

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Факультет
машиностроения и транспорта
(наименование)

Кафедра
Сварочное, литейное производство
и материаловедение
(наименование)

Направление подготовки

22.03.01 «Материаловедение и
технология материалов»
(код и наименование)

Профиль

«Материаловедение и технология новых
материалов»
(наименование)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему

«Исследование влияния состава электролита на структуру и
свойства покрытий, полученных микродуговым
оксидированием»

Студент


(подпись, дата)

Козин Олег Алексеевич
(фio полностью)

Научный руководитель
к.т.н., доцент


(подпись, дата)

Чугунов С.Н.
(фамилия, инициалы)

Нормоконтролёр
к.т.н., доцент


(подпись, дата)

Хорин А.В.
(фамилия, инициалы)

Работа допущена к защите (протокол заседания кафедры от 04.06.18 № 11)

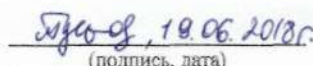
Заведующий кафедрой


(подпись, дата)

Логинов О.Н.
(фамилия, инициалы)

Работа защищена с отметкой хорошо (протокол заседания ГЭК от 19.06.2018 № 5)

Секретарь ГЭК
к.т.н., доцент


(подпись, дата)

Гуськов М.С.
(фамилия, инициалы)

ФГБОУ ВО ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ОТЗЫВ

НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ

РАБОТУ СТУДЕНТА

Козина Олега Алексеевича

Тема работы:

«Исследование влияния состава электролита на структуру и свойства покрытий, полученных микродуговым оксидированием»

Выпускная квалификационная работа Козина О.А. состоит из расчетно-пояснительной записки и содержит 55 страниц, 8 рисунков, 11 таблиц, 46 источников, 1 приложение. Выпускная квалификационная работа Козина О.А. выполнена в соответствии с заданием. Пояснительная записка содержит следующие разделы: аннотацию; аналитическую часть; теоретическую часть; экспериментальную часть; заключение.

Во время подготовки выпускной квалификационной работы Козин О.А. проводил свою работу в отставании от календарного графика, проявил творческую самостоятельность и начальные инженерно-технические знания, зарекомендовал себя с положительной стороны. Работа проводилась планомерно, в требуемом объеме, возникающие по работе замечания исправлялись.

При работе над теоретической и экспериментальной частями работы Козин О.А. зарекомендовал себя положительно в изучении основ в области материаловедения, обладающий начальной квалификацией и техническими навыками, и умеющий на качественном уровне самостоятельно решать конструкторские и технологические задачи в области материаловедения, использовать техническую и нормативную документацию.

Считаю, что Козин О.А. заслуживает присвоения квалификации бакалавра, по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», профиль «Материаловедение и технологии новых материалов».

Руководитель ВКР

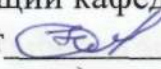
к.т.н. доцент каф. «Сварочное, литейное
производство и материаловедения» ПГУ



Чугунов С.Н.

ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ МАШИНОСТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «СВАРОЧНОЕ, ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой СЛПиМ
к.т.н., доцент  О.Н. Логинов

подпись

«  » 12 2017 г.

ЗАДАНИЕ
на выпускную квалификационную работу

Студенту гр. 14МТ1 Факультета машиностроения и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технология материалов»

Козину Олегу Алексеевичу.

Научный руководитель работы: к.т.н., доцент Чугунов С.Н.

Время выполнения ВКР: с 08.12.2017 г. по 08.07.2018 г.

Место преддипломной практики: кафедра «Контроль и испытания материалов» ПГУ.

Тема работы: *Исследование влияния состава электролита на структуру и свойства покрытий, полученных микродуговым оксидированием.*

Тема утверждена приказом ректора ПГУ № 1253/О от 08 декабря 2017 г.

Техническое задание на работу (назначение устройства, условия применения, внешние воздействия, специальные требования и т.п.): *исследовать влияние состава электролита на структуру и свойства покрытия, полученного методом микродугового оксидирования.*

Объём и содержание основной части работы

Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, расчетов, обоснований, описаний):

- введение с обоснованием актуальности темы исследования, установления объекта и предмета, постановкой цели и задач исследования;
- литературный обзор титановых сплавов, растворов электролитов, технологии получения многофункциональных защитных покрытий методом микродугового оксидирования;
- исследовательский раздел – обоснование применяемых методов исследования, оборудование и методика исследования;
- экспериментальный раздел – описание результатов исследования и выявленных зависимостей;
- заключение – выводы и обоснования по теме работы и полученным результатам.

Презентация бакалаврской работы (перечень и содержание плакатов)

- тема ВКР 1л А4;
- цели и задачи исследования 1л А4;
- классификация электролитов и их влияние 1л А4;
- классификация защитных покрытий 1л А4;
- основные механические свойства титановых сплавов и их химический состав 1л А4;
- микродуговое оксидирование 1л А4;
- химический состав электролитов и параметры микродугового оксидирования для сплава ВТ1-0 1л А4;
- зависимость средних значений пористости и микротвердости от типа электролита 1л А4;
- заключение 1л А4.

Рекомендуемая литература:

1. **Суминов, И.В. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование)** [Текст]: учеб. для вузов / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов. - М.: ЭКОМЕТ, 2005. - 368 с.

2. **Дударева, Н.Ю. Влияние режимов микродугового оксидирования на свойства формируемой поверхности** [Текст] / Н.Ю. Дударева // Вестник УГАТУ Т.17 №3 (56) - Уфа: УГАТУ, 2013 - С. 217-222.

3. **Суминов, И.В. Микродуговое оксидирование (обзор)** [Текст]: учеб.-метод. пособие / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, А.М. Борисов, - М: «МАТИ» - Российский гос. тех. ун-т им. К.Э. Циолковского - 38 с.

Дата выдачи задания: 08.12.2017 г.

Руководитель ВКР:

к.т.н, доцент

 С.Н. Чугунов

Задание к исполнению принял студент

гр. 14МТ1

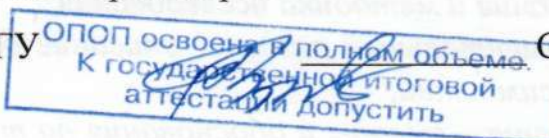
 О.А. Козин

08 декабря 2017 г.

Выпускную квалификационную работу к защите допустить

Декан факультета машиностроения и транспорта

Политехнического института ППУ



С.Ю. Киреев

**ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ МАШИНОСТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «Сварочное, литейное производство и материаловедение»**

Протокол

проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной квалификационной работы на тему «Исследование влияния состава электролита на структуру и свойства покрытий, полученных микродуговым оксидированием» студента 4 курса Факультета машиностроения и транспорта ПИ ПГУ, очной формы обучения, группы 14МТ1 Козина Олега Алексеевича направления подготовки/специальности 22.03.01 Материаловедение и технология материалов/Материаловедение и технология новых материалов

Скрин результатов проверки из краткого отчета

Результат проверки на плагиат бакалаврской работы Козина Олега Алексеевича составляет 64 % оригинальности, что соответствует существующим требованиям стандарта СТО ПГУ 3.12-2015. Выпускная квалификационная работа может быть рекомендована к защите

16.06.2018

Руководитель ВКР,
к.т.н доцент Чугунов С.Н.

Краткий отчет - Антиплагиат. ВУЗ | Вывод отчета на печать

https://pnzgu.antiplagiat.ru/report/print/378?short=true&c=0

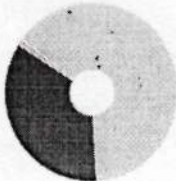
Список: http://www.forexpl... http://www.bankru... http://ok.ru/ http://www.yandex... http://fishmaster... Яндекс.Радио Курс: Пример курс: http://vk.com/id777

АНТИПЛАГИАТ
ТВОРИТЕ СОБСТВЕННЫМ УМОМ

Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: Акимова Ольга Борисовна (meta@pnzgu.ru / ID: 254)
Проверяющий: Акимова Ольга Борисовна (meta@pnzgu.ru / ID: 254)
Организация: Пензенский государственный университет
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» <http://pnzgu.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ	ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ						
№ документа: 378 Начало загрузки: 16.06.2018 11:14:10 Длительность загрузки: 00:00:04 Имя исходного файла: ВКР Козин 14МТ11 Размер текста: 2614 кБ Тип документа: Выпускная квалификационная работа Символов в тексте: 64498 Слов в тексте: 7578 Число предложений: 526	Последний готовый отчет (ред.) Начало проверки: 16.06.2018 11:14:15 Длительность проверки: 00:00:42 Комментарий: не указано Модули поиска: Сводная коллекция ЭБС, Коллекция РГБ, Цитирование, Коллекция eLIBRARY.RU, Модуль поиска Интернет, Модуль поиска перефразирований eLIBRARY.RU, Модуль поиска перефразирований Интернет, Модуль поиска "ПГУ", Модуль поиска общеупотребительных выражений, Коллекция вузов						
	<table border="1"><thead><tr><th>ЗАИМСТВОВАНИЯ</th><th>ЦИТИРОВАНИЯ</th><th>ОРИГИНАЛЬНОСТЬ</th></tr></thead><tbody><tr><td>35,31%</td><td>0,56%</td><td>64,13%</td></tr></tbody></table>	ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	35,31%	0,56%	64,13%
ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ					
35,31%	0,56%	64,13%					



Ректору Пензенского
Государственного университета
А. Д. Гулякову
студента 4 курса ФМТ
очной формы обучения
Козина Олега Алексеевича

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Козин Олег Алексеевич, студент 4 курса очной формы обучения направления подготовки 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат» выпускной квалификационной работы на тему *«Исследование влияния состава электролита на структуру и свойства покрытий, полученных микродуговым оксидированием»*, выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я ознакомлен с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования – программам бакалавриата, программам специалитета и программам магистратуры», согласно которому обнаружение плагиата является основанием для недопуска ВКР к защите и отчисления из университета.

 16.06.2018

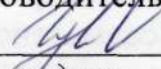
ВКР представлена на проверку 16.06.2018

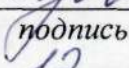
Руководитель ВКР  С.Н.Чугунов

ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ МАШИНОСТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТА
кафедра «Сварочное, литейное производство и материаловедение»

«Утверждаю»

Руководитель ВКР

к.т.н., доцент  С.Н. Чугунов

«08»  12 2017 г.

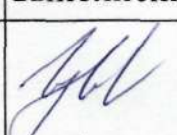
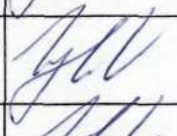
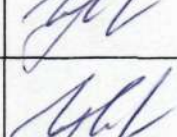
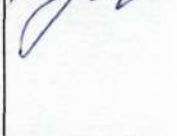
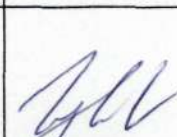
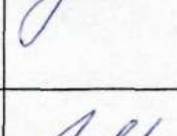
КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

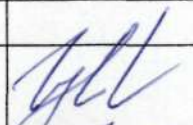
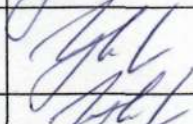
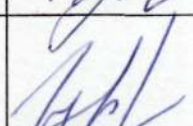
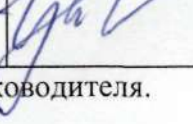
на выпускную квалификационную работу

Студенту гр. 14MT1 Факультета машиностроения и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технология материалов»

Козину Олегу Алексеевичу.

Тема работы: Исследование влияния состава электролита на структуру и свойства покрытий, полученных микродуговым оксидированием.

Наименование этапа работы	Срок исполнения		Отметка о выполнении
	начало	окончание	
1 Получение задания, его уяснение, беседа с руководителем. Подготовка к выполнению ВКР.	08.12.17	18.12.17	
2 Подбор и изучение рекомендованной литературы.	18.12.17	22.01.18	
3 Изучение объекта исследования, постановка цели и задачи работы. Написание введения.	22.01.18	07.02.18	
4 Литературный и патентный поиск по теме исследования. Теоретический анализ технического уровня и тенденций развития в области получения электролитов для создания оксидных покрытий.	07.02.18	16.03.18	
5 Обоснование применяемых методов исследования, оборудование и методика планируемых экспериментов. Разработка программы эксперимента и его осуществление. Написание второго раздела работы.	17.03.18	01.05.18	
6 Экспериментальный раздел – описание результатов исследования и выявленных зависимостей. Написание третьего раздела.	01.05.18	07.05.18	
7 Завершение оформления пояснительной за-	07.05.18	10.05.18	

писки, схем и рисунков.			
8 Представление завершенной ВКР нормо-контролеру	28.05.18	18.06.18	
9 Представление ВКР руководителю на про-смотр и проверку на плагиат.	04.06.18	16.06.18	
10 Предварительная защита ВКР	13.06.18	14.06.18	
11 Полное завершение всех работ и представ-ление зав. кафедрой на подпись пояснительной записки (совместно с графической частью, протоколом проверки на плагиат и отзывом руководителя)	15.06.18	18.06.18	
12 Защита выпускной квалификационной рабо-ты	18.06.18	08.07.18	

Прохождение каждого этапа подготовки ВКР подтверждается подписью руководителя.

Студент учебной группы 14MT1  О.А. Козин
"08 " декабря 2017 г.

Аннотация

Выпускная квалификационная работа содержит 55 страниц, 8 рисунков, 11 таблиц, 46 источников используемой литературы, 1 приложение.

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ, ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ЭЛЕКТРОЛИТЫ, ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ.

Тема выпускной квалификационной работы – «Исследование влияния состава электролита на структуру и свойства покрытий, полученных микродуговым оксидированием».

Целью работы является исследование влияния состава электролита на структуру и свойства защитных покрытий на титановом сплаве BT1-0.

Объект исследования – оксидное покрытие, полученное методом микродугового оксидирования.

Предмет исследования – защитные покрытия на основе титанового сплава BT1-0.

Область применения – материалы и изделия, используемые при воздействии агрессивных сред.

Настоящая выпускная квалификационная работа бакалавра посвящена исследованию влияния состава электролита на микротвердость и пористость покрытий, полученных микродуговой обработкой в различных электролитах на титановом сплаве BT1-0.

					ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ110.ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.		Казин О.А.		16.06.18	Исследование влияния состава электролита на структуру и свойства покрытий, полученных микродуговым оксидированием	Литера	Лист	Листов
Провер.		Чугунов С.Н.		16.06.18			2	55
Н.контр		Харин А.В.				ПГУ, кафедра «С/П и М», гр.14МТ1		
Утв.		Логинов О.Н.		16.06.18				

Аннотация

Выпускная квалификационная работа содержит 55 страниц, 8 рисунков, 11 таблиц, 46 источников используемой литературы, 1 приложение.

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ, ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ЭЛЕКТРОЛИТЫ, ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ.

Тема выпускной квалификационной работы – «Исследование влияния состава электролита на структуру и свойства покрытий, полученных микродуговым оксидированием».

Целью работы является исследование влияния состава электролита на структуру и свойства защитных покрытий на титановом сплаве BT1-0.

Объект исследования – оксидное покрытие, полученное методом микродугового оксидирования.

Предмет исследования – защитные покрытия на основе титанового сплава BT1-0.

Область применения – материалы и изделия, используемые при воздействии агрессивных сред.

Настоящая выпускная квалификационная работа бакалавра посвящена исследованию влияния состава электролита на микротвердость и пористость покрытий, полученных микродуговой обработкой в различных электролитах на титановом сплаве BT1-0.

					ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ110.ПЗ					
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Исследование влияния состава электролита на структуру и свойства покрытий, полученных микродуговым оксидированием	Литера	Лист	Листов		
Разраб.		Козин О.А.					2	55		
Провер.		Чугунов С.Н.								
Н.контр		Хорин А.В.								
Утв.		Логинов О.Н.								
						ПГУ, кафедра «С/П и М», гр.14МТ1				

Содержание

Введение.....	3
1 Исследование предметной области, цели и задачи	5
1.1 Постановка цели и задач.....	5
1.2 Классификация электролитов и их влияние.....	5
1.3 Классификация защитных покрытий и методы их получения	8
1.4 Патентное исследование.....	13
2 Теоретическая часть.....	20
2.1 Технология микродугового оксидирования и ее особенности.....	22
2.2 Последовательность технологических операций.....	23
3 Материалы и выбор их исследования.....	27
3.1 Технологические свойства и область применения титановых сплавов.....	27
3.2 Методы определения толщины.....	34
3.3 Методы определения микротвердости.....	35
3.4 Методы определения пористости.....	38
4 Экспериментальная часть.....	41
4.1 Выбор режимов обработки и подготовки электролитов для МДО.....	41
4.2 Исследования влияния состава электролита на покрытие.....	45
Заключение.....	49
Список используемых источников.....	50
Приложение А.....	56

Введение

Основной причиной для создания технологий нанесения защитных покрытий стала необходимость формирования защиты материалов для повышения долговечности деталей и различных механизмов в технике.

В материаловедении покрытие является тонким нанесённым слоем на поверхность объекта или материала из другого материала, отличающегося физическими и химическими свойствами. Следствием нанесения покрытия есть усовершенствование свойств поверхности материала основы, либо как указывается в различных источниках - материала подложки. Усовершенствуются такие параметры, как внешний вид изделий, адгезия, смачиваемость, стойкость к коррозии, износостойкость, стойкость к значительно повышенным температурам, электропроводность изделий или материалов, которыми ранее не обладали.

Как правило, электропроводность основана на наличии свободных электронов в металлах, однако некоторые вещества способны проводить электрический ток и не имея свободных электронов. Ионы также могут переносить электрический заряд, и вещества, обладающие такими свойствами, носят название ионных проводников. Первыми ионными проводниками были водные растворы электролитов.

Материаловедение покрытий составляет большой раздел сведений об электролитах. Электролиты делят на три группы, которые так же подразделяются на части:

а) первая группа классифицируется по химическому составу (кислые, щелочные, нейтральные);

б) вторая группа классифицируется по количеству компонентов (одно-, дву-, трех- и многокомпонентные);

в) третья группа – это электролиты-суспензии, содержащие различные нерастворимые твердые соединения.

В настоящее время разработка электролитов является одним из развивающихся направлений науки о материалах.

					ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ110.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		4

1 Исследование предметной области, цели и задачи

1.1 Постановка цели и задач

Целью работы является исследование структуры и свойств защитных покрытий и влияния на них состава электролита на титановом сплаве BT1-0.

Достижение указанной цели осуществлялось путем решения следующих основных задач:

- а) провести анализ классификации защитных покрытий, а также методов их получения;
- б) выбрать метод получения покрытий и дать его характеристику;
- в) произвести выбор электролитов для формирования защитных покрытий;
- г) выбрать методы исследования свойств композиционных материалов;
- д) получить образцы композиционных материалов методом микродугового оксидирования на рациональных режимах;
- е) исследовать влияние состава электролита на пористость и микротвердость покрытий.

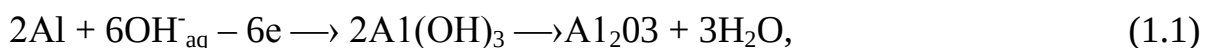
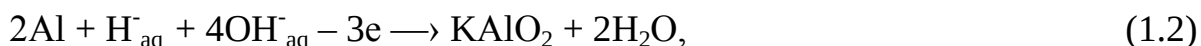
1.2 Классификация электролитов и их влияние

Перовое и непосредственное влияние на структуру и свойства получаемых покрытий оказывает состав электролитов. Определяющим фактором процесса микродугового оксидирования является режим и время обработки.

Используемые растворы электролитов для нанесения покрытий методом микродугового оксидирования можно поделить на группы. В первой группе состоят растворы, неспособные образовывать нерастворимые оксиды. Ко второй причисляются электролиты, включающие элементы, который уже способны

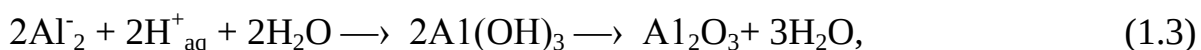
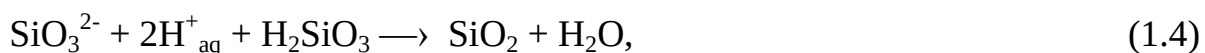
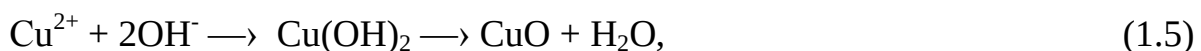
образовывать нерастворимые оксиды, включенные в состав поверхностного слоя.

Растворы серной кислоты, едкого кали, например, не включают образующих элементов. Модифицированные слои образуются в таких за счет его окисления, например, по реакциям:



причем KAlO_2 входит в состав покрытия, очевидно, в виде $B\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В электролитах второй группы, например алюминатно- и силикатно-щелочных растворах, содержатся анионы, включающие элементы, способные образовывать нерастворимые оксиды, которые инкорпорируются в состав покрытия и, в результате, дают прирост размеров основы после образования оксидного слоя. Кроме того, в электролитах этой группы могут содержаться такого же рода катионы, например Cu^{2+} . Во второй группе вероятен гидролиз с последующим термолизом его продуктов в зоне разряда:



Электролиты также можно классифицировать по показателю кислотности, количественному показателю компонентов и по тому, является ли электролит раствором или суспензией.

Кислые растворы электролитов отнесем к первой группе. В основном это растворы на базе серной, фосфорной кислот и их смесей; также сюда входят щелочные растворы электролитов, базирующиеся на основе едкого кали (натра) или соответствующим образом гидролизующихся солей (NaSiO_3 , NaAlO_2 и т.

д) и их смесей; нейтральные электролиты, например, на основе не подверженных гидролизу солей (NaCl и т.д.).

Во второй группе различают:

а) однокомпонентные, например силикатные - на базе растворов силикатов щелочных металлов или жидкого стекла;

б) двухкомпонентные, например, силикатно-щелочные, т. е. силикатные с добавкой щелочей;

в) трехкомпонентные, например, содержащие растворимые алюминат и гексаметафосфат натрия и щелочь ($\text{NaAlO}_2 + \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{KOH}$) или растворимые молибдат аммония, силикат калия и щелочь ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH}$);

г) многокомпонентные, например, содержащие растворимые ортофосфат, гидрокарбонат и силикат калия, и щелочь ($\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{KHCO}_3 + \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH}$),

Электролиты-суспензии, относящиеся к третьей группе, содержат различные нерастворимые соединения. Они придают особые свойства покрытиям, пигменты в их составе придают окраску покрытиям.

Состав и концентрация даже относительно простых электролитов сильно влияют на характеристики МДО-покрытий. Так, введение 0,2 % щелочи в силикатный электролит уменьшает толщину покрытия на алюминиевом сплаве АЛ4 на порядок величины. Изменение концентрации электролита может влиять и на конечные размеры детали. Например, при уменьшении в силикатно-щелочном электролите содержания жидкого стекла с 8 до 1+2 г/л прирост размера основы снижается с 50 мкм до 0 при общей толщине покрытия от 250 до 300 мкм. При этом наружный технологический слой практически исчезает, а цвет покрытия меняется с серовато-белого на темно-красный. При дальнейшем уменьшении содержания жидкого стекла в электролите можно получить отрицательный прирост размера благодаря преимущественному растворению алюминия в щелочном растворе.

При приготовлении электролитов следует обращать внимание на порядок растворения или смешивания компонентов, поскольку он не только влияет на

напряжение и время зажигания МДО, но часто определяет качество получаемых покрытий и время до необходимой корректировки электролита. Некоторые электролиты для МДО подвержены гидролизу из-за содержания в них солей слабых кислот. Факторы, способствующие этому вредному для МДО явлению, следующие: повышение температуры электролита, особенно выше температуры от 40 до 50 °С, его разбавление особенно в горячем виде, и отсутствие подщелачивания.

С повышением температуры электролита скорость окислирования растёт, а напряжение зажигания падает, при этом могут ухудшаться некоторые характеристики покрытий, например уменьшаться пробойное напряжение и увеличиваться пористость.

Работоспособность электролитов в общем случае определяется удельным числом ампер-часов количества электричества (на единицу объема), которые он может выработать без ухудшения качества МДО-покрытий ниже установленного нормативно-технической или иной документацией предела (например, для силикатно-щелочных электролитов эта величина для различных алюминиевых сплавов составляет в среднем от 6 до 10 А·ч/л). После этого необходимо проводить корректировку электролита (желательно после химического анализа), а после нескольких корректировок – частичную или полную его замену. Утилизация, обезвреживание или нейтрализация компонентов электролитов проводится по известным в гальванике методикам. Например, силикатно-щелочной электролит, в зависимости от его концентрации, достаточно разбавить водой от 5 до 20 раз, затем его можно сливать в канализационный сток.

1.3 Классификация защитных покрытий и методы их получения

Нанесение покрытий позволяет решить две технологические задачи. Первая состоит в направленном изменении физико-химических свойств исходных поверхностей изделий. Именно это обеспечивает заданные условия

эксплуатации. Второй задачей является восстановление свойств поверхностей изделий, которые были повреждены при эксплуатации в виде потери размеров и массы. Применение покрытий делает возможным значительное повышение эксплуатационных характеристик изделий, таких как износостойкость, коррозионностойкость, жаропрочность, жаростойкость и прочие.

Покрытия классифицируются:

- а) по виду назначения;
- б) по физическим или химическим свойствам;
- в) по природе формирующихся фаз;

Каждое технологическое изделие или процесс имеет свое назначение, выполняющее определенные функции для повышения показателей работоспособности. Классификация покрытий по виду назначения приведена в таблице 1.

Таблица 1 - Классификация покрытий по виду назначения.

Вид покрытия	Состав покрытия	Назначение	Применение
1	2	3	4
Конструкционные покрытия	Керамический слой на основе ZrO_2	Роль конструктивных элементов в изделиях	Приборостроение, радиоэлектронной аппаратуры, интегральных схем, ТРД
Технологические покрытия	Эмали в виде паст, порошков	Упрощения технологических процессов	Производство полуфабрикатов в процессе высокотемпературного деформирования
Декоративные покрытия	Металлы, эмали, краски	Повышение эстетичности	Применяются при производстве бытовых изделий, украшений

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Восстановительные покрытия	Сплавы Ti, Ni, различные керамики	Восстановлении изношенных поверхностей изделий	Лопатки в турбинных двигателях; различных режущий и прессовой инструмент.
Оптические покрытия	Тонкие пленки различных веществ: металлов, окислов металлов	Уменьшают отражательную способность	Стекла, корпуса машин, приборов.

Встречаются различные принципы классификации покрытий по назначению, но следует отметить, что все они несут функцию защиты изделия.

В классификации по физическим свойствам существует две обширные группы покрытий: металлические и неметаллические [1].

Металлические покрытия – покрытия, где материалами для нанесения могут быть чистые металлы и их сплавы. Различают: анодные и катодные покрытия:

а) Катодные покрытия, потенциал которых имеет более положительное значение чем потенциал основного металла. Покрытием могут служить Cu, Ni, Ag. Если повреждается покрытие (или появляются поры), возникает коррозионный элемент, например, анод – основной металл, катод – материал покрытия. Анод корродирует, на катоде выделяется водород или поглощается кислород. Поэтому катодные покрытия защищают металл от коррозии при отсутствии повреждений на них.

б) Анодные покрытия, потенциал которых более отрицательный чем потенциал основного металла. В данном случае металл основы – катод коррозионного элемента, из-за чего он не корродирует. Потенциал металла зависит от

состава раствора. При изменении состава меняется характер покрытия, например, покрытие стали оловом в растворе H_2SO_4 – катодное, а в растворе органических кислот – анодное.

Неметаллические покрытия могут быть как органическими, так и неорганическими. Обособляя металл от внешнего атмосферного воздействия, покрытие придает дополнительную защиту его основе. К неорганическим покрытиям относятся эмали на основе неоргаников, оксидные пленки, соединения различных металлов. В органических часто применяются лакокрасочные покрытия, покрытия из различных смол, пластмасс, полимерных плёнок, резины.

К органическому типу покрытий относят лакокрасочные покрытия, покрытия пластмассами или смолами, полимерными плёнками, резиной. Для достижения надежной защиты металлических конструкций необходим соответствующий подбор материалов и способов нанесения этих покрытий. Чаще всего данные покрытия применяются для защиты от атмосферной коррозии и ряда других агрессивных сред коррозии (покраска судоводный транспортных сред, водонапорных установок и каналов). Существенными недостатками лакокрасочных покрытий являются некоторые свойства, например, малая термостойкость, сравнительно невысокая механическая прочность, недостаточная стойкость в водной среде.

Наиболее распространенными неорганическими покрытиями являются оксидные покрытия. Их получают формированием оксидных пленок на поверхности металла. Применение данного вида покрытий осуществляется в целях защиты модифицированного материала или для придания ему декоративных свойств. Существуют несколько способов оксидирования материала: химическое оксидирование; термическое оксидирование; электрохимическое (анодирование, микродуговое оксидирование и др.).

Из электрохимических методов нанесения защитных оксидокерамических покрытий получила широкое распространение технология анодирования.

Анодирование – электрохимический процесс образования оксидных пленок на поверхности металлов и сплавов вентильной группы (Al, Ti, Mg и так далее). Известно несколько производственных типов оксидирования: анодирование в водных растворах электролитов; в расплавах солей; в газовой плазме и плазменно-электролитическое анодирование. Преимуществом анодирования в расплавах солей по сравнению с анодированием в водном растворе электролита является получение анодных оксидных пленок на сплавах алюминия, меди и железе с повышенной коррозионной стойкостью, толщиной и стабильностью параметров. Оно обосновано меньшим внедрением в оксидное покрытие анионов электролита и высокой температурой, облегчающей взаимодиффузию в пленке.

На сегодняшний день одним из актуальных и перспективных направлений в области защитных покрытий металлов и сплавов является микродуговое оксидирование (МДО). Несмотря на то, что технология МДО близка по своей сущности к технологии анодирования, данные методы имеют некоторые принципиальные отличия, преимущества и недостатки. Одним из перспективных материалов, применяющихся в различных областях техники, является Ti и его сплавы, благодаря сочетанию его повышенной коррозионной стойкости в условиях атмосферы, физических и химических свойств. Однако в ряде агрессивных сред, особенно в присутствии абразивного износа, титан и его сплавы подвержены коррозионному разрушению. Коррозионная стойкость титана обуславливается вентильными свойствами этого металла. На его поверхности образуется естественная оксидная пленка. Но она имеет малую толщину и разрушается с течением времени. Методом микродугового оксидирования (МДО) получают покрытия толщиной более 100 мкм от многофункциональных до керамикоподобных.

Создание покрытия происходит за счет протекания микродуговых разрядов в растворе электролита при увеличенных значениях напряжения и плотности тока. В процессе нанесения покрытия в нем образуются фазы γ -TiO₂ и α -

TiO₂, которые вносят основной вклад в упрочнение слоя. Кроме оксидов титана большой вклад в образование основных характеристик покрытия вносят оксиды других химических элементов, которые входят в состав водного раствора электролита. Данные оксиды обладают униполярной проводимостью в системе металл-оксид-электролит, например сплавы Al, Mg, Ti, Zr, Nb, Ta и другие.

МДО является объектом исследования многих зарубежных и российских исследователей (Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Мамаев А.И., Криштал М.М., Казанцев И.А.). Для определения актуальности исследований в данной области целесообразно провести патентное исследование в области получения защитных покрытий.

1.4 Патентное исследование

Патентное исследование – это анализ технического уровня и направлений развития предметов техники, их патентоспособности и патентной чистоты, а также уровня технической грамотности организаций или частного лица в текущей сфере.

Цель исследования – определение технического уровня и тенденций развития в области получения электролитов для создания оксидных покрытий, поиск патентной и научно-технической информации.

Регламент патентного поиска – это план поиска. В нем ведется определение вида анализа, вида поиска, его глубины или ретроспективности (количества лет) и его широты (перечень стран, которыми ограничивают объем поиска). В регламент входит выбор источников информации, по которым будет вестись поиск аналогов объекта, а также индекс МПК (международная патентная классификация). Источники информации выбирают исходя из установленных глубины и широты поиска, учитывая при этом реальную доступность этих источников.

Выбранные элементы регламента приведены в таблице 2. В ней записаны индексы МПК, в заголовке таблицы регламента указано общее название исследуемого объекта.

Исследуемый объект – микродуговое оксидирование; электролиты для создания оксидных покрытий.

Предмет поиска – защитные покрытия, оксидные покрытия, электролиты, микродуговое оксидирование.

Вид исследований и вид поиска – патентные исследования, тематический поиск.

Наименование информационной базы (фонда) – Патентные фонды Федерального института промышленной собственности.

Таблица 2 – Регламент поиска

Предмет поиска	Индекс МПК	Широта поиска	Глубина поиска	Источник информации
Защитные покрытия	C25D 11/02 B05D 7/00	Россия	10 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
Электролит	C25D 11/26	Россия	10 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
Композиционные материалы	C22C 21/02	Россия	10 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
Микродуговое оксидирование	C25D 11/00 C25D 11/04	Россия	10 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС

C25D 11/02 – Электролитическое нанесение покрытий с помощью химических реакций на поверхности, например формирование преобразованных слоев анодированием.

C25D 11/26 – Изобретение относится к способам формирования покрытий на титан-алюминиевых сплавах с высокой удельной поверхностью и может быть использовано для создания изделий из сплавов для устройств различной функциональности.

C22C 21/02 – Сплавы на основе алюминия с кремнием в качестве следующего основного компонента

C25D 11/00 – Электролитическое нанесение покрытий с помощью химических реакций на поверхности, например формирование преобразованных слоев

C25D 11/02– Изобретение относится к области нанесения защитно-декоративных покрытий на вентильные металлы и сплавы, преимущественно для нанесения покрытий черного цвета на изделия, выполненные из алюминия и титана и магния.

В результате, были отобраны несколько патентов для дальнейшего анализа. Результат данного анализа представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты анализа

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс МПК	Заявитель (патентообладатель) номер заявки, страна, дата публикации	Название изобретения (полной модели, образца)
1	2	3	4

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
		2005114806/02, Россия, 10.10.2006 Бюл. № 28	керамического по- крытия на вентиль- ных металлах и их сплавах, способ его получения и покры- тие, полученное МДО [40]
Защитные покрытия	Россия, патент, <i>RU 2285066 C1</i> , <i>C25D 11/02</i>	Мамаев Анатолий Иванович (<i>RU</i>), 2005114806/02, Россия, 10.10.2006 Бюл. № 28	Электролит для по- лучения черного ке- рамического покры- тия на вентильных металлах и их спла- вах, способ его по- лучения и покрытие, полученное МДО [41]
Защитные покрытия	Россия, патент, <i>RU 2534123 C1</i> , <i>B05D 7/00</i>	Федеральное го- сударственное бюджетное учре- ждение науки Институт химии Дальневосточно- го отделения Рос- сийской академии наук (<i>RU</i>), Рос- сия 2013133207/05	Способ получения защитных покрытий на вентильных метал- лах и их сплавах [42]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Защитные покрытия	Россия, патент, <i>RU 2379239 C1, C03C 8/02</i>	ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ») (RU), Россия 2008134347/03, 20.01.2010	Защитное технологическое покрытие [43]
Микродуговое оксидирование	Россия, патент, <i>RU 2250937 C1, C25D 11/02</i>	Пензенский Государственный Университет (RU), Россия 2004109405/02 27.04.2005	Способ получения покрытий [44]
Композиционные материалы	Россия, патент, <i>RU 2371498 C1, C22C 21/00</i>	Открытое акционерное общество Научно-производственное предприятие «Радий» (RU), Россия 2008123777/02, 27.10.2009	Микроструктурный конструкционный материал на основе алюминия или его сплавов [45]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Микроду- говое окси- дирование	Россия, патент, <i>RU 2541246 C1</i> , <i>C25D 11/02</i>	Федеральное го- сударственное бюджетное обра- зовательное уч- реждение высше- го профессио- нального образо- вания «Уфимский государственный авиационный технический уни- верситет» (<i>RU</i>), Открытое акцио- нерное общество «Уфимское мото- ростроительное производственное объединение» (<i>RU</i>), Россия 2013149233/02, 10.02.2015	Способ получения толстослойных изно- состойких покрытий методом микродуго- вого оксидирования [46]

Анализируя данную информацию, можно сделать несколько выводов:

а) Защитные покрытия были и остаются одним из наиболее часто используемых и приоритетных методов защиты металлов от различных внешних факторов. Это подчеркивается наличием множества патентов в данной области исследования патентной информации.

б) Современный технологический уровень технологии микродугового оксидирования заметно вырос, постоянно совершенствуется как сама технология, так и отдельные ее компоненты – электролиты, расширяется номенклатура обрабатываемых материалов.

в) За совершенствованием технологии МДО следует значительное увеличение характеристик и свойств получаемого защитного покрытия на материалах, что способствует все большему внедрению технологии на различные производственные участки.

Таким образом определен технический уровень предметной области. Установлено, что технология МДО является одним из перспективных направлений получения композиционных материалов с особыми физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

2 Теоретическая часть

Микродуговое оксидирование — процесс получения оксидных покрытий с заранее планируемыми свойствами на поверхности материала, проводящего электрический ток и находящегося в электролите в виде рабочего электрода, в высоковольтном режиме, который обеспечивает функционирование микродуговых разрядов. Эти разряды постоянно возникают и гаснут на различных локальных участках поверхности электрода в процессе создания покрытий и при визуальном наблюдении как бы перемещаются по поверхности электрода.

Исходя из анализов научной литературы МДО также имеет другие названия: плазменным электролитическим оксидированием, пламенно-электролитическая обработкой или микроплазменным окислением, анодным искровым оксидированием или анодированием в условиях искрового разряда [23]. В России этот процесс стал известен как микродуговое оксидирование. Американские ученые У. МакНейл и Л.Грасс первыми 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. Работы по исследованию МДО в СССР были начаты впервые [22]. После опубликованных работ этот метод нашел широкую популярность в России и за рубежом, в следствие большого ряда преимуществ перед другими признанными методами получения многофункциональных покрытий на поверхности сплавов металлов.

Основные преимущества способа МДО:

- а) отсутствие необходимости специальной предварительной подготовки поверхности (электрический разряд сам проводит очистку обрабатываемой поверхности);
- б) экологичность и малоагрессивность электролитов;

в) возможность получения толстых (до 400 мкм) покрытий без применения сложного и экологически вредного холодильного оборудования;

г) высокая микротвердость (до 2500 кг/мм²) и, соответственно износостойкость покрытий;

д) прочность сцепления с основой;

е) низкая пористость (до 3 %) получаемых МДО-покрытий.

Применение данной технологии приведет к повышению производительности труда и расширению ассортимента предлагаемой высококачественной продукции. Постепенно снизится себестоимость обработки по сравнению с другими технологиями.

Однако, широкому применению технологии МДО в промышленности препятствуют следующие недостатки:

а) Эффективность МДО лимитирована высокой энергоемкостью процесса (для получения покрытий с высокой пористостью или толщиной устанавливают или большую плотность переменного тока, или увеличивают временную длительность проведения процесса МДО). Уменьшение энергозатрат при производстве функциональных покрытий данным методом возможно за счет применения более эффективных источников питания, технологических приемов для сведения негативных следствий напряженных и супер напряжённых режимов к нулю. Разрабатываются энергосберегающие комбинированные режимы проведения процессов нанесения оксидных покрытий методом МДО, что способствует снизить затраты на производство.

б) Трудоемкость получения равномерных, с требуемыми параметрами толщины, микротвердости, пористости и функциональными свойствами покрытий по всей поверхности изделий со сложной геометрической формой или локальных участков нанесения. Предотвращение этого недостатка возможно с применением вспомогательных противоэлектродов и диэлектрических экранов или технологии нанесения покрытий в проточном электролите.

2.1 Технология микродугового оксидирования и ее особенности

Процесс МДО состоит из нескольких последовательно протекающих стадий показан на рисунке 1:

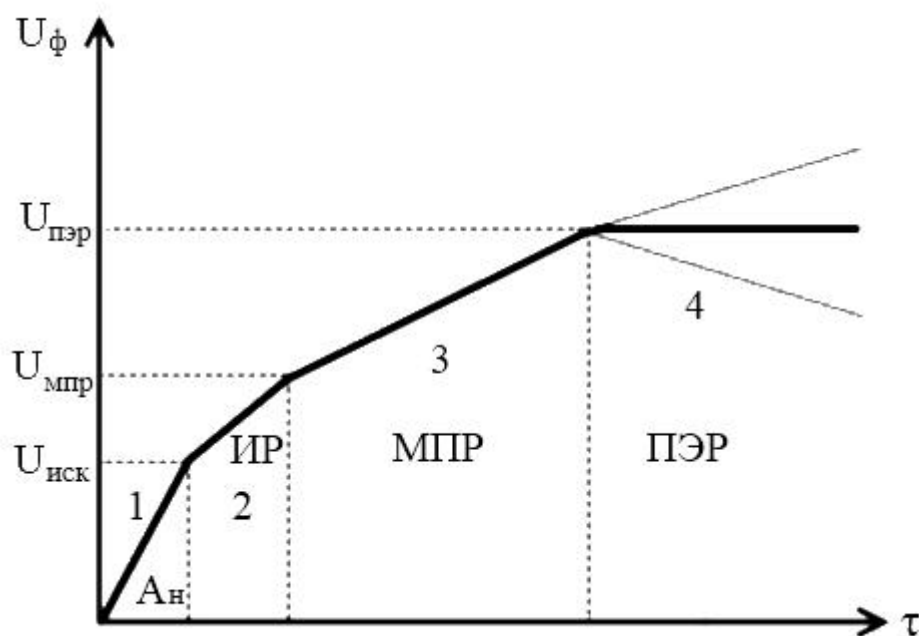


Рисунок 1 – Полная формовочная кривая напряжения при МДО:

- 1 стадия – химическое взаимодействие материала основы и формирующегося покрытия с электролитом (анодирование);
- 2 стадия – электрохимические процессы, происходящие до и после зажигания электрического разряда на участках обрабатываемой поверхности, где разряда в данный момент нет (искровой разряд);
- 3 стадия – собственно микродуговое оксидирование, включающее короткие начальные этапы люминесценции и искрения, а затем основной этап горения плазменный микро-разрядов (микро-дуговой/микроплазменный разряд);
- 4 стадия – переход микродугового разряда в дуговой после формирования МДО-покрытия определенной толщины (плазменно-электролитический/дуговой разряд).

На стадии обычного анодирования раствор электролита взаимодействует с естественной (воздушной) оксидной пленкой, образующейся при контакте металла с атмосферой, в ходе которого протекают процессы анодирования в водных растворах электролитов, сопровождающихся гальвано люминесценцией, ростом толщины пленки, в первую очередь, барьерного слоя. Согласно физико-геометрическим представлениям барьерный слой образуется срастанием линзообразных микро-ячеек. На этой стадии характерен резкий подъем напряжения на формовочных кривых, что показано на участке 1 рисунка 1, соответствующий росту электросопротивления пленки и уменьшению свободной металлической поверхности.

При определенных толщинах пленки (для алюминия от 0,5 до 1 мкм) возникают искровые разряды с одновременным протеканием двух процессов: электрохимического окисления металла и разрыхления искрами формирующегося покрытия. Напряжение, при котором начинается искрение в электролите, зависит от состава покрываемого материала и электролита и по различным данным составляет от 40 до 80 В. При малой толщине модифицированного слоя из-за большого теплоотвода наблюдается только искровой разряд, который при росте толщины пленки переходит в микродуговой разряд, а при больших толщинах – трансформируется в дуговой.

2.2 Последовательность технологических операций

Процесс микродугового оксидирования сложная технологическая операция, подразумевающая под собой три стадии данного процесса.

В подготовительную стадию входит:

а) приготовление водного раствора электролита с установленным компонентным составом и концентрацией (желательно на дистиллированной или деионизированной воде) непосредственно в самой ванне;

б) регулирование раствора электролита по результатам химического анализа путем добавления компонентов для выравнивания концентрации и объема;

в) изолирование поверхностей деталей, не подлежащих МДО-обработке, при помощи фторопластовых оправок, фторопластовой конденсаторной пленки, капролона, вакуумной резины или кремнийорганического компаунда;

г) монтирование подводов тока на металле или сплаве. Токоподводы, диаметром от 4 до 6 мм. из алюминиевой проволоки монтируются таким способом, чтобы был обеспечен жесткий и надежный как механический, так и электрический контакт. Если необходимо, на деталях с помощью специальной оснастки устанавливают дополнительные электроды из нержавеющей стали;

д) обезжиривание загрязненных деталей в тёплом от 40 до 60 °С мыльном растворе или моющем средстве (например, раствор 40 г/л Na_3PO_4 и 40 г/л Na_2CO_3 в воде);

е) промывка деталей в холодной проточной воде;

ж) установка деталей с токоподводами в электролитной ванне на токо-съемнике. Детали необходимо полностью погрузить в раствор электролита, равномерно распределив по всему объему ванны без соприкосновений друг с другом, стенок и дна ванны, а также дополнительных электродов. Кроме того, необходимо исключить возможность образования воздушных и/или газовых мешков в полостях деталей, как при их установке, так и в процессе МДО.

Основные стадии:

а) закрыть ограждение ванны, включить водяное охлаждение, вытяжную вентиляцию и систему для перемешивания электролита: мешалку, барботаж сжатым воздухом или циркуляцию электролита через холодильное устройство;

б) включить технологический источник тока, задать необходимые параметры процесса МДО и поддерживать их в течение всего времени обработки;

в) в ходе процесса оксидирования контролировать силу тока по анодному и катодному амперметрам и напряжение по анодному и катодному вольтметрам;

г) по окончании процесса МДО отключить ТИТ, вентиляцию, охлаждение, устройство для перемешивания электролита; открыть ограждение ванны (не ранее, чем через две минуты после отключения конденсаторного ТИТ) и извлекать детали из ванны.

Стадии дополнительного контроля:

а) промывание изделий под напором воды в течение времени проводится от 0,5 до 1,5 часов при комнатной температуре;

б) обдувание изделий воздухом под давлением около 0,15 МПа до внешнего высыхания;

в) сушка деталей при температуре от 50 до 70 °С проводится в течение от 30 до 40 минут (возможно простое высыхание на воздухе);

г) разборка токоподводов, а также дополнительных электродов, уплотнений и т. д., если они устанавливались;

д) удаление технологического слоя МДО-покрытия абразивно-струйной обработкой или наждачной бумагой с последующим обдувом сжатым воздухом (если это необходимо);

е) контроль качества поверхности и необходимых параметров покрытия (толщина, изменение размера детали, микротвердость, пористость, пробойное напряжение, коррозионная стойкость, износостойкость и т. д.);

ж) фасовка готовых изделий и их упаковка.

Обобщенная схема оборудования для проведения микродугового оксидирования имеет в своей структуре такие элементы как источник питания, блок измерения, блок регистрации, ванна для проведения оксидирования, показанная на рисунке 2.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ110.ПЗ

Лист

25

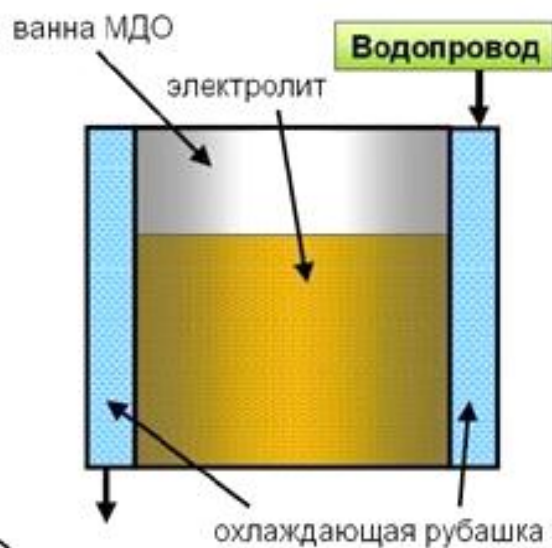


Рисунок 2 - Обобщенная схема оборудования для проведения МДО

В качестве охладителя ванны с электролитом возможно использование проточной воды. Достаточное напряжение для работы данной установки 220 В, иногда возможно использование оборудования при напряжении в 380 В.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ110.ПЗ

Лист

26

3 Материалы и выбор методов их исследования

3.1 Технологические свойства и область применения титановых сплавов

Титановые сплавы являются одним из основных конструкционных материалов, применяемых в настоящее время в разных отраслях промышленности. Широкое их использование связано с присущими титану и его сплавам комплексу свойств – высокая удельная прочность, коррозионная стойкость во многих агрессивных средах, немагнитность, хорошая жаропрочность при температурах эксплуатации до диапазона от 500 до 600 °С.

Более эффективное использование титановых сплавов возможно при снижении затрат на производство из него полуфабрикатов и изделий. Весомый вклад в стоимость изделия вносят технологические операции при изготовлении полуфабрикатов такие как, пластическая деформация, сварка, механическая и термическая обработка. Каждая из этих операций характеризуется определенным комплексом таких технологических свойств, как литейные, деформационные, свариваемость; мехобрабатываемость, прокаливаемость.

Рациональный выбор для использования тех или иных титановых сплавов во многих областях современного производства неразрывно связан с анализом их поведения при конкретных условиях эксплуатации. Наиболее часто встречающимися критичными параметрами при эксплуатации являются работа в условиях высоких и низких температур, а также при циклических нагрузках. В связи с этим наиболее важными эксплуатационными свойствами титановых сплавов можно считать хладостойкость в условиях работы при криогенных температурах, жаропрочность – при эксплуатации в области повышенных температур и усталостную выносливость при знакопеременном нагружении.

Технологические свойства титановых сплавов, представленных в таблице 3, значительно отличаются от основных конструкционных сплавов, таких как алюминий, из-за принадлежащим им отличий на уровне физических свойств.

Таблица 3 - Основные физические свойства титана

Свойства металла	Алюминий (Al)	Титан (Ti)
Плотность, кг / м ³	2698,0	4540,0
Температура плавления, °C	660	1665
Теплопроводность, Вт / м × К	238,0	15,5
Коэффициент термического расширения, $\alpha \times 10^6$, 1/°C	23,86	8,35
Теплоемкость, c , Дж / г × К	0,90	0,52
Удельное электросопротивление, нОм × м	26,5	420,0
Модуль упругости, E , ГПа	70,6	103,0

Исходя из данных таблицы 3, видно, что теплопроводность титана и его сплавов практически в 15 раз ниже, чем у алюминия и его сплавов. Результатом этого являются перепады температур по сечению слитков и заготовок при нагревании и возникновение в большом количестве термических напряжений, которые могут приводить к возникновению трещин. Это обуславливает лимитирование скоростей нагрева, преимущественно заготовок больших размеров. При неправильном подборе режимов индуктивного разогрева заготовок, может произойти так, что произойдет расплавление подповерхностных слоев и выбрасывание жидкого металла при последующей деформации.

Во время охлаждения заготовок из титана и его сплавов из-за значительного градиента температур наблюдается быстрое захлаживание острых углов, тонких элементов сечений заготовок, что сильно осложняет обеспечение равномерной деформации и может приводить к разрушению металла. Возможно, и местное охлаждение деформируемого металла в зонах контактирования его с инструментом, имеющим значительно более низкую температуру. Эта особенность сплавов титана значительно ограничивает потенциальную конфигурацию элементов сечений промежуточных заготовок и готовых изделий, способы и

скорость подачи нагретых полуфабрикатов на деформацию, выбор деформирующего оборудования.

Низкая теплопроводность отрицательно влияет и на процесс горячей деформации. Наличие зон наиболее интенсивной деформации при малой теплопроводности приводит к тому, что идет перегрев металла вследствие теплового эффекта деформации, и это ухудшает структуру и свойства. Особенно это возникает при неблагоприятных режимах ковки заготовок, сортовой прокатки прутков, прессования профилей, поэтому нужен детальный выбор схемы, режимов деформации для избегания таких перегревов.

Титан обладает высокой химической активностью. Его сплавы при температурах нагрева для горячей деформации, термической обработки и особенно в жидком состоянии при литье активно взаимодействуют с кислородом, азотом и другими газами атмосферы. При нагреве на воздухе на поверхности заготовок образуется окалина, которая отслаивается при температурах выше 900 °С. Наряду с образованием окалины возникает диффузия кислорода и азота вглубь металла с образованием поверхностного слоя, насыщенного газом и имеющего высокую твердость и низкую пластичность. Наличие таких слоев большой толщины (до нескольких миллиметров на поверхности) может приводить к поверхностным надрывам при деформации, ухудшению состояния поверхности. Готовые листы, профили, трубы и другие полуфабрикаты имеют вследствие этого низкие показатели пластичности при испытаниях на разрыв, изгиб. Удаление газонасыщенного слоя в неполной мере с отходов перед их загрузкой в шихту способствует локальному или общему загрязнению выплавляемых слитков примесями внедрения, в первую очередь кислородом.

Для уменьшения эффекта газонасыщения результативно использование защитных покрытий и проведение нагрева заготовок в защитной атмосфере, если время нагрева значительно больше, чем длительность горячей обработки и последующего охлаждения. Для избавления от газонасыщенного слоя на про-

межуточных переделах используют механическую обработку заготовок. Готовые полуфабрикаты подвергают обработке дробью и травлению.

Высокая скорость диффузии кислорода и азота вглубь титана и его сплавов может играть и положительную роль в производстве заготовок. Растворение окисных пленок в металле и других поверхностных газовых примесей при отсутствии доступа новых порций газов гарантирует получение чистой поверхности и создает предпосылки для широкого использования диффузионной сварки и методов порошковой металлургии для изготовления сложных изделий.

В технологическом процессе производства изделий необходимо учитывать способность титана и его сплавов поглощать большие количества водорода при нагреве и травлении. Переизбыток установленных норм содержания водорода в сплаве (на уровне от 0,002 до 0,003 массового %) может привести к разрушению конструкций в процессе эксплуатации в течение долгого времени. В целях уменьшения загрязнения законченных полуфабрикатов водородом, предпочтительнее использовать печи с нейтральной атмосферой, индукционного или контактного нагрева, печи сопротивления.

Травление полуфабрикатов и изделий является основным источником насыщения водородом сплавов титана, и поэтому необходимо тщательно подбирать режимы травления и веществ травителей, обеспечивающих минимальное насыщение водорода. Специфической особенностью распределения водорода после травления в полуфабрикатах есть его повышенная концентрация в поверхностных слоях, и для ответственных полуфабрикатов (сварочная проволока, листы, прутки для крепежа, трубы) одной из завершающих операций, обеспечивающих надежное извлечение водорода, является отжиг в вакууме.

Способность титана и его сплавов к поглощению значительного количества водорода и повышению хрупкости в результате этого, используется для измельчения отходов при их подготовке к загрузке в шихту и при производстве порошка способом гидрирование–дегидрирование.

Кроме общего окисления титана и его сплавов на воздухе возможны случаи загорания металла при сильном местном перегреве, например вследствие трения горячих заготовок о направляющие печей. При контакте со стальной окалиной, стальной арматурой титановые сплавы предрасположены к оплавлению при температурах значительно более низких (от 1200 до 1300 °С) по сравнению с температурой плавления сплава по причине образования легкоплавкой эвтектики в системе Ti–Fe. Это может вызывать возникновение грубых дефектов на поверхности заготовок или полуфабрикатов из них и необходимо учитывать при выборе материалов арматуры печей для нагрева титана.

Маркировка титана в российской трактовке в большинстве случаев представляет собой букву «Т», указывающую на основной элемент и буквенные символы, определяющие производителя. Исторически сложилась система маркировки титановых сплавов, отражающая наименование организации-разработчика и порядковый номер разработки сплава. Титановые сплавы выпускаются следующих марок, представленных в таблице 4.

Таблица 4 – Маркировка титановых сплавов

Марка	Значение
ВТ	«ВИАМ титан», затем следует порядковый номер сплава
ОТ	«Опытный титан» – сплавы, разработанные совместно ВИАМом и заводом ВСМПО (г. Верхняя Салда, Свердловской области).
ПТ	«Прометей титан» – разработчик ЦНИИ КМ («Прометей», г. Санкт-Петербург.)

Если после порядкового номера сплава стоит буква С или через тире ноль или единица, то это указывает, что сплав модернизирован и изменен по химическому составу. Иногда в марку сплава добавляют различные буквы, что показано в таблице 5.

Таблица 5 – Дополнительная маркировка для титановых сплавов

Марка	Значение
«У»	улучшенный
«М»	модифицированный
«И»	специального назначения
«Л»	литейный сплав
«В»	сплав, где марганец заменен эквивалентным количеством ванадия

Технический титан может маркироваться одной буквой «Т» с последующим указанием чистоты сплава в цифрах, причём меньше по величине число указывает на более очищенный сплав. Например, один из самых качественных титанов считается титан BT1-0, количество примесей в котором не превышает 0,1%, а чистого титана содержится 99,9 %, механические свойства которого показаны в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав и механические свойства титановых сплавов

Маркировка	Химический состав	Механические свойства			
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Ψ , %
BT1-0	Технический титан	343,0	294,0	10,0	20,0
BT5	Ti-5,2 Al	686,0	627,0	6,0	14,0
BT20	Ti-5,5 Al -2Zr-1Mo-1V	932,0	823,0	5,0	13,0
BT21	Ti-6Al-5Zr-1V-0,7Mo-0,35Cr-0,2W	981,0	902,0	4,0	8,0
BT14	Ti-5,Al-3,5Mo-1,5V-0,3Cr-0,4Fe	883,0	785,0	5,0	12,0
BT23	Ti-5,5,Al-2Mo-4,5V-1Cr-0,7Fe	990,0	880,0	4,0	8,0
BT18Y	Ti-6,5 Al-4 Zr-3 Sn-1 Nb-0,7 Mo-0,2Si	905,0	821,0	12,0	24,0

Большая часть разновидностей титановых сплавов применяется в авиационной и ракетостроительной сферах, а также в сфере изготовления морских судов. Для изготовления деталей авиадвигателей другие металлы не подходят по причине того, что при нагреве до относительно невысоких температур начинают плавиться, за счет чего происходит деформация конструкции. Также увеличения веса элементов становится причиной потери КПД.

Применим материал при производстве:

- а) трубопроводов, используемых для подачи различных веществ.
- б) запорной арматуры.
- в) клапанов и других подобных изделий, которые применяются в агрессивных химических средах.

г) в авиастроении сплав применяется для получения обшивки, различных креплений, деталей шасси, силовых наборов и других агрегатов. Как показывают результаты проводимых исследований, внедрение подобного материала снижает вес примерно в диапазоне от 10 до 25 %.

д) еще одной сферой применения является ракетостроение. Кратковременная работа двигателя, движение на большой скорости и вхождение в плотные слои становится причиной, по которой конструкция переживает серьезные нагрузки, способные выдержать не все материалы.

е) в химической промышленности титановый сплав применяется по причине того, что он не реагирует на воздействие различных веществ.

ж) в судостроении титан хорош тем, что не реагирует на воздействие соленой воды.

В целом можно сказать, что область применения титановых сплавов весьма обширна. При этом проводится легирование, за счет чего существенно повышаются основные эксплуатационные качества материала.

3.2 Методы определения толщины

Толщина покрытий определяется по ГОСТ 9.302-88 методом вихревых токов [7]. Контроль толщины покрытий от 3 до 10 мкм можно не проводить, им обеспечивается правильность выполнения технологического процесса получения покрытий.

При наличии требований к контролю толщины покрытия в нормативной документации в этом диапазоне применяют метод светового сечения по ГОСТ 9.031-74 [8]. Допускается применять другие методы измерений толщины покрытий с допускаемой относительной погрешностью измерения не более $\pm 10 \%$. Толщина покрытий в любой измеряемой точке должна быть не менее минимальной толщины, установленной в нормативном документе на изделие, с учетом абсолютной погрешности измерения.

Равномерность толщины покрытия определяется по разности максимальной и минимальной толщины в измеряемых точках, отнесенной к среднеарифметическому значению толщины покрытия. Полученное значение должно укладываться в установленный допуск. Результатом измерения толщины покрытия принимается среднее арифметическое значение не менее трех измерений на поверхности одного образца. Иногда берут расчет с трех или пяти образцов от одной партии изделий единовременной загрузки, если площадь поверхности одного изделия менее 1 см^2 . Неудовлетворительными результаты считают, если толщина покрытия хотя бы при одном измерении меньше, чем указано в ГОСТ 9.031-88. При получении неудовлетворительных результатов проводят повторный контроль на удвоенной выборке из той же партии. После неудовлетворительных результатов повторного контроля партию бракуют.

Существует также металлографический метод. По данному методу сначала измеряют толщину покрытия на металлографическом шлифе поперечного разреза образца (детали) в соответствии с ГОСТ 9.302-88.

Метод применяется для однослойных и многослойных покрытий толщиной более 5 мкм.

Для покрытий толщиной до 20 мкм увеличение должно быть до 1000 крат, толщиной от 20 до 100 мкм до 500 крат, толщиной свыше 100 мкм до 200 крат.

Толщину измеряют с помощью металлографических микроскопов. Проводится не менее пяти измерений на отрезке длиной 5 мм в установленном месте шлифа. При подробном изучении шлифа применяют растровый электронный микроскоп.

Относительная погрешность метода составляет $\pm 0,8$ мкм для покрытий толщиной до 25 мкм и ± 10 % для покрытий толщиной свыше 25 мкм.

3.3 Методы определения микротвердости

Метод определения микротвердости предназначен для оценки твердости очень малых (микроскопических) объемов материалов. Его применяют для измерения твердости мелких деталей, тонкой проволоки или ленты, тонких поверхностных слоев, покрытий и т. д. Важное назначение - оценка твердости отдельных фаз или структурных составляющих сплавов, а также разницы в твердости отдельных участков этих составляющих.

Метод стандартизован в соответствии с ГОСТ 9450-76. В качестве индентора при измерении микротвердости чаще всего используют алмазную пирамиду Виккерса - правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136° , как показано на рисунке 3.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ110.ПЗ

Лист

35

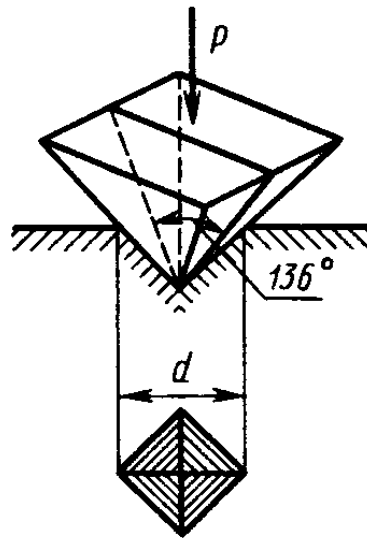


Рисунок 3 - Схема определения твердости по Виккерсу

Угол в 136° при вершине алмазной пирамиды обеспечивает подобие условий деформации материала под индентором в методе Виккерса. Это дает возможность сопоставлять результаты испытаний, выполненных различными методами.

По сравнению с другими методами измерения микротвердости, метод Виккерса имеет ряд преимуществ. Метод Виккерса позволяет измерять твердость как мягких, так и твердых материалов. Кроме того, величина твердости не зависит от приложенной нагрузки, что позволяет использовать метод Виккерса при малых нагрузках на индентор, т.е. при измерении микротвердости материалов.

При вдавливании в поверхность алмазная пирамида образует в материале отпечаток пирамидальной формы. Проекция этого отпечатка — квадрат показан на рисунке 3. Число микротвердости по Виккерсу определяется отношением величины нагрузки P к площади боковой поверхности отпечатка S :

$$HV = \frac{P}{S} \quad (3.1)$$

где HV – микротвердость по Виккерсу;

P – прикладываемое напряжение, давление, МПа;

S – площадь поверхности отпечатка, мм²;

Площадь поверхности отпечатка может быть рассчитана по формуле:

$$S = \frac{4ah}{2} \quad (3.2)$$

где S – это площадь отпечатка, мм²;

h – глубина отпечатка, мм;

a – длина стороны квадрата отпечатка, мм.

Связь между стороной квадрата и глубиной отпечатка определяется из геометрических соотношений для правильной пирамиды:

$$h = \frac{a}{2 \sin \frac{136^\circ}{2}} \quad (3.3)$$

где h – глубина отпечатка, мм;

a – длина стороны квадрата отпечатка, мм.

При измерениях параметров отпечатка обычно определяют не длину стороны квадрата, а длину диагонали отпечатка d :

$$d^2 = 2a^2 \quad (3.4)$$

где d – это диагональ отпечатка, мм.

С учетом выражений 3.2 – 3.4, число микротвердости рассчитывается по формуле:

$$HV = \frac{1,8544 P}{d^2} \quad (3.5)$$

При измерениях микротвердости нагрузка на индентор составляет от 0,05 до 5 Н, диагональ отпечатка от 7 до 50 мкм. По ГОСТ 9450-76 число микротвердости записывается без указания единицы измерения с указанием нагрузки в кгс или граммах, например, 120 HV₁₀₀ (120 – число твердости, 100 г – нагрузка). Если число твердости выражают в МПа, то для него указывают единицу измерения.

3.4 Методы определения пористости

Пористость покрытий определяют методом растровой электронной микроскопии, заключающемся в подсчете площади пор на фотографии участка поверхности.

Разрешающая способность растрового электронного микроскопа, применяемого в данном методе от 1 до 100 нм. Образец устанавливается так, чтобы контролируемая поверхность была параллельна плоскости столика микроскопа. Кратность увеличения выбирают в зависимости от измеряемого диаметра пор:

- а) при менее 1 мкм увеличение 10000 крат;
- б) при более 1 мкм (включительно) увеличение 1000 крат.

Микроскоп настраивается так, чтобы изображенный участок контролируемой поверхности (участок размером 100×100 мкм для пор диаметром от 1 до 10 мкм; участок размером 10×10 мкм для пор диаметром менее 1 мкм) попал в середину поля зрения объектива микроскопа.

Производится фотосъемка контролируемого участка поверхности образца при выбранном увеличении с учетом размера участка. Соотношение масштаба фотографии к действительным размерам контролируемого участка должно быть 1 мм к 1 мкм при увеличении 1000 крат и 1 мм к 0,1 мкм при увеличении 10000 крат. Далее подсчитывается общее число пор на участке, затем с по-

мощью измерительной линейки по ГОСТ 427-75 [8] (предел измерения 300 мм и цена деления 1 мм) измеряют диаметр каждой поры и вычисляют средний радиус пор для данного участка фотографии.

После получения значения среднего радиуса пор вычисляют среднюю площадь пор на участке контролируемой поверхности фотографии. Пористость покрытий вычисляют по формуле [8]:

$$П = \frac{\bar{S} \cdot n}{S} \cdot 100, \quad (3.1)$$

где $П$ – пористость покрытий, %;

$\bar{S}$ – средняя площадь пор на участке контролируемой поверхности фотографии, мм²;

n – число пор на участке контролируемой поверхности, шт.;

S – площадь участка контролируемой поверхности фотографии, мм².

Результатом испытаний считается среднеарифметическое значение результатов расчета пористости, полученные на не менее чем девяти фотографиях (по три фотографии разных участков поверхности каждого образца из трех образцов одной выборки).

Если пористость покрытия не соответствует показателям, указанным в ГОСТ 427-75, то покрытие считают не выдержавшим испытание. При неудовлетворительных результатах на одном из образцов проводят повторный контроль на удвоенной выборке из той же партии. После неудовлетворительных результатов повторного контроля партию бракуют.

Существует другой способ определения пористости – метод пропитки. Сущность данного метода в том, что готовое изделие с МДО-покрытием погружают на весь свой объем на 20 минут в авиационное масло, предварительно разогретое до 105 °С [10].

По истечению времени образцы извлекают и удаляют излишки масла. По массе удаленного с образца масла оценивается объем пор, содержавшегося в них по формуле [10]:

$$\beta = \frac{10^6 m}{\rho h S}, \quad (3.2)$$

где β – отношение объема пористой части пленки к общему объему, %;

S – площадь поверхности образца, см²;

m – масса масла, адсорбированного порами пленки, г;

ρ – плотность масла, г/ см³;

h – толщина покрытия, мм.

4 Экспериментальная часть

4.1 Выбор режимов обработки и подготовка электролитов для микродугового оксидирования

Оксидные слои имеют такой эффект, как адгезия к материалу основания. Это можно объяснить наличием химически связанных соединений между материалом сплава и формируемым оксидным слоем.

Для проведения экспериментального исследования по технологии МДО на титановом сплаве BT1-0 необходимо было выбрать такие электролиты, которые в ходе процесса не смогут растравить поверхностный слой материала, оксидные покрытия должны быть сформированы по всей поверхности сплава, а сами электролиты должны быть экологически безопасными и доступными. Так же главным критерием выбора электролита стала возможность изменять концентрацию компонентов его состава.

Для осуществления микродугового оксидирования на сплаве BT1-0 был выбран трехкомпонентный электролит с варьированием концентрации селита. Химический состав электролитов представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Химический состав растворов электролитов для создания покрытий на основе титанового сплава BT1-0

Электролит	Концентрация компонентов электролита, г/л		
Раствор 1	Na_2SiO_3	Na_3PO_4	NaOH
	-	5,0...6,0	4,0...5,0
Раствор 2	8,0...10,0	5,0...6,0	4,0...5,0
Раствор 3	118,0...120,0	5,0...6,0	4,0...5,0

С помощью силикатно-щелочного электролита в ходе МДО-процесса происходит пассивация поверхности, что является необходимым условием про-

текания. Оксидные слои, формирующиеся на сплавах титана (BT1-0) по технологии МДО, состоят из кристаллических модификаций двуокисей (TiO_2), гидроксидов основного материала и соединений элементов, образующихся при электрохимическом взаимодействии электролита с материалом основы. Силикат натрия способствует увеличению скорости роста и толщины и пористости формируемого слоя.

Определены рациональные параметры микродугового процесса, которые представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Параметры МДО для титанового сплава BT1-0

Электролит	Время обработки τ , мин	Режимы обработки			
		Плотность тока j , А/дм ²	Напряжение U , В	Температура электролита t , °С	Вид Тока
Раствор 1	10	10,0...15,0	390,0...400,0	20...25	постоянный
Раствор 2	10	10,0...15,0	390,0...400,0	20...25	постоянный
Раствор 3	10	10,0...15,0	390,0...400,0	20...25	постоянный

Рациональность параметров и время обработки определялась устойчивым горением микродуги на обрабатываемой поверхности

Выбранные параметры и режимы МДО должны обеспечиваться характеристиками источниками тока. Работа по микродуговому оксидированию проводилась на установке МДО-100А.

Назначение данной установки, представленной на рисунке 9, заключается в получении покрытий различного функционального назначения, в том числе, биологически инертных развитых поверхностей для имплантируемых конст-

рукций, выполнение электрохимического полирования, а также различного вида износостойких, коррозионностойких и теплостойких оксидокерамических покрытий деталей для различного применения.

Технические характеристики установки:

а) питание установки от трехфазной сети переменного напряжения, U_{Π} (линейное напряжение) 380 В;

б) максимальный средний ток анода при линейном характере сопротивления нагрузки и напряжении на нагрузке до 270 В, I_{Amax} 100 А;

в) дискретность установки тока анодирования, dI_{Amax} $0,01 \cdot I_{Amax}$;

г) максимальное амплитудное значение напряжения на аноде U , А: в режиме постоянного тока до 530 В;

д) при существенно нелинейном характере нагрузки в режиме переменного тока;

е) питание цепи анодирования в режиме: переменного тока переменным напряжением частотой 50 Гц до 380 В, постоянного тока выпрямленным напряжением частотой 100 Гц до 380 В;

ж) кнопочное управление коммутацией токоограничительных конденсаторов с помощью цифрового блока управления;

з) измерение среднего тока оксидирования с помощью стрелочного индикатора;

и) измерение амплитудного напряжения на аноде и катоде с помощью стрелочного индикатора;

к) эксплуатационные характеристики установки: рабочий объем электролитической ванны не более 2 л; срок службы установки 5 лет.



Рисунок 3 – Установка микродугового оксидирования МДО-100А

После анализа проведения обработки МДО для получения качественного покрытия образца были выявлены следующие рекомендации по улучшению технологии нанесения:

а) Для рациональных условий проведения обработки необходимо, чтобы площадь катода примерно в 2 раза больше площади анода. В этом случае обеспечивается равномерность толщины оксидного слоя и качество всей поверхности образца.

б) Для уменьшения воздействия вредных испарений электролита необходимо наличие местной вентиляции.

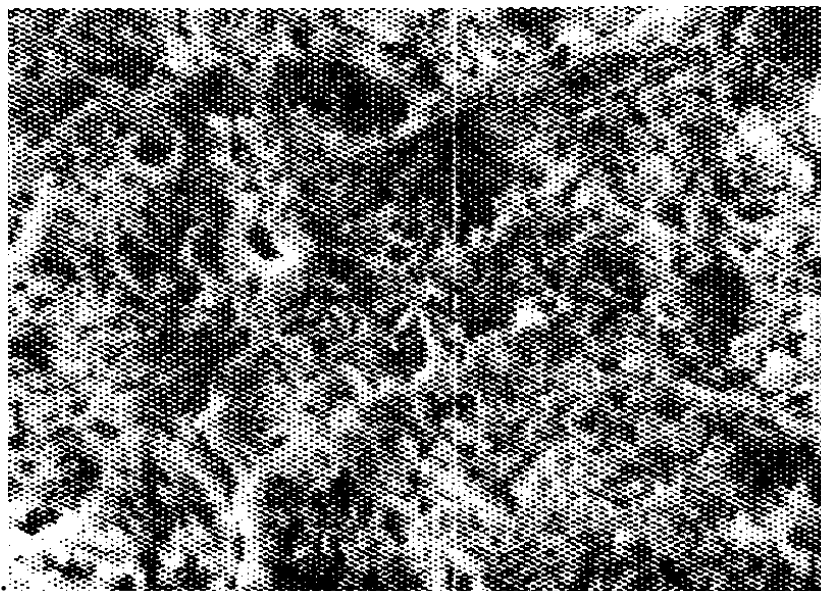
в) Во избежание перегрева и растравливания образца необходимо производить охлаждение электролита, например, посредством пропускания проточной воды через «рубашку» (иные установки имеют подобный охлаждающий элемент).

г) Для устранения местного перегрева образца требуется установка дополнительного элемента, например, механической мешалки для перемешивания электролита с частотой вращения до 800 об/мин.

д) Если есть необходимость в нанесении покрытия на определенную часть детали (или образца), то остальную поверхность, не подлежащую обработке, изолируют.

4.2 Исследование влияние состава электролита на покрытие

Влияние состава электролита оценивалось по структуре и свойствам созданных оксидных покрытий, в частности оценивались такие параметры как микротвердость и пористость. Пористость определялась по описанному ранее методу пропитки. Как показали исследования, с увеличением концентрации силиката (Na_2SiO_3) пористость покрытия возрастает в отличие от раствора 1, показанной на рисунке 5, где концентрация силиката равна нулю.



×600

Рисунок 5 – Пористость покрытия на основе титанового сплава и раствора 1

При проведении поверхностной обработки МДО растворами 2 и 3 было замечено, что образовавшееся покрытие имеет неоднородности, проявляются местные наросты, а на острых кромках образца происходит его разрушение, что показано на рисунках 6 и 7.



×600

Рисунок 6 – Пористость покрытия на основе титанового сплава и раствора 2



×600

Рисунок 7 – Пористость покрытия на основе титанового сплава и раствора 3

Стоит отметить, что в поверхностном слое, который имеет максимальное количество микро- и макродефектов, так же имеет относительно низкую величину микротвердости, что показано в таблице 11. Микротвердость основного слоя возрастает до значений от 9 до 10,5 ГПа. С приближением к материалу основы наблюдаются наиболее высокие значения твердости.

Таблица 11 – зависимость свойств покрытий от типа раствора

Электролит, г/л	Плотность тока j , А/дм ²	Напряжение U , В	Микротвердость, ГПа	Пористость, %
Раствор 1	10,0...15,0	390,0...400,0	7,0...7,5	1,5...2,0
Раствор 2	10,0...15,0	390,0...400,0	9,0...10,5	2,5...3,0
Раствор 3	10,0...15,0	390,0...400,0	19,0...19,5	4,0...5,0

На основании исследований построен график зависимости значений микротвердости и пористости оксидных покрытий от состава электролита, представленный на рисунке 8.

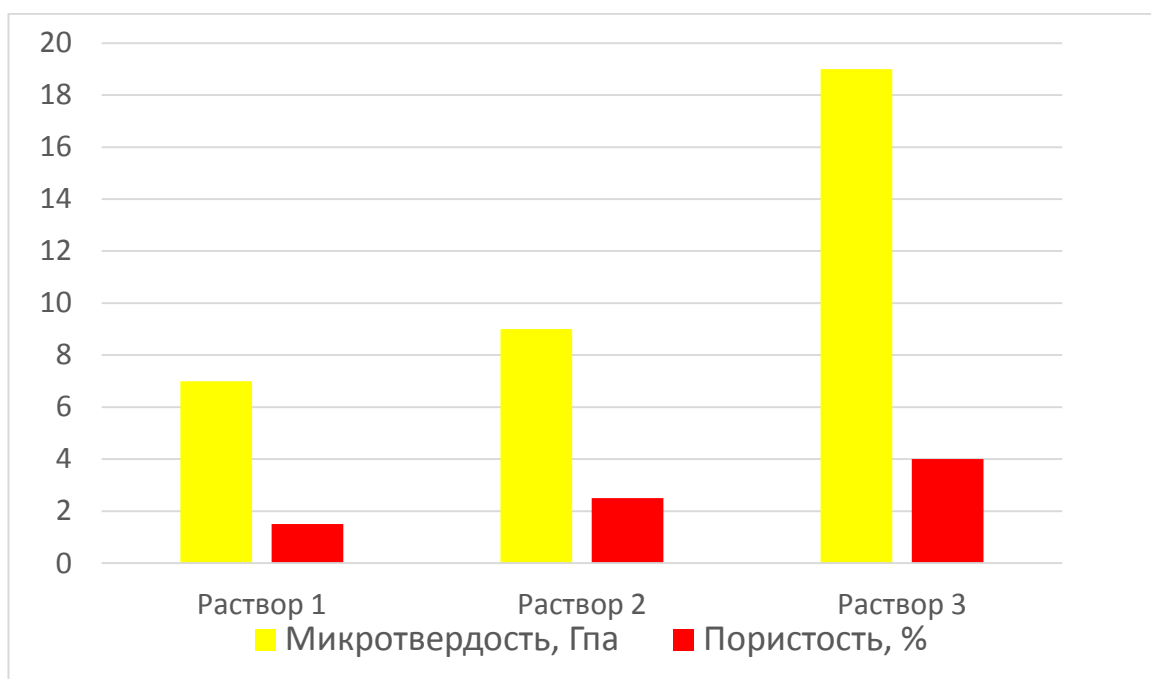


Рисунок 8 – Зависимость средних значений пористости и микротвердости от типа электролита

На основании полученных зависимостей после проведения эксперимента можем наблюдать увеличение микротвердости оксидного покрытия, а так же,

не так значительно как микротвердость, увеличение пористости формируемого покрытия.

Таким образом, результаты исследования влияния состава электролита на структуру и свойства покрытий, полученных методом микродугового оксидирования, показывают, что величина микротвердости и пористости оксидного слоя зависят от состава электролита. Эффективность применения данной МДО-технологии для создания оксидных покрытий на изделиях на основе титана и его сплавов пока продемонстрирована в полной мере.

					ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ110.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		48

Заключение

В ходе данной работы был проведен анализ классификации электролитов и методов получения оксидных покрытий. Описаны типовая технология данного метода, применяемые электролиты и оборудование. Проведен анализ технического уровня и направлений развития предметов техники, их патентоспособности и патентной чистоты, а также уровня технической грамотности организаций или частного лица в текущей сфере.

Приведены типы материалов, которые подходят для данного метода нанесения покрытий. Описаны свойства данных материалов основы и область их применения.

Рассмотрены методики исследования оксидных покрытий, таких как определение микротвердости и пористости в соответствии со стандартами.

Произведена классификация защитных покрытий по виду их назначения, физическим и химическим свойствам.

В ходе экспериментальной части проводилась исследовательская работа на основании полученных экспериментальных данных. При выбранных оптимальных режимах обработки и подготовки к формированию покрытий, были получены образцы с разными видами покрытий. После исследования микротвердости и пористости полученных образцов, изготовленных при одинаковых режимах формирования покрытий, но в разных составах растворов электролитов, была показана зависимость структуры и свойств формируемого покрытия методом микродугового оксидирования от состава приведённых электролитов в эксперименте, на основе титана и его сплавов. В ходе сравнения образцов между собой был сделан вывод, что увеличение концентрации силиката Na_2SiO_3 в растворе электролита приводит к общему росту пористости и микротвердости покрытия по сравнению с электролитом без силиката. Поставленные задачи были решены, цель выпускной квалификационной работы была достигнута.

Список используемых источников

1. Спектор, Ю. Е. **Технология нанесения и свойства покрытий институт цветных металлов и материаловедения** [Текст]: курс лекций / Ю.Е Спектор, Р.Г. Еромасов - Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2008 - 271 с.
2. **Суминов, И.В. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование)** [Текст]: учеб. для вузов / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов. - М.: ЭКОМЕТ, 2005. - 368 с.
3. **Дударева, Н.Ю. Влияние режимов микродугового оксидирования на свойства формируемой поверхности** [Текст] / Н.Ю. Дударева / Вестник УГАТУ Т.17 №3 (56) - Уфа: УГАТУ, 2013 - С. 217-222.
4. **Суминов, И.В. Микродуговое оксидирование (обзор)** [Текст]: учеб.-метод. пособие / И.В Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, А.М. Борисов, - М: «МАТИ» - Российский гос. тех. ун-т им. К.Э. Циолковского - 38 с.
5. **Саакиян, Л.С. Применение поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов и покрытий для повышения коррозионно-механической стойкости деталей нефтепромыслового оборудования.** [Текст] / Л.С. Саакиян, А.П. Ефремов, Л.Я. Ропяк, А.В. Эпельфельд - Москва: ВНИИОЭНГ, 1986. - 60с.
6. **Гуляев, А.П. Металловедение** [Текст]: учеб. для вузов / А.П. Гуляев - М: Металлургия, 1978 - 646 с.
7. **Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля** [Текст]: ГОСТ 9.302-88. - Введ. 1990-01-01. - М.: Издательство стандартов, 1990 - I, 40 с.: ил.
8. **Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия анодно-окисные полуфабрикатов из алюминия и его сплавов. Общие требования и методы контроля** [Текст]: ГОСТ 9.031-74. - Введ. 1975-06-30. - М.: Издательство стандартов, 1974. - II, 14 с.: ил.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

ПГУ.ВКР.22.03.01.14МТ110.ПЗ

Лист

50

9. **Линейки измерительные металлические. Технические условия** [Текст]: ГОСТ 427-75. - Введ. 1977-01-01. - М.: Издательство стандартов, 1977 - 7 с.: ил.

10. **Аверьянов, Е.Е. Справочник по анодированию** [Текст] / Е.Е. Аверьянов. - М.: Машиностроение. 1988 - 224 с.

11. **Определение фазового состава поликристаллического вещества: Описание лабораторной работы по курсу «Рентгеноструктурный анализ»** [Текст]: учебно-метод. пособие / Т.В. Панова, В.И. Блинов. - Омск: Омск. гос. ун-т, 2004. - 19 с.

12. **Костюнина, М.А. Исследование теплопроводности тонких пленок диоксида циркония и сложных оксидов на основе диоксида циркония** [Текст] / М.А. Костюнина, М.Ю. Абашева, И.А. Митяева, А. Молчанов, Н.Ю. Снежко, Т.А. Енютина / Журнал «Современные проблемы радиоэлектроники», №6 - Красноярск: Изд-во Сибирского фед. ун-та, 2011 - С. 427-430.

13. **Юдин, В.А. Исследование температуропроводности с помощью прибора LFA427** [Текст] / В.А. Юдин, Н.Е. Фомин, М.А. Окин // Журнал «Инновационное образование», №4 - Саранск: Изд-во Национального исслед-ого Мордовского гос. ун-та, 2013 - С.147-152.

14. **Пономарев, И.С. Особенности процесса микродугового оксидирования алюминиевых сплавов при работе с типовыми промышленными источниками питания** [Электронный ресурс] / И.С. Пономарев, Е.А. Кривоносова / Современные проблемы науки и образования, № 6 - 2014:[сайт]. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=16037> (дата обращения: 08.05.2018).

15. **Баковец, В.В. Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов.** [Текст] / Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние 1990. 168с.

16. **Способ формовки анодов электрических конденсаторов** [Текст] Г.А. Марков, Г.В. Маркова. А.С./ пат. 526961 СССР. / - Опубликовано в БИ, 1976, №32.
17. **Новое явление в электролизе** [Текст] / Николаев А.В., Марков Г.А., Пещевецкий Б.И./ Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук. 1977. Вып. 5, №12. С. 32-33.
18. **Способ изготовления металлической литейной формы.** [Текст] / Ю.А. Караник, Г.А. Марков, В.Ф. Минин и др./ пат. АС 582899 СССР., Оpubл. в БИ, 1977, № 45. (B22D 15/00).
19. **Способ изготовления литейных форм и стержней** [Текст] / Ю.А. Караник, Г.А. Марков, В.Ф. Минин и др. /пат. АС 58289 Оpubл. в БИ, 1979, №15. (B22D 15/00, B22C 9/00).
20. **Марков, Г.А. Электрохимическое окисление алюминия при катодной поляризации** [Текст] / Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К./ Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. № 7, вып. 3. С. 31-34.
21. **Малышев, В.Н. Особенности строения и свойства покрытий, наносимых методом микродугового оксидирования** [Текст] / Малышев В.Н., Марков Г.А., Федоров В.А., и др./ Химическое и нефтяное машиностроение. 1984. №1. С. 26-27.
22. **Марков, Г.А. Стадийность в анодно-катодных микроплазменных процессах** [Текст] / Марков Г.А., Белеванцев В.И., Слонова А.И. и др. / Электрохимия. 1989. Т. 25, вып. 11. С. 1473-1479.
23. **Марков, Г.А. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий, избирательного переноса и создания износостойких покрытий.** [Текст] / Марков Г.А. М., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. / 1985.- Вып. 185. С. 54-64. -(Сб. научн. тр./ Моск. ин-т нефтехимической и газовой пром-сти им. И.М. Губкина, Вып. 185).
24. **Миронова, М.К. О формировании пленки при анодном микродуговом оксидировании** [Текст] Защита металлов. 1990. Т. 26, №2. С. 320-323.

25. **Жуков, М.Ф. Исследование поверхностных разрядов в электролите** [Текст] / Жуков М.Ф., Дандарон Г.Н., Замбалаев Б.И. и др. / Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. 1984. № 4, вып.1. С. 100-104.

26. **Баковец, В.В. Оксидные покрытия, полученные микродуговой обработкой титанового сплава в кислых электролитах** [Текст] Изв. АН СССР. Неорг. Материалы. 1987. Т. 23, №7. С. 1226-1228.

27. **Электрохимические микроплазменные процессы в производстве защитных покрытий** [Текст] Сб. ИНХ СО АН СССР. Новосибирск. 1990. 32 с. изд. 2.

28. **Черненко, В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом.** [Текст] / Снежко Л.А, Папанова И.И. / Л.: Химия, 1991. 128 с.

29. **Снежко, Л.А. Импульсный режим для получения силикатных покрытий в искровом разряде** / [Текст] / Снежко Л.А., Бескровный Ю.М., Невкрытый В.И. и др. / Защита металлов. 1980. Т.16, №3. С. 365-367.

30. **Снежко, Л.А. Получение анодных покрытий в условиях искрового разряда и механизм их образования:** [Текст] / Автореф. канд. хим. наук. Днепропетровск, / Оpubл. в БИ 1982. 16 с.

31. **Черненко, В. И. Прогрессивные импульсные и переменноточковые режимы электролиза.** [Текст] / Литовченко К.П, Папанова И.И. /Киев: Наукова думка, 1986. 176 с.

32. **Снежко, Л.А. Рост оксида алюминия в растворах силиката натрия в области предпробойных напряжений** [Текст] / Снежко Л.А., Папанова И.И., Тихая Л.С. и др. / Защита металлов. 1990. Т. 26, № 6. С. 998-1002.

33. **Снежко, Л.А. Анодно-искровое осаждение силикатов на переменном токе** [Текст] / Снежко Л.А., Тихая Л.С., Удовенко Ю.З., / Защита металлов. 1991.Т. 27, №3.С. 425-430.

34. **Гордиенко, П.С. Определение параметров процесса микродугового оксидирования по вольт-амперным характеристикам** / [Текст] / Яровая Т.П. /Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 44-48.

35. Гордиенко, П.С. О механизме роста МДО покрытий на титане [Текст] / Гордиенко, П.С., Гнеденков С.В., Завидная А.Г. и др. / Электронная обработка материалов. 1991. № 2. С. 42-46.

36. Руднев, В.С. Влияние электролита на результат микродугового оксидирования алюминиевых сплавов: [Текст] / Гордиенко П.С., Курносова А.Г., Овсянникова А.А. / Защита металлов. 1991. Т. 27, № 1. С. 106-110.

37. Гордиенко, П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах пробоя и искрения. Владивосток / [Текст] / Дальнаука, 1996. 216 с.

38. Гордиенко, П.С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток / [Текст] / Гнеденков С.В. / Дальнаука, 1997. 186 с.

39. Федоров, В.А. Физико-механические характеристики упрочненного поверхностного слоя на сплавах алюминия, получаемого при микродуговом оксидировании [Текст] / Великосельская Н.Д. / Физика и химия обработки материалов. 1990. № 4. С. 57-62.

40. Федоров, В.А. Формирование упрочненных поверхностных слоев методом микродугового оксидирования в различных электролитах и при изменении токовых режимов [Текст] / Белозеров В.В., Великосельская Н.Д. / Физика и химия обработки материалов. 1991. № 1. С. 87-93.

41. Электролит для получения черного керамического покрытия на вентильных металлах и их сплавах, способ его получения и покрытие, полученное МДО [Текст]: пат. 2285066 Рос. Федерация: МПК C1C25D 11/02 Мамаев А.И.; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) (RU), Россия 2013133207/05.

42. Защитное технологическое покрытие [Текст]: пат. 2285058 Рос. Федерация: МПК RU 2534123 C1, B05D 7/00.; Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский инсти-

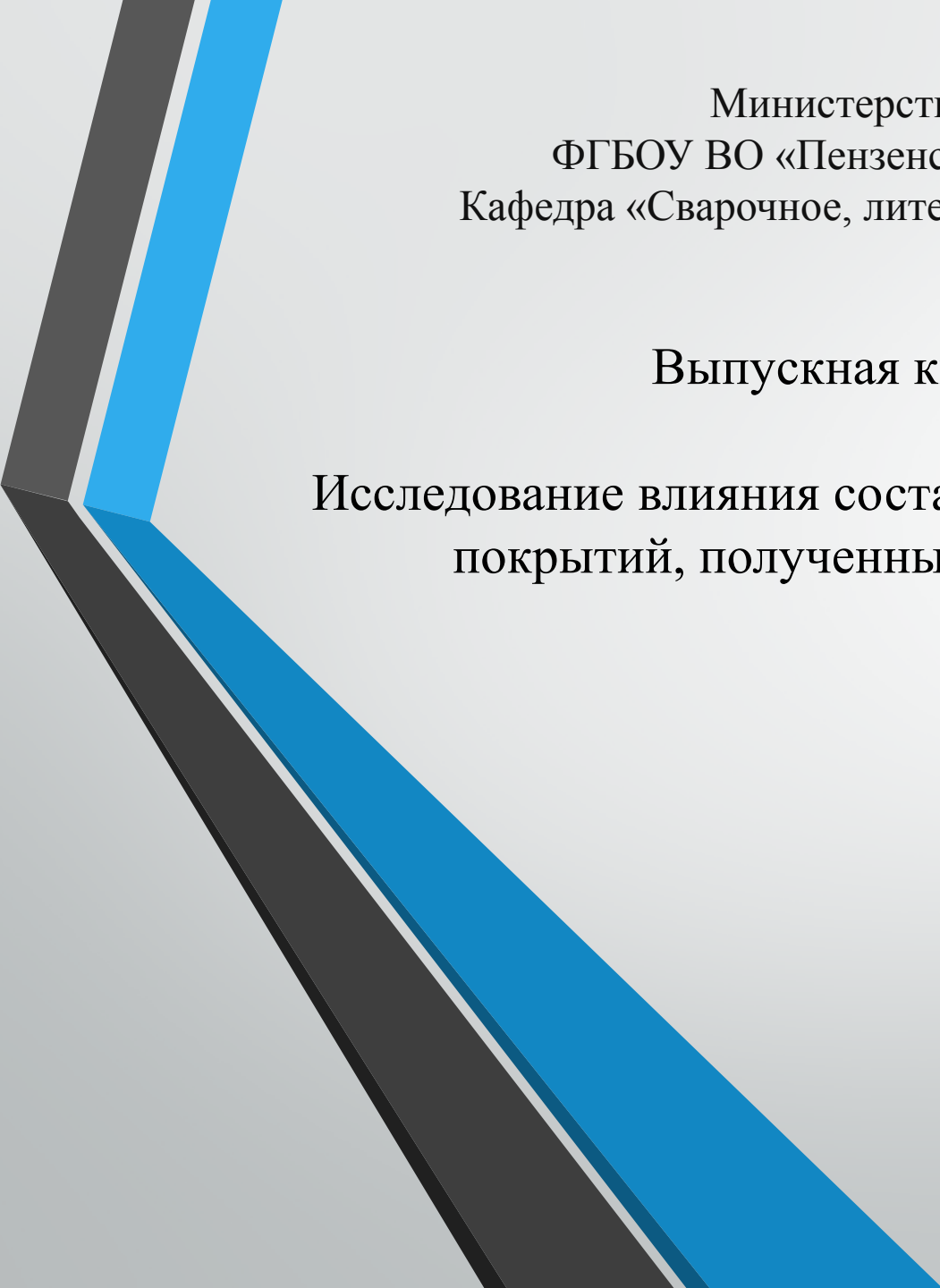
тут авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ») (RU), Россия 2008134347/03.

43. **Микроструктурный конструкционный материал на основе алюминия или его сплавов** [Текст]: пат. 2371498 Рос. Федерация: МПК RU C1, C22C 21/00.; Открытое акционерное общество Научно-производственное предприятие «Радий» (RU), Россия.

44. **Способ получения толстослойных износостойких покрытий методом микродугового оксидирования** [Текст]: пат. 2285066 Рос. Федерация: МПК Россия, патент, 2541246 C1, C25D 11/02.; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» (RU), Открытое акционерное общество «Уфимское моторостроительное производственное объединение» (RU), Россия.

45. **Способ получения покрытий** [Текст]: пат. 2283254 Рос. Федерация: МПК RU 2250937 C1, C25D 11/02; Пензенский Государственный Университет (RU), Россия 2004109405/02

46. **Способ получения защитных покрытий на вентильных металлах и их сплавах** [Текст]: пат. 2541246 Рос. Федерация: МПК C1, C25D 11/02 Мамаев А.И.; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» (RU), Открытое акционерное общество «Уфимское моторостроительное производственное объединение» (RU),



Министерство образования и науки РФ
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»
Кафедра «Сварочное, литейное производство и материаловедение»

Выпускная квалификационная работа
на тему:
Исследование влияния состава электролита на структуру и свойства
покрытий, полученных микродуговым оксидированием

Выполнил: ст.гр.14МТ1
Козин О.А.
Руководитель: к.т.н., доцент
Чугунов С.Н

Цель и задачи исследования

Целью работы является исследование структуры и свойств защитных покрытий и влияния на них состава электролита на титановом сплаве BT1-0.

Достижение указанной цели осуществлялось путем решения следующих основных задач:

- а) провести анализ классификации защитных покрытий, а также методов их получения;
- б) выбрать метод получения покрытий и дать его характеристику;
- в) произвести выбор электролитов для формирования защитных покрытий;
- г) выбрать методы исследования свойств композиционных материалов;
- д) получить образцы композиционных материалов методом микродугового оксидирования на рациональных режимах;
- е) исследовать влияние состава электролита на пористость и микротвердость покрытий.

Классификация электролитов и их влияние

Электролиты делят на три группы, которые так же подразделяются на части:

- а) первая группа классифицируется по химическому составу (кислые, щелочные, нейтральные);
- б) вторая группа классифицируется по количеству компонентов (одно-, дву-, трех- и многокомпонентные);
- в) третья группа – это электролиты-суспензии, содержащие различные нерастворимые твердые соединения.

Классификация защитных покрытий

В классификации по физическим свойствам существует две обширные группы покрытий:

- металлические;
- неметаллические.

Металлические покрытия – покрытия, где материалами для нанесения могут быть чистые металлы и их сплавы. Различают:

- катодные покрытия;
- анодные покрытия.

Неметаллические покрытия могут быть как органическими, так и неорганическими.

Распространенными неорганическими покрытиями являются оксидные покрытия.

Применение данного вида покрытий осуществляется в целях защиты модифицированного материала или для придания ему декоративных свойств.

Основные механические свойства титановых сплавов и химический состав

Марка	Средний химический, не менее сплава состав сплава, мас. %	Механические свойства			
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Ψ , %
BT1-0	Технический титан	343,0	294,0	10,0	20,0
BT5	Ti-5,2 Al	686,0	627,0	6,0	14,0
BT20	Ti-5,5 Al -2Zr-1Mo-1V	932,0	823,0	5,0	13,0
BT21	Ti-6Al-5Zr-1V-0,7Mo-0,35Cr-0,2W	981,0	902,0	4,0	8,0
BT14	Ti-5 Al -3,5Mo-1,5V-0,3Cr-0,4Fe	883,0	785,0	5,0	12,0
BT23	Ti-5,5 Al -2 Mo-4,5 V-1 Cr- 0,7Fe	990,0	880,0	4,0	8,0
BT18V	Ti-6,5 Al-4 Zr-3 Sn-1 Nb-0,7 Mo- 0,2Si	905,0	821,0	12,0	24,0

Микродуговое оксидирование

1 стадия — химическое взаимодействие материала основы и формирующегося покрытия с электролитом (анодирование);

2 стадия — электрохимические процессы, происходящие до и после зажигания электрического разряда на участках обрабатываемой поверхности, где разряда в данный момент нет (искровой разряд);

3 стадия — собственно микродуговое оксидирование, включающее короткие начальные этапы люминесценции и искрения, а затем основной этап горения плазменного микро-разряда (микро-дуговой/микроплазменный разряд);

4 стадия — переход микродугового разряда в дуговой после формирования МДО-покрытия определенной толщины (плазменно-электролитический/дуговой разряд).

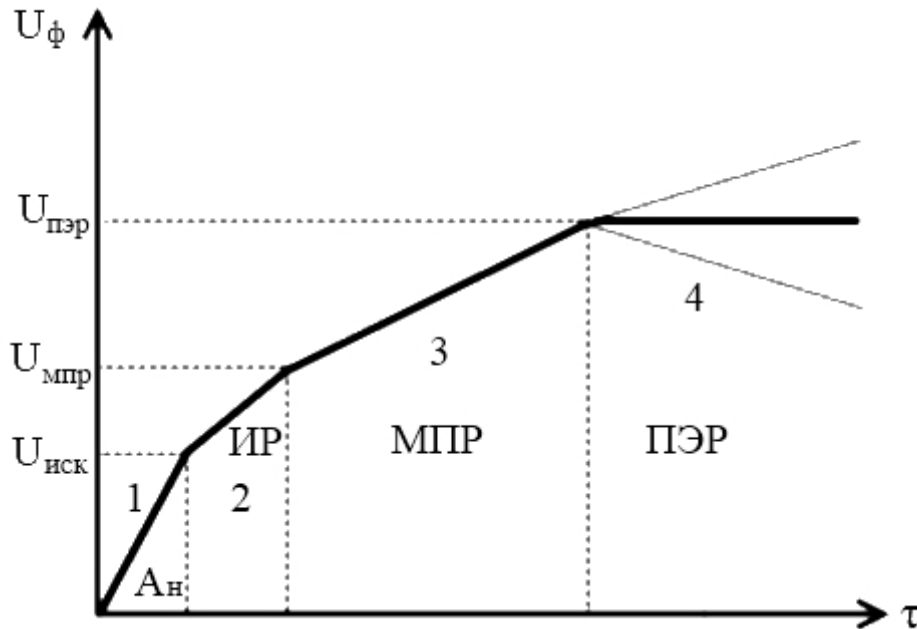


Рисунок 1 – Полная формовочная кривая напряжения при МДО

Химический состав электролитов и параметры микродугового оксидирования для сплава ВТ-1

Электролит	Концентрация компонентов электролита г/л		
	Na_2SiO_3	Na_3PO_4	NaOH
Раствор 1	-	5,0...6,0	4,0...5,0
Раствор 2	8,0...10,0	5,0...6,0	4,0...5,0
Раствор 3	118,0...120,0	5,0...6,0	4,0...5,0

Электролит	Время обработки τ , мин	Режимы обработки			
		Плотность тока j , А/дм ²	Напряжение U , В	Температура электролита t , °С	Вид Тока
Раствор 1	15	10,0...15,0	300,0...320,0	20...25	постоянный
Раствор 2	10	10,0...15,0	390,0...400,0	20...25	постоянный
Раствор 3	8	10,0...15,0	400,0...420,0	20...25	постоянный

Исследование влияние состава электролита на покрытие

Электролит, г/л	Плотность тока j , А/дм ²	Напряжение U, В	Микротвердость, ГПа	Пористость, %
Раствор 1	10,0...15,0	390...400,0	7,0...7,5	1,5...2,0
Раствор 2	10,0...15,0	390...400,0	9,0...10,5	2,5...3,0
Раствор 3	10,0...15,0	390...400,0	19,0...19,5	4,0...5,0

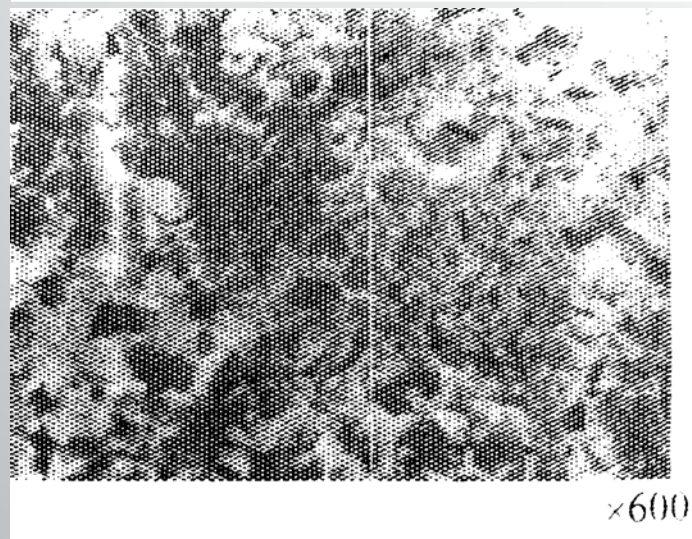


Рисунок 4 - Пористость
покрытия на основе титанового
сплава и раствора 2

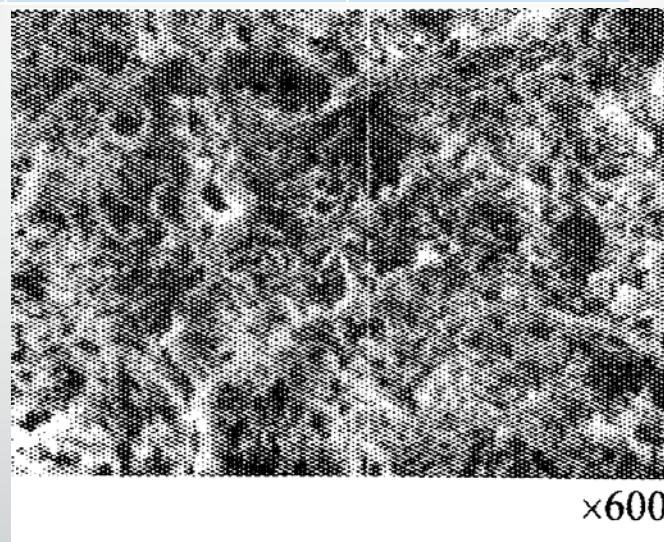


Рисунок 3 - Пористость
покрытия на основе титанового
сплава и раствора 1

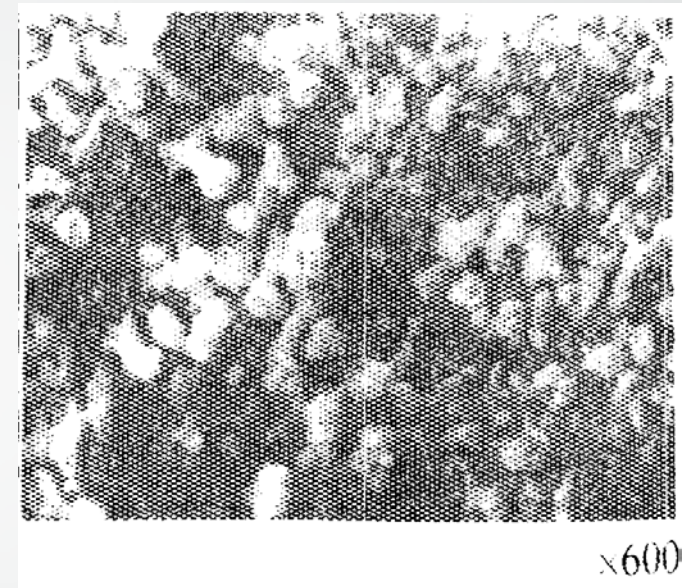
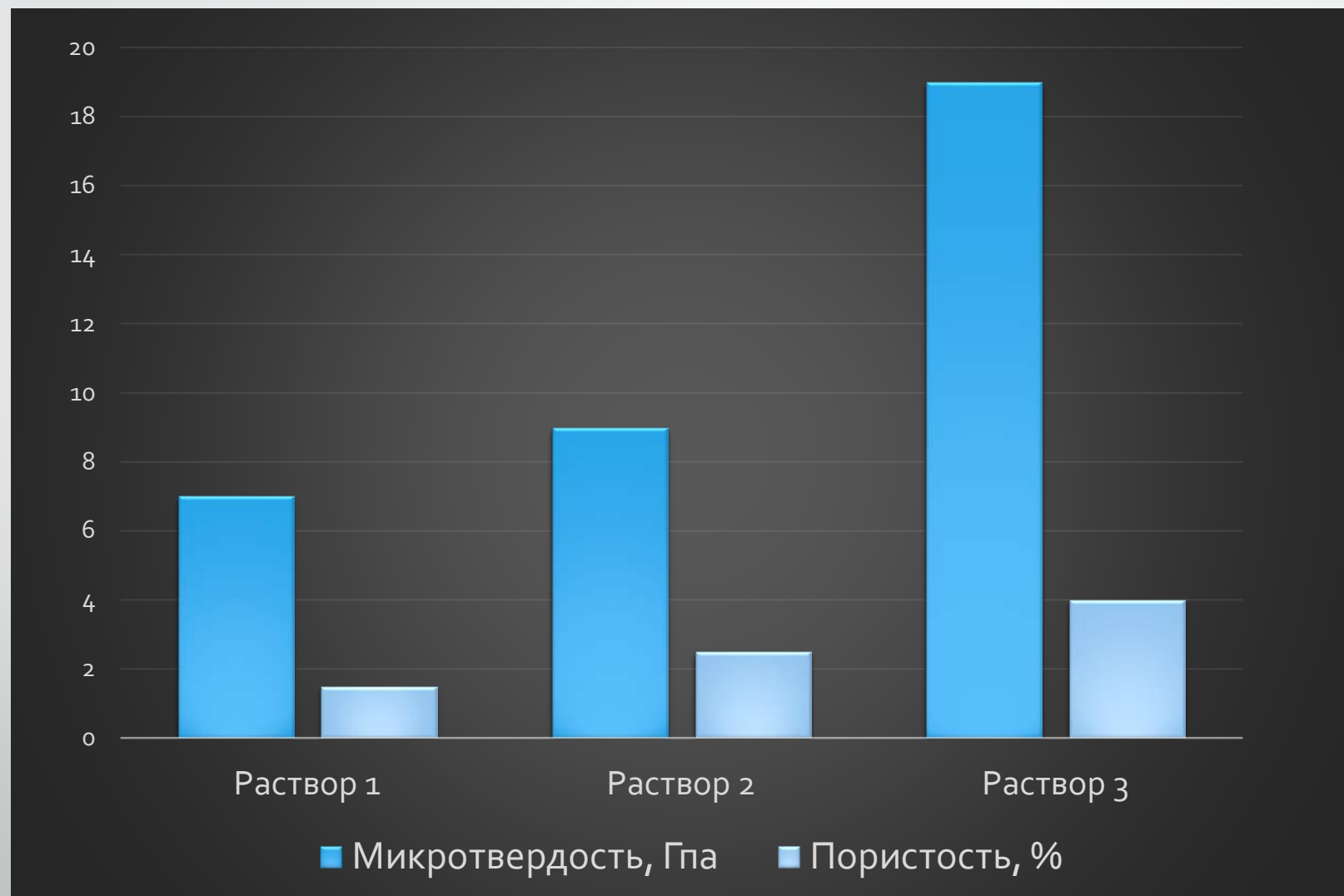


Рисунок 2 - Пористость
покрытия на основе титанового
сплава и раствора 3

Зависимость средних значений пористости и микротвердости от типа электролита



Заключение

В ходе данной работы проведен анализ классификации электролитов и методов получения защитных покрытий. Описаны типовая технология данного метода, применяемые электролиты. Приведены типы материалов, подходящие для данного метода нанесения покрытий, описаны их свойства.

Получены и исследованы образцы композиционных материалов на основе титанового сплава ВТ1-0. Показана зависимость структуры и свойств формируемого покрытия методом микродугового оксидирования от состава электролита, использованного в нем, на основе титана и его сплавов. Наличие силиката Na_2SiO_3 приводит к общему росту пористости и микротвердости покрытия по сравнению с электролитом без силиката, что наглядно показывает его связь с концентрацией в растворе. Поставленные задачи были решены, цель выпускной квалификационной работы была достигнута.