

УДК 620.197

А. Е. Михеев, А. В. Гирн, Д. В. Орлова, Е. В. Вахтеев, Т. В. Трушкина

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

Проведены исследования по определению элементного состава микродугового оксидирования покрытий из алюминиевых и титановых сплавов. Установлена зависимость химического состава покрытия от технологических режимов и различных составов электролитов.

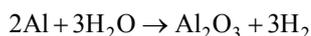
Ключевые слова: микродуговое оксидирование, титановые сплавы, алюминиевые сплавы, элементный анализ.

Алюминиевые и титановые сплавы широко применяются в аэрокосмической и других областях промышленности, что связано с их высокими удельными характеристиками. Однако существуют области, где применение этих сплавов ограничено их невысокой твердостью и износостойкостью. В связи с этим актуальной является задача поверхностного упрочнения алюминиевых и титановых сплавов. Перспективным методом поверхностного упрочнения является микродуговое оксидирование (МДО) [1–5]. Упрочнение металлов при МДО происходит за счет образования на поверхности металла покрытия, которое состоит из оксида металла подложки и оксидов химических элементов, входящих в состав электролита [3].

Важной задачей, особенно при получении покрытий различной цветовой гаммы и покрытий с высокой излучающей способностью, является качественное и количественное определение их химического состава.

В процессе формирования МДО-покрытия большую роль играют плазмохимические и термические процессы, в результате которых на поверхности образуются сложные химические соединения.

Так в растворе силиката натрия при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов химическая реакция протекает по следующей схеме [2]:

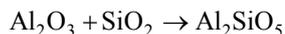


Установлено что полученные покрытия состоят в большинстве случаев из аморфного Al_2O_3 , хотя при определенных условиях наблюдается образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

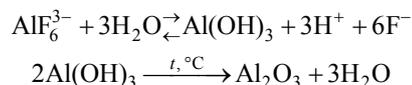
Термическое воздействие может оказывать влияние и на другие компоненты электролита, вызывая их гидролиз (например, солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием). Степень такого воздействия увеличивается с ростом температуры и концентрации электролита, которая сильно повышается в приэлектродном слое из-за выкипания воды:



Далее, претерпевая термическую дегидратацию, кремниевая кислота H_2SiO_3 дает диоксид кремния SiO_2 в виде α -кristаболлита и/или α -кварца, что и наблюдается при микродуговом оксидировании в растворах, содержащих силикаты. При МДО на алюминиевом электроде возможно образование силлиманита:



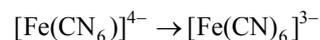
Введение в состав электролитов солей переходных металлов, например, для окрашивания, повышения твердости и других физико-механических свойств, приводит к повышенному содержанию этих металлов в МДО-покрытии и образованию большого количества оксидов различных металлов. Так, по данным работы [6], при обработке алюминия в электролите, содержащем гексафторалюминат натрия, тартрат калия, фторид натрия и гидроксид калия, входящий в состав гексафторалюминат-ион гидролизует, в результате чего образуется гидроксид алюминия, термолит которого в условиях микроплазменных разрядов приводит к образованию в составе покрытий на алюминии оксида Al_2O_3 , который в ходе микродугового оксидирования модифицируется фтором:



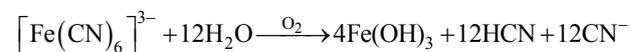
Согласно данным элементного анализа, в покрытии образуется оксид алюминия, модифицированный фтором, формула которого может быть представлена в виде $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}\text{F}_x$, характерном для стеклофазы [6].

При обработке алюминиевых и титановых сплавов [7] в электролите, содержащем дигидрофосфат натрия, ферроцианид калия, вольфрамат натрия или молибден натрия, методом рентгенофазового анализа установлено наличие в покрытии шпинелей FeAl_2O_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{WO}_3$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_3$, Al_2O_3 и AlPO_4 на алюминии и его сплавах и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ – на титане и его сплавах. Кроме того, на сплавах алюминия и титана установлено наличие соединения K_3FeO_4 . Шпинель состава FeAl_2O_4 , синтез которой осуществляется на алюминиевом аноде, обеспечивает покрытие черный цвет.

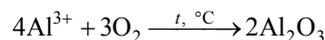
При анодной поляризации ферроцианидов происходит анодное окисление последних:



Далее, при наличии кислорода идет распад комплексного аниона:



В результате плазмохимической реакции на аноде имеем





Кроме того, черный цвет покрытиям придает соединение K_3FeO_4 , который получается на аноде сплавлением K_2O с Fe_2O_3 в атмосфере кислорода. Аналогичные реакции проходят на титане и его сплавах [7].

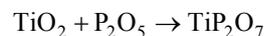
При получении на поверхности изделий, выполненных из алюминиевых и титановых сплавов, черных покрытий в электролите, в состав которого входят гексаметафосфат натрия и метаванадат натрия или аммония, результаты рентгенофазового анализа показали, что в них содержатся оксиды ванадия V_4O_9 и V_2O_4 . На основании количественных анализов следует, что внешний слой покрытия преимущественно состоит из V_4O_9 и V_2O_4 с включением оксидов фосфора и незначительным включением оксидов алюминия. Слой покрытия, прилегающий к металлу, состоит из собственного оксида обрабатываемого металла.

Механизм образования черных пленок со слоистой структурой схематически можно представить следующим образом. Первоначально в доискровой области обработки идет окисление металла с образованием собственного оксида. При достижении определенной толщины пленки появляются искровые разряды. Далее, при достижении определенного напряжения на аноде, механизм образования покрытия претерпевает изменение. Внешне это проявляется в изменении характера искрения на аноде и появлении на серо-белой первичной пленке черных точек зародышей фаз оксидов ванадия. При дальнейшем ведении процесса оксидирования черные участки разрастаются, покрывая всю поверхность пленки. При этом напряжение на аноде остается примерно постоянным. В этот период возникают условия для преимущественного роста пленки за счет оксидов ванадия, что можно объяснить возникновением трудностей в диффузии ионов металла подложки во внешнюю часть растущей пленки за счет формирования объемных зарядов в пленке и образованием микроплазменных разрядов в пространстве между областью объемных зарядов и электролитом, т. е. в поверхностной части растущей пленки, что приводит к ее дальнейшему росту за счет элементов электролита, причем преимущественно за счет оксидов ванадия [8].

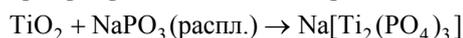
При обработке титана [9] в электролите, содержащем алюминат, сульфат, тетраборат натрия и борат алюминия, образуется эмалевидная пленка, плотная, белого цвета, состоящая из рутила TiO_2 , шпинелли Al_2TiO_5 и корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При нанесении покрытия на титановые сплавы [10] в электролите, содержащем фосфат натрия и иодат калия, локальное повышение температуры (до 2800–3000 °С) в момент искрения, приводит к переплавке продуктов оксидирования. Адсорбированные в начальный период анодирования (до 100 В) ионы под воздействием высокого напряжения (400–500 В) и

температуры образуют соединения с двуокисью титана типа фосфидов или P_2O_5 , о чем свидетельствует наличие на всех рентгенограммах обширной аморфной фазы, которую на основании данных ОЖЕ-спектроскопии необходимо отнести к соединениям типа фосфидов или P_2O_5 . Фосфорный ангидрид образует с двуокисью титана дифосфат титана по реакции

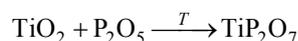
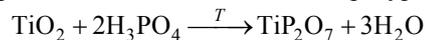


Кроме того, при сплавлении TiO_2 с фосфатом натрия происходит образование комплексного соединения триортофосфатодититаната натрия:



Эти соединения улучшают электрофизические свойства оксидных пленок [3].

В работе [3] авторы, исследуя фазовый состав покрытий, формируемых на титане в фосфатном электролите, пришли к выводу, что появление рутильной фазы связано с возникновением интенсивных микродуг на поверхности анода при высоких потенциалах формирования. Это подтверждает тот факт, что температурный фактор является одним из основных при формировании соответствующих структур при МДО-процессе; при более низких потенциалах формирования в составе покрытий обнаружены TiO_2 (анатаз), TiP_2O_7 , $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и аморфная фаза. Образование TiP_2O_7 на аноднополяризованном электроде из титана возможно в результате взаимодействия оксида титана с ортофосфорной кислотой или с фосфорным ангидридом при воздействии высоких температур:



На аноде температурный режим для протекания указанных реакций реализуется в зонах пробоя. Синтез триортофосфатодититаната натрия $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ характерен для гидротермальных процессов с системе $\text{TiO}_2\text{-NaHPO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Обнаруженные рентгеноаморфные фазы в покрытии, по предположениям авторов, состоят из стеклофаз, формируемых в системе $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.

Таким образом, несмотря на большое количество исследований элементного состава МДО-покрытий, количественное соотношение соединений, входящих в покрытие, исследовано недостаточно. Поэтому в работе проведены экспериментальные исследования по определению количественного соотношения химических соединений, входящих в МДО-покрытие, при различных технологических режимах обработки на алюминиевых и титановых сплавах.

Обработке подвергались образцы алюминиевого сплава АМг6. Формирование покрытий проводили в двух электролитах:

– 4 г/л КОН, 10 г/л Na_2SiO_3 (№ 1);

– 2 г/л КОН, 14 г/л алюминат натрия NaAlO_2 (№ 2).

Обрабатывали образцы в следующих режимах: плотность тока $I = 5 \dots 40 \text{ А/дм}^2$; продолжительность оксидирования – 60 мин; соотношение анодной и катодной составляющей силы тока $I_{\text{к}}/I_{\text{а}} = 0, -1, 2$, температура электролита – 15...40 °С.

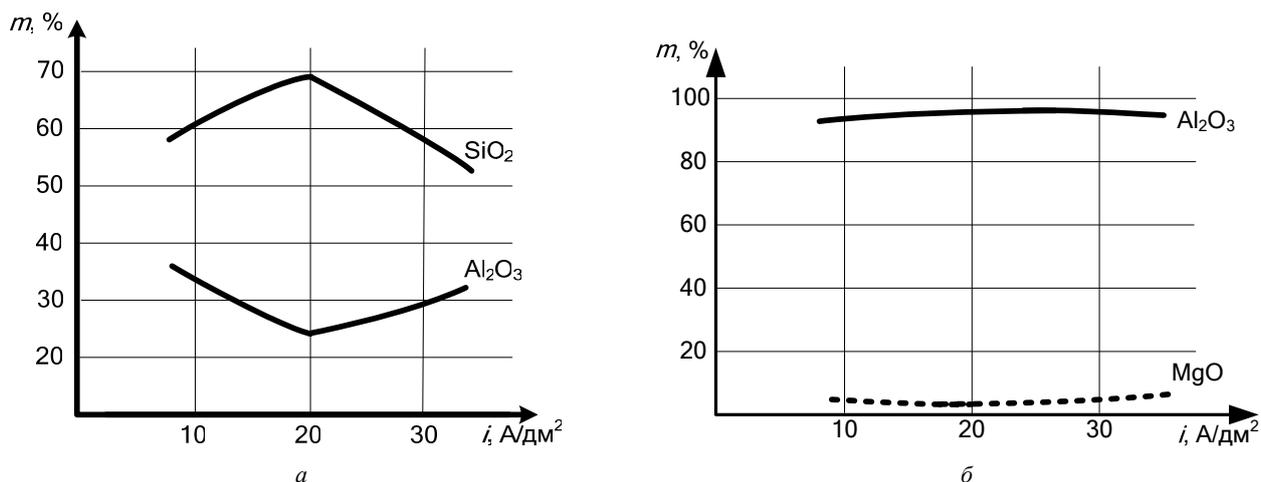


Рис. 1. Изменение содержания оксидов в МДО-покрытии в зависимости от плотности тока: а – электролит 1; б – электролит 2

Таблица 1

Составы электролитов и оптимальные параметры технологических режимов

№ образца	Состав электролита	Режимы обработки
1	Na ₂ HPO ₄ – 60 г/л	t = 20 мин, I = 16 А/дм ² , U = 360–380 В
2	Na ₆ P ₆ O ₁₂ – 30 г/л NaVO ₃ ·2H ₂ O – 20 г/л	t = 10 мин, I = 32 А/дм ² , U = 300–380 В
3	NaH ₂ PO ₄ – 20 г/л K ₄ [Fe(CN) ₆]·4H ₂ O – 25 г/л Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O – 5 г/л	t = 30 мин, I = 16 А/дм ² , U = 210–300 В
4	Na ₂ SiO ₃ – 50 г/л KOH – 30 г/л	t = 10 мин, I = 32 А/дм ² , U = 250–300 В

Таблица 2

Результаты химического анализа покрытий

№ образца	Содержание оксидов в покрытии, %						
	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
1	70,96	24,76	2,78	–	–	0,0749	–
2	47,19	33,08	–	–	17,37	0,184	–
3	38,77	27,85	–	–	–	22,78	2,01
4	39,95	–	1,61	57,00	–	0,0652	–

При помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Quant'x исследовался химический состав полученных покрытий (рис. 1). По результатам элементного анализа на образцах алюминиевых сплавов, оксидируемых в электролите 1 было выявлено значительное содержание таких оксидных элементарных форм, как SiO₂ и Al₂O₃ (рис. 1, а). При обработке в электролите 2 в покрытии выявлен оксид Al₂O₃ и незначительное количество MgO, образующегося за счет магния, входящего в состав сплава (рис. 1, б).

В результате исследований выявлено, что наибольшее содержание твердой фазы Al₂O₃ увеличивается при увеличении катодной составляющей по току (рис. 2).

Также исследовался элементный состав покрытий на титановых образцах, выполненных из сплава ВТ14.

Составы электролитов и параметры технологических режимов приведены в табл. 1.

Результаты исследования элементного состава полученных покрытий приведены в табл. 2.

Поскольку наиболее твердым из соединений в покрытии является TiO₂, то для получения износостойких покрытий на титановых сплавах обработку необходимо проводить в электролите 1. Далее исследовалось влияние технологических режимов обработки на содержание TiO₂ в покрытии. Покрытия формировали при соотношениях анодной и катодной составляющих I_к/I_а от 0,6 до 1,2, плотностях тока в диапазоне от 10 до 40 А/дм², в течении 5–30 мин. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Химический анализ показывает, что больше всего оксида титана в покрытии, полученном при соотно-

шении анодной и катодной составляющих тока $I_k = 1$, плотности тока $i = 40 \text{ А/дм}^2$ и времени обработки $t = 10$ мин.

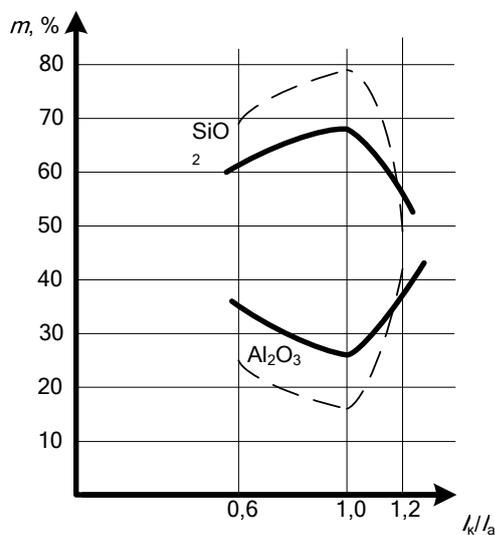


Рис. 2. Изменение химического состава МДО-покрытия в зависимости от I_k/I_a в электролите 1:
— $i = 10 \text{ А/дм}^2$; --- $i = 20 \text{ А/дм}^2$

Таким образом, в работе установлена связь между технологическими параметрами МДО обработки и количественным и качественным содержанием химических соединений в покрытии. Выявлены пути повышения содержания химических соединений, обеспечивающих покрытию повышенную износостойкость.

Библиографические ссылки

1. Николаев А. В., Марков Г. А., Пищевичный Б. Н. Новое явление в электролизе // Изв. СО АН СССР. Серия «Химические науки». 1977. Вып. 5. С. 32–33.

2. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов и др. М.: ЭКОМЕТ, 2005.

3. Гордиенко П. С., Гнеденков С. В. Микродуговое оксидирования титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997.

4. Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз / А. И. Мамаев, В. А. Мамаева, В. Н. Бориков, Т. И. Дорофеева. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010.

5. Бутягин П. И., Хохряков Е. В., Мамаев А. И. Влияние состава электролита на износостойкость МДО-покрытий // Технология металлов. 2005. № 1. С. 36–40.

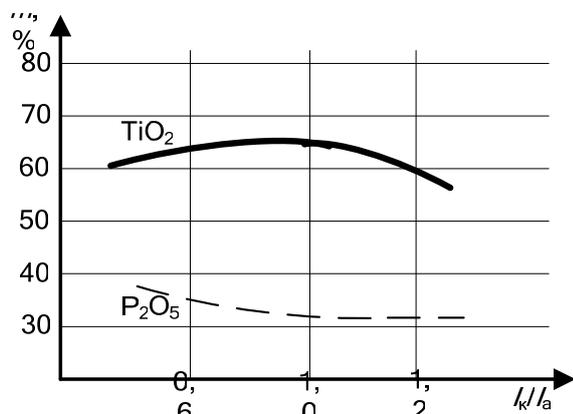
6. Способ получения защитных покрытий на алюминии и его сплавах: пат. РФ №2112087 / Гнеденков С. В., Хрисанфова О. А., Ковряков А. Н. и др. Оpubл. 23.09.1996. С25D11/06.

7. Способ получения оптически черных защитных покрытий на вентильных металлах: пат. РФ № 2096534 / Яровая Т. П., Гордиенко П. С., Руднев В. С., Недозоров П. М.. Оpubл. 15.03.1998. С25D11/02, С25D11/14.

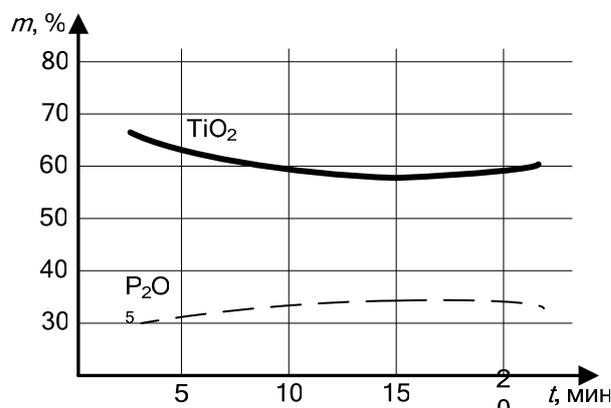
8. Способ микродугового получения защитных пленок на поверхности металлов и их сплавов: пат. РФ № 2061107 / Руднев В. С., Гордиенко П. С., Курносоева А. Г., Орлова Т. И.. Оpubл. 27.05.1996. С25D11/06.

9. Электролит для формирования покрытий на вентильных металлах: пат. РФ № 2046156 / Гордиенко П. С., Гнеденко С. В., Хрисанфова О. А. и др. Оpubл. 20.10.1995. С25D11/04.

10. Электролит для анодирования титана и его сплавов: пат. РФ № 1156409 / Гордиенко П. С., Хрисанфова О. А., Нуждаев В. А., Звачайный В. П. Оpubл. 10.06.1996. С25D11/26.



а



б

Рис. 3. Изменение химического состава МДО-покрытия в зависимости:
а – от соотношения анодной и катодной составляющих тока ($i = 40 \text{ А/дм}^2$, $t = 10$ мин);
б – времени обработки ($i = 40 \text{ А/дм}^2$, $I_k/I_a = 1$)

A. E. Mikheyev, A. V. Girn, D. V. Orlova, E. V. Vakhteev, T. V. Trushkina

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON ELEMENT STRUCTURE OF MDO COVERINGS OF ALUMINIUM AND TITANIC ALLOYS

Researches on definition of element structure of MDO of coverings of aluminum and titanic alloys are performed. Dependence of chemical composition of covering on technological modes and various compositions of electrolytes is traced back.

Keywords: micro-arc oxygenating, titanic alloys, aluminum alloys, element analysis.

© Михеев А. Е., Гирн А. В., Орлова Д. В., Вахтеев Е. В., Трушкина Т. В., 2012

УДК 621.74.04.01

Л. А. Оборин, В. А. Колмыков, В. П. Назаров

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГАЗОСТАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЛИТЫХ КОРПУСНЫХ ДЕТАЛЕЙ ТУРБОНАСОСНЫХ АГРЕГАТОВ

Рассмотрены особенности технологии высокотемпературной газостатической обработки литых корпусных деталей, изготовленных из жаростойких и жаропрочных сталей и сплавов. Приведены результаты исследований и оптимальные режимы обработки.

Ключевые слова: температура, газ, давление, время.

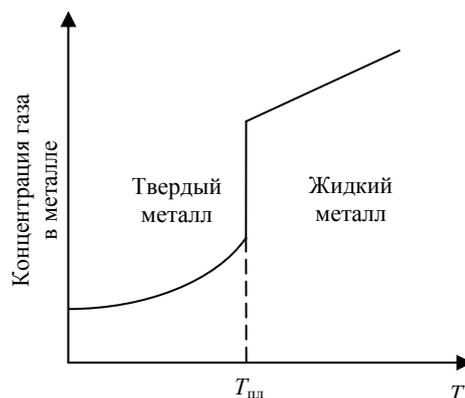
Корпусные детали турбокомпрессорных агрегатов многих современных жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) изготавливаются из жаростойких сталей ВНЛ-1, ВНЛ-6 и жаропрочного сплава ВЖЛ-14 методом точного литья по выплавляемым моделям. В связи с напряженными температурными и динамическими параметрами рабочей среды к отливкам предъявляются высокие требования не только по прочности и тепловой стойкости, но и герметичности (газонепроницаемости) конструкции. Для тонкостенных деталей газового тракта это требование особенно трудно выполнимо, поскольку в материале отливки имеются раковины, рыхлоты, пустоты и другие микронеплотности, нарушающие герметичность стенок корпуса в процессе испытаний и эксплуатации двигателя.

Уменьшить или исключить раковины изделия в процессе литья не всегда удается. Поэтому применяют различные методы обработки отливок с целью удаления или уменьшения размеров и количества раковин в отлитом изделии. К наиболее эффективным из них следует отнести:

- высокотемпературную газостатическую обработку (ВГО);
- покрытие поверхности отливки специальными герметиками.

Исследовали влияние ВГО на газонепроницаемость изделия. Металлографический анализ показал, что раковины в отливке имеют размер ~ 1 мм. Как известно, металлы в расплавленном и твердом состояниях заметно растворяют газы. Основными растворяемыми газами являются водород H_2 , кислород O_2 и, в малой степени, азот N_2 . Например, растворимость водорода в никеле достигает $3-15 \text{ см}^3$ на 100 г

[1]. Это часто наблюдается в сплавах металлов на основе железа Fe и никеля Ni (элементы 8-й группы периодической системы Д. И. Менделеева) [1]. Растворимость водорода в расплаве металлов выше, чем в твердом металле, при этом растворимость скачкообразно уменьшается при затвердевании расплавленного металла, как показано на рисунке.



Растворимость газов в металлах в зависимости от температуры

Поэтому при затвердевании расплавленного металла пузырьки выделившегося газа иногда не успевают удалиться в расплав и захватываются затвердевшим металлом, образуя раковины, заполненные газом.

При больших скоростях кристаллизации пустоты, как правило, сферические, а при медленных они имеют вытянутую форму вдоль направления кристалли-