

АВАНЕСЯН  
Тачат Гагикович

**ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ И МИКРОДУГОВОГО  
ОКСИДИРОВАНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ  $\gamma$ -TiAl**

Специальность 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

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

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор  
РАКОЧ Александр Григорьевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,  
Малышев Владимир Николаевич  
Российский государственный университет  
нефти и газа им. И.М. Губкина,  
профессор кафедры трибологии и технологии  
ремонта нефтегазового оборудования

кандидат химических наук,  
Иванов Евгений Сергеевич  
Московский государственный  
машиностроительный университет (МАМИ),  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
спецпокрытий

Ведущее предприятие:

ГНЦ РФ ОАО «Ордена Трудового Красного  
Знамени научно-исследовательский физико-  
химический институт имени Л. Я. Карпова»  
г. Москва

Защита диссертации состоится «26» июня 2014 г. в 15<sup>00</sup> часов в аудитории Б-607 на заседании диссертационного совета ДК 212.132.03 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4.

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

Автореферат разослан «        » мая 2014 г.

/ Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.ф.-м.н.



Я.М. Муковский

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность 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  $4 \text{ г/см}^3$ ), позволит до 50 % увеличить отношение «подъемная сила – вес» авиационных двигателей по сравнению с лучшими современными аналогами, созданными на основе никелевых спецсплавов с плотностью около  $9 \text{ г/см}^3$ .

Наиболее перспективными сплавами на основе алюминидов титана являются сплавы  $\gamma\text{-TiAl}$ . 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. Однако, их жаростойкость при температурах более  $650^\circ\text{C}$ , стойкость к тепловым ударам (термостойкость) являются неудовлетворительными.

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.

Для получения износостойких покрытий, защищающих от электрохимической коррозии изделия из алюминиевых сплавов, все чаще применяют метод микродугового оксидирования (МДО).

Однако, не были проведены исследования по эффективности влияния покрытий, полученных этим методом, на увеличение износостойкости, жаростойкости и термостойкости сплавов на основе  $\gamma\text{-TiAl}$ .

### **Степень разработанности темы исследования**

В настоящее время наиболее перспективным методом получения multifunctional покрытий на изделиях из легких конструкционных сплавов как в России, так и за рубежом считается МДО. В России только за последние 10 лет опубликовано 6 монографий по механизму

и кинетике протекания этого процесса, о различных способах получения функциональных покрытий этим методом. Соавторами этих монографий являются ведущие ученые в этой области: Борисов А. М., Гнеденков С. В., Дуб А. В., Крит Б. Л., Людин В. Б., Мамаев А. И., Мамаева В. А., Ракоч А. Г., Синебрюхов С. Л., Суминов И. В., Эпельфельд А. В. Из российских ученых, внесших ощутимый вклад в понимание механизма роста покрытий на легких конструкционных сплавах, также необходимо отметить следующих: Гордиенко П. С., Снежко Л. А., Марков Г. А., Малышев В. Н., Терлеева О. П., а из зарубежных: Leyland A., Matthews A., Nie X., Yerokhin A. L., Dowey S. J.

Исследованием процесса высокотемпературного окисления легких жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана, в основном, занимаются зарубежные специалисты: Chen G. L., Heintz O, Lewis D. B., Li G. Y., Lin J. P., Quadakkers W. J., Reddy R. G, Zhao L. L., Datta P. K. и др.

Однако, не было проведено исследований по влиянию покрытий, получаемых методом МДО, на жаростойкость и термостойкость легких сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl, на увеличение их износостойкости.

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

### **Цель 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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -TiAl;
- 2) разрабатывали технологический режим получения способом МДО твердых, износостойких покрытий на сплавах на основе  $\gamma$ -TiAl;
- 3) проводили длительные испытания (120 ч.) на жаростойкость и термостойкость сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl с твердыми, износостойкими покрытиями при температуре 650°С;
- 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  $\gamma$ -TiAl;
- 6) проводили длительные испытания (120 ч.) на жаростойкость и термостойкость сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl на воздухе при температуре 900 °С и длительности каждой изотермической выдержки 10 ч;

7) разрабатывали модельные представления о механизме протекания процесса высокотемпературного окисления сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl;

8) разрабатывали технологический режим получения покрытий, значительно увеличивающих термостойкость и жаростойкость сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl при температуре 900 °С;

9) проводили ускоренные испытания (30 ч.) на термостойкость при изотермических (1000 °С) выдержках по 5 ч. на воздухе сплавов на основе  $\gamma$ -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 °С сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl с микродуговыми покрытиями, термостойкость которых наибольшая при изменении температуры от комнатной до 1000 °С;

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  $\gamma$ -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, загорающихся 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  $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ .

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  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вследствие большей скорости междоузельной диффузии  $\text{Ti}^{4+}$ , чем  $\text{Al}^{3+}$  и восстановление титана из его оксида алюминием на границе раздела металлическая основа – оксидная пленка, где происходит

образование  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 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  $\text{TiO}_2$  и междоузельной диффузии его катионов к границе раздела оксидная пленка – газ, где происходит образование  $\text{TiO}_2$ ; 5) наличие в слое пленки на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  микропор, на границе раздела которых с внешним слоем, происходит диссоциация  $\text{TiO}_2$ , а кислород переносится к металлической основе, окисляя ее (механизм диссоциативной диффузии), или заполненных микропор  $\text{TiO}_2$  – процесс окисления титана происходит вследствие диффузии  $\text{O}^{2-}$  через них; 6) изменение концентрации точечных дефектов в соответствии с теорией Вагнера – Хауффе в слое пленки, формирующейся на основе  $\text{TiO}_2$ ; 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  $\gamma\text{-TiAl}$  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  $\gamma$ -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  $\gamma$ -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 микроразрядов 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  $\gamma$ -TiAl, функционирующих длительное время при высоких (до 900 °C) температурах в окислительной газовой среде, необходимо не только легировать их металлами, имеющими большую валентность, чем валентность титана, но и получать на них защитные покрытия. Наиболее перспективным методом получения покрытий на сплавах  $\gamma$ -TiAl является МДО.

Для увеличения износостойкости поверхностного слоя сплава  $\gamma$ -TiAl необходимо при проведении процесса МДО реализовать равномерное распределение и увеличение поверхностной плотности одиночных эффективных микроразрядов, реализующихся на рабочем электроде, и получать покрытия толщиной не менее 80 мкм. Данные покрытия рекомендуется использовать при температурах, не превышающих 650 °C.

При получении защитных покрытий методом МДО, функционирующих длительное время при температурах 900 °C, необходимо, чтобы их внешний слой был на основе диоксида кремния, а внутренний слой – на основе  $\text{TiAl}_2\text{O}_5$ , при этом толщина покрытий должна быть намного меньше 80 мкм (например, 20 мкм).

Чередующийся рост слоев на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на сплавах на основе  $\gamma$ -TiAl при их высокотемпературном окислении обусловлен: а) различной термодинамической активностью Ti и Al; б) большей скоростью междоузельной диффузии  $\text{Ti}^{4+}$ , чем  $\text{Al}^{3+}$ ; в) увеличением концентрации одного основного элемента сплава в его слое, прилегающем к оксидной пленке, при предпочтительном окислении другого основного элемента сплава; г) растворением восстановленного титана и междоузельной диффузии его катионов на границу раздела оксидная пленка – газ, где происходит образование  $\text{TiO}_2$ ; д) наличием в слое пленки на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  микропор, на границе раздела которых с внешним слоем, происходит диссоциация  $\text{TiO}_2$ , а кислород переносится к металлической основе, окисляя ее (механизм диссоциативной диффузии), или заполненных микропор  $\text{TiO}_2$  – процесс окисления титана происходит вследствие диффузии  $\text{O}^{2-}$  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 опубликованы 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  $\gamma$ -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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

**Главы 1, 2** содержат краткий литературный обзор, в котором рассмотрены:

1) краткие сведения по структуре, механическим свойствам интерметаллида  $\gamma$ -TiAl и сплавов на его основе;



- 2) кинетические особенности и предлагаемые механизмы высокотемпературного окисления сплавов на основе алюминидов титана;
- 3) преимущества процесса МДО легких конструкционных материалов перед другими методами нанесения на них защитных покрытий;
- 4) закономерности и механизм протекания процесса МДО алюминиевых сплавов при пропускании переменного тока между электродами.

В заключении указывается: несмотря на то, что способ МДО стал широко использоваться для получения износостойких и антикоррозионных покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов, до настоящего времени не была исследована возможность увеличения износостойкости сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl и температуры, при которой эти сплавы на воздухе остаются жаростойкими и термостойкими, за счет получения на их поверхности покрытий этим методом. Показать перспективность метода МДО для получения защитных покрытий на сплавах на основе  $\gamma$ -TiAl – одна из основных целей данной работы. Кроме того, так как жаростойкость таких сплавов зависит от концентрации алюминия, природы и концентрации легирующих элементов, необходимо было провести исследования по кинетическим особенностям высокотемпературного окисления сплава (ат. %) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo, из которого начали изготавливать турбинные лопатки в ОАО «УМПО», и разработать технологические режимы получения на его поверхности защитных покрытий методом МДО.

В главах 3, 4 описаны методики получения образцов из сплава (% ат.) Ti – 47,5 Al и образцов, вырезанных из турбинных лопаток (предоставленных ОАО «УМПО»), изготовленных из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo. Описаны назначения компонентов электролитов. Даны схемы и краткие описания емкостных лабораторной (номинальная мощность 1 кВт) и полупромышленной (40 кВт) установок. Приведен основной электрический режим проведения процесса МДО – пропускание переменного тока между электродами, плотность которого 15 А/дм<sup>2</sup>.

Описана методика определения – в какой полупериод протекания переменного тока реализуются интенсивные микродуговые разряды. В описании указан кремниевый р-п фотодиод BPW21R со временем включения – выключения 3 мкс и относительно высокой чувствительностью. В качестве световода применялся стеклянный стержень, соединенный с фоточувствительным элементом фотодиода. Световод подвели к образцу на расстояние около сантиметра и закрепляли его в штативе. Фото-ЭДС регистрировалась на цифровом осциллографе по одному из каналов с одновременной синхронизацией мгновенных значений напряжения по другому каналу. По осцилляциям на кривой мгновенных значений напряжения также судили о наличии микроразрядов в анодные и катодные полупериоды протекания тока.

Фотографирование микроразрядов, возникающих при проведении процесса МДО, проводили при помощи цифрового фотоаппарата Canon PowerShot A540. При

фотографировании использовали ручной режим макросъемки, выдержку 20 мс и 13-кратное увеличение.

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  $\pm 3$  °С. Высокотемпературное (650, 900 °С) циклическое окисление образцов, при отсутствии значительного убывания их массы (очевидного осыпания покрытия или окисной пленки) проводили 120 ч., при длительности каждого цикла 10 ч. Взвешенные образцы при помощи электронных весов AND HR-120 (точность 0,2 мг) помещали в алундовые тигли до проведения процесса их высокотемпературного окисления. После каждого изотермического цикла извлекали тигли из печи и, после их охлаждения на воздухе, 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.

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

Для определения толщины покрытий, полученных способом МДО на сплавах на основе  $\gamma$ -TiAl, применяли толщиномер ISOSCOPE® FMP10 (HELMUT FISHER), работающий по методу вихревых токов. Также при помощи оптического микроскопа Axioskop 40 «Carl Zeiss» определяли толщину покрытий после изготовления поперечных шлифов.

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  $\alpha = 5^\circ$ .

Для заливки образцов в смолу использовали автоматический запрессовочный пресс «SimpliMet 1000» фирмы Buehler, далее при помощи автоматического шлифовально-полировального станка «Vector Phoenix Beta» получали высококачественные шлифы.

Исследование микроструктуры и элементного состава сплавов, а также элементного состава оксидных пленок (покрытий, полученных методом МДО на сплавах на основе  $\gamma$ -TiAl, как без, так и после высокотемпературного окисления образцов), 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.

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

Для установления 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  $80 \pm 5$  мкм, при этом электроконтакты располагали на их боковых сторонах, которые не подвергали истиранию. Затем образцы запрессовывали в смолу 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. 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, при этом обеспечивали равномерное и одинаковое для каждого из образцов условие истирания. Для определения скорости истирания 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 измерения начальной и оставшейся (после каждого цикла) толщин внутренних слоев покрытий с помощью толщиномера и оценивали средние скорости их истирания и образцов без покрытия. Данные по изменению толщин покрытий, полученные разными приборами не различались более чем на 10 %.

Трибологические испытания образцов проводили на автоматизированной машине трения (трибометре) «TRIBOMETER» фирмы CSM Instruments (Швейцария), с номером в государственном реестре средств измерений 44739-10. Испытания проводили в соответствии с «Методикой выполнения измерений коэффициента трения (f) и износа (I) на трибометре “Tribometer” фирмы CSM (Швейцария). МВИ КТИ/10».

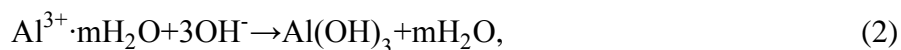
В главах 5, 6 первоначально приведены данные количественного рентгенофазового анализа образцов, вырезанных из выплавленного сплава и турбинной лопатки, после их высокотемпературного отжига в вакууме (таблица). Из этих данных следует, что сплавы состоят из двух фаз. При этом количество фазы  $\gamma$ -TiAl, как минимум, в 3 раза больше, чем фазы  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Потому такие материалы называют сплавами  $\gamma$ -TiAl. Данные сплавы имеют ламельную структуру.

**Таблица – Результаты количественного рентгенофазового анализа образцов**

| Сплав,<br>ат. %                   | Фаза  | Структурный<br>тип | Объёмная<br>доля, % | Массовая<br>доля, % | Периоды<br>решётки, Å. |
|-----------------------------------|---|--------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| Ti – 47,5 Al                      | TiAl<br>(тип L1 <sub>0</sub> )                | tP2/1              | 76                  | 73                  | A = 2,841<br>C = 4,067 |
|                                   | Ti <sub>3</sub> Al<br>(тип D0 <sub>19</sub> ) | hP8/3              | 24                  | 27                  | A = 5,780<br>C = 4,654 |
| Ti – 43,5 Al –<br>4,5 Nb – 1,7 Mo | TiAl<br>(тип L1 <sub>0</sub> )                | tP2/1              | 85                  | 83                  | A = 2,841<br>C = 4,067 |
|                                   | Ti <sub>3</sub> Al<br>(тип D0 <sub>19</sub> ) | hP8/3              | 15                  | 17                  | A = 5,780<br>C = 4,654 |

Затем приводится рабочая гипотеза, которая явилась «инструментом» для получения на сплавах на основе  $\gamma$ -TiAl равномерных по толщине покрытий, имеющих высокие микротвердость и износостойкость их внутренних слоев. В основе данной гипотезы находится неоднократно доказанное сотрудниками кафедры защиты металлов и технологии поверхности НИТУ «МИСиС» существование в покрытиях, получаемых на алюминиевых и магниевых сплавах методом МДО, «эффективных» и «неэффективных» сквозных пор.

Поры, в которых реализуются эффективные микрозаряды, приводящие к росту толщины покрытия, называют «эффективными». Такие сквозные поры незначительно заполнены рыхлыми вторичными продуктами, образующимися при проведении процесса МДО в щелочно-силикатных электролитах, например, по реакциям:



или (с увеличением pH электролита в сквозных порах)



При больших концентрациях ТЖС (более 10 г/л) и относительно небольшом значении рН щелочного электролита ( $\text{pH} < 12,5$ ) в покрытии, формирующемся на сплавах  $\gamma\text{-TiAl}$ , существует небольшое количество «эффективных» сквозных пор, что приводит: 1) к локализации микроразрядов на отдельных участках рабочего электрода (рисунок 1);



Рисунок 1 – Фотография типичного распределения микроразрядов при проведении МДО сплавов на основе  $\gamma\text{-TiAl}$  в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 2  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , 20 ТЖС;  $\times 25$ .

2) к реализации катодных микроразрядов вследствие не только большой энергии, выделяемой в малом количестве «эффективных» сквозных пор, но и за счет избирательного растворения алюминия из интерметаллидов, приводящего, очевидно, к образованию порошкообразного титана в них. При реализации микроразрядов в катодный полупериод протекания тока происходит горение титана (рисунок 2);

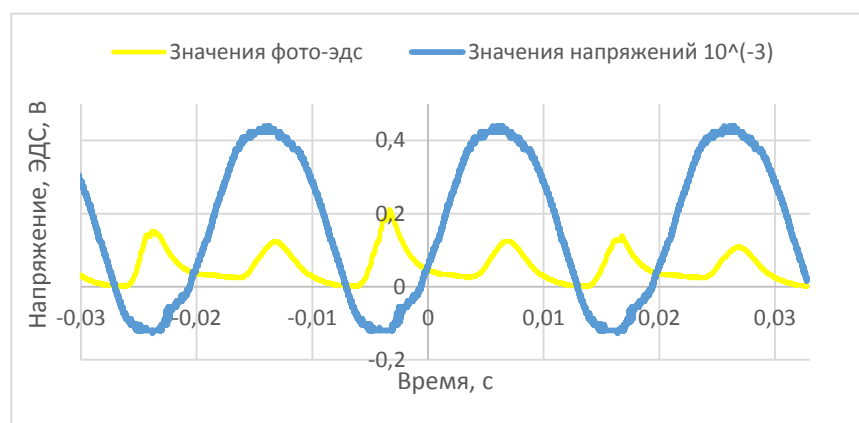


Рисунок 2 – Типичные осцилляции на мгновенных значениях напряжения и фото-ЭДС при протекании МДО сплава на основе  $\gamma\text{-TiAl}$  в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 2  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , 20 ТЖС

3) только при наличии катодных микроразрядов цвет покрытия, сформированного на сплавах на основе  $\gamma\text{-TiAl}$ , аналогичен цвету покрытий, получаемых на титане после его МДО, протекающего по механизму окисления дна сквозных пор.

Именно по этой причине, в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 2  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , 20 ТЖС покрытие, сформированное на сплаве на основе  $\gamma\text{-TiAl}$ , является высокопористым и неравномерным по толщине. Увеличение рН электролита до 12,9 и уменьшение в нем

концентрации ТЖС до 4 г/л позволило получать толстые, равномерные по толщине и менее пористые покрытия (рисунок 3) вследствие увеличения количества плазменных микроразрядов и их равномерного распределения по поверхности рабочего электрода. Увеличение pH приводит к трансформации «неэффективных» сквозных пор в «эффективные» вследствие протекания реакций:

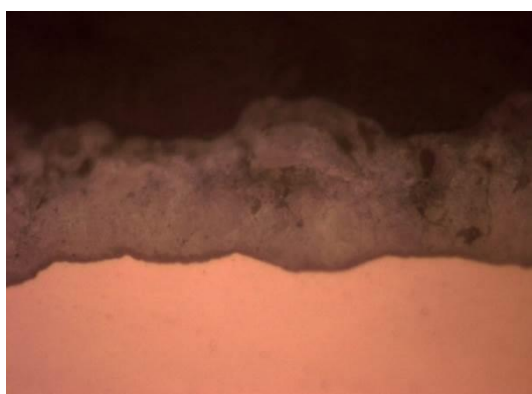
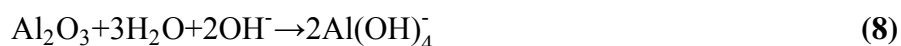
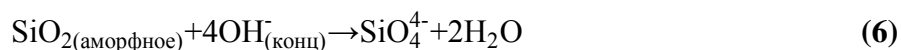


Рисунок 3 – Типичный внешний вид поперечного шлифа образца с покрытием, полученным в водном растворе, содержащем (г/л): 4 NaOH, 2 Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 4 ТЖС (pH = 12,9) на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo; ×400.

Введение в данный электролит 1 г/л NaAlO<sub>2</sub> и 0,35 г/л NH<sub>4</sub>F позволило увеличить концентрацию алюминия в покрытии, при этом распределение элементов в покрытии осталось относительно равномерным (рисунок 4).

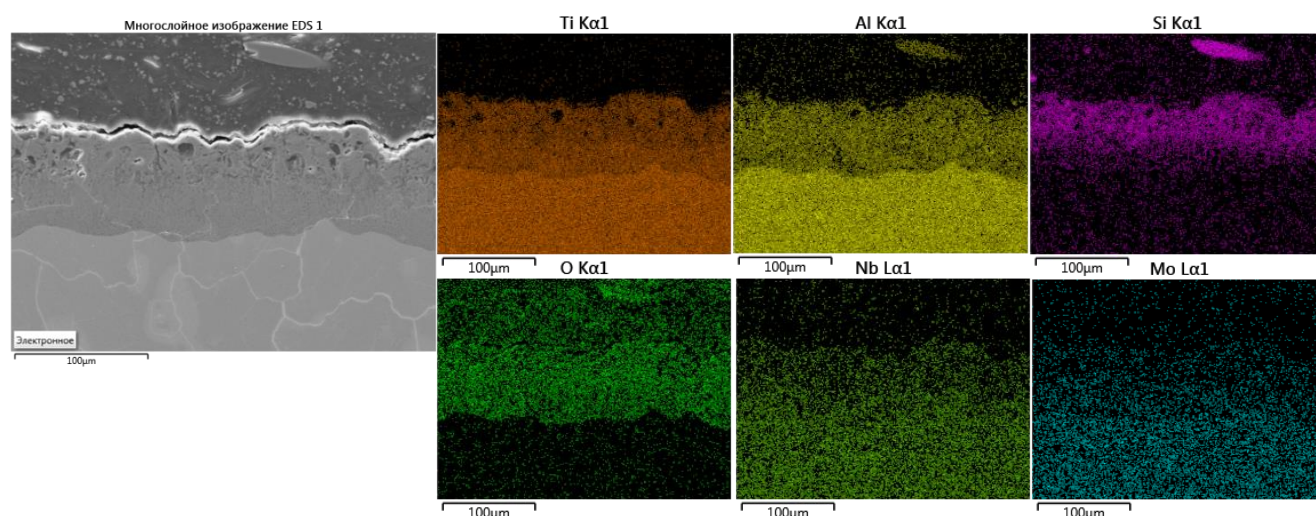


Рисунок 4 – Типичное распределение элементов в покрытиях, полученных в водном растворе, содержащем (г/л): 4 NaOH, 2 Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 4 ТЖС, 1 NaAlO<sub>2</sub>, 0,35 NH<sub>4</sub>F (pH = 12,7) на сплаве Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo (ат. %)

Внутренний слой такого покрытия является твердым (1100-1400 HV) и износостойким (рисунок 5). Износостойкость внутреннего слоя (толщина приблизительно 50 мкм) такого покрытия составляет  $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н/м}$ , что более чем в 2 раза больше износостойкости сплава Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo ( $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н/м}$ ).

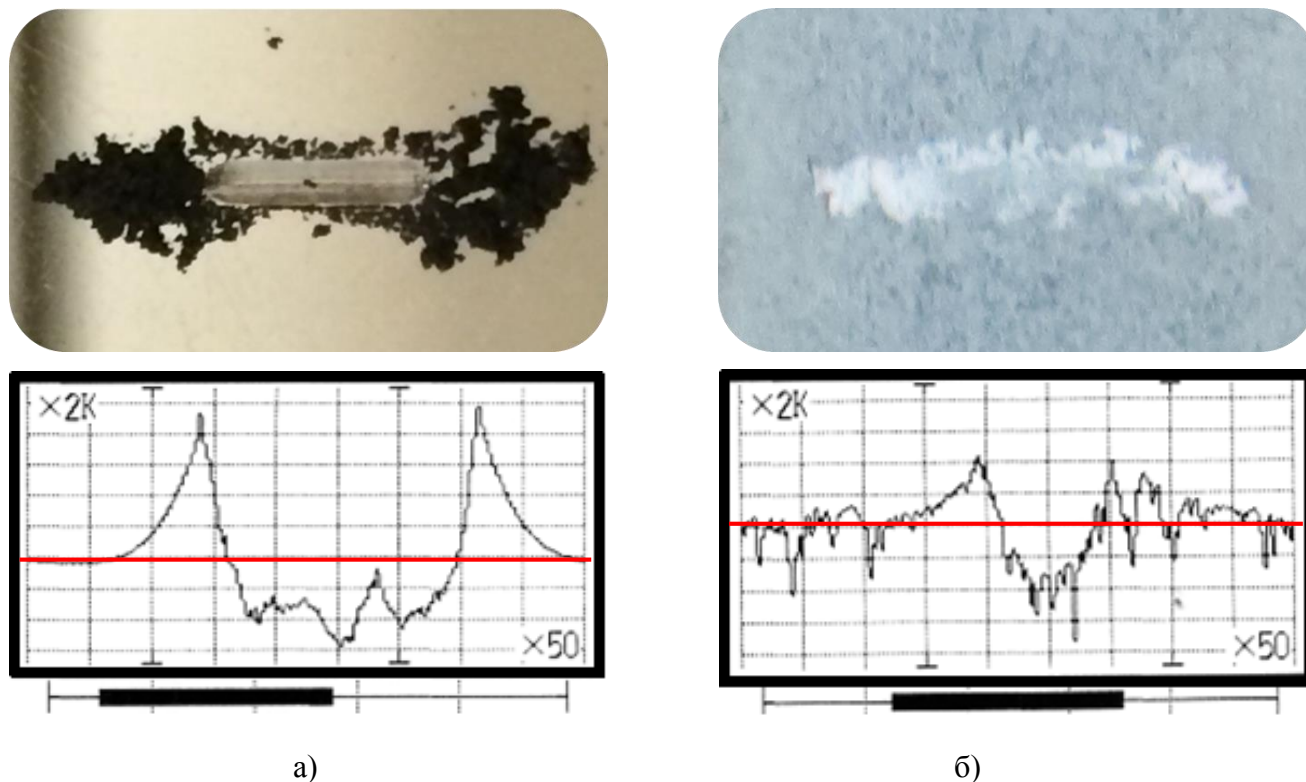


Рисунок 5 – Внешний вид бороздок износа на образцах из сплава (% ат.)

Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo без покрытия (а) и с покрытием толщиной около 50 мкм (б) и соответствующие им профилограммы после трибологических испытаний

Такое покрытие выдерживает не менее 12 циклов нагрева и охлаждения до комнатной температуры (при температуре 650 °С и длительности одного цикла 10 ч.). Таким образом, увеличена износостойкость сплава Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo, из которого отливают лопатки газотурбинного двигателя, предназначенные для работы при температурах менее 650 °С; т. е. при температурах, при которых жаростойкость этого сплава является очень высокой. Однако, такое покрытие не является термостойким при температурах, при которых значительно возрастает скорость окисления сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo. Например, на воздухе при температуре 900 °С такое покрытие растрескивается и осыпается с поверхности образцов после трех или, максимум, пяти циклов испытаний.

Вместе с тем, покрытие толщиной 20 мкм, внешний слой которого состоит из аморфного SiO<sub>2</sub>, а внутренний – в основном из TiAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, полученное в водном растворе, содержащем



3 г/л NaOH 20 г/л ТЖС, не растрескивается, и не осыпается с поверхности образца из сплава Ti – 43,5Al – 4,5Nb – 1,7 Mo при 12 циклах испытаний (при температуре 900 °С и длительности одного цикла 10 ч.). При этом оно увеличивает жаростойкость сплава на основе  $\gamma$ -TiAl, легированного 4,5 % ат. Nb, 1,7 % ат. Mo, не менее чем в 7 раз после 8 циклов испытаний (рисунок 6).

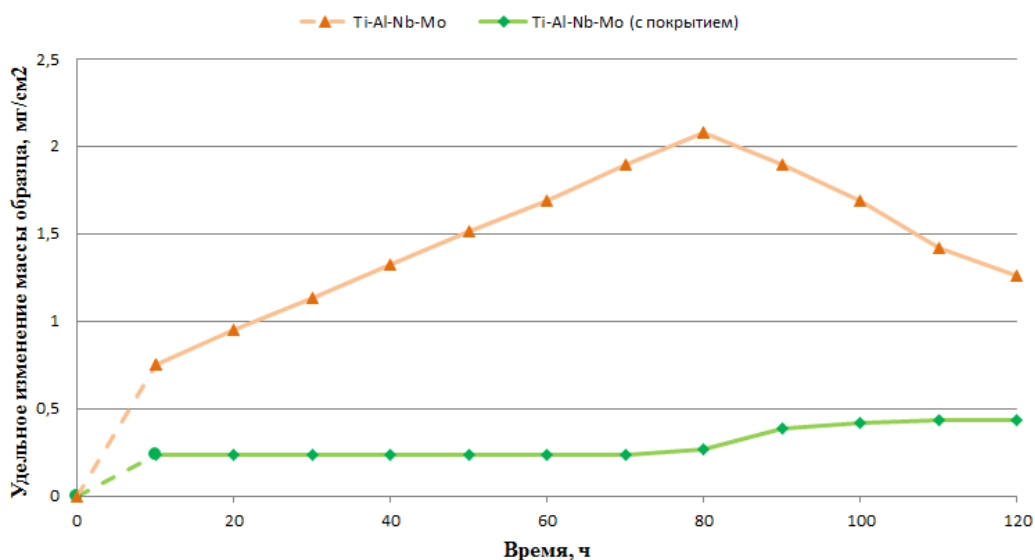


Рисунок 6 – Кинетика удельного изменения массы при 900 °С на воздухе образцов из сплава Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo без покрытия и с покрытием при циклических испытаниях; приведены средние значения удельного изменения массы образцов.

Следует отметить, что: 1) жаростойкость сплава на основе  $\gamma$ -TiAl, даже при меньшей концентрации в нем Al при температуре 900 °С на воздухе увеличивается не менее, чем в 8 раз за счет его легирования 4,5 % ат. Nb и 1,7 % ат. Mo, чего, согласно теории Вагнера – Хауффе, следовало ожидать; 2) чем больше жаростойкость сплава на основе  $\gamma$ -TiAl, тем больше число циклов до растрескивания и осыпания поверхностных оксидных слоев покрытия при высокотемпературном окислении сплавов, прошедших предварительно МДО в водном растворе, содержащем (г/л): 3 NaOH, 2 Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, 20 г/л ТЖС.

Состав щелочно-силикатного электролита для получения термостойкого покрытия был выбран после проведения МДО сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo в щелочных водных растворах, содержащих различные (от 10 до 280 г/л) концентрации ТЖС, и последующих ускоренных циклических (длительность изотермического цикла 5 ч) испытаний полученных покрытий на термостойкость в интервале температур от комнатной до 1000 °С.

Механизм высокотемпературного окисления сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl без покрытия и с покрытием идентичен. Первоначально при окислении сплавов на их поверхности должна образовываться пленка из оксидов всех элементов, термодинамически неустойчивых в данной



окислительной среде (рисунок 7 а). Затем рост пленки на поверхности сплава (% ат.) Ti – 47,5 Al должен протекать при предпочтительном окислении титана вследствие большой концентрации точечных дефектов в частях (островках) пленки из  $\text{TiO}_2$  (рисунок 7 б). При этом контролирующей стадией процесса роста слоя пленки, состоящей из  $\text{TiO}_2$ , будет междоузельная диффузия катионов титана. Затем, вследствие увеличения концентрации алюминия под пленкой из  $\text{TiO}_2$  и протекания реакции типа:



должен начаться рост второго слоя пленки, состоящей преимущественно из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 7 в).

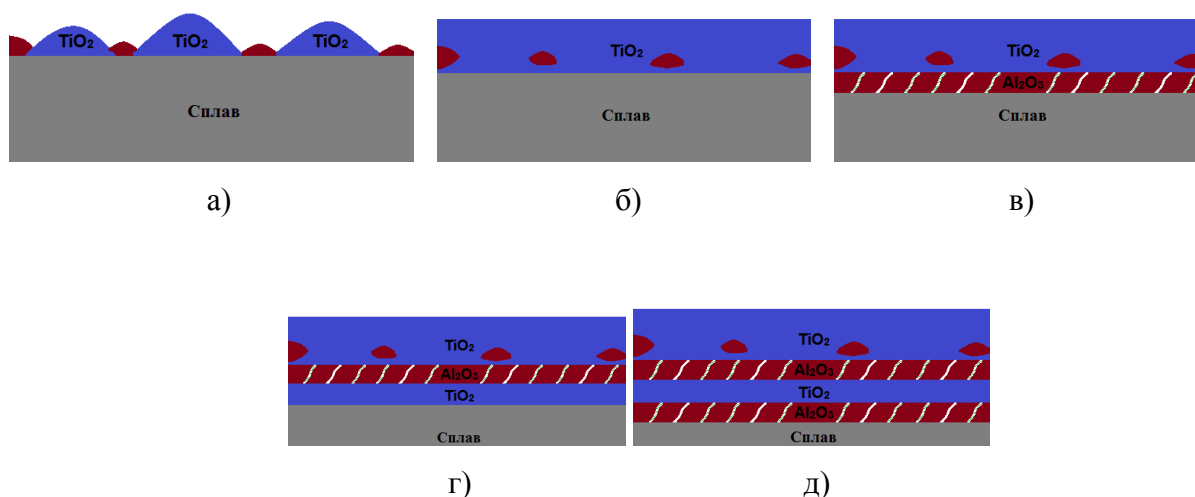


Рисунок 7 – Схема, иллюстрирующая гипотетический послойный механизм образования оксидной пленки с преимущественным содержанием в слоях оксида  $\text{TiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Выделяющийся при протекании реакции (9) титан растворяется в оксидной пленке, и междоузельные катионы титана и электроны диффундируют на границу раздела оксидная пленка – газовая среда, где окисляются, образуя на этой границе  $\text{TiO}_2$ . Рост толщины слоя пленки на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит в основном вследствие междоузельной диффузии катионов алюминия через этот слой. 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  $\text{TiO}_2$ , пронизывающие слой, состоящий преимущественно из оксида алюминия, или, при отсутствии их заполнения, на границе раздела с внешним слоем из  $\text{TiO}_2$  происходит диссоциация этого оксида. Образующийся кислород переносится к металлической основе, окисляя ее (механизм диссоциативной диффузии).

Образование третьего слоя в основном из оксида титана под вторым слоем (рисунок 7 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 вызывать формирование четвертого слоя пленки, состоящего, как и второй ее слой, преимущественно из оксида алюминия (рисунок 7 д).

Таким образом, постоянно происходит 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  $TiO_{2+\delta}$ , где  $\delta$  – избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим его содержанием в этом оксиде).

Такие модельные представления о механизме чередующихся слоев пленки на основе  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  подтверждаются данными: 1) микрорентгеноспектрального анализа (например, рисунок 8); 2) появлением слоя пленки из оксида титана (бело – желтого цвета) на поверхности образцов из нелегированного сплава  $\gamma$ -TiAl после его МДО до толщины покрытия приблизительно 20 мкм и последующего окисления при температуре 900 °С в течение 70 ч.; 3) увеличением в 1,35 раза сопротивления истиранию сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo после его МДО до толщины покрытия приблизительно 20 мкм и последующего высокотемпературного (900 °С) окисления на воздухе в течение 100 ч., приводящего к заполнению сквозных пор микродугового покрытия оксидами  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  (рисунок 9).

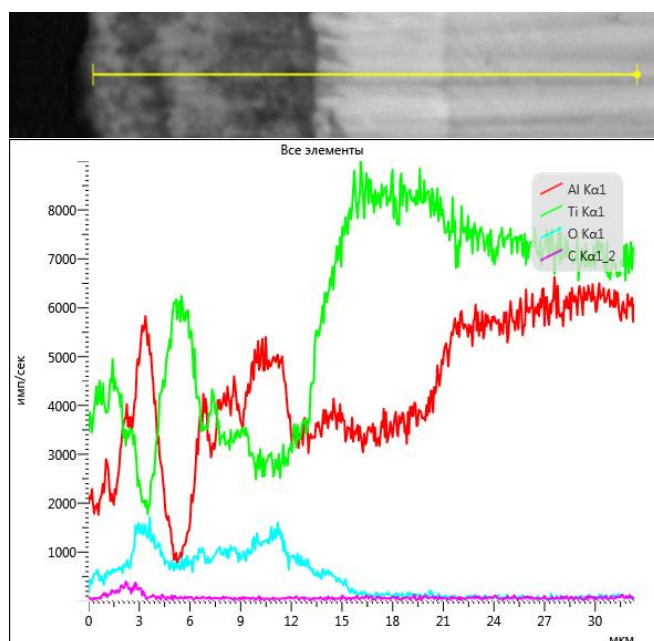


Рисунок 8 – Типичное распределение элементов по толщине оксидной пленки, образованной после циклического высокотемпературного (900 °С) окисления в течение 120 ч. сплава Ti – 47,5 Al, и по толщине слоя сплава, прилегающего к пленке.

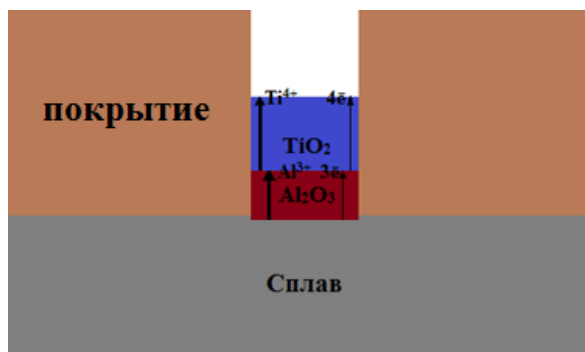


Рисунок 9 – Схема фрагмента оксидной пленки, сформированной на образце из сплава Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo с микродуговым покрытием толщиной 20 мкм после его циклического высокотемпературного окисления на воздухе в течение 120 ч.

На рисунке 10 представлена турбинная лопатка из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo с покрытием, полученным после проведения процесса МДО в водном растворе, содержащем 3 г/л NaOH, 20 г/л ТЖС.

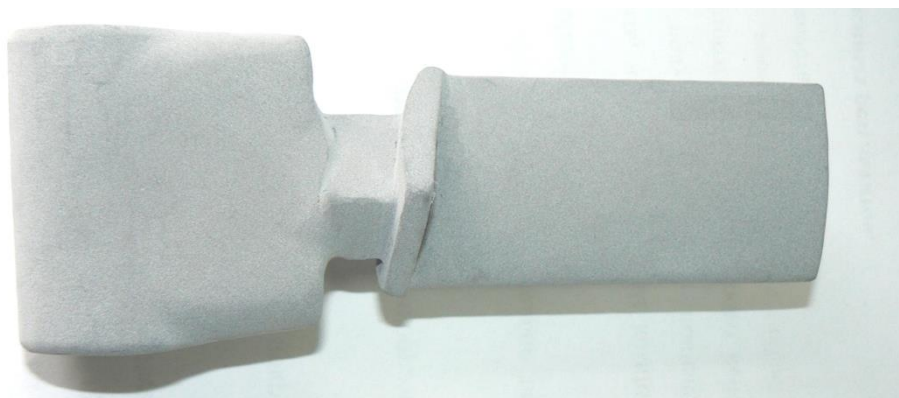


Рисунок 10 – Турбинная лопатка из сплава (% ат.) Ti – 43,5 Al – 4,5 Nb – 1,7 Mo с покрытием толщиной около 20 мкм, полученным способом МДО

Таким образом, показана перспективность применения метода МДО для увеличения температуры, при которой могут функционировать изделия из сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl, легированного элементами, имеющими большую валентность, чем валентность титана.

## ВЫВОДЫ

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

2. Установлены причины зажигания интенсивных катодных, а не только анодных, микроарядов на поверхности рабочего электрода при проведении МДО сплавов на основе

$\gamma$ -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  $\gamma$ -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 pH электролита и концентрации технического жидкого стекла на скорость роста, строение и защитные свойства покрытий, сформированных на сплавах на основе  $\gamma$ -TiAl после их микродугового оксидирования. В основе этого механизма лежит увеличение количества эффективных плазменных микроразрядов на поверхности рабочего электрода с увеличением pH электролита и уменьшение в нем концентрации технического жидкого стекла; б) кинетических особенностей роста оксидной пленки на поверхности сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl как прошедших, так и не прошедших предварительное МДО при их высокотемпературном окислении на воздухе: образование чередующихся слоев на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на их поверхности; заполнение сквозных пор микродуговых покрытий, полученных на сплавах  $\gamma$ -TiAl, слоями на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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.

**Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях и зарегистрированных ноу-хау:**

1. 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, 2011, № 2, с. 58-62.

2. 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, 2011, № 3, с. 59-62.

3. 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  $\gamma$ -TiAl,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al // Физика и химия обработки материалов, 2014, № 1, с. 25-30.

4. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Пустов Ю.А., Стрекалина Д.М., Аванесян Т. Г., Зайяр Линн. Термостойкость сплава на основе интерметаллидов  $TiAl$ ,  $Ti_3Al$  и ее увеличение после микродуговой обработки // «Коррозия: материалы и защита», 2014, № 2, с. 39-42.

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

6. Способ получения микродуговых покрытий на изделиях из алюминиевых сплавов / Ракоч А.Г., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г. Свид. о рег. ноу-хау № 24-023-2011 ОИС от 03.08.2011 г.

7. Состав электролита и способ получения микродуговых покрытий, увеличивающих жаростойкость изделий из алюминидов титана / Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Аванесян Т.Г., Пустов Ю.А., Стрекалина Д.М. Свид. о рег. ноу-хау № 34-023-2013 ОИС от 05.07.2013 г.