для увеличения жаростойкости сплавов на основе γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al / А. Г. Ракоч, Т. Г. Аванесян, Д. М. Стрекалина и др. // *Физика и химия обработки материалов*. – 2014. – №1. – С.25-30.
140. Ракоч А. Г. О перспективности применения метода плазменно-электролитического оксидирования для увеличения термостойкости сплавов на основе алюминидов титана / А. Г. Ракоч, Т. Г. Аванесян, Д. М. Стрекалина и др. // *Коррозия: материалы, защита*. – 2014. – №5. – С.45-48.
141. Patent 5075178 US. Black surface layer on light metal / J. Schmidt, T. Furche, R. Erdmann, M. Reichert, U. Bayer, P. Kurze, T. Schwarz, J. Schreckenbach, H. J. Kletke, A. Hofmann, M. Heppner, A. Hasse, D. Schmidt, A. Klaus, 24.12.1991
142. Patent 5035781 US. Electrolyte for the production of black surface layers on light metals / J. Schmidt, T. Furche, R. Erdmann, M. Reichert, U. Bayer, P. Kurze, T. Schwarz, J. Schreckenbach, H.J. Kletke, A. Hofmann, M. Heppner, A. Hasse, D. Schmidt, A. Klaus, 30.07.1991

143. Лайнер А. И. Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер – М.: Металлургия, 1978. – 30 с.

144. Филлипс Дж. Физика стекла / Филлипс Дж. в сб.: Физика за рубежом. – М.: Мир, 1983, с. 154-178

145. Ракоч А. Г. Износостойкие покрытия на титановом сплаве ВТ6, получаемые методом ПЭО / А. Г. Ракоч, Д. М. Стрекалина, А. А. Гладкова // Цветные металлы. – 2016. – №2. – С.80-84.

146. Ракоч А. Г. Плазменно-электролитическое оксидирование и плазменно-термохимическая обработка изделий из алюминиевых, магниевых и титановых сплавов / А. Г. Ракоч, А. А. Гладкова, Е. П. Монахова, Д. М. Стрекалина // Тезисы III международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии». – ИФХЭ РАН. – 18-20 апреля 2016. – С.7-9.

147. Gladkova A. Kinetic features of wear-resistant coating growth on titanium alloy formed in alkaline-aluminate solution by plasma electrolytic oxidation / A. Gladkova, A. Rakoch, V. Savva, D. Strekalina // 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces. – Kostroma, Russia. – May 16–20, 2016. – P.47.

148. Стрекалина Д. М. Кинетические особенности роста толщины износостойкого покрытия на сплаве ВТ6 при его микродуговом оксидировании / Д. М.Стрекалина, А. Г. Ракоч, М. В. Ермакова // Тезисы III международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии». – ИФХЭ РАН. – 18-20 апреля 2016. – С.51.

149. Ракоч А. Г. Кинетические особенности роста толщины покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании сплава ВТ6 и Д16 / А. Г. Ракоч, Д. М. Стрекалина, Р. И. Суяргулова // Ежемесячный научный журнал по материалам XVII Международной научно-практической конференции "Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия". – 2015. – № 9 (16). – С.110-113.

150. Ракоч А. Г. Создание декоративных черных износостойких покрытий методом ПЭО на деталях медицинского назначения / А. Г. Ракоч, Д. М. Стрекалина // Тезисы докладов II Международной конференции «Инжиниринг & Телекоммуникации - En&T 2015». – 2015. – №1. – С.295-297.

151. Ноу-Хау № 34-023-2013 ОИС от 5 июля 2013 г. Состав электролита и способ получения микродуговых покрытий, увеличивающих жаростойкость изделий из алюминидов титана / А. Г. Ракоч, А. А. Гладкова, Т. Г. Аванесян, Ю. А. Пустов, Д. М. Стрекалина

152. Ноу-Хау № 19-023-2014 ОИС от 4 августа 2014 г. Состав электролита и способ получения микродуговых покрытий, увеличивающих износостойкость изделий из алюминидов титана / А. Г. Ракоч, А. А. Гладкова, Т. Г. Аванесян, Д. М. Стрекалина

Приложение 1



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КОНСТРУКТОРСКОЕ БЮРО ТОЧНОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ ИМЕНИ А.Э. НУДЕЛЬМАНА»

ул. Введенского, 8, Москва, 117342 Тел. (495)333-01-65, факс (495)333-55-13
E-mail: mail@kbtotchmash.ru http://www.kbtotchmash.ru
ОКПО 07515842, ОГРН 1117746904417, ИНН 7728789425

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по результатам испытаний деталей с покрытием,
полученным методом микродугового оксидирования (МДО)

Методом микродугового оксидирования было получено покрытие на винтах из титанового сплава BT6. Толщина покрытия – 60 микрон, цвет – коричневый.

Винты работают в паре трения с деталями из коррозионно-стойкой стали 20Х13.

До применения покрытия при работе пары трения в момент «страгивания» (начало работы) происходило схватывание и заедание по резьбе, рывки при работе, которые впоследствии приводят к повреждению поверхности и выходу деталей из строя.

Покрытие, полученное методом МДО, приводит к упрочнению поверхности, образованию слоя с высокой микротвердостью и износостойкостью.

Проведенные стендовые испытания показали, что пара трения с винтами с покрытием МДО в момент «страгивания» работает плавно, без заеданий и люфтов.

Таким образом, применение покрытия методом МДО, приводит к повышению долговечности и надежности работы трущихся деталей.

Заместитель главного технолога



А.Б. Панкратов

Приложение 2



Общество с ограниченной ответственностью
научно-производственная фирма

«САНА-ТЕК»

Производство уплотнений вращающихся валов и подшипников скольжения

140415, Россия, Московская обл.
г. Коломна, ул. Левшина, д. 19, оф. 308
Телефон/факс: 8(496) 610-13-31
616-05-14
e-mail: sanatek@yandex.ru
http://www.sana-tek.ru

ИНН/КПП 5022032799/502201001
ОКПО 13329227 ОКТМО 46738000
ОГРН 1035004254163
Р/с 40702810940200101772
ПАО "Сбербанк России" г. Москва
К/с 30101810400000000225 БИК 044525225

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

*по результатам испытаний пар трения торцовых уплотнений с
микроугловым оксидированием.*

Испытания проводились в реальных условиях эксплуатации на роторных насосах Waukesha (производства США).

Испытания пар трения торцовых уплотнений показали, что покрытия, полученные методом микроуглового оксидирования (МДО) на титановом сплаве ВТ6 по методике, разработанной сотрудниками кафедры защиты металлов и технологии поверхности НИТУ «МИСиС», не менее чем в 2 (два) раза увеличивает длительность работоспособности, а сами пары трения в 5 (пять) раз дешевле оригинальных.

Этот метод рекомендуется нами для применения в промышленном масштабе не только для торцовых уплотнений, но и для других изделий из титанового сплава ВТ6, работающих в жестких условиях, а также, как заменитель дорогостоящих деталей изготовленных из различных видов керамики.

Высокая износостойкость покрытий, полученных сотрудниками НИТУ «МИСиС», обусловлена сочетанием в них таких фаз, как α - Al_2O_3 , TiO_2 и TiAl_2O_5 .

Директор



В.В. Савва