

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

На правах рукописи

АВАНЕСЯН ТАЧАТ ГАГИКОВИЧ

УДК 544.653.2

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ И
МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ γ -TiAl

Специальность 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

научный руководитель
д-р хим. наук, профессор
А.Г. Ракоч

Москва 2014

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ЧАСТЬ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
Глава 1. Сплавы на основе алюминидов титана и их высокотемпературное окисление в газовых средах	13
1.1. Алюминиды титана и сплавы на их основе	13
1.2. Краткие сведения по структуре, механическим свойствам интерметаллида γ -TiAl и сплавам на его основе	15
1.3. Высокотемпературное окисление сплавов на основе γ -TiAl	21
Глава 2. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов	33
2.1. Описание метода микродугового оксидирования	33
2.2. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий	44
Заключение по литературному обзору	51
ЧАСТЬ 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	53
Глава 3. Используемые образцы, реактивы, экспериментальные установки и методики проведения эксперимента	53
3.1 Методика получения образцов	53
3.2 Характеристика компонентов электролитов и их назначение	58
3.3 Лабораторная и полупромышленная установки микродугового оксидирования сплавов	61
3.4 Методика определения интенсивности горения микродуговых разрядов ..	65
3.5 Методика фотографирования образцов при проведении процесса микродугового оксидирования	65
3.6 Методика окисления образцов на воздухе	67
Глава 4. Методики исследования толщины, состава и свойств покрытий	68

4.1 Методика определения толщины оксидных покрытий	68
4.2 Методика определения фазового состава.....	70
4.3 Методика приготовления шлифов	70
4.4 Методика исследования микроструктуры сплавов, их элементного состава и покрытий.....	72
4.5 Методика измерения микротвердости покрытий.....	72
4.6 Методика определения средней скорости истирания образцов	72
4.7 Методика проведения трибологических испытаний.....	74
ЧАСТЬ 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	77
Глава 5. Перспективность метода микродугового оксидирования для увеличения микротвердости и износостойкости сплавов на основе γ -TiAl	77
5.1. Микроструктура, фазовый и элементный состав сплавов (ат. %): Ti – 47,5 Al; Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo.....	77
5.2 Разработка технологического режима получения твердых износостойких покрытий методом МДО на сплавах на основе γ -TiAl	78
5.3. Состав и свойства покрытий, полученных методом МДО на сплавах на основе γ -TiAl	93
Глава 6. Перспективность метода микродугового оксидирования для увеличения жаростойкости и термостойкости сплава Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7,Mo.....	113
6.1. Кинетические особенности высокотемпературного (900 °C) окисления сплавов: Ti – 47,5 Al, Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo.	113
6.2. Разработка технологического режима микродугового оксидирования сплавов на основе γ -TiAl для увеличения их жаростойкости и термостойкости при температуре 900 °C.....	125
ВЫВОДЫ.....	142
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Выбор темы проблемно-ориентированных исследований данной диссертационной работы обусловлен потребностями машиностроительной, судостроительной и, в первую очередь, авиационной промышленности в создании и использовании новых классов легких материалов, способных работать в условиях высоких температур.

Разработка технологий производства высокотемпературных титан-алюминиевых сплавов со специальной микроструктурой, упрочняющим и модифицирующим легированием и надежными защитными покрытиями позволит в будущем использовать их в наиболее экстремальных эксплуатационных условиях.

Наиболее критичными параметрами применения новых жаропрочных материалов являются удельная прочность, жаростойкость и термостойкость. Применение высокотемпературного материала на основе алюминидов титана с защитным покрытием, имеющего малую плотность (до 4 г/см^3), позволит до 50 % увеличить отношение «подъемная сила – вес» авиационных двигателей по сравнению с лучшими современными аналогами, созданными на основе никелевых спецсплавов с плотностью около 9 г/см^3 [1].

Наиболее перспективными сплавами на основе алюминидов титана являются сплавы на основе $\gamma\text{-TiAl}$ [2-7]. 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 [6-16]. Однако, их жаростойкость при температурах более 650°C , стойкость к тепловым ударам (термостойкость) являются неудовлетворительными [17].

Кроме того, для увеличения надежности работы изделий из сплавов на основе $\gamma\text{-TiAl}$, в частности – турбинных лопаток авиационных газотурбинных двигателей, их износостойкость должна быть значительно увеличена.

Вместе с тем, разработаны сплавы на основе γ -TiAl, имеющие высокий предел прочности и малую ползучесть при температурах значительно превышающих 650 °C [12].

Для увеличения жаростойкости сплавов на основе γ -TiAl их легируют различными элементами, в том числе, элементами, имеющими большую валентность, чем валентность титана, в частности Nb [17, 18]; модифицируют их поверхностные слои; проводят комплексную защиту – легирование с последующей модификацией их поверхности [19].

Основным методом модифицирования поверхностных слоев сплавов на основе γ -TiAl является их насыщение элементами, которые при высоких температурах в кислородосодержащей газовой среде образуют пленку с низкой диффузионной проницаемостью реагирующих компонентов через нее. С этой целью применяют различные способы насыщения поверхностных слоев сплавов на основе γ -TiAl: их диффузионное обогащение алюминием или кремнием, и алюминием из порошков, с использованием галогенида в качестве активатора; ионную имплантацию, приводящую к вхождению в эти слои, в частности, таких элементов, как Al, Si, W, Nb; магнетронное распыление, например, нанесение на поверхность элементов Zr(Ni) – Cr – Al – Y, которые диффундируют в поверхностные слои сплава при его высокотемпературном окислении при 800 – 900 °C; погружение сплава в расплав силумина (горячий способ); нанесение кремния на алюминиды титана с использованием электрической дуги с последующим отжигом образцов в вакууме [19,20].

В [21] предлагается предварительное азотирование сплавов на основе γ -TiAl для увеличения его износостойкости при высоких температурах.

Однако, эти способы имеют существенные недостатки: необходимость тщательной подготовки поверхности сплавов на основе алюминидов титана и, в большом ряде случаев, использования дорогостоящего оборудования, создания вакуума или атмосферы из инертного газа, или азота, аммиака, уменьшение защитной способности покрытий при длительной эксплуатации изделий при

высоких температурах вследствие диффузии легирующих поверхностный слой элементов в металлическую основу.

Вместе с тем, для получения износостойких покрытий, защищающих легкие конструкционные сплавы от электрохимической коррозии, в настоящее время все чаще применяют их микродуговое оксидирование (МДО) [22-35]. Однако, исследования по эффективности влияния покрытий, полученных этим способом, на увеличение жаростойкости и термостойкости сплавов на основе алюминидов титана проведены не были. В [36] была предпринята попытка получить износостойкое покрытие на сплаве на основе алюминида титана способом МДО. Однако, относительно износостойкий слой покрытия, полученного по технологии авторов [36] оставался на поверхности сплава только после удаления около 85 % 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 [1].

Например, в ОАО «УМПО» начали изготавливать турбинные лопатки из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo для их работы в авиационных двигателях при температурах до 650 °С. Повысить их надежность и долговечность при минимальных затратах можно, если получать на поверхности этих лопаток износостойкие покрытия методом МДО.

В связи с вышеизложенным и была определена основная цель данной работы.

Цели и задачи работы. Целью данной работы являлось создание научных основ для разработки технологических режимов получения методом МДО жаростойких и устойчивых к термоциклированию материалов нового поколения на основе γ -TiAl с защитными покрытиями, функционирующими длительное время при температурах 650, 900 °С.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- 1) определяли микроструктуру, фазовый и элементный состав сплавов на основе γ -TiAl;
- 2) разрабатывали технологический режим получения способом МДО твердых, износостойких покрытий на сплавах на основе γ -TiAl;
- 3) проводили длительные испытания (120 ч.) на жаростойкость и термостойкость сплавов на основе γ -TiAl с твердыми, износостойкими покрытиями при температуре 650°C;
- 4) исследовали строение, фазовый и элементный состав покрытий, полученных микродуговым оксидированием сплавов (% ат.) Ti – 47,5 Al; Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo после проведения этого процесса в различных электролитах;
- 5) устанавливали механизм получения способом МДО равномерных по толщине покрытий на всей поверхности образцов из сплавов на основе γ -TiAl;
- 6) проводили длительные испытания (120 ч.) на жаростойкость и термостойкость сплавов на основе γ -TiAl на воздухе при температуре 900 °C и длительности каждой изотермической выдержки 10 ч;
- 7) разрабатывали модельные представления о механизме протекания процесса высокотемпературного окисления сплавов на основе γ -TiAl;
- 8) разрабатывали технологический режим получения покрытий, значительно увеличивающих термостойкость и жаростойкость сплавов на основе γ -TiAl при температуре 900 °C;
- 9) проводили ускоренные испытания (30 ч.) на термостойкость при изотермических (1000 °C) выдержках по 5 ч. на воздухе сплавов на основе γ -TiAl с покрытиями толщиной около 20 мкм, полученными методом МДО в различных щелочно-силикатных электролитах;
- 10) проводили длительные испытания (120 ч.) на термостойкость и жаростойкость при температуре 900 °C сплавов на основе γ -TiAl с микродуговыми покрытиями, термостойкость которых наибольшая при изменении температуры от комнатной до 1000 °C;

11) оценивали износостойкость покрытий, полученных методом МДО на сплавах (% ат.) Ti – 47,5 Al, Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo без и с последующим их высокотемпературным окислением.

Научная новизна работы. Созданы научные основы для разработки технологических режимов получения методом МДО износостойких покрытий, увеличивающих жаростойкость и устойчивость к термоциклированию материалов нового поколения на основе γ -TiAl: 1) для получения износостойких толстых (не менее 50 мкм) покрытий, функционирующих длительное время при температурах менее 650 °С, необходимо реализовать равномерное распределение и увеличение поверхностной плотности одиночных эффективных микроразрядов, загорающих на рабочем электроде; 2) для получения износостойких, жаростойких и устойчивых к термоциклированию покрытий, функционирующих длительное время при температурах 900 °С, необходимо получать относительно тонкие (например, 20 мкм) покрытия, с внешним слоем на основе диоксида кремния и внутреннего слоя на основе TiAl_2O_5 .

Показано, что равномерность по толщине формирующихся покрытий и их пористость в значительной степени зависят от pH электролита и концентрации технического жидкого стекла, изменяя которые можно реализовать равномерное распределение, увеличение поверхностной плотности эффективных микроразрядов на рабочем электроде и регулировать энергию, выделяемую в них.

Разработаны модельные представления о механизме высокотемпературного окисления сплавов на основе алюминидов титана.

В основе этих представлений: 1) первоначальное образование участков как из оксида титана, так и алюминия; 2) чередующийся рост слоев на основе TiO_2 и Al_2O_3 вследствие большей скорости междоузельной диффузии Ti^{4+} , чем Al^{3+} и восстановление титана из его оксида алюминием на границе раздела металлическая основа – оксидная пленка, где происходит образование Al_2O_3 ; 3) увеличение концентраций элементов сплава в его слое, прилегающем к оксидной пленке, при предпочтительном окислении другого элемента (вторичное явление); 4) растворение восстановленного титана в слое TiO_2 и междоузельной диффузии его

катионов к границе раздела оксидная пленка – газ, где происходит образование TiO_2 ; 5) наличие в слое пленки на основе Al_2O_3 микропор, на границе раздела которых с внешним слоем, происходит диссоциация TiO_2 , а кислород переносится к металлической основе, окисляя ее (механизм диссоциативной диффузии), или заполненных микропор TiO_2 процесс окисления титана происходит вследствие диффузии O^{2-} через них; 6) изменение концентрации точечных дефектов в соответствии с теорией Вагнера – Хауффе в слое пленки, формирующейся на основе TiO_2 ; 7) окисление внешних слоев до стехиометрических оксидов или до оксидов с избытком кислорода по сравнению со стехиометрическим содержанием его в них, что приводит к растрескиванию и осыпанию их с поверхности образцов.

Предложен механизм реализации катодных микроразрядов при проведении процесса МДО сплавов на основе $\gamma\text{-TiAl}$ при пропускании переменного тока между электродами. В основе этого механизма - реализация высокой энергии в одиночных микроразрядах и наличие порошкообразного титана вблизи дна сквозных пор, образующегося вследствие избирательного растворения алюминия из алюминидов титана.

Практическая значимость работы. Показана перспективность применения метода МДО для увеличения износостойкости сплавов на основе $\gamma\text{-TiAl}$, их жаростойкости и термостойкости при высоких температурах. При этом разработаны технологические режимы получения покрытий на сплаве на основе $\gamma\text{-TiAl}$, легированного 4,5 % ат. Nb и 1,7 % ат. Mo, увеличивающих: 1) более чем в 2 раза его износостойкость; 2) при температуре 900 °C более чем в 7,4 раза жаростойкость и не менее чем в 1,5 раза термостойкость (после 12 циклов изотермических выдержек и длительностью каждого цикла 10 часов осыпания покрытия не происходило).

Результаты данной работы были использованы для выполнения государственных контрактов: 1) № 16.740.11.0085 «Разработка авиационных материалов нового поколения на основе литейных алюминиевых сплавов и оксидно – керамических покрытий» (2010 – 2012 гг.); 2) № 14.A18.21.0412 «Материалы рабочих элементов высокоэффективных авиационных двигателей

нового поколения на основе защищенных наноструктурированными спецпокрытиями легированных алюминидов титана» (2012 – 2013 гг.).

Методология и методы исследования. Для получения износостойких и термостойких покрытий на сплавах на основе γ -TiAl использовали процесс МДО, который проводили в различных щелочно-силикатных электролитах с пропусканием переменного тока между электродами. Данный метод широко применяется для получения твердых и антикоррозионных покрытий на алюминиевых сплавах. Трибологические испытания образцов из сплавов на основе γ -TiAl как без покрытий, так и с покрытиями проводили в соответствии с международными стандартами: ASTM G99-05(2010), ASTM G133-05(2010), DIN50324.

При оценке жаростойкости и термостойкости покрытий и образцов из сплавов на основе γ -TiAl был использован гравиметрический метод анализа.

Фазовый и элементный состав оксидных покрытий, распределение элементов по их толщине устанавливали при помощи количественного рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов. Для оценки интенсивности горения микрозарядов в анодные и катодные полупериоды протекания тока при проведении процесса МДО использовали метод фото-ЭДС.

Основные положения, выносимые на защиту.

Для создания материалов нового поколения на основе γ -TiAl, функционирующих длительное время при высоких (до 900 °С) температурах в окислительной газовой среде, необходимо не только легировать их металлами, имеющими большую валентность, чем валентность титана, но и получать защитные покрытия. Наиболее перспективный метод получения покрытий на сплавах γ -TiAl является МДО.

Для увеличения износостойкости поверхностного слоя сплава γ -TiAl необходимо при проведении процесса МДО реализовать равномерное распределение и увеличение поверхностной плотности одиночных эффективных микрозарядов, реализующихся на рабочем электроде, и получать покрытие

толщиной не менее 80 мкм. Данные покрытия рекомендуется использовать при температурах, не превышающих 650 °С.

При получении защитных покрытий методом МДО, функционирующих длительное время при температурах 900 С, необходимо чтобы их внешний слой был на основе диоксида кремния, а внутренний слой на основе Al_2O_3 и TiO_2 , при этом толщина покрытий была намного меньше 80 мкм (например, 20 мкм).

Чередующийся рост слоев на основе TiO_2 и Al_2O_3 на сплавах на основе $\gamma\text{-TiAl}$ при их высокотемпературном окислении обусловлен: различной термодинамической активностью Ti и Al ; большей скоростью междоузельной диффузии Ti^{4+} , чем Al^{3+} ; увеличением концентрации одного основного элемента сплава в его слое, прилегающем к оксидной пленке, при предпочтительном окислении другого основного элемента сплава; растворением восстановленного титана и междоузельной диффузии его катионов на границу раздела оксидная пленка – газ, где происходит образование TiO_2 ; наличием в слое пленки на основе Al_2O_3 микропор, на границе раздела которых с внешним слоем, происходит диссоциация TiO_2 , а кислород переносится к металлической основе, окисляя ее (механизм диссоциативной диффузии), или заполненных микропор TiO_2 процесс окисления титана происходит вследствие диффузии O^{2-} через них.

Реализация интенсивных катодных микроразрядов при МДО сплавов на основе алюминидов титана возможна только при сосредоточении высокой энергии в одиночных микроразрядах и наличии порошкообразного титана вблизи дна сквозных пор, образующихся вследствие избирательного растворения алюминия из алюминидов титана.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов определяется использованием комплекса современного аналитического оборудования и методов исследования, метрологическим обеспечением измерительных приборов, воспроизводимостью результатов и их сопоставимостью с данными других исследований в области МДО, в частности, влиянием катодной составляющей переменного тока на строение и свойства формируемых покрытий на алюминиевых сплавах этим методом.

Материалы диссертации были изложены на III Международной конференции «Химия и химическая технология», Армения, г. Ереван, Институт Общей и Неорганической Химии Национальной Академии Наук Республики Армения, 16-20 сентября 2013 г.

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, тезис доклада и зарегистрированы 2 ноу-хау.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 частей, 6 глав, выводов, списка использованных источников из 146 наименований. Диссертация изложена на 159 страницах, содержит 14 таблиц и 58 рисунков.

Личный вклад автора. Выполнил анализ литературных данных по теме исследования, самостоятельно выработал методику, позволяющую получать износостойкие и защищающие от высокотемпературной газовой коррозии покрытия на сплавах на основе γ -TiAl. Провел основную часть экспериментов. После неоднократного обсуждения с научным руководителем полученных результатов сделал научные и практические выводы, участвовал в написании научных статей, тезиса и ноу-хау.

ЧАСТЬ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Глава 1. Сплавы на основе алюминидов титана и их высокотемпературное окисление в газовых средах

1.1. Алюминиды титана и сплавы на их основе

В системе Ti-Al со стороны титана образуются интерметаллиды Ti_3Al (α_2 -фаза) и $TiAl$ (γ -фаза), обладающие значительными областями гомогенности (рисунок 1) [37].

В 1961 г. Ю. Ф. Алтунин [38] обратил внимание на то, что алюминиды титана Ti_3Al и $TiAl$ могут быть полезными конструкционными материалами, так как обладают малой плотностью, высокой жаропрочностью и хорошими литейными свойствами.

Однако, авторы [2] указывают, что алюминидам титана и сплавам на их основе стали уделять должное внимание лишь в конце XX века, что нашло отражение, в частности, в увеличении числа докладов по этой тематике на международных конференциях. Если на пятой международной конференции по титану в 1984 г. было представлено всего два доклада по алюминидам титана, то на восьмой (1995 г.) – 76. Основные принципы легирования алюминидов титана для увеличения их физико-химических свойств при высоких температурах были уже сформулированы в работах конца XX столетия, так что сохранилась лишь необходимость в развитии предыдущих идей [2].

Однако, авторы [2] не указывают, что необходима дальнейшая работа по увеличению не только механических свойств, в том числе жаропрочности, но и жаростойкости, термостойкости сплавов на основе γ -TiAl, а также по созданию технологий получения защитных покрытий на этих сплавах.

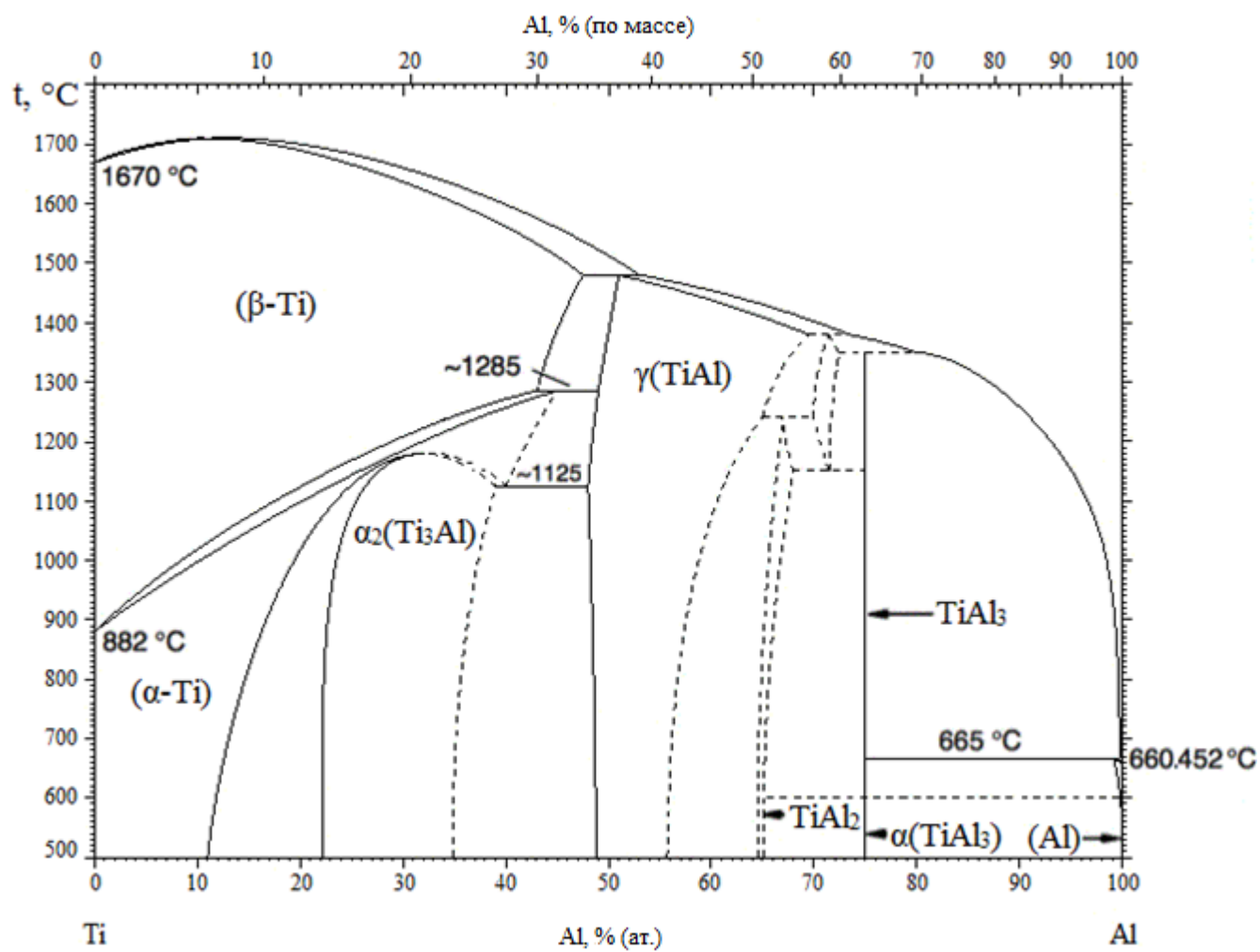


Рисунок 1 – Двойная фазовая диаграмма Ti-Al

Сплавы на основе γ -TiAl рассматриваются с инженерной точки зрения как наиболее перспективные интерметаллиды для применения в реактивном двигателестроении [1]. Однако низкая температура плавления (приблизительно 1500 °С) исключает γ -TiAl из использования в составе высокотемпературных частей турбин и ограничивает его применение камерой низкого давления турбин и статическими деталями двигателя.

После более чем 20 лет усилий по разработке сплавов на основе γ -TiAl [39-42] он пока не используется в реактивных двигателях, несмотря на то, что проведенные в 1993 г. испытания двигателя с турбиной низкого давления, содержащей 98 лопастей из сплава на основе γ -TiAl, были успешными.

Оставшиеся проблемы включают в себя не только низкую пластичность при комнатной температуре (1 – 2 %) и низкую прочность при разрушении, но и высокую усталостную стресс-чувствительность и низкую жаростойкость при температурах выше 650 °С, а также низкую термостойкость.

1.2. Краткие сведения по структуре, механическим свойствам интерметаллида γ -TiAl и сплавам на его основе

Алюминид титана (γ -TiAl) обладает упорядоченной тетрагонально-искаженной гранецентрированной структурой типа Li_0 , аналогичной сверхструктуре CuAu, в которой слои, упакованные атомами титана, чередуются со слоями, занятыми атомами алюминия (рисунок 2). Периоды решетки γ -фазы: $a = 0,3949 - 0,3984$ нм; $c = 0,4065 - 0,4089$ нм; $c/a = 1,020 - 1,035$. Периоды решетки и соотношение c/a возрастают с увеличением содержания алюминия [43].

В богатой титаном области происходят два перитектоидных превращения: $\beta + \gamma \leftrightarrow \alpha$ (при 1475 °С) и $\beta + \alpha \leftrightarrow \gamma$ (при 1447 °С). При более низкой температуре (1118 °С) наблюдается эвтектоидный распад α -фазы по схеме $\alpha \leftrightarrow \alpha + \gamma$.

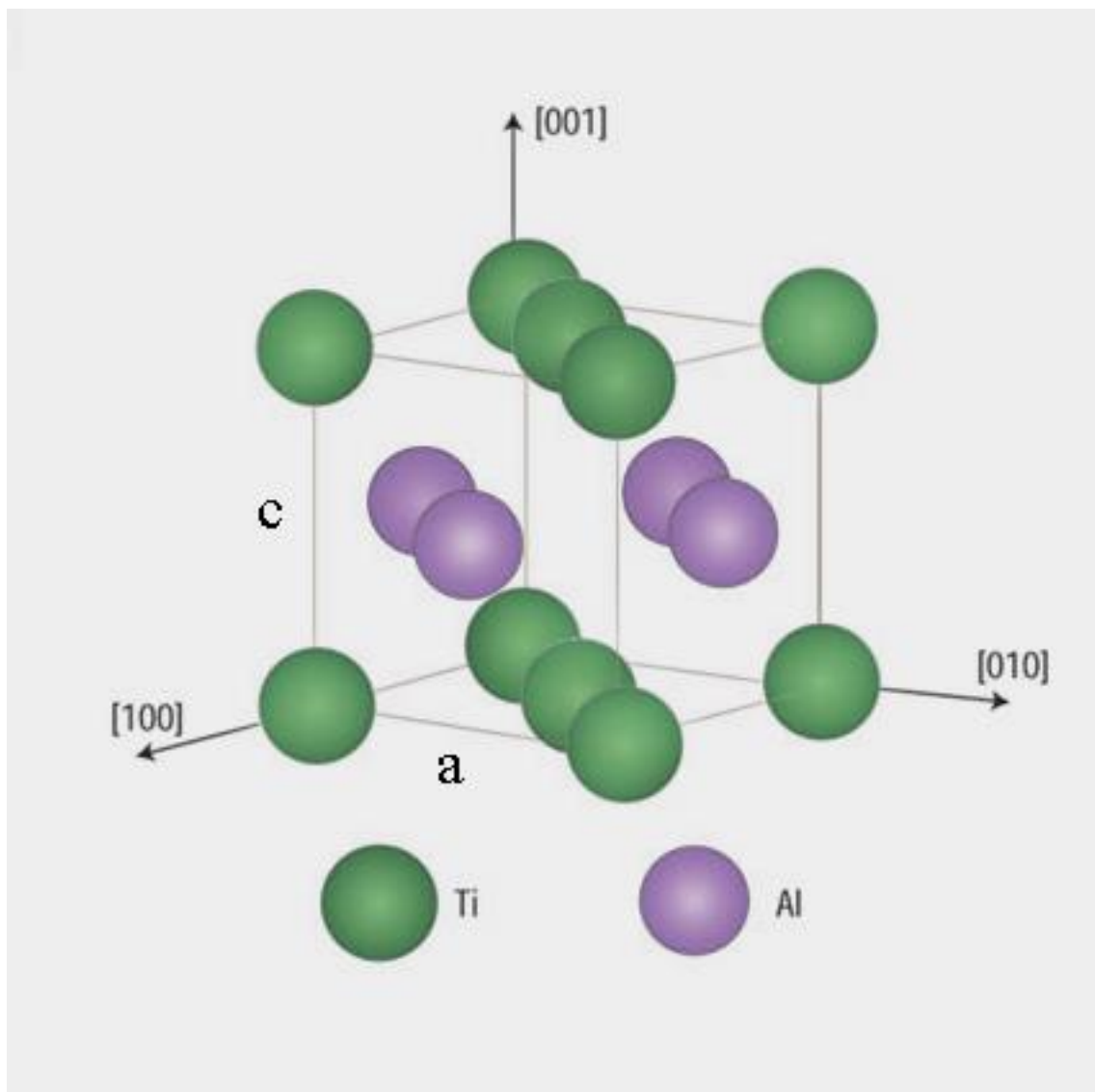


Рисунок 2 – Кристаллическая структура γ -TiAl

Область гомогенности γ -фазы довольно велика и при комнатной температуре простирается от 50 до 66 % ат. (см. рисунок 1) [43].

Интерметаллид TiAl сохраняет упорядоченную структуру до температуры плавления (~ 1450 °C) [7]. Из-за высокого содержания алюминия плотность алюминида TiAl невелика ($3,8$ г/см³).

Пластичность интерметаллида TiAl при температурах ниже 700 °C ничтожно мала ($\delta \approx 0,5$ %), что обусловлено особенностями его дислокационного строения [44, 45]. Пластическая деформация интерметаллида TiAl может осуществляться скольжением одиночных дислокаций с вектором Бюргерса $a/2 \langle 101 \rangle$ и $a/2 \langle 112 \rangle$. Однако, при температурах, близких к комнатной, все эти дислокации заблокированы. Выше температуры 700 °C пластичность интерметаллида титана резко возрастает из-за снятия блокировки дислокаций и вследствие увеличения их подвижности. Помимо этого, начинается интенсивное двойникование по системам $\{111\} \langle 112 \rangle$ [45]. Эти эффекты можно объяснить уменьшением ковалентной составляющей связи и усилением ее «металличности».

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 алюминида TiAl при 20 °C равны: $E = 175$ ГПа; $G = 67$ ГПа [4, 44, 46, 47].

Различные технологии изготовления заготовок, режимы горячей деформации и последующей термической обработки позволяют получить три основных типа структур интерметаллида TiAl: ламельную (пластинчатую), рекристаллизованную (глобулярную), и бимодальную (дулексную) [47]. Ламельная, или пластинчатая структура представляет собой полностью сдвойникованные пластины γ -фазы, по границам которых расположены тонкие прослойки α_2 -фазы (Ti₃Al). В зависимости от скоростей кристаллизации и охлаждения толщина γ – пластин и α_2 – прослоек может колебаться от десятых долей до нескольких микрометров.

Рекристаллизованная структура представлена зернами γ -фазы и выделениями α_2 -фазы, сформированными в результате динамической или статической рекристаллизации. Регулируя технологические параметры, можно менять величину зерен γ -фазы, размеры, форму, долю α_2 -фазы и тип границ зерен в широких пределах. Такая структура обеспечивает более высокий комплекс механических свойств при комнатной температуре по сравнению с ламельной структурой.

Бимодальная (дулексная) структура состоит из областей, представленных рекристаллизованными зернами, и областей ламельного строения. Этот тип структуры можно получить в результате рекристаллизации в $(\alpha + \gamma)$ – области. При комнатной температуре интерметаллид TiAl при такой структуре обладает наилучшим комплексом механических свойств. Вместе с тем, характеристики жаропрочности наиболее высоки при ламельной структуре.

Определенного типа структуру можно получить у сплавов с 47 – 48 (% ат.) Al путем регулируемого охлаждения с температур, соответствующих α – области диаграммы состояния Ti – Al (рисунок 3) [48].

При температуре l_1 сплавы этого состава имеют неупорядоченную α – структуру. При охлаждении ниже ~ 1350 °C происходит превращение α -фазы в γ -фазу, а при приблизительно 1118 °C происходит эвтектоидное превращение $\alpha \leftrightarrow \alpha_2 + \gamma$. Превращение α -фазы в двухфазную смесь $\alpha_2 + \gamma$ приводит к формированию ламельной структуры, в которой чередуются пластинки α_2 - и γ -фаз с определенным ориентационным соотношением [20].

Из двойных сплавов на основе интерметаллида TiAl наилучшей пластичностью обладают сплавы, содержащие 46 - 48 (% ат.) Al, со структурой $\gamma + \alpha_2$ [49].

Сплавы со структурой как γ , так и $\gamma + \alpha_2$, называют γ – сплавами или сплавами γ -TiAl. Пластичность сплавов со структурой $\gamma + \alpha_2$ может быть повышена при легировании третьими компонентами, такими как Ag, Be, Cr, W, Mn, Mo, Nb, Si, V, C, Ni [4, 49, 50], в сравнительно небольших концентрациях (1 – 4 ат. %).

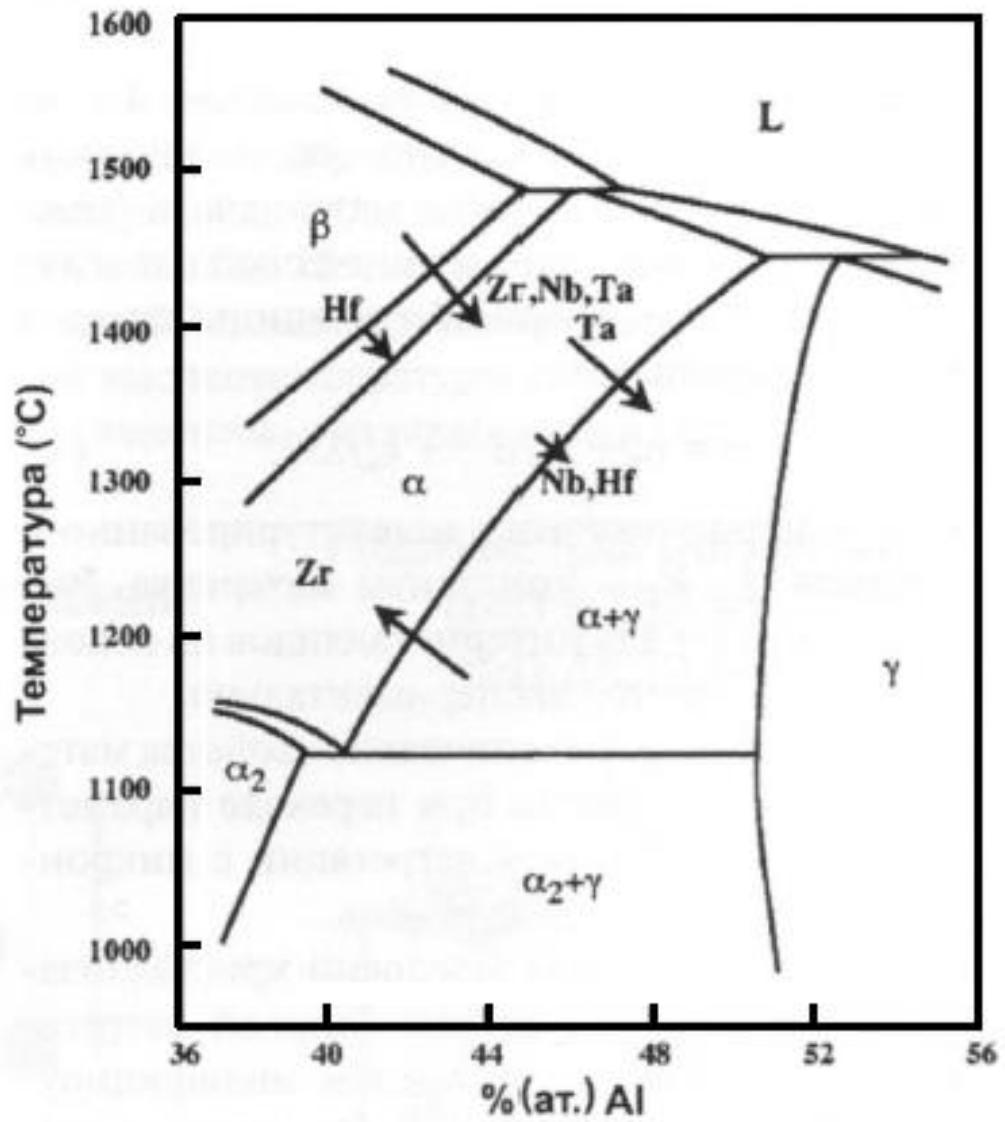


Рисунок 3 – Схема влияния легирующих элементов на границы фазовых равновесий в сплавах средней части диаграммы состояния Ti – Al

Наиболее существенно повышают пластичность γ – сплавов молибден, хром, ванадий, марганец, ниобий, причем благоприятное действие последнего сохраняется до довольно больших концентраций (приблизительно 10 % ат.). Прочность и сопротивление окислению сплавов с $(\gamma + \alpha_2)$ – структурой повышают 1 - 3 % Nb, Ta, Mn, Zr, Hf, W [50]. Характеристики жаропрочности γ – сплавов увеличивают Nb, Ta, Mo и W.

Эффективность влияния легирующих элементов на механические свойства алюминида TiAl зависит от соотношения количества Ti и Al, вида полуфабриката (литое или деформированное состояние) и от сопутствующих легирующих элементов [2].

Однофазные γ – сплавы вряд ли найдут промышленное применение, так как обладают невысокими технологическими свойствами. Во всем интервале температур – до температуры плавления, интерметаллид TiAl сохраняет упорядоченную структуру с ограниченными возможностями пластической деформации. Двухфазные $(\gamma + \alpha_2)$ – сплавы, напротив, можно нагреть до температур, при которых они обладают однофазной структурой, представленной неупорядоченной α - фазой, и по этой причине легко деформируются.

Влияние некоторых легирующих элементов на положение фазовых границ β/α и $\alpha/\alpha + \gamma$ показано стрелками (см. рисунок 3) [48]. Температура перехода от $(\alpha + \gamma)$ - к α - структуре имеет для сплавов на основе алюминида TiAl такое же значение, как и температура перехода $T_{\text{нп}}$ от $(\alpha + \beta)$ – к β – структуре для обычных сплавов. Температуру перехода от $(\alpha + \gamma)$ – к α – структуре обозначают T_α .

Ниобий смещает линию α – перехода (температуру T_α) в сторону алюминия и уменьшает протяженность $(\alpha + \gamma)$ – области. При постоянном содержании алюминия это приводит к увеличению доли α_2 -фазы в $(\gamma + \alpha_2)$ - сплавах и измельчению микроструктуры [48].

Сплавы на основе Ti – Al с содержанием ниобия от 4,5 до 10 % и малыми добавками молибдена обозначают TNB [6, 7]. Эти сплавы обладают более высокой прочностью и сопротивлением окислению по сравнению со сплавами второго поколения. Так, в частности, сплавы Ti – 45 Al – (5-10) Nb при комнатной

температуре имеют временное сопротивление разрыву 1100 МПа при удлинении более 2 %. Довольно высокое для интерметаллидов удлинение обусловлено тем, что ниобий уменьшает энергию дефектов упаковки и тем самым повышает склонность сплавов к двойникованию. Вместе с тем, затрудняется способность дислокаций к переползанию и поперечному скольжению, что способствует повышению характеристик жаропрочности. К тому же, легирование сплавов на основе интерметаллида TiAl ниобием, проводят с целью измельчения зерна, повышения однородности первичных структур, облегчения последующих технологических процессов.

В [51] установлено, что сплавы на основе γ -TiAl в интервале температур от 600 до 850 °C могут превосходить все конструкционные материалы по удельной прочности. Их жаропрочность и другие механические свойства сопоставимы с таковыми для известных никелевых сплавов типа или даже выше [51].

По мнению автора [52], сплавы на основе γ -TiAl по сопротивлению ползучести можно применять до температуры 750 °C при бимодальной структуре, и до 950 °C – при пластинчатой.

Изменяя состав и структуру сплавов на основе интерметаллида TiAl, проводя термическую обработку, добиваются получения у них высоких механических свойств.

1.3. Высокотемпературное окисление сплавов на основе γ -TiAl

Максимальная температура работоспособности γ -TiAl сегодня ограничена 650 °C, однако, области применения таких сплавов в будущем требуют повышения этого предела до температур, превышающих 800 °C. При таких температурах сплавы на основе γ -TiAl в рабочих режимах будут подвергаться жестким воздействиям окружающей среды (высокотемпературному окислению). Безусловно, чтобы достигнуть устойчивой работоспособности в окислительных средах при высоких температурах необходимо создание стратегий, основанных на разработках методов модификации их поверхности. Такие стратегии должны

базироваться на глубоком и всестороннем исследовании и понимании процессов высокотемпературной коррозии сплавов на основе алюминида TiAl без модифицирования их поверхности и с защитными покрытиями, а также на поиске оптимальных методов их получения на поверхности легких высокопрочных сплавов.

Процессы высокотемпературного окисления TiAl и материалов на его основе демонстрируют сложную картину их протекания [18, 53, 54]. Формирование медленно растущего, плотно связанного с подложкой защитного слоя Al_2O_3 происходит на TiAl гораздо труднее, чем на неупорядоченных сплавах титан-алюминия или на NiAl [55, 56]. Трудности в формировании слоя Al_2O_3 на TiAl - интерметаллидах связаны с замедлением, существованием препятствий избирательному окислению алюминия. Термодинамика и кинетические особенности процесса высокотемпературного окисления алюминидов титана приводят к формированию на них многослойной поверхностной структуры, состоящей из чередования слоев $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Число формирующихся слоев зависит от температуры, времени окисления и от парциального давления кислорода.

Устойчивость к окислению у $\gamma\text{-TiAl}$ выше, чем у $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ из-за более высокого содержания алюминия, но все же, на несколько порядков величины ниже, чем у веществ, формирующих слой только из Al_2O_3 .

Окислительная устойчивость TiAl основывается на формировании защитного слоя на основе Al_2O_3 , который лишь немногим более стабилен, чем TiO , а последний при дальнейшем окислении образует рутил (TiO_2), имеющий низкие защитные свойства. Большинство исследований окислительного поведения $\gamma\text{-TiAl}$ и сплавов на его основе выполнено в воздушной среде. Как закономерность было установлено, что скорость их окисления на воздухе больше, чем в кислороде [57-59].

Авторы [60] изучали окислительное поведение сплава (% ат.) $\text{Ti} - 52 \text{ Al}$, при 900°C в различных атмосферах, включая воздух и чистый кислород, а также смесь кислорода с различным содержанием азота (2, 10, 90, 98 и 100 % азота). Они

установили, что защитный слой Al_2O_3 образуется только в чистом O_2 . В азотсодержащих атмосферах вместо сплошного слоя Al_2O_3 обнаружены очаговые наросты («бляшки») из смеси оксидов TiO_2 и Al_2O_3 . Плотность этих «бляшек» возрастает с увеличением концентрации азота в газовой среде. Быстрое окисление TiAl на воздухе, очевидно, связано с образованием твердого раствора азота в титане [60].

Вместе с тем, экспериментальные результаты авторов [61] показали, что азот уменьшает скорость взаимодействия сплава (% ат.) $\text{Ti} - 48 \text{ Al} - 5 \text{ Nb}$ при 900°C . Данный эффект они объясняют отсутствием внутреннего окисления у сплава, легированного ниобием. В то же время они установили вредное влияние азота при окислении сплава (% ат.) $\text{Ti} - 50 \text{ Al}$ при 900°C .

Самая низкая скорость окисления при 1000°C в чистом O_2 , а затем происходит ее увеличение со снижением парциального давления кислорода [62]; т. е. TiAl и сплавы на его основе переходят в пассивное состояние с увеличением окислительной способности газовой среды [63-66].

Результаты наблюдающейся кинетики окисления в аргоне, демонстрирующие самую высокую потерю массы при той же температуре выдержки, могут быть связаны с присутствием других окислителей, таких как CO_2 , и H_2O . Вероятнее всего, быстрое возрастание потери массы экспериментального материала в атмосфере аргона происходит за счет присутствия водяного пара (H_2O).

Такие результаты не согласуются с экспериментальными данными других исследователей по влиянию парциального давления кислорода на скорость окисления сплава на основе интерметаллида $\gamma\text{-TiAl}$. Скорость окисления $\gamma\text{-TiAl}$, легированного ванадием в чистом кислороде выше, чем в атмосфере $\text{Ar} - 1\% \text{ O}_2$ при 900°C .

В [67] исследовали влияние легирования различными элементами (24 элемента) на высокотемпературное (900°C) окисление тройных сплавов на основе $\gamma\text{-TiAl}$ на воздухе в течение 100 ч., а ряда сплавов – 1000 ч. По влиянию на жаростойкость легирующие элементы были разбиты на три группы:

- 1) уменьшающие жаростойкость – V, Mn, Cr, Pd, Pt, Cu;
- 2) практически не оказывающие влияния на жаростойкость – Y, Zr, Hf, Ta, Fe, Co, Ni, Ag, Au, Sn, O;
- 3) увеличивающие жаростойкость – Nb, Mo, W, Si, Al, C, B.

При этом, в зависимости от природы легирующего элемента жаростойкость γ -TiAl может изменяться примерно на два порядка. В наибольшей степени увеличивал жаростойкость γ -TiAl вольфрам 2 (% ат.). При легировании этого интерметаллида вольфрамом на его поверхности при высокотемпературном окислении формируется мелкозернистая структура на основе TiO_2 , в отличие от нелегированного сплава на основе γ -TiAl или легированного хромом (рост зерен из TiO_2 происходит наиболее быстро при легировании этого интерметаллида хромом) [67].

Авторы [67] отмечают, что наиболее жаростойкие сплавы на основе γ -TiAl не склонны к внутреннему окислению. Оксидные пленки, формируемые на сплавах на основе этого интерметаллида, они [67] разбили на пять групп: к первой группе относят пленки, формируемые на интерметаллиде, легированном элементом из первой группы, в частности Mn или Cr. Островки из Al_2O_3 распределяются в матрице из TiO_2 , таким образом оксид алюминия не образует сплошного барьерного слоя; ко второй группе – пленки, формируемые на нелегированном интерметаллиде до их растрескивания и осыпания. В этих пленках, внутренний слой на основе Al_2O_3 имеет много микропор; к третьей группе – пленки, формируемые на сплавах, содержащих Si. Частицы SiO_2 концентрируются на границе раздела сплав – оксидная пленка, но не образуют сплошной слой; к четвертой и пятой группе – пленки с защитными внутренними слоями. При этом, во внутреннем слое пленки на основе оксида алюминия, TiO_2 находится в виде островков; т.е. «быстрые» диффузионные пути не являются непрерывными. Такие пленки формируются на интерметаллиде, легированном Nb, Mo или W, при его высокотемпературном окислении. При этом концентрация Nb или Mo увеличивается в слое сплава, прилегающего к границе раздела металлическая

основа – пленка (четвертая группа), а вольфрамом эта поверхность не обогащается (пятая группа).

Механизм окисления интерметаллического сплава (ат. %) Ti – 46,7 Al – 1,9 W – 0,5 Si на воздухе при температурах от 750 до 950 °C был предложен авторами [68]. Они провели оценочный расчет минимальных активностей титана и алюминия, требуемых для формирования соответствующих оксидов TiO₂ и Al₂O₃ для парциального давления кислорода (0,21 ат.) и температур 750, 850 и 950 °C. Зависимости свободной энергии образования (ΔG_T^0 , Дж/моль) оксидов TiO₂ Al₂O₃ от температуры (Т, К) даются уравнениями (1, 2):

$$\Delta G_{T, \text{TiO}_2}^0 = -0,91 \times 10^6 + 173T \quad (1)$$

$$\Delta G_{T, \text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -1,676 \times 10^6 + 320T \quad (2)$$

Рассчитанные минимальные активности алюминия и титана для формирования TiO₂ и Al₂O₃ приведены ниже (таблица 1) [68].

Таблица 1 – Минимальные активности алюминия и титана необходимые для формирования TiO₂ и Al₂O₃

Металл	Символ	Минимальная активность при различных температурах		
		750 °C	850 °C	950 °C
Al	a _{Al}	$1,19 \cdot 10^{-34}$	$7,72 \cdot 10^{-31}$	$1,18 \cdot 10^{-27}$
Ti	a _{Ti}	$1,77 \cdot 10^{-37}$	$2,44 \cdot 10^{-33}$	$7,05 \cdot 10^{-30}$

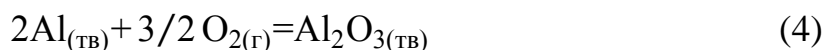
Расчеты для бинарной системы Ti – Al показали, что в сплаве (% ат.) Ti – 46,7 Al – 1,9 W – 0,5 Si активность титана чуть выше, чем активность алюминия. Добавки вольфрама и кремния практически не изменяют соотношение активностей Ti и Al. Поэтому, как считают авторы [18, 68], в обеих атмосферах (на

воздухе и в кислороде – 0,21 атм) на поверхности сплава формируется преимущественно TiO_2 . Несплошной характер покрытия TiO_2 на ранних стадиях окисления, наблюдающийся в этих исследованиях, может быть связан с двухфазной природой микроструктуры сплава, которая подразумевает, что активности Ti и Al варьируются в зависимости от расположения фаз на поверхности сплава, поэтому в некоторых областях образование TiO_2 затруднено.

Во время начальной выдержки сплава (% ат.) $\text{Ti} - 46,7$ $\text{Al} - 1,9$ $\text{W} - 0,5$ Si в воздухе при высоких температурах эксперимента, высокое парциальное давление кислорода вызывает окисление сплава до TiO_2 в соответствии с реакцией (3):



Образование TiO_2 изменяет активности титана и алюминия, и парциальное давление кислорода между слоем TiO_2 и подложкой. Снижение активности Ti приводит далее к зарождению и развитию слоя Al_2O_3 в соответствии с реакцией (4):

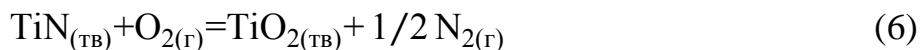


Разрастание слоя Al_2O_3 в свою очередь приводит к формированию зоны, обогащенной титаном ниже слоя Al_2O_3 . В то же время, как считают авторы [18, 68], азот мигрирует через слой Al_2O_3 к этой обогащенной титаном зоне из внешней атмосферы, что создает благоприятные условия для протекания реакции (5):



Следует отметить, что транспорт азота через слой оксида алюминия возможен только в том случае, если в этом слое имеются поры (примечание автора диссертационной работы).

По мнению [18, 68], по этой причине ниже слоя Al_2O_3 формируется слой TiN . Тем временем, кислород также диффундирует к поверхности раздела между слоями Al_2O_3 и TiN , повышая парциальное давление кислорода на этой границе. Как только парциальное давление кислорода достигает некоторого критического значения, TiN взаимодействует с ним в соответствии с реакцией (6):



Высвобождаемый азот мигрирует внутрь сплава через слой TiN . Парциальное давление азота постепенно растет на границе TiN – сплав и этот азот вновь взаимодействует с титаном. Это приводит к образованию зоны, обедненной титаном и, в итоге, к образованию полосы TiAl_2 ниже слоя TiN . Механизм окисления сплава (% ат.) $\text{Ti} - 46,7$ $\text{Al} - 1,9$ $\text{W} - 0,5$ Si схематично представлен ниже (рисунок 4). На рисунке показано, что первоначально формируются островки TiO_2 (рисунок 4 а); далее формируются слой Al_2O_3 и зона, обогащенная титаном, а слой TiO_2 разрастается (рисунок 4 б); далее в зоне, обогащенной титаном, образуется слой TiN , а ниже него формируется зона, обогащенная алюминием (рисунок 4 в); слой TiN окисляется и сдвигается вглубь подложки, а слои TiO_2 , Al_2O_3 и зона TiAl_2 продолжают расти (рисунок 4 г). Очевидно, что толщина слоя TiO_2 возрастает со временем выдержки, а также возрастает и толщина слоя TiN по мере того, как азот проникает внутрь образца из внешней атмосферы.

Авторы [18, 68] предполагают, что это может быть связано с более быстрой самодиффузией титана в подложку TiAl по сравнению с алюминием. Последнему предположению противоречит образование слоя TiAl_2 на границе сплав – пленка (рисунок 4).

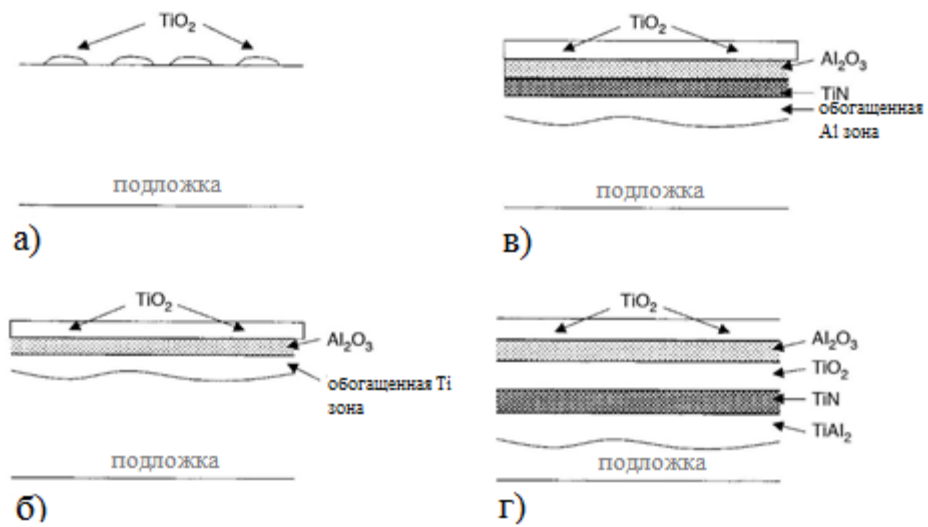


Рисунок 4 – Схематическая иллюстрация механизма окисления сплава Ti – 46,7 Al – 1,9 W – 0,5 Si на воздухе в диапазоне температур между 750-950 °C

Кроме того, неясно, почему: 1) не образуется AlN между зонами TiN и TiAl₂, поскольку степени сродства алюминия и титана к азоту очень близки; 2) не происходит образование нитрида титана в начальный период высокотемпературного окисления сплава на основе γ -TiAl на воздухе; 3) авторы [18, 68] не используют в своих модельных представлениях различия в скоростях роста слоев из TiO₂ и Al₂O₃, имеющегося за счет значительного различия концентраций точечных дефектов.

В [5] сравнивали кинетику высокотемпературного окисления четырех сплавов: 1 – однофазного (γ -TiAl) сплава, содержащего (% ат.) Ti – 47,5 Al – 5 Nb; 2 – двухфазного (γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al) сплава, содержащего (% ат.) Ti – 42,8 Al – 14,2 Nb; 3 – трехфазного (γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al + Nb₂Al) сплава, содержащего (% ат.) Ti – 40 Al – 20 Nb; 4 – двухфазного сплава (α_2 -Ti₃Al + Nb₂Al), содержащего (% ат.) Ti – 30 Al – 40 Nb. Из экспериментальных данных следует, что наибольшей жаростойкостью при температуре 1000 °С на воздухе обладает второй сплав (γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al), а наименьшей – четвертый сплав (α_2 -Ti₃Al + Nb₂Al) (рисунок 5); кинетику окисления первого, третьего и четвертого сплавов можно описать линейным законом, второго – параболическим.

Последнее, по мнению авторов [5], указывает на то, что только на поверхности второго сплава растет защитная пленка. Вместе с тем, они указывают на то, что при окислении всех сплавов происходит частичное осыпание пленки с поверхности.

Авторы [5] установили, что только при добавлении относительно небольшого количества Nb (до образования Nb₂Al) подавляется рост TiO₂, а увеличивается количество Al₂O₃ в пленке. Присутствие фазы Nb₂Al в сплавах приводит к образованию оксида Nb₂O₅, который способствует отслаиванию пленки.

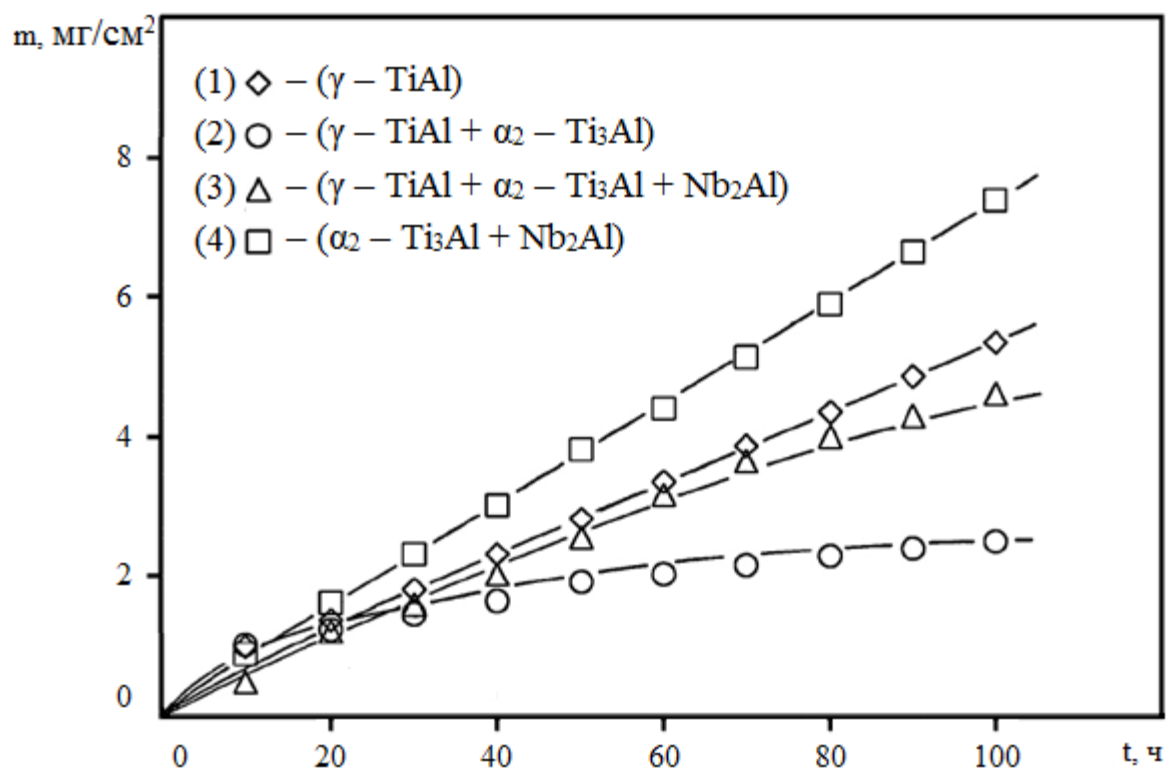


Рисунок 5 – Кинетика окисления при температуре 1000 °С на воздухе сплавов: однофазного (1), двухфазного (2), трехфазного (3), двухфазного (4)

Авторы [17] экспериментально доказали, что Nb_2Al формируется в металлической основе на ее границе с оксидной пленкой. Они считают [17], что работает теория Вагнера – Хауффе [69] – легирование оксида титана оксидом ниобия уменьшает концентрацию точечных дефектов в первом. Кроме того, они указывают, что Nb увеличивает активность Al в сплаве, тем самым уменьшая его критическую концентрацию, которая необходима для образования внешнего слоя пленки из Al_2O_3 .

В отличие от [18, 53, 54], авторы [70] указывают, что сплав (% ат.) Ti – 46 Al – 8 Nb перестает окисляться при температуре 800 °C при парциальном давлении кислорода приблизительно 0,21 атм. (воздух), когда на его поверхности образуются многослойная оксидная пленка ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$), а под ней слой из TiN, армированный частицами Al_2O_3 , и слой с частицами фазы, обогащенной ниобием. Так как по мнению авторов [70], термодинамическая устойчивость металлического ниобия в окислительной среде практически не уступает металлам платиновой группы, то образование на металлической основе высокоинертной прослойки завершает стабилизацию защитных свойств поверхности сплава. К сожалению, высокая термодинамическая активность ниобия и низкое его сопротивление воздействию кислорода при повышенных и высоких температурах [71-74], указывает на некорректность предлагаемого авторами [20, 70] механизма.

Скорости окисления всех сплавов на основе $\gamma\text{-TiAl}$ остаются недопустимо высокими при температурах более 650 °C. Таким образом, высокотемпературное (≥ 650 °C) окисление все еще остается проблемой TiAl – сплавов, состав и структура которых уже оптимизированы с точки зрения механических свойств.

Для увеличения жаростойкости и термостойкости сплавов на основе интерметаллидов на их поверхность наносят защитные покрытия [19] типа TiAl_2 , TiAl_3 , Me-Cr-Al-Y или насыщают их поверхностный слой Si, Al. При этом используют различные методы: плазменное напыление, магнетронное распыление, диффузионное насыщение поверхностных слоев сплава с использованием галогенида в качестве активатора этого процесса (как правило, фторида), горячие

методы (в частности, погружение в расплавленный силумин), анодное распыление в электрической дуге.

Получение покрытий данными методами требует тщательной подготовки металлической поверхности (обезжиривание, травление, промывки водой), а в некоторых случаях происходит нагрев металлической основы, что изменяет структуру сплава и нивелирует его свойства, полученные при предварительной термической обработке. Кроме того, металлические покрытия, как правило [75, 76], не защищают сплавы от высокотемпературного окисления длительное время из-за диффузии металлических компонентов, находящихся в модифицированном слое, в металлическую основу, или вследствие растрескивания защитного слоя.

Вместе с тем, использование метода микродугового оксидирования легких конструкционных сплавов позволяет получать оксидно-керамические покрытия с заданными свойствами без нагрева металлической основы и без тщательной предварительной обработки их поверхности.

Глава 2. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов

2.1. Описание метода микродугового оксидирования

Микродуговое оксидирование (МДО) – процесс получения неорганических композиционных покрытий с заданными функциональными свойствами на поверхности электропроводящего материала, находящегося в электролите в качестве рабочего электрода, в высоковольтном режиме, обеспечивающем функционирование микроразрядов, постоянно загорающих 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, плазменно-электролитической обработкой или микроплазменным окислением (например, в [23, 27, 31, 75-85]), анодным искровым оксидированием или анодированием в условиях искрового разряда (например, в [24, 25, 86-89]). В России этот процесс стал известен как микродуговое оксидирование (МДО) [22, 29, 34-36, 90].

Американские ученые У. МакНейл и Л. Грасс первыми (в 50-60-х годах прошлого века) установили возможность использования плазменных микроразрядов, возникающих при анодной высоковольтной поляризации сплавов, для синтеза на их поверхности сложных по составу оксидных покрытий из химических элементов, входящих в состав подложки и электролита [91-97].

Работы по исследованию МДО в СССР были начаты впервые (1976 г.) коллективом исследователей из ИНХ СО АН СССР под руководством Г.А. Маркова [98-105]. После опубликованных ими работ этот метод нашел широкое распространение как в России, так и за рубежом, благодаря большому ряду преимуществ перед другими известными методами получения защитных покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов. Основные преимущества способа МДО следующие:

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

2) сокращение производственной площади и времени технологического процесса, поскольку не требуется тщательной подготовки поверхности деталей и конструкций (травление, обезжиривание, осветление, промывка), которая обязательно присутствует при других методах нанесения защитных покрытий на легкие конструкционные сплавы [106];

3) высокая экологическая чистота процесса, поскольку в водный раствор вводятся относительно небольшие концентрации нетоксичных химических компонентов.

Процесс МДО состоит [34, 35, 107, 108] из нескольких последовательно протекающих стадий (рисунок 6):

- 1) анодирования с визуально наблюдаемым свечением рабочего электрода и/или электролиза;
- 2) искрового анодирования;
- 3) анодирования с наличием плазменных искровых и микродуговых разрядов.

На первой стадии происходит образование покрытия, характеризуемого высокой пористостью, но приводящего при этом к значительному увеличению анодного напряжения на рабочем электроде (рисунок 6).

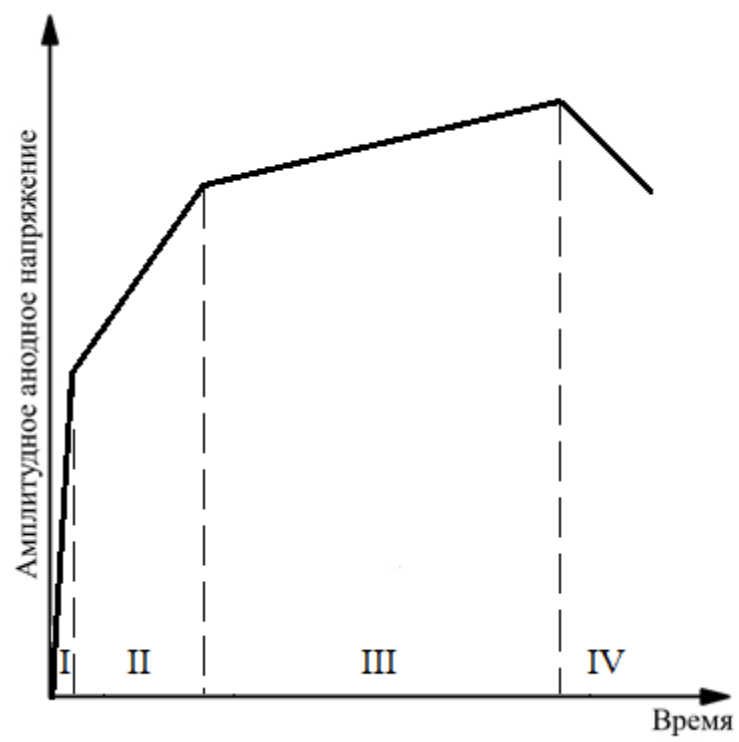
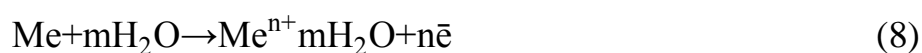


Рисунок 6 – Четыре стадии процесса микродугового оксидирования легких сплавов

Стадии два и три отличаются друг от друга геометрическими размерами разрядов и интенсивностью их горения (рисунок 7). Механизмы реализации плазменных разрядов и роста покрытий на стадиях два, три – идентичны. Возможен переход процесса на четвертую стадию – дуговых разрядов. На этой стадии механизм реализации дуговых разрядов также идентичен механизму возникновения плазменных микроарзрядов, но вследствие большей энергии, выделяющейся в канале разряда, происходит выброс практически всей плазмы в электролит, а не ее вынос на поверхность покрытия, как на стадиях два и три. Последнее приводит к образованию локальных, как правило, кратерообразных макродефектов в покрытии, таким образом, стадия дуговых разрядов является недопустимой при получении защитных покрытий на поверхности легких сплавов способом МДО.

Если процесс МДО проводят 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), то напряжение самопроизвольно становится асимметричным (рисунок 8).

Данный переход первоначально обусловлен тем, что протекание анодных реакций (7, 8), вследствие большой эффективной энергии активации и закипания электролита в сквозных порах покрытия [109], заторможено в значительно большей степени, чем катодных реакций (9, 10):



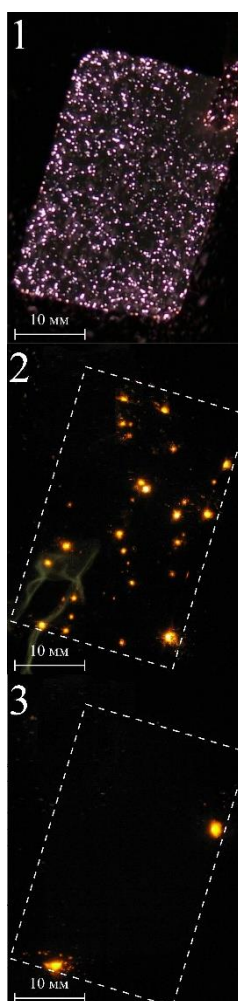


Рисунок 7 – Типичные фотографии поверхности рабочего электрода во время микродугового оксидирования легких сплавов, соответствующие стадиям плазменных искровых (1), микродуговых (2) и дуговых (3) разрядов

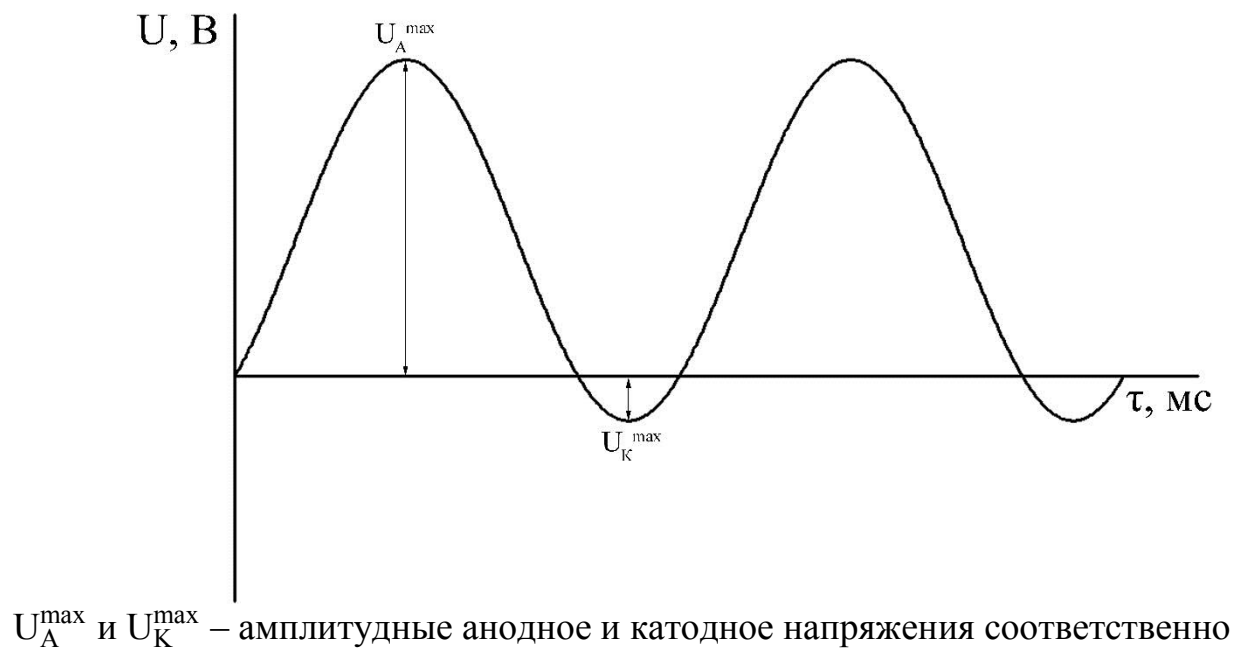


Рисунок 8 – Осциллограмма, иллюстрирующая изменение мгновенного значения напряжения за один период протекания переменного тока

На стадиях плазменных искровых и микродуговых разрядов дальнейшее самопроизвольное увеличение асимметричности напряжения вызвано более значительным возрастанием анодного сопротивления, чем катодного, вследствие образования парогазовой фазы в сквозных порах покрытия при анодной поляризации рабочего электрода. Образование парогазовой фазы в сквозных порах покрытия происходит вследствие джоулева тепловыделения и анодного выделения кислорода (см. реакцию 7).

При подъеме напряжения между сплавом и так называемым парциальным катодом, которым являются анионы электролита [79], выше напряжения пробоя парогазовой фазы происходят диэлектрические микропробои в ее слабых местах, т.е. в местах, в которых напряжение пробоя парогазовой фазы становится равным напряжению на рабочем электроде при протекании тока в анодный полупериод (рисунок 9).

Наличие микродуговых пробоев на стадии искровых и микродуговых разрядов приводит к образованию плазмы с высокой (не менее 2500 °С [79, 105]) температурой в ней.

Сотрудниками кафедры защиты металлов и технологии поверхности НИТУ «МИСиС» на основе большого числа экспериментальных данных был разработан механизм протекания процесса микродугового оксидирования (роста микродуговых покрытий) [35, 110-120]. Основные положения механизма следующие:

1) рост микродугового покрытия происходит вследствие:

а) экзотермического взаимодействия ювенильной поверхности металлического дна сквозных пор и испаряющихся атомов металлических компонентов сплава с окислителями плазмы (например, O , O^- , O^{2-} , O_3^- , F^- , F), что относительно длительное время поддерживает высокую температуру в канале разряда и в зоне термического влияния плазмы;

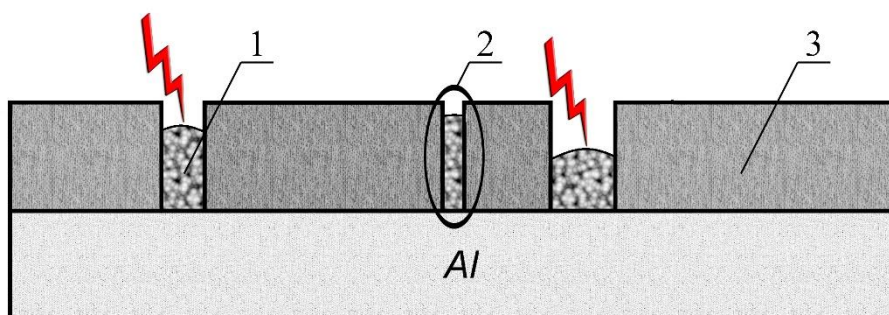


Рисунок 9 – Диэлектрические пробой «слабых» мест парогазовой фазы (1), формирующейся в сквозных порах (2) микродугового покрытия (3)

б) выноса плазмы на поверхность покрытия, образованию в основном оксидов металлической основы, их охлаждения и затвердевания, что приводит к формированию характерной «блинчатой» морфологии поверхности (рисунок 10) [33];

в) вхождения в состав покрытия химических соединений, в большинстве случаев оксидов, образующихся в результате термохимических преобразований слоя электролита, прилегающего к рабочему электроду (образец или изделие);

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

3) рост покрытия происходит в основном по его сквозным порам, в которых реализовались плазменные искровые и микродуговые разряды, из-за чего уменьшается их количество, следовательно, увеличивается энергия, выделяемая в остальных «эффективных» 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 микродуговых разрядов, а в конечном итоге, если не закончить проведение процесса МДО вовремя, процесс переходит к дуговой стадии (см. рисунок 6).

4) скорость роста покрытия на поверхности образца или изделия из легкого конструкционного сплава на второй и третьей стадиях процесса МДО является функцией энергии, выделяющейся в каналах эффективных микроразрядов. Данная энергия тем больше, чем выше не только заданная плотность анодного тока или напряжения, но и отношение количества «эффективных» сквозных пор к «неэффективным»;

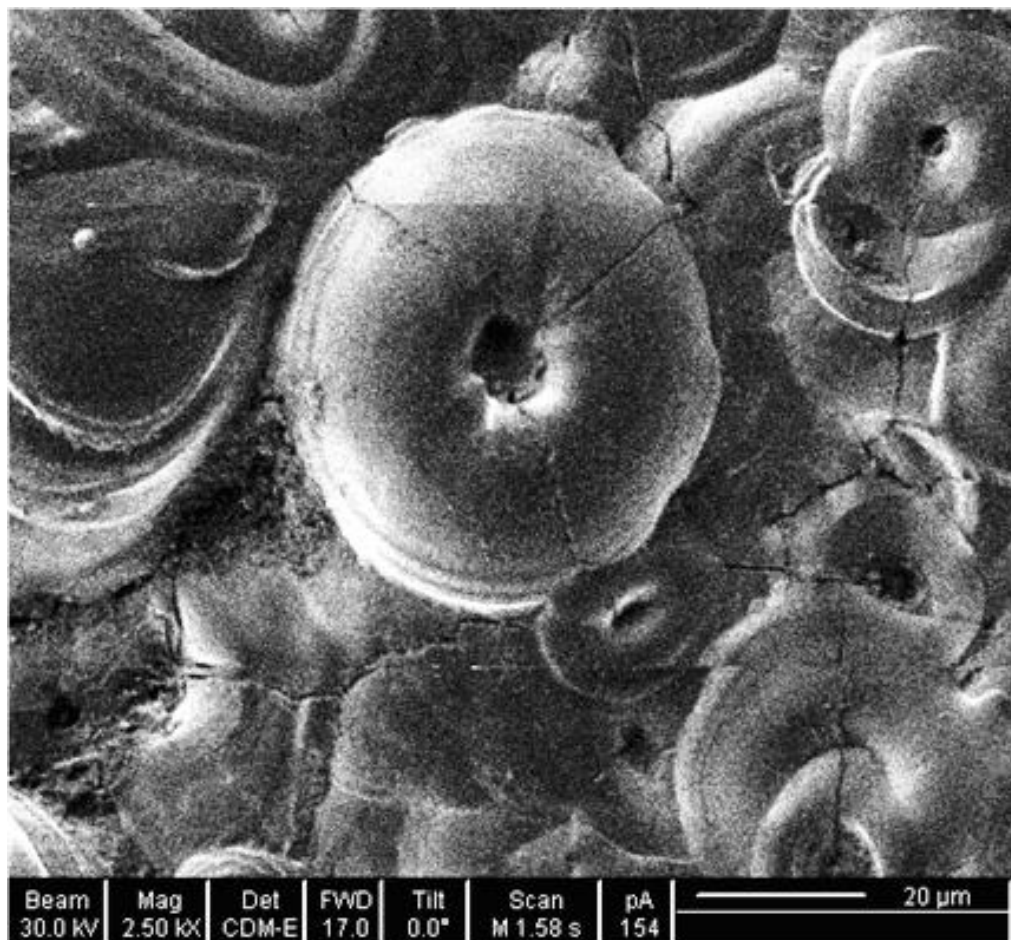


Рисунок 10 – Морфология внешней поверхности микродугового покрытия

5) возникновение, функционирование и 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 [121] в центре и на периферии пламенного микро разряда до 19500 и 3500 °С соответственно), больше, чем анодное напряжение;

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

Структура и строение оксидного слоя связаны с его толщиной, что объясняется следующим: как тонкие, так и толстые покрытия подвергаются температурному воздействию, но скорость охлаждения тонких покрытий выше, поэтому суммарное время воздействия температуры на материал покрытия в тонких покрытиях меньше. В связи с этим, в тонких покрытиях интенсивность структурных изменений под действием температуры меньше. В толстых покрытиях скорость охлаждения ниже. Это приводит к увеличению времени температурной обработки материала покрытия и значительным структурным изменениям в покрытии; возникают структурные переходы, например: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [35, 113, 117, 120, 122]. По этой причине концентрация альфа – оксида алюминия выше во внутреннем (основном) слое толстого (более 40 мкм) покрытия, чем в его поверхностном слое.

Авторы [77] приходят к близкому механизму, предложенному авторами [35, 110-120]. Они считают [77], что формирование покрытия, когда на поверхности рабочего электрода горят плазменные микро разряды, происходит в три этапа. На первом этапе, под действием электронной лавины, материал в канале микро разряда 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 микроразряда, приводя к равномерному росту толщины покрытия на поверхности легких металлических материалов.

Авторы [33] объясняют линейную кинетику роста толщины микродуговых покрытий, зависимость шероховатости покрытия от времени процесса МДО и описывают морфологию поверхности покрытия следующим образом. Морфология поверхности микродугового покрытия характеризуется «блинчатой» структурой. Центром каждого «блинчика» является канал разряда, окруженный кольцом из быстроохлажденного оксида алюминия (см. рисунок 10). С увеличением продолжительности МДО алюминиевого сплава, одновременное увеличение диаметра каналов плазменных микроразрядов и «блинчиков», компенсируется уменьшением плотности каналов микроразрядов [33].

2.2. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий

Из экспериментальных данных, приведенных в [35, 113, 114, 118, 120, 122] следует, что при проведении МДО алюминиевого сплава Д16 при постоянном значении плотности анодного тока (10 А/дм^2) в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, средняя скорость роста покрытия после превышения толщины 25 мкм значительно увеличивается с переходом от анодного режима, когда между электродами пропускали выпрямленный ток, к анодно-катодному – задавали переменный ток, при отношении $i_a/i_k = 1$ (рисунок 11).

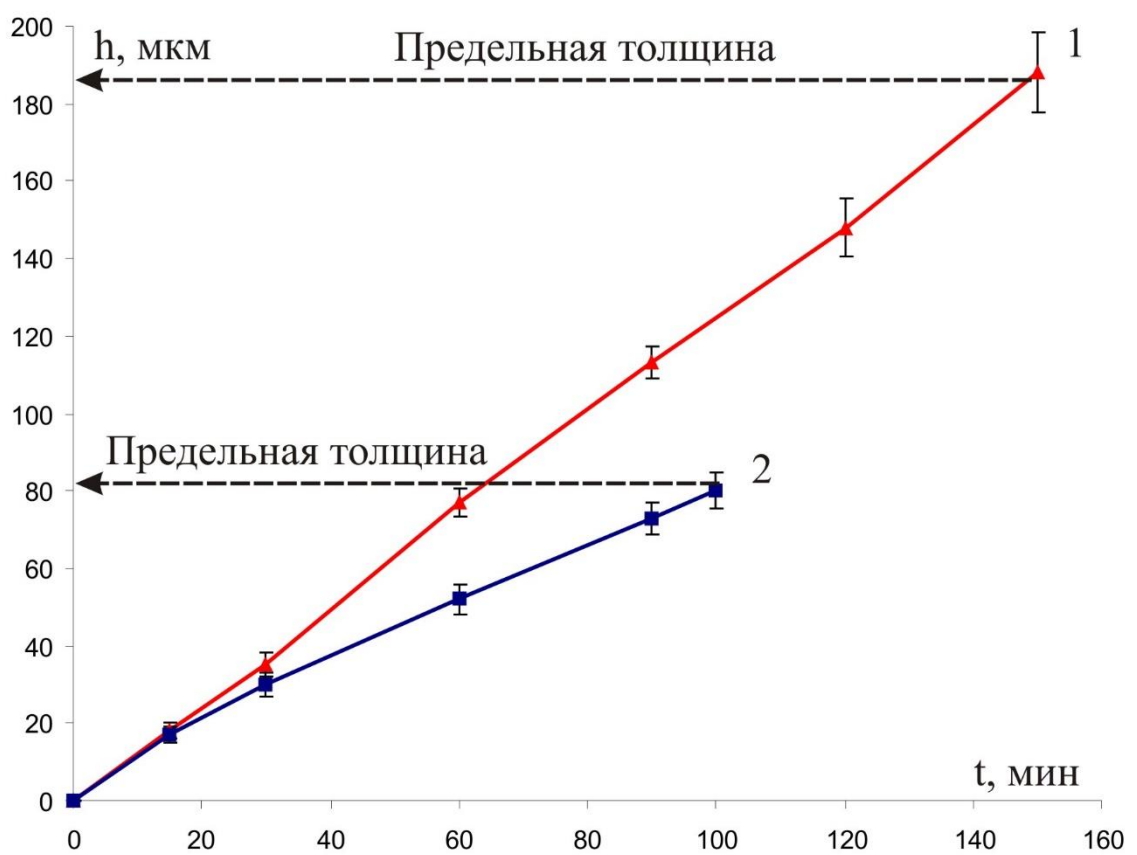


Рисунок 11 – Кинетика роста толщины микродуговых покрытий на алюминиевом сплаве Д16 в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС, в АК (1) и А (2) режимах при плотности анодного тока 10 А/дм^2

При этом предельная толщина микродугового покрытия в АК режиме проведения процесса существенно больше (при $i_a = 10 \text{ А/дм}^2$ приблизительно на 100 мкм), чем при проведении процесса МДО в анодном режиме.

В анодном режиме проведения процесса МДО, когда рН электролита приблизительно равно 11,7, скорость перехода «неэффективных» сквозных пор в «эффективные» [35, 114, 115, 117-120], очевидно, намного меньше скорости плотного заполнения последних («эффективных» пор) продуктами окисления металлического дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные разряды. Кроме того, существует большая вероятность преобразования «эффективных» пор в «неэффективные» сквозные поры из-за частичного их заполнения вследствие выпарки, термолиза компонентов электролита, неплотного заполнения сквозных пор продуктами окисления металлического дна и плазменно-термохимического преобразования осажденных анионов или полианионов (типа $n[\text{Si}_2\text{O}_5]$, $n[\text{Si}_3\text{O}_7]$) по механизму электролиза до SiO_2 .

В связи с этим увеличивается вероятность [114]:

- 1) возрастания утечки тока;
- 2) возрастания энергии, выделяемой при пробое парогазовой фазы в каждой эффективной поре, вследствие значительного уменьшения их количества.

Первое приводит к уменьшению скорости роста покрытия, а второе – к увеличению вероятности перехода процесса МДО на дуговую стадию.

В «неэффективных» порах может происходить пробой паровых или газовых пузырей, микропробой которых не приводят к росту покрытия [35, 114, 118, 119].

При катодной поляризации рабочего электрода увеличивается количество «эффективных» пор в покрытиях вследствие нагрева и увеличения рН электролита в сквозных порах [35, 114, 118, 119].

При проведении процесса МДО в АК режиме происходит, очевидно, более быстрый переход «неэффективных» сквозных пор в «эффективные» (рисунок 12).

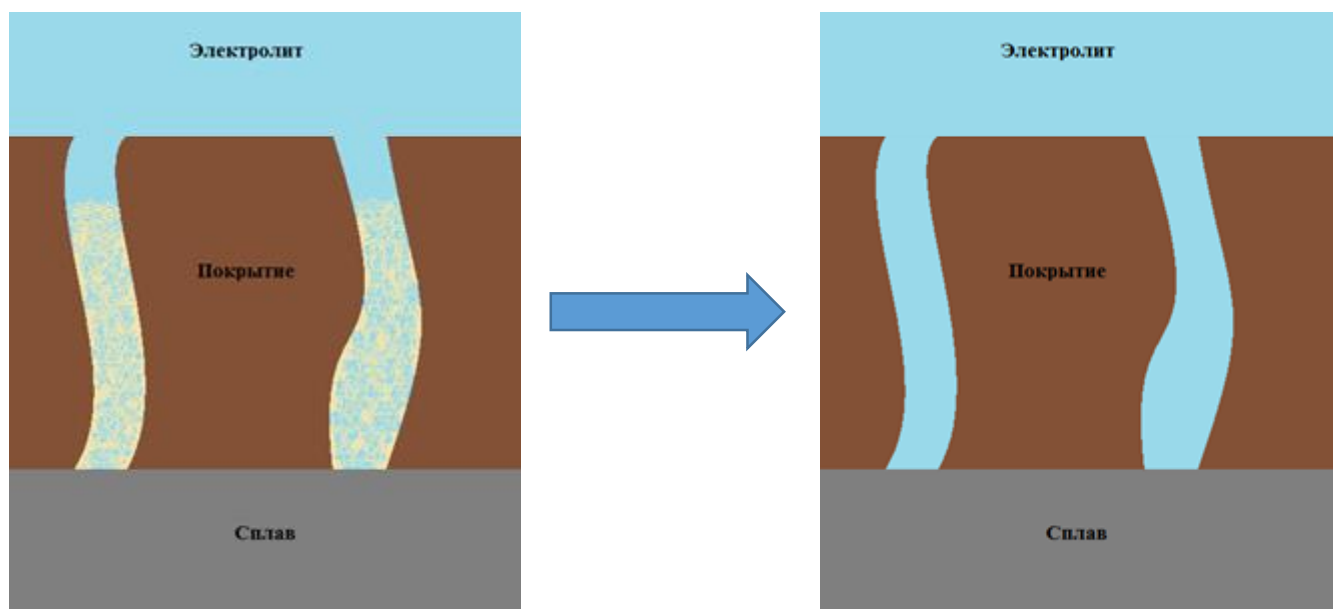
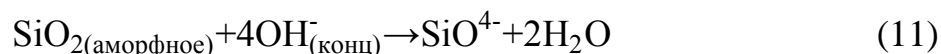


Рисунок 12 – Схема перехода «неэффективной» сквозной поры в «эффективную»

Данный переход протекает за счет интенсивного растворения твердофазных продуктов (в частности, оксидов алюминия и кремния) с увеличением pH в сквозных порах, например, по реакциям (11-13):



Последнее подтверждается тем, что при проведении процесса МДО в АК режиме с увеличением отношения i_K/i_A до значения, приблизительно равного 1,25, возрастает скорость роста покрытия при относительно больших толщинах, и становится больше его предельная толщина (рисунок 13). Возрастание предельной толщины покрытия с увеличением отношения i_K/i_A несомненно связано с тем, что с увеличением количества эффективных пор уменьшается энергия, выделяемая в каждом эффективном плазменном микрозаряде, а увеличение скорости роста покрытия связано со значительным ростом количества эффективных плазменных микрозарядов, которое приводит к меньшей утечке тока через «неэффективные» поры. Казалось бы, что вследствие отсутствия перехода процесса МДО при заданных отношениях $i_K/i_A \geq 1,1$ на дуговую стадию можно практически бесконечно увеличивать толщину покрытия. Однако, при достижении толщины микроплазменного покрытия 310-340 мкм происходит существенное уменьшение амплитудного анодного напряжения (рисунок 14) и, как следствие, существенно падает энергия, выделяющаяся в эффективных плазменных микрозарядах. На последнее указывает уменьшение интенсивности их горения и геометрических размеров с одновременным увеличением их количества.

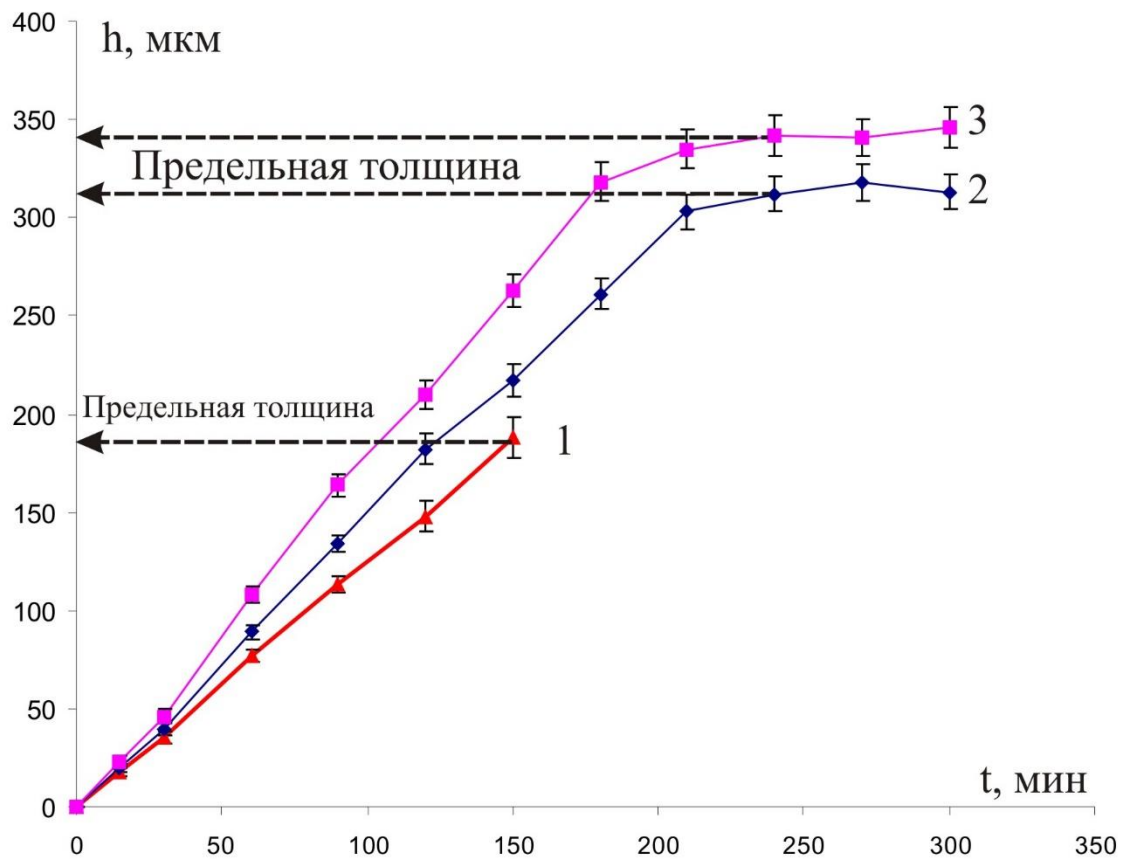


Рисунок 13 – Влияние асимметричности переменного тока ($i_k/i_a > 1$) на кинетику роста микродуговых покрытий на алюминиевом сплаве Д16 в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH; 7 г/л ТЖС, при плотности анодного тока 10 А/дм²:

$$i_k/i_a = 1 \text{ (1)}; i_k/i_a = 1,1 \text{ (2)}; i_k/i_a = 1,2 \text{ (3)}$$

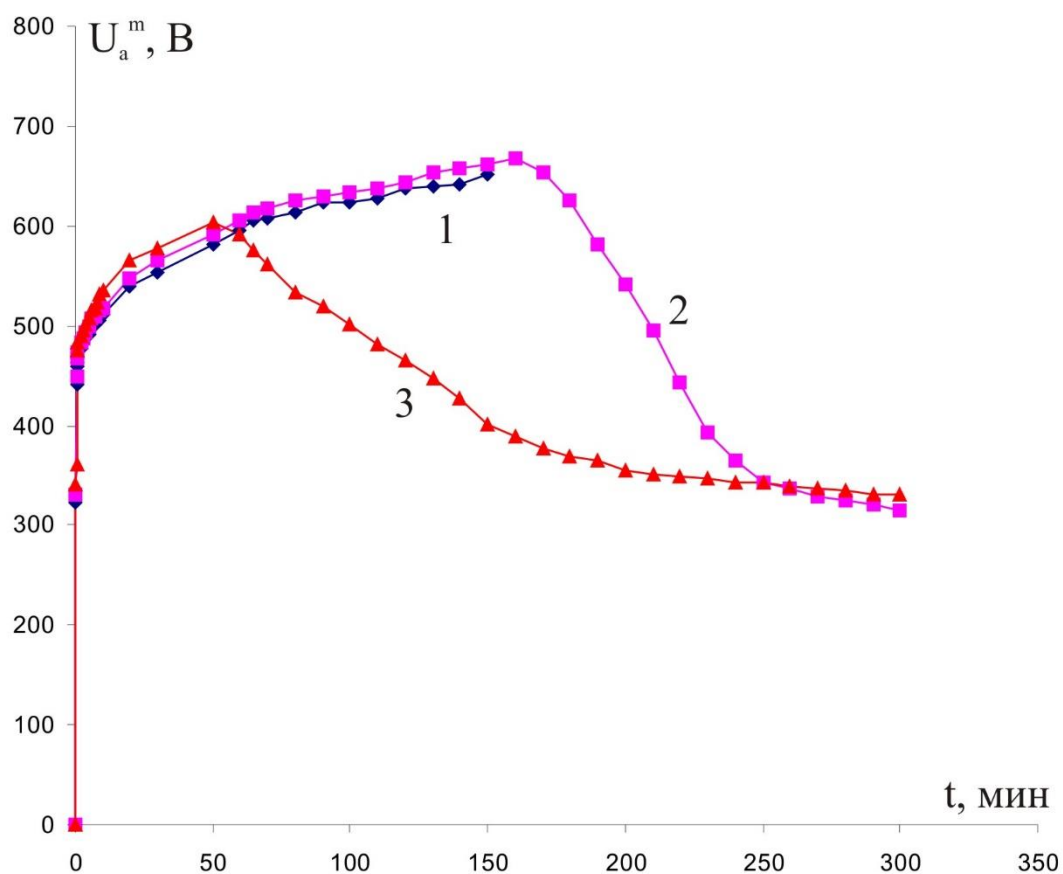


Рисунок 14 – Влияние асимметричности переменного тока ($i_k/i_a > 1$) на формовочную кривую при росте микродуговых покрытий на алюминиевом сплаве Д16 в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH; 7 г/л ТЖС, при плотности анодного тока 10 А/дм²: $i_k/i_a = 1$ (1); $i_k/i_a = 1,1$ (2); $i_k/i_a = 1,2$ (3)

Например, при проведении ПЭО алюминиевого сплава Д16 в АК режиме с отношением $i_K/i_A = 1,2$ в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 7 г/л ТЖС приблизительно через 70 мин анодное напряжение достигает значения 585 В, а с дальнейшим продолжением процесса уменьшается до 350 В (рисунок 14). При этом на поверхности рабочего электрода происходит самогашение эффективных плазменных микроразрядов и покрытие практически перестает расти (скорость роста покрытия стремится к нулю).

Заключение по литературному обзору

Из критического анализа литературных данных следует, что перспективными являются легкие жаропрочные сплавы на основе γ -TiAl. Для увеличения жаростойкости и износостойкости этих сплавов их легируют различными элементами, в том числе, элементами, имеющими большую валентность, чем валентность титана, в частности, Nb и Mo; модифицируют их поверхностные слои; проводят комплексную защиту – легирование с последующей модификацией их поверхности.

При этом каждый разрабатываемый сплав на основе γ -TiAl имеет свои физико-химические и механические свойства. В частности, жаростойкость таких сплавов зависит от концентрации алюминия, природы и концентрации легирующих элементов. Однако, на всех сплавах на основе γ -TiAl (независимо от природы легирующих элементов и концентрации Al) при их высокотемпературном окислении образуются чередующиеся слои на основе TiO_2 Al_2O_3 .

По этой причине необходимо было провести исследования кинетики высокотемпературного окисления сплава (ат. %) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo, из которого начали изготавливать турбинные лопатки в ОАО «УМПО», а также оценить влияние 4,5 Nb и 1,7 Mo на изменение жаростойкости сплава Ti – 43,5 Al.

Несмотря на то, что способ МДО стал широко использоваться для получения износостойких и антикоррозионных покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов, к сожалению, до настоящего времени не была исследована возможность

увеличения износостойкости сплавов на основе γ -TiAl и увеличения температуры, при которой эти сплавы остаются жаростойкими и термостойкими.

Установить кинетические особенности протекания процессов МДО и высокотемпературного окисления сплавов на основе γ -TiAl и показать перспективность способа МДО для получения защитных покрытий на поверхности сплавов на основе γ -TiAl за счет разработки технологий получения защитных покрытий на них – основная цель этой диссертационной работы.

ЧАСТЬ 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Глава 3. Используемые образцы, реактивы, экспериментальные установки и методики проведения эксперимента

3.1 Методика получения образцов

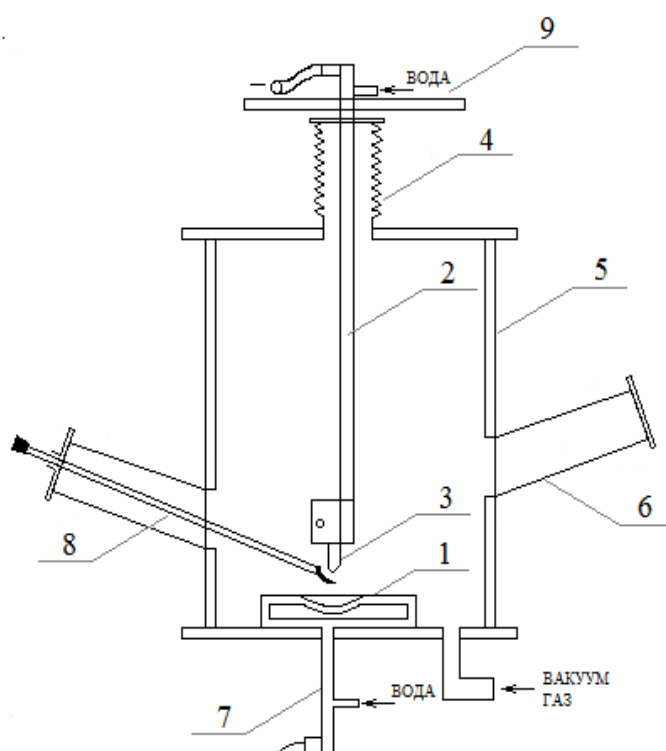
Выплавку образцов из сплава на основе γ -TiAl (нелегированного) проводили в лабораторной вакуумно-дуговой печи ВДП – 003 с нерасходуемым электродом (рисунок 15). Упрощенная схема печи представлена на рисунке 16. Катодом являлся водоохлаждаемый стержень изготовленный из вольфрама. Массивная медная водоохлаждаемая подложка имела лунки, в которых кристаллизовался сплав. Шихтой являлись предварительно взвешенные куски из иодидного титана и алюминия чистотой 99,99 (% ат.). В качестве защитной атмосферы, а также для создания минимального допустимого давления (не менее 100 мм. рт. ст.), обеспечивающего стабильное горение дуги, применяли аргон высокой чистоты (99,998 %). Предварительно вакуумировали рабочее пространство, а только затем заполняли его аргоном.

Не нарушая герметичности печи, выплавляли несколько слитков; каждый слиток имел массу приблизительно 200 г. Затем, при помощи специального ломика переворачивали слитки и переплавляли их второй раз.

Заданный состав сплава (ат. %) Ti – 47 Al имел несколько большую концентрацию алюминия, чем сплав из которого была отлита турбинная лопатка (Ti – 47,5 Al; Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo, ат. %). Последнее однозначно позволило показать влияние Nb и Mo на увеличение жаростойкости сплавов на основе алюминидов титана.



Рисунок 15 – Лабораторная вакуумно-дуговая печь



1 – массивная медная водоохлаждаемая подложка – анод; 2 – водоохлаждаемый верхний электрод – катод; 3 – нерасходуемый вольфрамовый электрод; 4 – сильфон; 5 – корпус печи; 6 – смотровые окна; 7 – водоохлаждаемый нижний электрод – анод; 8 – ломик для переворачивания металла; 9 – ручки для движения верхним электродом

Рисунок 16 – Упрощенная схема лабораторной вакуумно-дуговой печи

при помощи спектрального анализа устанавливали состав выплавленного сплава. Если его состав отклонялся по алюминию или титану более, чем на 2 ат. %, то добавляли необходимый металл и вновь вели двойную переплавку.

Полученные отливки из бинарного сплава имеют следующий состав (% ат.): Ti – $47,5 \pm 0,5$ Al. В дальнейшем будет указываться только средний состав данного сплава.

Турбинные лопатки были отлиты в ОАО «УМПО» в цехе 1В на вакуумной плавно-заливочной установке с медным водоохлаждаемым тиглем Consarc (рисунок 17). В качестве шихты для получения турбинных лопаток¹ использовали чушки из сплава TNM – В₁ (марочный сплав, поставлен фирмой GfE Metalle und Materialien GmbH), состав которого приведен ниже (таблица 2) [7].

Таблица 2 – Состав сплава TNM – В₁

Размерность	Наименование элемента			
	Al	Nb	Mo	B
ат. %	43,5	4,0	1,0	0,1
масс. %	28,6	9,3	2,4	0,005

¹ Согласно данным, приведенным в [6, 7], состав турбинных лопаток (% ат.) Ti – 43,5Al – 4 Nb – 1 Mo – 0,1 B. Структура отожженных образцов из сплава TNM – В₁ представлена, в основном, колониями $\gamma + \alpha_2$ с очень небольшой долей β -фазы [6, 7]. Наличие в структуре γ -сплавов крупных включений β -фазы является нежелательным, поскольку они отрицательно влияют на их механические свойства. Их количество и морфологию исправляют термообработкой, которую применительно к фасонным отливкам, как правило, совмещают с газостатическим прессованием (ГИП). ГИП позволяет устранить литейные дефекты и улучшить механические свойства сплавов [2]. Вместе с тем, по данным спектрального анализа состав отливок из турбинных лопаток Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo, ат. %.



Рисунок 17 – Вакуумная плавильно-заливочная установка с медным водоохлаждаемым тиглем Consarc, используемая для изготовления экспериментальных образцов и функциональных деталей из Ti – Al сплавов

Предварительно для изготовления турбинных лопаток на кафедре литья НИТУ «МИСиС» были проведены многочисленные методические исследования и подготовительные работы в области оптимизации технологии литья с использованием компьютерного моделирования, при этом были изготовлены технологическая оснастка – пресс-формы для изготовления выплавляемых моделей лопаток, а также элементы литниково-питающих систем, восковые выплавляемые модели, модельные блоки и керамические литейные формы.

Фотографии полученных отливок турбинных лопаток представлены на (рисунок 18).

Образцы из слитков выплавленного сплава и из турбинных лопаток вырезали при помощи электроэрозионного проволочно-вырезного станка АРТА 123.

Образцы подвергали термической (при 1250 °С) обработке в вакууме с остаточным давлением $2 \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст. в течение 3 ч., используя электропечь сопротивления ТУ1Б. Следует отметить, что термические обработки отливок из сплавов на основе алюминидов титана необходимы, так как в процессе реальной кристаллизации происходит их существенное отклонение от равновесия [6, 7].

Затем образцы полировали, используя наждачную бумагу зернистостью от Р 120 до Р 800. Готовые образцы имели следующие линейные размеры: 20×15×10 мм.

3.2 Характеристика компонентов электролитов и их назначение

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), $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (гексаметафосфат натрия), техническое жидкое стекло (ТЖС соответствовало ГОСТ 13078-81 [123]; модуль 2,9, плотность 1,45 г/см³), NaAlO_2 (алюминат натрия), NH_4F (фторид аммония). Все химические компоненты водных растворов электролитов, за исключением ТЖС, были марки ХЧ.



Рисунок 18 – Внешний вид турбинных лопаток (литое состояние)

Гидроксид натрия, в первую очередь, необходим для увеличения электропроводности электролитов; реализации локального катода (nOH^-), расположенного над парогазовой фазой, образующейся в сквозных порах при анодной поляризации рабочего электрода (сплавов на основе алюминидов титана); получения пористой анодной пленки на стадии анодирования сплава; растворения рыхлых осадков из SiO_2 , $Al(OH)_3$ и Al_2O_3 образующихся в сквозных порах покрытий.

Гексаметафосфат натрия, в основном, необходим для увеличения длительности работоспособности² электролитов без его корректировки. Специально проведенные длительные эксперименты показали, что длительность работоспособности щелочно-силикатных электролитов увеличивается практически в два раза при различных концентрациях ТЖС в нем, если в электролит добавлено не менее 2 г/л гексаметафосфата натрия. Работоспособность 1 л щелочно-силикатного электролита, содержащего 2 г/л гексаметафосфата натрия, сохраняется при пропускании через него не менее, чем 18 А·ч.

Техническое жидкое стекло ($Na_2O \cdot 2,9 SiO_2 \cdot 9 H_2O$), растворяясь в водном растворе, образует полианионы типа $n [Si_2O_5]^{2-}$ или (в зависимости от щелочности раствора) $n[Si_3O_7]^{2-}$ и катионы натрия [24, 123]. При протекании процесса МДО происходит плазменно-термохимическое преобразование осажденных (по механизму электролиза) на поверхность покрытия полианионов (в анодный полупериод протекания тока) до SiO_2 . Наличие внешнего слоя у покрытия из аморфного диоксида кремния в значительной степени должно увеличивать его защитные свойства при нахождении сплавов в окислительной газовой среде при высоких температурах [71, 75, 107, 108, 124, 125]. Кроме того, электроны с этих полианионов инжектируются под действием высокой напряженности

² Длительность работоспособности электролита оценивают по величине количества электричества, пропущенного между электродами через 1 л электролита, до значительного изменения скорости роста покрытия и/или его свойств [34].

электрического поля и могут или являться родоначальниками локальных электронных лавин, и/или усиливать мощность разрядов.

Алюминат натрия при помощи фторида аммония образует в водном растворе полианионы. При протекании процесса МДО происходит плазменно-термохимическое преобразование осажденных (по механизму электролиза) на поверхность покрытия полианионов до Al_2O_3 . Увеличение в покрытии оксида алюминия должно увеличить его твердость и износостойкость.

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

3.3 Лабораторная и полупромышленная установки микродугового оксидирования сплавов

Покрyтия на образцах из сплавов на основе $\gamma\text{-TiAl}$ получали при помощи лабораторной емкостной установки, номинальная мощность которой – 1 кВт.

Покрyтия на турбинных лопатках из сплава (ат. %) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo получали при помощи полупромышленной емкостной установки, номинальная мощность которой – 38 кВт.

Процесс МДО в основных экспериментах, направленных на получение защитных покрытий на сплавах на основе $\gamma\text{-TiAl}$, проводили, поддерживая плотность переменного тока 15 А/дм².

Элементами лабораторной емкостной установки МДО (рисунок 19), являются:

- 1) В – водоохлаждаемая ванна с двойными стенками;
- 2) Т – повышающий трансформатор, к первичной обмотке которого подключен лабораторный автотрансформатор (Л) – источник переменного тока промышленной частоты (50 Гц);
- 3) А – амперметр переменного тока;

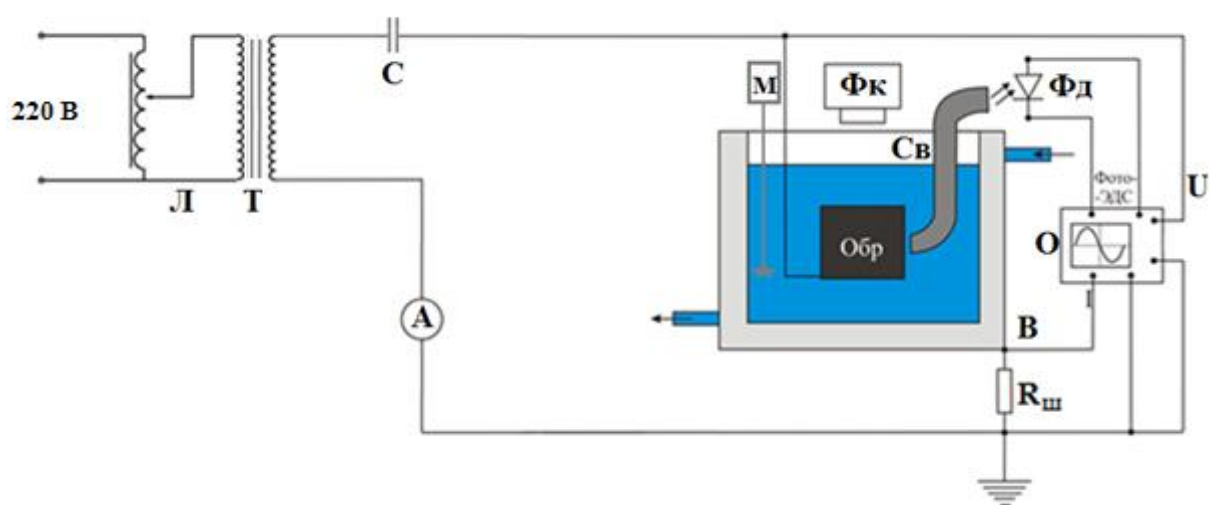


Рисунок 19 – Принципиальная схема лабораторной емкостной установки
микродугового оксидирования

4) С – высоковольтный конденсатор, который ограничивает ток пробоя при реализации микродуговых разрядов, а также участвует в создании асимметричного напряжения в лабораторной емкостной установке;

5) $R_{ш}$ – шунтирующее сопротивление, необходимое для измерения мгновенного значения тока с помощью цифрового осциллографа;

6) О – цифровой осциллограф (PCS500), позволяющий обрабатывать сигналы, поступающие по двум каналам;

7) М – электромешалка, предназначенная для отвода тепла от образца;

8) Св, Фд – световод и фотодиод, соответственно.

Лабораторная установка позволяет фиксировать мгновенные значения напряжения и фотоэлектродвижущей силы (фото-ЭДС) с помощью цифрового осциллографа и фотодиода, соединенного со световодом (см. 3.4).

Объем рабочей ванны лабораторной установки составляет 3 л. Такой объем водоохлаждаемой рабочей ванны позволяет проводить эксперименты с хорошей воспроизводимостью в течение достаточно длительного времени (отсутствует нагрев электролита до температур выше 10 °С). Полупромышленная установка МДО включает в себя следующие элементы (рисунок 20): однофазный силовой повышающий трансформатор переменного тока промышленной частоты (50 Гц), максимальное значение напряжения на вторичной обмотке которого составляет не менее 440 В. Трансформатор имеет влагозащитный кофр, а изоляция в нем обладает повышенным классом нагревостойкости. Блок управления такой установки МДО состоит из ряда высоковольтных конденсаторов, соединенных параллельно и подключенных последовательно к выходу силового повышающего трансформатора. Включение и выключение конденсаторов осуществляется магнитными пускателями, которые эквивалентны по расчетной мощности соответствующим конденсаторам и работают в режиме замыкания – размыкания цепи, соответственно. В состав блока контроля установки входят измерительные приборы: вольтметр, амперметр на выходе силового трансформатора; вольтметры измерения анодного и катодного напряжения.

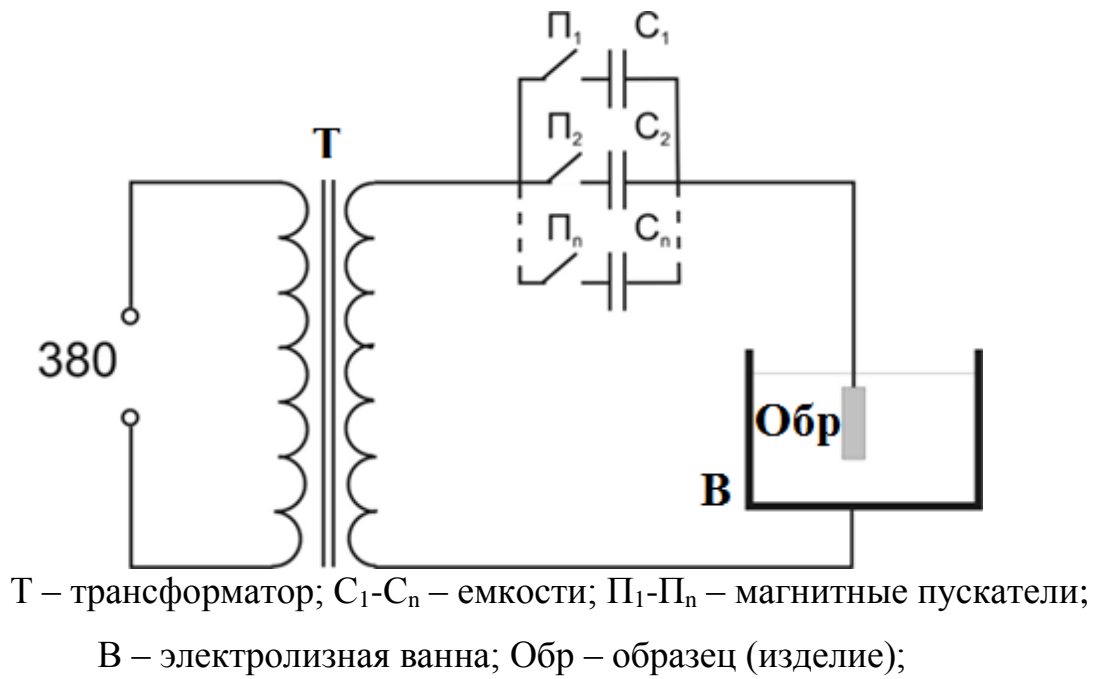


Рисунок 20 – Принципиальная схема полупромышленной емкостной установки
 микродугового оксидирования

Объем рабочей ванны установки МДО составляет 100 л.

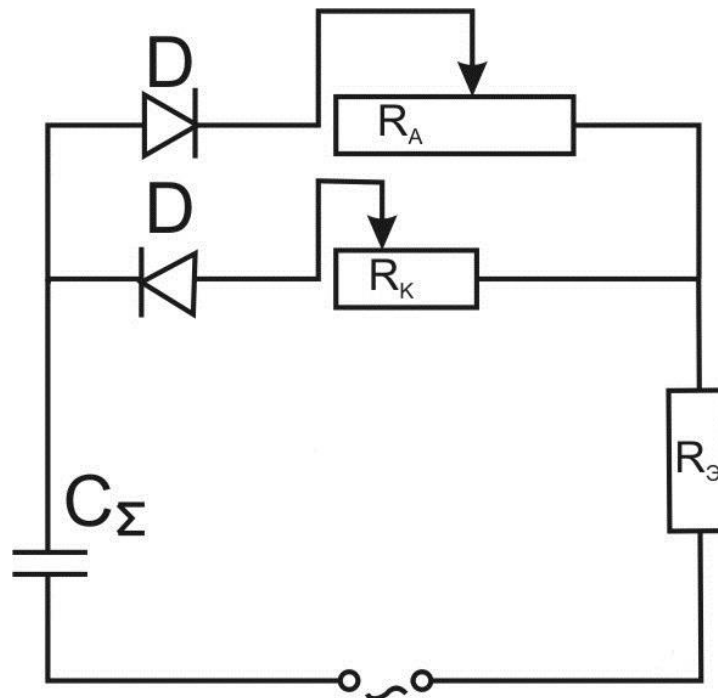
Следует отметить, что при функционировании лабораторной и полупромышленной установок МДО, в катодный и анодный «полупериод» между электродами проходит одинаковое количество электричества, а переход к ассиметричному напряжению обуславливается тем, что сопротивление протеканию тока в его катодный полупериод значительно меньше, чем в анодный, эквивалентная схема такого перехода проиллюстрирована на рисунке 21.

3.4 Методика определения интенсивности горения микродуговых разрядов

Для определения интенсивности горения микроразрядов, возникающих при проведении процесса МДО, использовали осциллограф, к которому был подключен кремниевый р-п фотодиод BPW21R со временем фиксации сигнала 3 мкс и относительно высокой чувствительностью. В качестве световода применялся стеклянный стержень, который был соединен с фоточувствительным элементом фотодиода. Световод подводили к образцу на расстояние около сантиметра, и закрепляли в штативе. Мгновенные значения напряжения и фото-ЭДС, регистрирующиеся на цифровом осциллографе одновременно, позволяли определить, в какой период протекания тока, анодный или катодный, реализуются микроразряды.

3.5 Методика фотографирования образцов при проведении процесса микродугового оксидирования

Фотографирование микроразрядов, возникающих при проведении процесса МДО, проводили при помощи цифрового фотоаппарата Canon PowerShot A540, который фиксировали на штативе. При фотографировании использовали ручной режим макросъемки, выдержку – 20 мс и 13-кратное увеличение.



D – идеальный диод; C_{Σ} – емкости, включенные параллельно; R_A , R_K – сопротивление протеканию анодного и катодного процесса соответственно; $R_{\text{Э}}$ – сопротивление электролита

Рисунок 21 – Упрощенная эквивалентная схема, поясняющая переход от симметричного напряжения к асимметричному

3.6 Методика окисления образцов на воздухе

Высокотемпературное (650, 900 и 1000 °С) циклическое окисление образцов проводили в лабораторной камерной электропечи сопротивления СНОЛ 12/16, номинальная мощность которой составляет 8 кВт. Автоматическое устройство, встроенное в корпус печи, позволяло поддерживать температуру с точностью ± 3 °С.

Высокотемпературное (650, 900 °С) циклическое окисление образцов, при отсутствии значительного убывания их массы (очевидного осыпания покрытия или окисной пленки) проводили 120 ч. Длительность каждого цикла изотермического окисления образцов составляла 10 ч. Образцы взвешенные при помощи электронных весов ANDHR-120 (точность 0,2 мг) помещали в алундовые тигли до проведения процесса их высокотемпературного окисления. После каждого изотермического цикла извлекали тигли из печи, охлаждали на воздухе и взвешивали как тигли с образцами, так и окисленные образцы. Для объективной оценки удельного изменения массы образцов, в печи одновременно размещали образцы из сплавов без покрытия и с покрытиями, полученными способом МДО. Эксперимент повторяли три раза.

Ускоренные испытания по оценке термостойкости покрытий были проведены при температуре изотермических выдержек – 1000 °С и длительности каждого цикла – 5 ч.

В работе представлены экспериментальные зависимости, полученные по усредненным значениям удельного изменения массы образцов.

Глава 4. Методики исследования толщины, состава и свойств покрытий

4.1 Методика определения толщины оксидных покрытий

Для определения толщины покрытий, полученных способом МДО на сплавах на основе γ -TiAl, 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 22). Возникающее в результате этого вторичное магнитное поле ослабляет первичное. Наблюдаемый эффект ослабления, зависящий от расстояния (т.е. 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, при этом точность измерений составляет 0,01 мкм.

Перед каждой серией измерений прибор калибровали, используя отполированный образец из соответствующего сплава и эталоны различной толщины (24,6 мкм, 246 мкм) – калибровку и измерение толщины покрытий проводили на образцах из одного и того же сплава.

Проводили не менее 20 замеров толщины покрытия на различных участках поверхности образца, после чего фиксировали среднее значение толщины покрытия и среднеквадратичное отклонение от него.

Кроме того, из контрольных образцов изготавливали поперечные шлифы и оценивали толщину покрытия при помощи оптического микроскопа Axioskop 40 «Carl Zeiss» с камерой AxioCamICc3 и программным обеспечением AxioVisionLE, а также измеряли ее помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV «JEOL».

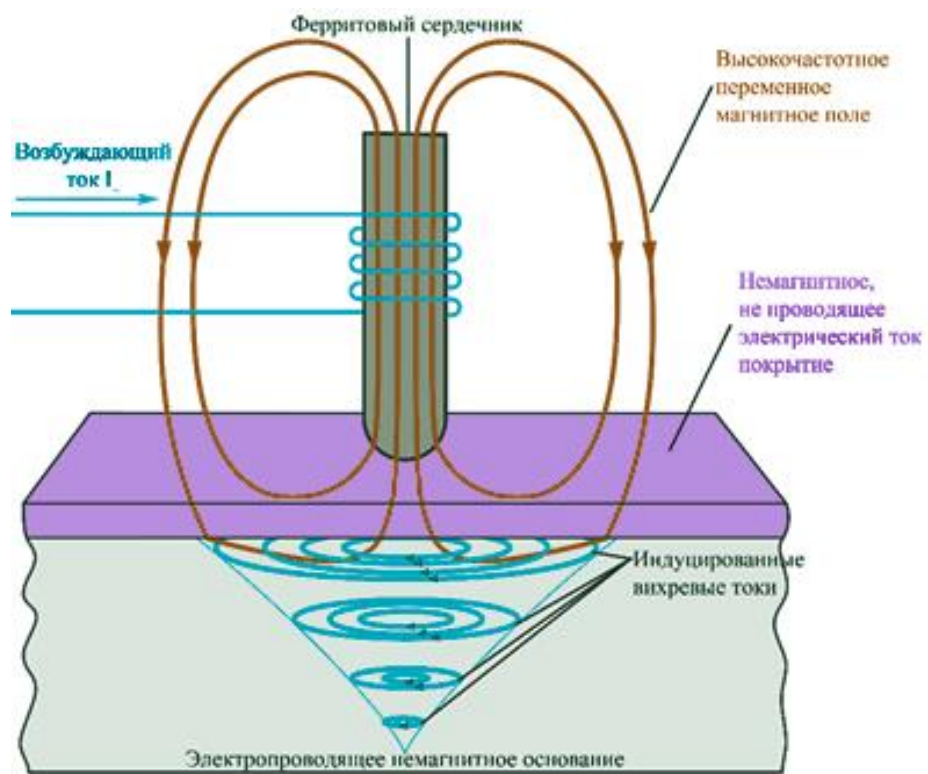


Рисунок 22 – Схема, поясняющая принцип действия толщиномера, работающего по методу вихревых токов

4.2 Методика определения фазового состава

Съемку рентгеновских спектров со сплавов как без покрытий, так и с покрытиями проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН УМ, 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 этом для определения качественного и количественного состава покрытий осуществляли анализ не менее трех образцов, полученных при одинаковых заданных параметрах проведения процесса МДО. В дальнейшем, в данной работе все значения количества различных фаз в покрытии, указанные на рисунках и в таблицах, являются средними и рассчитаны по совокупности экспериментальных данных.

4.3 Методика приготовления шлифов

Для заливки образцов в смолу использовали установку – автоматический запрессовочный пресс «SimpliMet 1000» (рисунок 23 а) и смолу «Epomet Molding Compound» производства «Buehler».

Исследуемые образцы располагали в центре рабочего столика, после чего столик опускали и засыпали образец смолой так, чтобы сверху образца было не менее 1 см смолы. Затем образцы автоматически запрессовывали при давлении 290 бар и температуре 150 °С.

Далее, при помощи автоматического шлифовально-полировального станка «Vector Phoenix Beta» (рисунок 23 б) при следующих заданных условиях: скорости вращения – 150 об/сек, прикладываемой нагрузке – 15 Н и использовании шлифовальных бумаг от 320 Р до 2500 Р (с размером зерна шлифовальной бумаги от 40 до 3-5 мкм, соответственно) получали высококачественные шлифы цилиндрической формы. Продукты износа во время шлифовки удаляли струей воды.



Рисунок 23 – Внешний вид запрессовочного пресса «SimpliMet 1000» (а) и шлифовально-полировального станка «Vector Phoenix Beta» (б)

4.4 Методика исследования микроструктуры сплавов, их элементного состава и покрытий

Исследования микроструктуры и элементного состава сплавов, а также элементного состава оксидных пленок (покрытий и оксидных слоев, образованных в результате высокотемпературного окисления сплавов, как без покрытия, так и с покрытиями, полученными методом МДО), распределения элементов по их толщине и в слоях сплава, прилегающих к ним, проводили с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV с энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA SDD X-MAX «Oxford Instruments» и программным обеспечением INCA Energy.

4.5 Методика измерения микротвердости покрытий

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

Измерения проводили согласно ГОСТ 9450-76 [126], при статической нагрузке – 0,981 Н, времени подачи нагрузки – 5 секунд и увеличении в 600 раз.

Проводили не менее 50 измерений в различных областях внутреннего слоя покрытия, после чего определяли ее среднее значение и стандартное отклонение от него, используя электронно-вычислительный модуль микротвердомера.

4.6 Методика определения средней скорости истирания образцов

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 части образцов методом МДО получали покрытие толщиной 80 ± 5 мкм, при этом электроконтакты располагали на боковых сторонах образцов, которые не подвергали истиранию. Затем образцы запрессовывали в

смолу по вышеописанному методу (см. п. 4.3) и сошлифовывали внешние высокопористые слои.

Для сравнения средней скорости истирания внутренних слоев покрытий, имеющих высокую микротвердость (не менее 1050 HV) полученных на сплавах (ат. %) Ti – 47,5 Al, Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo в различных электролитах, со средней скоростью истирания самих сплавов использовали шлифовально-полировальный станок Vector Phoenix Beta фирмы Buehler. Проводили циклическое (на протяжении одной минуты) одновременное истирание четырех образцов – двух образцов без покрытия и двух образцов из этого же сплава с покрытиями, полученными в различных электролитах. Истирание образцов проводили по следующему режиму: скорость вращения шлифовального диска составляла 150 об./мин; нагрузка, прикладываемая к образцам – 15 Н, размер зерна карбида кремния шлифовальной бумаги составлял 20-28 мкм (Р 600), длительность испытания образцов с покрытием ограничивалась появлением металлической основы. Для обеспечения равномерных и одинаковых для каждого из образцов условий истирания крепежный механизм образцов совершал круговые относительно своей оси движения со скоростью вращения 20 об/мин. При этом шлифовальную бумагу заменяли на новую через каждые 2 мин. Для оценки износостойкости образцов проводили измерения их толщины с помощью микрометра в различных контрольных участках (на углах и в центре), как до начала истирания, так и после каждого цикла. Также проводили измерение начальной и оставшейся (после каждого цикла) толщины покрытия с помощью толщиномера. Данные по изменению толщины покрытий, полученные разными приборами не различались более чем на 10 %. Для достоверности полученных значений эксперименты для обоих сплавов повторяли по пять раз. В диссертационной работе приведены средние значения скоростей истирания.

4.7 Методика проведения трибологических испытаний.

Трибологические испытания образцов проводили на автоматизированной машине трения (трибометре) «TRIBOMETER» (рисунок 24 а) фирмы CSM Instruments (Швейцария), № 44739-10 в ГРСИ. В основе этих испытаний лежит возвратно-поступательное движение по схеме “стержень-пластина” (рисунок 24 б) в соответствии с «Методикой выполнения измерений коэффициента трения (f) и износа (I) на трибометре “Tribometer” фирмы CSM (Швейцария). МВИ КТИ/10» (ФР.1.28.2010.07504) при следующих условиях (таблица 3).

Таблица 3 – Условия проведения трибологических испытаний

Длина дорожки	4 мм
Прикладываемая нагрузка	2 Н
Максимальная скорость	5 см/с
Контртело	шарик диаметром 3 мм
Материал контртела	Al ₂ O ₃
Пробег	200 м (25000 об)
Среда	Воздух

Метод основан [127] на измерении тензодатчиком силы трения, возникающей при взаимном перемещении прижатых друг к другу с заданным усилием испытываемых поверхностей (плоский образец – сферическое контртело) на воздухе.

При испытании совершал движение образец, а сферическое контртело фиксировалось (оставалось неподвижным) в стержневом держателе, который передавал ему заданную нагрузку и был связан с датчиком силы трения.

Данные испытания соответствуют международным стандартам [128-130] и были использованы для оценки износостойкости образцов из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo, как без покрытия, так и с покрытием (после удаления внешнего слоя до толщины 45 мкм), полученного после проведения

процесса МДО в водном растворе, содержащем (г/л): 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, 0,35 NH₄F, 1 NaAlO₂ (исходная толщина покрытия приблизительно 80 мкм). Непосредственно в процессе испытаний определяли коэффициент трения трущейся пары, который равен отношению измеренной силы трения к усилию прижима.

После проведения испытаний оценивали ширину бороздок износа на образцах и внешний вид рабочих частей контртела по фотографиям, полученным при помощи оптического микроскопа “Axiovert 25” (Zeiss)

Количественно потерю объема при изнашивании образцов вычисляли по уравнению (14):

$$\Delta V_{\text{обр}} = S \cdot L, \quad (14)$$

где L – длина бороздки, S – площадь сечения бороздки износа.

Площадь вертикального сечения (S) бороздок износа определяли с помощью контактного профилометра SJ 400 (Mitutoyo, Япония) в трех точках. Результаты измерений площади сечения бороздок износа были обработаны с помощью компьютерной программы Instrum X (CSM Instruments, Швейцария).

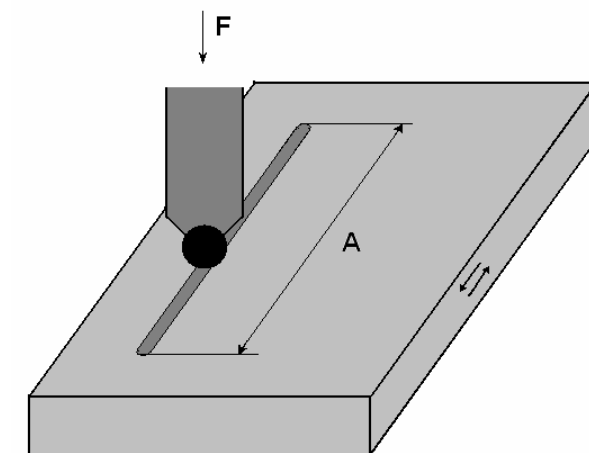
Приведенный износ I (величину, обратную износостойкости) рассчитывали, используя нормировку потери объема при испытании ΔV на величины пробега N (м) и приложенной нагрузки P (Н) по уравнению (15):

$$I = \Delta V / (N \cdot P), \quad (15)$$

Приведенный износ для каждого из образцов усредняли по трем точкам. В работе приведены усредненные по трем точкам значения приведенного износа.



а)



F – нормальная нагрузка, A – длина дорожки

б)

Рисунок 24 – Внешний вид автоматизированной машины трения (трибометр) TRIBOMETER (а) и схема испытания «стержень-пластина» при возвратно-поступательном движении (б)

ЧАСТЬ 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава 5. Перспективность метода микродугового оксидирования для увеличения микротвердости и износостойкости сплавов на основе γ -TiAl

5.1. Микроструктура, фазовый и элементный состав сплавов (ат. %):
Ti – 47,5 Al; Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo

Согласно данным количественного рентгенофазового анализа образцов, вырезанных из выплавленного сплава и турбинной лопатки, после их высокотемпературного отжига в вакууме, сплавы состоят из двух фаз (таблица 4). При этом количество фазы γ -TiAl, как минимум в три раза больше, чем фазы α_2 -Ti₃Al. Потому такие материалы называют сплавами γ -TiAl.

Таблица 4 – Результаты количественного рентгенофазового анализа сплавов

Сплав, % ат.	Фаза	Структурный тип	Объемная доля, %	Массовая доля, %	Периоды решетки, Å.
Ti – 47,5 Al	TiAl (тип L10)	tP2/1	76	73	A = 2,829 C = 4,075
	Ti ₃ Al (тип D0 ₁₉)	hP8/3	24	27	A = 5,766 C = 4,662
Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo	TiAl (тип L1 ₀)	tP2/1	85	83	A = 2,841 C = 4,067
	Ti ₃ Al (тип D0 ₁₉)	hP8/3	15	17	A = 5,780 C = 4,654

Данные сплавы обладают ламеллярной микроструктурой (рисунок 25). Кроме того, из данных элементного состава, полученного на различных участках

сплавов (таблица 5, см. рисунок 25), соответствующих точкам, указанным на фотографиях, и данных, приведенных в [50], следует, что данные сплавы состоят из ламелей: темные соответствуют γ -TiAl, светлые – в основном α_2 -Ti₃Al.

5.2 Разработка технологического режима получения твердых износостойких покрытий методом МДО на сплавах на основе γ -TiAl

Первоначально покрытия на сплавах (ат. %) Ti – 47,5 Al, Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo получали методом МДО в щелочном водном растворе, содержащем (г/л) 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 20 ТЖС, пропуская между электродами переменный ток, плотность которого 15 А/дм². Длительность проведения процесса МДО являлась функцией от заданной толщины покрытия и скорости его роста. Данный технологический режим широко применяется для получения твердых, износостойких антикоррозионных покрытий на поверхности изделий из алюминиевых сплавов, как правило, толщиной более 80 мкм [34, 111, 112, 115, 122].

Однако, на поверхности сплавов на основе γ -TiAl при проведении процесса в водном растворе, содержащем (г/л) – 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 20 ТЖС, формируются высокопористые покрытия. На последнее указывают как высокие скорости роста толщины покрытий на сплавах Ti – 47,5 Al, Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo (приблизительно 3,1 и 3,25 мкм/мин. соответственно) при проведении процесса МДО с пропусканием переменного тока между электродами, плотность которого 15 А/дм², так и невозможность получения шлифа, позволяющего изучить их строение и оценить толщину относительно толстых покрытий (более 50 мкм) при помощи микроскопов.

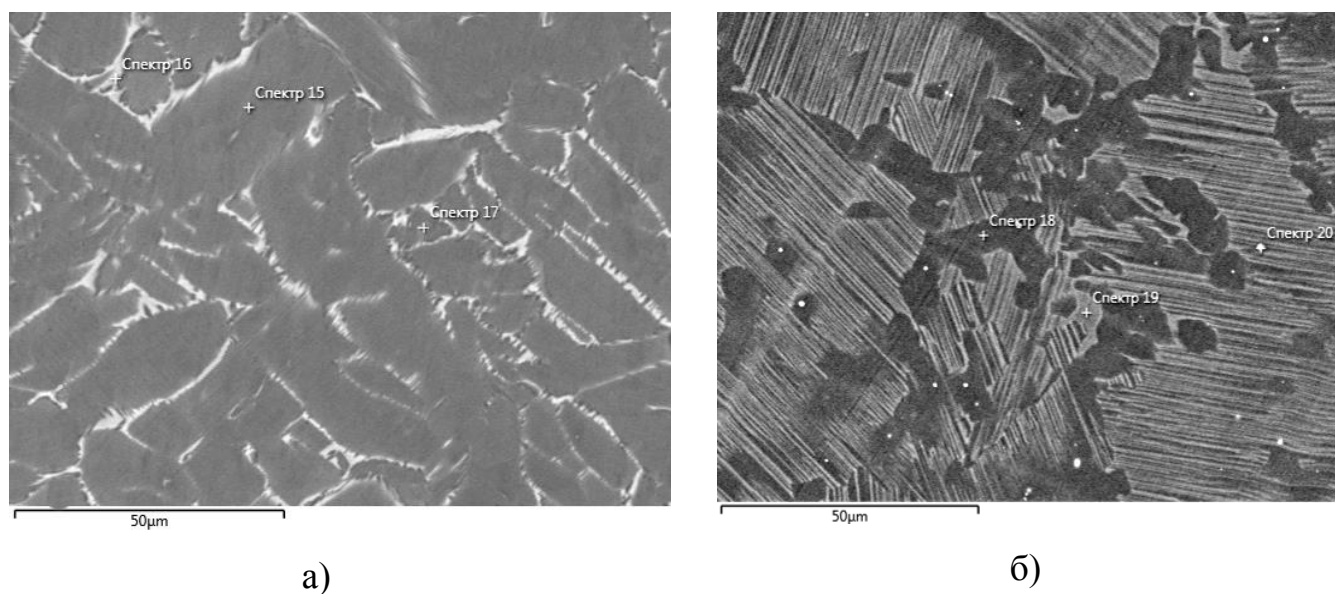


Рисунок 25 – Микроструктура сплавов (ат. %): Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo (а)
Ti – 47,5 Al (б)

Таблица 5 – Элементный состав сплавов в точках, в которых были сняты спектры (см. рисунок 25)

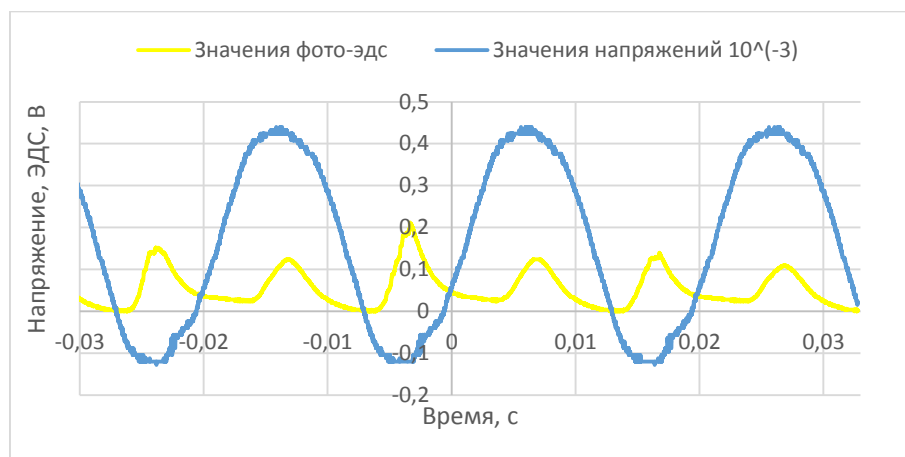
Точка	Ti, % масс.	Al, % масс.	Nb, % масс.	Mo, % масс.
15	60,7	27,7	9,4	2,2
16	62,1	21,9	11,5	4,5
17	61,3	27,1	9,6	2,0
18	63,8	36,2	-	-
19	69,4	30,6	-	-
20	67,9	32,1	-	-

Скорость роста толщины покрытия на сплавах на основе γ -TiAl в этом электролите приблизительно в 2 раза больше, чем на алюминии при идентичных условиях проведения процесса МДО.

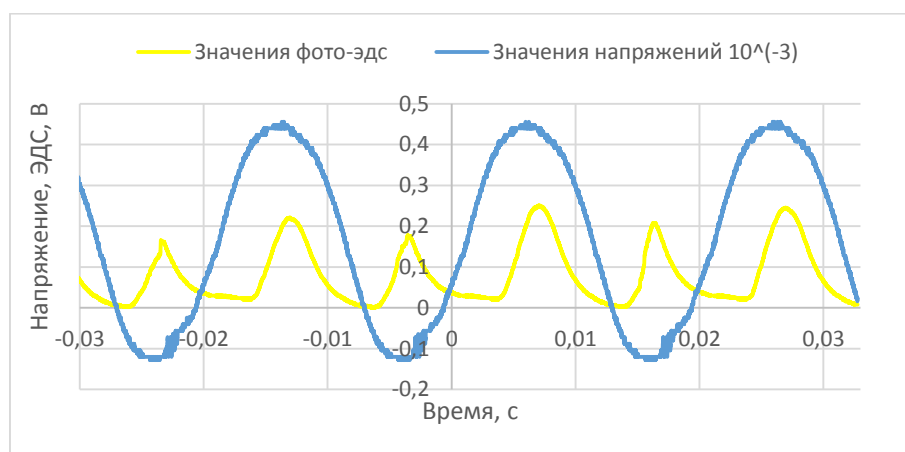
Без заливки в смолу при шлифовании образцов происходит осыпание с них покрытия, а после приготовления поперечных шлифов при помощи смолы практически остается для анализа только относительно небольшая толщина внутреннего слоя покрытия. Например, при толщине покрытия приблизительно 80 мкм после приготовления шлифа оставшаяся толщина покрытия не превышает 20 мкм.

В начальный период проведения МДО сплавов на основе γ -TiAl в этом электролите на поверхности рабочего электрода горят как анодные, так и катодные микроразряды (рисунок 26 а). Интенсивность горения катодных микроразрядов уменьшается с увеличением длительности проведения этого процесса (рисунок 26 б, в).

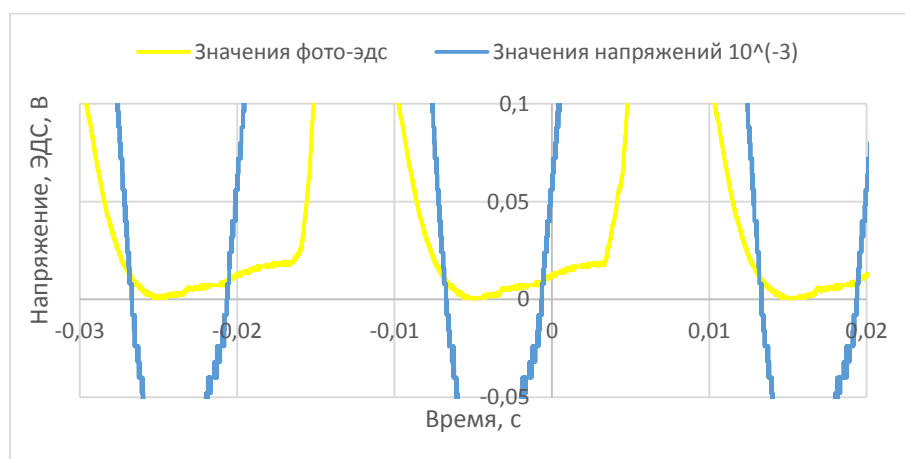
Нами была высказана рабочая гипотеза, согласно которой, для реализации интенсивных (отчетливо видимых) катодных микроразрядов необходима локализация задаваемой энергии в малом количестве «эффективных» [35, 111-119, 122] сквозных пор; т.е. количество таких пор на единицу поверхности должно быть меньше критического значения при заданных электрических условиях, при которых катодные разряды становятся трудно определяемыми. В малых количествах «эффективных» сквозных пор происходит интенсивное избирательное растворение алюминия при катодной поляризации рабочего электрода вследствие увеличения рН электролита в них [35, 119-119, 122]. В катодный полупериод проведения процесса, пробой парогазовой фазы, образующейся в «эффективных» сквозных порах, вызывает горение порошкообразного титана. О наличии катодных пробоев с относительно небольшой мощностью, однако, достаточной для воспламенения титана, указывает практическая независимость катодного напряжения, как и анодного напряжения, от величины задаваемого тока (рисунок 27).



а)



б)



в)

Рисунок 26 – Типичные осцилляции на мгновенных значениях напряжения и фото-ЭДС при протекании МДО сплава на основе γ -TiAl в водном растворе, содержащем (г/л) 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 20 ТЖС на 1 (а), 3 (б), 30 (в) минутах

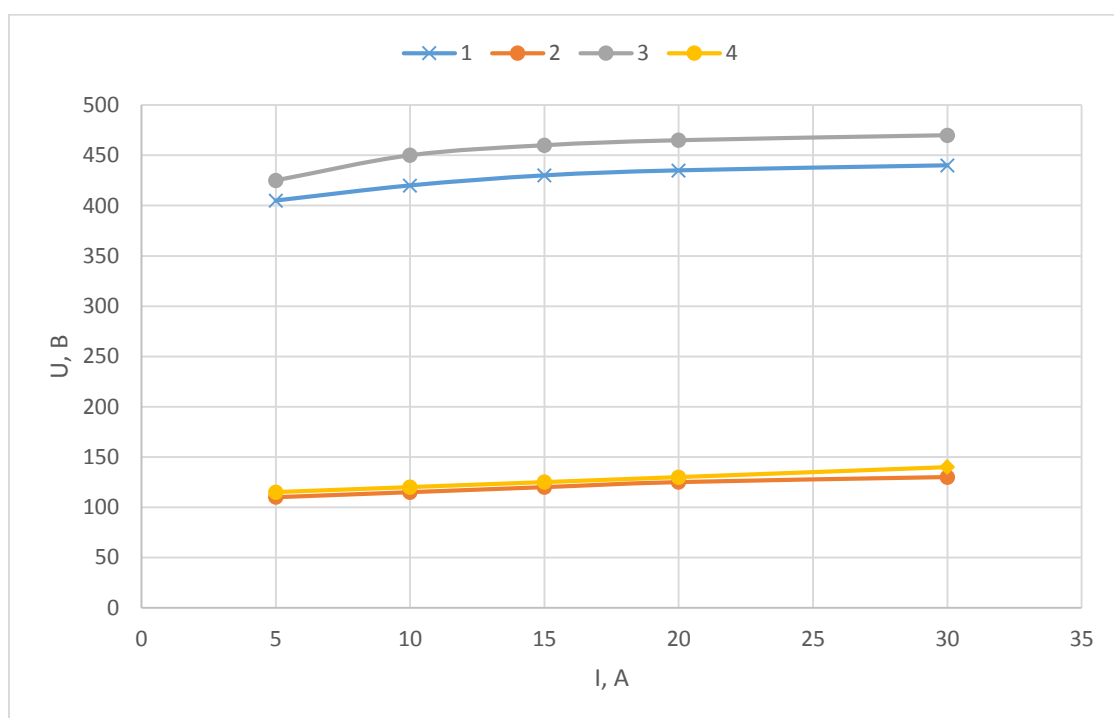
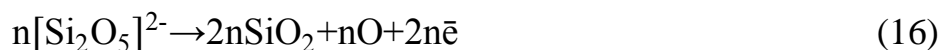


Рисунок 27 – Зависимости амплитудных анодных (1, 3) и катодных (2, 4) напряжений от заданного тока при длительностях проведения процесса МДО сплавов на основе γ -TiAl 1 (1,2) и 3 (3,4) мин. в водном растворе, содержащем, (г/л) 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 20 ТЖС, при одинаковой площади образцов

Вероятность реализации интенсивных как катодных, так и анодных микроразрядов возрастает с увеличением ТЖС в электролите, так как происходит плазменно-термохимическое преобразование осажденных на дно сквозных пор полианионов по механизму электролиза до оксидов, например, по реакциям³ (16, 17):



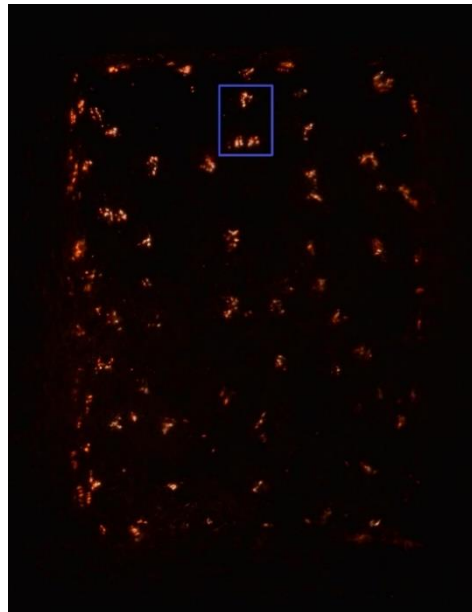
Последнее приводит к увеличению количества «неэффективных» сквозных пор.

С увеличением толщины покрытия, нагрева его внутреннего слоя и увеличения рН электролита в сквозных «неэффективных» порах происходит растворение оксидов и гидроксида алюминия (см. реакции 11 – 13), и количество «эффективных» сквозных пор первоначально стремится к критическому их значению, а затем превышает это значение.

Последнее подтверждается тем, что при проведении процесса МДО интенсивные микроразряды сосредоточены только на отдельных участках поверхности образца (рисунок 28). Очевидно, что реализующийся плазменный микроразряд в какой-либо «эффективной» сквозной поре [35, 111-119, 122] приводит к нагреву близлежащих участков покрытия. С увеличением толщины покрытия и, следовательно, температуры таких участков происходит растворение оксидов и гидрооксидов в сквозных порах (см. реакции 11 – 13) и переход «неэффективных» сквозных пор, расположенных на этих участках, в «эффективные» [35, 111-119, 122].

Доказательствами необходимости того, что только при высоких энергиях, выделяемых в малом количестве «эффективных» сквозных пор и наличии порошкообразного титана в них происходит реализация интенсивных катодных разрядов являются:

³ Состав полианионов зависит от рН электролита.



а)



б)

Рисунок 28 – Фотографии типичного распределения микрозарядов при проведении МДО сплавов на основе γ -TiAl в водном растворе, содержащем (г/л) 3 NaOH, 2 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 20 ТЖС при увеличении в 3 (а) и 25 (б) раз

1) их существование при проведении МДО сплавов на основе алюминидов титана, содержащих 47,5 % Al при увеличенной до 30 А/дм² плотности переменного тока в водных растворах, содержащих (г/л): 5 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 5 или 10 ТЖС. При этом, как и следовало ожидать, при проведении процесса МДО этих сплавов в водном растворе с большим содержанием ТЖС реализуются более мощные катодные микроразряды;

2) отсутствие интенсивных (легко фиксируемых) катодных микроразрядов при проведении МДО алюминия, титана и сплавов на их основе (концентрация алюминия в титановых сплавах была не более 9 % ат.), при различных технологических режимах, в том числе при проведении этого процесса в водном растворе, содержащем (г/л) 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 20 ТЖС, при плотностях заданного переменного тока от 5 до 60 А/дм² [23, 24, 26, 29-36, 84-88, 111-119, 122].

3) цвет покрытия (чернильно-фиолетовый), формирующегося на сплавах на основе алюминидов титана, при функционировании катодных микроразрядов практически идентичен цвету микродуговых покрытий, формируемых на титане и сплавах на его основе, когда рост покрытия происходит, в основном, вследствие окисления их металлической основы.

При толщине покрытия 80 мкм, как отмечено выше, катодные разряды не реализуются при проведении процесса МДО в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 20 ТЖС. Однако покрытие толщиной 80 мкм остается высокопористым. Очевидно, в нем остается большое количество «неэффективных» сквозных пор, хотя их количество и меньше необходимого для установления критического количества «эффективных» пор.

Несомненно, что для получения способом МДО более плотных покрытий толщиной приблизительно 80 мкм на сплавах на основе γ -TiAl необходимо, чтобы при протекании этого процесса было как можно больше «эффективных» сквозных пор.

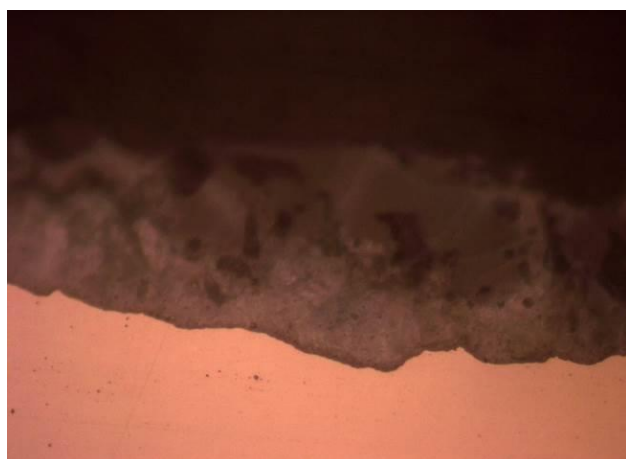
В связи с этим уменьшили концентрацию ТЖС в щелочно-фосфатном водном растворе до 7, а затем до 4 г/л.

Действительно, покрытия стали более плотными (рисунок 29), а скорость роста толщины покрытий, как и следовало ожидать, уменьшилась более чем в 4 раза (при проведении процесса МДО в электролите, содержащем 4 г/л ТЖС сплавов Ti – 47,5 Al, Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo – 0,81 и 0,95 мкм/мин соответственно). При этом с самого начала проведения процесса МДО отсутствовали катодные микроразряды (рисунок 30), а анодные зажигались и «перемещались» по всей поверхности рабочего электрода, что указывает на корректность высказанной выше гипотезы.

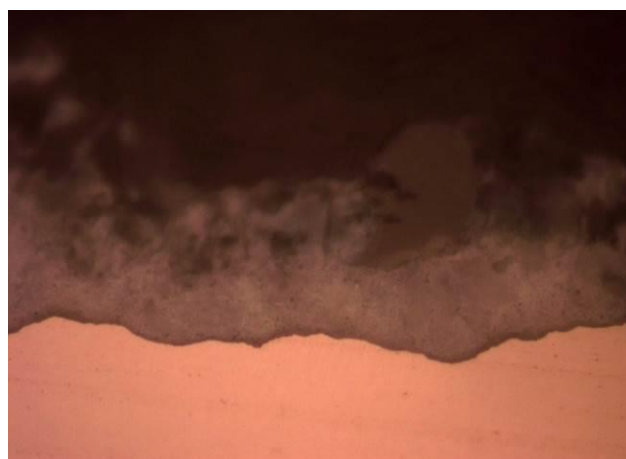
Вместе с тем, покрытия, полученные в этих электролитах, имеют большую неравномерность по толщине. Например, после проведения процесса МДО в щелочно-фосфатном электролите, содержащем 4 г/л ТЖС максимальная (приблизительно 80 мкм) и минимальная (приблизительно 45 мкм) толщины покрытия, измеренные при помощи микроскопа, различаются приблизительно в два раза, а средняя толщина покрытия, оцененная при помощи толщиномера практически равна максимальной толщине (80 ± 5 мкм).

Неравномерность по толщине покрытий, сформированных на поверхности образцов из алюминидов титана в этих электролитах, очевидно, связана с наличием все еще относительно большого количества «неэффективных» сквозных пор, но их количества недостаточно для уменьшения количества «эффективных» пор до критического значения. Интенсивные (легко фиксируемые) катодные микроразряды не реализуются при таких условиях проведения процесса МДО (рисунок 30).

В «неэффективных» сквозных порах может происходить пробой паровых или газовых пузырей, микропробои которых не приводят к росту покрытия [35, 113, 117, 118, 121].



а)



б)

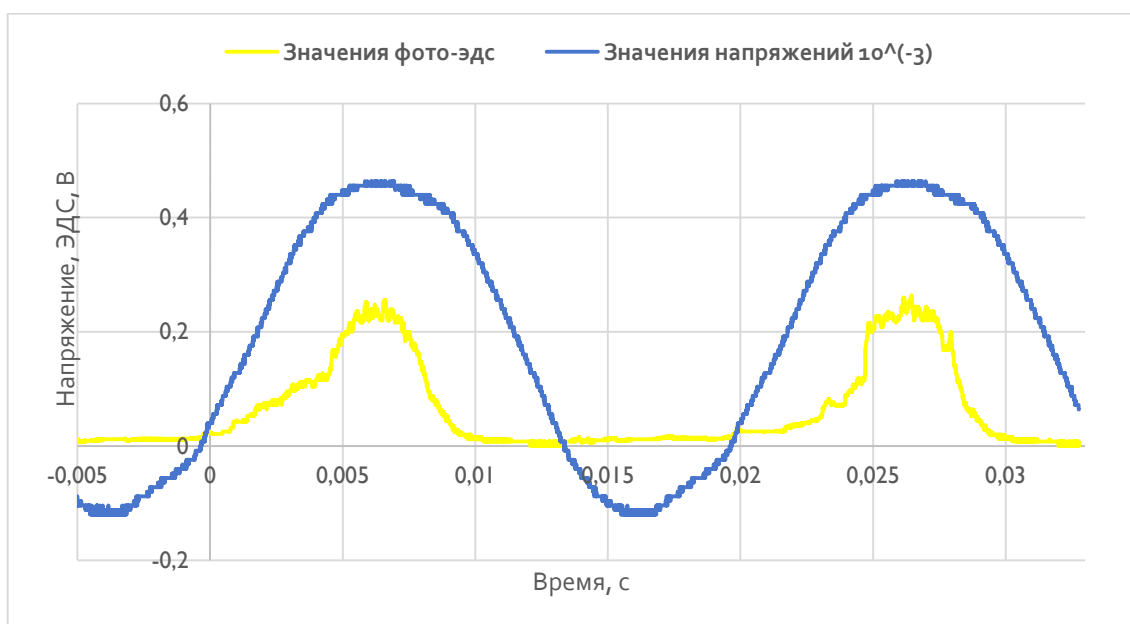


в)

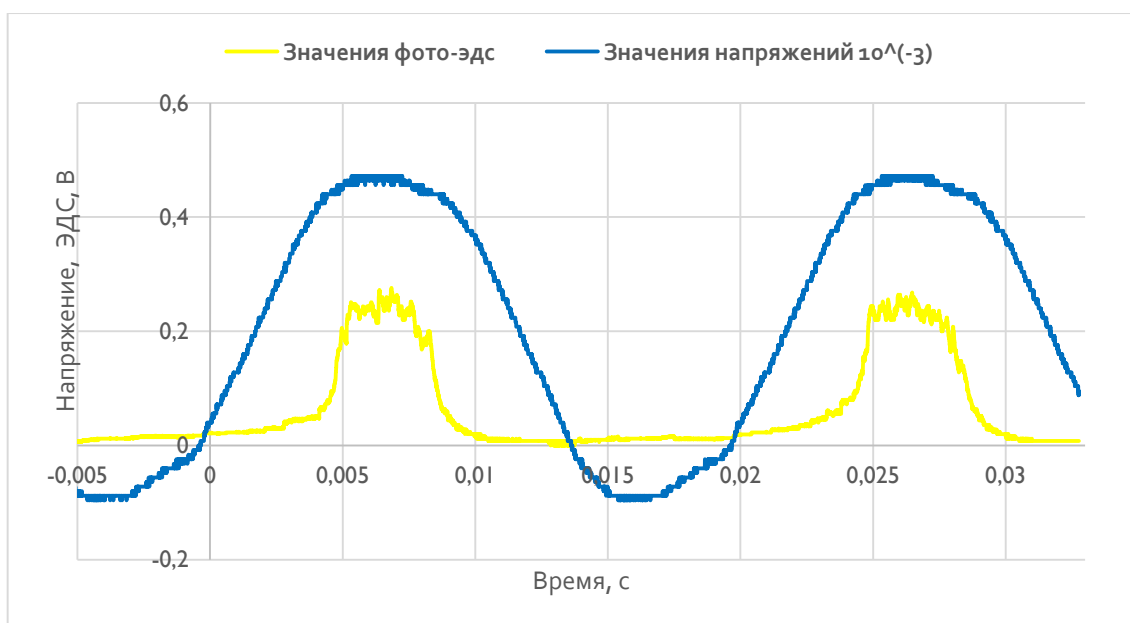


г)

Рисунок 29 – Типичный вид поперечных шлифов образцов из сплавов Ti – 47,5 Al (а, б), Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo (в, г) после их МДО в водных растворах, содержащих (г/л): 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 7 ТЖС (а, в); 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС (б, г); фотографии получены на оптическом микроскопе при увеличении в 400 раз



а)



б)

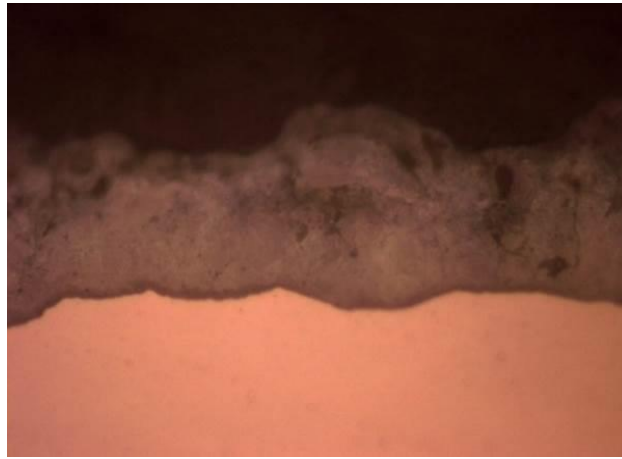
Рисунок 30 – Типичные осцилляции на мгновенных значениях напряжения и фото-ЭДС при протекании МДО при плотности переменного тока 15 А/дм^2 сплавов на основе $\gamma\text{-TiAl}$ в водном растворе, содержащем (г/л) 3 NaOH, 2 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 4 ТЖС на 1 (а), 20 (б) минутах

Вместе с тем, с увеличением щелочности электролита должен реализоваться интенсивный переход «неэффективных» сквозных пор в эффективные» вследствие увеличения скорости растворения рыхлых продуктов Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 (см. реакции 11 – 13). Следовательно, для получения более равномерных по толщине покрытий на поверхности данных сплавов необходимо увеличить щелочность раствора.

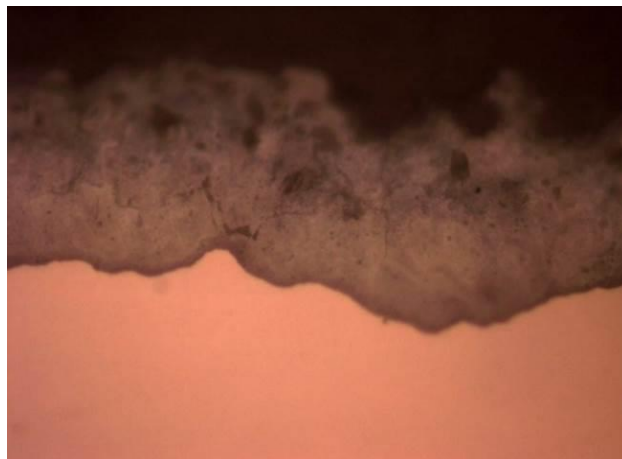
Действительно, покрытия, полученные методом МДО в водном растворе, содержащем (г/л) 4 NaOH , 2 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 4 ТЖС ($\text{pH} = 12,9$), являются более равномерными и плотными (рисунок 31) по сравнению с покрытиями, полученными в аналогичном электролите, но с меньшей его щелочностью ($\text{pH} = 11,8$), а их средняя толщина становится практически идентичной при двух методах ее измерения (при помощи электронного микроскопа и толщиномера). Расхождение при ее измерениях в различных местах покрытий при помощи электронного микроскопа составляло не более 10 % (расхождение в средних толщинах покрытий, измеренных разными методами не более 5 %). Средняя скорость роста покрытия с увеличением концентрации щелочи от 3 до 4 г/л в электролите (изменение pH от 11,8 до 12,9) увеличилась в 1,17 раза. При этом катодные микроразряды не фиксировались, а анодные микроразряды «перемещались» по всей поверхности рабочего электрода.

Из полученных экспериментальных данных следует, что легирование сплава 4,5% Nb, 1,7 % Mo практически не влияет на строение покрытия. Увеличить микротвердость и износостойкость покрытия, очевидно, можно за счет введения в этот электролит алюмината натрия (NaAlO_2).

После многочисленных комбинаций сочетания концентраций алюмината натрия и фторида аммония, вводимых в состав базового электролита (4 г/л NaOH , 2 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 4 г/л ТЖС), и проведения в этих электролитах МДО сплавов на основе $\gamma\text{-TiAl}$, были установлены их оптимальные концентрации: 1 г/л NaAlO_2 , 0,35 г/л NH_4F , при которых покрытия оставались равномерными и плотными (рисунок 32).

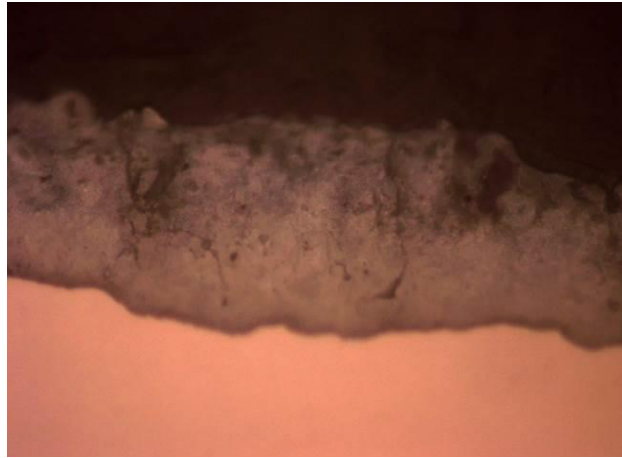


а)

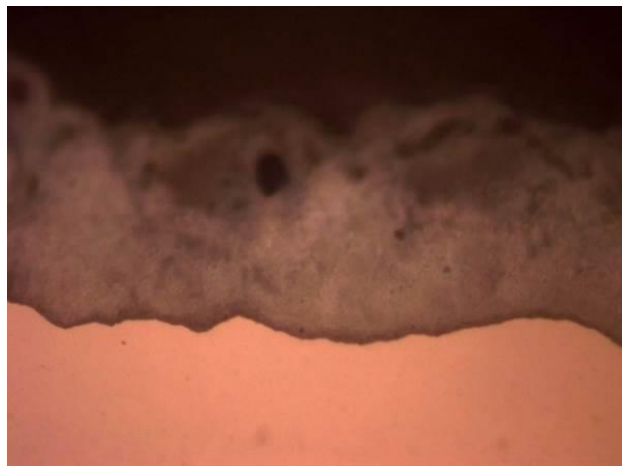


б)

Рисунок 31 – Типичный вид поперечных шлифов образцов из сплавов Ti – 47,5 Al (а), Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo (б) после их МДО в водном растворе, содержащем (г/л): 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, (рН = 12,9); фотографии получены на оптическом микроскопе при увеличении в 400 раз



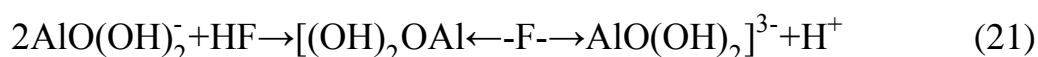
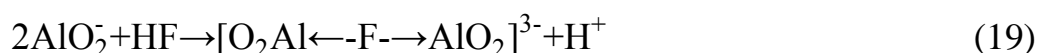
а)



б)

Рисунок 32 – Типичный вид поперечных шлифов образцов из сплавов Ti – 47,5 Al (а), Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 – Mo (б) после их МДО в водном растворе, содержащем (г/л): 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, 1 NaAlO₂, 0,35 NH₄F (pH = 12,7); фотографии получены на оптическом микроскопе при увеличении в 600 раз

Отношение концентраций алюмината натрия и фторида аммония ($C_{\text{NaAlO}_2}/C_{\text{NH}_4} = 2.85$) приблизительно равно оптимальной концентрации, установленной в [120], при получении покрытий методом МДО в водном растворе, содержащем 15 г/л NaAlO_2 . В [120] введение в электролиты фторида аммония объясняют быстрым протеканием реакций 18-21, приводящих к полимеризации и образованию полианионов, содержащих алюминий, например:



Несомненно, что полимер – ионы являются более сложными и их более корректно описывать не химическими формулами типа $[\text{AlO}_2]_2\text{F}^{3-}$, $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$, а – $[\text{AlO}_2]_n\text{F}_m^{(n+m)-}$, $[\text{AlO}(\text{OH})_2]_n\text{F}_m^{(n+m)-}$. Эти полианионы, как и полианионы типа $n[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, $n[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2-}$ [24], участвуют в образовании локальных катодов [79]. Электроны, инжектируемые с них, могут являться родоначальниками электронной лавины [117, 120].

После электролиза полианионов на поверхность рабочего электрода, при его анодной поляризации и последующего их плазменно-термохимического преобразования, оксид Al_2O_3 участвует в образовании покрытия [22, 35, 120, 121].

Следует отметить, что в водных растворах не содержащих фториды, для образования полианионов типа $[(\text{HO})_3\text{Al} \leftarrow \text{OH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3]^-$ или $[\text{Al}(\text{OH})_4]_n\text{OH}_2^{(n+2)-}$ [132] требуется проработка электролита – предварительное пропускание между электродами через электролит количества электричества приблизительно равное 10^5 Кл/л [22, 133].

Увеличение концентрации алюмината натрия более 1 г/л в данном электролите уменьшает поверхностную концентрацию плазменных микроразрядов, загорающих на поверхности рабочего электрода в анодный

полупериод протекания тока между электродами, и увеличивает их мощность. Последнее, вызвано уменьшением количества «эффективных» сквозных пор вследствие термохимического преобразования полианионов до оксидов и гидроксидов алюминия и кремния, которые в виде рыхлых продуктов заполняют сквозные поры. Их неравномерное распределение, сосредоточение на различных участках образца, приводит к значительной неравномерности толщины покрытия.

5.3. Состав и свойства покрытий, полученных методом МДО на сплавах на основе γ -TiAl

Распределение элементов (Ti, Al, O) по толщине (максимальная толщина приблизительно 80 мкм) покрытия, полученного на сплаве (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo после проведения процесса МДО в водном растворе, содержащем (г/л) 3 NaOH, 2 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, 4 ТЖС является практически равномерным (рисунок 33). Покрытие состоит из TiO_2 (рутил) и двойного оксида TiAl_2O_5 (таблица 6). В связи с большой неравномерностью толщины покрытия, а также его пористостью, на рентгенограммах присутствует большое количество γ -TiAl (таблица 6). При этом оксид кремния имеется практически во всех участках покрытия (рисунок 33). Последнее подтверждает и элементный состав покрытия, в котором находится небольшое содержание Nb – до 3,9 масс. % и Si – от 7,5 до 2,3 масс. % (рисунок 34, таблица 7). Следует отметить, что наличие оксида кремния во внутренних слоях покрытий, полученных методом МДО свидетельствует о большом количестве «неэффективных сквозных пор».

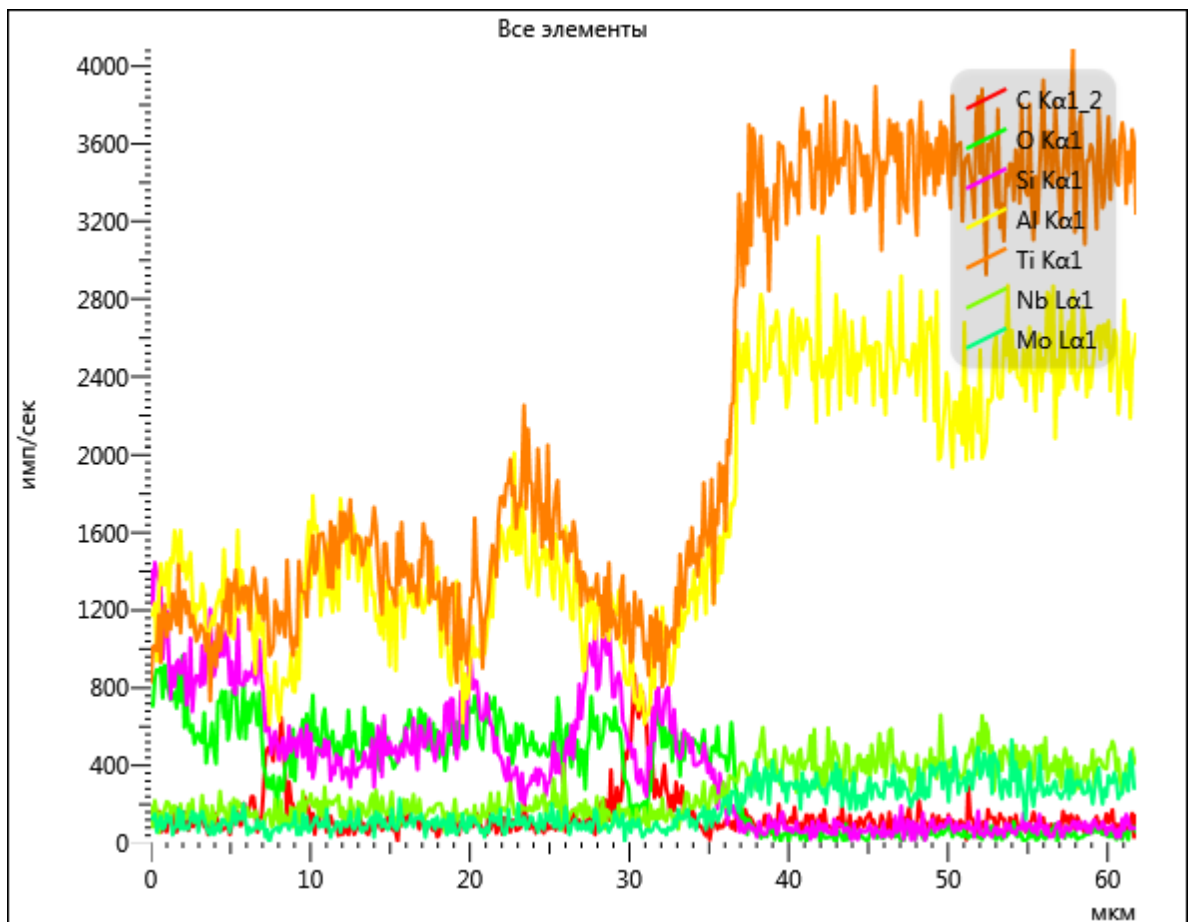
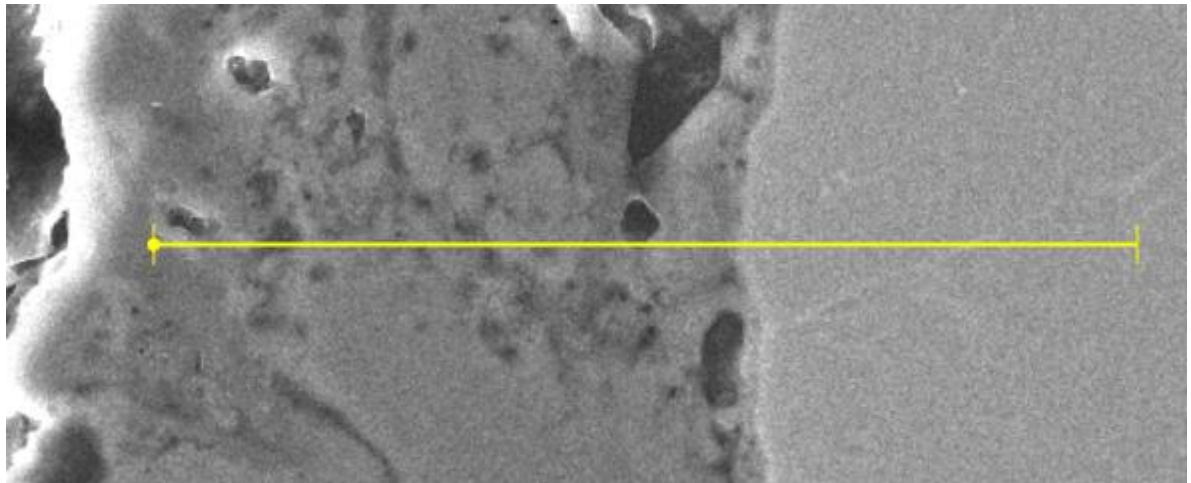


Рисунок 33 – Типичное распределение элементов в покрытиях, полученных в водном растворе, содержащем 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС (pH=11,8) на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo

Таблица 6 – Количественный рентгенофазовый анализ покрытия, полученного на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo в водном растворе, содержащем (г/л) 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС (pH = 11,8), при симметричной и асимметричной съемке⁴

Сплав, % ат.	Фаза	Структурный тип	Объемная доля, %	Весовая доля, %	Периоды, Å
Симметричная съемка	TiAl (type L1.0)	tP2/1	36,9	34,4	A = 2,844 C = 4,057
	TiO ₂ (rutile, type C4)	tP6/1	37,2	32,3,	A = 4,594 C = 2,967
	TiAl ₂ O ₅	oC32/4	25,9	33,3	A = 3,593 B = 9,482 C = 9,762
Асимметричная съемка	Ti O ₂ (rutile, typeC4)	tP6/1	41,4	45,2	–
	TiAl ₂ O ₅	oC32/4	58,6	54,8	–

⁴ Примечание. Основная фаза внешнего слоя покрытия – аморфная

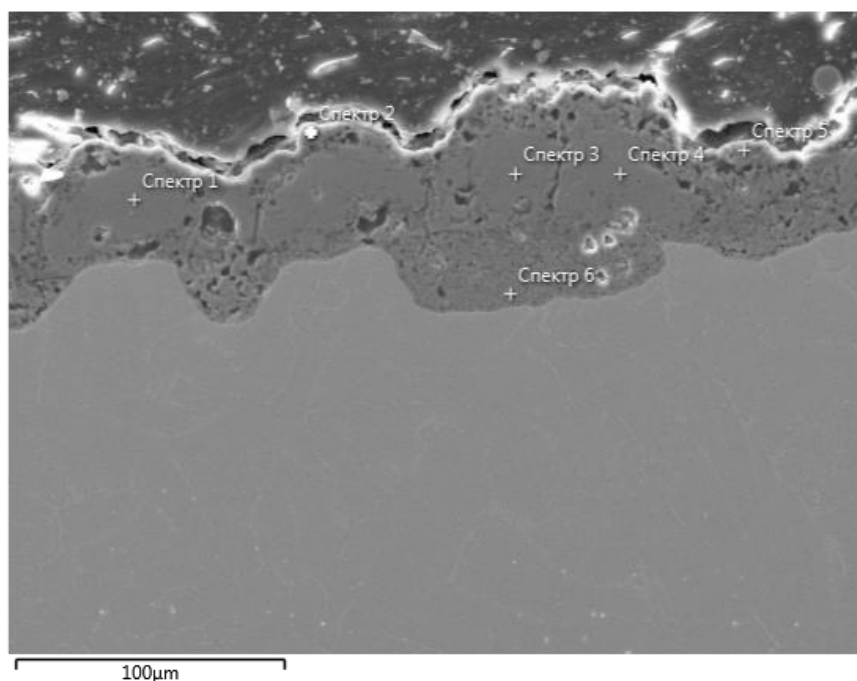


Рисунок 34 – Внешний вид поперечного шлифа образца с покрытием, полученном в водном растворе, содержащем 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС (pH= 11,8) на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo; номера спектров соответствуют химическому составу покрытия в этих точках, представленному в таблице ниже

Таблица 7 – Элементный состав покрытия, соответствующий точкам, в которых были сняты спектры (см. рисунок 34)

Элемент	Массовая доля элементов в точках, вес. %					
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6
O	41,7	53	41,8	40,7	43,3	43,1
Ti	31,4	5,8	32	33,4	30,7	42,5
Al	16,8	11,2	17,9	20,5	14,6	9,6
Si	6,2	30	4,5	2,3	7,5	0
Nb	3,9	0	3,8	3,1	3,9	4,7
Mo	0	0	0	0	0	0,1

Очевидно, большая пористость покрытия и наличие оксида кремния в нем, приводит к большому различию (более чем в 2,5 раза) в минимальной – 490 HV и максимальной – 1250 HV микротвердости внутреннего слоя покрытия, а его большая неравномерность по толщине, наличие внешнего слоя покрытия, состоящего в основном из аморфного диоксида кремния, приводит к первоначально значительно большей скорости уменьшения толщины покрытия (его истиранию), чем сплава без покрытия. Скорость износа покрытия в первую минуту испытания не менее чем в 17 раз больше, чем сплава. Однако, скорость изменения толщины покрытия уменьшается с увеличением длительности испытания, но остается большей (минимальная скорость истирания покрытия – 2,3 мкм/мин.), чем средняя скорость истирания сплава (1,9 мкм/мин.). Покрытие толщиной 80 мкм, полученное на сплаве (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo после проведения процесса МДО в этом электролите, не является износостойким.

Покрытие, полученное на сплаве (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo после проведения процесса МДО в водном растворе, содержащем (г/л) 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, имеет более равномерное распределение элементов по толщине (рисунок 35) и является более плотным (рисунок 36). Элементный состав покрытия приведен в таблице 8 (см. рисунок 36). Однако, в то время как фазовый состав покрытия аналогичен предыдущему (таблица 6), количество двойного оксида (Al₂TiO₅) в этом покрытии меньше (таблица 9).

Вместе с тем, средняя и максимальная микротвердости внутреннего слоя покрытия, полученного в этом электролите методом МДО составляют 1050 и 1350 HV, соответственно, что не менее чем в 2 раза превышает микротвердость самого сплава. Относительно небольшое различие в микротвердости покрытия на различных участках (отклонение от среднего значения микротвердости ее значений, измеренных в различных точках покрытия (около 150 HV) указывает на равномерное распределение двойного оксида (TiAl₂O₅) по толщине его внутреннего слоя.

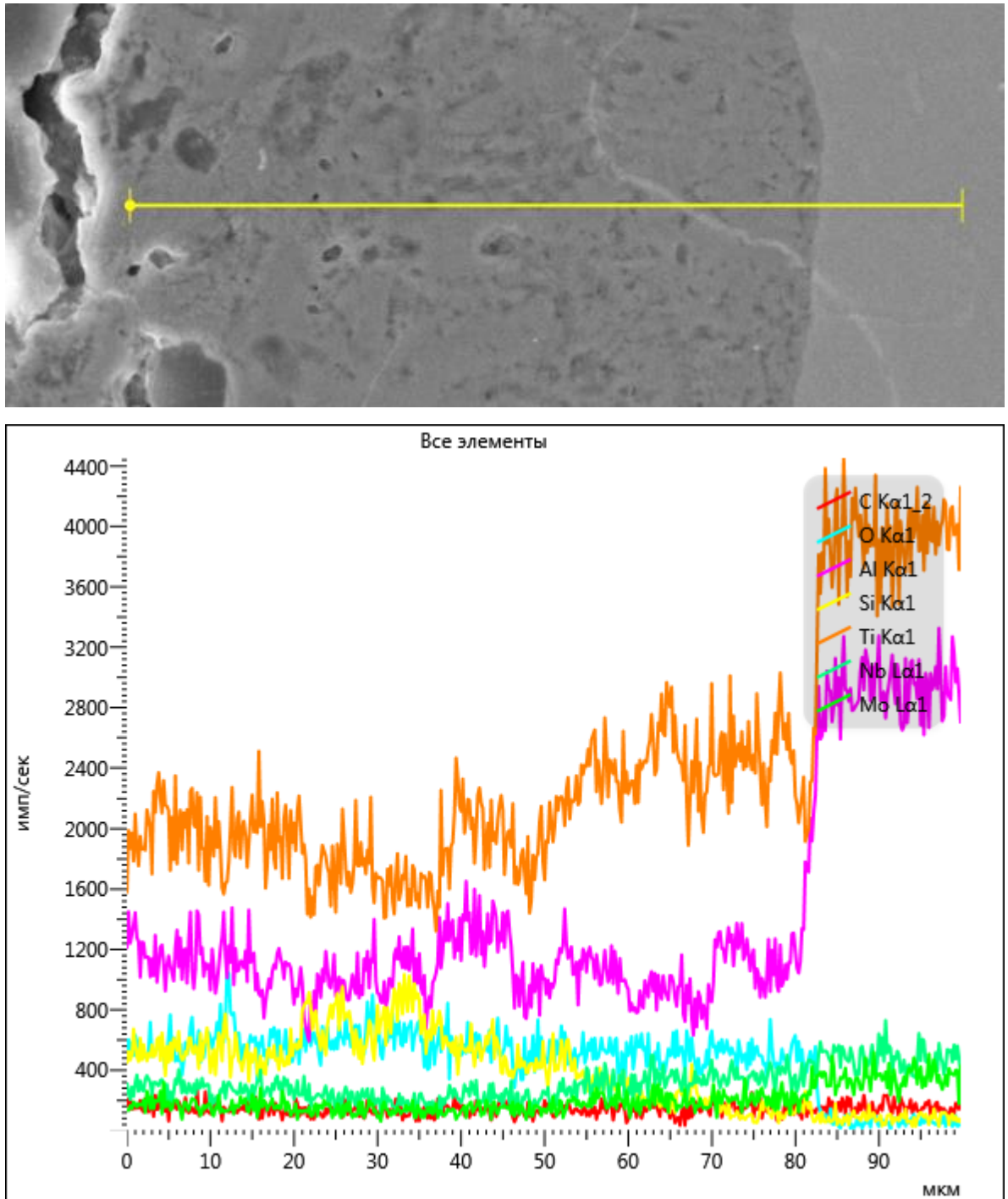


Рисунок 35 – Типичное распределение элементов в покрытиях, полученных на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 – Nb – 1,7 Mo в водном растворе, содержащем (г/л):
4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС (pH=12,9)

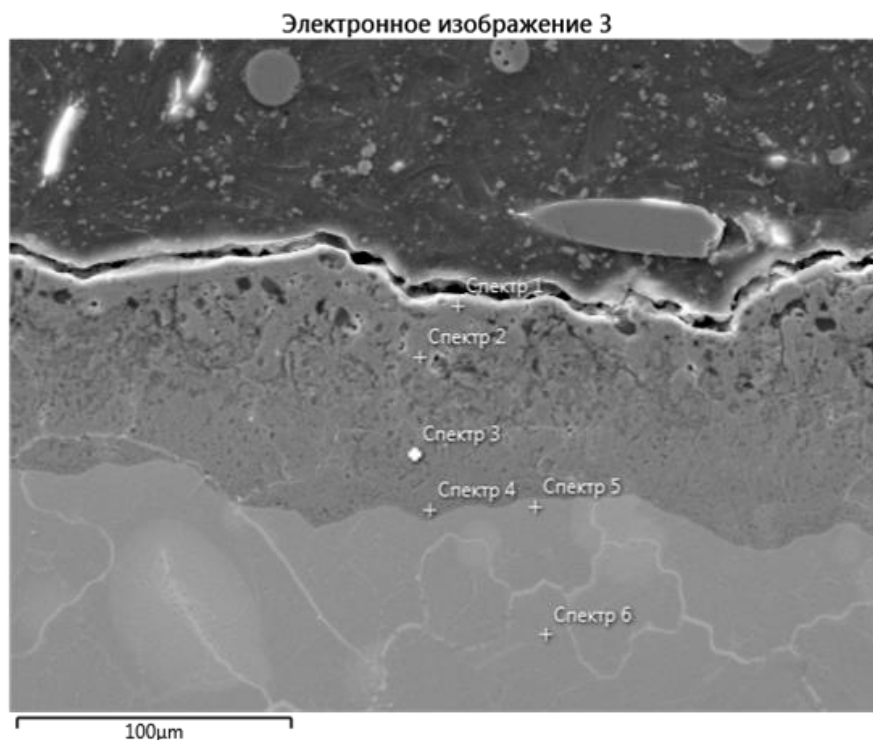


Рисунок 36 – Типичный внешний вид поперечного шлифа образца с покрытием, полученном в водном растворе, содержащем 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС (рН = 12,9) на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo; номера спектров соответствуют химическому составу покрытия в этих точках, представленному в таблице ниже

Таблица 8 – Элементный состав покрытия в точках, в которых были сняты спектры (см. рисунок 36)

Элемент	Массовая доля элементов в точках, вес. %					
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6
O	42	41,1	40,3	40,6	0	3,3
Ti	35,4	38,0	40,7	37,7	61,8	58,1
Al	13,2	13,3	12,5	14,6	27,8	25,8
Si	6,3	3,1	1,2	0,4	0	0
Nb	3,1	4,2	5	5,7	8,6	9,5
Mo	0	0,3	0,3	1	1,8	3,3

Таблица 9 – Количественный рентгенофазовый анализ покрытия, полученного на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo в водном растворе, содержащем (г/л) 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС (pH = 12,9), при симметричной и асимметричной съемке⁵

Сплав, % ат.	Фаза	Структурный тип	Объемная доля, %	Весовая доля, %	Периоды, Å
Симметричная съемка	TiO ₂ (rutile, type C4)	tP6/1	78,4	80,7	A = 4,591 C = 2,961
	TiAl ₂ O ₅	oC32/4	17,6	15,6	A = 3,569 B = 9,460 C = 9,726
	TiO ₂ (anatase, type C ₅)	tI12/1	4,0	3,7	–
Асимметричная съемка	TiO ₂ (rutile, type C4)	tP6/1	79,5	81,7	A = 4,568 C = 2,944
	TiAl ₂ O ₅	oC32/4	16,9	14,8	A = 3,536 B = 9,438 C = 9,653
	TiO ₂ (anatase, type C ₅)	tI12/1	3,7	3,4	–

⁵ Примечание. Основная фаза внешнего слоя покрытия – аморфная

Внутренний слой покрытия, полученного после проведения процесса МДО в электролите с повышенным содержанием щелочи (в предыдущий электролит добавлен 1 г/л NaOH), имеет меньшую скорость истирания на всех временных интервалах испытания, чем внутренний слой покрытия, полученного при проведении процесса МДО в предыдущем электролите, вследствие относительно высокой его равномерности и меньшей пористости. Износостойкость его внутреннего слоя толщиной приблизительно 20 мкм больше, чем таковая у сплава приблизительно в 1,45 раза.

Покрытие, полученное на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo в водном растворе, содержащем (г/л): 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, 1 NaAlO₂, 0,35 NH₄F остается плотным и равномерным по толщине, при этом кремний в его внутреннем слое практически отсутствует (рисунки 37, 38). Вместе с тем, в состав покрытия входит фаза η-Al₂O₃ и возрастает концентрация двойного оксида (таблица 10). Последнее подтверждается увеличением содержания алюминия в покрытии (рисунок 39, таблица 11).

Минимальная и максимальная микротвердости внутреннего слоя этого покрытия составляют – 1100 и 1400 HV, соответственно, что более чем в 2 раза превышает микротвердость сплава Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo.

Испытания по скорости истирания сплавов (% ат.) Ti – 47,5 Al, Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo как без покрытия, так и с покрытиями, полученными способом МДО в различных электролитах показали, что наибольшую износостойкость имеют покрытия, полученные в водном растворе, содержащем (г/л) 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, 1 NaAlO₂, 0,35 NH₄F.

Скорость истирания внутреннего (износостойкого) слоя таких покрытий, полученных на сплавах (% ат.) Ti – 47,5 Al и Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo составляет в среднем, 0,8 и 0,9 мкм/мин., соответственно, что в 2,5 – 2,1 раза меньше скорости истирания этих сплавов (таблица 12).

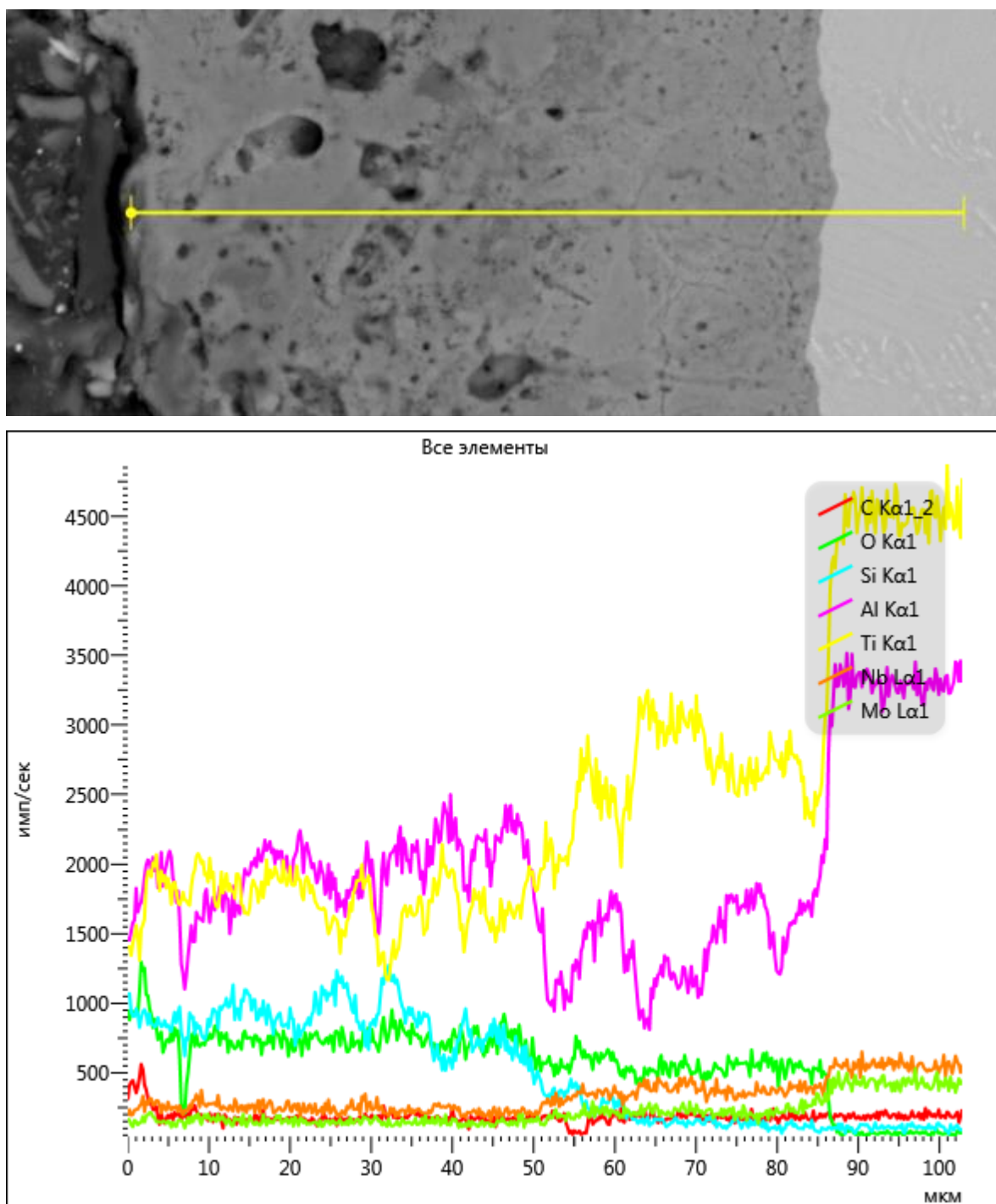


Рисунок 37 – Типичное распределение элементов в покрытиях, полученных в водном растворе, содержащем (г/л): 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, 1 NaAlO₂, 0,35 NH₄F (pH = 12,7) на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo

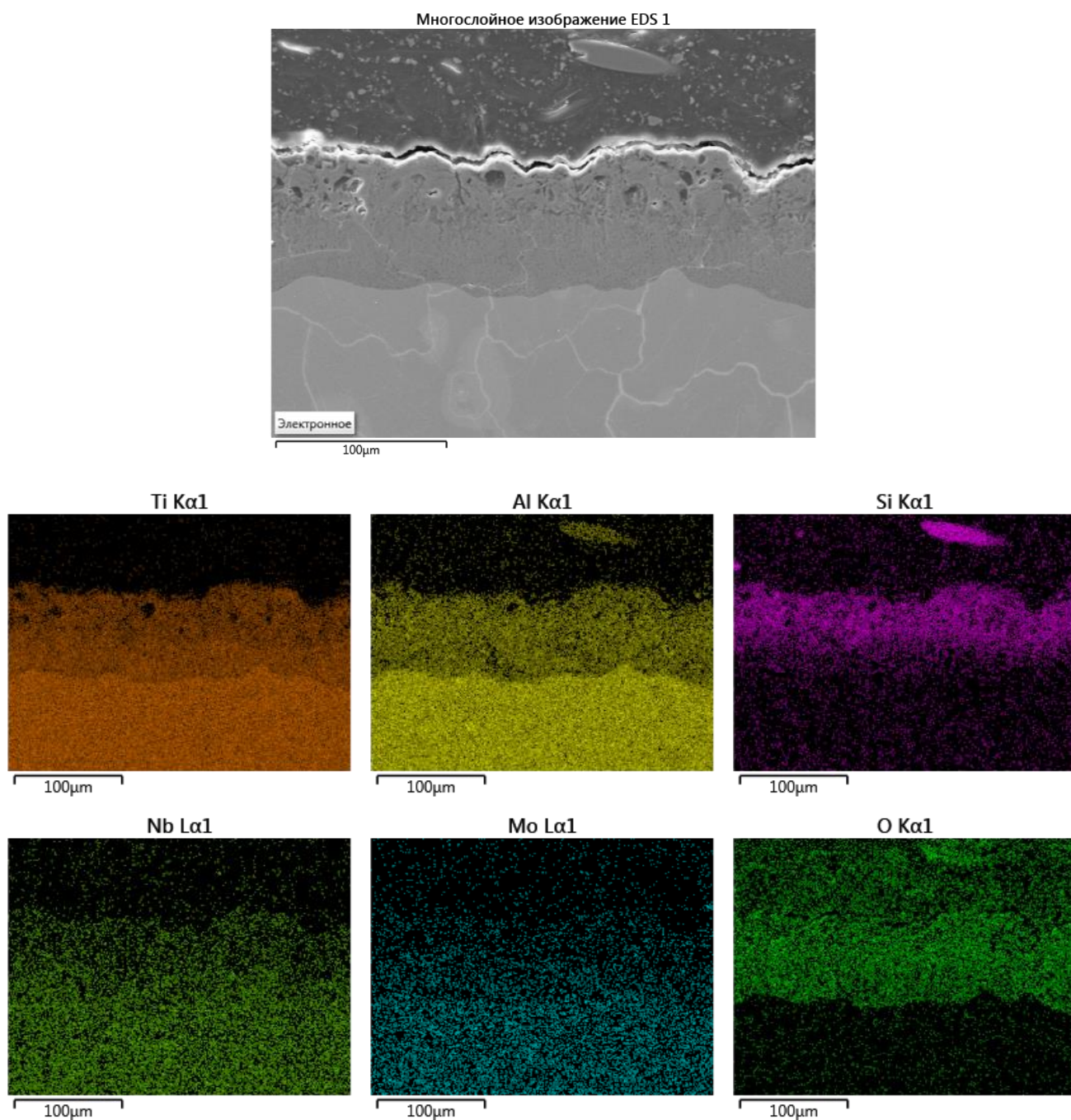


Рисунок 38 – Типичный вид поперечного шлифа образца и карт распределения элементов в покрытии, полученном на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo в водном растворе, содержащем (г/л): 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, 1 NaAlO₂, 0,35 NH₄F (pH = 12,7)

Таблица 10 – Количественный рентгенофазовый анализ покрытия, полученного на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo в водном растворе, содержащем (г/л): 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, 1 NaAlO₂, 0,35 NH₄F (pH = 12,7), при симметричной и асимметричной съемке

Тип съемки	Фаза	Структурный тип	Объемная доля, %	Весовая доля, %	Периоды, Å
Симметричная съемка	TiO ₂ (rutile, type C4)	tP6/1	76,8	79,8	A = 4,591 C = 2,961
	TiAl ₂ O ₅	oC32/4	20,7	18,3	A = 3,569 B = 9,460 C = 9,726
	η-Al ₂ O ₃	cF120/4	2,5	1,9	A = 7,905
Асимметричная съемка	TiO ₂ (rutile, type C4)	tP6/1	63,8	68,9	A = 4,568 C = 2,944
	TiAl ₂ O ₅	oC32/4	29,6	26,1	A = 3,536 B = 9,438 C = 9,653
	η-Al ₂ O ₃	cF120/4	6,6	5,0	A = 7,902

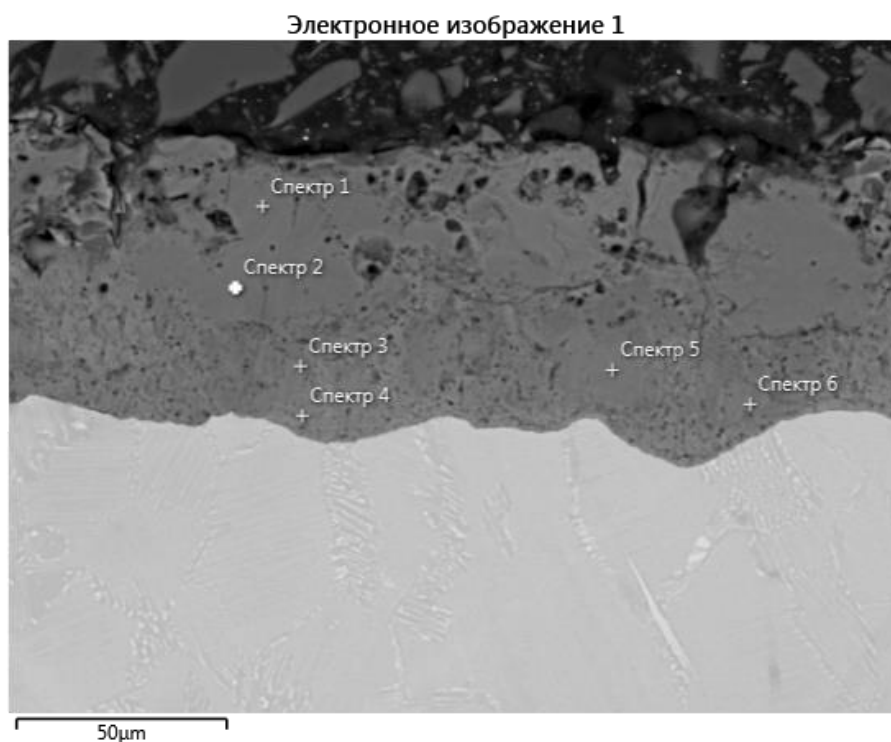


Рисунок 39 – Типичный внешний вид поперечного шлифа образца с покрытием, полученном на сплаве (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo в водном растворе, содержащем (г/л) 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, 1 NaAlO₂, 0,35 NH₄F (pH = 12,7)

Таблица 11–Элементный состав покрытия в точках, в которых были сняты спектры (см. рисунок 39)

Элемент	Массовая доля элементов в точках, %					
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6
O	41,5	40,8	42,0	39,8	41,4	43,8
Ti	28,6	30,2	31,3	38,6	32,5	30,3
Al	19,1	18,7	17,9	14,9	16,9	16,2
Si	7,1	6,6	5,4	0,8	5	5,8
Nb	3,7	3,6	3,4	5,6	4,1	3,9
Mo	0	0,1	0	0,3	0,1	0

Таблица 12 – Средние скорости износа образцов из сплавов (% ат.) Ti – 47,5Al (1) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo (2) без покрытия, и с внутренним слоем покрытий, полученных методом МДО в электролитах, содержащих (г/л): 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС (4-2-4); 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, 0,35 NH₄F, 1 NaAlO₂ (4-2-4-0,35-1)

Характеристика образца	Без покрытия		4-2-4		4-2-4-0,35-1	
Сплав	1	2	1	2	1	2
Толщина износостойкого слоя покрытия, мкм	-	-	20	20	45	45
Средняя скорость истирания покрытия, мкм/мин	2,0	1,9	1,2	1,3	0,8	0,9

Эти данные, полученные при помощи автоматического шлифовально-полировального станка были подтверждены данными трибологических испытаний, проведенных методом измерительного скольжения (таблица 13), из которых также следует, что износостойкость покрытия в 2,3 раза превышает износостойкость сплава (ат. %) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo.

Таблица 13 – Трибологические характеристики образца из сплава (% ат.)Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo без покрытия и с покрытием, полученным методом МДО в электролите, содержащем (г/л) 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, 0,35 NH₄F, 1 NaAlO₂

Образец	Износ, 10 ⁻⁵ ·мм ³ /Н/м		Коэффициент трения		
			Максимальный	Средний	Конечный
	образца	контртела			
Без покрытия	2,8	налипание	0,68	0,44	0,54
С покрытием	1,2	налипание	0,61	0,55	0,56

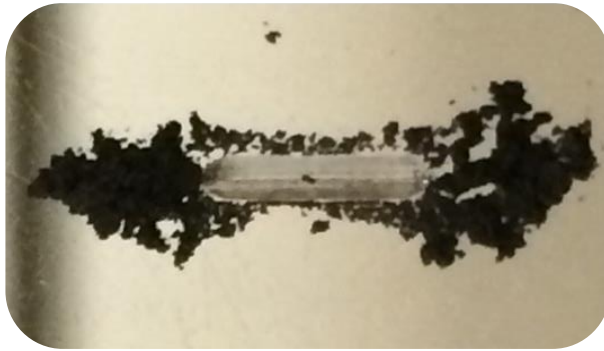
Фотографии образцов из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo без покрытия и с внутренним слоем покрытия (внешний его слой был предварительно сошлифован), полученном методом МДО в элетролите, содержащем (г/л) 4 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 4 ТЖС, 0,35 NH₄F, 1 NaAlO₂, прошедших трибологические испытания (рисунок 40), а также профилограммы бороздок износа (рисунок 40) наглядно показывают эффективность применения метода МДО для получения износостойких покрытий (рисунок 41).

Кроме того, из экспериментальных зависимостей коэффициента трения от пробега образцов (рисунок 42) следует, что износ покрытия, полученного методом МДО, происходит более равномерно, о чем свидетельствует значительно меньший разброс значений коэффициента трения при проведении испытаний.

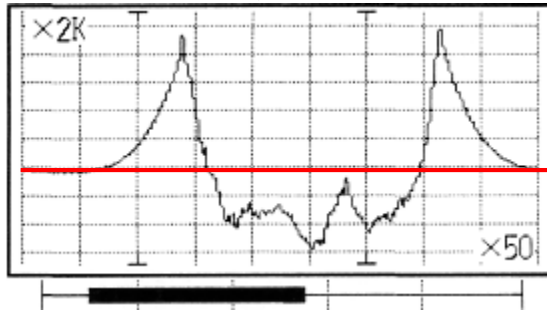
Значительный износ контртела после проведения трибологических испытаний образца с покрытием (рисунок 43) свидетельствует о высокой микротвердости и износостойкости покрытия. Однако, сравнить износ контртела после проведения испытаний образцов как без покрытия, так и с покрытием невозможно из-за эффекта «налипания» продуктов износа на сплав.

Следует отметить, что жаростойкость сплавов при температурах до 650 °С на воздухе как с покрытием, так и без них, является высокой. Изменение массы после их выдержки при температуре 650 °С невозможно оценить при помощи аналитических весов, точность которых $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г. Термостойкость покрытий, при этих температурах, полученных на сплавах на основе γ -TiAl методом МДО в водных растворах с рН более 12, также высокая. После 12 циклов изотермических (650 °С) выдержек при длительности одного цикла – 10 ч., растрескивания и осыпания покрытий с поверхности образцов не происходило.

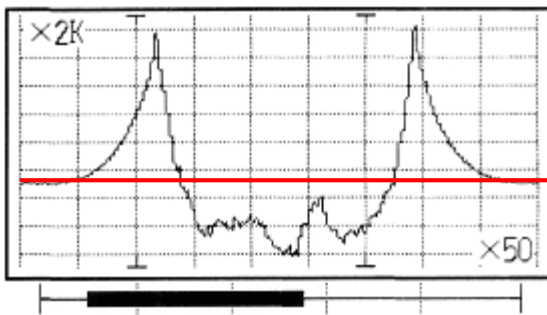
Таким образом, доказана перспективность метода МДО для увеличения микротвердости и износостойкости изделий из сплавов на основе алюминидов титана, которые работают при температурах не более 650 °С.



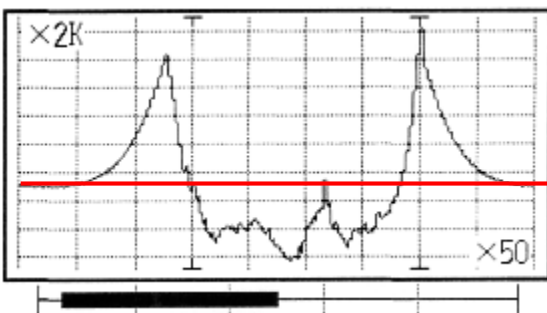
а)



б)



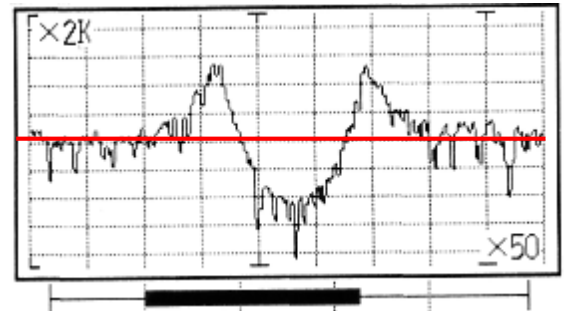
в)



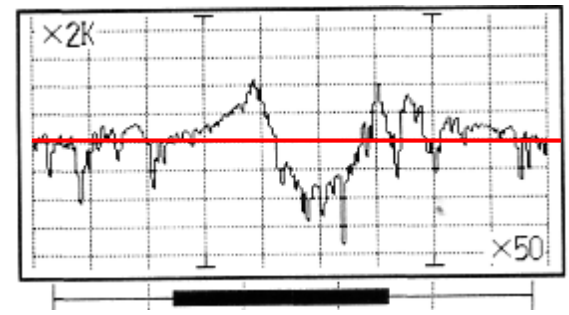
г)



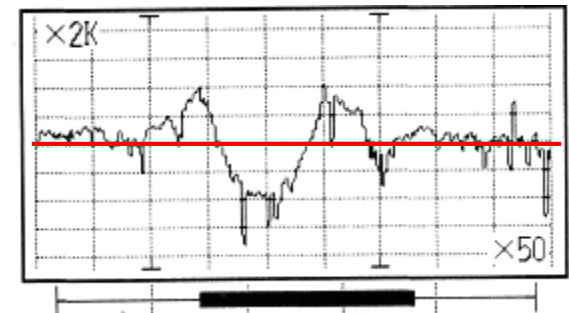
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 40 – Внешний вид и профилограммы бороздок износа (полученные на различных участках) образца без покрытия (а, б, в, г) и с покрытием (д, е, ж, з), полученные по результатам трибологических испытаний
(площадь маркера 500 мкм²)

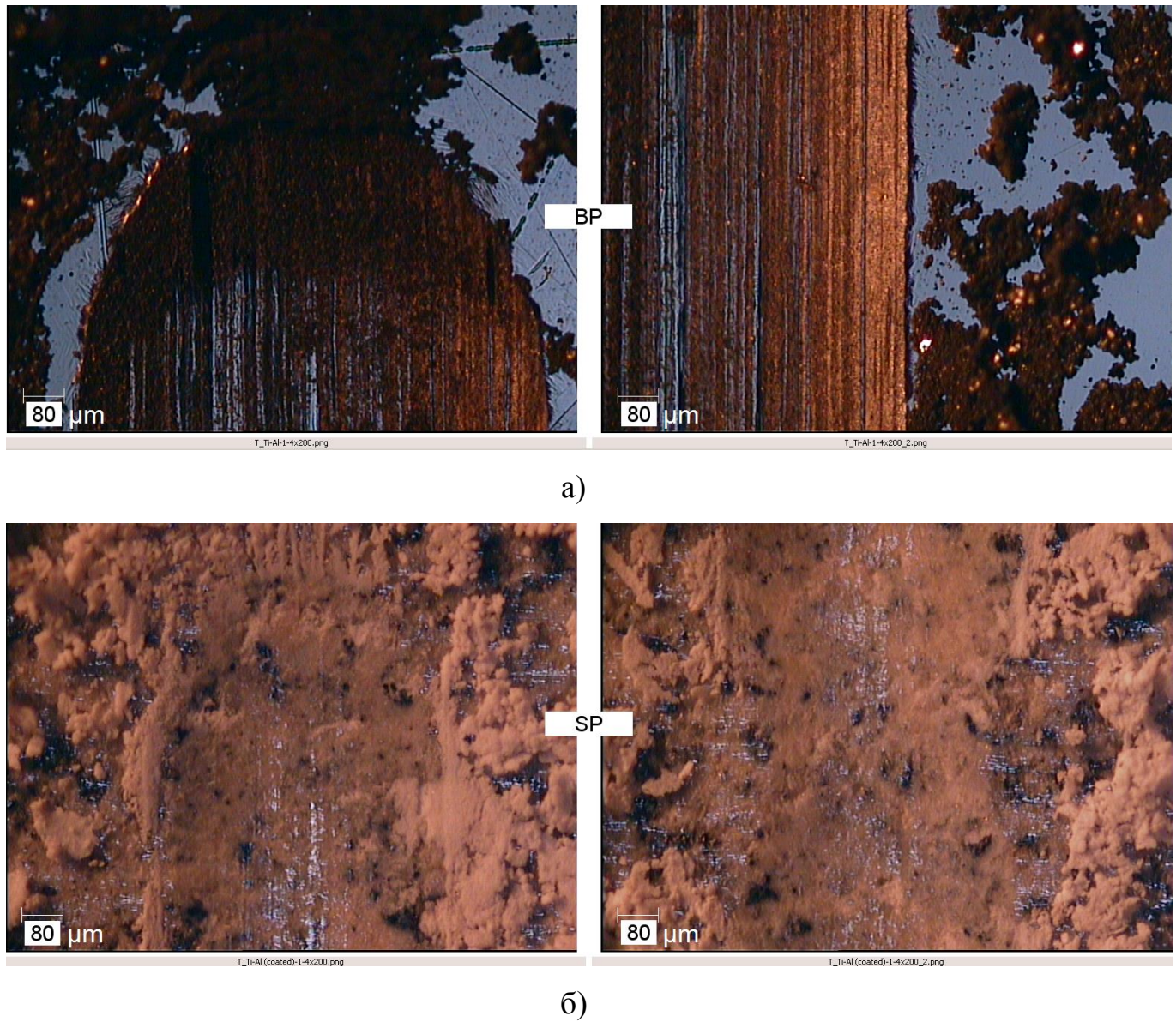
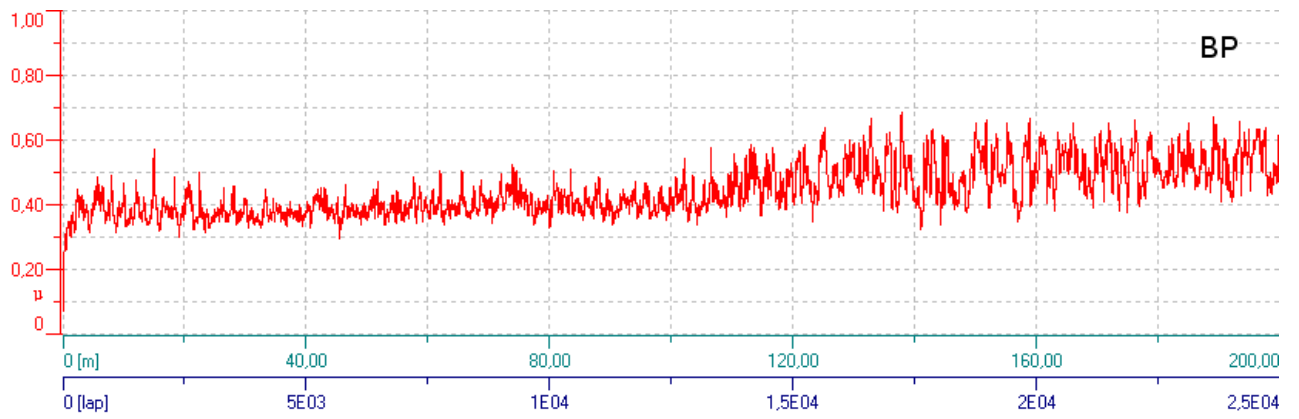
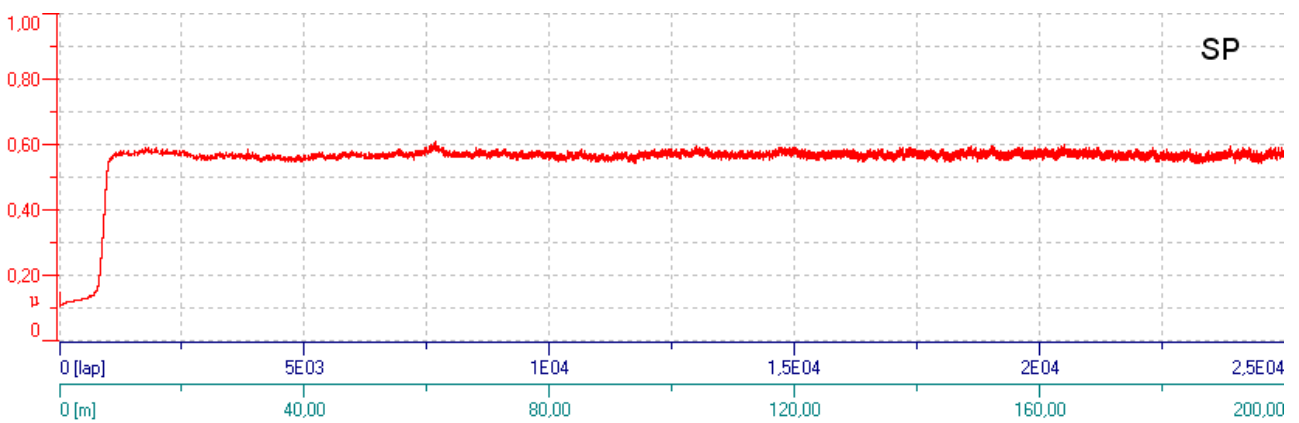


Рисунок 41 – Микроснимки бороздок износа образца из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo без покрытия (а) и с покрытием (б), полученные после проведения трибологических испытаний

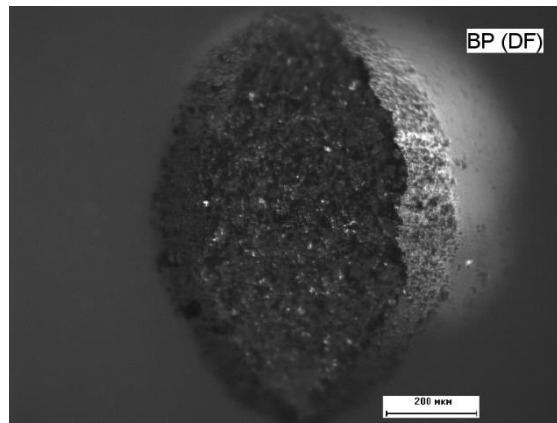


а)

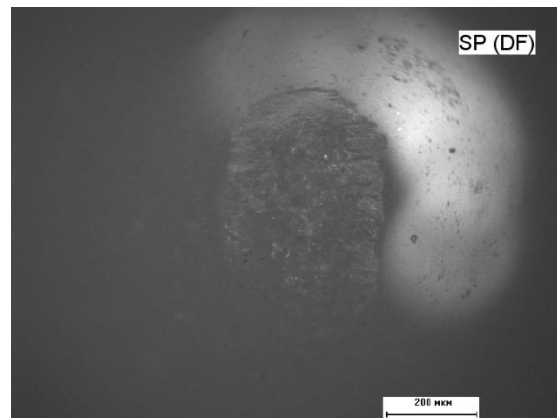


б)

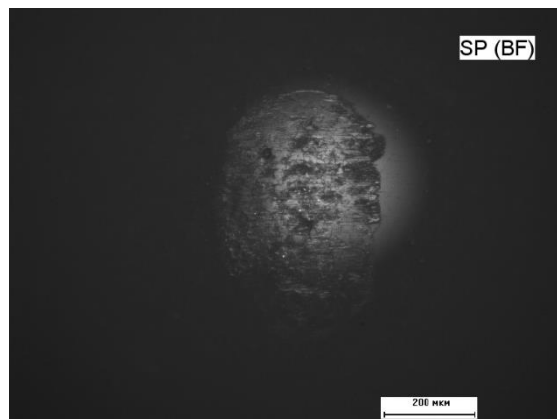
Рисунок 42 – График экспериментальных зависимостей коэффициента трения от пробега образца из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo без покрытия (а) и с покрытием (б)



а)



б)



в)

Рисунок 43 – Микроснимки пятен износа на контртеле (x100) в темном (а, б) и светлом (в) поле, полученные после проведения трибологических испытаний образца из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo без покрытия (а) и с покрытием (б, в)

Вместе с тем, при температуре 900 °С после 3 и 5 циклов нагрева на воздухе (длительность цикла также 10 ч.) происходило растрескивание и осыпание покрытий с поверхности сплавов (ат. %) Ti – 47,5 Al, Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo, соответственно.

Очевидно, что растрескивание и осыпание покрытий с поверхности сплавов связано с различием коэффициентов термического расширения, малым количеством в них пор и большой толщиной покрытия.

Для разработки технологического режима получения покрытий на сплавах на основе γ -TiAl методом МДО, значительно увеличивающих его термостойкость и жаростойкость, необходимо знание механизма высокотемпературного окисления сплавов как без покрытия, так и с покрытием относительно небольшой толщины (в несколько раз меньшей чем 80 мкм.).

Глава 6. Перспективность метода микродугового оксидирования для увеличения жаростойкости и термостойкости сплава Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7,Mo

6.1. Кинетические особенности высокотемпературного (900 °C) окисления сплавов: Ti – 47,5 Al, Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo.

Из зависимостей удельного изменения массы образцов из сплавов Ti – 47,5 Al; Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo от времени выдержки при циклических испытаниях на воздухе при температуре 900 °C видно, что жаростойкость и стойкость к тепловым ударам сплава Ti – 47,5 Al намного меньше, чем таковые для сплава Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7,Mo (рисунок 44) [134]. Оксидная пленка, растущая в течение 80 ч на поверхности сплава, легированного Nb и Mo, в отличие от таковой, формирующейся на сплаве Ti – 47,5 Al, не растрескивается и не осыпается с его поверхности. Ее растрескивание и осыпание с поверхности сплава Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo происходит только через 8 циклов (рисунок 44).

После инкубационного периода (обозначенного пунктирными линиями) кинетику увеличения удельной массы образцов из нелегированного и легированного сплавов на основе γ -TiAl можно приближенно описать линейными уравнениями 22 и 23 (рисунок 45), соответственно:

$$\frac{\Delta m}{S} = 0,21 t - 1,23 \quad (22)$$

$$\frac{\Delta m}{S} = 0,019 t + 0,56 \quad (23)$$

Однако, установление механизма окисления сплавов только на основании формального описания процесса окисления кинетическим уравнением, отвечающем линейному закону, нельзя считать корректным.

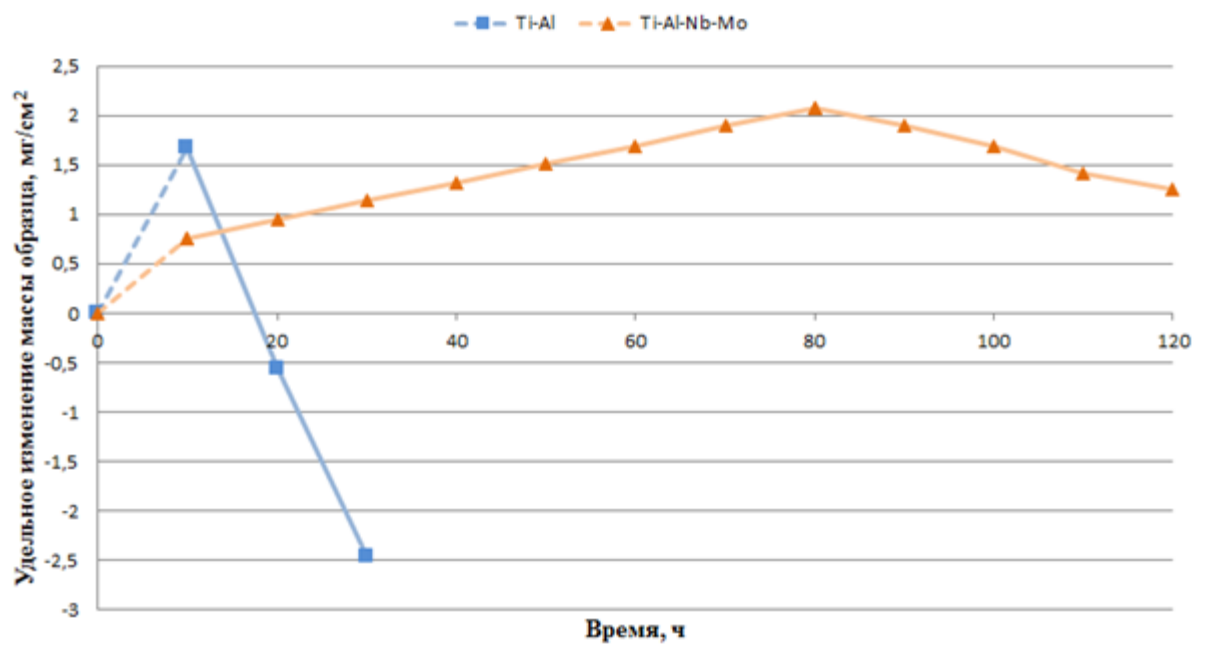


Рисунок 44 – Кинетика удельного изменения массы образцов из сплавов
 Ti – 47,5Al; Ti – 43,5Al – 4,5Nb – 1,7Mo при 900 °C на воздухе
 (приведены средние значения удельного изменения массы образцов)

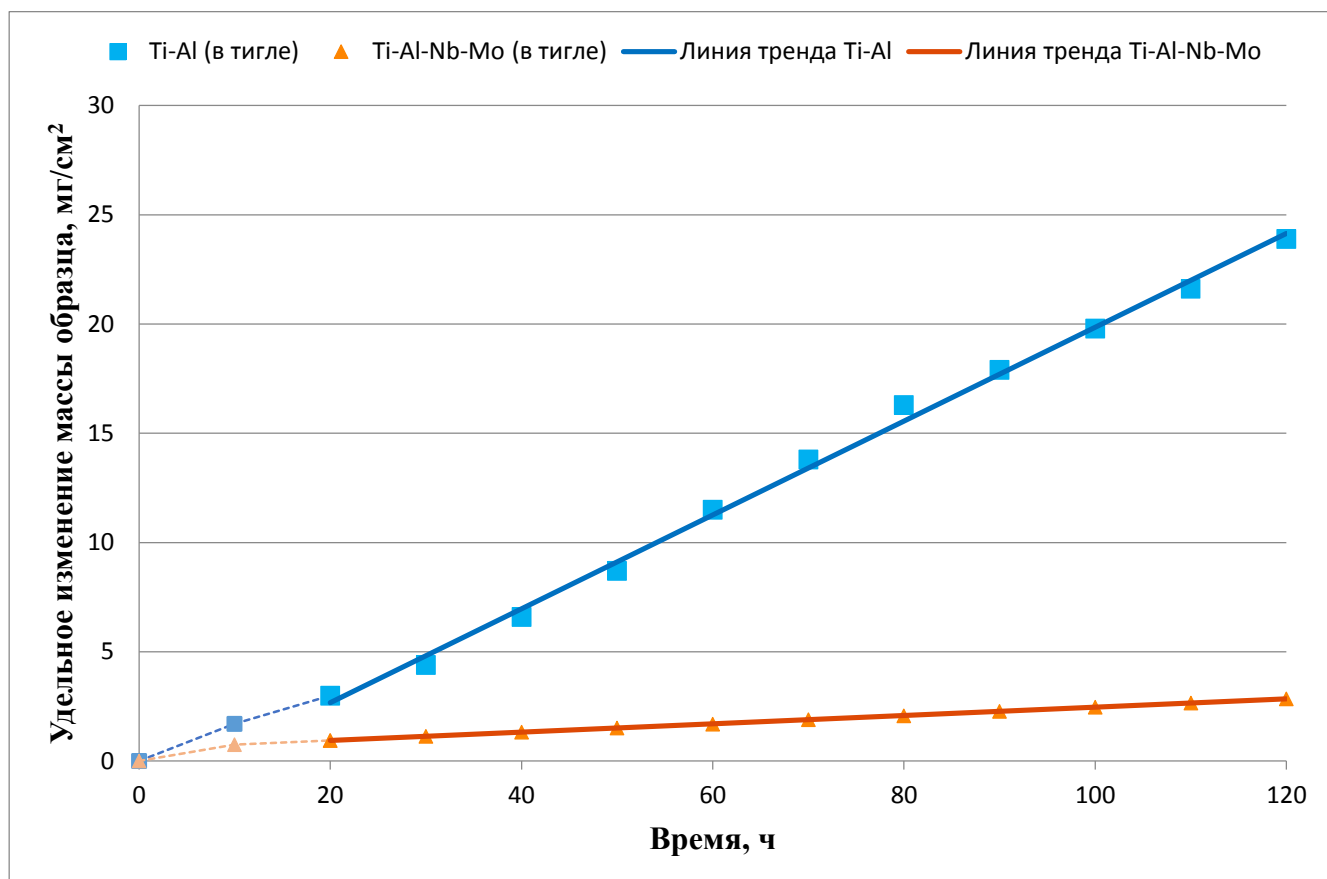


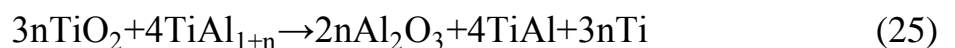
Рисунок 45 – Кинетика удельного изменения массы при 900 °C на воздухе образцов из сплавов Ti – 47,5Al, Ti – 43,5Al – 4,5Nb – 1,7Mo, помещенных в алуновы тигли (приведены средние значения удельного изменения массы образцов)

Линейный закон окисления материалов, когда на их поверхности формируется толстая оксидная пленка, может соблюдаться только при условии установления стационарного режима протекания изотермического процесса. При этом контролирующей стадией должен являться либо процесс диффузии реагирующих компонентов через слой пленки, как правило – внутренний слой, толщина которого не изменяется при увеличении длительности процесса, либо процесс, протекающий на границе раздела фаз, не приводящий к ощутимому увеличению температуры слоя сплава, прилегающего к этой границе [124, 135].

Первоначально, при окислении сплавов должна образовываться пленка из оксидов всех элементов, термодинамически неустойчивых в данной окислительной среде (рисунок 46 а) [124]. Затем рост пленки на поверхности сплава на основе алюминидов титана должен протекать при предпочтительном окислении титана вследствие большей концентрации точечных дефектов в частях (островках) пленки из TiO_2 (рисунок 46 б). При этом контролирующей стадией процесса роста слоя пленки, состоящей из TiO_2 , является междоузельная диффузия катионов титана [136, 137]. Кинетика роста слоя из оксида титана должна описываться параболическим законом [66, 108, 125, 135, 136, 138]. Однако, вследствие увеличения концентрации алюминия под пленкой из TiO_2 (рисунок 46 а) и протекания реакций (24, 25) должен начаться рост второго слоя пленки, состоящей преимущественно из Al_2O_3 (рисунок 46 в)



или



где $n > 1$.

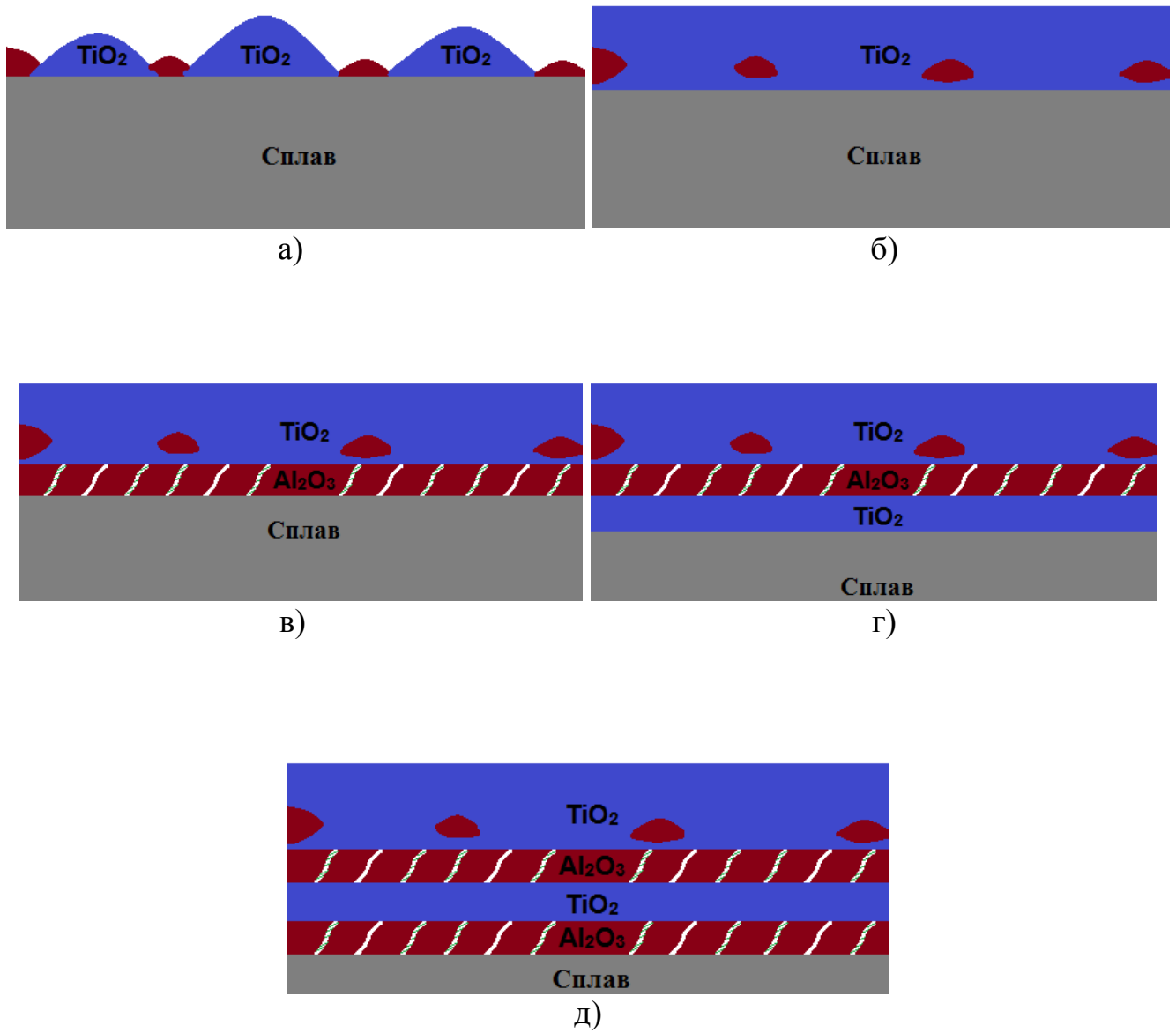


Рисунок 46 – Схема, иллюстрирующая гипотетический послойный механизм образования оксидной пленки с преимущественным содержанием оксида TiO_2 или Al_2O_3

Выделяющийся при протекании реакции (см. реакцию 25) титан растворяется в оксидной пленке и междоузельные катионы титана и электроны диффундируют на границу раздела оксидная пленка – газовая среда, где вновь образуется TiO_2 , т. е. толщина слоя пленки из TiO_2 не изменяется, но при этом происходит ее перемещение от границы раздела металлическая основа – пленка. Кинетика роста слоя, состоящего преимущественно из оксида алюминия, также должна описываться параболическим законом, но с константой значительно меньшей, чем при росте внешнего слоя, состоящего преимущественно из TiO_2 . Предпочтительное окисление алюминия приводит к тому, что под пленкой значительно возрастает концентрация титана. В этот временной период кислород поступает к поверхности сплава вследствие или его диффузии через микропоры, возможно, заполненные TiO_2 , пронизывающие слой, состоящий преимущественно из оксида алюминия, или, при отсутствии их заполнения на границе раздела с внешним слоем из TiO_2 , происходит диссоциация этого оксида. Образующийся кислород переносится к металлической основе, окисляя ее (механизм диссоциативной диффузии [124]). Так как толщина слоя, состоящего преимущественно из Al_2O_3 , практически не изменяется, то должен выполняться линейный закон окисления.

Образование третьего слоя, состоящего в основном из оксида титана, под вторым слоем (рисунок 46 г), в этот отрезок времени должно приводить к формированию слоя сплава, прилегающего к оксидной пленке, с увеличенной концентрацией алюминия по сравнению с его содержанием в металлической основе. Последнее должно вызвать формирование четвертого слоя пленки, состоящего, как и второй ее слой, преимущественно из оксида алюминия (рисунок 46 д). Если второй слой, состоящий преимущественно из оксида алюминия не разрушился, то должен выполняться линейный закон окисления на этом временном интервале, а при его разрушении – параболический закон.

Таким образом, должен постоянно происходить чередующийся рост слоев с преимущественным содержанием то оксида титана, то оксида алюминия. При этом неизбежным является растрескивание и частичное осыпание верхних слоев пленки, которые не контактируют со сплавом, а следовательно, за счет их доокисления до

максимальной концентрации кислорода в оксидах титана и алюминия они теряют пластичность (например, оксид титана может окисляться до $\text{TiO}_{2+\delta}$, где δ – избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим его содержанием в этом оксиде [63, 64, 73, 139, 140]).

На различных временных интервалах процесса высокотемпературного окисления сплавов на основе алюминидов титана должны соблюдаться различные кинетические законы роста оксидной пленки – в идеальном случае, кинетические законы, описанные выше. Измерение изменения массы образцов через относительно большой интервал изотермической выдержки и последующее определение средней скорости удельного изменения их массы приводит к кажущемуся линейному кинетическому закону [63, 108, 136].

Корректность данной рабочей гипотезы о механизме чередующегося формирования различных оксидных слоев на сплаве (ат. %) Ti – 47,5 Al подтверждают данные по распределению элементов в оксидной пленке (рисунок 47) [134] и осыпание верхних слоев оксидной пленки после определенной длительности окисления (см. рисунок 44).

Авторы [141] после исследования микроструктуры оксидной пленки, образованной на поверхности сплава Ti – 46,6 Al – 5Nb в течение 50 ч. при 900 °С, при помощи просвечивающей электронной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии установили несколько отличающийся механизм роста чередующихся слоев оксидной пленки и фазовый состав этих слоев: под внешним слоем из TiO_2 располагается слой, обогащенный Al_2O_3 , в котором зерна из оксида алюминия имеют конфигурацию колоннообразных кристаллов с направлением от внутреннего слоя к внешнему; смешанный слой, состоящий из TiO_2 и Al_2O_3 , и расположенный под слоем, преимущественно состоящим из Al_2O_3 , формируется раньше, при этом в смешанном слое присутствуют поры и он обогащен ниобием; четвертый – тонкий пористый слой на основе нитрида титана, под которым расположен подповерхностный слой на основе TiAlN и Al_2O_3 .

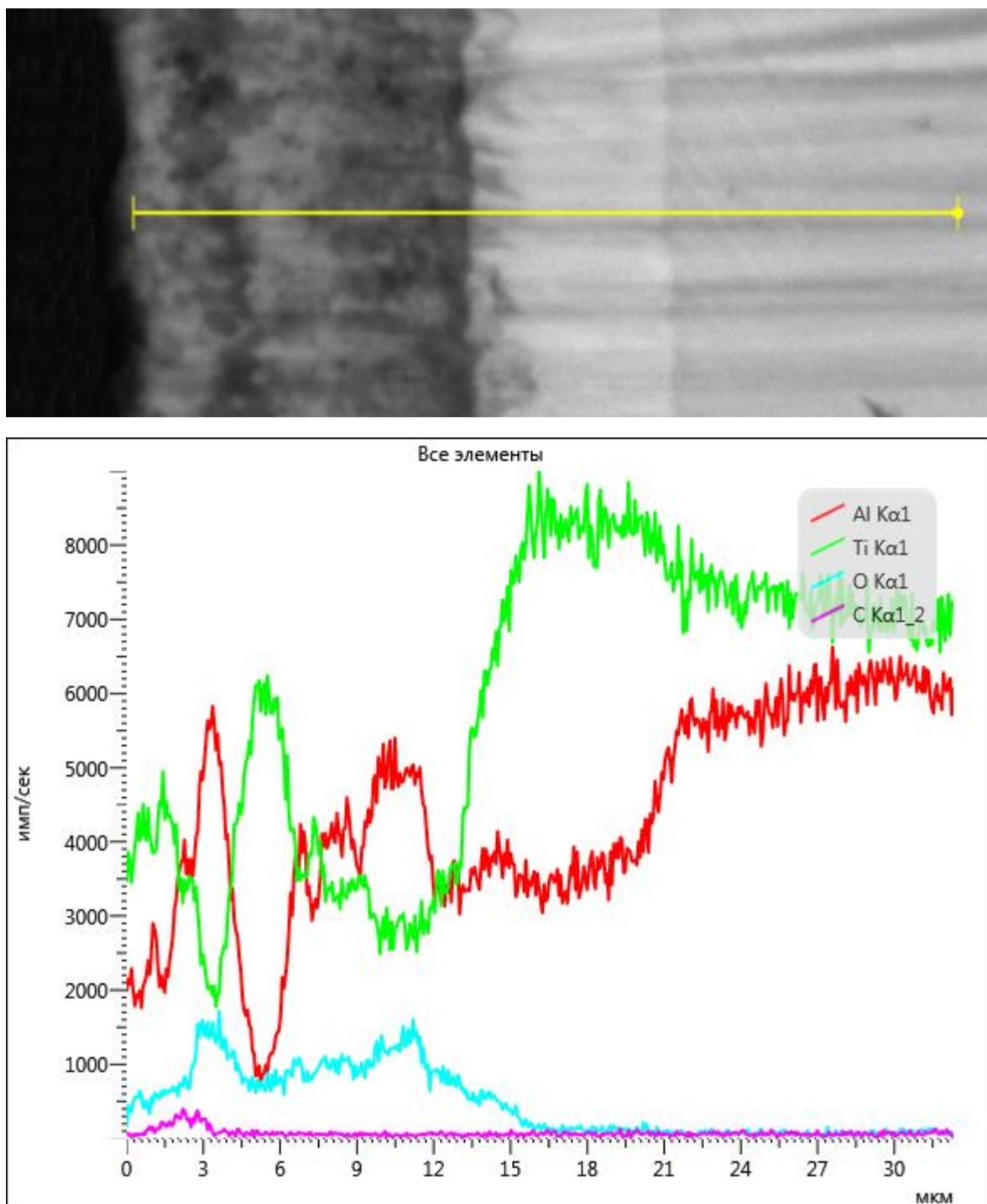


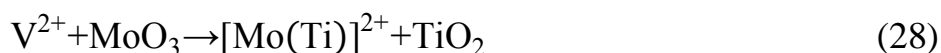
Рисунок 47 – Элементный состав оксидной пленки – типичное послойное строение оксидной пленки на сплаве Ti – 47,5 Al

Авторы [67] считают, что если азот взаимодействует в основном с титаном, то это создает благоприятные условия для образования Al_2O_3 . Этому противоречат следующие экспериментальные данные: 1) большая скорость высокотемпературного окисления алюминидов титана в средах, содержащих азот, чем в кислороде [60]; 2) большая скорость взаимодействия металлов подгруппы титана с азотом при добавлении в газовую среду кислорода [142]; 3) большее сродство алюминия, чем титана, к азоту [74].

Авторы [143] также установили, что при 800 °С рост оксидной пленки на сплаве (ат. %) Ti – 46 Al – 8Nb происходит вследствие диффузии Ti и Al к границе ее раздела с газовой средой и кислорода в обратном направлении.

Строение оксидной пленки, формирующейся на сплавах (ат. %) Ti – 46 Al такое же [143], как и на сплаве (ат. %) Ti – 47,5 Al (см. рисунок 47). После 1008 ч. циклического (42 цикла) окисления сплава Ti – 46Al при температуре 800 °С на воздухе сформированная на его поверхности пленка состоит из тонкого наружного слоя на основе диоксида титана, ниже которого расположены слои из Al_2O_3 и TiO_2 , при этом слой содержащий нитриды металлов обнаружен не был.

Очередность формирования различных слоев пленки, состав слоя сплава, прилегающего к ней, вследствие легирования элементами, имеющих большую валентность, чем валентность титана, не изменяется (рисунок 48). Вследствие значительного уменьшения концентрации точечных дефектов в частях пленки, состоящей из TiO_2 , при растворении в ней оксида ниобия и молибдена, связанного с протеканием реакций (26-29):



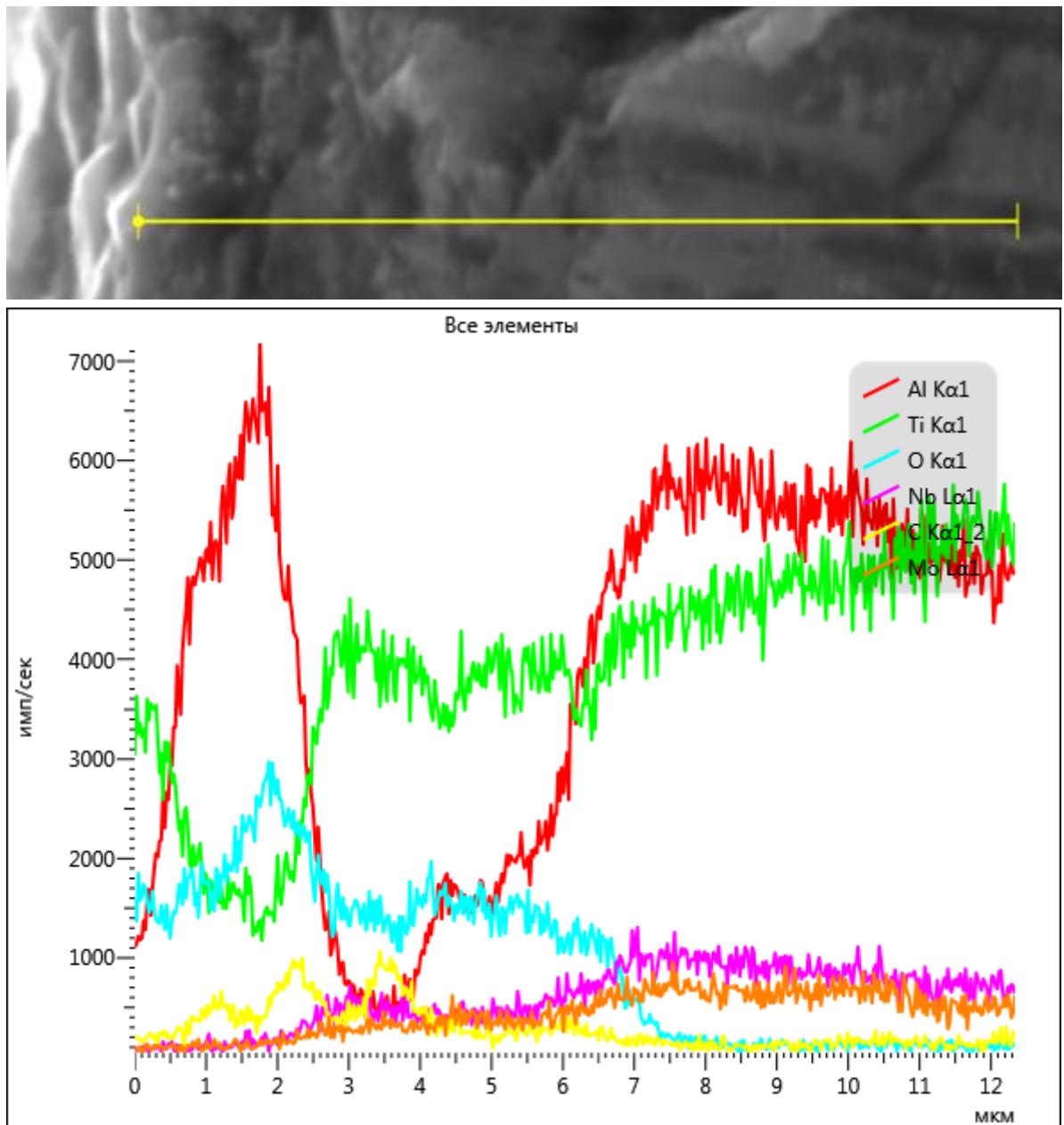
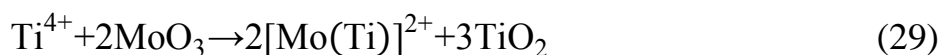


Рисунок 48 – Элементный состав оксидной пленки – типичное послойное строение оксидной пленки на сплаве Ti – 43,5Al – 4,5Nb – 1,7Mo



(где V^{2+} , Ti_m^{4+} – вакансии аниона кислорода и междуузельный катион титана, соответственно; $[\text{Nb}(\text{Ti})]^+$, $[\text{Mo}(\text{Ti})]^{2+}$ – обозначение замещения катиона титана в катионной подрешетке катионами ниобия и молибдена, соответственно), происходит увеличение сопротивления диффузии реагирующих компонентов через нее.

После образования очередного слоя, состоящего в основном из TiO_2 , под пленкой находится слой с большой концентрацией Al, а также с повышенной концентрацией Mo и Nb в нем (см. рисунок 48).

Увеличение концентрации Mo, Nb и Al в слое сплава, контактирующего с пленкой, в интервале времени предпочтительного окисления титана, возможно, происходит и за счет их диффузии из металлической основы по механизму восходящей диффузии (против градиента концентрации этих элементов). Химический потенциал этих элементов в слое сплава под пленкой может значительно уменьшиться по сравнению с их химическим потенциалом в металлической основе, если в этом слое сплава образуются интерметаллиды Al_3Nb и Al_8Mo_3 с прочной межатомной связью.

По этой причине существует вероятность того, что линейный закон окисления на некоторых временных этапах высокотемпературного окисления сплава (ат. %) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7, Mo может быть описан линейным законом вследствие того, что контролирующей стадией процесса является разрушение прочной межатомной связи в интерметаллидах. В [144] рассчитали энергию активации диффузии с учетом мольной доли каждого оксида в пленке. Экспериментально определенные эффективные энергии активации окисления этих сплавов составляют 167,8 кДж/моль, 295,3 кДж/моль соответственно. В [144] сделан вывод, что процесс высокотемпературного окисления обоих сплавов контролируется химической реакцией, а не диффузией реагирующих компонентов через пленку.

Несомненно, что и прочность межатомной связи интерметаллидов оказывает влияние на жаростойкость сплавов на основе алюминидов титана и на строение оксидных пленок, формирующихся на их поверхности.

Из вышеизложенного следует, что кинетические законы, по которым можно описать процессы высокотемпературного окисления сплавов на основе алюминидов титана в различных временных интервалах существенно отличаются вследствие изменения контролирующей стадии процесса при формировании очередного слоя оксидной пленки. Некорректно, как делают в [5, 144], описывать при длительном (более 10 ч, а в исследовании [144] более 1000 ч.) кинетику высокотемпературного окисления таких сплавов одним кинетическим законом и делать в связи с этим некорректные выводы.

При разработке новых жаростойких сплавов на основе интерметаллидов Ti_nAl_m необходимо учитывать: валентность легирующих элементов, или хотя бы одного из них, которая должна быть больше валентности титана; возможность образования легирующими элементами и алюминием интерметаллидов с прочной межатомной связью в слое сплава, прилегающего к оксидной пленке после предпочтительного окисления титана [145, 146].

Основными причинами образования многослойной пленки на сплавах на основе интерметаллидов Ti_nAl_m с чередующимися слоями на основе или Al_2O_3 , или TiO_2 являются различия в:

- 1) сопротивлении диффузии реагирующих компонентов через участки в первоначально сформированной пленке из оксидов титана и алюминия;
- 2) изменении состава сплава, прилегающего к оксидной пленке вследствие предпочтительного окисления металлического компонента сплава, из оксида которого в данный отрезок времени в основном образуется слой пленки [145, 146].

Несмотря на то, что жаростойкость и термостойкость сплавов на основе алюминидов титана значительно повышается вследствие их легирования Nb и Mo, именно эти характеристики являются низкими при температурах выше 650 °C.

МДО их поверхности, возможно, приведет к значительному увеличению этих характеристик при температурах, значительно превышающих 650 °С, в частности, при температуре 900 °С.

6.2. Разработка технологического режима микродугового оксидирования сплавов на основе γ -TiAl для увеличения их жаростойкости и термостойкости при температуре 900 °С

Для выявления оптимального состава электролита, позволяющего получать способом МДО жаростойкие и термостойкие покрытия на сплаве (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7, Mo, первоначально были получены покрытия со средней толщиной 19 ± 2 мкм в щелочных (3 г/л) водных растворах, содержащих 0, 7, 10, 20, 30, 60, 110 и 280 г/л ТЖС (плотность 1,47 г/см³, модуль 2,9). Затем были проведены предварительные ускоренные испытания полученных покрытий на термостойкость (стойкость к тепловым ударам). При ускоренных испытаниях суммарная длительность высокотемпературного (1000 °С) окисления образцов не превышала 30 ч., а длительность каждого цикла окисления сплавов составляла 5ч.

Выбранная толщина покрытия, получаемого способом МДО, незначительно (не более чем на 20 мкм) изменит геометрические размеры изделия и не потребует больших затрат энергии для его получения.

При проведении процесса МДО, скорость роста покрытий на поверхности сплава на основе γ -TiAl, легированного Nb и Mo, возрастает с увеличением концентрации ТЖС в щелочном электролите, однако термостойкость оксидных покрытий, как показали ускоренные испытания, имеет экстремальную зависимость от концентрации ТЖС в интервале ее значений 7 – 110 г/л (таблица 14) [134].

Таблица 14 – Зависимость скорости роста толщины покрытий (V) и количества циклов (N) их изотермической (1000 °С) выдержек на воздухе до начала частичного осыпания оксидов с образцов от концентрации ТЖС при проведении МДО сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7,Mo

Концентрация ТЖС в щелочном водном растворе, г/л	V, мкм/мин	N
-	-	1
7	0,81	3
10	1,75	3-4
20	3,25	более 6
30	4,3	5
60	8,2	3
110	22,7	1-2
280	47,1	-

Покрытие, сформированное на этом сплаве после проведения процесса МДО в щелочно-фосфатном водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС очень рыхлое (как застывший сахар) и легко удаляется с поверхности образца.

Наиболее высокой термостойкостью обладает покрытие, полученное за 7 мин. проведения процесса МДО в щелочном водном растворе, содержащем 20 г/л ТЖС. В частности, длительность инкубационного периода до осыпания покрытия с поверхности образцов, подвергнутых предварительному МДО в щелочном водном растворе, содержащем 20 г/л ТЖС, увеличилась не менее чем в 6 и в 2 раза по сравнению с количеством циклов до растрескивания и осыпания оксидной пленки с образцов из сплава на основе γ -TiAl, легированного Nb и Mo, не прошедших МДО и прошедших МДО, но в щелочном водном растворе, содержащем 7 г/л ТЖС, соответственно.

Покрытие, полученное на образцах из сплавов на основе γ -TiAl в щелочном водном растворе, содержащем 20 г/л ТЖС, при заданной плотности переменного

тока 15 A/дм^2 состоит из оксидов основных компонентов сплава – двойного оксида (TiAl_2O_5), и внешнего аморфного слоя из SiO_2 (рисунок 49) [134]. Например, данные рентгенофазового анализа покрытия, полученного способом МДО на сплаве (ат. %) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7, Mo, при симметричной съемке показывают, что внутренние слои таких покрытий состоят из TiAl_2O_5 , при этом спектры рентгенофазового анализа полученные при асимметричной съемке подтверждают аморфность внешнего слоя покрытия (рисунок 50). Следует отметить, что диоксид кремния всегда находится в микродуговых покрытиях (из него состоит в основном его внешний слой), полученных на сплавах при проведении процесса МДО в щелочно-силикатных электролитах, в аморфном состоянии [35, 110, 132].

Таким образом, ускоренные испытания по термостойкости (длительность каждой выдержки при температуре 1000°C – 5 ч.) образцов из сплава на основе $\gamma\text{-TiAl}$ показали, что покрытия толщиной не более 21 мкм, полученные способом МДО, могут защищать сплавы на основе алюминидов титана от их высокотемпературного окисления. При этом процесс МДО, предназначенный для получения на них защитного покрытия, увеличивающего длительность и надежность работы изделий из этого материала в окислительной среде при высоких температурах, рационально проводить в щелочном водном растворе, содержащем 20 г/л ТЖС. Следовало ожидать, что при температурах меньших 1000°C покрытие, полученное в щелочном водном растворе, содержащем 20 г/л ТЖС будет иметь более высокую термостойкость.

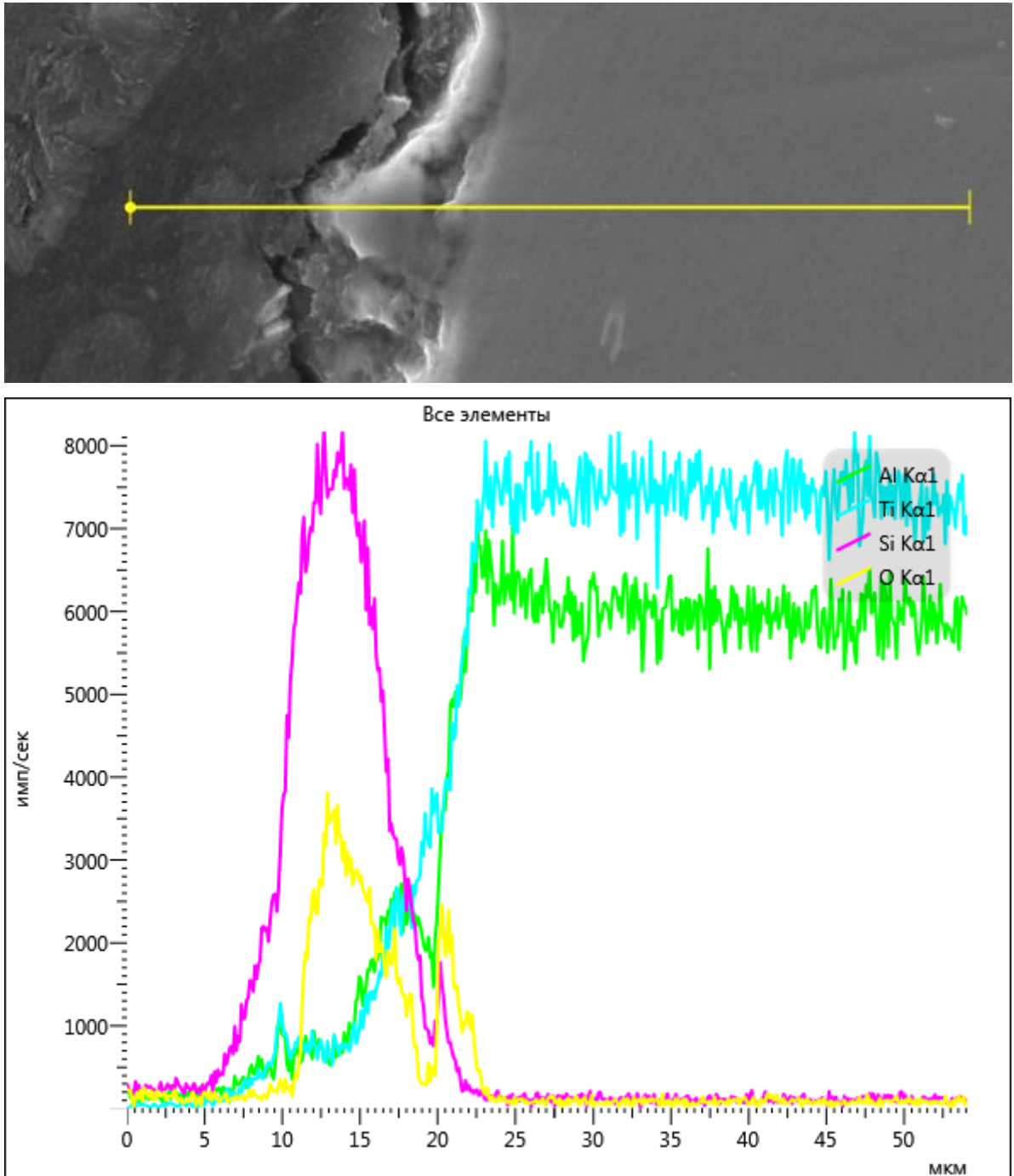


Рисунок 49 – Типичное распределение элементов по толщине покрытий, полученных после МДО сплавов на основе γ -TiAl в щелочном водном растворе, содержащем 20 г/л 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 20 ТЖС.

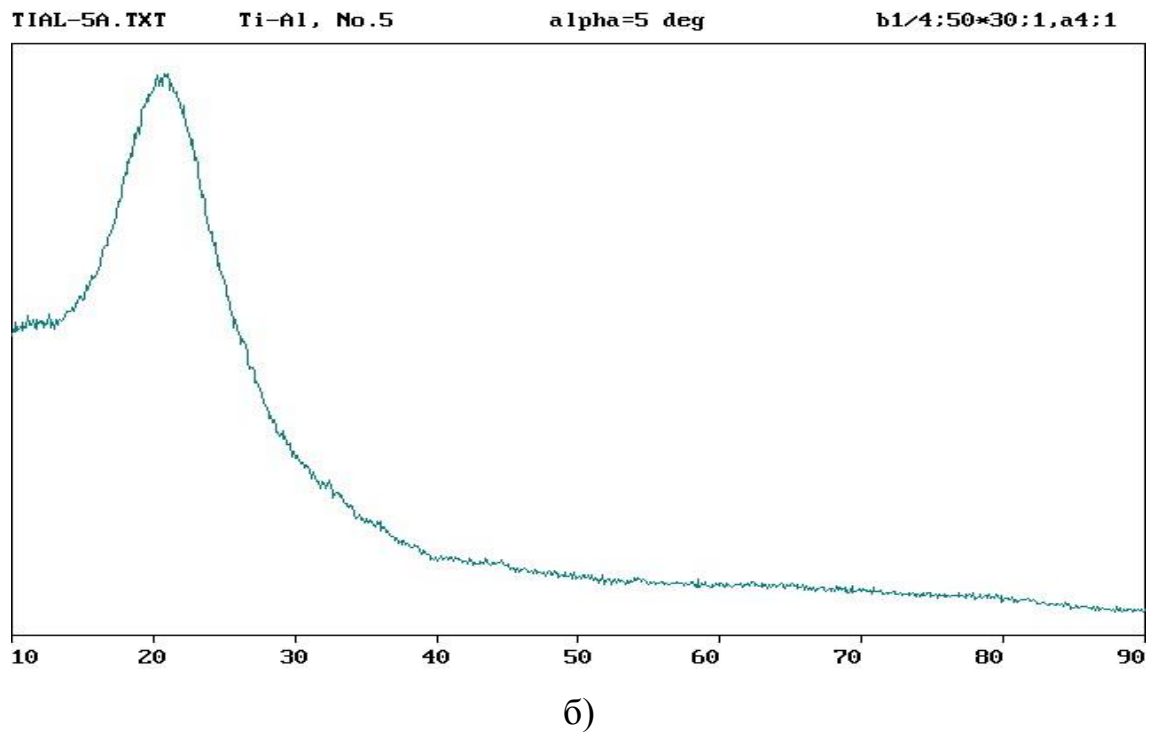
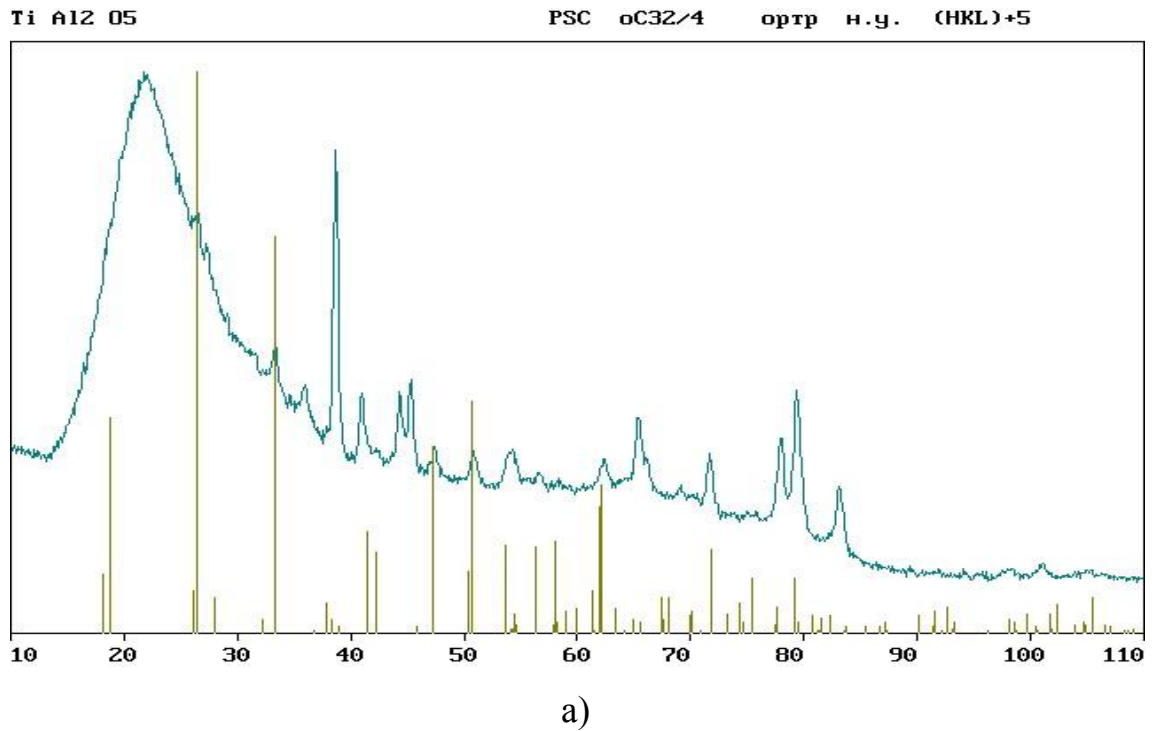


Рисунок 50 – Рентгенограммы покрытия, полученного на сплаве
 Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7,Mo в водном растворе, содержащем (г/л) 3 NaOH,
 2 Na₆P₆O₁₈, 20 ТЖС, при симметричной (а) и асимметричной съемке (б) при угле
 съемки $\alpha = 5^\circ$

Действительно, как следует из экспериментальных данных представленных на рисунке 51 [134], в результате предварительного нанесения покрытий толщиной 19 – 21 мкм способом МДО в щелочном водном растворе, содержащим 20 г/л ТЖС, при окислении образцов из сплава (% ат.) Ti – 47,5 Al при температуре 900 °C длительность инкубационного периода (время до осыпания оксидной пленки) увеличивается практически в 8 раз. Средняя скорость удельного изменения массы образцов при длительности изотермической выдержки (10 ч), в течение которой не происходит осыпания оксидной пленки с поверхности сплава, за счет предварительной МДО образцов уменьшается более чем в 3 раза (см. рисунок 51).

Отличие средних значений удельного изменения массы образца с покрытием, которое имеет сквозные поры, как и все покрытия, полученные способом МДО, в различных временных интервалах его окисления на воздухе до наступления растрескивания и осыпания (рисунок 51), по-видимому, обусловлено формированием чередующихся слоев на основе TiO_2 и Al_2O_3 (рисунок 53, 54), как и при высокотемпературном окислении сплавов на основе алюминидов титана без покрытия (см. рисунок 47).

Большая вероятность того, что после получения покрытия способом МДО:

1) первоначально высокая средняя скорость удельного изменения массы образцов из сплава (% ат.) Ti – 47,5 Al ($5,6 \cdot 10^{-2}$ мг/см²·ч) обусловлена образованием слоя на основе TiO_2 с низкой защитной способностью (рисунок 51 участок I);

2) относительно небольшая средняя скорость удельного изменения массы образцов из этого сплава ($7,3 \cdot 10^{-3}$ мг/см²·ч) связана с образованием слоя пленки в основном из Al_2O_3 под слоем пленки на основе TiO_2 (рисунок 51 участок II);

3) последующее увеличение (рисунок 51 участок III) средней скорости удельного изменения массы таких образцов ($1,4 \cdot 10^{-2}$ мг/см²·ч) происходит вследствие образования слоя пленки на основе TiO_2 под слоем пленки на основе Al_2O_3 до растрескивания и осыпания верхних слоев пленки (рисунок 51 участок IV).

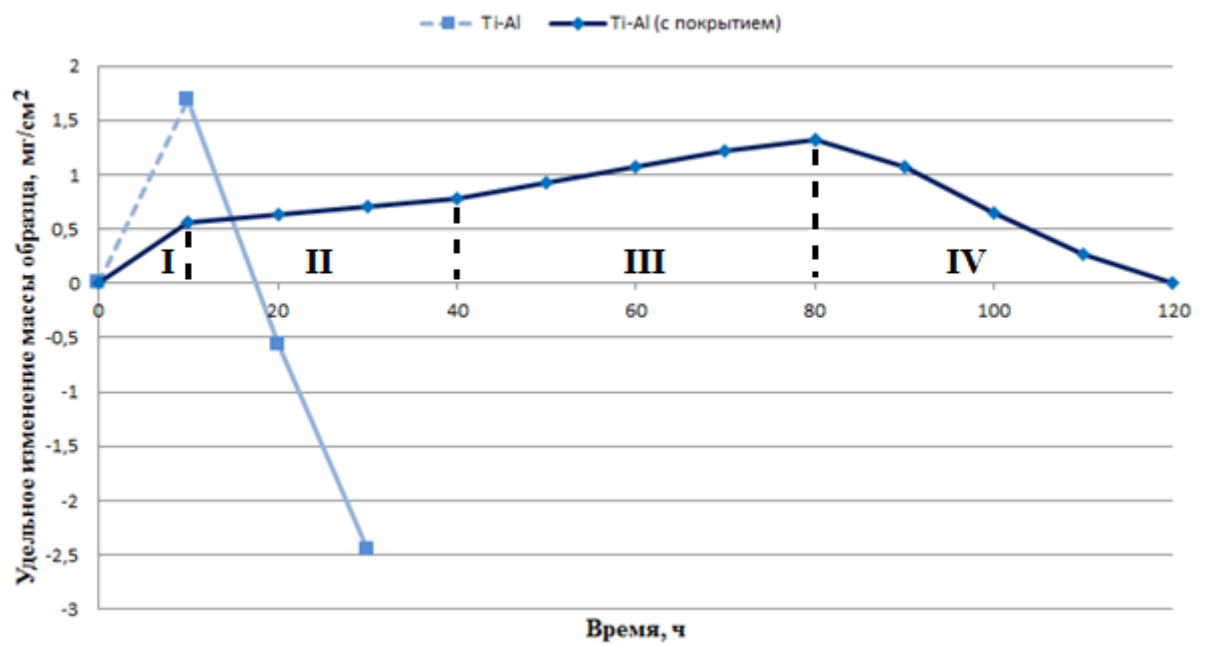


Рисунок 51 – Кинетика удельного изменения массы образцов из сплава Ti – 47,5 Al без покрытия и с покрытием на воздухе при 900 °С (приведены средние значения удельного изменения массы образцов)

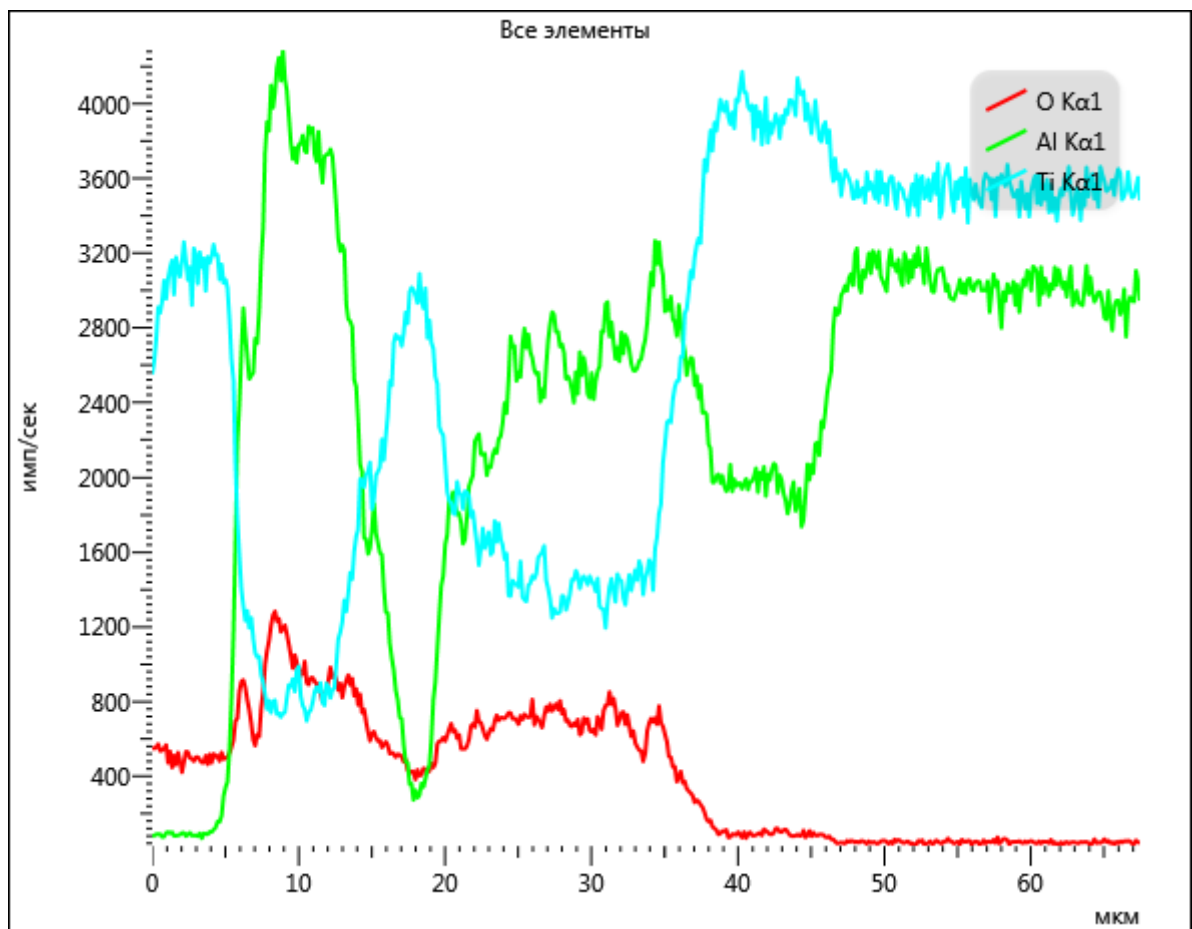
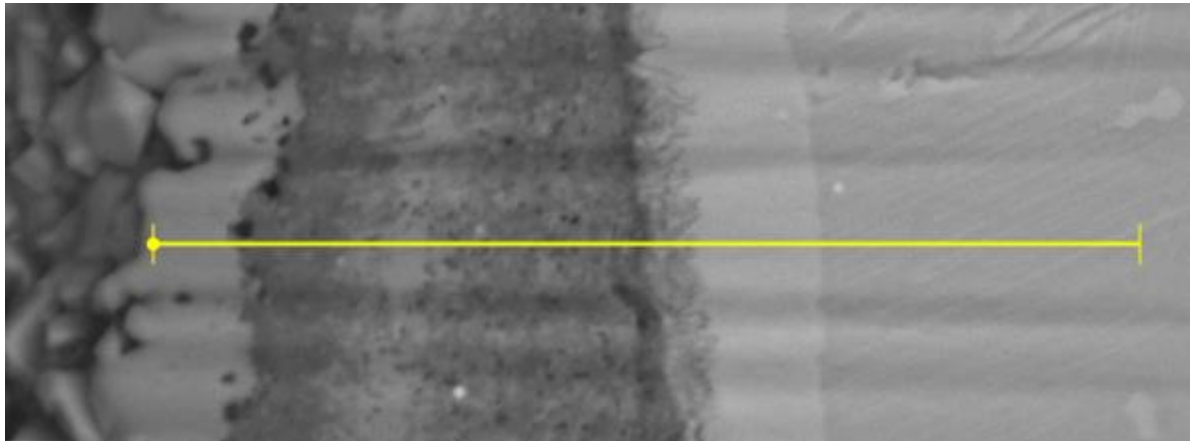


Рисунок 52 – Типичное распределение элементов по толщине оксидной пленки образованной после циклического высокотемпературного (900 °С) окисления в течение 120 ч. сплава Ti – 47,5 Al, и по толщине слоя сплава, прилегающего к пленке

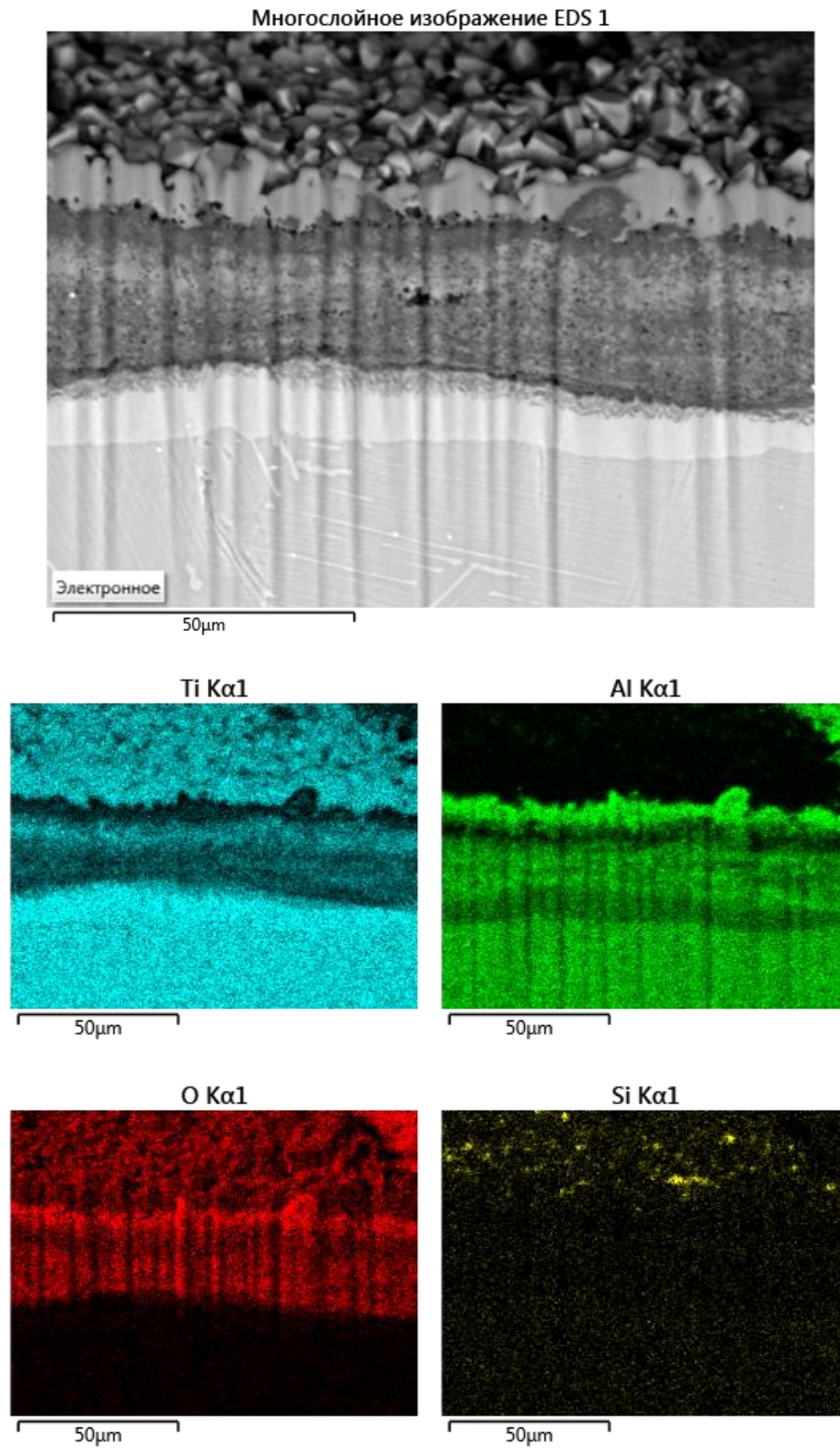


Рисунок 53 – Карта распределения элементов в оксидной пленке, полученной на сплаве Ti – 47,5% ат Al после его предварительного МДО и последующего высокотемпературного (900 °C) окисления

Корректность этого механизма косвенно подтверждают и данные: 1) по удельному изменению массы образцов из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7, Mo как без покрытия, так и с покрытием, полученным по оптимальному режиму способом МДО, при окислении на воздухе при температуре 900 °C (рисунок 54); 2) по распределению элементов по толщине оксидного слоя, образованного после высокотемпературного окисления образцов, как без покрытия, так и с покрытием, полученным методом МДО. Эти распределения (рисунок 48, 55), однозначно указывают на поочередность формирования слоев оксидного покрытия (на основе TiO_2 и Al_2O_3).

Очевидно, что легирование сплава элементами, имеющими большую валентность, чем у титана, приводит к меньшей скорости роста оксидного слоя на основе TiO_2 [69]. На последнее указывает значительно меньшая скорость удельного изменения массы образца на участке I при окислении легированного сплава (рисунок 54), как не прошедшего (приблизительно в 2,4 раза), так и прошедшего предварительное МДО в электролите оптимального состава (приблизительно в 2,2 раза) по сравнению с нелегированным сплавом без покрытия и с покрытием (см. рисунок 51).

Практическое отсутствие изменения удельной массы образца из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo с покрытием на втором участке кривой (рисунок 54) [134], очевидно, связано с образованием слоя из Al_2O_3 , закрывающего металлическое дно у сквозных пор покрытия. Затем средняя скорость роста изменения массы образца возрастает, что, по-видимому, обусловлено ростом слоя из оксида титана, легированного Nb_2O_5 и MoO_3 (рисунок 54), и вновь практически не изменяется с увеличением длительности процесса высокотемпературного (900 °C) окисления (рисунок 54).

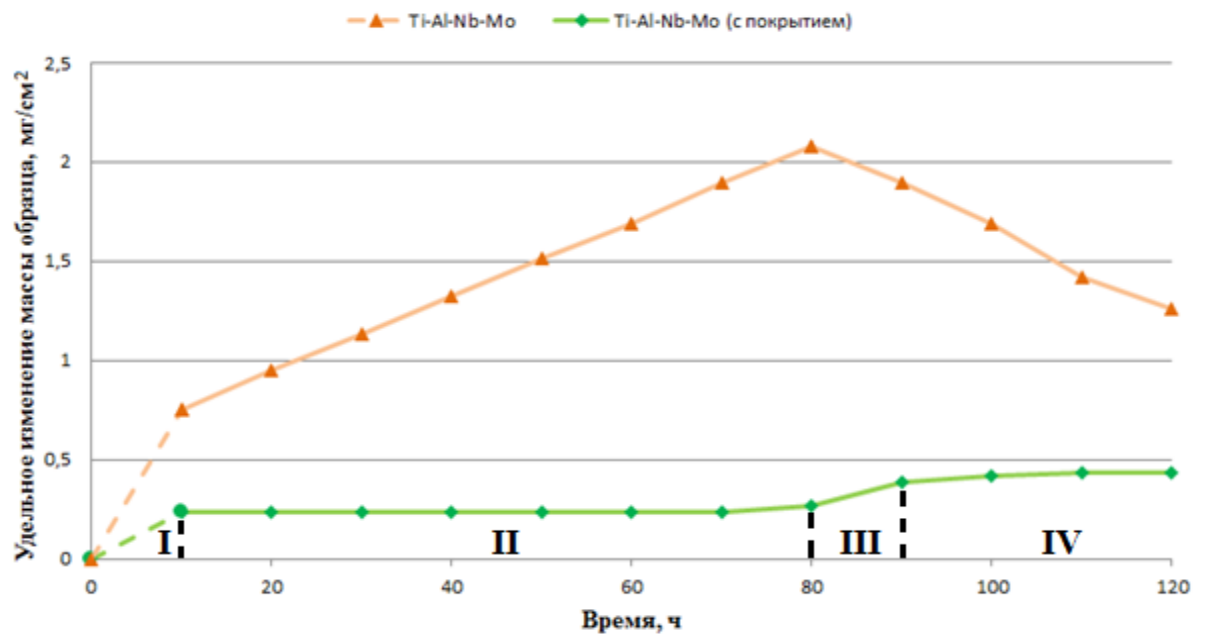


Рисунок 54– Кинетика удельного изменения массы при 900 °С на воздухе образцов из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo без покрытия и с покрытием (приведены средние значения удельного изменения массы образцов)

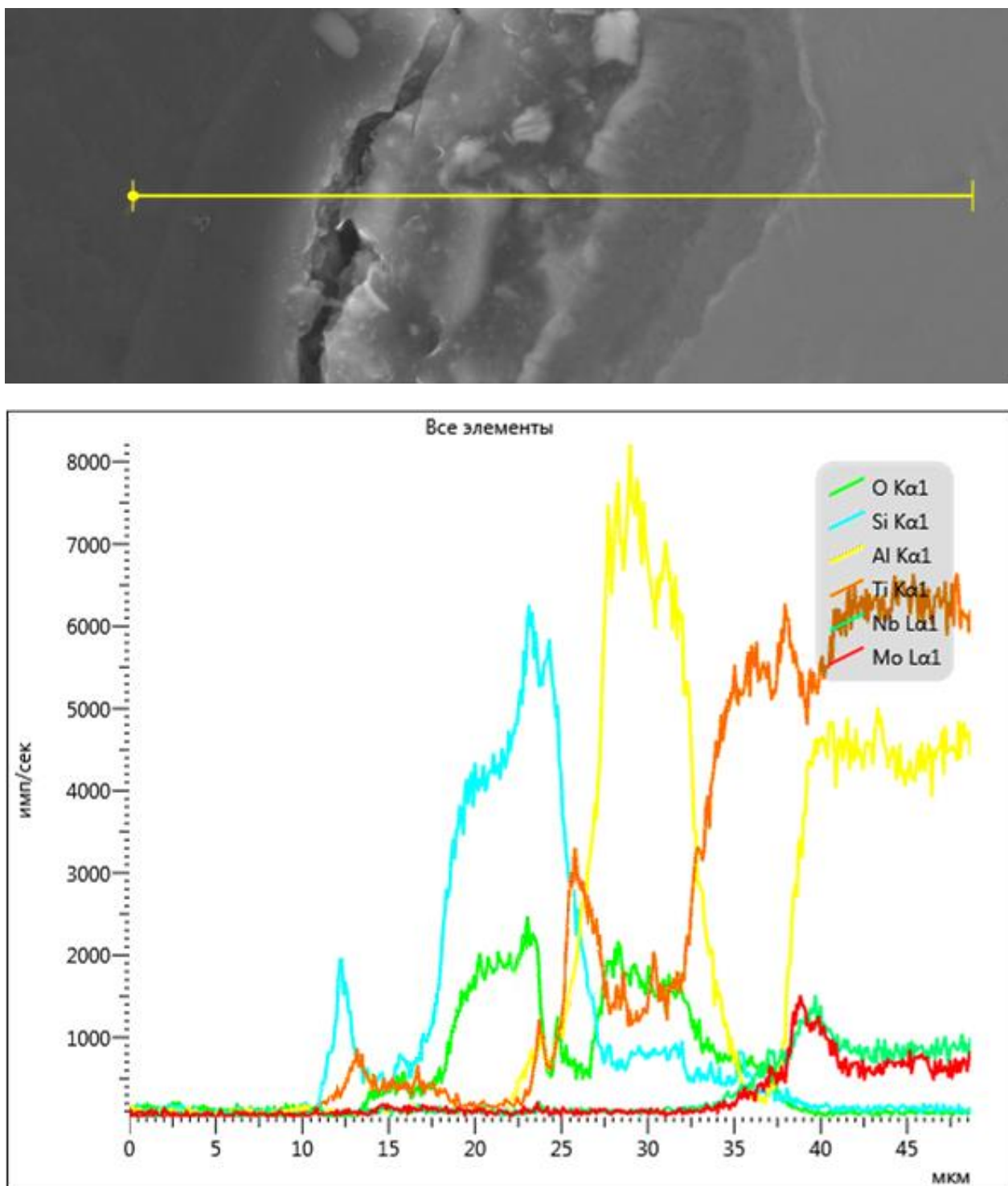


Рисунок 55 – Типичное распределение элементов по толщине покрытия на сплаве (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo, полученного после его предварительного МДО и последующего высокотемпературного окисления, и в его слое, прилегающего к покрытию

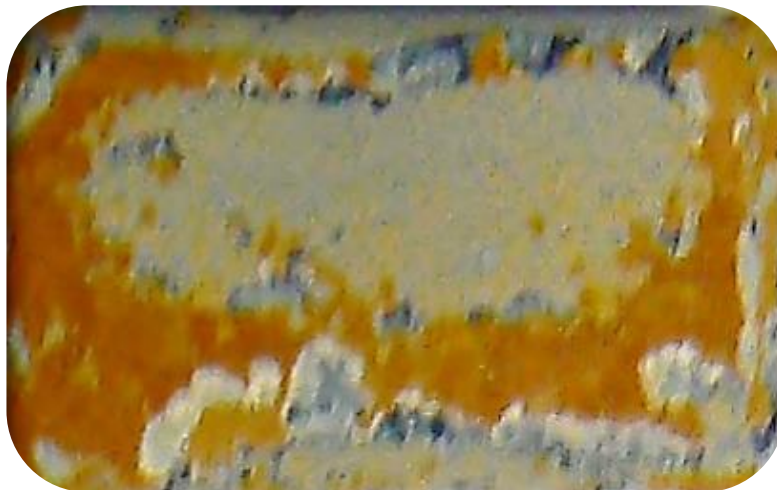
Средняя скорость удельного изменения массы образцов из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo при длительности изотермической выдержки 60 ч уменьшилась приблизительно в 7,4 раза за счет его предварительного МДО, а термостойкость оксидной пленки увеличилась не менее чем в 1,5 раза.

Внешний вид образцов из двух сплавов с оксидными покрытиями, полученными после их МДО и последующего высокотемпературного окисления в течение 120 ч (рисунок 56) наглядно демонстрирует более высокую термостойкость покрытия, растущего на легированном сплаве на основе γ -TiAl.

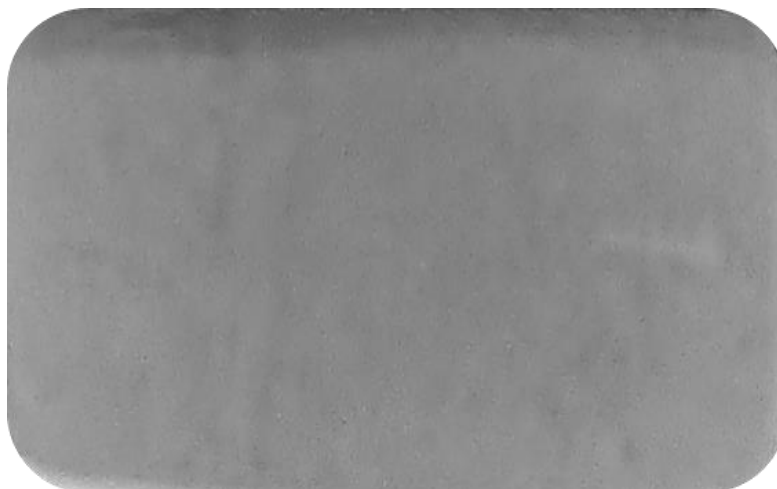
Следует отметить, что при высокотемпературном окислении сплавов на основе γ -TiAl с пористым покрытием рост пленки из оксидов в сквозных порах происходит вследствие первоначальной междоузельной диффузии катионов титана, а затем – за счет взаимодействия алюминия с оксидом титана. Восстановленный титан, растворившийся в виде катионов в TiO_2 , вновь приводит к росту покрытия на границе раздела TiO_2 – газовая среда. Оксид алюминия образуется в нижней части сквозной поры – под слоем на основе TiO_2 .

Такой рост оксидов при высокотемпературном окислении сплава с микродуговым покрытием приводит к заполнению сквозных пор (рисунок 57). Доказательством заполнения сквозных пор микродугового покрытия является следующее: 1) после сошлифовки пленки (порядка 7 мкм) происходит резкое увеличение ее сопротивления истиранию.

Скорость истирания (приблизительно 1,4 мкм/мин.) внутреннего слоя покрытия после высокотемпературного (900 °C) циклического окисления в течение 120 ч. меньше, чем скорость истирания сплава в 1,35 раза; 2) после 40 ч. окисления при 900 °C сплава (% ат.) Ti – 47,5 Al с микродуговым покрытием толщиной приблизительно 20 мкм на его поверхности появляются оксиды с характерным цветом для пленки, сформированной на поверхности титана после его высокотемпературного окисления на воздухе или в кислороде.

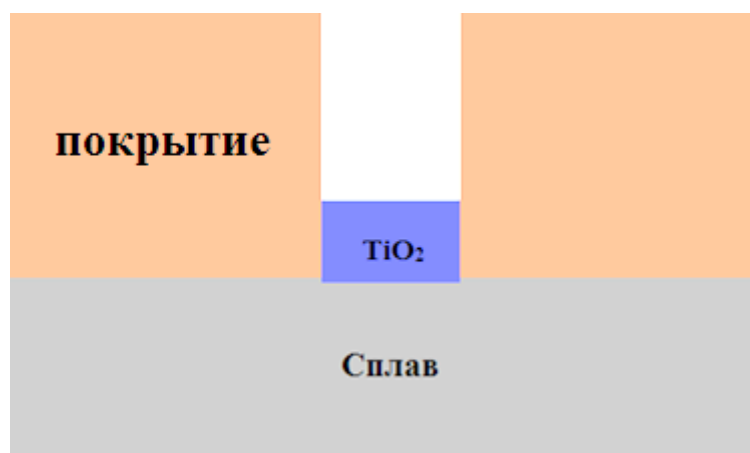


а)

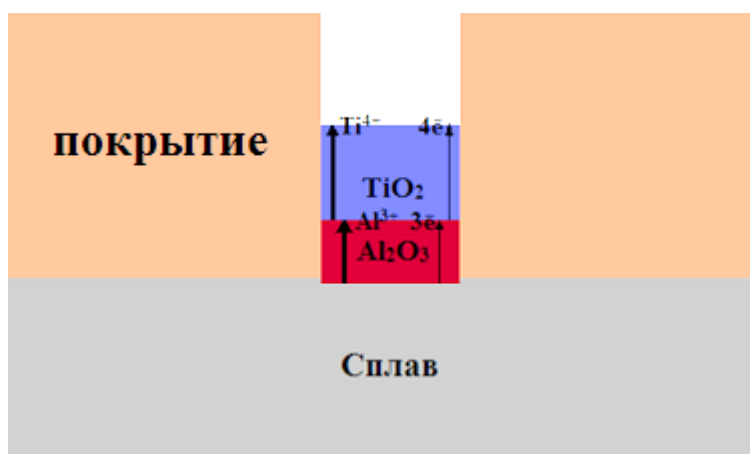


б)

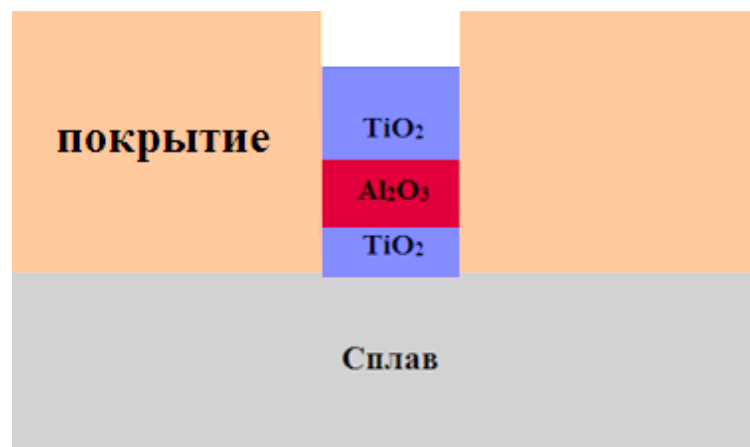
Рисунок 56 – Внешний вид образцов исследуемых сплавов (% ат.): Ti – 47,5 Al (а); Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo (б) с оксидными покрытиями, полученными после их МДО и последующего высокотемпературного окисления в течение 120 ч на воздухе



а)



б)



в)

Рисунок 57 – Схема образования слоев на основе TiO_2 и Al_2O_3 в сквозных порах микродугового покрытия, предварительно полученного на сплаве на основе γ - TiAl .

На рисунке 58 представлена турбинная лопатка из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo с покрытием толщиной около 20 мкм, полученным способом МДО в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 2 Na₆P₆O₁₈, 20 ТЖС, при пропускании между электродами переменного тока, плотность которого 15 А/дм².

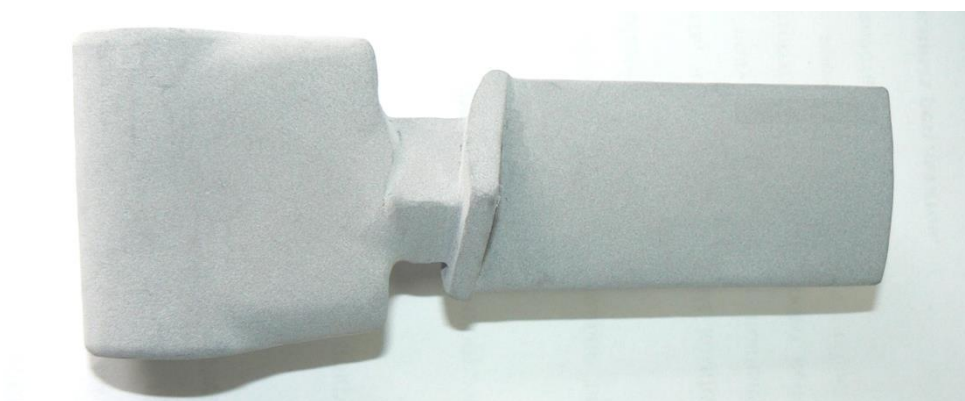


Рисунок 58 – Турбинная лопатка из сплава (% ат) $\text{Ti} - 43,5 \text{ Al} - 4,5 \text{ Nb} - 1,7 \text{ Mo}$ с покрытием толщиной от 18 до 21 мкм, полученным способом МДО

ВЫВОДЫ

1. Показана эффективность применения метода МДО: а) для увеличения износостойкости сплавов на основе γ -TiAl при температурах, при которых такие сплавы обладают высокой термостойкостью и жаростойкостью; б) для увеличения температуры эксплуатации сплавов на основе γ -TiAl.

2. Установлены причины зажигания интенсивных катодных, а не только анодных, микроразрядов на поверхности рабочего электрода при проведении МДО сплавов на основе γ -TiAl с пропусканием переменного тока между электродами: а) локализация высокой энергии в «эффективных» сквозных порах; б) наличие порошкообразного титана в этих порах.

3. Показано, что за счет легирования сплава на основе γ -TiAl 4,5 (ат. %) Nb и 1,7 (ат. %) Mo и получения покрытия на его поверхности способом МДО в щелочном водном растворе, содержащем 20 г/л ТЖС, значительно увеличивается как его жаростойкость (более чем в 7 раз), так и термостойкость (не менее чем в 12 раз).

4. Предложены механизмы: а) влияния рН электролита и концентрации технического жидкого стекла на скорость роста, строение и защитные свойства покрытий, сформированных на сплавах на основе γ -TiAl после их микродугового оксидирования. В основе этого механизма лежит увеличение количества эффективных плазменных микроразрядов на поверхности рабочего электрода с увеличением рН электролита и уменьшение в нем концентрации технического жидкого стекла; б) кинетических особенностей роста оксидной пленки на поверхности сплавов на основе γ -TiAl как прошедших, так и не прошедших предварительное МДО при их высокотемпературном окислении на воздухе: образование чередующихся слоев на основе TiO_2 и Al_2O_3 на их поверхности; заполнение сквозных пор микродуговых покрытий, полученных на сплавах γ -TiAl, слоями на основе TiO_2 и Al_2O_3 . В основе этого механизма лежит большая скорость междоузельной диффузии катионов титана, чем алюминия и изменение концентраций элементов в слое сплава, прилегающего к оксидной пленке, во времени.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Картавых А.В., Калошкин С.Д., Чердынцев В.В., Горшенков М.В., Свиридова Т.А., Борисова Ю.В., Сенатов Ф.С., Максимкин А.В. Применение микроструктурированных интерметаллидов в турбостроении. Часть 1: Современное состояние и перспективы // Материаловедение. – Москва : Наука и технологии, 2012. N 5. – с. 3-11.
2. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
3. Appel F., Heaton-Paul J. D., Oehring M. Gamma Titanium Aluminide Alloys / 2011. – P. 739.
4. Ed. by R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings. Materials Properties Handbook. Titanium Alloys / ASM International. The Material Information Society, 1994. – p. 1176.
5. Yong Shen, Xiaofei Ding, Fugang Wang, Tan Y., Yang J.-M. High temperature oxidation behavior of Ti-Al-Nb ternary alloys // Materials Science. – 2004. – 21 : Vol. 39. – P. 6583-6589.
6. Белов Н.А., Чупахин И.С. Количественный анализ фазового состава сплава TNM-B1 а основе алюминида титана TiAl (γ) // Металловедение и термическая обработка металлов. – М.: Фолиум, 2013. – N9. – с. 32-37.
7. Белов Н.А., Белов В.Д. Анализ формирования литой микроструктуры гамма (TiAl) – сплава TNM-B1 // Литейщик России. – 2012. – N 6. – с. 43-46.
8. Si-Young Sung, Young-Jig Kim Modeling of titanium aluminides turbo-charger casting // Intermetallics. – 2007. – 4 : Vol. 15. – P. 468–474.
9. Liu K., Ma Y.C., Gao M., Rao G.B., Li Y.Y., Wei K., Xinhua Wu, Loretto M.H. Single step centrifugal casting TiAl automotive valves // Intermetallics. – 2005. – 9 : Vol. 13. – P. 925-928.

10. Joaquim Barbosa, C. Silva Ribeiro, A. Caetano Monteiro Influence of superheating on casting of γ -TiAl // *Intermetallics*. – 2007. – 7 : Vol. 15. – P. 945-955.
11. Kuang J. P., Harding R. A., Campbell J. Microstructures and properties of investment castings of γ -titanium aluminide // *Materials Science and Engineering: A*. – 2002. – Vols. 329-331. – P. 31-37.
12. Simpkins R., Rourke M., Bieler T., McQuay P.A. The effects of HIP pore closure and age hardening on primary creep and tensile property variations in a TiAl XD™ alloy with 0.1 wt.% carbon // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – 463 (1-2). – p. 208-215.
13. Harding R.A., Wickins M., Wang H., Djambazov G., Pericleous K.A. Development of a turbulence-free casting technique for titanium aluminides // *Intermetallics*. – 2011. – 6 : Vol. 19. – p. 805-813.
14. Beddoes J., Seo D.Y., Chen W.R., Zhao L. Relationship between tensile and primary creep properties of near γ -TiAl intermetallics // *Intermetallics*. – 2001. – 10-11 : Vol. 9. – p. 915-922.
15. Hodge A.M., Hsiung L.M., Nieh T.G. Creep of nearly lamellar TiAl alloy containing W // *Scripta Materialia*. – 2004. – 5 : Vol. 51. – p. 411-415.
16. Hu D., Wu X., Loretto M.H. Advances in optimisation of mechanical properties in cast TiAl alloys // *Intermetallics*. – 2005. – 13 : Vol. 9. – p. 914-919.
17. Lin J.P., Zhao L.L., Li G.Y., Zhang L.Q., Song X.P., Ye F., Chen G.L. Effect of Nb on oxidation behavior of high Nb containing TiAl alloys // *Intermetallics*. – 2011. – 2 : Vol. 19. – p. 131-136.
18. Datta P.K., Du H.L., Burnell-Gray J.S., Ricker R.E. Corrosion of intermetallics // *Corrosion Materials*. – USA : ASM Handbook, 2005. – Vol. 13B. – p. 490-512.

19. Goral M., Swadzba L., Moskal G., Jarczyk G., Aguilar J. Diffusion aluminide coatings for TiAl intermetallic turbine blades // *Intermetallics*. – 2011. – 5 : Vol. 19. – p. 744-747.
20. Картавых А.В., Калошкин С.Д., Чердынцев В.В., Горшенков М.В., Свиридова Т.А., Борисова Ю.В., Сенатов Ф.С., Максимкин А.В. Применение микроструктурированных интерметаллидов в турбостроении. Часть 2: Проблемы разработки жаропрочных сплавов на основе TiAl (обзор) // *Материаловедение*. – Москва : Наука и технологии, 2012. – с. 3-13.
21. Kittichai Sopunna, Titipun Thongtem, Michael McNallan, Somchai Thongtem Formation of titanium nitride on γ -TiAl alloys by direct metal–gas reaction // *Materials Science*. – 2006. – 14 : Vol. 41. – p. 4654-4662.
22. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / Владивосток : Дальнаука, 1997. – 185 с.
23. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / Новосибирск : Наука, 1991. – 168 с.
24. Черненко В.И., Снежко А.А., Потапова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / Л.: Химия, 1991. – 128 с.
25. Гордиенко П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя / Владивосток : Дальнаука, 1996. – 216 с.
26. Саакиян Л.С., Ефремов А.П., Ропяк Л.Я., Эпельфельд А.В. Применение поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов и покрытий для повышения коррозионно-механической стойкости деталей нефтепромыслового оборудования / М.: ВНИИОЭНГ, 1986. – 60 с.

27. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г. Плазменное электролитическое оксидирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах / Владивосток : Дальнаука, 2008. – 144 с.
28. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов / Новосибирск : СО РАН, 2005. – 255 с.
29. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Слонова А.И., Терлеева О.Л., Шулепко Е.К., Кириллов В.И. Износостойкость покрытий нанесенных анодно-катодным микродуговым методом // Трение и износ (ВНТЖ), 1988. N 2 : Т. 9. – с. 286-290.
30. Слонова А.И., Терлеева О.П. Морфология, структура и фазовый состав микроплазменных покрытий, сформированных на сплаве Al-Cu-Mg // М.: Защита металлов, 2008. – N 1 : Т. 44. – с. 72-83.
31. Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А. и др. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор // Защита металлов. – 1998. N 5 : Т. 34. – с. 469-484.
32. Терлеева О.П., Белеванцев В.И., Слонова А.И., Богута Д.Л., Руднев И.С. Сравнительный анализ формирования и некоторых характеристик микроплазменных покрытий на алюминиевом и титановом сплавах // Защита металлов, 2006. – № 2 : Т. 42. – с. 1-8.
33. Sundararajan G., Rama Krishna L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 167. – p. 269-277.
34. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.
35. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / М.: Старая Басманная, 2012. – 495 с.

36. Xi-Jin Li, Guo-An Cheng, Wen-Bin Xue, Rui-Ting Zhenga, Yun-Jun Cheng Wear and corrosion resistant coatings formed by microarc oxidation on TiAl alloy // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – 1 : Vol. 107. – p. 148-152.
37. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 Т.: Под общ. ред. Н.П. Лякишева / М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. – 992 с.
38. Алтунин Ю.Ф. Двойные сплавы титан-алюминий // В сб. Титан в промышленности / М.: Оборонгиз, 1961. – 5. – 328 с.
39. Chen G.L., Wang J.G., Ni X.D., Lin J.P., Wang Y.L. A new intermetallic compound in TiAl+Nb composition area of the Ti-Al-Nb ternary system // Intermetallics. – 2005. – 13. – p. 329-326.
40. Jin Y., Wang J.N., J Yang J.N. et al. Microstructure refinement of cast TiAl alloys by β solidification // Scripta Materialia. – 2004. – (2) : Vol. 51. – p. 113-117.
41. Johnson D.R., Chihara K., Inui H. et al Microstructural control of TiAl–Mo–B alloys by directional solidification // Acta Mater. – 1998. – 18 : Vol. 46. – p. 6529-6540.
42. Saari H., Beddoes J., Seo D.Y. et al. Development of directionally solidified γ – TiAl Structures // Intermetallics. – 2005. – 9 : Vol. 13. – p. 937-943.
43. Меркулова Г.А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов / Красноярск : Сиб. федер. ун-т, – 2008. – 312 с.
44. Бочвар Г.А. Исследования ОАО ВИЛС в области высокопрочных сплавов на основе титана и интерметаллидов системы Ti-Al // Технология легких сплавов, 1998. – N 5-6. – с. 51-52.
45. Гринберг Б.А., Антонова О.В., Индендаум В.Н. и др. Аномалии деформационных характеристик интерметаллида TiAl // Физика металлов и металловедение, 1992. – N 4. – с. 24-32.

46. Имаев Р.М., Кайбышев О.А., Салищев Г.Ю. Механические свойства мелкозернистого интерметаллида TiAl. Хрупко вязкий переход // Физика металлов и металловедение. – 1991. – N 3. – с. 179-187.
47. Братухин А.Г., Хорев А.И. Наука, производство и применение титана в условиях конверсии: I Международная конференция по титану стран СНГ / Москва : ВИЛС, 1994. – Т. 1, 2. – 1062 с.
48. Xinhua Wu, Hu D., Loretto M. H. Alloy and process development of TiAl // Mater. Sci. – 2004. – 39. – p. 3935-3940.
49. Поварова К.Б., Банных О.А. Принципы создания новых материалов на основе алюминидов для работы при высоких температурах // Обработка легких и специальных сплавов: Сборник. – М.: ВИЛС, 1996. – с. 56-70.
50. Банных О.А., Поварова К.Б., Браславская Г.С, Масленков С.Б., Богатова М.Н. Механические свойства литых сплавов γ -TiAl // Металловедение и терм. обработка мет. – М.: ФОЛИУМ, 1996. – N 4. – с. 11-14.
51. Dimiduk D. M. Gamma titanium aluminides alloys — an assessment within the competition of aerospace structural materials // Mater. Sci. Eng. A. 1999. Vol. 263. p. 281–288.
52. Kim. Y.W. Ordered Intermetallic Alloys, Part III: Gamma Titanium Aluminides // 1994. – p. 30-39.
53. Perkins R.A., Meier G. H. Proceedings of the Industry / ed. W. Smith F. – Denver : University Advanced Materials Conference, 1991. – p. 92.
54. Smialek J.L., Humphrey D.L. Oxidation Kinetics of Cast TiAl // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1992. – 11 : Vol. 26. – p. 1763-1768.

55. Fisher G., Datta P.K., Burnell-Gray J.S. An assessment of the oxidation resistance of an iridium and an iridium/platinum low-activity aluminide/MarM002 system at 1100°C // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – 3 : Vol. 113. – p. 259-267.
56. Du H.L., Datta P.K., Lewis D.B., Burnell-Gray J.S. Air oxidation behaviour of Ti-6Al-4V alloy between 650 and 850° // *Corrosion Science*. – 1994. – 4 : Vol. 36. – p. 631-642.
57. Retallick W.B., Brady M.P., Humphrey D.L. A phosphoric acid surface treatment for improved oxidation resistance of gamma titanium aluminides // *Intermetallics*. – 1998 : Elsevier. – 4 : Vol. 6. – p. 335-337.
58. Frangini S., Mignone A., de Riccardis F. Various aspects of the air oxidation behaviour of a Ti6Al4V alloy at temperatures in the range 600–700 °C // *Journal of Materials Science*. – 1994. – 3 : Vol. 29. – p. 714-720.
59. Varma S.K., Rabindra Mahapatra, Carlos Hernandez, Alvaro Chan, Erica Corral Microstructures During Static and Cyclic Oxidation // *Materials and Manufacturing Processes*. – 1999. – 14. – p. 821-835.
60. Meier G. H. Pettit F. S., Hu S. Oxidation Behavior of Titanium Aluminides / France : Phys. IV, 1993. – Vol. 3. – p. 395-402.
61. Zheng N., Quadakkers W.J., Gil A., Nickel H. Studies Concerning the Effect of Nitrogen on the Oxidation Behavior of TiAl-Based Intermetallics at 900°C // *Oxid. Metals*. – 1995. – 44(5/6). – p. 477–499.
62. Taniguchi S., Tachikawa Y., Shibata T. Influence of Oxygen Partial Pressure on the Oxidation Behaviour of TiAl at 1300K // *Mater. Sci.* – 1997. – Vol. 232A. – p. 47–54.
63. Линецкий Б.Л., Крупин А.В., Опара Б.К., Ракоч А.Г. Безокислительный нагрев редких металлов и сплавов в вакууме / М.: Металлургия, 1985. – 183 с.

64. Ракоч А.Г. Высокотемпературная пассивность и управления процессом окисления металлов подгруппы титана и сплавов на их основе / Автореф. дис. ... д.х.н., – М., 1992. – 40 с.
65. Фокин М.Н., Опара Б.К. Высокотемпературная пассивность // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1976. – Т. 5. – с. 5-43.
66. Жук Н.П. Курс коррозии и защита металлов / М.: Metallurgy, 1968. – 408 с.
67. Yoshiaki Shida, Hiroyuki Anada The Effect of Various Ternary Additives on the Oxidation Behavior of TiAl in High-Temperature Air // Oxid. Metals. – 1996. – 45(1/2). – p. 197–219.
68. Du H.L., Aljarany A., Klusek K., Datta P.K., Burnell-Gray J.S. Effects of Oxygen Partial Pressures on the Oxidation Behaviour of Ti – 46.7 Al – 19 W – 0.5Si between 750 and 950 C // Corros. Sci. – 2005. – 7 : Vol. 47. – p. 1706-1723.
69. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / Пер. с нем. – М.: ИЛ, 1965. – Т. Ч. 1 – 416 с., Ч. 2 – 276 с.
70. Mitoraj M., Godlewska E., Heintz O., Geoffroy N., Fontana S., Chevalier S. Scale composition and oxidation mechanism of the Ti-46Al-8Nb alloy in air at 700 and 800°C // Intermetallics. – 2011. – 19. – p. 39-47.
71. Бялобжеский А.В., Цирлин М.С., Красилов Б.И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов / М.: Атомиздат, 1977. – 224 с.
72. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Слонова А.И., Терлеева О.П. Стадийность в анодно-катодных микроплазменных процессах // Электрохимия. – М., 1989. – Вып. 11 : Т. 25. – с. 1473-1479.

73. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / Пер. с англ. М.: Мир, 1975. – 396 с.
74. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 711 с.
75. Тимошенко А.В., Ракоч А.Г., Микаелян А.С. Защита от коррозии. Неметаллические покрытия и жаростойкие материалы / М.: Каравелла, 1997. – 336 с.
76. Ерохин А.Л., Любимов В.В., Ашитков Р.В. Модель формирования оксидных покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании алюминия в растворах силикатов // Физика и химия обработки материалов. – 1966. – N 5. – с. 39-44.
77. Yerokhin A.L., Voevodin A.A., Lyubimov V.V., Zabinski J., Donley M. Plasma Electrolytic Fabrication of Oxide Ceramic Surface Layers for Tribotechnical Purposes on Aluminium Alloys // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 110 (3). – p. 140-146.
78. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // Surface and Coatings Technology. – 1999. – 122. – p. 73-93.
79. Yerokhin A.L., Snisko A.L., Gurevina N.L. Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – 36. – p. 2110-2120.
80. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Борисов А.М. и др. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентильных металлов // Известия АН. Серия Физическая. – 2000. – N 4 : Т. 64. – с. 763-766.

81. Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Gurevina N.L., Patalakha V.A., Matthews A. Excessive oxygen evolution during plasma electrolytic oxidation of aluminium // *Thin Solid Films*. – 2007. – N 2 : Vol. 516. – p. 460-464.
82. Тонконог Н.Л. Плазменное электролитическое оксидирование алюминия в щелочных растворах / Автореф. дис. ... к.т.н. – Днепропетровск : Украинский государственный химико-технологический университет, 2005. – 18 с.
83. Магурова Ю.В. Тимошенко А.В. Влияние катодной составляющей на процесс микроплазменного оксидирования сплавов алюминия переменным током // *Защита металлов*. – М., 1995. – 4 : Т. 31. – с. 414-418.
84. Тимошенко А. В. Магурова Ю. В. Микроплазменное оксидирование сплавов системы Al Cu // *Защита металлов*. – М., 1995. – N 5 : Т. 31. – с. 523-531.
85. Ерохин А.Л. Физико-химические процессы при плазменно-электролитической обработке сплавов алюминия в силикатных электролитах / Автореф. дис. ... к.т.н. – Тула, 1995. – 19 с.
86. Krysmann W., Kurze P., Dittrich K. H., Schneider H.G. Process Characteristics and Parameters of Anodic Oxidation by Spark Discharge (ANOF) // *Crystal Research & Technology*. – 1984. – N 7 : Vol. 19. – p. 973-979.
87. Снежко Л.А. Получение анодных покрытий в условиях искрового разряда и механизм их образования / Автореф. дис. ... к.т.н. – Днепропетровск, 1982. – 16 с.
88. Снежко Л.А., Тихая Л.С., Удовенко Ю.З., Черненко В.И. Анодно-искровое осаждение силикатов на переменном токе // *Защита металлов*. – М., 1982. – N 3 : Т. 27. – с. 425-430.
89. Руднев В.С. Рост анодных оксидных слоев в условиях действия электрических разрядов // *Защита металлов*. – М., 2007. – N 3 : Т. 43. – с. 296-302.

90. Тимошенко А.В., Опара Б.К., Ковалев А.Ф. Микродуговое оксидирование сплава Д16Т на переменном токе в щелочном электролите // Защита металлов. – М., 1991. – 3 : Т. 27. – с. 417-424.
91. Mc Neil W Wick R. Effect of various polyvalent metal anion addition to an alkaline magnesium anodizing bath // Journal of The Electrochemical Society. – 1957. – 6 : Vol. 104. – p. 356-359.
92. Mc Neil W. The preparation of cadmium niobate by an anodic spark reaction // Journal of The Electrochemical Society. – 1958. – 9 : Vol. 105. – p. 544-547.
93. Gruss L.L., Mc Neil W. Anodic Spark Reaction Products in Aluminate, Tungstate and Silicate Solutions // Electrochem. Technol. – 1963. – N 9-10 : Т. 1. – p. 283-287.
94. Mc Neil W., Gruss L.L. Anodic film growth by anion deposition in aluminate, tungstate and phosphate solutions // Journal of The Electrochemical Society. – 1963. – N 8 : Vol. 110. – p. 853-855.
95. Mc Neil W. Gruss L.L., Husted D.G. The anodic synthesis of CdS films // Journal of The Electrochemical Society. – 1965. – N 7 : Vol. 112. – p. 713-715.
96. Pat. US 2778789 Electrolytic protective coating for magnesium / McNeill W., 02.06.1954.
97. Pat. US 3293158 Anodic spark reaction processes and articles / Gruss L.L., McNeill W., 17.09.1963.
98. А.С. 926083 СССР, М.КлЗ С 25 D 9/06. Способ электролитического нанесения силикатных покрытий / Марков Г.А., Гизагуллин Б.С., Рычажкова И.Б.: № 2864936/22-02. – СССР, Заявлено 04.01.80. Оpubл. 07.05.82 // БИ № 17. – С. 4. 1982.

99. Николаев А.В. Марков Г.А., Пещевицкий Б.И. Новое явление в электролизе // Изв. СО АН СССР. – М.: Сер. хим. наук, 1977. – Наука. – N 12 : Т. 5. – с. 32-33.
100. А.С. 582894 СССР, МКИЗ В 22 D 15/00. Способ изготовления металлической литейной формы / Караник Ю.А., Марков Г.А., Минин В.Ф., Николаев А.В., Пещевицкий Б.И.: № 2380951/22-02. – СССР, Заявлено 24.02.72. Оpubл. 30.08.76. БИ. 1976,– № 32.– 163 с..
101. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Электрохимическое окисление алюминия при катодной поляризации // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – М., 1987. – № 7. Вып. 3. – с. 31-34.
102. Малышев В.Н., Марков Г.А., Федоров В.А. и др. Особенности строения и свойства покрытий, наносимых методом микродугового оксидирования // Химическое и нефтяное машиностроение. – М., 1984. – № 1. – с. 26-27.
103. Марков Г.А., Тагарчук В.В., Миронова М.К. Оксидирование алюминия в концентрированной серной кислоте // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – N 7. – с. 34-37.
104. Марков Г.А., Миронова М.К., Потапова О.Г. и др. Структура анодных пленок при микродуговом оксидировании алюминия // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Вып. 19, №7. – с. 1110-1113.
105. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий // – 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.
106. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию / М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.

107. Лавренко В.А., Гогоци Э.И. Коррозия конструкционной керамики / М.: Металлургия, 1989. – 199 с.
108. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защита металлов / М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 592 с.
109. Томашов Н.Д., Заливалов Ф.П., Тюкина М.М.. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов / М.: Машиностроение, 1968. – 220 с.
110. Хохлов В.В., Жаринов П.М., Ракоч А.Г., Хла Мо, Бардин И.В, Эльхаг Г.М. Коррозионная стойкость сплава Д16 с оксидно-керамическими покрытиями, полученными методом микродугового оксидирования в силикатных электролитах // Коррозия: Материалы, Защита. – М., 2007. – № 4. – с. 23-27.
111. Щедрин И.И. Свойства и скорость образования покрытий на сплаве Д16 при проведении процесса микродугового оксидирования при различных режимах. / Автореф. дис. ... к.х.н. – М., 2011. – 24 с.
112. Сеферян А.Г. Энергосберегающие комбинированные режимы получения защитных микродуговых покрытий на сплаве Д16. / Автореф. дис. ... к.х.н. – М., 2012. – 24 с.
113. Ракоч А.Г., Сеферян А.Г., Номинэ А. О кинетических особенностях роста покрытия на поверхности сплава Д16 при смене технологических режимов анодирования // Коррозия: Материалы, Защита. – 2012. – 7. – с. 38-46.
114. Ракоч А.Г. Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 1. Основные представления о микродуговом оксидировании легких конструкционных сплавов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – М., 2011. – №2. – с. 58-62.

115. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г., Сеферян 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 // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – М., 2011. – №3. – с. 59-62.

116. Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Баутин В.А., Лебедева Н.А., Магурова Ю.В., Бардин И.В. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом // Защита металлов. – 2006. – 2 : Т. 42. – с. 173-184.

117. Ракоч А.Г., Магурова Ю.В., Бардин И.В., Эльхаг Г.М., Жаринов П.М., Ковалев В.Л. Экзотермическое окисление дна каналов микроразрядов при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – 12. – с. 36-40.

118. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Жаринов П.М., Щедрина И.И., Ковалев В.Л. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – 11. – с. 30-34.

119. Жаринов П.М. Эффективные микроразряды и новые способы нанесения покрытий на изделия из алюминиевых сплавов. / Автореф. дис. ... к.х.н. – М., 2009. – 24 с.

120. Баутин В.А. Механизм процесса микродугового оксидирования алюминиевых сплавов и управление этим процессом. / Автореф. дис. ... к.т.н. – М., 2006. – 24 с.

121. Гладкова А.А. Сопряженные плазменно-электрохимические процессы, протекающие при получении покрытий на легких конструкционных материалах. / Автореф. дис. ... к.х.н. – М., 2013 – 24 с.

122. Ковалев В.Л. Кинетика и механизм образования композиционных микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах. / Автореф. дис. ... к.х.н. – М., 2012 – 24 с.
123. ГОСТ 13078-81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. М. 1981. II, 15 с.
124. Мровец С., Вербер Т. Современные жаростойкие материалы: Справ. изд. / М.: Металлургия, 1986. – 360 с.
125. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные материалы. / М.: Металлургия, 1993. – 416 с.
126. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М. 1976. II, 35 с.
127. Петржик М.И., Левашов Е.А. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта // Кристаллография. – М., – 6 : Т. 52. – с. 1002-1010.
128. Apparatus. ASTM G99-05(2010) Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk.
129. DIN50324 Measuring Friction and Wear: Model Experiments on Sliding Friction in Solids (Ball on Disc System).
130. Wear. ASTM G133-05(2010) Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding.
131. Малышев В. Н. Упрочнение поверхностей трения методом микродугового оксидирования: автореф. докт. техн. наук. М., 1999. – 53 с.
132. Еремин Н.И., Волхов Ю.А., Миронов В.Е. Некоторые вопросы структуры и поведения алюминатных растворов // Успехи химии. – М., 1974. – 2 : Т. 43. – с. 224-251.

133. Магурова Ю.В. Формирование микроплазменных покрытий на сплавах алюминия легированных Cu, Mg, Si, из водных растворов электролитов на переменном токе / Дис. ... к.т.н. – М.: МИСиС. – 1994. – 192 с.
134. 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, $\alpha 2$ -Ti₃Al // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – 1. – с. 25-30.
135. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов./ Пер. с англ. – М.: Мир, 1969. – 392 с.
136. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов – М.: Metallurgia, 1970. – 320 с.
137. Войтович Р.Ф., Головкин Э.И. Высокотемпературное окисление титана и его сплавов / Киев : Наукова думка, 1984. – 255 с.
138. Бенар Ж. Окисление металлов / Пер. с франц. – М.: Metallurgia, 1968. – 499 с.
139. Ракоч А.Г., Кравецкий Г.А., Опара Б.К. Влияние парциального давления кислорода на высокотемпературное окисление металлов подгруппы титана // Защита металлов. – М., 1986. – N 2 : Т. 22. – с. 256-258.
140. Опара Б.К. Фокин М.Н., Ракоч А.Г. Влияние способа нагрева на окисление титана циркония и стали Ст3 при различных парциальных давлениях кислорода // Защита металлов. – М., 1976. – 3 : Т. 12. – с. 278-281.
141. Wei Lu, Chunlin Chen, Yanjun Xi, Changyou Guo, Fuhui Wang, Lianlong He TEM investigation of the oxide scale of Ti-46.5Al-5Nb at 900C for 50 h // Intermetallics. – 2007. – 15. – p. 824-831.
142. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. / М.: Metallurgia, 1973. – 399 с.

143. Przybylski K., Prazuch J., Brylewski T., Durda E. High temperature oxidation behaviour of TiAl8Nb alloy // Archives of metallurgy and materials. – 2013. – 58 : Vol. 2. – p. 477-480.

144. Ramachandran M., Mantha D., Williams C., Reddy R.G. Oxidation and Diffusion in Ti-Al-(Mo, Nb) Intermetallics // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2011. – 42 : Vol. 1. – p. 202-210.

145. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Пустов Ю.А., Стрекалина Д.М., Аванесян Т.Г., Зайяр Линн Термостойкость сплава на основе интерметаллидов TiAl, Ti3Al и ее увеличение после микродуговой обработки // Коррозия: материалы и защита – 2014. – 2. – с. 39-42.

146. Аванесян Т.Г., Ракоч А.Г. Сборник материалов III международной конференции по химии и химической технологии. Институт общей и неорганической химии НАН РА // Высокотемпературное окисление алюминидов титана и способы увеличения их жаростойкости. – Ереван – 2013. – с. 36-37