

На правах рукописи



СТРЕКАЛИНА ДАРЬЯ МИХАЙЛОВНА

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

Специальность 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор РАКОЧ Александр Григорьевич НИТУ «МИСиС», г. Москва
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, доцент КРИТ Борис Львович Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)», г. Москва
	кандидат химических наук, КУЗЕНКОВ Юрий Александрович Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва
Ведущее предприятие:	филиал акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени научно- исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова», г. Москва

Защита диссертации состоится « 24 » ноября 2016 г. в 16.30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.12 Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. А - 305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.т.н.



М.В.Горшенков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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.

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

Однако в работах, 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, 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. 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, исследование 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, процессы получения твердых, вероятно, износостойких покрытий на сплаве ВТ6 методом МДО в щелочно-алюминатных электролитах имеют 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 ПЭО титановых сплавов (ВТ6, ВТ1-0), позволяющие получать декоративные износостойкие черные покрытия на их поверхности.

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, и термохимическое преобразование осажденных (электролиз) полианионов $nAl(OH)^-_4$. 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 анодных 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 способ ПЭО и реализовать условия образования обсидиана на их поверхности, а также вхождения в них небольшого количества оксида ванадия (до 0,4 % мас. V).

Практическая значимость работы

Установлен технологический режим получения методом МДО покрытий, увеличивающий износостойкость сплавов ВТ6 и 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 NaAlO₂; б) заданный асимметричный ток – $I_A/I_K = 1,18$, при $i_A = 5$ А/дм²; в) длительность процесса МДО – приблизительно 70 – 80 минут.

Разработаны условия получения декоративных черных покрытий на титановых сплавах с помощью плазменно-электролитической обработки с высокой производительностью процессов (скорость роста покрытий более 5 мкм/мин), увеличивающих износостойкость этих сплавов более чем в два раза. Апробированы разработанные режимы при получении покрытий на изделиях из сплава ВТ6 потенциальных заказчиков. Разработанный технологический режим для получения износостойких покрытий способом МДО на сплаве на основе γ -TiAl, легированного Nb и Mo, был использован при выполнении НИР по Госзаданию № 11.951.2014/К от 17.04.2014 г. Износостойкость поверхности сплава на основе γ -TiAl была увеличена более чем в 50 раз.

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 (с минимальными энергозатратами при их получении). 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 $\text{pAl}(\text{OH})_4^-$. При этом возрастает доля механизма окисления дна металлической основы при росте оксидного покрытия.

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 $\text{pAl}(\text{OH})_4^-$ происходит вследствие возрастания 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 скорости окисления дна их сквозных пор с увеличением толщины покрытий приводит к изменению их фазового состава. На покрытиях, основой которых является двойной оксид TiAl_2O_5 , до изменения основных механизмов их роста в них находятся γ - и δ - Al_2O_3 , а после изменения – только α - Al_2O_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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7. Для получения покрытий на основе черного аморфного диоксида кремния при плазменно-электролитической обработке титановых сплавов необходимо реализовать условия получения обсидиана и растворение в нем 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 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 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, 7 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования.

1^{ая} и 2^{ая} главы содержат краткий литературный обзор, в котором описаны: 1) характеристики титана, сплавов ВТ6, γ -TiAl и их практическое применение; 2) модель механизма микродугового оксидирования легких конструкционных и титановых сплавов; 3) кинетика роста покрытий при МДО титановых сплавов, структура, фазовый состав и ряд свойств покрытий.

В 3^{ей} и 4^{ой} главах описаны образцы из титановых сплавов (ВТ6, ВТ1-0), алюминиевого сплава Д16 и из сплава γ -TiAl ((ат. %) Ti-43,5Al-4,5Nb-1,7Mo). Дано обоснование выбранных компонентов электролитов для получения износостойких декоративных покрытий методами микродугового оксидирования (МДО) и плазменно-электролитической обработки (ПЭО) титановых сплавов.

Приведены схемы и краткое описание лабораторных емкостных (номинальная мощность 1 кВт) и полупромышленной инверторной (номинальная мощность 38 кВт) установок, позволяющих проводить процессы при различных формах тока. Даны электрические режимы проведения: а) МДО сплава ВТ6 – прямой, переменный, асимметричные токи при постоянной плотности их анодной составляющей (5 А/дм^2); б) МДО сплава γ -TiAl – асимметричный ($I_A/I_K = 1,18$) ток, плотность анодной составляющей – 5 А/дм^2 ; в) ПЭО титановых сплавов (ВТ6, ВТ1- 0) – переменный ($I_A/I_K = 1$) ток, плотность которого 10 А/дм^2 . Приведены методики исследования микроструктуры, элементного, фазового состава покрытий. Для определения толщины покрытий, полученных способом МДО на сплавах, применяли толщиномер ISOSCOPE® FMP10 (HELMUT FISHER), работающий по методу вихревых токов. Также при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV определяли толщину покрытий после изготовления поперечных шлифов из образцов, прошедших МДО и ПЭО. Съемку рентгеновских спектров образцов с покрытиями проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (TOKYO BOEKI) с использованием монохроматизированного Co K α 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 покрытия, использовали программу, разработанную Е. В. Шелеховым и Т. А. Свиридовой. Исследование микроструктуры, элементного состава и распределение элементов по толщине покрытий, полученных методами МДО и ПЭО на титановых сплавах, проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV. Приведены и методики исследования микротвердости, износостойкости, адгезии покрытий к металлической основе. Измерение микротвердости внутренних слоев покрытий, полученных на сплаве ВТ6 методами МДО и ПЭО, проводили, согласно ГОСТ 9450-76, при статической нагрузке – 0,981 Н, времени подачи нагрузки – 5 с. и увеличении в 600 раз на поперечных шлифах образцов при помощи микротвердомера 402 MVD (WilsonInstruments). Проводили не менее 20 измерений микротвердости на различных участках внутреннего слоя покрытия, после чего определяли ее среднее значение и стандартное отклонение от нее, используя электронно-вычислительный модуль микротвердомера. Сравнительные оценки износостойкости сплавов ВТ6, γ -TiAl и покрытий проводили с помощью автоматической машины трения High-temperature Tribometer (CSM Instruments, Швейцария). При испытаниях использовали схему «шарик – диск». 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 испытаниях 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. Площадь вертикального сечения (A) бороздок износа определяли с помощью оптического профилометра WYKO NT1100B в трех точках. Этот же профилометр позволял получать трехмерные изображения для оценки глубины бороздок износа. Результаты измерений площади сечения бороздок износа были обработаны компьютерной программой Instrum X (CSM Instruments, Швейцария). Скорость износа покрытия рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot A}{P \cdot l},$$

где π – трансцендентное число (3,1415);

R – радиус дорожки износа;

A – площадь поперечного сечения канавки износа, мм²;

P – нагрузка, прикладываемая на стержень;

l – пройденная шариком дистанция – 200 м.

Для оценки адгезии покрытий толщиной 80 мкм к сплаву ВТ6 использовали скрэтч-тест. Осуществляли повреждение поверхности образцов в виде царапин при помощи вдавливания алмазного конуса (индентор, метод Роквелла: конус с углом 120° при вершине и закругление радиусом 0,2 мм) с динамически линейно изменяющейся нагрузкой (P) от 5 Н до 15 Н и скорости движения индентора 0,1 мм/с. Микрофотографию трека царапины получали при помощи заранее откалиброванного микроскопа. Значение адгезии покрытий к металлической основе (L_{c2}) оценивали по экстраполяции на ось ординат вершины излома на кривой « P – длина трека царапины». 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 и коэффициенты корреляции.

5^{ая} глава. Первоначально приведен установленный состав электролита (щелочной ($pH = 12,4$) водный раствор, содержащий 40 г/л $NaAlO_2$), позволяющий увеличить производительность получения покрытий (до толщины 80 мкм более чем в 2 раза) на сплаве ВТ6 методом МДО по сравнению с их получением в щелочно-алюминатных электролитах, содержащих не более 20 г/л $NaAlO_2$, которые использовали с этой целью другие исследователи. При МДО сплава ВТ6 в этом электролите происходит уменьшение средней скорости роста толщины оксидного покрытия (рисунок 1). В интервале до 40 мин скорость роста толщины покрытия практически уменьшается практически в 6 раз (приблизительно от 3,3 мкм/мин до 0,55 мкм/мин).

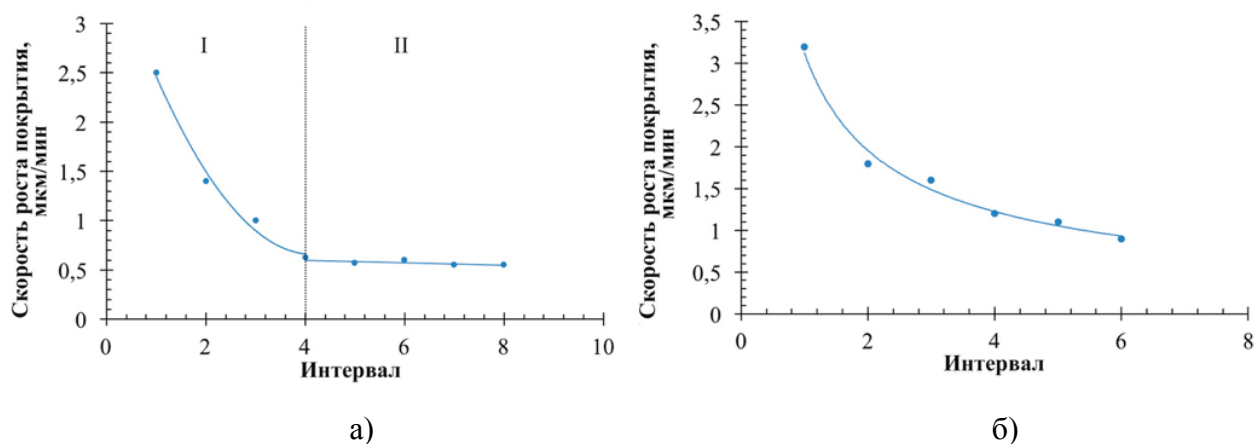


Рисунок 1 – Средние скорости роста толщины покрытия в различном интервале проведения МДО сплава ВТ6, длительность интервалов: а) 10 мин, б) 5 мин

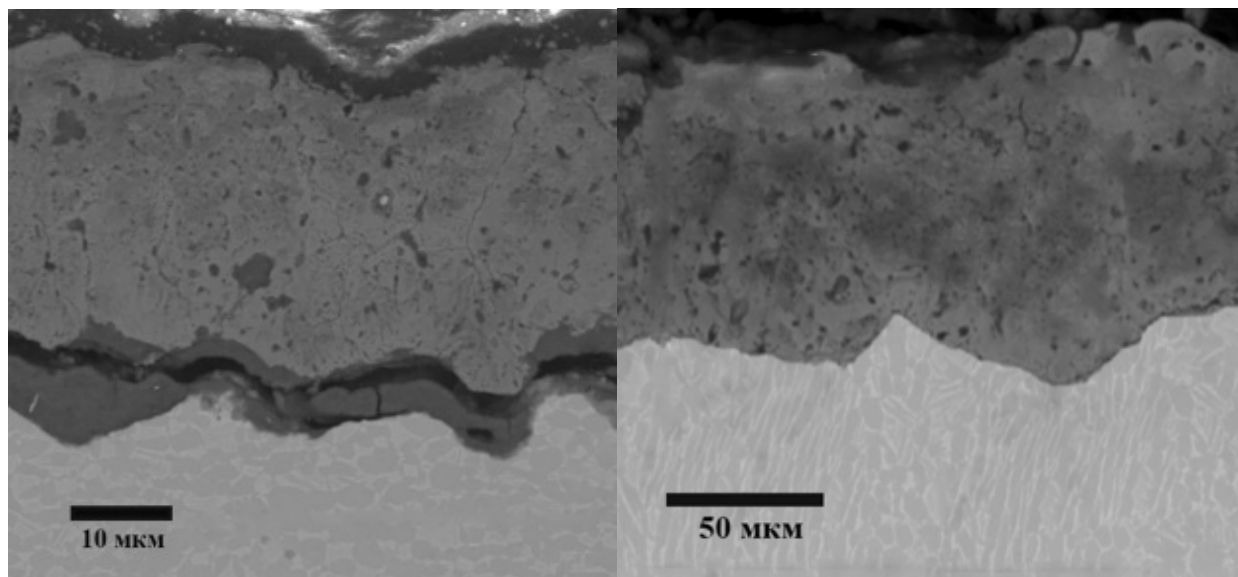
Согласно литературным данным, рост покрытий при проведении процессов МДО легких конструкционных сплавов может протекать по трем механизмам: миграция и диффузия катионов металла к внешней границе раздела фаз на участках, прилегающих к микроразрядам ($1^{ый}$ механизм роста); термохимическое преобразование осажденных (электролиз) полианионов ($2^{ой}$ механизм роста); высокотемпературное окисление металлической основы дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микроразряды ($3^{ий}$ механизм роста).

Совокупность экспериментальных данных (первоначальное интенсивное уменьшение скорости роста толщины покрытия, рентгенофазового (таблица 1) анализа) позволило выдвинуть гипотезу, что первоначально рост покрытия протекает в основном по $1^{ому}$ и $2^{ому}$ механизмам. О большой доле роста покрытия на первоначальной стадии 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 (рисунок 2). Известно, что если рост оксидной пленки на металлической поверхности при высоких температурах в газовой среде происходит вследствие диффузии катионов металла через нее, то на ее границе раздела с металлической основой образуются пустоты.

Возрастание толщины покрытия с увеличением длительности проведения процесса МДО, образование продольных пор на его границе раздела со сплавом ВТ6 и других пор, перекрытие путей диффузии оксидом алюминия, входящих в его состав, приводит к значительному уменьшению скорости роста по миграционно-диффузионному механизму. Следует отметить, что данные рентгенофазового анализа (таблица 1) указывают, что практически с самого начала проведения процесса МДО еще более интенсивный рост покрытия, чем его рост по $1^{ому}$ механизму, происходит по $2^{ому}$ механизму. Рост покрытия по $2^{ому}$ механизму можно описать реакцией:



Однако значительное уменьшение скорости роста покрытия на сплаве ВТ6 при длительности проведения процесса МДО до 40 минут (рисунок 1), вероятно, происходит и вследствие увеличения интенсивности кулоновского отталкивания полианионов $nAl(OH)_4^-$ 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.



а)

б)

Рисунок 2 – Микрофотографии поперечных шлифов образцов, полученных после проведения МДО сплава ВТ6 в течение: а) 20 мин; б) 80 мин

Таблица 1 – Количественный рентгенофазовый анализ покрытий, полученных методом МДО на сплаве ВТ6 различной толщины: а) $30,4 \pm 2,0$; б) $80,2 \pm 3,6$ мкм; симметричная съемка

Фаза	Структурный тип	Объемные доли, %	Массовая доля, %	Периоды, нм
1	2	3	4	5
а)				
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	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	$a = 0,7914$
б)				
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	$a = 0,4760$ $c = 1,3007$

Несомненно, что при уменьшении скорости роста покрытия по 1^{OMY} и 2^{OMY} механизмам увеличивается скорость окисления металлической основы пор покрытия. На это указывают: 1) отношение количества молекул оксида алюминия к оксиду титана. Отношение этого количества, рассчитанного из массовых долей оксидов с учетом их молекулярной массы и массы 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 $\gamma-Al_2O_3$ в относительно тонких (не более 40 мкм) покрытиях (таблица 1), когда образование оксида титана протекает в основном по механизму миграции и диффузии катионов титана. Образование только $\alpha-Al_2O_3$ в более толстых покрытиях (таблица 1), когда образование оксида титана в основном протекает по механизму экзотермического окисления металлической основы в их порах. Основными причинами, вероятно, являются нагрев не только внутренних слоев покрытий, но и их внешних слоев вследствие большой энергии, выделяющейся в плазменных микрозарядах, низкой теплопроводности титановых сплавов, экзотермичности реакции высокотемпературного окисления титана.

При тех же условиях проведения МДО алюминиевого сплава Д16, что и сплава ВТ6, скорость роста покрытия – практически постоянная величина. Отличие в кинетике роста покрытий при МДО алюминиевого и титанового сплавов заключается в том, что рост покрытия на алюминиевом сплаве длительное время в значительной степени затруднен по 1^{OMY} и 2^{OMY} механизмам вследствие низкой концентрации точечных дефектов в оксиде алюминия и большой поверхностной плотности плазменных микрозарядов, приводящих к закрытию большей части поверхности образцов парогазовой фазой. При МДО сплава ВТ6 на поверхности с самого начала процесса МДО горят одиночные плазменные разряды, а концентрация точечных дефектов в оксиде титана является большой.

Покрытия, полученные методом МДО по разработанному технологическому режиму, в значительной степени увеличивают износостойкость сплава ВТ6. Например, 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 $NaAlO_2$ ($8,8 \cdot 10^{-5}$ мм³/м·Н), практически в 6 раз меньше, чем таковой у сплава без покрытия ($5,3 \cdot 10^{-4}$ мм³/м·Н). При этом при нагрузке 1 Н покрытие толщиной приблизительно 80 мкм, в отличие от сплава ВТ6, практически не подвержено износу (рисунок 3).

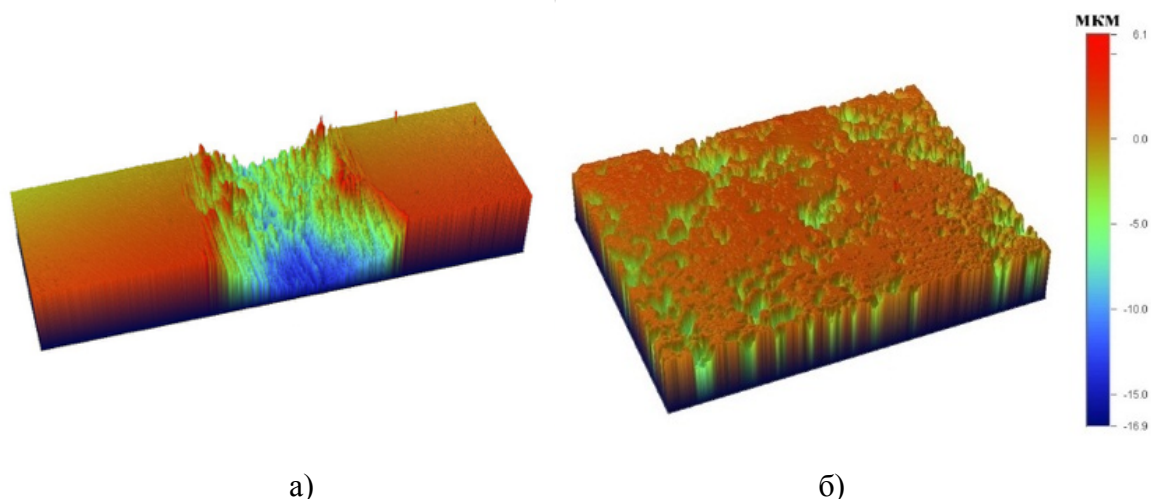


Рисунок 3 – Трехмерные изображения образцов после испытаний при нагрузке 1 Н сплава ВТ6 (а) и покрытия толщиной 80 мкм, полученного в щелочном водном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO_2 (б)

Высокая износостойкость покрытия, полученного методом МДО в щелочном электролите, содержащем 40 г/л NaAlO_2 , обусловлена наличием в нем (см. таблицу 1) высокотемпературной модификации оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Несомненно, что перенос полианионов тетрагидроксоалюмината к рабочему электроду, а следовательно, концентрация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытиях зависят от величин анодной (I_A) и катодной (I_K) составляющих переменного тока. Следовательно, изменяя отношение I_A/I_K , можно получать необходимый фазовый состав покрытий и еще в большей степени увеличить их износостойкость.

В 6^{ой} главе представлен (таблица 2) фазовый состав покрытий и их приведенный износ, которые с изменением I_A/I_K значительно отличаются.

Наибольшую износостойкость имеет покрытие, полученное после проведения процесса МДО при $I_A/I_K = 1,18$: а) не менее, чем в 2 раза меньше приведенный износ по сравнению с таковым у покрытия, полученного после проведения этого процесса при $I_A/I_K = 1$; б) износостойкость образцов из сплава ВТ6 увеличилась практически в 12 раз. Средняя скорость роста толщины (до 80 мкм) покрытия при МДО сплава ВТ6 при заданном отношении $I_A/I_K = 1,18$ приблизительно в 1,65 раза больше, чем – при $I_A/I_K = 1$. Адгезия такого покрытия к металлической основе относительно высокая ($L_{C2} \approx 50$ Н). При переходе от проведения МДО сплава ВТ6 с пропусканием переменного ($I_A/I_K=1$) тока между электродами к проведению с пропусканием асимметричного ($I_A/I_K=1,18$) тока между ними в полученных покрытиях на основе TiAl_2O_5 возрастает количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 26,1 до 39,6 % об. Однако

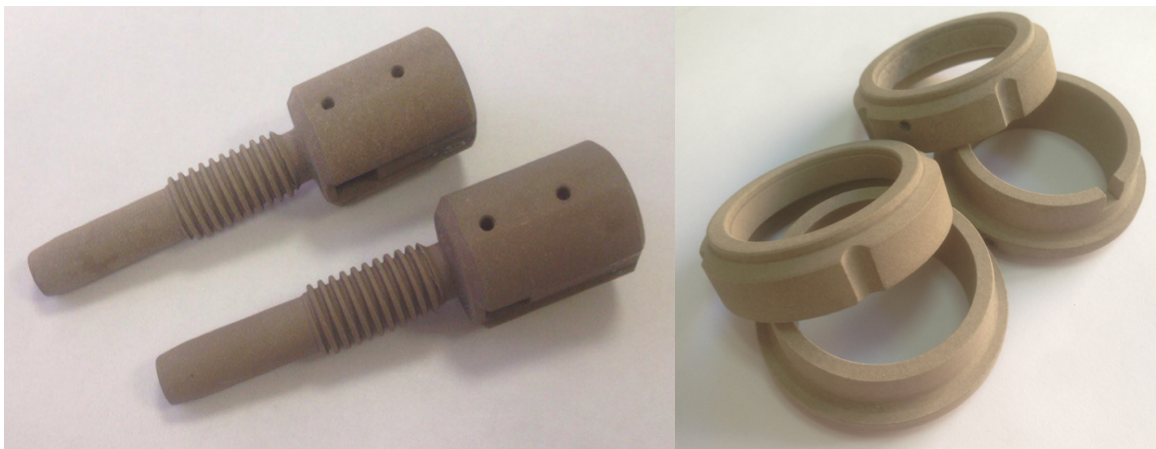
Таблица 2 – Данные количественного рентгенофазового анализа и приведенных износов покрытий, толщиной приблизительно 80 мкм, полученных методом МДО при различных электрических режимах, после испытаний при нагрузке 10 Н

Асимметричность заданного тока, $i_A = 5 \text{ А/дм}^2$	Фазовый состав покрытий		Приведенный износ $v \cdot 10^{-4}, \text{ мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$
	Объемное содержание, %	Массовое содержание, %	
$I_K/I_A = 0$	TiAl ₂ O ₅ – 22,9 α -Al ₂ O ₃ – 66,1 γ -Al ₂ O ₃ – 11,0	TiAl ₂ O ₅ – 22,1 α -Al ₂ O ₃ – 67,4 γ -Al ₂ O ₃ – 10,5	4,25
$I_K/I_A = 0,85$	TiAl ₂ O ₅ – 63,3 TiO ₂ – 15,6 α -Al ₂ O ₃ – 15,6 γ -Al ₂ O ₃ – 5,5	TiAl ₂ O ₅ – 61,4 TiO ₂ – 16,9 α -Al ₂ O ₃ – 16,4 γ -Al ₂ O ₃ – 5,3	2,29
$I_K/I_A = 1,18$	TiAl ₂ O ₅ – 55,8 TiO ₂ – 4,6 α -Al ₂ O ₃ – 39,6	TiAl ₂ O ₅ – 53,7 TiO ₂ – 5,2 α -Al ₂ O ₃ – 41,1	0,43
$I_K/I_A = 1,4$	TiAl ₂ O ₅ – 42,6 TiO ₂ – 1,3 α -Al ₂ O ₃ – 53,4 γ -Al ₂ O ₃ – 2,7	TiAl ₂ O ₅ – 41,2 TiO ₂ – 1,5 α -Al ₂ O ₃ – 55,4 γ -Al ₂ O ₃ – 1,9	0,82

дальнейшее увеличение α -Al₂O₃ в покрытиях ($I_A/I_K = 1,4$) приводит к уменьшению износостойкости покрытий (таблица 2), вероятно, вследствие их растрескивания.

Таким образом, оптимальным режимом получения износостойкого покрытия на сплаве ВТ6 является: а) водный раствор, содержащий 2 г/л NaOH, 40 г/л NaAlO₂; б) заданный асимметричный ток – $I_A/I_K = 1,18$, если $i_A = 5 \text{ А/дм}^2$; в) длительность процесса МДО – приблизительно 70 – 80 мин. Применение этого технологического режима при МДО сплава (ат. %) Ti–43,5Al–4,5Nb–1,7Mo позволило приблизительно в 53 раза повысить его износостойкость. Приведенный износ сплава γ -TiAl – $0,213 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$, а покрытия толщиной 80 мкм – $0,399 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$. Высокая износостойкость покрытия, полученного на сплаве γ -TiAl, несомненно, обусловлена наличием (приблизительно 26 % об.) высокотемпературной модификации оксида алюминия (α -Al₂O₃) в покрытии, а также тем, что покрытие состоит только из двух фаз (TiAl₂O₅ + α -Al₂O₃).

По разработанному технологическому режиму были получены износостойкие покрытия на деталях из сплава ВТ6 (рисунок 4).



а)

б)

Рисунок 4 – 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

Покрyтия, полученные на сплаве ВТ6 в щелочно-алюминатном электролите, имеют декоративный светло-коричневый цвет. Вместе с тем на корпусах приборов, окулярах, применяемых в оптике и деталях оружия, изготовленных из титанового сплава, необходимо получать черные износостойкие покрытия при минимальных затратах электроэнергии.

В 7^{ой} главе описан метод получения декоративных черных покрытий методом плазменно-электролитической обработки (ПЭО) титановых сплавов. Применяя ПЭО сплава ВТ6, реализовали условие образования черного аморфного покрытия на основе SiO_2 (обсидиана). Условие: электролиз полианионов типа $\text{n}[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, плавление диоксида кремния на участках покрытия, расположенных вблизи от микроразрядов, и быстрое его остывание. Для реализации этого условия процесс ПЭО проводили в щелочных ($\text{pH} = 11,9 - 12,1$) водных растворах, содержащих 60 – 70 г/л ТЖС; плотность задаваемого переменного тока 10 А/дм^2 . Вместе с тем после проведения по указанному выше технологическому режиму ПЭО сплава ВТ1-0, не содержащего ванадий, покрытие имело темно-серый цвет. Следовательно, не только условия образования обсидиана обеспечивают покрытию черный цвет, но и растворение в нем небольшой концентрации оксида ванадия (рисунок 5, таблица 3). После поведения ПЭО сплава ВТ1-0 в щелочном водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС и 1 г/л ванадата натрия (NaVO_3), при плотности переменного тока 10 А/дм^2 аморфное покрытие приобрело матовый черный цвет.

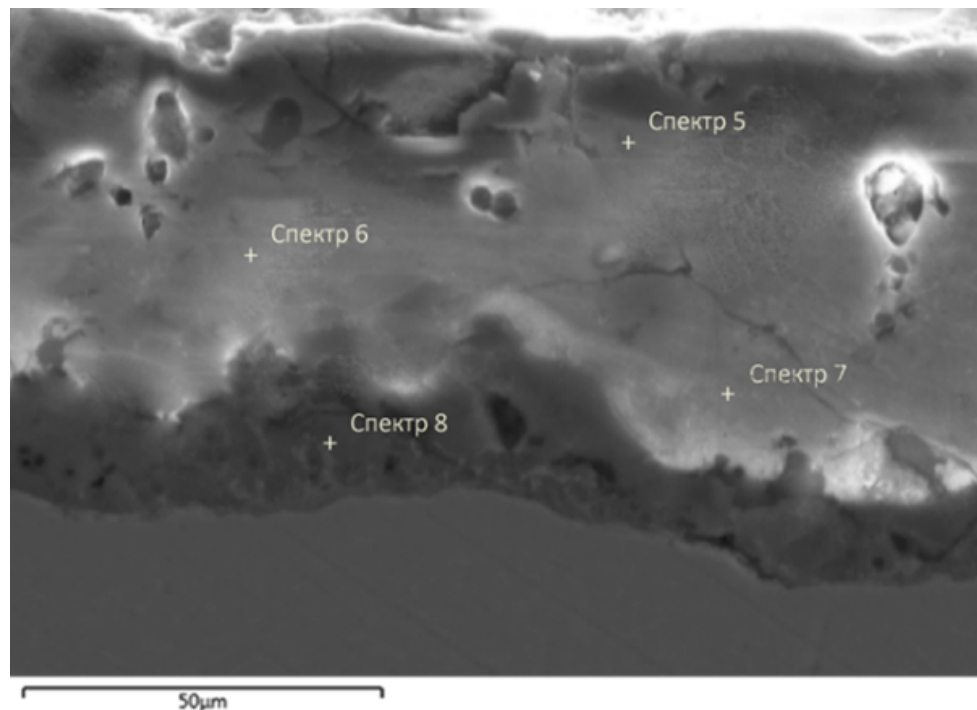


Рисунок 5 – Типичный внешний вид поперечного шлифа образца и сплава BT1-0 с покрытием, полученным в щелочном ($\text{pH} = 12,1$) водном растворе, содержащем 70 г/л ТЖС и 1 г/л ванадата натрия

Таблица 3 – Элементный состав (% масс.) покрытия в точках, в которых были сняты спектры (рисунок 5)

№ спектра	Содержание элементов (% масс.)				
	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

Скорости роста черных покрытий при ПЭО титановых сплавов являются постоянными величинами и превышают 5 мкм/мин. Износостойкость сплава BT6 после получения на нем черного покрытия увеличивается более чем в 2 раза.

По разработанному технологическому режиму были получены декоративные черные матовые покрытия на деталях из сплава BT1-0 (рисунок 6).



Рисунок 6 – Фотографии окуляров из сплава BT1-0 с черным декоративным износостойким покрытием

ВЫВОДЫ

1. Предложены следующие механизмы кинетических особенностей роста покрытий на сплаве BT6 при его МДО в гальваностатическом режиме в щелочно-алюминатном электролите: 1) первоначально резкое уменьшение скорости роста покрытий 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 BT6 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 BT6 в щелочно-алюминатном электролите.
4. Установлены технологические режимы получения методами: а) МДО покрытий, увеличивающих износостойкость сплавов BT6 и на основе γ -TiAl не менее, чем в 12 и 53 раза соответственно; б) ПЭО титановых сплавов, позволяющая получать декоративные черные покрытия на их поверхности.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

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

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

3. Ракоч А. Г., Гладкова А. А., Пустов Ю. А., Стрекалина Д. М., Аванесян Т. Г., Зайяр Лин Термостойкость сплава на основе интерметаллидов TiAl, Ti₃Al и ее увеличение после микродуговой обработки // Коррозия: материалы, защита. – 2014. – №2. – С.39-42.

4. Ракоч А. Г., Аванесян Т. Г., Пустов Ю. А., Стрекалина Д. М., Гладкова А. А. Применение плазменно-электролитического оксидирования для увеличения жаростойкости сплавов на основе γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – №1. – С.25-30.

5. Ракоч А. Г., Аванесян Т. Г., Пустов Ю. А., Гладкова А. А., Стрекалина Д. М. О перспективности применения метода плазменно-электролитического оксидирования для увеличения термостойкости сплавов на основе алюминидов титана // Коррозия: материалы, защита. – 2014. – №5. – С.45-48.

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

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

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

9. Ракоч А. Г., Стрекалина Д. М., Суяргулова Р. И. Кинетические особенности роста толщины покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании сплава ВТ6 и Д16 // 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.

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

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

12. 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

13. 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

Подписано в печать: 22.09.16
Объем 1,0 усл.п.л.
Тираж: 100 экз. Заказ № 131
Отпечатано в типографии «Реглет»
г. Москва, Ленинский проспект, д. 2
+7 (495) 978-66-63, www.reglet.ru