

МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ) МАИ

На правах рукописи



Ляховецкий Максим Александрович

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСО- И ФРЕТТИНГСТОЙКОСТИ
ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ
МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЭЛЕМЕНТОВ ДВИГАТЕЛЕЙ И ЭНЕРГОУСТАНОВОК

Специальность: 05.07.05 «Тепловые, электроракетные двигатели и энергоустановки
летательных аппаратов»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., проф. Лесневский Л.Н.

Москва - 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1 АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСО- И ФРЕТТИНГОСТОЙКОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ДВИГАТЕЛЕЙ И ЭНЕРГОУСТАНОВОК ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ И ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	13
1.1 Анализ и оценка применения алюминиевых и циркониевых сплавов в производстве ДЛА и ЭУ.....	13
1.2 Способы защиты алюминиевых и циркониевых сплавов от износа и фреттинг-износа и обоснование выбора метода МДО.....	21
1.3 Физическая картина процесса микродугового оксидирования.....	25
1.4 Анализ МДО обрабатываемости алюминиевых сплавов.....	36
1.5 Анализ МДО обрабатываемости циркониевых сплавов.....	38
1.6 Особенности износа и фреттинг-износа оксидов алюминия и циркония.....	45
Глава 2 АНАЛИЗ И ФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ИЗНОСА И ФРЕТТИНГ – ИЗНОСА	50
2.1 Взаимодействие деталей в контакте при трении и виды изнашивания.....	50
2.2 Типы контактных взаимодействий.....	58
2.3 Физическое моделирование процесса фреттинг-износа.....	60
Глава 3 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ.....	73
3.1 Материалы, модельные образцы и методики исследований.....	73
3.2 Установка МДО и её составляющие, методики эксперимента.....	82
Глава 4 ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ МДО И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ИЗНАШИВАНИЯ.....	90
4.1 МДО алюминиевых сплавов и анализ результатов оптимизации.....	90
4.2 Анализ и исследование МДО циркониевого сплава Э110.....	106
4.3 Исследование изнашивания МДО покрытий.....	131
Глава 5 ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	146
5.1. Опытный технологический процесс МДО для защиты от износа и фреттинг-износа стакана блока насосов ГТД РД-33	146
5.2. Разработка методики и результаты сравнительных испытаний износостойкости в условиях возвратно-поступательного движения в среде различных масел маслоагрегатов ГТД АЛ 31Ф и АЛ 41Ф.....	152
5.3. Опытные технологические процессы формирования МДО покрытий для снижения изнашивания деталей поршневых двигателей комбинированных ЭУ.....	153
5.4. Опытный технологический процесс получения МДО покрытий диоксида циркония заданного фазового состава.....	154
5.5. Материал, результаты испытаний и опытный технологический процесс формирования комбинированного МДО покрытия для защиты подшипников скольжения узлов разворота элементов холодильника-излучателя космической энергетической установки.....	156

5.6. Опытные технологические процессы МДО для защиты от коррозии и фреттинг-износа элементов тепловыделяющих сборок ядерных энергоустановок, изготавливаемых из циркониевых сплавов.....	160
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	163
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	165
ПРИЛОЖЕНИЕ №1	
ПРИЛОЖЕНИЕ №2	
ПРИЛОЖЕНИЕ №3	
ПРИЛОЖЕНИЕ №4	
ПРИЛОЖЕНИЕ №5	
ПРИЛОЖЕНИЕ №6	
ПРИЛОЖЕНИЕ №7	

НЕКОТОРЫЕ ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- F_n – нормальная нагрузка (Н),
 f - частота (Гц),
 n - количество циклов,
 μ - коэффициент трения,
 F_τ – приложенная тангенциальная сила к контакту (Н),
 p_x – давление в контакте (Па),
 a – радиус пятна контакта (мкм),
 D – полное относительное перемещение трущихся тел за один цикл (мкм),
 δ_x – амплитуда полного перемещения в контакте пары трения (мкм),
 δ_y – составляющая амплитуды перемещения за счет упругости контакта (мкм),
 δ_n - составляющая амплитуды перемещения за счет пластической деформации контакта (мкм),
 δ_c - составляющая амплитуды перемещения за счет скольжения в контакте (мкм),
 δ_p - регистрируемое значение перемещения (мкм),
 δ_o – апертюра петли гистерезиса (мкм),
 k_e – константа упругости системы пары трения,
 φ – динамическая константа системы пары трения.
 A – энергетический критерий,
 B – апертурный критерий,
 C – критерий без учета упругости системы,
 A_t, B_t, C_t – переходные значения критериев,
 E_t – полная энергия системы за один цикл (Дж),
 E_e – запасенная упругая энергия системы за один цикл (Дж),
 E_d – рассеиваемая энергия системы за один цикл (Дж),
 Y – безразмерный коэффициент $Y = 1 - F_\tau / \mu F_n$
 ν_1, ν_2 ,- коэффициенты Пуассона,
 G_1, G_2 - модули сдвига (МПа),
 R_1, R_2 – радиусы трущихся поверхностей,
 C_s - податливость системы (Н/мкм),
 k – коэффициент Арчарда (мм³/Нм),
 α – энергетический коэффициент износа (мм³/Дж),
 j – плотность тока (А/дм²),
 t – время процесса МДО (мин),
 U_a, U_k – анодное и катодное напряжение формирования МДО покрытия (В),

T – температура электролита ($^{\circ}\text{C}$),

I_k, I_a – анодный и катодный токи (A),

q – количество электричества, пройденного через электрохимическую ячейку (Кл)

ЛА	летательный аппарат
КЛА	космический летательный аппарат
ДЛА	двигатель летательного аппарата
ДУ	двигательная установка
ЭУ	энергетическая установка
КЭУ	космические энергетические установки
ЯЭУ	ядерная энергетическая установка
ГТД	газотурбинный двигатель
ЖРД	жидкостный ракетный двигатель
ТНА	турбонасосный агрегат
РН	ракета-носитель
ДВС	двигатель внутреннего сгорания
ХИ	холодильник-излучатель
ВВЭР	водородной энергетический реактор
ТВЭЛ	тепловыделяющий элемент
ТВС	тепловыделяющая сборка
НК	направляющий канал
ДР	дистанционирующая решетка
АЗ	активная зона
МДО	микродуговое окисление
ПЭО	плазменное электролитическое окисление
ПСМ	пластичные смазочные материалы
ТСМ	твердые смазочные материалы
ТСП	твердые смазочные покрытия
САО	струйно-абразивная обработка
ИИ	источник ионов
ИП	источник питания
СЭМ	сканирующий электронный микроскоп
ЭДА	энергодисперсионный анализ
РФА	рентгенофазовый анализ

ВВЕДЕНИЕ

Повышение ресурса и надежности элементов двигателей летательных аппаратов (ДЛА) и энергоустановок (ЭУ), а также систем, обеспечивающих их эффективное функционирование в составе летательных аппаратов и технологичность при изготовлении, характеризуются непрерывным ужесточением условий их эксплуатации и производства. Это приводит к возникновению целого ряда конструкторско-технологических проблем, связанных с использованием, прежде всего, металлов с низким удельным весом и высокой удельной прочностью, таких как Al, Ti, Mg, Zr и их сплавов [1,2], относящихся, как известно, к группе «вентильных».

Важнейшей характеристикой эффективного функционирования элементов двигателей летательных аппаратов (ДЛА) и энергетических установок (ЭУ), входящих в состав атмосферных летательных аппаратов (ЛА) и космических летательных аппаратов (КЛА) и систем их обеспечения является сопротивление различным видам механического износа. Эти процессы износа характеризуются циклическим, контактно-статическим и объемными видами нагружения в широком диапазоне температур, сопровождаются изменением концентрации напряжений, развитием микротрещин (усталостью), разупрочнением, отслаиванием, перераспределением остаточных напряжений, фреттинг-коррозией, и обусловлены явлениями, которые наиболее интенсивно протекают в поверхностных слоях (ПС) и являются основной причиной снижения работоспособности и долговечности деталей.

Важная роль в повышении износостойкости этих элементов, помимо конструктивных и эксплуатационных мер, отводится технологическим способам. Их принято разделять на две большие группы:

- методы модифицирования ПС (выбор вида механической обработки и шероховатости поверхности, химико-термическая обработка, механическое упрочнение, лазерное и ионное легирование;
- различные методы нанесения защитных покрытий, где предпочтение отдается плазменным и ионно-плазменным методам.

В данной работе в качестве одного из эффективных и экономически целесообразных путей достижения высокой износостойкости рабочих поверхностей деталей ДЛА и ЭУ, а также элементов летательных аппаратов, изготавливаемых из «вентильных» металлов и их сплавов (Al, Ti, Zr, Mg и др.), рассматривается метод формирования оксидных керамических покрытий, формируемых методом микродугового оксидирования (МДО).

Известно, что для авиационно - космического производства характерно широкое использование оксидов Al_2O_3 и ZrO_2 для защитных покрытий, традиционно получаемых методами анодирования, плазменным напылением, методами вакуумных ионно – плазменных технологий, широко применяются также методы изготовления деталей прессованием из порошков этих оксидов. Но, как показывает сравнительный анализ, покрытия, получаемые методом микродугового оксидирования, например, на алюминиевых сплавах, обладают лучшими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, особенно, по сравнению со штатно применяемой технологией анодирования.

Несмотря на относительную простоту и перспективность, метод МДО пока не нашёл широкого применения в трибосопряжениях, используемых в ДЛА и ЭУ. Это объясняется тем, что не разработаны опытные технологии и не определены оптимальные режимы формирования оксидных износостойких покрытий, соответствующих экстремальным условиям их эксплуатации в составе ДЛА и ЭУ, недостаточно изучены процессы, особенности и условия разрушения МДО покрытий при изнашивании.

В связи с этим **актуальность темы настоящей работы** определяется: в научном плане — разработкой и исследованием способов МДО и оптимизацией их режимов для получения композиционных керамических оксидов алюминия и циркония триботехнического назначения, стойких к различным видам износа; в практическом отношении — созданием технологий, позволяющих значительно повысить износо- и фреттингостойкость ПС элементов, изготовленных из сплавов алюминия и циркония, обеспечить их заданный ресурс и надежность, а также решить ряд технологических и экологических проблем при разработке технологического оборудования.

Цель работы — разработка научно-обоснованных методов повышения износо- и фреттингостойкости композиционных керамических покрытий на основе оксидов алюминия и циркония, получаемых методом микродугового оксидирования для элементов ДЛА и ЭУ.

Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие задачи:

1. Разработка математических моделей формирования покрытий на алюминиевых и циркониевых сплавах, устанавливающих взаимосвязь режимных параметров и составов электролитов процесса МДО с оптимальными характеристиками и свойствами получаемых покрытий для заданных условий эксплуатации;
2. Проведение анализа современного состояния вопроса о механизмах и физических моделях процессов механического изнашивания и фреттинг-изнашивания;

3. Создание оборудования и методик определения износа и фреттинг-износа МДО покрытий, коэффициентов трения и амплитуд взаимного перемещения для различных режимов механического изнашивания от частичного проскальзывания до возвратно-поступательного движения в заданных условиях работы контактов трения;
4. Разработка методик и построение карт износа и фреттинг-износа МДО покрытий с определением типов исследуемых контактных взаимодействий;
5. Разработка опытных технологических процессов и рекомендаций по их применению для повышения надёжности и ресурса элементов ДЛА и ЭУ.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Закономерности, устанавливающие связь оптимальных значений служебных характеристик покрытий, полученных методом МДО на алюминиевых и циркониевых сплавах, и регрессионные модели связи этих характеристик с режимными параметрами и составами электролитов;
2. Физические модели процессов механического изнашивания и фреттинг-изнашивания контактных пар с МДО покрытиями;
3. Методики построения и карты износа МДО покрытий, полученных на алюминиевых сплавах, и результаты определения характеристик изнашивания на алюминиевых и циркониевых сплавах с покрытиями;
4. Методики построения и карты фреттинг-износа МДО покрытий, полученных на алюминиевых сплавах, и результаты определения характеристик фреттинг-изнашивания;
5. Опытные технологические процессы и рекомендации по использованию метода МДО для защиты от изнашивания и фреттинг-изнашивания элементов ДЛА и ЭУ.

Научная новизна работы заключается в разработке и научной обоснованности следующих результатов:

1. С использованием математических методов планирования эксперимента определены режимы процесса МДО, оптимальные составы электролитов и получены регрессионные зависимости выходных характеристик покрытий от режимных параметров технологического процесса;
2. Проведены анализ и физическое моделирование процессов изнашивания и фреттинг-изнашивания керамических МДО покрытий;

3. Разработаны методики и получены карт износа и фреттинг-износа для алюминиевых сплавов с МДО покрытиями для требуемых условий эксплуатации;
4. Для МДО покрытий, работающих в условиях фреттинг-износа определены критерии перехода между режимами частичного проскальзывания и полного скольжения;
5. Установлена взаимосвязь между разрушением композиционных МДО, покрытий сформированных на алюминиевых сплавах, и условиями нагружения;
6. Подтверждение возможности формирования на циркониевом сплаве МДО покрытий, позволяющих повышать коррозионную стойкость и износостойкость изготавливаемых из него элементов ДЛА и ЭУ.

Практическая ценность работы:

1. Создан комплекс установок и разработаны методики для исследования основных видов механического изнашивания материалов и покрытий;
2. Разработана и опробована методики построения карт износа и фреттинг-износа, позволяющих получать научно полезную сравнительную информацию о механизмах и параметрах изнашивания и фреттинг-изнашивания конкретных контактных пар трения для заданных условий эксплуатации;
3. Получены и внедрены в опытно-конструкторские работы предприятий, занимающихся проектированием и изготовлением ДЛА и ЭУ, следующие результаты:
 - опытный технологический процесс и оптимальные режимы формирования керамического покрытия на образцах из алюминиевого сплава АК4-1, и его эксплуатационные характеристики, использованные для защиты от износа и фреттинг-износа детали (стакана подшипника) блока насосов двигателя РД-33 серии 4 (ОАО ММП им. В.В. Чернышева);
 - результаты сравнительных испытаний износостойкости материалов пары трения: сталь ШХ15 и алюминиевый сплав АК4-1 с МДО покрытием и без в условиях возвратно-поступательного движения в среде различных масел, используемых в агрегатах масляной системы двигателей АЛ 31Ф и АЛ41Ф (НТЦ «ОКБ им. А.Люлька»);
 - опытные технологические процессы формирования МДО покрытий, результаты анализа и методики построения карт износа и фреттинг-износа

алюминиевых сплавов с Д16 и АК4 для использования в опытно-конструкторских разработках свободно-поршневых двигателей комбинированных энергоустановок и энергоустановок на основе поршневых двигателей Стирлинга (НТЦ «Силовые агрегаты» ММУ МАМИ);

- опытный технологический процесс и рекомендации по формированию оксидных покрытий методом МДО, на образцах из циркониевого сплава для целенаправленного формирования диоксида циркония заданного фазового состава с преобладанием тетрагональной фазы (НПЦ «Трибоника»);
- опытные технологические процессы формирования комбинированных МДО покрытий на циркониевом сплаве, их физико-технические и эксплуатационные характеристики для узлов трения космической энергетической установки (ФГУП «Красная Звезда»);
- обоснование выбора метода МДО для защиты от коррозии и фреттинг-износа элементов ядерных энергоустановок, изготавливаемых из циркониевых сплавов, состав многокомпонентного электролита и режимы опытных технологических процессов: в два раза повысивших коррозионную стойкость циркониевого сплава и позволяющих получить диоксиды циркония заданного фазового состава, а также результаты по их фреттинг-изнашиванию (Институт прикладных ядерных технологий НИЯУ МИФИ);
- разработка в соавторстве новой рабочей программы дисциплины «Технология производства энергетических установок летательных аппаратов», подготовке лекций и лабораторной работы, посвящённых методам формирования трибологических поверхностей, используемому оборудованию и процессу МДО (НИУ МАИ).

Работа выполнена на кафедре 205 «Технология производства двигателей летательных аппаратов» Московского авиационного института (национального технического университета) МАИ.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены на следующих международных и всероссийских научно-технических конференциях: 12-ой, 13-й и 14-й Международных научно-практических конференциях "Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до

макроуровня" (Санкт-Петербург, 2010г., 2011г., 2012г.); 9-ой Международной конференции «Авиация и космонавтика - 2010». Москва, 2010г.; XVII Международном симпозиуме "Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред" им. А.Г. Горшкова, Москва, 2011; 10-ой Международной конференции «Плёнки и покрытия – 2011», Санкт-Петербург, 2011; Седьмой Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» МЕЕ-2012", Украина, Ялта, 2010; Международной междисциплинарной научной конференции: Седьмых Курдюмовских чтениях «Синергетика в естественных науках», Тверь, 2011; XLI международной конференции «Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами», Москва, 2011; Третьей международной научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы», Москва, 2011; Восьмой Международной школе молодых учёных и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM-12 JUNIOR)», Нижний Новгород, 2012; XXII Международной Инновационно-ориентированной Конференции Молодых Ученых и Студентов «Актуальные проблемы машиноведения» МИКМУС-2012, Москва, 2012г; Московской молодёжной научно-практической конференции «Инновации в авиации космонавтике – 2013», Москва, 2013; Четвёртой международной конференции «High-Math-Tech», Украина, Киев, 2013; Международной конференции «Машины, технологии и материалы для современного машиностроения», ИМАШ РАН, Москва, 2013; XX Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2013)». Ярославль, 2013. В сборниках трудов этих конференций опубликовано 18 работ.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 8 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК.

Личный вклад соискателя заключается в том, что он лично провёл проектирование и обеспечил оснащение экспериментальной установки по исследованию процессов изнашивания и фреттинг-изнашивания, лично выполнял подготовку и проведение экспериментов по формированию и исследованию изнашивания покрытий, проводил обработку и анализ полученных экспериментальных данных и построение численных и физических моделей.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объём составляет 179 страниц, 118 рисунков. Список литературы составляет 192 наименования.

Данная работа выполнялась в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры России» на 2009-2013 годы. Шифр заявки 2012-1.2.3.-12-

000-4001-026 (соглашение от 14 октября 2012г. № 14.1132.21.1608) и госбюджетного базового финансирования факультета №2 «Двигатели летательных аппаратов» МАИ по теме: «Развитие научно-технических основ создания высокоэффективных энергосиловых установок летательных аппаратов», итоговый отчет по этапу №2 «Разработка основ создания перспективных энергосиловых установок для космических аппаратов с длительным сроком активного существования», тема № 1.3.12, 2013. 150с.

1 АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСО- И ФРЕТТИНГОСТОЙКОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ДВИГАТЕЛЕЙ И ЭНЕРГОУСТАНОВОК ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ И ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

1.1 Анализ и оценка применения алюминиевых и циркониевых сплавов в производстве ДЛА и ЭУ

В производстве элементов газотурбинных двигателей (ГТД), а также технологической оснастки, используемой при их изготовлении, определенное место занимает изготовление деталей из алюминиевых сплавов. Так, алюминиевые сплавы используются в основном в деталях сборочных единиц двигателя показанных в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Алюминиевые сплавы в производстве ГТД [5]

№	Основные сборочные единицы	Основные элементы сборочных единиц	Используемые сплавы	Способы получения заготовок и сборочных единиц
1	Агрегаты двигателя	Корпусные детали	АК4-1, АК6, АК8, АЛ9	Ковка, штамповка, литье
2	Входной направляющий аппарат (ВНА)	Корпусные детали ВНА	АМЦ, Д16	Литье, штамповка

Как видно, наибольшая номенклатура алюминиевых сплавов используется в гидроагрегатах двигателя: топливных, масляных и гидравлических [6,7], и выбор материала в них определяется, в основном, температурой эксплуатации сборочной единицы и силовым воздействием на детали сборочного узла. Так, например, ковочные жаропрочные сплавы типа АК системы Al-Cu-Mg-Fe-Ni, согласно [8], используются для деталей, работающих при температурах до 300°C, и могут применяться для изготовления крыльчаток, лопаток и дисков осевых компрессоров двигателей, крыльчаток вентилятора, воздухозаборника, колец диффузора. Сплавы АК защищаются от коррозии плакированием и анодированием.

Дуралюмины, сплавы системы Al-Cu-Mg (например, Д16), отличаются хорошей деформируемостью в горячем и холодном состояниях, поэтому они широко применяются для изготовления силовых каркасов, т.к. обладают довольно высокой прочностью. Этот сплав также широко используется для изготовления различных полуфабрикатов (листы, прутки, трубы и т.п.), из которых в дальнейшем изготавливаются элементы конструкций, несущих умеренные нагрузки.

Алюминиевые сплавы, из которых изготовлены детали узлов трения, существенно различаются по физико-механическим свойствам и применению. Специфика работы различных пар трения (алюминиевый сплав/алюминиевый сплав, алюминиевый сплав/сталь, алюминиевый сплав/керамика) требует особого внимания к исследованиям вопросов влияния на износ деталей таких характеристик, как наличие смазки, механических свойств материалов, геометрии контактирующих поверхностей, нагрузки и скорости их относительного перемещения.

Для деталей гидроагрегатов наиболее характерны такие виды изнашивания, как износ по механизму адгезионного взаимодействия (схватывания и фреттинг-износа), гидромеханические виды изнашивания (гидроабразивный и абразивный износ, кавитационные разрушения) контактная усталость и т.д. [6].

Адгезионное изнашивание является преобладающим в анализе износостойкости деталей гидроагрегатов. Известно, что контактирование твердых тел происходит дискретно из-за наличия на их поверхностях шероховатости и волнистости, т.е. в отдельных пятнах. Сближение поверхностей в этом случае происходит на расстояние действия сил связи между атомами (порядка единиц ангстрем). Возникающее в этом случае объединение и обобществление свободных электронов, приводит к их взаимодействию с ионизированными атомами в узлах кристаллической решетки и создает сцепление между атомами металла. В итоге образуется схватывание (заедание) поверхностей, представляющее самую жесткую форму адгезионного изнашивания [10].

Такое взаимодействие имеет место при контакте чистых металлов. Оксидные пленки несколько меняют характер этого взаимодействия: тонкая оксидная пленка (на мягком металле, как алюминий) продавливается и только затем наступает взаимодействие чистых металлов. При высокой твердости металлов или ПС, оксидная пленка может выдерживать большие удельные давления, поэтому такие поверхности менее подвержены схватыванию. При этом следует отметить, что схватывание, в большинстве случаев, имеет место при относительном перемещении контактирующих поверхностей и при таких удельных давлениях и скоростях скольжения, которые приводят к пластической деформации сопряженных поверхностей, в результате которой происходит интенсивное разрушение защищающих поверхности оксидных пленок [11,12].

Особого рассмотрения заслуживает влияние вибрации на изнашивание деталей. Контактно-вибрационные условия нагружения являются характерными для авиационных гидроагрегатов [6]. В условиях вибрационного скольжения (до 0,25 м/с) вибрация приводит к резкому увеличению коэффициента трения, поверхности разрушаются в результате абразивного процесса. В этом случае продукты разрушения (мелкодисперсные

частицы окислов металлов - дебризы) «стирают» сопряженные поверхности, либо происходит пластическое деформирование поверхности под действием этих твердых частиц. Возникающий при этом износ определяется, как фреттинг-износ, а при наличии сильного химического воздействия окружающей среды, как фреттинг-коррозия (ГОСТ 5272). Особенности процессов фреттинг-изнашивания являются малые амплитуды относительного перемещения трущихся тел $\leq 100\text{мкм}$ [13], наличие переходных процессов трения покоя в трение скольжения, сопровождающиеся явлениями не только адгезионного схватывания, пластического деформирования, абразивного износа, но и зарождения и развития усталостных трещин (фреттинг-усталость).

Развитие явления фреттинга, чаще всего, имеет место в относительно неподвижных соединениях, таких, например, как прессовые посадки, сопряженных деталей, болтовые, шлицевые и штифтовые соединения, при различных прессовых посадках деталей, в шарнирных узлах замковых соединений и т.д. Разрушения от фреттинга проявляются в виде натиров, вырывов, наминаний, каверн, микротрещин и раковин, заполненных порошкообразными продуктами изнашивания.

Фреттинг может развиваться также и в условиях свободной посадки деталей, но при действии большой прижимающей силы между ними, что можно наблюдать, например, в сопряжении лопатка/диск (замок лопатки) ГТД, на бандажных полках лопаток и т.д.

Таким образом, определяющим условием фреттинга является наличие поступательного или вращательного возвратного движения в контакте, которое может вызываться различными причинами: вибрацией механизма, возникающей при его работе, деформацией детали относительно другой вследствие периодически прикладываемой нагрузки, колебаниями в упругих системах и т.д. При этом на повреждаемых поверхностях, в зависимости от условий среды, в которой происходит процесс, обнаруживаются продукты износа в виде окислов (при наличии в среде кислорода) или частиц металла (в случае инертной среды или вакуума) [14].

Вследствие малых амплитуд перемещения при фреттинге, унос продуктов износа из зоны контакта становится проблематичным, и в случае образования окислов резко повышаются контактные давления, что усугубляет процесс изнашивания. В работе [15] приводится пример фреттинг-коррозии фланцев корпусов компрессоров, агрегатов двигателей. Повреждения располагались вблизи шпилек, внешний вид которых характеризовался большой пластической деформацией. Материал фланца в местах повреждений был покрыт окисной пленкой, а возникающие в результате образования продуктов окисления (объем которых в несколько раз превышает объем материала)

высокие значения контактного давления и пластическая деформация в зоне фреттинга привели к структурным изменениям основного материала, характерных для процесса закалки. С другой стороны, если в контакте наблюдается вымывание продукта износа, например смазкой, то фреттинг может являться причиной ослабления посадки сопрягаемых поверхностей.

По данным [16,17], среди основных эксплуатационных дефектов в отечественных и зарубежных авиационных ГТД, в том числе малой и средней мощности, износ от фреттинга составляет до 60% от всех видов износа. В зависимости от условий контакта (температуры, нагрузки, частоты, вибрации) обычно выделяются две группы деталей узлов трения. Первую группу составляют детали, находящиеся в неподвижном контакте и испытывающие небольшие (до 100 мкм) периодические относительные перемещения., такие как втулки с прессовой посадкой, заклепочные, резьбовые и болтовые соединения, замки лопаток и др. Ко второй группе относятся детали, которые находятся в покое лишь в течение некоторого времени и среди них подшипниковые опоры, зубчатые пары, золотниковые пары гидроагрегатов, шпоночные соединения и др. По данным [18], для первой группы деталей основными причинами снижения ресурса являются усталостные разрушения в результате фреттинга, для второй - схватывание и заедание пар трения.

В авиационных конструкциях, широкое применение находят шарнирно-болтовые соединения. Они могут быть подвижными, малоподвижными и неподвижными. Втулки (проушины) шарниров из-за высокого уровня напряжений, развития фреттинг-коррозии, контактных переменных нагрузок разного знака и направления могут иметь невысокую долговечность. Большой объем результатов исследований шарнирно-болтовых соединений, полученных на алюминиевых сплавах (Д16, В95 и др.) [19], позволил установить, что фреттинг является определяющим процессом при возникновении и развитии контактной усталости. Роль фреттинга особенно заметна при малых перемещениях (2-20мкм), так при амплитуде перемещений в контактирующей паре 2-4 мкм усталостная прочность дюралюмина Д16 снижалась более чем в 2 раза. При увеличении амплитуды относительных перемещений роль фреттинга снижалась из-за выноса продуктов фреттинга из контакта, а продукты фреттинга, действуя как абразив, способствовали удалению (съему) зародышевых усталостных трещин. Но, с другой стороны, вынос продуктов фреттинга из зоны контакта приводил к тому, что изменялись условия сопряжения, например, натяг, и вибрационные напряжения возрастали [19].

В отличие от обычных усталостных разрушений, контактная усталость отличается рядом специфических признаков [20]: специфическим напряженным состоянием при контактной нагрузке и значительной пластической деформацией ПС. Поэтому для

обеспечения высокой надежности авиационной техники, установление физической сущности причин отказов, выхода из строя конкретных узлов и агрегатов, необходим комплексный анализ конструктивных, эксплуатационных, и что особенно важно, технологических факторов, обеспечивающих работоспособность деталей в течение требуемого ресурса [21].

В производстве двигательных установок (ДУ) с жидкостными ракетными двигателями (ЖРД) алюминиевые сплавы, в основном используются в ДУ малой (до 1,6 мкН) и средней (1,6 кН-10МН) тяги. Сборочные единицы и другие элементы таких ДУ, изготавливаемые из алюминиевых сплавов, представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Алюминиевые сплавы в производстве ЖРД [22,23]

№	Основные сборочные единицы	Основные элементы сборочных единиц	Используемые сплавы	Способы изготовления
1	Турбонасосные агрегаты (ТНА), в основном часть горючего	Крылатки, корпуса, («улитки»), шнеки, импеллеры, всплывающие уплотнительные кольца	АЛ4, АЛ5, АЛ9	Штамповка, литье, мехобработка алмазным инструментом сварка, пайка, сборка
3	Агрегаты автоматики	Элементы клапанов, дроссели регуляторов	ВД17, В65, АК4, Д16	Штамповка мехобработка

Турбонасосный агрегат (ТНА) является наиболее ответственной сборочной единицей ЖРД, так как подвергается высоким механическим нагрузкам и вибрации. Отдельные узлы и детали ТНА подвергаются широкому спектру нагрузок: статической, динамической, температурной и др. Прежде всего, это силы давления жидкости и газа, центробежные усилия, моменты кручения и т.д., возникающие в деталях ротора при вращении. Но наибольшее воздействие на прочностные и износные характеристики отдельных элементов оказывают динамические силовые нагрузки: инерционные поперечные силы от неуравновешенности ротора, переменных по времени газовых сил, действующих на лопатки турбин и вызывающих колебания лопаток, дисков, крыльчаток, валов и т.п.

По данным [24,25] диапазоны частот вибраций на ЖРД и его отдельных агрегатов довольно широк: от единиц до сотен и даже тысяч герц (при максимальной тяге) при нагрузках до 100g, при малых тяговых режимах вибрации снижаются до 10g. Амплитуды перемещений на максимальных режимах в разных местах замеров лежат в диапазоне 0,13-20 мкм.

Характер нагрузок, действующих на элементы ТНА, и их величины позволяют считать, что основным видом их износа является фреттинг-износ. Хотя ДУ с ЖРД работает в полёте относительно короткое время, но с учетом времени стендовой отработки двигателя становится понятно, что экстремальные нагрузки, действующие в узлах двигателя, могут приводить к значительным разрушениям деталей в области контакта.

Для топливных баков и пневмогидравлических магистралей ЖРД характерными местами для проявления фреттинг-износа являются места фланцевых и болтовых соединений, которые ослабляются со временем, поверхности контакта быстро разрушаются, что приводит к неоправданным утечкам компонентов и возникновению аварийных ситуаций. Износ калиброванных отверстий, регулирующих расход топливных компонентов в элементах дросселей и регуляторах, а также в стабилизаторах давления под действием фреттинга (вибраций), приводит к нарушению работы агрегатов автоматики и в итоге к нерасчетному режиму работы, как отдельных агрегатов, так и двигателя в целом.

В поршневых ДУ и ЭУ использование алюминиевых сплавов имеет давнюю историю. Основным «потребителем» алюминия является цилиндропоршневая группа и корпусные детали. Так, например, сплавы АК2, АК4, АК4-1 используются для изготовления поршней, а сплавы АЛ4, АЛ15, АЛ9, АЛ19, АЛ33 применяются при изготовлении блоков цилиндров, картеров и корпусных деталей.

Для деталей поршневых Д и ЭУ характерны все перечисленные выше основные виды износа: адгезионный, эрозионный, абразивный, коррозионный и фреттинг-износ. Особенно большой опыт накоплен по исследованию трения скольжению и износу цилиндропоршневой группы ДВС, который отражен в публикациях [26-33], известна даже успешная попытка изготовления поршневых колец из алюминиевого сплава с покрытием [34]. Применяются алюминиевые сплавы и в производстве деталей топливных агрегатов.

Как показал анализ, основными парами трения деталей, выполняемых из алюминиевых сплавов, в ДВС являются: поршневые кольца/гильза цилиндра, юбка поршня/гильза поршня, кроме того, трение в этих парах является основной составляющей механических потерь в двигателе. В зависимости от режима работы и конструкции двигателя эти потери составляют 40-75% от всех потерь трения в ДВС [34]. Степень износа при трении колец о гильзу цилиндра зависит в основном от режима смазки, который может быть нарушен из-за смывания топливом смазки со стенок цилиндров в случае ошибок в работе топливной аппаратуры, а также попадания в двигатель абразива (с всасываемым воздухом, при износе и т.д.). Вследствие этого усиливаются процессы

«схватывания», и при движении поршня происходит «вырыв» металла с поверхности контакта.

Определенное место среди составляющих износа в ДВС занимает и фреттинг-износ [35], основные места поражения фреттингом - поверхности стыка сборочных единиц двигателя и болтовые соединения.

Исследования вопросов износа в ДВС, анализ и разработка методов защиты от него важны и для других интенсивно развивающихся поршневых тепловых двигателей [36]. К ним относятся свободнопоршневые двигатели различных схем [37], в том числе авиационные двигатели бесшатунной схемы [38], двигатели Стирлинга [39], одним из наиболее эффективных использований которого, является его работа в составе солнечной электростанции с гелиоконцентратором, как на земле, так и в космосе [40] и др.

В производстве технологической оснастки алюминиевые сплавы используются в изготовлении модельной оснастки, литевых пресс-форм [41-44], в изготовлении различных элементов технологических приспособлений, сборочных приспособлений, отдельных элементов кондукторов и копиров, контрольных приспособлений [45].

В производстве изделий космической техники постоянно ведется работа по снижению веса и повышению прочности конструкций и отдельных деталей как КЛА, так и пусковых установок. Использование легких сплавов позволяет свести к минимуму расход топлива и увеличить полезную нагрузку [4]. Эти сплавы, особенно алюминиевые деформируемые, доказали свою работоспособность в условиях факторов космического пространства: высокого вакуума, перепадов температур, излучения и др. [46]. Характерными примерами такого использования являются материалы отечественного орбитального корабля «Буран» и американского космического корабля «Space Shuttle».

Известно [47], что КЛА различного назначения (связи, метеорологические, разведывательные, навигационные и др.) имеют достаточно большое число узлов трения. Трибология стартовых платформ также заслуживает внимание специалистов, поскольку способствует успешному выведению и размещению КЛА на заданной орбите, благодаря надежной работе расцепляющих механизмов. КЛА в космосе широко используют механизмы стыковки, а также механизмы развертывания, которые позволяют таким подсистемам, как тарелки антенн, солнечные панели, холодильники-излучатели (ХИ) и т.п., успешно функционировать. Эти механизмы, как известно, находятся в сложенном состоянии в ограниченном пространстве КЛА и должны развернуться на орбите. Часть механизмов стыковки, расцепляющих механизмов и механизмов развертывания, изготовленных из легких сплавов, требуют смазки, антифрикционных покрытий, в том числе и керамических, для обеспечения низкого коэффициента трения (момента) при

небольшом числе циклов. Но, известно, что по условиям обеспечения абсолютно надежности, даже эти механизмы, действующие всего один или несколько раз на земле или в полете, должны подвергаться циклическому воздействию (от 10 до 100 срабатываний) в течение предполетных наземных испытаний. Триботехнические покрытия не должны быть источником загрязнений продуктами разложения или испарения на орбите в широком диапазоне температур. На внешне незащищенных механизмах КЛА и на орбите такие покрытия должны противостоять потокам воздействия жесткого рентгеновского излучения, электронов и протонов и ионизованных атомов.

По данным [47] в конструкциях ЛА и КЛА применяются в основном сплавы АМг6, Д16, Д20, для деталей требующих максимальную прочность, применяются сплавы В96, В95, В93. Для конструкций, подвергающихся значительному аэродинамическому нагреву, используются сплавы АК4-1, АК6 и т.п.

В составе ДУ и ЭУ цирконий и его сплавы используются, в основном, в виде окислов ZrO_2 [48,49]. В авиационно-космических приложениях эти оксиды могут использоваться: для облицовок цилиндров поршневых двигателей [50]; в датчиках кислорода, как материал с ионной проводимостью; в пьезоэлектрических элементах различных датчиков [50,51]; в компонентах композиционных материалов, используемых при изготовлении катализаторов и твердых топливных элементов [52,53]; в составе износостойких пар трения, работающих при повышенных температурах, в качестве материалов теплозащиты и теплозащитных покрытий [54]; в подшипниках скольжения и газодинамических подшипниках, работающих при повышенных температурах [55].

Среди других приложений циркония и его сплавов следует назвать его использование в качестве основного материала таких элементов ядерного реактора типа ВВЭР, как оболочки твэлов, дистанцирующие решетки (ДР), направляющие каналы (НК), тепловыделяющие сборки (ТВС) [56].

Таким образом, использование оксидов алюминия и циркония в производстве ДЛА и ЭУ активно расширяется, а разработка новых технологий формирования износостойких и фреттингостойких покрытий на деталях из алюминиевых и циркониевых сплавов представляется исключительно важной. Представляется также важным появляющаяся возможность замены деталей из дорогостоящих материалов и керамических деталей, выполняемых классическим прессованием из порошков оксидов Al_3O_3 и ZrO_2 , на детали, изготавливаемые механической обработкой из алюминиевых и циркониевых сплавов с последующим формированием оксидных покрытий на их изнашиваемые поверхности методом МДО.

1.2 Способы защиты алюминиевых и циркониевых сплавов от износа и фреттинг-износа и обоснование выбора метода МДО

В решении проблем повышения ресурса и надежности ДЛА и ЭУ одно из важных мест занимают вопросы повышения износо- и фреттингостойкости трущихся поверхностей деталей. В процессе эксплуатации в результате увеличения нагрузок, скоростей и температур, влияния вибраций, а также агрессивной среды происходит износ узлов трения, практически у всех типов тепловых двигателей и ЭУ летательных аппаратов.

По данным [57], большинство используемых в промышленности методов формирования износостойких поверхностей деталей можно классифицировать по направлениям:

- *модифицирования поверхностей*: механические методы (различные методы пластической деформации поверхностей: ультразвуковые упрочнения дробью, струйно-абразивная обработка (САО), упрочнение энергией взрыва, обработка роликом, выглаживанием и т.д.); методы физико-химической обработки поверхностного слоя (химико-термическая обработка, ионная имплантация, ионное азотирование, цементация, магнито-абразивная обработка (МАО), лазерная обработка и т.д.);

- *методы нанесения покрытий*: (детонационное напыление, ионно-плазменное осаждения, плазменное напыление, гальванические покрытия, анодирование, микродуговое оксидирование (МДО) и т.д.); плакирование в двух- или трехслойных комбинациях металл-металл различными способами: взрывом, прессованием, прокаткой и т.д.);

- *комбинированные методы*: резание и деформационное упрочнение, САО и МДО, и т.д.).

Дополнительно следует отметить, что для сохранности поверхностей трения в различных условиях эксплуатации широко используются различные смазочные материалы: специальные масла (для ГТД, цилиндрические масла, масла для холодильных машин и т.п.), пластичные смазочные материалы (ПСМ) различного назначения и состава, твердые смазочные материалы (ТСМ) и покрытия (ТСП). Последние, ТСМ и ТСП, относят к антифрикционным материалам, обладающим высокой степенью сцепления с подложкой, малым сопротивлением сдвигу, возможностью эффективной работы в экстремальных условиях ДЛА и ЭУ [58].

Вопросам выбора материала, метода и технологии формирования покрытий и модификации поверхностей алюминиевых и циркониевых сплавов с целью повышения их износостойкости посвящено большое количество обзоров, наиболее полные из которых

[58-74] детально рассматривают методические и аппаратные возможности методов и технологий. Однако далеко не все они используются на производстве: одни так и не вышли из лабораторных условий, другие ограниченно применяются в опытно-экспериментальном и мелкосерийном производстве.

Так, в обширной монографии [74] подробно рассмотрены материалы и наиболее эффективные современные методы их защиты, используемые в авиационно-космическом производстве (комбинированные технологии напыления покрытий, ионной имплантации, ионного легирования, лазерной обработки и упрочнения) и даны рекомендации по их применению. С учетом этих рекомендаций, например, в работе [75] приведены результаты исследования характеристик трения и износа покрытий, получаемых методом вакуумного ионно-плазменного осаждения на образцы из жаропрочного деформируемого сплава АК4-1, для использования при трении скольжения в условиях граничной смазки, что соответствует условиям работы деталей цилиндропоршневой группы ДУ и ЭУ. Покрытия получались распылением электродов, изготовленных из Mo, Al и Ti, в вакууме и в среде инертного газа (N₂). В таблице 1.3 приведены составы некоторых исследованных покрытий, значение их микротвердости и толщины, а также величины износа. Испытания на износ проводились на машине трения 2070 СМТ-1 в интервале нагрузок 1-10 МПа при скорости скольжения 1,3 м/с по схеме «диск (АК4-1)-колодка (чугун)».

Таблица 1.3 - Результаты определения свойств покрытий [75]

Покрытие	Н _ц , ГПа	Толщина, мкм	Износ диска, г	Износ колодки, г	Увеличение стойкости, отн/ед
Без покрытия	-	-	0,0343	+0,0004	1
Mo	4,0	4-5	0,0632	0,0001	2,1
AlN	30	5-6	0,0006	0,1233	64,2
TiN	22	5-6	0,0023	0,0476	28,7
Mo+Mo ₂ N	25	~(0,3)+(4-5)	0,018	0,0497	56
(TiN- AlN) наноккомпозит	35	5-6	0,0006	0,0340	87,9
(AlN-Ti) наноккомпозит	20	5-6	0,0716	0,0007	0,7
AlN+Al	30	(5-6)+0,1	0,0008	0,0295	47,6

Результаты этих испытаний показали, что помимо увеличения износостойкости АК4-1 с покрытием в 20-80 раз и износостойкости контртела в 4-5 раз, наблюдается снижение коэффициента трения у наноккомпозитных покрытий (при смазке по методу окунания в масло M14B при температуре 70°C) от 0,15 до 0,02-0,008. Кроме того, использование наноккомпозитных ионно-плазменных покрытий на сплаве АК4-1 позволило предотвратить задиры при работе в паре с чугуном.

Однако, для алюминиевых сплавов, применяемых в производстве ДЛА и ЭУ, а также ЛА и КЛА, эти процессы не имеют широкого распространения, а применяются в основном гальванические покрытия и анодирование [2,23]. Так, например, для защиты литейных (АЛ4, АЛ5, АЛ9 и др.) и деформируемых (АК, АМг, АМ4, В95 и др.) сплавов используются гальванические покрытия: медью, никелем, оловом и его сплавами, для устранения заедания резьбовых соединений - цинком и кадмием, для улучшения сцепления резины при опрессовке - латунью [2]. Поскольку на поверхности алюминиевых деталей постоянно присутствуют трудно удаляемые и легко восстанавливаемые пленки естественного оксида толщиной от 50 до 200 ангстрем, возникающие при нормальных условиях в атмосфере, которые осложняют осаждение металлов на алюминий и его сплавы, то для обеспечения адгезии необходимо проводить специальную подготовку поверхности к нанесению покрытий. Такую подготовку можно проводить: механическим способом (САО), химическим и электрохимическим способом (травление в кислотах и щелочах), электрохимическое или химическое осаждение промежуточных сплавов.

Однако традиционно в условиях производства алюминиевые сплавы защищают от коррозии и износа анодированием [76]. В работах [77-89] рассматриваются основные методы защиты поверхностей алюминиевых сплавов и условия проведения технологических процессов на их основе: от оксидирования под действием кислорода воздуха, воды, водяного пара [77,78] и химического оксидирования [79] до анодирования в различных средах [79-82], в том числе и плазменной среде [83-85] и микродугового оксидирования [86-89].

Процессы анодирования и твердого анодирования [80-82], давно освоенные на производстве, являются хорошей защитой деталей ДЛА и ЭУ, работающих в условиях износа, при этом использовании твердого анодирования для этой цели позволяет существенно повысить износостойкость [82]. Основными технологическими параметрами в этих процессах являются: состав электролита (серная, щавелевая, сульфосалициловая кислоты), электрический режим (плотность тока - от 1 до 5 А/дм², напряжение - от 15 до 200 В), температура (до 45°С) и длительность процесса. Конкретные режимы твердого анодирования алюминия и его сплавов, практически для всех отечественных сплавов, в том числе используемых в производстве ДЛА и ЭУ, приведены в работе [2].

Результаты исследования процессов анодирования с получением относительно плотных и нанопористых покрытий детально рассмотрены в работах [90-95]. Однако в настоящее время, как в России, так и за рубежом больше всего внимания при формировании износостойких покрытий на вентильных металлах уделяется микродуговому анодированию (МДО), называемому еще плазмоэлектролитическим

оксидированием (ПЭО), анодно-искровым оксидированием (АИО) и высоковольтным анодированием [96].

Процесс МДО является естественным развитием процесса анодирования. Так при дальнейшем увеличении напряжения между деталью и контрэлектродом при достижении максимального напряжения для анодного покрытия происходит его электрический пробой. В случае удачного подбора электролита пробой покрытия не вызовет его катастрофического разрушения, а наоборот послужит возникновению кристаллической оксидной структуры в месте пробоя и утолщению покрытия с изменением его физико-химических и механических свойств. С повышением напряжения, такого рода разряды начинают действовать по всей поверхности, вызывая дальнейший рост покрытия. Полученное оксидное композиционное покрытие обладает уникальными свойствами не достижимыми в процессе анодной обработки.

Технология МДО хорошо изучена для алюминиевых сплавов, в меньшей степени это касается циркониевых сплавов, так первые публикации, направленные на изучения процесса МДО на циркониевых сплавах появились в России середине 2000-х годов [93]. На данный момент количество публикаций по МДО циркониевых сплавов не превышает 5% от всех публикаций, связанных с процессом МДО. Поэтому начальный этап изучения процесса на циркониевых сплавах связан с работой с информационными источниками и использовании традиционных МДО режимов, разработанных для алюминиевых, магниевых и титановых сплавов.

Установлено, что по всем основным характеристикам МДО покрытия превосходят анодные покрытия. Особенно важным с точки зрения износостойкости покрытий представляется тот факт, что МДО покрытия обладают очень высокой твердостью, что объясняется наличием кристаллической структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), который имеет одну из самых высоких твердостей среди естественных минералов. Метод МДО имеет определённые преимущества и перед хорошо освоенными в промышленности вакуумными ионно-плазменными методами, и среди них:

- более дешевое технологическое оборудование для МДО (электролитическая ванна с недорогим электролитом, источник питания, установка для термостатирования электролита) по сравнению с вакуумным оборудованием;
- высокая адгезия МДО покрытий, получаемая без дополнительных мер очистки обрабатываемой поверхности, тогда как для ионно-плазменных покрытий вопрос адгезии стоит очень остро, для чего применяются дополнительные источники ионов (ИИ) для очистки поверхности в вакууме, что также удорожает установку;

- возможность получения покрытий толщиной порядка сотен мкм, при этом для ионно-плазменной технологии толщины покрытий не превышают десятка мкм, что играет большую роль в продолжительности работы покрытий трибологического применения.

Эти преимущества характеризуют метод МДО как многообещающий для получения на металлах и сплавах вентильной группы, (в том числе и на алюминиевых и циркониевых сплавах) покрытий с характеристиками изнашивания, требуемыми для эксплуатации в составе изделий ДЛА и ЭУ.

1.3 Физическая картина процесса микродугового оксидирования (МДО)

В отечественных [83,86,92-98] и зарубежных [99 и др.] обзорах подробно показано развитие представлений о процессах микродугового оксидирования.

Первооткрывателями явления искрения на аноде признаются немецкие ученые А. Гюнтершульце и Г. Гетц [100]. Ими было установлено, что искрение на аноде при повышенных напряжениях (более 100-150 В) сопровождается повышенным газовыделением, которое не подчиняется закону Фарадея. Эти явления были обнаружены ими в ходе исследования, так называемого вентильного действия или асимметрии проводимости, при которой положительный потенциал на металле (полупроводнике) с образовавшейся анодной оксидной пленкой соответствует запирающему (обратному) направлению, и наоборот, отрицательный - проводящему (прямому) направлению [92]. К вентильным металлам ими были отнесены Al, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, W, Bi, Sb, Be, Mg, U. Однако, авторы [100] не нашли тогда практического применения этого явления и пришли к выводу, что качественные покрытия могут получаться только при напряжениях не выше напряжения пробоя покрытия, т.к. по их мнению, при этом напряжении происходит разрушение не только сформированного покрытия, но и самого анода.

Импульс к широкому практическому применению МДО покрытий дали исследования Г.А. Маркова с сотрудниками из Института неорганической химии СО РАН. При реализации традиционной схемы анодирования алюминия постоянным током (деталь - анод, погруженная в электролит, катод - ванна) авторами [86] было обнаружено, что при подходе к «области дуги», при напряжении большем 150В, анодный процесс реализуется не по всей поверхности, а локально в слабых местах уже существующей пленки. В этих местах наблюдался пробой пленки и возникновение локальных микродуг. При стабильном повышении напряжения после некоторого времени вся поверхность анода покрывалась более толстым слоем окисла и процесс образования дуговых разрядов прекращался. При дальнейшем повышении напряжения процесс возникал вновь.

Рентгеноструктурный анализ показал, что оксидное покрытие на алюминии состояло в основном из Al_2O_3 . Впервые было получено покрытие с новыми свойствами: малопористое (до 10%), с микротвердостью 900-1200 кг/мм². Свои первые опыты авторы [86], впервые детально исследовавшие процесс МДО, проводили с сернокислым электролитом и обнаружили, что при температуре 60-70°C он сильно растворяет окисную пленку, поэтому стандартный (для анодирования) сернокислый электролит был заменен на слабощелочной водный раствор (около 0,1% масс.дол. КОН). Было также установлено, что анодные микродуговые вспышки имеют относительно невысокую температуру (около 1000°C) и способны формировать лишь низкотемпературные фазы Al_2O_3 , которые не отличаются высокой твердостью.

Значительно улучшить такие важные характеристики формируемых покрытий как пористости и адгезию удалось применением источника питания переменного тока - периодическое наложение анодных и катодных импульсов напряжения на обрабатываемую деталь. Уже в первых опытах авторам удалось за счет анодно-катодного микродугового оксидирования получить высокотвердое износостойкое покрытие с микротвердостью ≥ 2000 кг/мм² и толщиной до 120 мкм.

К настоящему времени опубликовано довольно большое количество монографий и статей, посвященных исследованию и применению в промышленности методов микродугового оксидированию (алюминия и его сплавов). Однако, количество работ, посвященных изучению процесса МДО циркония и его сплавов, составляет, по нашим оценкам, менее 5 % от общего количества публикаций.

Несмотря на различия в процессах, происходящих на границе вентильный металл/оксид/электролит (МОЭ), связанные, прежде всего, с изменениями химического и фазового состава среды и металла можно считать в первом приближении, что физическая картина последовательности развития процесса МДО одинакова для всех вентильных металлов [99].

В начальный период при положительной поляризации обрабатываемой детали начинается процесс анодного растворения металла (0-U1) (рисунок 1.1). При достижении потенциала пассивации – U2, скорость растворения поверхности резко снижается (рисунок 1.2а). Возникновение этого состояния зависит от природы металла и анионного состава электролита [101].

Дальнейшее увеличение потенциала ведет к возрастанию токов внутри пленки (за счет локализации падения напряжения в ней) и росту оксидного слоя. Протекание токов в пассивной пленке становится возможным благодаря миграции ионов (рисунок 1.2б). При встречном движении ионов происходит их химическая реакция, с образованием оксидов

или гидроксидов. Скорости миграции различных элементов в оксидной пленке различны, что определяет область образования нового вещества. Так согласно [101], при электрохимическом окислении алюминия скорости миграции кислорода и алюминия примерно совпадают, что вызывает рост внутри объема пленки, а в случае циркония – скорость миграции кислорода намного выше, что обусловлено, хорошей проводимостью двуокиси циркония по кислороду, поэтому большая часть нового вещества образуется на границе металл/оксид. Такой рост пленки в технологической практике принято называть анодированием (U2-U3).

Рост толщины пленки вызывает увеличение её сопротивления, что приводит к уменьшению тока в ней, т.е. падению скорости роста оксида. Для дальнейшего роста покрытия требуется повышение напряжения, что приводит к активации атомов оксидной пленки, за счет больших значений напряженности поля в ней, и образованием свободных электронов, которые начинают свое движение в сторону положительного потенциала. При достижении критических значений напряженности поля, активированные электроны могут вызвать лавинообразную активацию атомов на своем пути, что приводит к возникновению пробоя (U3). Явления пробоя свидетельствует о начале стадии искрения, в которой продолжается рост пленки. Этот период характеризуется образованием на поверхности обрабатываемой детали большого количества быстро перемещающихся мелких искр.

Разряды на поверхности вызывают образование нового вещества и утолщение покрытия, что при поддержании постоянного уровня тока через поверхность ведет к уменьшению количества разрядов и увеличению плотности тока в отдельно взятом разряде (U4). На этом этапе повышается значение теплового фактора в формировании покрытия, процесс переходит в стадию микродугового оксидирования (МДО). С развитием вышеописанного процесса тепловая энергия в отдельно взятом разряде повышается все больше и больше, таким образом, наступает время, когда эта энергии достигает значений, при которых происходит разрушение покрытия – процесс достигает дуговой стадии (U5).

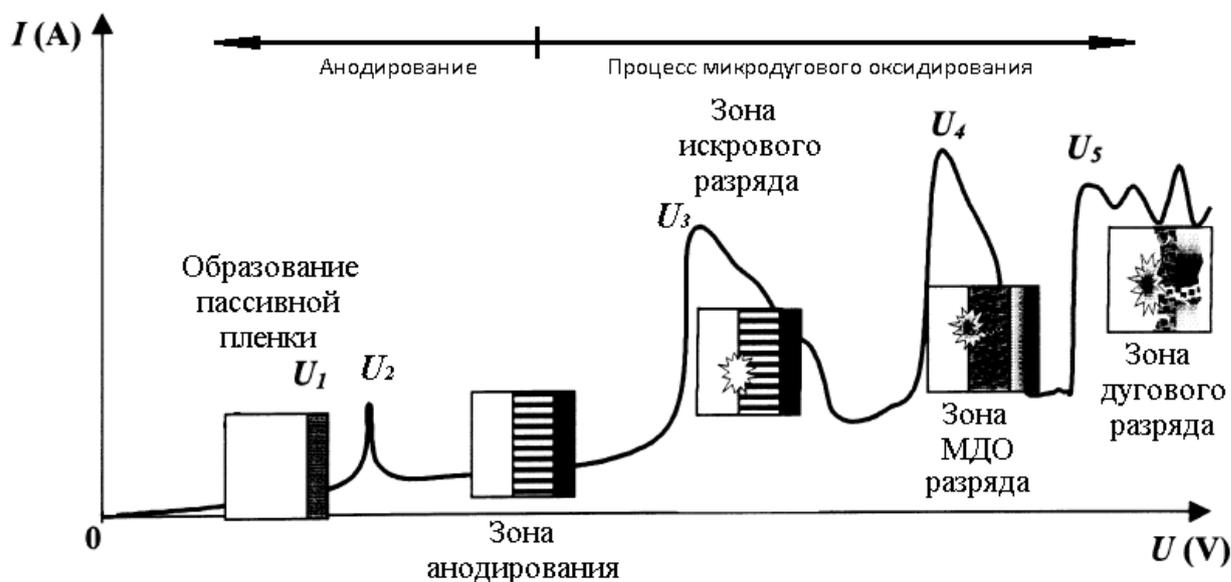


Рисунок 1.1 – Стадии развития процесса микродугового оксидирования [99]

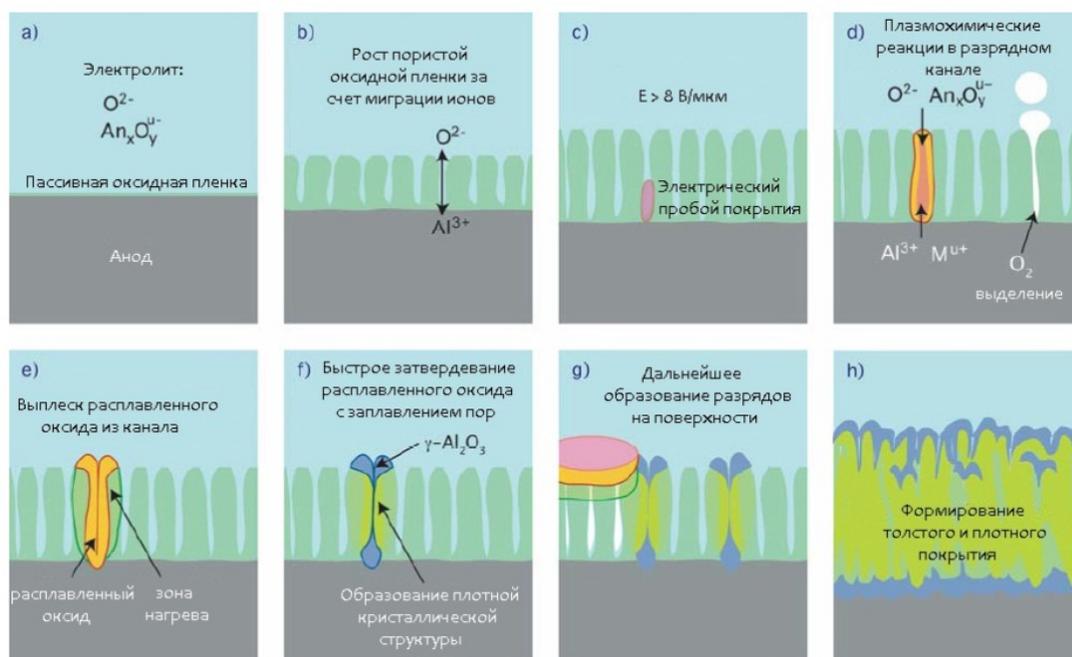


Рисунок 1.2 – Стадии развития процесса микродугового оксидирования [106]

Начало пробоя анодной пленки свидетельствует о переходе процесса электролиза на качественно новый уровень (рисунок 1.2). Процессы, происходящие в канале разряда, перестают подчиняться законам Фарадея, и на первый план выходят физико-химические процессы, связанные с плазмой (плазмохимические реакции, тепловой нагрев канала, термолитиз воды).

Отличие стадии искрения от стадии МДО весьма условно. На начальном этапе пробой происходит за счет ударной ионизации и образования электронных лавин, но в

тоже время учитывается и возможность появления теплого характера пробоя. А МДО разряд является фактически газовым разрядом, так как горит в поровых каналах, в которых создается повышенная напряженность электрического поля [92] (рисунок 1.2д).

Исследование спектральных характеристик микродугового разряда показали, что температура его ядра достигает по разным оценкам значений 7.000К [102], 10.000К [103] и $16.000 \pm 3.000\text{К}$ [104]. Оценочная температура периферийной зоны намного меньше – 2.000К [103], 3.000 — 4.000К [104], при этом величина диаметра разрядного канала и диапазон действия теплового потока (периферийная зона) оценивается 1-10 мкм и 5-50 мкм соответственно [105,83]. В таких условиях в центральной части разряда происходит расплавление материала покрытия, протекают процессы диссоциации молекул и ионизации атомов. Образовавшаяся в центральном канале плазма расширяется, и так как единственным выходом из канала является его «устье», т.е. граница оксид-электролит, то в эту сторону происходит движение фронта плазмы под действием возрастающего давления (рисунок 1.3).

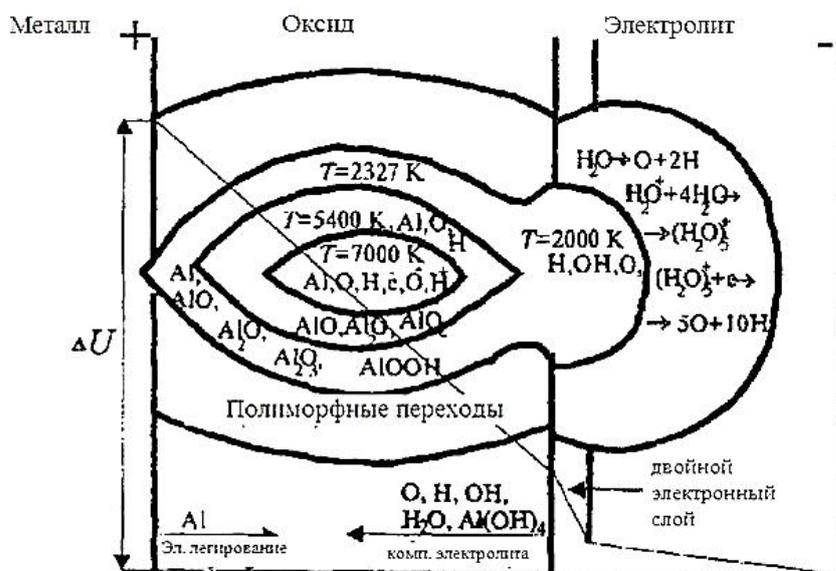


Рисунок 1.3 — Строение канала разряда [103]

Охлаждение плазмы электролитом приводит к рекомбинации её компонентов и уменьшению её проводимости, поэтому электрический ток в канале прекращается и происходит переход вещества в парогазовое состояние. Фронт парогазового пузыря, посредством запасенной кинетической энергии, продолжает движение в сторону устья канала и происходит выплеск вещества наружу. Так как энергия в канал уже не подводится, то наступает такой момент, когда гидростатическое давления электролита становится большим, чем у парогазового пузыря, тогда происходит его резкое

схлопывание, сопровождающееся характерным треском. Затем вещество конденсируется на стенках канала и затвердевает с образованием различных окислов (рисунок 1.2е).

Кроме образования окислов из парогазовой фазы, влияние на покрытие, находящееся в периферийной зоне, оказывает тепловой поток. Так при температуре от 300-2000К могут происходить полиморфные превращения оксидов и металла [103]. С ростом толщины покрытия затрудняется теплообмен с подложкой и электролитом, благодаря чему при определенных толщинах покрытия пористая оксидная пленка начинает сплавляться и образовывать малопористый, так называемый рабочий слой (рисунок 1.2з).

Вкладывание дополнительной энергии в растущее оксидное покрытие приводит к значительному улучшению механических свойства, которые намного выше пористых и аморфных анодных оксидных покрытий, а повышения локального нагрева приводит к появлению более плотной и твердой структуры, свойства которой приближаются к α - Al_2O_3 .

Материал, инжектируемый из разрядного канала быстро охлаждается при контакте с электролитом со скоростью равной, по оценке [99], $\sim 10^8 \text{K/c}$. Фаза γ - Al_2O_3 , доминирующая в начале во внешней области покрытия и близко к подложке (рисунок 1.2е), под действием эффекта значительного нагрева и быстрого охлаждения, трансформируется в более стабильную фазу α - Al_2O_3 [106].

Как показывает анализ результатов электронной микроскопии МДО покрытый, значительную часть поверхности и объема покрытия занимают поры, что является, по мнению авторов работ [106,107], следствием выделения газа вместе с быстрым охлаждением и отверждением расплавленной в канале разряда окиси алюминия, которая в начале единичного разряда сильно адсорбировала газ продуктов разложения электролита.

Детальный анализ морфологии покрытий, проведенный в [106] показал, что поверхность имеет большое число вулканообразных выбросов материала, которые напрямую связаны с отдельными разрядами и характеризуются интегральным механизмом роста покрытия.

Таким образом, рассмотренная физическая модель позволяет рассматривать увеличение энергии, вкладываемой в единичные разряды, т.е. плотности тока j , в качестве основного фактора, влияющего на рост толщины покрытия и особенно на его микротвердость за счет формирования в этих условиях фазы α - Al_2O_3 . Поэтому поток оптимального значения плотности тока, при которой преобладает процесс полиморфного превращения γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 , но еще не наступает разрушение МДО покрытый дуговыми разрядами, является элементом многих исследований [92].

Большое влияние на формирование требуемых свойств МДО покрытий оказывает соотношение катодного и анодного токов I_k/I_a . По данным [97], роль катодных импульсов сводится к интенсивному разогреву оксидной пленки и подготовкой более благоприятных условия для окисления металла в период положительного импульса тока.

Анодно-катодное оксидирование в импульсном режиме переменного тока [96] было предложено проводить для того, чтобы предотвратить появление и разрушающее действие дуговых разрядов, токи которых в 5-10 раз превышали соответствующий максимальные токовые значения анодных разрядов. В этом случае удается избежать отслаивания покрытия, в интервале между импульсами тепло успевает отводиться вглубь анода и электролита, а при дальнейшем совершенствовании системы электропитания и управлении величиной и скважностью токовых импульсов появляется возможность получать более совершенные покрытия. Особое влияние на свойства формируемого покрытия и скорость протекания процесса МДО оказывает при этом катодная составляющая.

Состав оборудования для МДО близок по своему содержанию к обычному анодированию, но содержит более сложные источники питания (ИП), преимущественно благодаря использованию более высоких напряжений и управлению импульсами тока. Классическая, традиционная система электропитания состоит из набора конденсаторов, соединяемых в группы, которые заряжаются от трехфазной сети частотой 50 Гц. Величина емкости этих конденсаторов, управляемая от специального контроллера, позволяет подавать на пару электродов, находящиеся в электролитической ванне, положительный и отрицательный потенциал с частотой 50 Гц. Более сложное образование используется в том случае, когда на электроды подаются импульсы напряжения заданной формы и частоты [108,109].

Принципиальная схема установки МДО [110] представлена на рисунке 1.4. Формирование покрытий осуществляется при подаче асимметричного переменного напряжения от ИП на деталь 10 и корпус электролитической ванны 8 или на, размещенный в ванне, дополнительный электрод.

Ванна изготовлена из нержавеющей стали и расположена внутри вытяжного шкафа. В ванне размещаются: теплообменник 11, обеспечивающий охлаждение электролита; барбатер 6, предназначенный для принудительного перемешивания электролита воздухом, подаваемым от мембранного компрессора; термометр или термопара для контроля и измерения температуры электролита.

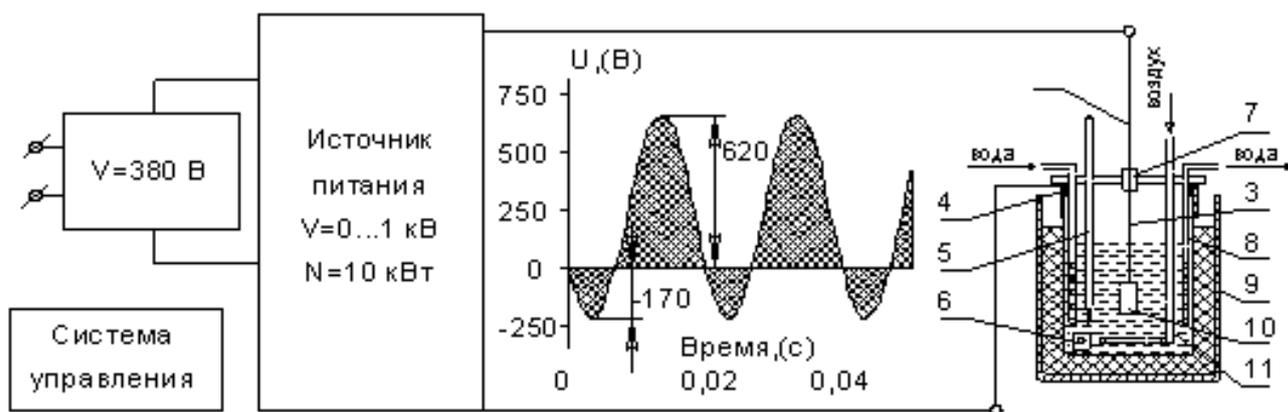


Рисунок 1.4 - Схема установки МДО

В верхней части ванны крепятся диэлектрические кронштейны 4, предназначенные для размещения приспособлений крепления 7 токоподвода 3 к детали и ванне. Образец закрепляется на токоподводе 7 через проволоку 3 затяжкой винтов. Проволока 3 изолируется от электролита фторопластовой трубкой и лентой во избежание её оксидирования.

Цепь источника питания содержит силовой повышающий трансформатор, набор конденсаторных батарей, емкость которых увеличивается, как правило, по бинарному закону и блок схемы управления, содержащий набор автоматических выключателей для подключения конденсаторов в цепь питания электролитической ванны.

Выбор состава электролита [92,111,112], в каждом конкретном случае реализации процесса МДО обусловлен назначением формируемого покрытия, и этот состав определяется, как правило, экспериментальным образом. Выбранный состав электролита вместе с найденными режимами оксидирования определяют основные физические свойства покрытий: толщину, пористость, твердость и их функциональные характеристики. Так формируются композиционные покрытия, состоящие из элементов оксидируемого сплава «вентильного» металла и элементов электролита.

Классификация электролитов, используемых при МДО, представлена на рисунке 1.5, представляющую активность различных компонент электролита по отношению к алюминиевым сплавам [111].

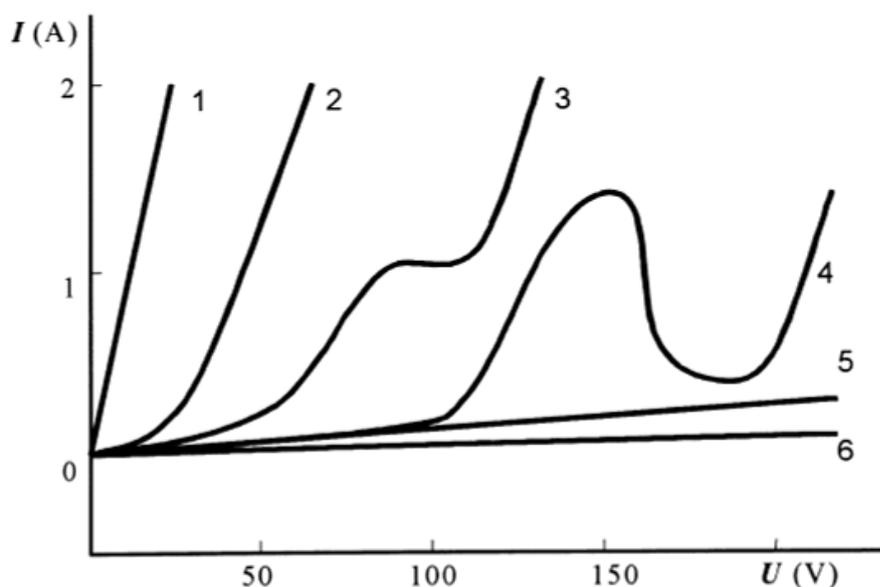


Рисунок 1.5 – Классификация электролитов МДО [99]

Как следует из этой диаграммы, первую группу составляют электролиты, не содержащие элементов, способных образовывать нерастворимые окислы, и оказывающие сильное растворяющее действие на подложку. В основном к этой группе относятся соли: NaCl, NaNO₃, кислоты HCl и щелочи KOH и NaOH. Необходимо отметить, тот факт, что хотя большие концентрации щелочей в водных растворах и кислот приводят к сильному растворению Al подложки, но в слабых растворах (~1-2г/л) в таких электролитах возможно образование тонких, но достаточно плотных и твердых МДО покрытий. Однако, простые электролиты на основе щелочи KOH отличает низкая рассеивающая способность. Поэтому, в электролит на основе KOH вводят различные добавки, варьирование которых позволяет получать покрытия МДО с различными свойствами. С другой стороны использование солей NaCl не возможно во всем диапазоне напряжений, т.к. приводит к образованию питтинг коррозии.

Ко второй группе электролитов относят вещества катионы, которых содержат серу: H₂SO₄, (NH₄)₂S₂O₈ и Na₂SO₄, скорость растворения в которых немного ниже первой группы.

К третьей группе электролитов относят H₂PO₄ и CH₃COONa, которые оказывают лимитированное пассивирующее действие в низком диапазоне напряжений. К четвертой группе относят натриевые и калиевые соли фтора, оказывающие сложное действие на алюминиевую подложку. К пятой группе – электролиты слабо пассивирующие подложку. К шестой – основные вещества, используемые к качестве оксидообразующих – комплексные соли: силикаты, алюминаты, молибдаты, вольфраматы, бораты натрия и т.д. Основное свойство, которых является способность образовывать комплексные анионы в

водных растворах электролита, что благоприятно сказывается на возможности формирования толстых покрытий с различными физико-химическими свойствами.

Следующая группа электролитов, не попавшая на рисунок 1.5, представляет собой комплексные электролиты-суспензии, использование которых связано с добавлением в электролит порошков различной природы, что позволяет влиять как на свойства формируемых покрытий, так и на скорость их формирования. Естественно, что такие нерастворимые в электролите добавки не будут оказывать химического влияния на подложку. Но при попадании в область действия разряда они могут втягиваться в разрядный канал, и участвовать в плазмохимических реакциях в нем. При этом, в качестве добавок используются порошки из различных неметаллических соединений: окислов, карбидов, боридов, нитридов и др. разной дисперсности [112].

1.4 Анализ МДО обрабатываемости алюминиевых сплавов

Микродуговое оксидирование - сложный плазмохимический процесс, зависящий от большого числа факторов. Это, прежде всего, содержание легирующих элементов в сплаве [114,115], химический состав электролита [88,116], режимные параметры процесса [117,118], частота и форма импульсов тока. Изменение величины любого из этих факторов приводит к изменению физической картины процесса МДО: длительности и интенсивности искровых и микродуговых разрядов; количества разрядов, одновременно горящих на единице поверхности детали; величины локальной температуры в зоне разряда; скорости остывания зоны разряда до температуры электролита и т.д. Эти характеристики разряда непосредственно влияют на физико-химические свойства получаемых МДО покрытий, которые, в свою очередь, связаны с эксплуатационными свойствами.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию процесса МДО алюминиевых сплавов, к настоящему времени в литературе мало сведений о влиянии режимов формирования и состава электролита на функциональные и эксплуатационные свойства МДО покрытий. Поэтому анализ МДО-обрабатываемости основных алюминиевых сплавов, применяемых в производстве ДЛА и ЭУ, и определение оптимальных значений режимных параметров и их взаимосвязи с эксплуатационными свойствами формируемых покрытий является одной из основных задач настоящего исследования.

Исходя из изложенного, исследование направленные на определение взаимосвязи режимных параметров с физико-химическими и эксплуатационными свойствами МДО

покрытий были проведены отдельно для следующих систем алюминиевых сплавов часто применяемых в ДЛА и ЭУ: система Al-Cu-Mg (Д16) и системы Al-Cu-Mg-Fe-Ni (АК4-1).

Анализ МДО обрабатываемости сплавов системы Al-Cu-Mg (Д16). Сплавы этой системы легированы медью и магнием (таблица 1.4) относится к деформируемым алюминиевым сплавам типа дуралюминов, основными упрочняющими фазами в которых при термической обработке служат фазы S-Cu₂Mg и CuAl₂.

Таблица 1.4 – Состав сплавов системы Al-Cu-Mg

Сплав	Химический состав, %					Механические свойства		
	Al	Cu	Si	Mg	Mn	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ϵ , %
Д16	основа	3,8-4,9	0,5	1,2-1,8	0,3-0,9	410	295	10

Сплав Д16 широко применяется практически во всех отраслях промышленности. Поэтому исследованию микродугового оксидирования этого сплава посвящено большое количество работ [85,88,114-118]. Так, в работе [117] авторы проводили исследования микродугового оксидирования листовых образцов из сплава Д16 без плакирующего слоя. Используя планирование эксперимента по симплекс-решетчатым планам Шеффе [119], они получили уравнения, адекватно описывающие характеристики покрытий при изменении состава электролита. В качестве составляющих электролита рассматривались NaOH, NaAlO₂ и Na₂PO₄. Начальная плотность переменного тока составляла 6 А/дм² и в течение 1 часа самопроизвольно (при повышении напряжения) снижалась до 4 А/дм². Было обнаружено, что вклад каждого из компонентов электролита в прирост толщины покрытия примерно одинаков. Основное влияние на микротвердость и электрическую прочность покрытия оказывает концентрация в растворе NaAlO₂, что, по-видимому, связано с образованием Al₂O₃ при термическом воздействии разряда на внедренный в структуру покрытия алюминат-ион. На рентгеновском дифрактометре авторы [85] провели исследования фазового состава покрытий, полученных методом МДО на сплаве Д16 при оксидировании в электролитах с различным (от 2 до 6 г/л) содержанием жидкого стекла. В результате обработки дифрактограмм было обнаружено, что фазовый состав полученных покрытий зависит от режима МДО, толщины слоя и химического состава оксидируемого материала, а также отмечена хаотическая ориентировка кристаллитов в покрытиях, сформированных на различных режимах МДО. В покрытиях на сплаве Д16 по всей глубине имеется большое количество фазы γ -Al₂O₃. В слоях, прилегающих к границе раздела металл - покрытие, преобладает фаза α -Al₂O₃. И по мере удаления от границы заметно увеличивается количество фазы γ -Al₂O₃. Содержание фазы муллит (3Al₂O₃+2SiO₂) увеличивается при приближении к поверхностным слоям. Повышение концентрации

жидкого стекла в электролите приводит к смещению зоны муллита к границе раздела металл - покрытие. Было также установлено, что максимальной микротвердостью обладают слои, непосредственно примыкающие к границе металл – оксид.

К аналогичным выводам пришли авторы работы [116], которые выделяют в покрытии три зоны с различным содержанием фаз α - и γ - Al_2O_3 . При этом они отмечают, что максимальную твердость и износостойкость при трении о закрепленные абразивные частицы покрытие имеет в средней зоне (на расстоянии 30-60 мкм от границы раздела).

В работе [120] исследовалось влияние процесса МДО на прочностные характеристики материала с покрытием и на трещинообразование упрочненного слоя. Было обнаружено, что после микродугового оксидирования объемная прочность образца снижается на величину отношения площади сечения покрытия к исходному сечению образца до его обработки; модуль упругости обработанных образцов повышается на 20% до значения приведенного модуля упругости системы материал - покрытие, а образование трещин на образцах с покрытием начинает появляться при внутренних напряжениях, значительно превышающих рабочие.

Распределение легирующих элементов сплава Д16 в МДО покрытии изучали авторы [121]. Они установили, что при оксидировании образцов в электролите, содержащем 2 г/л NaOH, алюминий равномерно распределяется по всей толщине покрытия, а окислы меди и магния концентрируются в середине покрытия. Причем их максимальное содержание соответствует их концентрации в сплаве. Добавление к щелочному электролиту жидкого стекла (5 г/л) приводит к появлению окиси кремния по всей толщине покрытия, при этом наблюдаются два максимума концентрации Si – в середине покрытия и около границы покрытие - электролит. Также отмечается, что при МДО на конденсаторном ИП в АС режиме и электролите, содержащем только щелочь, ни анодное, ни катодное напряжение практически не меняется. В то время как, добавка Na_2SiO_3 в электролит резко уменьшает катодное напряжение.

Рентгенофазовый анализ МДО покрытий, проведенный этими же авторами в работе [122] показал, что кроме фаз α - и γ - Al_2O_3 в состав покрытий, включается фаза CuAl_2O_4 и MgAl_2O_4 . Также было отмечено, что на структуру покрытий в значительной мере влияют размеры и расположение в оксидируемых сплавах интерметаллидов: $\text{CuMgAl}_2(\text{S})$ и $\text{CuMg}_4\text{Al}_6(\text{T})$. Так как в местах выхода интерметаллидов на поверхность в покрытии наблюдается значительное увеличение количество сквозных пор. По-видимому, это связано со значительным уменьшением сопротивления покрытия в местах концентрации легирующих элементов и их сплавов, что приводит к увеличению частоты пробоев в этих местах.

Данное обстоятельство проявляется при выборе токовых параметров микродугового оксидирования под конкретные эксплуатационные требования к покрытиям. Так, для повышения износостойкости МДО покрытий на сплаве Д16 авторы работы [123], реализовали процесс МДО при плотностях тока от 10 до 18 А/дм², что было связано с необходимостью получения высокой микротвердости покрытий. Формирование электроизоляционных покрытий на сплав Д16 в работе [114] осуществлялось при плотностях тока от 3 до 10 А/дм², что было наоборот связано с необходимостью снижения пористости покрытия и, как следствие, повышение их электрической прочности. Авторы [113], исследуя абразивно - коррозионную стойкость покрытий на алюминиевых сплавах, отмечают, что МДО покрытия изменяют механизм их коррозионного и механического изнашивания. Для металла без покрытия такое изнашивание - сопряженные процессы, которые, протекая на одной и той же поверхности, существенно ускоряют ее разрушение. А на оксидированных покрытиях эти два процесса протекают в разных местах: изнашивание - на поверхности, контактирующей с контртелом, а коррозия - в порах покрытия. Поэтому микродуговое оксидирование сплава Д16 проводилось при плотности тока 10 А/дм², что позволило получить высокую твердость и достаточно низкую пористость изделия.

Можно сделать вывод, что для получения равномерных оксидированных покрытий на сплаве Д16 с высокими защитными и физико-механическими свойствами рекомендуется снижать плотность тока и увеличивать время оксидирования. Таким образом, поиск технологических режимов микродугового оксидирования сплава Д16, как наиболее приемлемых с точки зрения цели настоящего исследования, следует осуществлять: в щелочных электролитах, содержащих фосфаты, бораты и/или жидкое стекло; при плотностях тока оксидирования от 5 до 10 А/дм²; при длительности процесса оксидирования от 2,5 до 6 часов.

Анализ МДО обрабатываемости сплавов системы Al-Cu-Mg-Fe-Ni (АК4-1). Сплавы этой системы по химическому составу относятся к жаропрочным алюминиевым сплавам (таблица 1.5). Основными упрочняющими фазами при термической обработке в нем служат фазы S-Al₂Cu₂Mg и CuAl₂, а в качестве легирующих элементов, например в сплаве АК4-1, в значительных количествах содержится железо и никель. При добавке в сплав железо образует с медью нерастворимое интерметаллическое соединение Cu₂FeAl₇, снижающее концентрацию меди в твердом растворе. Добавка никеля приводит к образованию практически нерастворимой тройной фазы с медью Al₆Cu₃Ni, также приводящей к снижению концентрации меди в твердом растворе.

Таблица 1.5 - Состав сплавов системы Al-Cu-Mg-Fe-Ni

Сплав	Химический состав, %						Механические свойства		
	Al	Cu	Mg	Fe	Ni	Ti	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ϵ , %
АК4-1	основа	1,9-2,7	1,2-1,8	0,8-1,4	0,8-1,4	0,02-0,1	390	315	6

При одновременном введении железа и никеля в состав сплава его прочностные свойства резко повышаются в закаленном и состаренном состоянии и достигают максимальных значений при их примерно одинаковом содержании, что хорошо наблюдается в сплаве АК4-1. Железо и никель образуют тройное соединение $FeNiAl_9$, в котором они содержатся примерно в равных весовых соотношениях. Появление фазы $FeNiAl_9$ уменьшает возможность образования нерастворимых соединений типа $AlCuFe$ и $AlCuNi$, что увеличивает концентрацию меди в твердом растворе. В зависимости от избытка в сплаве железа или никеля против соотношения 1:1 могут образовываться соответственно фазы Cu_2FeAl_7 и Al_6Cu_3Ni . Поэтому сплав АК4-1 характеризуется высокими технологическими свойствами при литье и обработке давлением (ковке, штамповке, прессовании, прокатке).

По литературным данным сплав АК4-1 оксидируется методом МДО в слабощелочных электролитах с добавками (или без них) солей слабых кислот (бораты, алюминаты и др.) при плотностях тока от 7 до 10 А/дм². Однако подробных исследований микродугового оксидирования этого сплава с целью достижения высоких характеристик по износо- и фреттингостойкости в литературе описано крайне мало.

1.5 Анализ МДО обрабатываемости циркониевых сплавов

Начальный этап разработки МДО технологии в первую очередь связан с определением веществ для электролита, позволяющих формировать оксидное покрытие на поверхности изделия. Основные отличия процесса МДО на цирконии и его сплавах от процессов на сплавах алюминия и др. определяется различием природы металла и свойствами формируемых оксидных пленок. Под природой металла, в данном случае, можно понимать взаимодействие его при поляризации с растворимыми в электролите веществами. Под свойствами оксидных пленок – весь спектр физико-химических свойств формируемых на поверхности образца слоев.

Взаимодействие металла с растворами различных веществ при анодной поляризации можно охарактеризовать способностью их анионов растворять поверхность металла или пассивировать её в той или иной степени. Согласно данным [125] сильное растворяющее действие на цирконий оказывают такие анионы как MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$,

ClO_4^- , I^- , Br^- , Cl^- , F^- , HF . В этом случае при анодной поляризации детали и увеличении значения напряжения на поверхности образуются следы питтинг-коррозии.

Пассивирующее действие оказывают анионы: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , H_2PO_4^- , MoO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , AlO_2^- , SiO_3^{2-} . При этом для каждого аниона различаются скорости окисления и максимальные напряжения формирования покрытий. Характерен тот факт, что цирконий является металлом стойким в щелочах, поэтому водные растворы щелочи могут оказывать совсем иное действие, чем при МДО алюминия. Так в случае взаимодействия алюминия с водными растворами щелочей в условиях анодной поляризации, происходит растворение оксидной пленки, а свободный от защитной пленки металл начинает реагировать с водой. То есть применение традиционных электролитов для МДО циркониевых сплавов будет, безусловно, связано не только с другой природой взаимодействия пассивирующих компонентов электролита с пленкой, но и растворяющих. Таким образом, исследование технологии МДО для циркониевых сплавов связано в первую очередь с поиском электролитов, позволяющих получить оптимальные покрытия для поставленных задач.

Необходимо сразу отметить, что принятая терминология для МДО алюминиевых сплавов в области послойного разграничения покрытия на технологический, основной (рабочий) и барьерный слои, может внести некоторую путаницу при изучении МДО покрытий на цирконии. Это связано с тем, что основными признаками вышеприведенного разграничения является пористость, фазовый и элементный составы слоев. А в случае МДО покрытий получаемых на циркониевых сплавах, такая методология не работает, что будет рассмотрено ниже в обзоре. Поэтому название слоев для МДО покрытий на цирконии будут определены как внешний, средний и барьерный слои.

Поведение циркония при МДО в различных силикатно-щелочных электролитах изучалось в работах [124, 126-133]. Так, работа [124] была посвящена разработке режимов МДО на циркониевом сплаве Э125 (Zr-2.5%Nb) с использованием конденсаторного источника питания при частоте тока 50Гц. Удовлетворительные по физико-химическим свойствам покрытия удалось получить в силикатно-фосфатно-щелочном электролите при концентрации жидкого стекла от 30 до 120 г/л. При этом покрытия представляли собой стеклообразную структуру толщиной 100-120 мкм, пористостью ~1-7%, состоящую в основном из моноклинной двуокиси циркония (ZrO_2), малого количества кварца ($\alpha\text{-SiO}_2$), а также аморфного оксида кремния (SiO_2). Автором не приводится количественный анализ кристаллических фаз и их соотношения с аморфной структурой. Тем не менее, можно предположить, что такие достаточно толстые слои, полученные за короткие

времена процесса МДО в электролите, содержащим большое количество жидкого стекла, в основном содержат аморфный оксид кремния.

Для уменьшения пористости покрытия автором использовалась термическая обработка до 1050°C , которая позволяла оплавить покрытие и получить беспористые слои. Необходимо отметить, что такие покрытия нашли применение в качестве электроизоляционных и теплостойких покрытий для емкостных датчиков.

В этой же работе также отмечается, что при концентрации жидкого стекла менее 30г/л время оксидирования не превышает 60 мин, после чего происходит его разрушение. Автор предположил, что трудности получения качественной пленки на цирконии связаны, прежде всего, с образованием на начальном этапе малопористой пленки с высокой температурой плавления, а возможностью уменьшения влияние этого факта на процесс МДО является внесение в электролит активизирующих (растворяющих добавок) в необходимом количестве [124].

Авторы другой работы [129] проводили исследования покрытий, полученных в силикатно-щелочном электролите, содержащем 2,8г/л КОН и 30г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ при плотности тока оксидирования $10\text{A}/\text{дм}^2$ и температуре электролита 20°C на конденсаторном источнике питания с частотой подаваемого тока 50 Гц. В качестве образцов использовались пластины из сплава Zirlo (Zr-1%Nb-1%Sn). Покрытия были изучены при различных временах МДО – 30 и 60 минут. После 30 мин МДО на поверхности было сформировано относительно пористое покрытие толщиной $\sim 40\text{мкм}$, в котором можно выделить три слоя:

- внешний слой, при увеличении изображения которого можно наблюдать дендритную структуру. Величина вытянутого зерна $\sim 1 \times 5\text{мкм}$. Энергодисперсионный анализ (ЭДА) показал наличие большого количества аморфного оксида кремния.
- средний промежуточный слой, пористость которого ниже, чем внешнего слоя. Его толщина составляет $2/3$ от всей толщины покрытия.
- барьерный слой.

С увеличением времени оксидирования до 60 мин толщина покрытия составила $\sim 100\text{мкм}$. При этом заметно увеличилась пористость на переходе основной-барьерный слой, что в конечном итоге может явиться причиной развития трещин и разрушения покрытия. Фазовый анализ покрытия показал наличие всех трех фаз двуокиси циркония в соотношениях 56% - m- ZrO_2 , 23% - t- ZrO_2 , 21% - c- ZrO_2 .

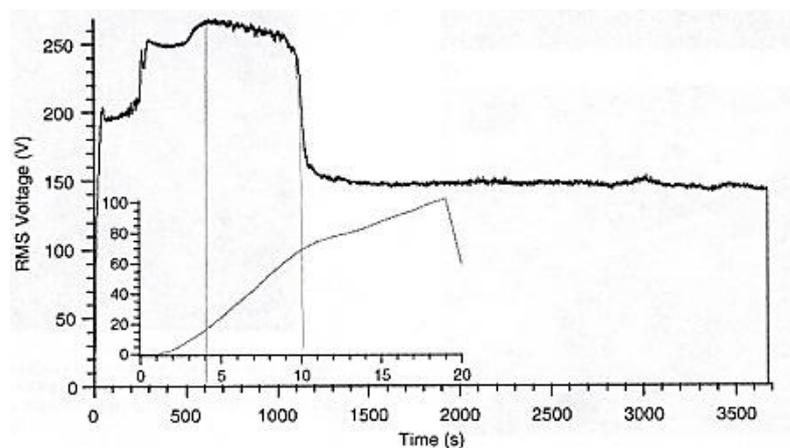


Рисунок 1.6 - Вольт-временная зависимость [129]

Интересно рассмотреть зависимость среднего квадратичного значения напряжения от времени (рисунок 1.6). Из рисунка видно, что максимальное значение напряжения достигается примерно на 10 мин, затем происходит его монотонное уменьшение, а на ~19 мин происходит резкое падение напряжения на 100В. Оставшееся время значение напряжения практически не изменяется. Известно, что на начальном этапе оксидирования на некоторых алюминиевых сплавах может появляться провал кривой анодного напряжения, но затем происходит его монотонное увеличение. На этот факт обращают и авторы работы [129], объясняя это явление увеличением катодной составляющей и переходом процесса на стадию, так называемого «мягкого» искрения. Этот переход, по мнению авторов, имеет место и в процессе МДО циркония, он косвенно подтверждается изменением светового спектра от разрядов на поверхности образца: красные и голубые искры в начале процесса после падения напряжения сменяются на «голубовато-белые».

Таким образом, в рассмотренных случаях, полученные покрытия обладают большой пористостью, которая проявляется не только во внешнем слое, но и в среднем, а также при переходе между барьерным и средним, покрытия же обладающие меньшей пористостью в основном состоят из аморфного оксида кремния, что в целом будет оказывать негативное влияние на их износостойкость. Поэтому получение качественных композиционных слоев с использованием традиционных режимов и электролитов МДО становится весьма сложной задачей. Основными особенностями процесса МДО на цирконии является ограничение по времени процесса при использовании традиционной методики нанесения покрытия, объясняющееся наличием монотонного падения напряжения при достижении определенного порогового значения по количеству протекающего тока и возрастанием пористости покрытия со временем [129]. Тогда как

при МДО алюминия при увеличении времени оксидирования происходит рост покрытия, приводящий к возрастанию влияния в нем тепловых процессов, оплавлению пор, повышению твердости и увеличению доли высокотемпературного оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Дальнейшие исследования в области МДО циркония, как показывает проведенный литературный обзор, развиваются по двум условным направлениям: поиск новых электролитов и добавок к электролитам, и подбор режимных параметров МДО. Ко второму направлению исследований в частности можно отнести использование импульсных источников тока с возможностью регулирования частотой следования импульсов.

Использование в работе [126] импульсного тока переменной полярности с частотой 50Гц, соотношением между анодным и катодным токами 3/1 и скважности 30%, в гальваностатическом режиме при среднем значении плотности тока $j = 30\text{А/дм}^2$ с применением силикатно-щелочного электролита - 4,88 г/л КОН и 30 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, привело к тому, что при МДО сплава Zry-4 (Zr-1,5%Sn) удалось избежать появления упомянутого выше «провала» по напряжению на начальном этапе МДО (рисунок 1.7), как в работе [129].

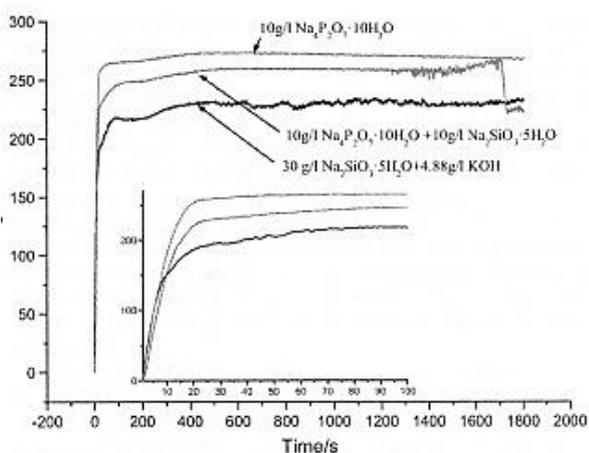


Рисунок 1.7 – Вольт-временная зависимость [126]

Однако полученные оксидные слои обладали большей пористостью по сравнению с покрытиями, полученными в работе [130]. Причем наибольшей пористостью обладал средний промежуточный слой. Кроме наличия пор также наблюдались трещины и ярко выраженная дендритная структура, сходная с образцами, полученными при МДО на обычном переменном токе. Появление дендритной структуры в покрытии авторы объясняют на основе теории солидификации [134], по которой вид получаемой структуры зерна зависит от двух параметров: G – градиента температур и R – скорости роста зерна. По соотношению G/R можно судить о виде образуемой структуры, так если оно имеет

большие значения, то получается плоская структура, если малые - структура равноосная дендритная, при промежуточном значении могут появляться как колоннообразные дендритные, так и ячеистые структуры. Интересен тот факт, что РФА показал наличие $m\text{-ZrO}_2$ и $t\text{-ZrO}_2$, причем тетрагональной фазой были насыщены внешние слои покрытия, а моноклинной - внутренние.

На следующем этапе авторы развили свою работу, исследуя влияние повышения частоты тока до 100Гц [128]. При тех же условиях МДО были получены покрытия меньшей толщины и большей пористости. Причем покрытие, сформированное за 30 мин, было плотнее, чем за 60 мин. Авторы объясняют это явление особенностями разряда. Вольт-временная зависимость процесса, записанная до 30 мин, показала по сравнению с 50Гц режимом более крутой подъем по напряжению (рисунок 1.8).

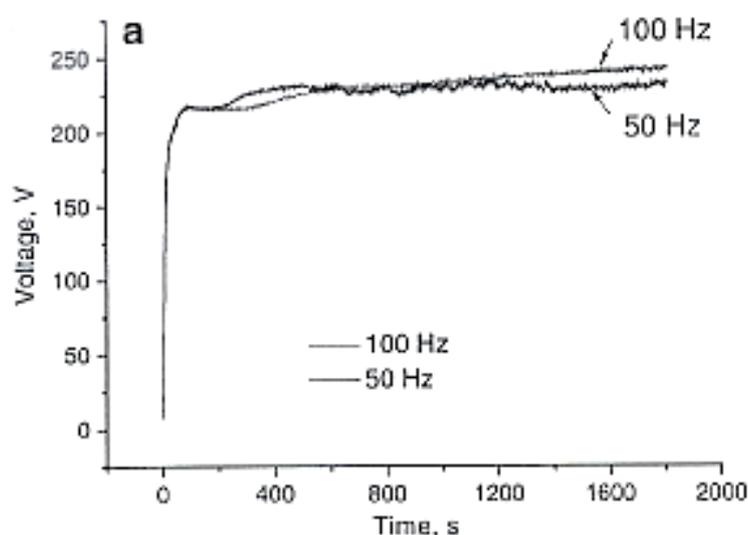


Рисунок 1.8 – Сравнение вольт-временных зависимостей МДО обработки при 50Гц и 100Гц [128]

Дальнейшие исследования по влиянию величины частоты импульсов тока до 1000Гц показано в работах [127-130]. Полученные вольт-временные зависимости при обработке в силикатно-щелочных электролитах показали скорости роста величины анодного и катодного напряжения выше по сравнению с обработкой на частотах 50 и 100Гц [126,128,129]. Но при этом пористость покрытий, полученных при больших плотностях тока [127], была намного выше.

Сравнение с обработкой образца в алюминатно-фосфатно-щелочном электролите, показало, что после 10мин на поверхности образованного покрытия начинают происходить необратимые процессы его разрушения, образования областей

отслаивающегося покрытия. Тем не менее, образованное за 10 мин покрытие получалось более плотным при толщине ~25мкм, чем покрытие, сформированное в силикатно-щелочном электролите. А содержание тетрагональной фазы двуокиси циркония доходило до 77%.

В работах [132,133], была предпринята попытка получения оксидных слоев в электролите, содержащем алюминат натрия. Для формирования покрытия использовался технически чистый цирконий и импульсный ИП постоянного тока (DC): напряжение анодного импульса – 400В, частота – 100Гц, коэффициент заполнения – 26%, время обработки – 30 минут. Использовался однокомпонентный электролит, содержащий NaAlO_2 от 0,2М до 0,35М с шагом 0,05М. При максимальной концентрации алюмината натрия было получено покрытие толщиной 80 мкм, при этом на поверхности была сформирована игольчатая структура, количество которой было тем больше, чем больше содержания алюмината в электролите. Кроме того, с ростом его концентрации росла величина пор. Что было связано с увеличением проводимости электролита (от 16 до 24,2 мСм/см) с ростом концентрации алюмината и потенциостатическим режимом МДО (400В). Кроме того, интересен тот факт, что в работе удалось получить кристаллическую фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 39% в 0,35М водном растворе NaAlO_2 , а также $t\text{-ZrO}_2$ в количестве до 44.9% при 55.1% содержании $m\text{-ZrO}_2$ в 0,2М NaAlO_2 и отсутствии оксида алюминия, как показано в таблице на рисунке 1.9.

NaAlO ₂ concentration (M)	Relative weight content (wt%)		Relative volume fraction (vol%)	
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	m-ZrO ₂	t-ZrO ₂
0.2	-	100	55.1	44.9
0.25	18	82	49.0	51.0
0.3	35	65	39.0	61.0
0.35	39	61	49.3	50.7

Рисунок 1.9 – Зависимость фазового состава покрытия от концентрации NaAlO_2 [133]

В работе [131] для формирования покрытия на сплаве циркония Zr-2.5Nb был использован импульсный DC ИП с частотой следования импульсов 2000Гц и силикатно-щелочной электролит - 0,8г/л КОН и 8г/л Na_2SiO_3 . Было сделано 3 типа образцов с одинаковым количеством прошедшего электричества при различных плотностях тока: 5, 10 и 15А/дм², и временах оксидирования: 4, 2 и 0,8 мин. Такие малые времена оксидирования, судя по всему были обусловлены желанием получить достаточно плотные и однородные слои. Толщина сформированных покрытий мало отличались друг от друга, и составляла порядка 5мкм. РФА показал, что покрытие в основном состоит из $m\text{-ZrO}_2$

при наличии небольшого количества $t\text{-ZrO}_2$. Судя по всему, выбор режима МДО с малыми временами оксидирования, когда процесс прекращается на стадии искрения, был выбран с целью уменьшения размеров и количества пор в покрытии. Естественно, что при таких условиях внедрение стабилизирующих элементов, в данном случае ионов Si, возможно только в небольшом количестве.

Оригинальность этим исследованиям придало испытание на коррозионную стойкость в автоклаве и сравнение характеристик МДО покрытий с термически получаемой естественной оксидной пленкой циркония путем автоклавирования, так называемым черным оксидным покрытием. После 30 дней испытаний в автоклаве привес образцов с МДО покрытием оказался меньше привеса образца с черным оксидным покрытием, изготовленным по штатной технологии.

Большой интерес представляет работа [135], в которой покрытия толщиной до 20 мкм были получены на циркониевом сплаве Э110 с использованием суспензионного электролита, в состав которого был введен нанопорошок оксида иттрия (Y_2O_3). Его применение было обусловлено попыткой получить стабилизированные тетрагональную и кубическую фазы двуокиси циркония. Интересно, что стабилизированный слой образовывался на внешней части покрытия, а фазовый анализ нижележащих слоев показал наличие только моноклинной фазы. Примечательно то, что основой для суспензионного электролита послужил водный раствор: KOH - 2 г/л, Na_2SiO_3 - 2 г/л, NaAlO_2 - 6 г/л, а формирование покрытия осуществлялось на конденсаторном ИП в гальваностатическом режиме в течение 60 мин с суммарной плотностью тока оксидирования 10 А/дм^2 . Таким образом, авторами этой работы была показана возможность формирования более толстых МДО покрытий, модифицированных окисью иттрия, на цирконии при использовании традиционного оборудования и модифицированного электролита.

1.6 Особенности износа и фреттинг-износа оксидов алюминия и циркония

Физические свойства керамических материалов, в том числе и их изнашивание, в большей степени зависят от технологии их производства [136]. Механизм износа керамик значительно отличается от металлов, это связано как с их механическими, так и с физико-химическими свойствами. В основе различия между механизмами разрушения металлов и керамик лежит природа межатомных связей, что ведет к ограниченной возможности пластического течения керамик при комнатной температуре. В связи с этим большие тангенциальные усилия при сухом трении будут вызывать появление трещин в керамическом материале и его излом при ограниченном пластическом деформировании. Появление трещин в материале происходит, если приложенное механическое напряжение

превышает значение прочности материала на излом. Эта характеристика материала является сложной функцией, зависящей от состава материала, скорости высвобождения энергии при изломе на межзеренной границе и в зерне, дефектов в материале, остаточных напряжений и т.д [136].

В зависимости от скорости перемещения, нормальной нагрузки и условий окружающей среды различают три вида износа керамик [137]: умеренный износ (mild wear), интенсивный износ (severe wear), экстремальный износ (ultra-severe wear).

При умеренном износе создаваемое напряжение в контакте не превышает прочности на излом материала, но в локальных местах, обусловленных наличием шероховатостей поверхности, такие области образуются, что приводит к их разрушению. Разрушение в этом случае в основном происходит по границам зерен, поэтому одной из главных характеристик материала при трении керамик является шероховатость поверхности.

Особенности повреждения керамики при умеренном износе проявляются в образовании гладкой поверхности в контакте, в устойчивом режиме трения при доминирующем пластическом или трибохимическом механизмах износа, в микроразрушении локальных областей за счет превышения прочности керамики на разрыв по механизму межзеренного образования трещин, в наличии в пятне контакта дебризов мелкой фракции, разделенных между собой.

В случае интенсивного износа значения растягивающего напряжения значительно увеличиваются, что приводит к образованию шероховатой поверхностью в пятне контакта, неустойчивому режиму трения при доминирующем механизме хрупкого межзеренного растрескивания и образованию дебризов заостренной формы.

Экстремальный износ керамики характеризуется резким повышением температуры в контакте и термическим ударом, что вызывает интенсивное растрескивание зерен и отделения кластеров материала [136].

Как следует из анализа работ [92,93,96 и др.], довольно много исследований посвящено оценке стойкости МДО покрытий к различным видам износа. Но только небольшое число работ связано со специальными приложениями таких покрытий, изучение их износных характеристик в конкретных условиях эксплуатации. Чаще всего сравнение характеристик износа покрытий приводится с непокрытыми, необработанными подложками и, в лучшем случае, с анодированными покрытиями [4] на них. Но, тем не менее, установлено, что МДО покрытия, например, на алюминиевых сплавах, демонстрируют износостойкость, сравнимую с композитами на основе карбида вольфрама WC, диффузионных боридных покрытий и корундов [99].

В работах [138-142] представлены результаты трибологических исследований МДО покрытия на алюминиевых сплавах. Так покрытие состава $Al_{0,26}Si_{0,08}O_{0,66}$, в контакте скольжения по схеме сфера (сталь)/диск (МДО), показало износостойкость в 4 раза выше, чем образец без покрытия. Сравнение с покрытием легированным SiC и Al_2O_3 с помощью лазерной обработки также показало значительное повышение износостойкости [139].

Авторы [140] объясняют высокую износостойкость МДО покрытий, прежде всего, за счет высоких значений прочности и пластичности (вязкости разрушения), присущих этому покрытию благодаря формированию в них мелкозернистых и наноразмерных структур. Ряд других исследователей объясняют более высокие износные свойства МДО покрытий высокой твердостью $\alpha-Al_2O_3$, высокими значениями отношений твердости к модулю Юнга – H/E , и ударной вязкости [141,142]. Известно, что во многих случаях применение традиционных материалов не отвечает современным требованиям к эксплуатационным свойствам деталей изделий, работающих в экстремальных условиях, в том числе и деталей узлов трения ДЛА и ЭУ. Поэтому наиболее перспективными для этих целей представляются конструкционные керамические материалы и покрытия, особенно при высоких скоростях и несовершенной смазке.

Если вопросы износа оксидной керамики еще обсуждаются в отечественной и зарубежной литературе, то вопросам фреттинг-износа оксидной технической керамики и оксидных керамических покрытий, особенно получаемых методом МДО, уделено совершенно недостаточное внимание. Поэтому одной из задач настоящего исследования и является задача восполнения пробела в этой области, тем более, что буквально единицы научных работ посвящены фреттинг-износу керамических МДО покрытий.

Только в немногочисленных работах, обсуждаются вопросы фреттинг-износа МДО покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах [143], и технических керамик (двуокиси циркония [144] и оксида алюминия [145]).

Исследования фреттинг-износа керамического покрытия, сформированного методом МДО на сплаве LD11 системы Al-Si, были проведены авторами работы [143]. Они показали, что при контакте сфера ($\varnothing 12$ мм, Si_3N_4)/плоскость (МДО) и нормальной нагрузке 50Н, разрушение покрытия происходит при достижении значения перемещения в 12мкм, а при значениях 40мкм, покрытие разрушается экстремально до подложки. При этом количество циклов трения не превышало 10^4 .

Износ керамики из двуокиси циркония упрочненного оксидом алюминия был изучен в работе [144] в условиях контакта сфера ($\varnothing 10$ мм, хромовая сталь SAE2080)/плоскость (керамика) при нормальной нагрузке 1Н и перемещении $D = \pm 50$ мкм. Эксперименты показали, что разрушается, в основном, стальное контртело. Даже при

достижении количества циклов $n = 5 \times 10^5$ объемный износ керамики был в 20 раз меньше, чем контрола.

В работе [145] исследовали фреттингостойкость технической керамики Al_2O_3 в паре с Al_2O_3 при нормальной нагрузке в 5Н и перемещение $D = \pm 25$ мкм. Так, при достижении значения $n = 1 \times 10^6 - 4 \times 10^6$, суммарная глубина износа образцов составляла всего лишь 5 мкм, но детальное изучение пятна износа показало наличие трещин.

Проведенный анализ показал, что повышение износо- и фреттингостойкости алюминиевых и циркониевых сплавов, используемых при изготовлении элементов ДЛА и ЭУ, является актуальной задачей как для современных изделий авиационно-космической техники, так и для перспективных. Как следует из материалов литературного обзора, расширение конструкторско-технологических возможностей применения алюминиевых и циркониевых сплавов в экстремальных условиях работы ДЛА и ЭУ может быть достигнуто за счет использования метода микродугового оксидирования (МДО). Этот метод представляет собой сложный плазмохимический процесс, позволяющий формировать на поверхности алюминиевых и циркониевых сплавов керамические композиционные покрытия, которые по своим функциональным характеристикам превосходят эксплуатационные возможности покрытий, получаемых другими методами. МДО покрытия отличаются высокой твердостью и связанной с ней высокой износостойкостью, а также высокой адгезией.

По результатам литературного обзора были определены режимы формирования износостойких покрытий на алюминиевом сплаве Д16. Процесс МДО рекомендовано проводить: в щелочных электролитах, содержащих фосфаты, бораты и/или жидкое стекло; при плотностях тока оксидирования от 5 до 10 А/дм²; при длительности процесса оксидирования от 2,5 до 6 часов.

Было также установлено, что по сравнению со сплавами алюминия, титана и магния, получение на циркониевых сплавах качественных покрытий, удовлетворяющих требованиям высокой износостойкости, является достаточно сложной задачей, что в большой степени связано с высокой пористостью получаемых покрытий.

Кроме того, было выявлено, что хотя процессу износа МДО покрытий, уделяется достаточное внимание, но, к сожалению, мало информации по износу МДО покрытий в экстремальных условиях нагружения, возникающих в ДЛА и ЭУ. Процессу же фреттинг-износа керамических материалов уделяется недостаточное внимание, не говоря о процессе фреттинг-износа МДО покрытий.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является разработка научно-обоснованных методов повышения износо- и фреттингостойкости повышения

композиционных керамических покрытий на основе оксидов алюминия и циркония, получаемых методов микродугового оксидирования для элементов ДЛА и ЭУ.

Для достижения поставленной цели в диссертации необходимо решить следующие задачи:

1. Разработка математических моделей формирования покрытий на алюминиевых и циркониевых сплавах, устанавливающих взаимосвязь режимных параметров и составов электролитов процесса МДО с оптимальными характеристиками и свойствами получаемых покрытий для заданных условий эксплуатации;
2. Проведение анализа современного состояния вопроса о механизмах и физических моделях процессов механического изнашивания и фреттинг-изнашивания;
3. Создание оборудования и методик определения износа и фреттинг-износа МДО покрытий, коэффициентов трения и амплитуд взаимного перемещения для различных режимов механического изнашивания от частичного проскальзывания до возвратно-поступательного движения в заданных условиях работы контактов трения;
4. Разработка методик и построение карт износа и фреттинг-износа МДО покрытий с определением типов исследуемых контактных взаимодействий;
5. Разработка опытных технологических процессов и рекомендаций по их применению для повышения надёжности и ресурса элементов ДЛА и ЭУ.

2 АНАЛИЗ И ФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ИЗНОСА И ФРЕТТИНГ- ИЗНОСА

В литературе, посвященной анализу и моделированию процессов изнашивания при различных видах трения, большое внимание уделяется адгезионно-деформационной теории трения (внешнего трения). В соответствии с представлениями, развитыми в работах [27,146], процесс трения рассматривается как двойственный, имеющий молекулярно-механическую природу. Эта теория предусматривает анализ таких явлений, как взаимодействие контактирующих поверхностей, изменения, происходящие в поверхностных слоях контактирующих деталей, изнашивание поверхностей [58].

При построении моделей изнашивания, основное внимание уделяется контактными напряжениям и деформациям, как главным факторам, определяющим характер и интенсивность изнашивания [33]. Решение контактных задач для различных условий, характерных для машин и механизмов, позволяет оценить напряженно-деформированное состояние поверхностей, определять и прогнозировать усталостное контактное разрушение [147].

Не меньшее внимание уделяется моделям процесса фреттинга (фреттинг-изнашивания), так, согласно механизму разрушения металлов при фреттинге, представленному в работе [148]. Адгезия при фреттинге приводит не только к расслоению металла в поверхностном слое, но также к развитию поверхностных трещин. Подробно модели фреттинг-изнашивания, относящиеся к взаимодействию металлических поверхностей, рассмотрены в монографии [149], где анализируются усталостные модели фреттинг-процесса: усталостно-механическая, усталостно-окислительная и коррозионно-усталостная.

В общем случае, согласно [31], моделирование в трибологии имеет различные разновидности, но к наиболее информативной из них следует отнести имитационное (гибридное) моделирование, в котором сочетаются методы математического и физического (экспериментальное) моделирования. Экспериментальное исследование работы узлов трения, моделирующих различные условия можно считать основным методом исследования трибосопряжений.

2.1 Взаимодействие деталей в контакте при трении и виды изнашивания

Эволюция представлений о трении и изнашивании основывается на изменении масштаба исследований от макроуровня (начиная с работ Леонардо да Винчи) до наноуровня, успешно осваиваемого в настоящее время [31,32]. Схема этих представлений показана на рисунке 2.1.

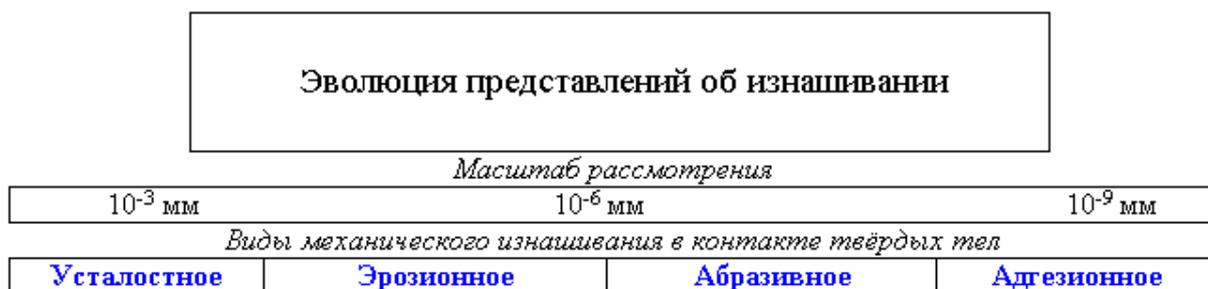


Рисунок 2.1 - Эволюция представлений о трении и изнашивании

Покрытия и пленки триботехнического назначения широко, как отмечалось выше, используются в составе изделий авиационно-космической техники, как в составе двигателей энергоустановок, так и в условиях открытого космоса. Если в составе двигателей и энергоустановок они работают в экстремальных условиях низких (криогенных) и высоких температур, высоких контактных нагрузок, вибраций, фреттинг-износа и т.п., то в условиях открытого космоса покрытия и пленки в составе узлов трения в большей степени подвержены воздействию экстремальному воздействию внешней среды: вакуума, ионизирующего излучения, большого градиента температур и т.д.

Трибология покрытий рассматривает несколько концепций, подходов к анализу механизмов трения и износа. Наиболее полную картину позволяет составить макромеханический подход, в котором распределения напряженного состояния и деформаций в трибологическом контакте рассматриваются целиком, и для описания происходящих процессов используются модель контактной механики [31].

Как следует из молекулярно-механической теории [150] на площадках реального контакта поверхностей при трении действует сила T , представляющая собой сумму двух составляющих: молекулярной T_s (от действия молекулярных сил притяжения при сближении тел на расстоянии $\leq 10^{-7}$ см, или называемых еще адгезионными силами) и механической T_L (от деформирования внедренными неровностями менее жесткого поверхностного слоя тела в контакте трения). Обозначения через A_r - фактическую (реальную) площадь контакта, а также принимая за α долю A_r , где происходит действие молекулярных (адгезионных) согласно аддитивности составляющих силы трения, подтвержденной экспериментально можно записать, что $T = \alpha T_s + (1 - \alpha) T_L$, откуда получается выражение для соответствующих коэффициентов трения.

Наиболее сильным проявлением действия молекулярных сил является схватывание поверхностей на отдельных микроучастках [10,12]. Особый интерес вызывает схватывание между металлами, покрытыми пленками окислов и адсорбированными пленками. Если сопротивление пленки деформированию значительно больше, чем

сопротивление металла (т.е. твердость пленки выше твердости металла), то при достаточной нагрузке металл деформируется, а пленка разрывается на отдельные участки. Чистые, вновь образованные поверхности металла оголяются и происходит схватывание, образование «мостиков сваривания». Если же твердость пленки меньше твердости металла, то пленка деформируется вместе с металлом, не разрушаясь и схватывание не возникает.

Топография поверхности играет большую роль на микро- и нано- уровнях, когда для описания процессов, происходящих в зоне трения, используется уже механика дискретного контакта и наномеханика [31].

Механические свойства контактирующих материалов, по данным [32], следует учитывать на любом масштабном уровне, однако такие характеристики, как модуль Юнга и твердость, могут отличаться как по величине, так и по физическому смыслу, поскольку в этом случае происходит переход от объемных свойств материалов к их поверхностным свойствам. Таким образом, изменяются представления о механизме трения, начиная с деформационного и кончая молекулярным (адгезионным) [31].

На рисунке 2.2 показаны две поверхности трения с предельными зонами контакта трущихся поверхностей в условиях граничной смазки. Эти зоны объединяются в реальную площадь контакта A_r , равную $A_r = F_n / \sigma_T$, где F_n - нормальная сила, σ_T - предел текучести при сжатии более слабого материала контакта. Остальные поверхности трения покрыты оксидными и адсорбционными смазывающими пленками, которые до определенной нагрузки F_n препятствуют контакту металла с металлом рабочих поверхностей. Если $\sigma_{Ta} < \sigma_{Tb}$ (рисунок 2.2а), то $A_r = F_n / \sigma_{Ta}$, а сила трения в этом случае равна $T_s = f A_r \sigma_T$, т.е. пропорциональна площади реального контакта.

Из адгезионной теории трения известно, что при достаточно высоких нагрузках в зонах контакта происходит образование так называемых «мостиков сваривания», которые должны быть разорваны при движении. Поэтому сила трения зависит от сопротивления сдвигу этих мостиков и может быть записана в виде $T_s = f A_r \tau_s$, где τ_s - предел прочности на сдвиг более слабого материала деталей пары трения. Из двух полученных выше выражений для T_s следует, что в случае сухого трения (т.е. при полном отсутствии какой-либо смазки) коэффициент трения равен $f_s = \tau_s / \sigma_T$.

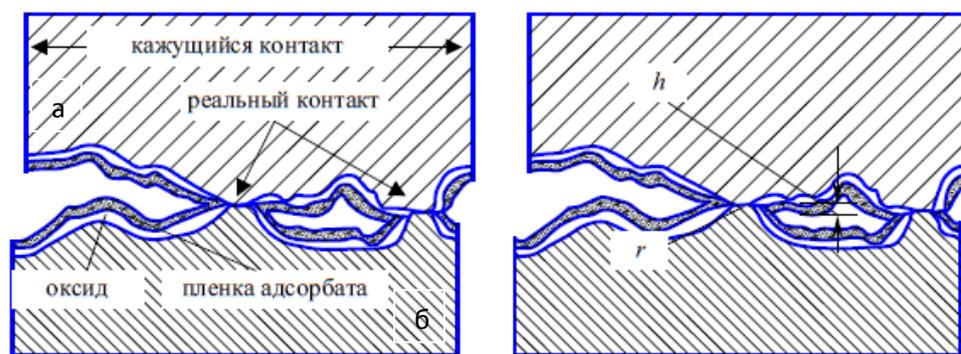


Рисунок 2.2 - Контакт в условиях граничной смазки

Поскольку задача использования материала покрытий в этом случае, как и смазочных масел заключается в исключении образования подобных «мостиков сваривания», исключение непосредственного контакта между поверхностями пары трения, и следовательно снижение затрат энергии на разрушение мостиков, и снижению износа в зона этих контактов, то сила трения T_L с использованием покрытий определяется по аналогичному для T_s выражению $T_L = A_r \tau_L$, где τ_L - предел прочности на сдвиг материала покрытия (желательного твердого смазочного покрытия – ТСП). Тогда выражение для суммарного силы трения при использовании ТСП может быть записано следующим образом: $T = A_r [\alpha \tau_S + (1 - \alpha) \tau_L]$, где α - доля площади реального контакта. Аналогично этому выражению может быть записано и выражение для коэффициента трения: $f = f_s + f_L = \alpha \tau_S / \sigma_T + (1 - \alpha) \tau_L / \sigma_T$.

Нормальное протекание процессов трения и износа обеспечивается при соблюдении нескольких основных принципов. Один из главных принципов состоит в обеспечении в зоне контакта трения положительного градиента сдвигового сопротивления, что является одним из главных условий обеспечения внешнего трения. В этом случае деформации сдвига должна локализоваться в ослабленном поверхностном слое, т.е. $d\tau/dn > 0$ (ось n направлена перпендикулярно поверхности трения в деталь). В случае отрицательного градиента сдвигового сопротивления имеет место внутреннее трение, сопровождающееся нарушением структуры материала на некоторой глубине.

Для оценки процесса трения используется две безразмерные характеристики: h/r -отношение глубины внедрения неровности h к ее радиусу r и T_s/σ_T -отношение сдвигового сопротивления на этой поверхности T_s к пределу текучести наклепанного материала основы σ_T [12]. Чтобы обеспечить внешнее трение должно соблюдаться неравенство $h/r + T_s/C\sigma_T \leq 1/2$, где C - коэффициент, зависящий от температуры и свойств материала [151]. Чем меньше эта сумма, тем лучше условия работы узла трения. Приведенное неравенство

применяется с учетом того, что для каждой пары материалов существует своя зона внешних параметров (нагрузок, скоростей и температур), в которой возможно их использование. Таким образом, безразмерная величина h/g является одним из важных комплексов, учитывающим действие нормальных и тангенциальных сил.

Согласно [152], изнашивание представляет собой процесс отделения материала с поверхности твердого тела и (или) увеличения его остаточной деформации при трении, проявляющийся в постепенном изменении размеров и (или) формы тела. В ДЛА и ЭУ принято рассматривать действие следующих основных видов изнашивания при трении: адгезионного, абразивного, эрозионного и усталостного, отдельным видом изнашивания является фреттинг-изнашивание, возникающие при виброперемещении трущихся тел относительно друг друга.

Адгезионное изнашивание, как отмечалось выше, возникает вследствие действия сил молекулярного сцепления на поверхности раздела двух металлических деталей с образованием адгезионных связей (мостиков сваривания). Этот вид взаимодействия называется изнашиванием при заедании, схватывании и т.п. [26,58].

Необходимо отметить, что в механизме изнашивания керамик отсутствует такой вид изнашивания вследствие их ограниченного пластического течения, связанного с природой межатомных связей [137].

Абразивное изнашивание происходит в результате взаимодействия поверхностей с частицами (дебризами), образовавшимися в результате разрушения этих поверхностей или частицами привнесенных в контакт извне [30].

В парах трения можно выделить три случая, при которых становится возможным абразивный износ. В первом случае повреждение происходит вследствие высокой твердости одного материала относительно другого и наличие на нем неровностей. Ко второму случаю относится ситуация, когда абразивные частицы внедряются в поверхность одного из материалов и прочно сцепляются с этой поверхностью, а повреждение происходит на контртеле, причем твердость внедрившихся абразивных частиц может быть ниже твердости материалов пары трения, а условия их внедрения зависят от формы частиц [30]. Такое явление получило название шаржирование. Похожее повреждение могут возникать и в случае присутствия в зоне контакта свободного абразива, однако образовавшийся слой, так называемое «третье тело», может играть роль не только фактора повреждения, но и своего рода защитного слоя.

Эрозионное изнашивание. В трибологии этот вид представляет собой изнашивание движущимися потоками газов, жидкостей и твердых тел, поэтому в зависимости от ситуации она может называться гидро- и газоабразивной эрозией, эрозией твердыми

частицами и т.д. По данным [153], изучение эрозионной прочности ДЛА и ЭУ является одним из важнейших направлений их конструкционной прочности. Область эрозионных воздействий исключительно широка - от корпускулярного воздействия на КЛА в космосе и абляции их поверхности при возвращении из космоса, до эрозии элементов проточной части элементов ДЛА и ЭУ.

Эрозия твердыми частицами происходит в результате циклических ударов малых твердых частиц, увлекаемых потоком газа или жидкости, о поверхность твердого тела. Сравнивая изнашивание свободным абразивом с эрозией, можно отметить, что если интенсивность абразивного изнашивания зависит от нормальной нагрузки и пути трения, то интенсивность эрозионного изнашивания определяется количеством и массой отдельных частиц, сталкивающихся с поверхностью и скоростью их удара.

На интенсивность эрозии влияет размер частиц. Так при увеличении размеров частиц с 5-7 мкм до 1мм интенсивность износа сначала возрастает, а затем, из-за меньшей ударной прочности больших частиц - уменьшается. Интенсивность изнашивания во многом зависит от угла соударения частиц с поверхностью. Так, хрупкие материалы керамика, твердые стали наименее стойки при воздействии частиц под углом 90°, а пластичные материалы более чувствительны к наклонному удару, когда осуществляется «резание - царапание» [153].

Усталостное изнашивание. В большинстве случаев усталостное изнашивание возникает под действием циклической нагрузки и в местах, где возможна реализация контакта Герца в течение длительного времени, т.е. при условиях действия высокой удельной нагрузки. Такие условия чаще всего реализуются при качении и возвратно-поступательном движении. Разрушение материала происходит в результате длительного воздействия на поверхность переменного по направлению и величине усилия, которое приводит к зарождению в подповерхностном слое материала трещин, уходящих в глубину. На более поздней стадии разрушения, трещина подходит к поверхности и изменяет свое направление, двигаясь параллельно поверхности. Далее трещины, соединяясь между собой, приводят к отслаиванию материала и образованию так называемых питтингов величиной до нескольких миллиметров.

Причиной возникновения такого рода трещин, по-видимому, является напряжение сдвига, возникающее в деформируемом материале, которое вызывает его микропластическую деформацию, относительное удлинение и возникновение остаточных напряжений в совокупности с циклическим действием всех факторов [13,30]. Уровень касательных напряжений в материале зависит от коэффициента трения между трущимися поверхностями, пример эпюры тангенциальных напряжений представлен на рисунок 2.3.

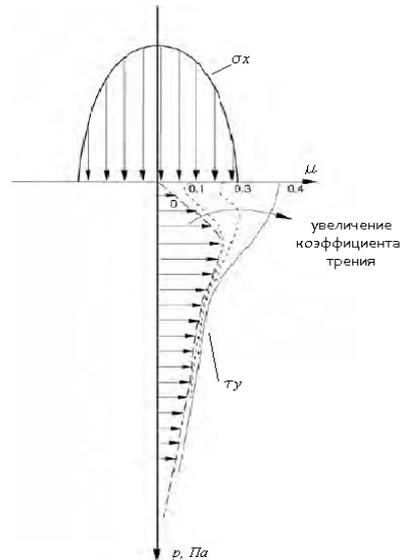


Рисунок 2.3 - Эпюры тангенциальных напряжений в деформируемом материале в зависимости от коэффициента трения [13]

Численная оценка усталостного износа может быть проведена на основе теории, разработанной Крагельским [9], в которой усталостное изнашивание рассматривается как локальный процесс циклического взаимодействия неровностей, который приводит к накоплению повреждений и последующему разрушению материала контакта. При этом считается, что деформируемый объем V_f равен объему той части неровностей, которая внедрилась в контртело, и изнашиваемый объем материала равен деформируемому объему, который разрушается за n циклов нагружения. Интенсивность изнашивания может быть определена по-разному [32], в зависимости от типа контакта: упругого или пластического. Таким образом, усталостное изнашивание является следствием повторно действующих циклов напряжений (деформаций), амплитуда которых не превышает пределов прочности материалов.

При изучении износа материалов часто пользуются так называемыми картами износа [32], показывающие области различных механизмов изнашивания и их границы. Пример такой карты показан на рисунке 2.4.

По осям координат отложены контактное давление и скорость, нормализованные по площади контакта, твердости, пути скольжения и др. Авторы [155] под нормализованными (приведенными) параметрами понимали следующее: приведенный объем износа $W_v = W_v^2/A_f$, приведенное давление: $p = F_n/A_f H$ и приведенная скорость $V = V/r_0 c$, где W_v - объемный износ за единицу дистанции скольжения; A_f - реальная площадь контакта, r_0 - радиус реальной площади контакта, F_n - нормальная сила, H - твердость при контактной температуре, V - скорость скольжения, c - коэффициент теплопроводности.

Области карты, соответствующие различным механизмам изнашивания и границам критических параметров перехода от одного вида разрушения к другому.

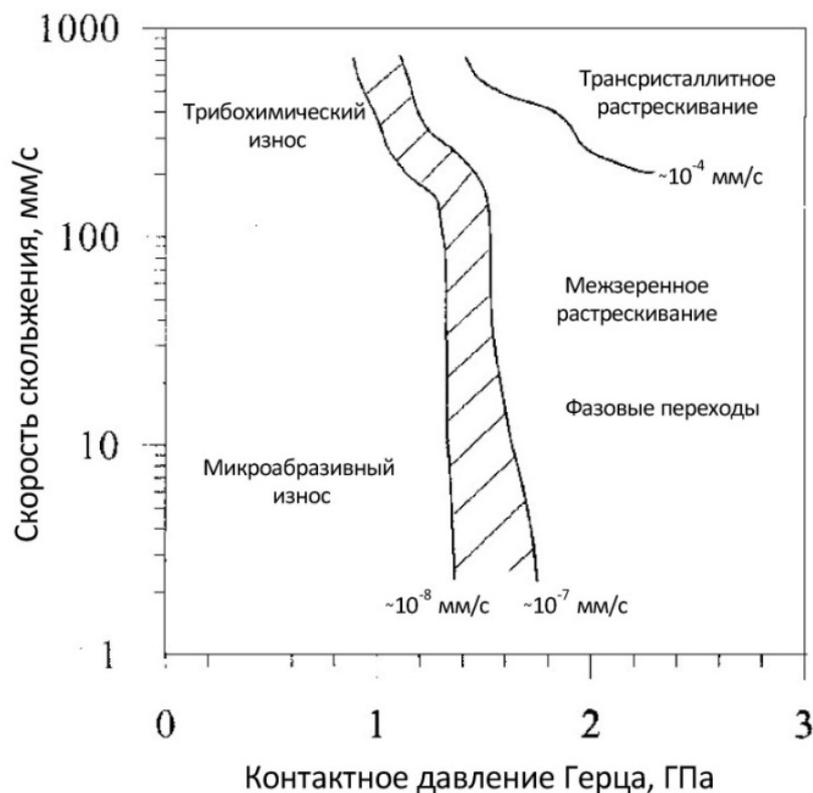


Рисунок 2.4 - Карта механизмов изнашивания $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [32]

Механизм износа керамик значительно отличается от металлов, это связано как с механическими, так и с физико-химическими свойствами. В основе различия между механизмами разрушения металлов и керамик лежит природа межатомных связей, что ведет к ограниченной возможности пластического течения вторых при комнатной температуре [18]. В связи с этим большие тангенциальные усилия при сухом трении будут вызывать появление трещин в керамическом материале и его излом, при ограниченном пластическом деформировании. Для экстремального износа керамики характерно резкое повышение температуры в контакте и термический удар, что вызывает интенсивное транскристаллитное растрескивание и отделение кластеров материала.

Для оценки интенсивности изнашивания материалов в различных условиях нагружения обычно пользуются моделью предложенной Арчардом [32]. Эта оценка осуществляется при допущении, что контакт двух шероховатых поверхностей дискретен и состоит из отдельных пятен контакта неровностей поверхностей. Уравнение изнашивания (уравнение Арчарда) имеет простой вид: $I = kF_n/H$, и показывает, что интенсивность изнашивания, равная объему изношенного материала, приходящейся на единицу пути

трения прямо пропорциональна нормальной нагрузке F_n и обратна пропорциональна твердости более мягкого материала контактной пары H .

Коэффициент износа (k) безразмерная величина, которая может быть определена только экспериментально. Он меняется в широких пределах, охватывающих около шести порядков в зависимости от свойств материалов и режимов трения. Однако, уравнение Арчарда справедливо только в том случае, когда механизм изнашивания не меняется [32], т.е. изменения в условиях эксплуатации приводят к другим уравнениям износа, подобным уравнению Арчарда. Поскольку закон износа Арчарда основан на общих допущениях, то он может быть справедливым в различных ситуациях, включая изнашивание керамических материалов.

2.2. Типы контактных взаимодействий

Для деталей машиностроения, в том числе и элементов ДЛА и ЭУ, работающих в условиях вибрационного трения и подверженных фреттингу, характерны различные виды сопряжений: вал/ступица, втулка/корпус, соединение плоских деталей заклепками, штифтами, болтами с натягом, шпоночные и шлицевые соединения и др. Все эти виды сопряжений можно соотнести с типовыми контактами (рисунок 2.5), реализуемые в лабораторных машинах трения: плоскость/плоскость, сфера/плоскость, цилиндр/цилиндр с различными углами между образующими, цилиндр/внутренний цилиндр и т.д.

Для расчета таких типовых контактов обычно ограничиваются модельными представлениями о механике контактного взаимодействия упругих тел основанные на теории Герца. Для нахождения значений давления и размеров пятен контакта воспользуемся следующими конкретными случаями контактов, для которых существуют известные выражения [27,168].

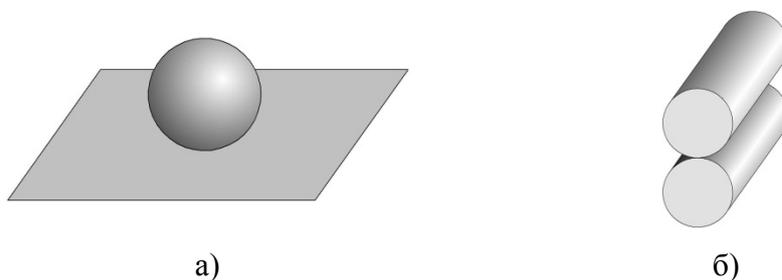


Рисунок 2.5 – Типы контактов: а) сфера/плоскость б) цилиндр/цилиндр

Контакт сфера/плоскость (рисунок 2.5а). Схема нагружения которого представлена на рисунке 2.6 контакт между абсолютно твердым шаром и упругим полупространством. Приложение нормальной силы (F_n) к шару радиуса R ,

перпендикулярно плоскости, приведет к упругому деформированию последней на величину d и образованию площадки контакта с радиусом a , где a – максимальный радиус сегмента шара, участвующий в контакте с плоскостью. Понятно, что в каждой точке контакта смещение, относительно нулевой линии плоскости, и давление в этих точках будут неодинаковыми, а будут зависеть от координаты r (рисунок 2.6). Так распределение давления (p_x):

$$p_x = p_o \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2}$$

где p_o – давление в точке максимального упругого деформирования плоскости при вертикальном смещении точек контакта (d).

Таким образом, интегральное давление в контакте сфера/плоскость находится из уравнения:

$$p = 0,909 \sqrt[3]{\frac{RF_n}{E^*}},$$

где $\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$, где E^* – упругая постоянная, $E_{1,2}$ – модули упругости соприкасающихся тел и $\nu_{1,2}$ – коэффициенты Пуассона. При этом максимальное давление равно: $p_o = 0,578 \sqrt[3]{\frac{E^* F_n}{R^2}}$, а радиус контакта: $a = 0,825 \sqrt[3]{\frac{E^* F_n^2}{R}}$.

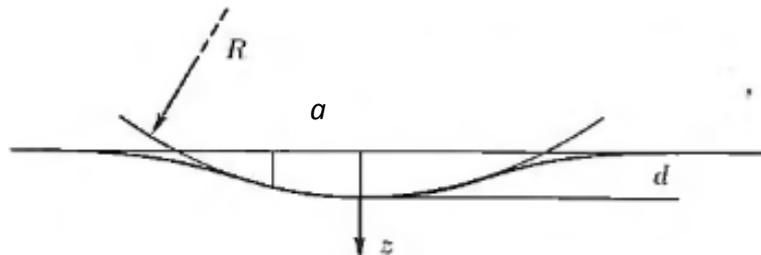


Рисунок 2.6 – Контакт между абсолютно твердым шаром и упругим полупространством

Контакт цилиндров с равными радиусами (рисунок 2.5б). Для такого типа контакта полное давление рассчитывается по формуле:

$$p = 0,909 \sqrt[3]{\frac{R^* F_n}{E^*}}, \text{ при этом максимальное давление равно: } p_o = 0,578 \sqrt[3]{\frac{E^* F_n}{R^*}},$$

а радиус контакта равен: $a = 0,825 \sqrt[3]{\frac{F_n^2}{E^* R}}$.

В настоящее время для сокращения рутинных операций существует большое количество программ, позволяющих сократить время математических расчетов. В данной работе расчет параметров контактного взаимодействия различных тел проводился с использованием программного обеспечения AMES (Advanced mechanical engineering solutions), предоставляемого в свободном доступе в сети Интернет [151].

2.3 Физическое моделирование процесса фреттинг-износа

Фреттинг-изнашивание возникает при контакте поверхностей двух тел с малым относительным возвратным перемещением с амплитудой обычно 1-100 мкм. Этот вид изнашивания появляется при работе номинально неподвижного контакта в условиях вибрации или циклического нагружения. Такие условия в контакте могут являться причиной возникновения локального износа или появления усталостных трещин, которые могут значительно уменьшить сопротивление усталости таких контактов.

Колебательное движение обычно является результатом внешних вибраций, но во многих случаях детали контакта являются объектами циклических напряжений, которые также ведут к разрушительному действию фреттинга при определенных условиях нагружения контакта.

Как показывает анализ, проведенный в обзорах [14,154 и др.], фреттинг-изнашивание сложный процесс, который включает в себя такие процессы, как адгезионный износ, усталостной износ поверхностного слоя, коррозионный износ и абразивный износ. При этом рассматривается следующая последовательность этапов процесса трения при фреттинге: удаление естественной оксидной пленки; рост взаимодействия поверхностей контакта, сопровождающийся ростом коэффициента трения и формированием «третьего тела» из продуктов износа; отделение частиц металла и формирование слоя дебризов (осколков) и последовательный переход от контакта двух тел к контакту трех тел; продолжение формирования дебризов и их удаление из зоны контакта с переходом к процессу стационарного износа.

Как показано в работах [14, 151] на процесс фреттинг изнашивания влияет довольно большое число факторов, но преобладающее влияние оказывает коэффициент трения. Он является функцией многих переменных, таких как нормальная нагрузка, амплитуда скольжения, шероховатость поверхности, смазка, степень окисления поверхности и температура, частота колебаний, число цикло нагружения и форма контакта [151].

Сложность изучения процессов фреттинга связана, в первую очередь, с изменением механизмов разрушения материалов в контакте при изменении условий фреттинга: амплитуды (δ_x), нагрузки (F_n), частоты вибрации (f), количества циклов (n), коэффициента трения (μ), окружающей среды, температуры и т.д. В настоящее время физическое моделирование и диагностика механизмов разрушения в процессе фреттинга производится с помощью построения графических зависимостей силы трения от перемещения и так называемых карт фреттинга [156-158 и др.].

Для исследования механизма фреттинга используется схема узла трибоконтакта показанная на рисунке 2.7. Она включает образец с покрытием или без, контробразец, зажатые в приспособлении и приведенные в соприкосновение, пьезоэлектрический датчик силы, регистрирующий силу трения между трущимися телами, и оптический датчик перемещения.

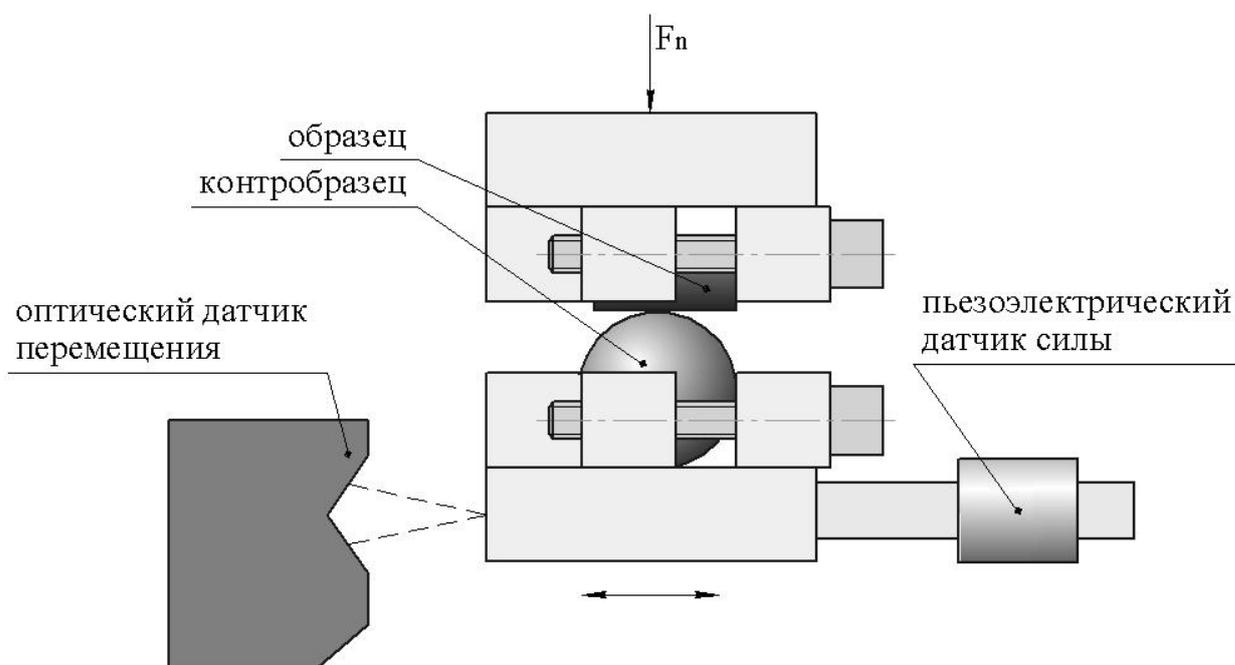


Рисунок 2.7 – Схема узла трибоконтакта, реализованная в машине трения

В условиях постоянной нормальной силы, действующей в контакте сфера-плоскость (рисунок 2.8), происходит взаимное проникновение упругих тел на величину y , зависящую от упругих свойств материалов. Таким образом, в контакте радиуса a возникает давление с максимальным значением в центре и квазинулевым на периферии. В этом случае приложение к контакту даже небольшой осциллирующей тангенциальной силы (F_t) вызовет относительное движение тел.

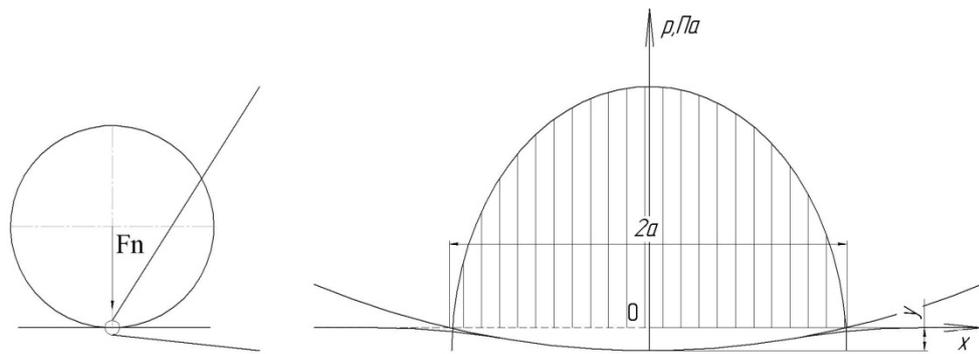


Рисунок 2.8 – Распределение давления в контакте сфера-плоскость

В силу некоторых допущений принято, что при небольших значениях F_t относительное перемещение тел возможно только за счет сил упругости, возникающих в материале. В этом случае графическая зависимость силы трения от перемещения за один цикл равный $1/f$ будет выглядеть как прямая линия, где угол наклона является коэффициентом (k_e), отражающим упруго-механические свойства пары трения (рисунок 2.9а). Такой тип взаимодействия при фреттинге получил название упругого схватывания (elastic stick), при этом разрушение трущихся тел не происходит, поэтому его иногда называют ложным фреттингом (false fretting) [156,159].

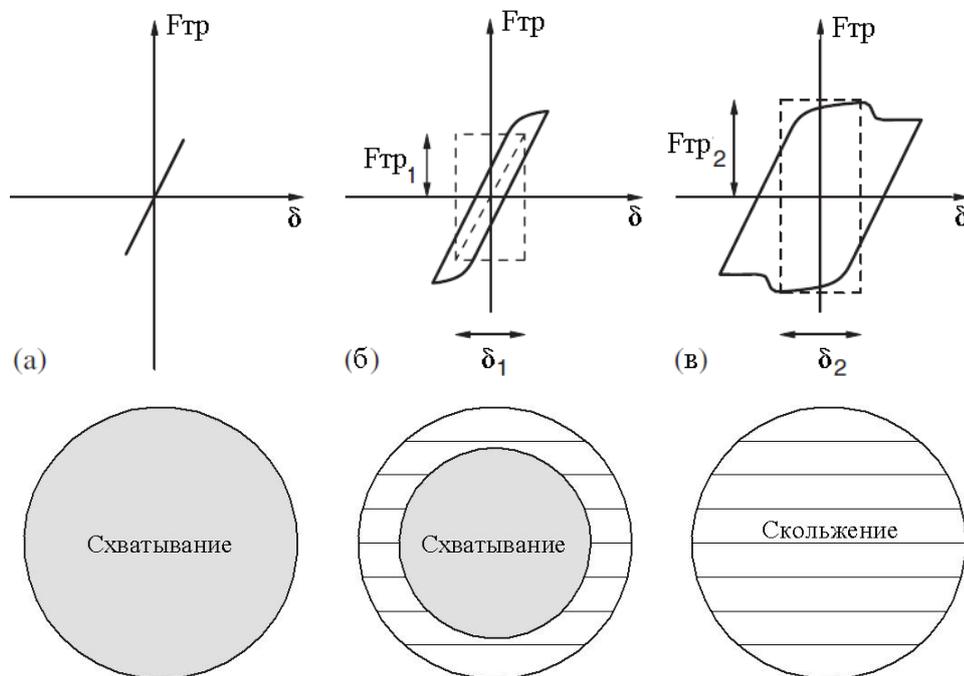


Рисунок 2.9 – Графическое изображение режимов фреттинга:

- а) упругое схватывание (elastic stick), б) частичное проскальзывание (partial slip),
- в) полное скольжение (gross slip).

Дальнейшее увеличение тангенциальной силы будет вызывать относительное проскальзывание тел в кольцевой зоне на периферии контакта, вследствие превышения сил трения (μF_n) в этой зоне тангенциальной силой, по закону Амонтона-Кулона:

$$F_\tau \geq \mu F_n.$$

Остальная же часть контакта будет по-прежнему находиться в зоне упругого взаимодействия (рисунок 2.9б). Графическая зависимость силы трения от перемещения при этом изменяется в сторону уширения петли в начале координат и появления гистерезиса. Появление гистерезиса в петле есть ни что иное, как потеря энергии за один цикл трения в контакте, т.е. диссипация энергии по механизму пластического деформирования, нагрева, отслаивания, окисления и т.д. Естественно, что с увеличением тангенциальной силы кольцевая зона проскальзывания будет увеличиваться, а упругая – уменьшаться, при этом величина потери энергии будет тоже только увеличиваться. Этот режим фреттинга был назван как частичное проскальзывание (partial slip).

После того как зона упругого взаимодействия полностью исчезнет, т.е. тангенциальная сила превысит значения максимального давления в центре контакта, фреттинг перейдет в стадию так называемого полного скольжения (gross slip). Этот режим фреттинга характеризуется полным проскальзыванием тел относительно друг друга, но при этом контакт является «закрытым», т.е. в отсутствие вымывающих продукты износа потоков, они могут накапливаться и вызывать повышение давление в нем. Графическая зависимость силы трения от перемещения в случае полного скольжения начинает напоминать по форме параллелограмм (рисунок 2.9в).

Граница между процессом фреттинга и процессом классического возвратно-поступательного изнашивания на настоящий момент [160] определяется по условию превышения амплитуды перемещения тел ($\delta_x = D/2$, где D – полное перемещение за один цикл) значения величины радиуса пятна контакта (a) (рисунок 2.10):

$$\delta_x \geq a.$$

Строго говоря, это определение не лишено недостатков, так как в течение процесса фреттинга происходит изменение границы этого перехода за счет изнашивания тел и увеличения пятна износа. Таким образом, если в конце испытания фреттинг происходил в режиме полного скольжения, то нельзя утверждать, что на начальном этапе, в рамках данного выше определения, этот процесс не происходил в режиме возвратно-поступательного изнашивания.

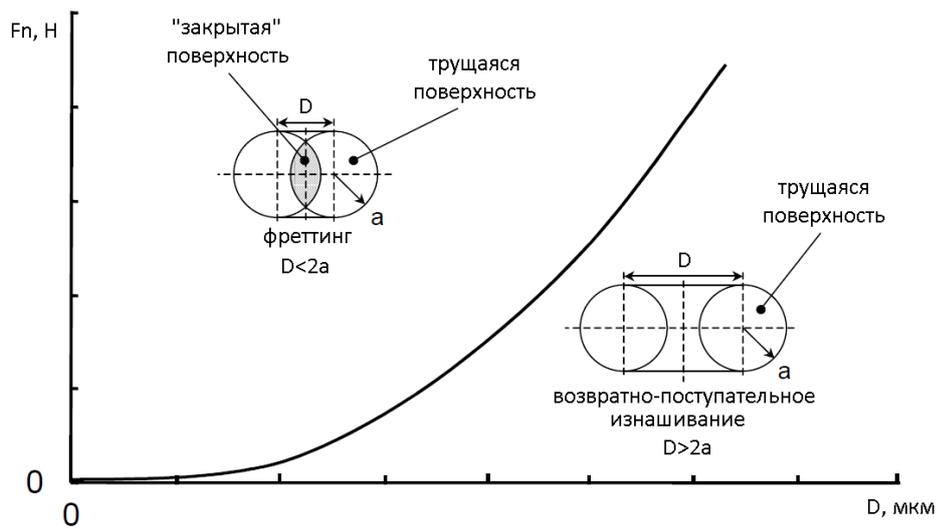


Рисунок 2.10 – Контакт пары трения.

Из выше сказанного становится понятно, что изменение идеализированных зависимостей силы трения от перемещения при увеличении тангенциальной силы (рисунок 2.9), можно интерпретировать как плавное изменение различных механизмов взаимодействия тел выраженного в различных составляющих перемещения [161]: упругого (δ_y), пластического (δ_n) и по механизму скольжения (δ_c) (рисунок 2.11). Таким образом, сумма реальных перемещений (δ_x) в контакте складывается из этих составляющих:

$$\delta_x = \delta_y + \delta_n + \delta_c,$$

$$\delta_y = k_e \times F\tau,$$

$$\delta_n = \varphi \times F\tau,$$

где k_e – константа упругости системы пары трения, φ – динамическая константа системы пары трения.

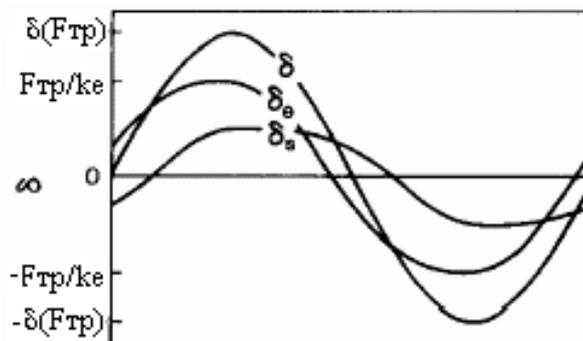


Рисунок 2.11 – График, показывающий зависимость составляющих относительного перемещения трущихся тел и соответствующие им усилия [157]

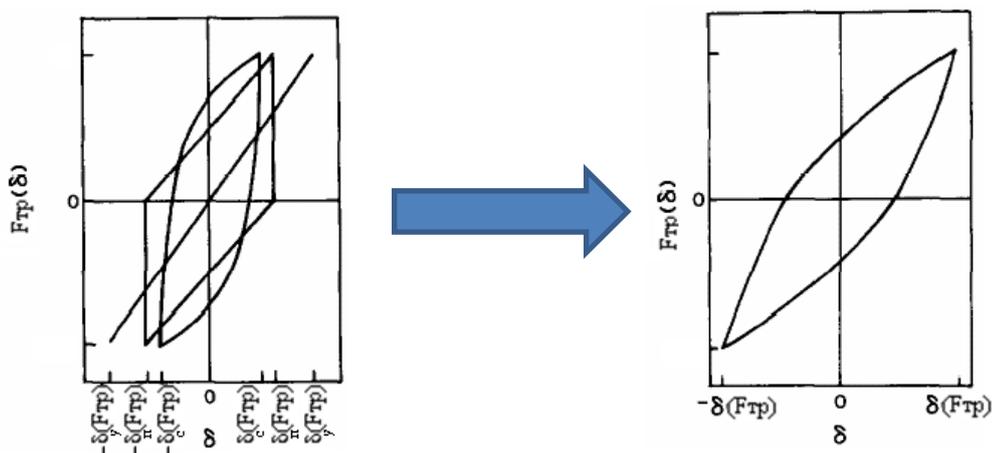


Рисунок 2.12 – График зависимости силы трения от составляющих перемещения и их суммы [157]

При увеличении тангенциальной силы и переходе из одного режима фреттинга в другой происходит постепенное уменьшение упругой составляющей и все большее влияние пластической и составляющей скольжения, что в конечном итоге приводит к преобразованию эллипсоидной петли в параллелограмм (рисунок 2.12).

Изменение механизмов взаимодействия тел в контакте естественным образом влияет на механизмы их разрушения. Как уже упоминалось ранее, в режиме схватывания повреждение поверхностей практически не происходит, кроме очень ограниченных локальных зон выступов, которые могут быть пластически деформированы вследствие превышения предела текучести материала [156].

Работа пары трения, в зоне частичного проскальзывания, сопряжена с образованием зон пластического деформирования, ограниченного абразивного износа и образования усталостных трещин [158,162], которые зарождаются на границе зон проскальзывания вследствие сингулярности давления на ней при смещении контакта [137,163,168]. Необходимо отметить, что вероятность образования усталостных трещин возрастает с приближением к зоне перехода в режим полного скольжения и наиболее опасной зоной, где образование усталостных трещин в пластическом материале возможно уже в течение нескольких сот или тысяч циклов [158,162], является так называемая зона смешанного режима (mixed regime). Надо отметить, что смешанный режим, по сути, является переходным процессом, т.е. контакт находится в неустойчивом состоянии, что и является причиной изменения типа повреждения.

В режиме полного скольжения зарождения усталостных трещин напротив не наблюдается, но изнашивание происходит за счет сильного абразивного износа в

результате выделения дебризов при пластическом деформировании материала и его отслаивании за счет образования мостиков спайности, а также окисления.

Карты фреттинга. Из вышесказанного становится очевидным, что для изучения процесса фреттинг-износа важным является определение границы перехода между режимами. Определение таких границ и построение их графических зависимостей было названо картой фреттинга. Карта фреттинга представляет собой график, на который нанесены области режимов работы контакта пары трения – частичного проскальзывания, смешанного и полного скольжения, в координатах нормальной силы и амплитуды, количества циклов и нормальной силы, коэффициент трения и амплитуды, нормальной силы и частоты и т.д [156].

Для определения границ режимов используются два подхода [169]:

- Исследование реакции материалов (MRFM – material response fretting map);
- Исследование условий работы материалов (RCFM running condition fretting map).

Первый подход основан на металлографическом исследовании трущихся материалов и изучении повреждений пятна контакта. Для построения карт фреттинга этот подход был впервые применен в работе [166]. Он подразумевает, кроме экспертной оценки пятен износа, также и металлографическую подготовку для выявления режимов нагружения в которых происходит образование усталостных трещин, т.е. выявления смешанного режима. С помощью этого подхода для сталей, сплавов титана и алюминия были получены области, в которых наблюдались усталостные трещины, абразивный износ с образованием дебризов, а также область смешанного взаимодействия, в которой наблюдались в той или иной степени оба процесса разрушения. По этим результатам была построена карта фреттинга в координатах нормальной силы приложенной к контакту в зависимости от амплитуды перемещения образцов (рисунок 2.13) [166]. Недостатки данного метода проявляются при необходимости проведения большого количества экспериментов, что ведет к увеличению рутинных операций. Тем не менее, без изучения повреждения материала в его сечении невозможен глубокий анализ процесса фреттинга.

Другой подход в изучении процесса фреттинга был впервые применен в работе [167]. Этот метод основан на непрерывной регистрации зависимости силы трения от перемещения в течение всего эксперимента и определении режимов по виду петель и изменении их в динамике. Авторами были получены результаты перехода из режима частичного проскальзывания в режим полного скольжения, а затем в совместной работе с Zhou [158] была показана возможность определения смешанного режима взаимодействия тел (рисунок 2.14).

При смешанном режиме фреттинга в течение нескольких сот или тысяч циклов на графике наблюдалась петля по форме напоминающая параллелограмм, а затем происходил переход к эллипсоидной форме (рисунок 2.14).

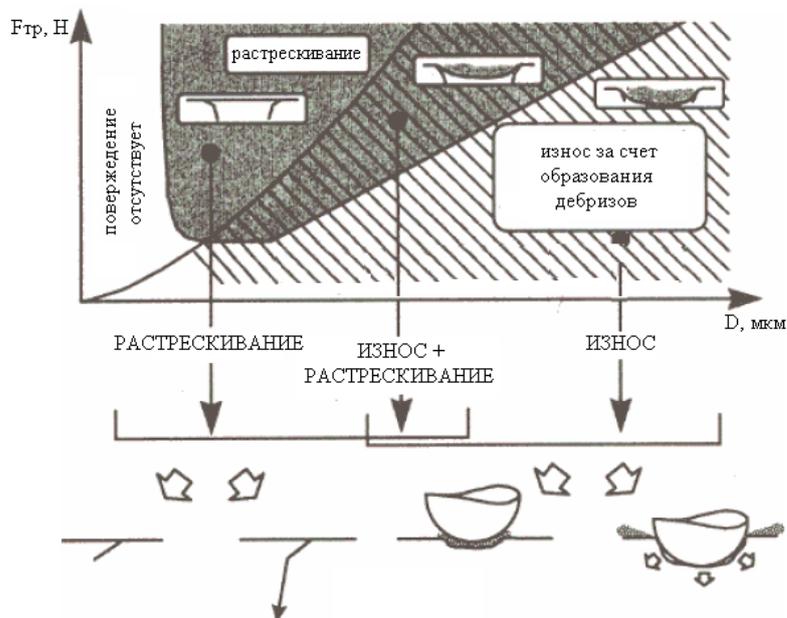


Рисунок 2.13 – Карта фреттинга на основе метода анализа реакции материала (MRFM) [169]

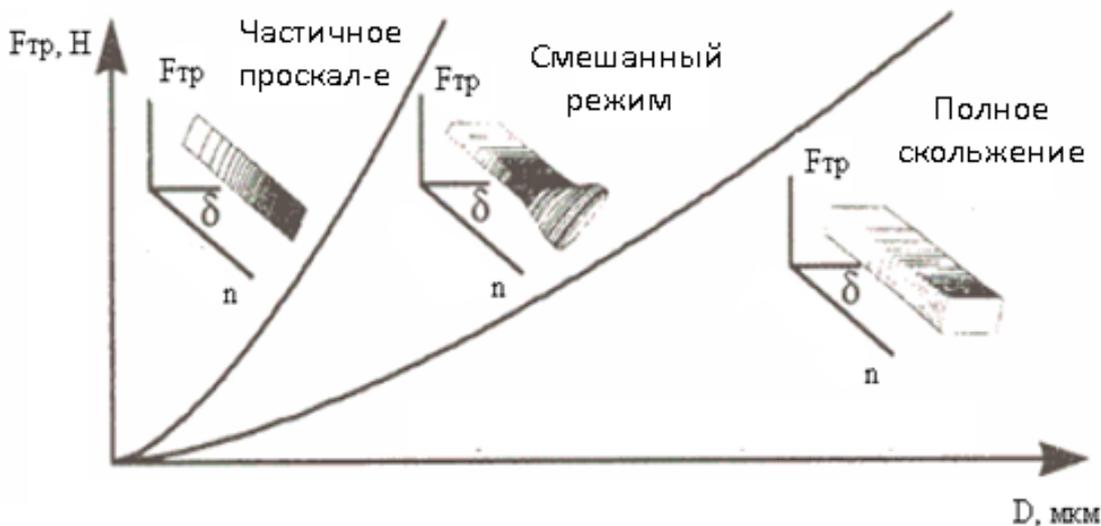


Рисунок 2.14 – Карта фреттинга на основе метода определения условий работы материалов (RCFM) [169]

Большим достоинством данного метода является определение режимов работы контакта непосредственно во время эксперимента, что, конечно, не исключает необходимость проведения металлографического исследования пятен износа, но значительно сокращает число рутинных операций.

Понятно, что использование этого метода сопряжено с необходимостью нахождения достаточно точных критериев перехода контакта из одного режима работы в другой, которые определяются из условий формы петли.

Переходные критерии. Для определения этого перехода между режимом частичного проскальзывания и режимом полного скольжения в работе [162] были рассмотрены и систематизированы переходные критерии (рисунок 2.15), значения которых находятся по простым соотношениям:

- Энергетическое соотношение $A = E_d/E_t, A_t = 0,2$;
- Соотношение апертур $B = \delta_o / \delta_x, B_t = 0,26$;
- Коэффициент без учета упругости системы $C = E_d/E_o, C_t = 0,77$.

Для вычисления этих критериев используется все та же графическая зависимость силы трения от перемещения и гипотеза Миндлина-Дересевича для контакта сфера/плоскость (рисунок 2.16) [163].

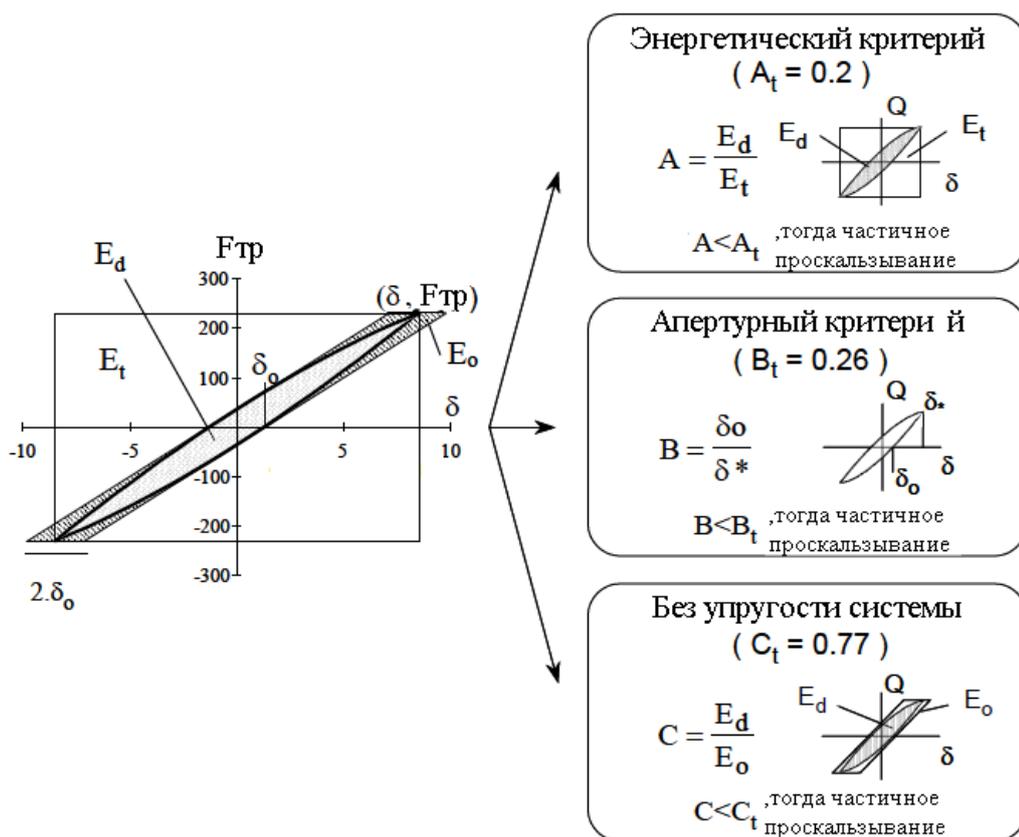


Рисунок 2.15 – Критерии для определения перехода из режима частичного проскальзывания в режим полного скольжения [160]

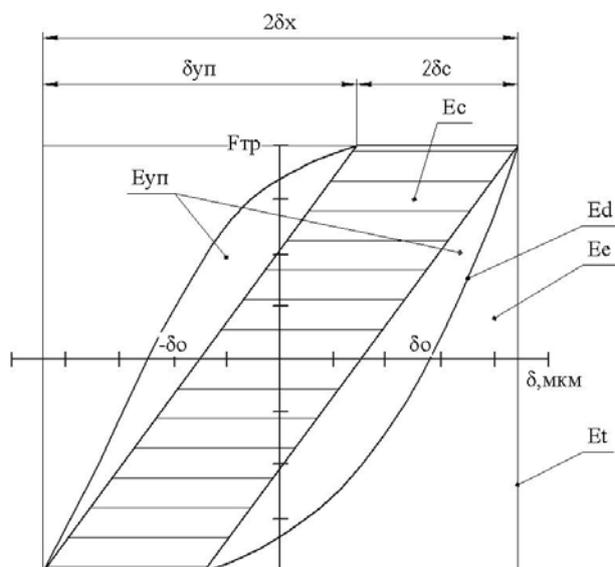


Рисунок 2.16 – Петля гистерезиса цикла фреттинга:

E_t – полная энергия цикла, E_d – рассеянная энергия, E_e – упругая энергия системы, $E_{жс}$ – энергия поглощенная в зоне проскальзывания $E_{сх}$ – энергия поглощенная в зоне схватывания, δ_o – апертюра, δ_x – полная амплитуда перемещения, $\delta_{уп}$ – амплитуда приходящая на упругую и пластическую составляющие, δ_c – амплитуда приходящая на составляющую скольжения.

Энергетический критерий. Так для энергетического критерия A вычисляется отношение рассеиваемой энергии (E_d) к энергии, приложенной к паре трения за один цикл (E_t) (рисунок 2.16). Если значение соотношения превышает переходное значение A_t , значит, режим трения перешел из частичного проскальзывания в полное скольжение. Для определения значения энергетического критерия, при котором происходит этот переход, используется тот факт, что приложенная тангенциальная сила при переходе должна быть равна:

$$F_{\tau} = \mu F_n.$$

Тогда, если:

$$A = \frac{E_d}{E_t} = 1 - \frac{E_e}{E_t}$$

или

$$A = \frac{6}{5} \frac{1 - Y^{5/3}}{(1 - Y)(1 - Y^{2/3})} - \frac{(1 + Y^{2/3})}{(1 - Y^{2/3})},$$

где E_e – запасенная упругая энергия системы $E_e = E_t - E_d$, а Y – безразмерный коэффициент $Y = 1 - F_\tau / \mu F_n$ [9], то при выполнении принципа Амонтона, что коэффициент трения остается постоянным при скольжении, т.е. $Y = 0$, получается:

$$A_t = 0,2 .$$

Т.е. если соотношение $A < A_t$, следовательно, режим работы контакта – частичное проскальзывание.

Это значение энергетического критерия было впервые получено экспериментально в работе [165], а затем аналитически в [166]. Коэффициент A_t не зависит от механических (v_1, v_2, G_1, G_2, μ) и геометрических (R_1, R_2) свойств пары трения.

Критерий по соотношению апертур. Критерий соотношения апертур впервые был применен для анализа фреттинга в работе [8]. В его основе лежит тот факт, что с увеличением амплитуды фреттинга и появлением гистерезиса в момент, когда $\mu F_n = 0$ значение амплитуды $\delta_x \neq 0$, а $\delta_x = \delta_0$, значение которого возрастает с увеличением энергии системы. Таким образом:

$$B = \frac{\delta_0}{\delta_x} = 1 - 2 \frac{1 - ((1 + Y)/2)^{2/3}}{1 - Y^{2/3}}$$

Что при $Y = 0$, т.е. при условии перехода из режима частичного проскальзывания в режим полного скольжения, где $F_\tau = \mu F_n$, дает:

$$B_t = 2\left(\frac{1}{2}\right)^{2/3} - 1 \approx 0,26$$

Для определения значений рассмотренных выше критериев используется измерение параметров $\delta_x, \mu F_n, E_d, \delta_0$, что приводит к появлению ошибок связанных в первую очередь с податливостью системы (Cs), т.е. образцы, закрепленные в приспособлениях, система нагружения и электромагнитный вибратор обладают определенной упругостью. Упругость системы вносит ошибку при измерении параметров необходимых для точного вычисления критериев. Так, например, регистрируемое значение перемещения (δ_p) включает:

$$\delta_p = \delta_x + CsF_\tau.$$

Тем не менее, легкость определения обоих критериев и возможность учета ошибки за счет предварительного расчета податливости системы позволяют с достаточной точностью определять моменты перехода из режима в режим.

Критерий без учета упругости системы. Этот критерий лишен недостатка первых двух, так как не учитывает упругость системы и вычисляется по формуле:

$$C = \frac{E_d}{4F_{тр}\delta_0}$$

Данный критерий является одним из наиболее точных критериев перехода между режимами фреттинга, но имеет определенные методические трудности при его вычислении.

Прогнозирование изнашивания материала. Использование энергетического подхода к определению режимов фреттинг-изнашивания, позволяет не только строить карты фреттинга, но и также прогнозировать объемный износ материала в зависимости от суммарной энергии, затрачиваемой за весь эксперимент [160]. Отношение объемного износа материала (W_v) к полной энергии (ΣE_d), затрачиваемой на трение, при неизменном механизме разрушения является постоянной величиной и обозначается как энергетический коэффициент объемного износа (α) (рисунок 2.17):

$$\alpha = \frac{W_v}{\Sigma E_d}$$

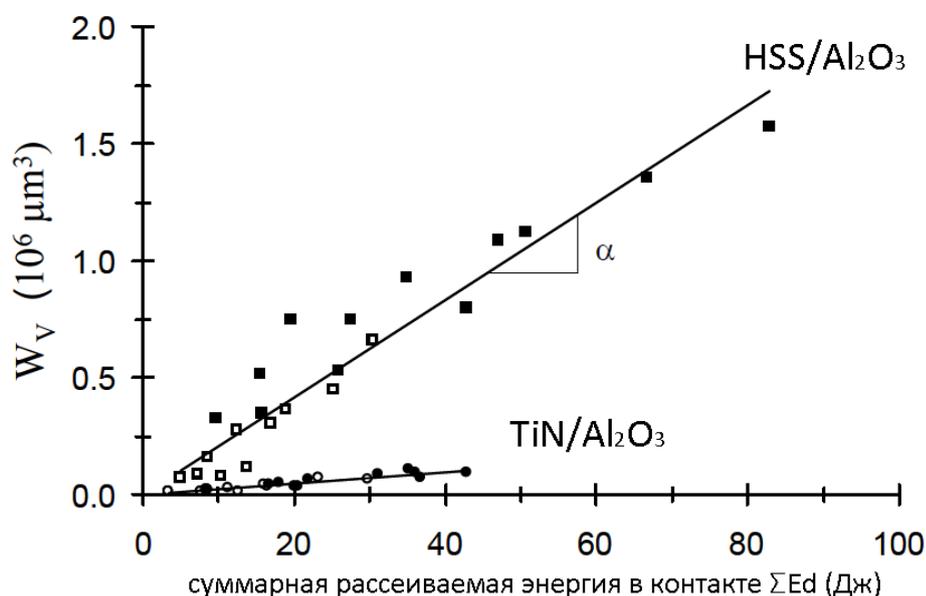


Рисунок 2.17 – Энергетический коэффициент объемного износа (α) [160]

Преимущества использования коэффициента (α) заключаются в том, что он не зависит от условий нагружения, а определяется только скалярными величинами – энергией рассеиваемой в контакте за весь эксперимент и, соответствующему ему, объемному износу.

Таким образом, проведенный анализ показал, что использованный в работе макромеханический подход к исследованию трибологии контактного взаимодействия (на примере контакта сфера/плоскость), позволяет описать механизмы этого взаимодействия при переходе от малоамплитудного фреттинга к возвратно-поступательному изнашиванию.

С использованием энергетического подхода были определены критерии перехода контакта от одного режима в другой, проведен детальный анализ петель гистерезиса (износа) циклов фреттинга. Применение энергетического подхода к определению режимов фреттинг-изнашивания позволило разработать рекомендации по построению карт изнашивания, а также прогнозировать объемный износ материала в зависимости от суммарной затрачиваемой энергии.

3 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ

3.1 Материалы, модельные образцы и методики исследований

Для исследований в качестве подложек использовались образцы из алюминиевых сплавов двух систем: деформируемые дуралюмины системы Al-Cu-Mg - Д16 и деформируемые жаропрочные сплавы системы Al-Cu-Mg-Fe-Ni – АК4-1. В качестве материала циркониевого сплава использовался сплав системы Zr-Nb – Э110. Выбор этих сплавов был обусловлен частотой их использования в составе ДЛА и ЭУ. Химический состав сплавов приведен в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав сплавов, с используемых в качестве образцов

№№	Система сплава	Марка сплава	Химический состав в массовых %									
			Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zr	Nb	Прочие	
1	Al-Cu-Mg	Д16	осн.	3,8	1,2	0,3	-	-	0,5	-	-	-
				-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Al-Cu-Mg-Fe-Ni	АК4-1	осн.	4,9	1,8	0,9	-	-	0,35	-	-	Zn 0,3; Ni 1,4; Ti 0,02
				2,7	1,2	0,2	1,4	-	-	-	-	-
3	Zr-Nb	Э110	осн.	0,008	-	-	-	-	-	осн.	0,9	Be, Hf, Ni и др. <0,09
				-	-	-	-	-	-	-	-	1,1

Образцы получали механической обработкой из заготовок в состоянии поставки. Алюминиевые образцы изготавливались в форме пластин, дисков, цилиндров, для образцов из циркониевого сплава использовались трубки стандартного диаметра 9,1 мм и сегменты, вырезаемые из них вдоль образующей цилиндра, длиной 30-60 мм.

Толщина покрытий, определялась методами неразрушающего и разрушающего контроля. Метод неразрушающего контроля непроводящих покрытий, сформированных на немагнитном металле, проводился с использованием прибора ВТ10НЦ в пределах измерения толщин от 4-2000 мкм, с относительной погрешностью до 7,5%. Измерения проводились по методикам, описанным в [170]. Перед каждым измерением приборы калибровались согласно методикам по эталонам толщины 10, 50 и 200 мкм.

Следует заметить, что измерения толщины МДО покрытий токовихревым методом давали завышенные значения. Это было связано с тем, что граница «металл – покрытие» имела значительную шероховатость до Ra≈80-160 мкм. Кроме того, поверхностный (технологический) слой имеет значительную шероховатость, также влияющую на точность измерения толщины покрытия. Поэтому токовихревой метод в этом случае использовался нами только для предварительных и экспресс-оценок толщины, получаемых покрытий.

Металлографический метод – разрушающий метод контроля основан на измерении толщины покрытия на металлографическом шлифе поперечного сечения

образца с покрытием (прямой и косой срез). Измерения проводились в соответствии с [170] с помощью металлографического микроскопа ЕС МЕТАМ РВ-23 при увеличении 300^{\times} , а также с помощью оптической схемы прибора ПМТ-3, обеспечивающей увеличение 487^{\times} . Оптическая система приборов калибровалась по объектному микрометру: 1 мм \times 100 дел. Цена деления у ЕС МЕТАМ РВ-23 составляла 3,15 мкм/дел, а у ПМТ-3 – 0,306 мкм/дел. Измерения проводились в прямом и отраженном свете с использованием светофильтров, особенно при измерении толщины износостойкого слоя МДО покрытия.

Металлографическая подготовка необходима не только для определения толщины покрытия, но ещё для большого количества методов исследования свойств покрытий: микротвердости, элементного состава, морфологии, измерения пористости и т.д. Металлографическая подготовка подразделяется на следующие этапы: отрезка образца необходимой величины; подготовительная стадия: удаление заусенцев, чистка, промывка, сушка образца; заливка/запрессовка в удерживающий компаунд (смола); шлифование и полирование.

Отрезание образца осуществлялось с использованием полуавтоматического низкоскоростного отрезного станка фирмы Buhler IsoMet Low Speed, оснащенного набором отрезных алмазных кругов на металлической основе. Низкая скорость резания круга позволяет уменьшить повреждение образца, этому же способствует точное позиционирование образца в оправке.

Заливка/запрессовка проводилась двумя способами: для холодной заливки использовалась система вакуумной импрегнации CitoVac фирмы Struers, для горячей запрессовки применялся пресс CitoPress-1 фирмы Struers с программированием режима.

Шлифование/полирование образца осуществлялось на автоматизированном шлифовально-полировальном станке LaboPol-4 с дозатором LaboDoser фирмы Struers и установкой виброполирования Vibromet 2, предназначенная для финишного полирования деталей и работающей ведется в режиме вибрации с частотой 7200 циклов в минуту с возможностью регулирования мощности и амплитуды. Для последовательного шлифования материала использовался абразив разных размеров.

Определение шероховатости поверхности. Измерение шероховатости и волнистости образцов и профиля их износа проводились с помощью профилометра модели SJ210 производства Mitutoyo (Япония). Измерение шероховатости образцов производится с помощью иглы, находящейся в стилусе 1, движущейся вдоль образца 2 с помощью электродвигателя через драйвер 3. Измерение параметров шероховатости производится измерением вертикального перемещение иглы. Сигнал от датчика драйвера направляется в блок управления 4, где обрабатывается по заранее выбранной методике

(рисунок 3.1). Образец устанавливается на опорный стол 5, на котором непосредственно закреплен профилометр. Через направляющую 6 возможно вертикальное перемещение профилометра с помощью регулировочного винта 7.

Для дальнейшей обработки массива точек возможен вывод данных на ПК. Для этого в комплект поставки прибора входит программное обеспечение реализованное в виде макроса программы Excel.

Измерение объема изношенного образца. В нашей лаборатории была разработана методика определения объема изношенного тела с помощью профилометра SJ210. Суть метода заключается в том, что проводится измерение пятна износа в нескольких плоскостях с помощью микрометрического стола с шагом обычно равным 0,05мм. Затем полученные массивы обрабатываются численным интегрированием, и считается объем изношенного тела в зависимости от исходной формы поверхности. На рисунке 3.2 показан пример двух изношенных тел.

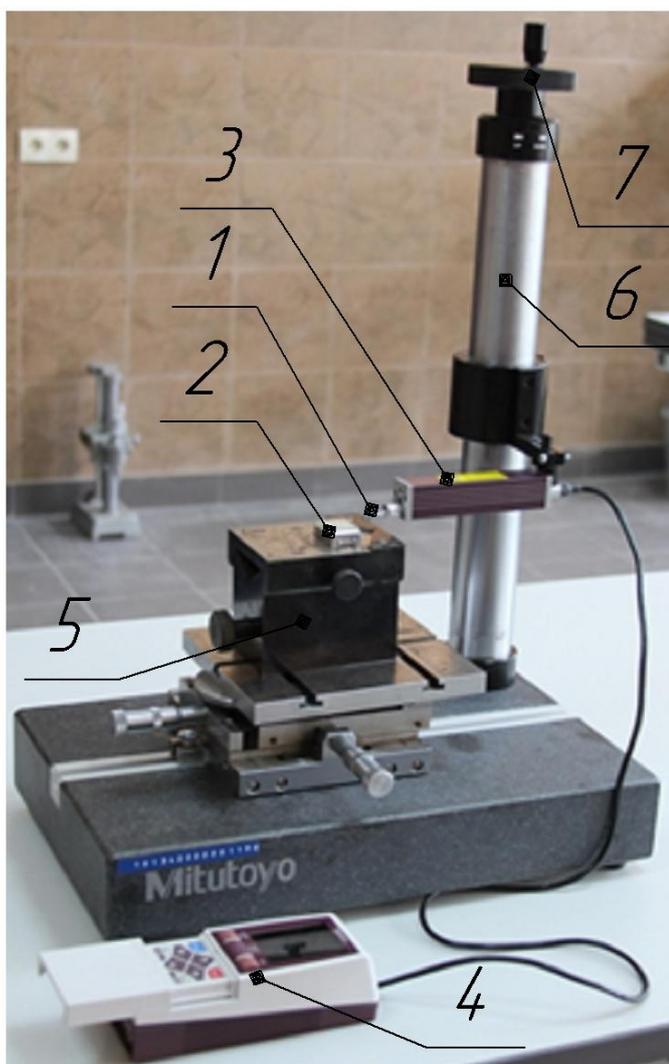


Рисунок 3.1 – Внешний вид профилометра модели SJ210.

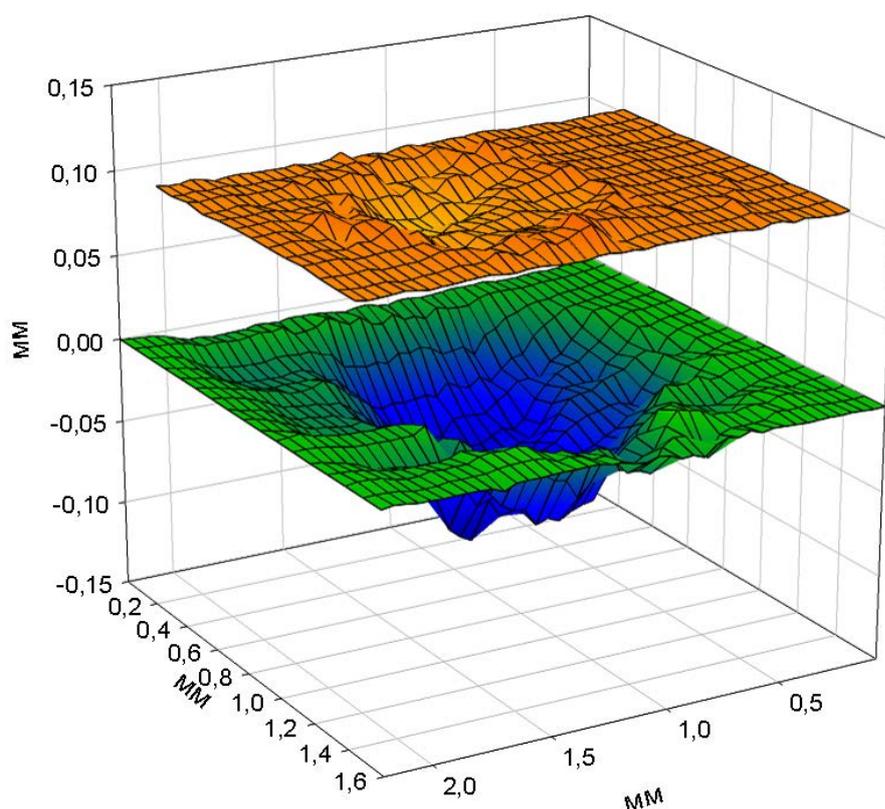


Рисунок 3.2 – Объемное изображение пятна износа

Напряжение электрического пробоя композиционных покрытий, получаемых методом МДО, определялось в соответствии с [171] на приборе УПУ-10, который специально предназначен для испытания электрической прочности электрических изоляций с постоянным и переменным напряжением от 0 до 10 кВ. Прибор плавно регулируется в трех диапазонах: 1) от 0 до 1 кВ; 2) от 0 до 3 кВ и 3) от 0 до 10 кВ, и может определять величину тока утечки в изоляции испытываемого образца.

Измерения проводились на образцах с покрытием с предварительной промывкой в дистиллированной воде и сушкой. При испытаниях напряжение подавалось на базовый металл образца и на цилиндрический электрод со сферической головкой радиусом 4 мм, прижимаемый к покрытию. Прижим электрода к покрытию осуществлялся в приспособлении с силой 1 N. Измерения проводились в 10 точках на каждом образце и усреднялись.

Твердость образцов с покрытием определялась по методу Супер-Роквелла с помощью прибора 2143 ТРС в соответствии с [172]. Твердость определялась по шкале Т при внедрении в металл стального шарика диаметром 1,588 мм под нагрузкой 15 кг. Время выдержки под общей нагрузкой 10 с. Настройка прибора осуществлялась по образцовой твердости $61,9 \pm 2$ НРТ15. Погрешность измерения ± 1 НРТ 15.

При исследовании образцы с покрытием помещались на плоский предметный стол и нагружались предварительной нагрузкой 3 кг. После этого включался механизм нагружения и проводился замер по электронному табло. На каждом образце проводилось по 10 измерений. Расстояние между точками замера выдерживалось не менее 5 мм.

Методика измерения микротвердости. Микротвердость покрытия измерялась в соответствии с международным стандартом [170] с помощью микротвердомера модели ПМТ-3 на прямом поперечном (90°) и косом (угол от 3° до 6°) шлифах при нагрузке 0,981 Н. В последнем случае использовалась алмазная пирамида с квадратным основанием и углом 136° . Время нагружения пирамиды (пирамида Виккерса) – 10 с, время выдержки под нагрузкой - 15 с. За микротвердость покрытия принималось среднее арифметическое значение по 10 отпечаткам на каждой стороне образца. При этом каждое вдавливание осуществлялось примерно в середине покрытия. Определение распределения микротвердости по толщине покрытия производилось в точках, расположенных в шахматном порядке на расстоянии друг от друга не менее трех диагоналей отпечатка индентора. Настройка оптической системы прибора осуществлялась по объект-микрометру (1 мм \times 100 дел.), цена деления окулярного микрометра составляет 0,306 мкм/дел. Проверка работы и калибровка микротвердомера производились при измерении микротвердости монокристалла соли NaCl, погрешность измерений при этом составляет $\pm 20 \text{ HV}_{0,1}$. Микротвердость вычисляется по формуле: $H = 1854 \cdot P/d^2$, кг/мм², где P – нагрузка на пирамиду Виккерса, г; d – диагональ квадратного отпечатка пирамиды, мкм.

Коррозионная стойкость. Определяется на первом предварительном этапе исследований в соответствии со стандартом [170], используя для испытания специальный раствор, разрушающий поверхность покрытия. Этот метод не позволяет численно с достаточной точностью определить уровень коррозионной стойкости покрытия, но как экспресс-метод крайне полезен для качественного и количественного сравнения покрытий, и предварительных и сравнительных оценок.

Для поведения испытаний на поверхность исследуемого покрытия наклеивается белая химически устойчивая пленка с центральным отверстием диаметром 8 мм. В центре открытой поверхности помещается круглый диск той же пленки диаметром 3 мм. Затем на открытую поверхность покрытия наносятся 2-4 капли раствора, состоящего из кислоты HCl с плотностью 1,19 г/см³ и соли K₂CrO₄, и ведется визуальное наблюдение за изменением цвета капли на фоне диска малого диаметра. Продолжительность времени, при котором наступает изменение цвета капли с оранжевого (исходного) на зеленый цвет, принимается за относительную характеристику стойкости покрытия. Время от начала

помещения капле раствора на покрытие до изменения цвета капли контролируется по секундомеру. Изменение цвета фиксируется визуально по сравнению цвета капли с таблицей образцов цветов.

Структура и химический состав образцов с покрытиями проводился с помощью оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Исследование морфологии поверхности покрытий, их сечений, а также пятен износа проводилось на оптических микроскопах ВХ-51 фирмы Olympus (Япония), металлографическом микроскопе МЕТАМ РВ-23 фирмы ЛОМО (Россия), стереомикроскопе МБС-9 фирмы ЛЗОС (Россия), а также на РЭМ JSM-7600F с приставкой для ЭДС и ВДС от Oxford instruments, FEI Quanta 600 FEG с системой микроанализа EDAX Trident XM 4 и Karl Zeiss EVO-40 с приставкой для ЭДС от Oxford instruments.

Исследование химического состава образцов производилось микроанализом на РЭМ методами энерго-дисперсионного (ЭДС) и волно-дисперсионного анализа (ВДС).

Метод энерго-дисперсионного анализа. Сущность метода заключается в воздействии высокоэнергетичным электронным пучком на поверхность исследуемого образца и возбуждении в нем атомов материала, которые начинают испускать излучение в рентгеновском спектре. Для каждого элемента характерен определенный спектр рентгеновского излучения, исследуя интенсивность которого можно сделать вывод о процентном соотношении элементов в исследуемой области.

Метод волно-дисперсионного анализа. В отличие от метода ЭДС на поверхность образца направляется пучок электронов с определенной энергией, которая должна возбуждать атомы заранее определенного элемента. Регистрация датчиком длины волны элемента и её интенсивности дает информацию о количественном анализе элемента в материале. В отличие от ЭДС метода, ВДС на порядок чувствительнее и менее зависим от топографии образца, при этом положительной чертой ЭДС метода скорость проведения микроанализа.

Фазовый состав покрытий проводился методами рентгенофазового анализа на дифрактометрах D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия) и EMPYREAN фирмы PANalytical (Нидерланды) в $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ излучении в непрерывном режиме в диапазоне углов 2θ от 15° до 90° , шаг сканирования 0.0131303° ($\Delta 2\theta$). Для качественного фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF-2. Анализ проводили в ручном режиме. Количественный фазовый анализ проводили нестандартным методом (методом Ритвельда) с использованием программного комплекса MAUD.

Неразрушающие методы измерения толщины и элементного состава МДО покрытий. Для исследования состава и структуры покрытий до и после коррозионных испытаний применяли неразрушающие методы спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (РОР) и ядерного обратного рассеяния (ЯОР). Измерения спектров обратного рассеяния проводили на спектрометрических комплексах НИИЯФ МГУ – на пучках заряженных частиц циклотрона и электростатического генератора.

При измерениях на циклотроне рассеянные частицы регистрировали под углом $\theta = 160^\circ$. Для мониторинга пучка и контроля начальной энергии протонов в процессе измерений и последующей нормировки спектров использовали танталовую фольгу толщиной 8 мкм, устанавливаемую на лицевой стороне исследуемых мишеней. При измерениях на электростатическом генераторе рассеянные частицы регистрировали под углом $\theta = 170^\circ$. Мониторинг осуществляли с помощью вращающегося алюминиевого пропеллера с напыленным тонким слоем золота [173]. Частицы, обратно рассеянные мониторной мишенью в положении перекрытия пучка, регистрировались кремниевым поверхностно-барьерным детектором, а ионы, прошедшие мониторную систему в положении пропускания пучка, попадали на исследуемый образец. Регистрацию и анализ рассеянных частиц по энергии проводили с помощью поверхностно-барьерных полупроводниковых детекторов с зарядочувствительными усилителями и с последующим амплитудным анализом их импульсов спектрометрическими устройствами.

Измеряемые спектры представляли в виде зависимости числа импульсов (выход РОР и ЯОР) от номера канала анализатора импульсов, пропорционального энергии зарегистрированных частиц. Для получения количественной информации о концентрационных профилях элементов в поверхностных слоях использовали программный комплекс NBS.

Износостойкость и фреттингостойкость образцов определялась, на специально разработанной в нашей лаборатории, машине трения [179] (рисунок 3.3) в которой реализована схема возвратно-поступательного движения образцов с различными типами контакта. Она состоит из электромагнитного вибратора 1, который обеспечивает возвратно-поступательные перемещения одного из образцов. Системы нагружения в виде уравновешиваемого балансом 5 рычага 4, передающего в место контакта нормальную нагрузку, которая регулируется грузами различной массы; и системы регистрации и контроля параметров эксперимента, которая включает: генератор сигналов низкочастотный (ГЗ-112), усилитель синусоидального сигнала (ММФ VEB METRA) с помощью которого происходит управление амплитудой и частотой заданных в эксперименте; систему контроля: пьезоэлектрический датчик силы 3 PCB Piezotronic 208B ($F_{\max} = \pm 200\text{H}$) и

контроллер сигнала PCB Piezotronic 482A22, лазерный датчик перемещения 2 Keyence LC2420 ($D_{\max} = \pm 250 \mu\text{м}$, $\Delta = 0,01 \mu\text{м}$) с контроллером Keyence LC2400A; систему регистрации и записи сигналов на основе 4-х канального осциллографа приставки к персональному компьютеру АКТАКОМ АСК-3117 с программным обеспечением АКТАКОМ Oscilloscope PRO Multichannel.

Для исследования изнашивания образца с МДО покрытием использовалась схема сфера/плоскость или цилиндр/цилиндр ($\alpha=90^\circ$). В случае контакта сфера/плоскость, сферой (контртело) служил алмаз технической марки ОИ-12-2 с $\varnothing 3,7 \text{мм}$ в качестве не изнашиваемого тела, а образцом – МДО покрытие, сформированное на плоском образце из алюминиевого сплава (рисунок 3.4). Контакт цилиндр/цилиндр ($\alpha=90^\circ$) использовался при исследовании изнашивания циркониевого сплава с покрытиями, контртелом служил образец без покрытия. Во всех экспериментах возвратное движение совершало контртело.

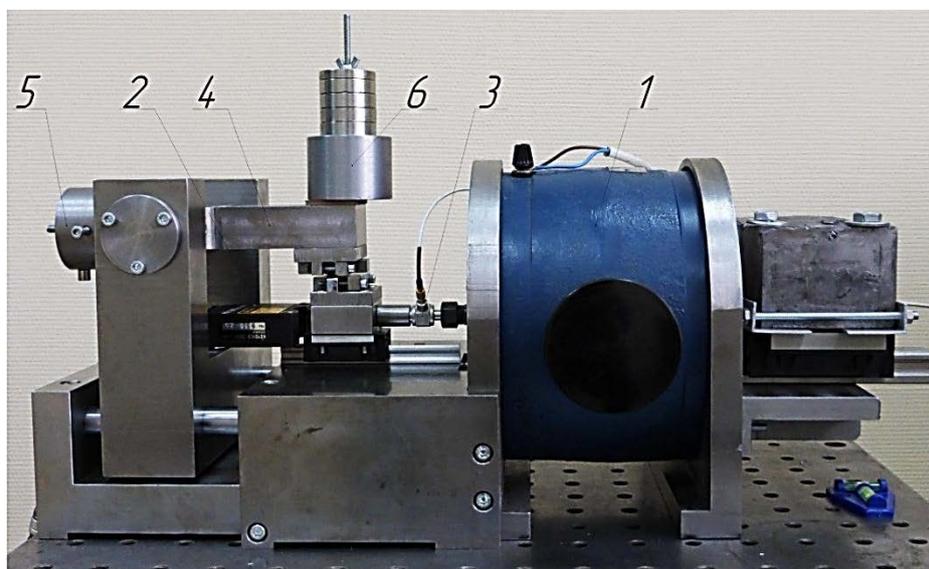


Рисунок 3.3 - Машина трения

Все эксперименты происходили в лабораторных условиях: температура окружающей среды – 23°C , влажность – 60%. Частота относительного перемещения образцов $f = 20 \text{Гц}$, в большинстве экспериментов образцы совершали $n = 10^5$ циклов возвратно-поступательного перемещения, при различных значениях амплитуды $D = \pm 2,5 - \pm 250 \mu\text{м}$ и нормальной силой в контакте $F_n = 10 - 150 \text{Н}$.

Перед началом эксперимента образцы обезжиривались этиловым спиртом. После окончания эксперимента производилось фотографирование пятен износа и визуальное описание повреждений с помощью стереомикроскопа МБС-9.

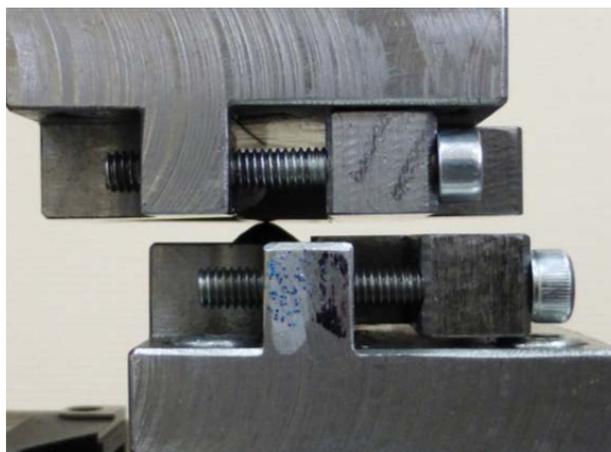


Рисунок 3.4 - Приспособление для фиксации образцов пары трения.

Методика расчета характеристик параметров трения и результатов износа образцов. Числовой массив, получаемый с датчиков контроля процесса, записывается на ПК и выглядит в виде трех столбцов: времени (t), силы (F) и перемещения (D). Регистрация значений считываемых датчиками происходит в вольтах (В), поэтому для расчета механических свойств системы эти значения переводились с помощью переводных коэффициентов, данными в документации к датчикам, переводились в Н и мкм соответственно. Для пьезоэлектрического датчика силы этот коэффициент составлял $k_f = 11,241$ мВ/Н, а для оптического лазерного датчика – $k_d = 100$ мкм/В.

Затем по преобразованным данным строился график зависимости силы трения от перемещения, представленный на рисунке 3.5.

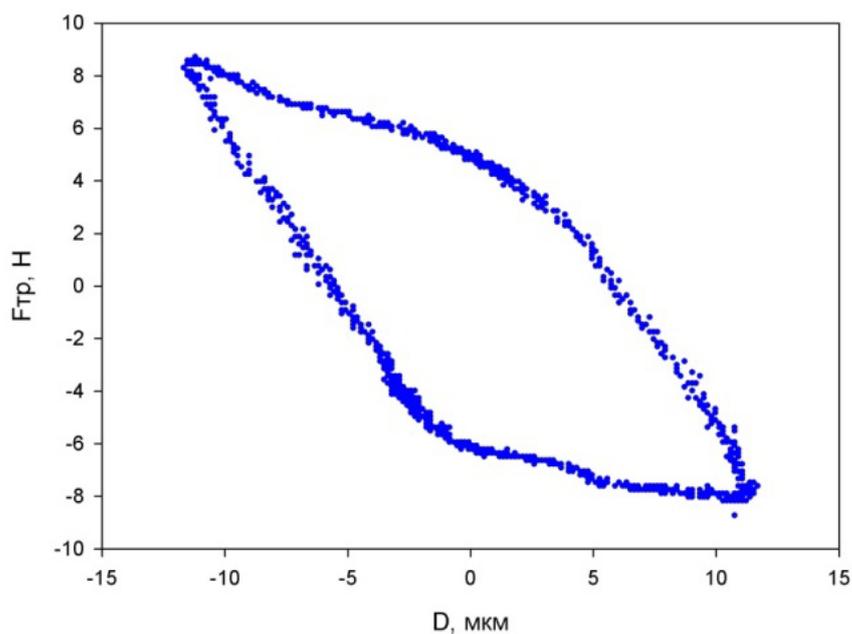


Рисунок 3.5 - Петля износа, построенная по данным полученных с датчиков

Для расчета коэффициента трения за один цикл использовалась формула:

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{E_{di}}{4\delta_i F_n},$$

где рассеянная энергия (E_d) [180]:

$$E_{di} = \sum_{i=1}^N \frac{\delta_{i+1} - \delta_i}{2} (F_{\text{тр}(i+1)} + F_{\text{тр}i}).$$

Вычисление этих базовых параметров позволяет в дальнейшем вести анализ процесса изнашивания.

В случае испытаний на износ при возвратно-поступательном режиме трения, для сравнения результатов испытаний с данными полученными из литературных источников пересчитывалась средняя скорость движения с учетом того факта, что сила трения за цикл при прямом и обратном движении остается постоянной (рисунок 3.6), по следующей формуле:

$$V_{\text{cp}} = 2\pi f D / \sqrt{2}$$

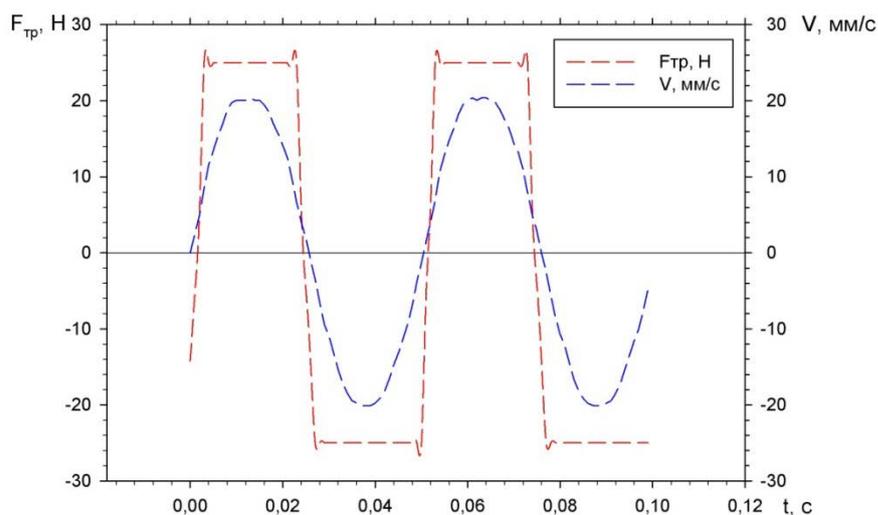


Рисунок 3.6 - График зависимости силы трения и мгновенной скорости от времени

3.2 Установка МДО и её составляющие, методики эксперимента

Экспериментальная установка МДО [174] (рисунок 3.7) представляет собой комплекс оборудования, состоящий из вытяжного шкафа *A* с электролитической ванной *B* и прибором контроля содержания водорода *C*, источника питания *D* и электронной вычислительной машиной *F*, с помощью которой производится управление процессом МДО по заданной программе и регистрация режимных параметров.

К основным технологическим возможностям этой установки относятся: автоматизированное управление технологическим процессом МДО с помощью

персонального компьютера (PC); регулирование одним из режимных параметров (I_a , I_c , I , U_a , U_c , C) процесса с одновременным ограничением (верхним или нижним) остальных; регулирование температуры электролита в процессе обработки деталей и образцов; охлаждение рабочего объема электролита может проводиться как по «открытому», так и по закрытому контуру; контроль величины pH электролита осуществляется по суммарной величине количества электричества, протекающего от момента обновления электролита.

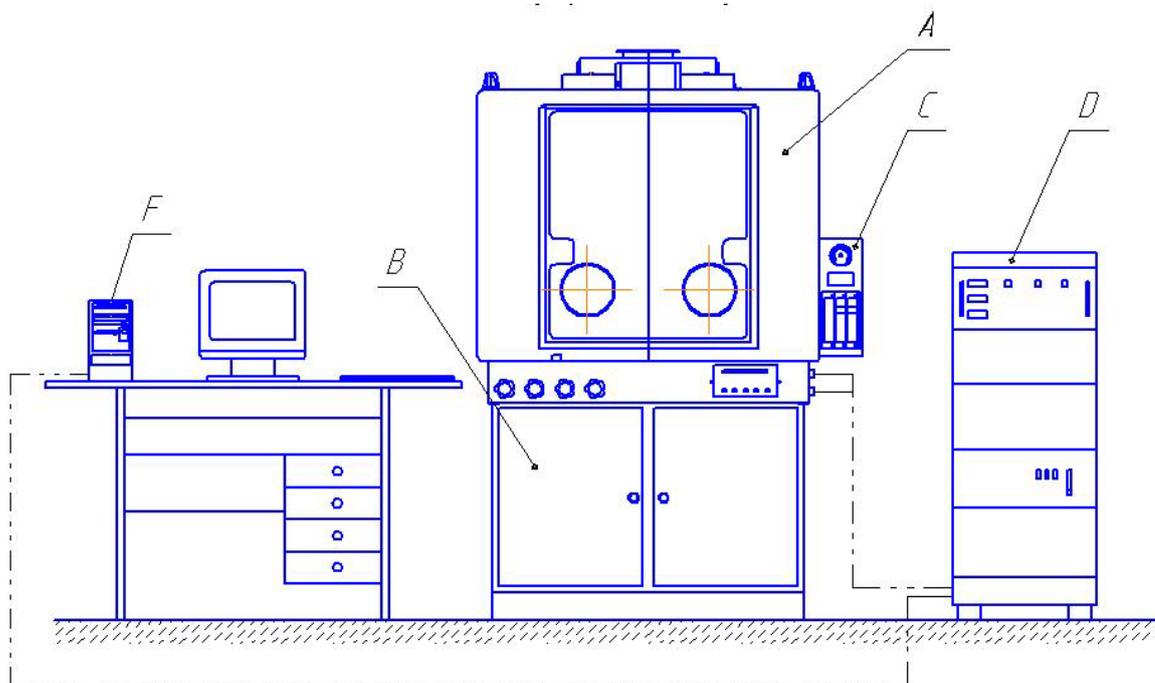


Рисунок 3.7 – Автоматизированная технологическая установка микродугового оксидирования

Нанесение покрытий на установке МДО осуществляется с использованием анодно-катодных микродуговых разрядов, которые совмещают два процесса: микродугового оксидирования и «катодирования» на одной электроде (детали), т.е. формирование покрытия на поверхности детали происходит при подаче высокого (до 1000 В) асимметричного переменного напряжения между деталью и ванной, заполненной электролитом.

Вытяжной шкаф выполнен из нержавеющей стали IX18Н9Т толщиной 1,5 мм и предназначен для удаления с помощью принудительной вентиляции газовых выделений, сопровождающих процесс МДО. Внутри шкафа размещается электролитическая ванна *I* (рисунок 3.8), изготовленная из листовой нержавеющей стали IX18Н9Т толщиной 1,5 мм. Охлаждение электролита осуществляется за счёт отвода тепла теплообменниками *II*, выполненными из отожженной медной трубки. Для охлаждения используется вода из центрального водоснабжения или антифриз, который охлаждается в термостате.

Деталь или образец 2 погружается в ванну на глубину 50...100 мм от уровня зеркала электролита и подвешивается на токоподводах 5 и 8. Держатель лежит в лунках изолятора 6, который выполнен из листового фторопласта и с помощью зажимов крепится на стенках ванны. Электрический контакт детали с держателем осуществляется через электрод 8 диаметром 1,5...2 мм. На держателе и детали электрод закрепляется с помощью резьбового или механического соединения.

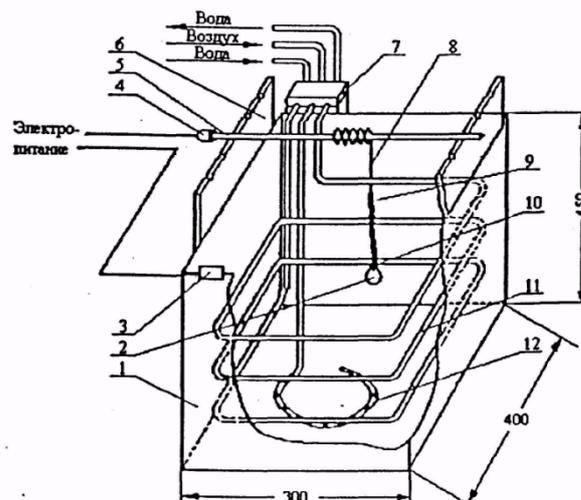


Рисунок 3.8 – Электролитическая ванна

От контакта с электролитом электрод 8 изолируется фторопластовой трубкой 9 на всю глубину его погружения в электролит, а в месте контакта электрод - деталь с помощью фторопластовой ленты 10. Подвод электрического питания к ванне и образцу осуществляется через клеммы 3 и 4. сопровождается разложением воды в пар и газ, которые, поднимаясь к поверхности, Перемешивание электролита улучшает тепловой режим в ванне, поэтому в установке МДО предусмотрен компрессор мембранного типа. Воздух под небольшим избыточным давлением ($\sim 0,2 \text{ кгс/см}^2$) подаётся через гибкие шланги, закрепленные на стенке ванны кронштейном 7, к распылителю 12, погружённому на дно электролитической ванны. При оксидировании внутренних поверхностей цилиндров применяется способ прокачки электролита сквозь деталь с установкой дополнительного электрода во внутреннюю полость. Прокачка электролита обеспечивается центробежным насосом.

Система управления установкой МДО обеспечивает:

- проведение экспериментов по исследованию влияния параметров процесса МДО на характеристики получаемого покрытия;
- отработку технологического процесса с управлением основными параметрами процесса МДО с целью получения стабильных характеристик покрытия;
- стабильность технологических параметров при изготовлении опытных образцов и мелких серий деталей;
- хранение данных о параметрах технологического процесса для последующей обработки (получения протокола, обработки в электронных таблицах, статистического анализа и т.п.).

Система управления установки МДО предусматривает ее эксплуатацию в трех режимах:

1) Ручной режим, когда компьютерные средства управления не задействованы и управление технологическим процессом проводится оператором при помощи органов ручного управления, находящихся на лицевой панели ИП и на корпусе установки. Параметры процесса на этом режиме фиксируются в протоколе непосредственно оператором.

2) Диалоговый режим управления через ПК, когда оператор управляет процессом с экрана дисплея, наблюдая на нем за изменением параметров. В процессе управления осуществляется автоматическая регистрация параметров процесса в протокол с заданной периодичностью.

3) Автоматический режим управления от ПК, когда изменение параметров процесса осуществляется по заранее разработанной программе с заданной точностью стабилизации и контролем фиксирования параметров. Регистрация параметров процесса - также автоматическая.

При этом 1-ый режим используется при полном отсутствии информации о характере протекания процесса микродугового оксидирования (новый материал образца, новый электролит, неизвестные режимы работы установки и т.п.). Второй режим управления целесообразен на стадии отладки технологического процесса и при разработке управляющих программ автоматического управления. Третий режим – это режим управления для изучения и обеспечения стабильности технологического процесса при изготовлении мелких серий деталей.

Влияние конфигурации электрода на равномерность формирования МДО покрытия. Из опыта исследований процесса МДО известно, что толщина покрытия будет выше в области повышенных значений напряженности электрического поля. Предварительные исследования неравномерности покрытия на основе анализа микрошлифов образцов из материала Д16 с нанесенным МДО покрытием показали, что во всех случаях минимальное значение толщины покрытия было получено в центре образцов и плавно увеличивалось, достигая максимума на кромках, поэтому был осуществлён подбор такой формы катода, который бы обеспечил выравнивание напряженности электрического поля по всей поверхности до его значений на кромках образца..

Конфигурация дополнительного катода была определена методом математического моделирования с привлечением конечно-элементного анализа. Для этой цели была разработана упрощенная математическая модель с начальными и граничными условиями, описывающими плоский осесимметричный диск из алюминиевого сплава с

МДО покрытием 100 мкм и радиусом закругления на кромке 0,1 мм. Электролит – щелочная среда с удельным сопротивлением – 2,0 Ом·м. Напряжение, подаваемое на образец (анод), стационарное. Конечно-элементная сетка представляла собой плоские элементы, образованные 4-мя узлами, с одной степенью свободы (напряжением) в каждом и единственным материальным свойством – сопротивлением.

Расчеты проводились на ПК с помощью программного обеспечения ANSYS для различных конфигураций катода и анода. При этом, подбор формы дополнительного катода, которая обеспечивает выравнивание напряженности электрического поля по всей поверхности образца (детали) до его значений на кромках, осуществлялся за счет последовательных итераций расчета. Взаимное положение катода и образца, которое характеризуется расстоянием между ними h (величина h является параметром оптимизации) определяется расчетом [175].

На рисунке 3.9а представлено распределение напряженности электрического поля на плоском цилиндрическом образце с катодом – электролитической ванной. Где достаточно четко виден провал напряженности электрического поля в центре образца и значительное его увеличение на кромке. А на рисунке 3.9б представлено распределение для полученной в результате расчета конфигурации дополнительного катода, которое демонстрирует практически полное отсутствие эффекта «кромки».

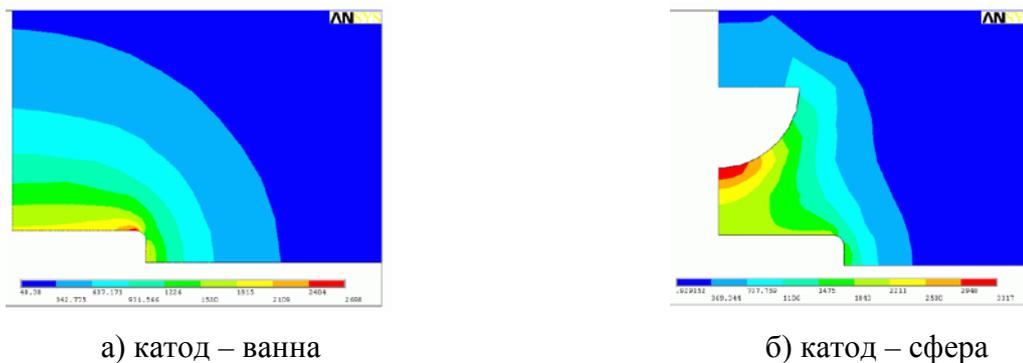


Рисунок 3.9 - Распределение напряженности электрического поля в ванне

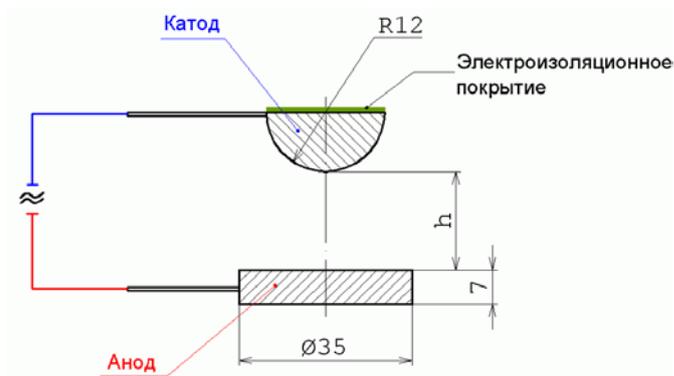


Рисунок 3.10 - Схема формирования МДО покрытий в электролитической ванне с дополнительным электродом

Поэтому в дальнейшем формирование покрытий на образцах в форме диска проводились по схеме, показанной на рисунок 3.10. Таким образом, для обеспечения равномерности покрытия на образце (круглой формы диаметром $\varnothing 35$ и толщиной 7мм) оптимальным решением является применение дополнительного катода (сферической формы диаметром $\varnothing 24$ мм) расположенного на 10мм от поверхности образца.

Методы математического планирования эксперимента. Поскольку микродуговое оксидирование является сложным и до конца не выясненным физическим и электрохимическим процессом, одной из основных методик исследования и определения оптимальных значений параметров процесса и характеристик формируемых покрытий в работе в работе был принят метод планирования эксперимента [176].

При исследовании сложных многофакторных систем, к которым относится МДО, практически невозможно применять традиционный однофакторный эксперимент, заключающийся в поочередном изменении каждого из воздействующих факторов при фиксированных значениях остальных. Наиболее целесообразно при изучении такого процесса применять статистические методы планирования экспериментов, которые позволяют в значительной степени сократить количество опытов и, соответственно, изменить материальные и трудовые затраты на исследование.

При оптимизации процесса МДО рассматривались две группы факторов. К первой группе были отнесены факторы, непосредственно определяющие процесс МДО Это – величина тока, протекающего в электролитической ванне, циклограмма его изменения, концентрация компонентов в электролите и их состав, температура электролита и температура оксидируемой детали, время оксидирования детали, шероховатость оксидируемой поверхности и химический состав материала детали.

К второй группе были отнесены факторы, определяющие состояние объекта исследования (установки для МДО). Это физико-химические параметры поверхности всех элементов конструкции, находящихся в электролитической ванне. Их начальная температура и ее изменение от эксперимента к эксперименту, давление, влажность и температура в помещении при проведении экспериментов, величина разряжения воздуха над поверхностью электролита за счет работы вытяжной системы, сопротивление токоподводов и, особенно, в точке контакта детали с токоподводом.

Каждый из этих групп факторов, особенно первая группа, имеет вполне определенный физический смысл и может характеризоваться с достаточной точностью количественной величиной. Уровни этих факторов (их величина) при оптимизации процесса МДО могут быть четко установлены вне зависимости от уровней других

факторов. А так как, в соответствии с анализом априорной информацией степень влияния каждого из факторов на эксплуатационные характеристики покрытия различна, это позволяет, в соответствии с теорией планирования эксперимента, зафиксировать слабо воздействующие факторы на постоянном уровне и не рассматривать их при построении матрицы планирования эксперимента.

В теории планирования экспериментов [177,178] применяется громадное количество матриц планирования, структура и форма которых зависит от метода планирования и выбранной стратегии исследований. Это матрицы полного или дробного факторного эксперимента, метода крутого восхождения или «звездного» плана, планирование на симплексе и другие. В настоящее время разработано и широко используется программное обеспечение «Statistica», один из блоков которой (блок «Планирование экспериментов») позволяет не только формировать различные матрицы планирования экспериментов, но и проводить статистическую обработку результатов.

Матрица-план полного факторного эксперимента типа 2^k включает все возможные сочетания k факторов, значения которых находятся на 2-х уровнях. Причем каждый из этих уровней находится на одном и том же расстоянии от среднего уровня, называемого основным (нулевым) уровнем. Проведение экспериментов в соответствии с такой матрицей значительно упрощает статистическую обработку результатов, облегчает построение линейной математической модели, описывающей поверхность отклика, и проверку адекватности этой модели экспериментальным результатам. Применение такой матрицы, также как и матрицы дробного факторного эксперимента, целесообразно для исследования влияния факторов, физическая сущность которых сильно различается. Например, совместное изучение влияния длительности оксидирования, величины тока, напряжения и т.п.

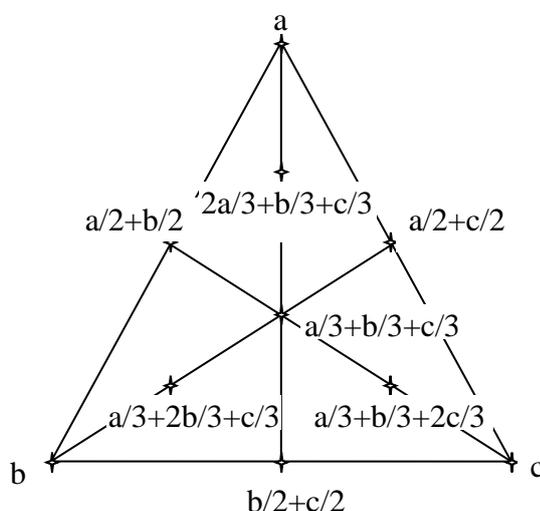


Рисунок 3.11 – Область факторного пространства симплекс-вершинного плана

Изучение влияния однородных факторов, например, таких как концентрация различных компонентов в составе некоторой смеси или растворе, на их свойства осуществлялось с помощью симплекс-решетчатых планов Шеффе [178]. В этом случае в вершинах симплексов (треугольников, тетраэдров и т.д.) располагают чистые компоненты, ребра симплексов задают составы двойных смесей, грани – тройных и т.д. Количество опытов и уровни факторов для таких планов выбирают в зависимости от вида математической модели, которую хочет получить экспериментатор. Обычно используют симплекс-симметричные планы (рисунок 3.11) с количеством опытов, позволяющих проверить адекватность выбранной модели и получить регрессионную математическую модель, описывающую свойства покрытия в зависимости от состава электролита для исследуемой матрицы планирования, которая имеет вид: $Y_p = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$, то есть является математической моделью неполного третьего порядка.

Таким образом, в этой главе дано описание и обоснование выбора методов экспериментального исследования свойств и характеристик покрытий, позволяющих наиболее полно оценить их износо- и фреттингостойкости. Дано описание экспериментальной установки МДО и используемых методик по определению оптимальных режимов и геометрии формируемых покрытий. Для реализации разработанных физических моделей и методик оценки изнашивания МДО покрытий, спроектирована, изготовлена и оснащена измерительной аппаратурой универсальная машина трения, позволяющая проводить исследования контактных взаимодействий в широком диапазоне материалов, геометрических форм и нагрузок.

4 ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ МДО И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ИЗНАШИВАНИЯ

4.1 МДО алюминиевых сплавов и анализ результатов оптимизации

Микродуговое оксидирование сплава Д16. Проведенный в главе 1 литературный обзор показал, что МДО сплава Д16 достаточно подробно исследовано многими авторами. При этом изучалось воздействие на процесс МДО таких факторов, как концентрация (г/л) составляющих электролита: КОН, Na_2SiO_3 , NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2PO_4 , плотность тока (А/дм^2) при оксидировании, время оксидирования, температура электролита, циклограмма тока при МДО, соотношение катодной и анодной составляющих тока (I_k/I_a), величина анодного и катодного падения потенциала (В), условия перемешивания электролита и др.

В качестве выходных параметров процесса МДО рассматривались: общая толщина покрытия ($h_x = \text{мкм}$), толщина износостойкого слоя ($h_{\text{осн}}$, мкм), микротвердость ($\text{HV}_{0,1}$, МПа), твердость (HRC) и электрическая прочность ($U_{\text{пр}}$, В) покрытия. Следует отметить, что для достижения цели настоящего исследования – получения покрытий с высоким сопротивлением к износу и фреттинг-износу в парах трения, наиболее важными параметрами являются микротвердость и толщина основного слоя покрытий. Так как они в значительной степени влияют на величину требуемых эксплуатационных свойств. Однако для выявления конкурентоспособности МДО покрытий не менее важным являются скорость роста ($V_{\text{осн}} = \text{мкм/мин}$) покрытия и затраты количества электричества на получение единицы объема ($q_{\text{осн}} = \text{Кл/мм}^3$) покрытия.

Сплав Д16 хорошо обрабатывается методом МДО и характеристики покрытия существенно улучшаются при увеличении длительности процесса. Увеличение времени МДО значительно повышает микротвердость покрытия и его электрическую прочность, в то время как V и q практически не изменяются. Обусловлено это тем, что с ростом покрытия увеличивается температура в канале микродугового разряда, что способствует повышению содержания в покрытии фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и смещению зоны муллита к внешнему краю покрытия [175]. Для того чтобы оценить степень влияния некоторых основных факторов на выходные характеристики МДО покрытий на сплаве Д16 были проведены однофакторные эксперименты с варьированием плотностью тока, и составом электролита с изменением концентрации калиевой щелочи, натриевого жидкого стекла и бората натрия.

Все эксперименты на сплаве Д16 проводились на автоматизированном ИП переменного (АС) тока конденсаторного типа по схеме с полусферическими электродами для выравнивания толщины покрытия по всей поверхности. Образцы представляли собой диски $\text{Ø}25\text{мм}$ и высотой 4мм. Перед МДО обработкой образцы обезжиривались этиловым спиртом,

крепление к токовой шине осуществлялось алюминиевой проволокой зачеканиванием её в просверленное в образце отверстие. Проволока изолировалась от электролита с помощью фторопластовой ленты и трубки (Ф-4). Охлаждение электролита осуществлялось медным змеевиком, опущенным в электролитическую ванну. Температура электролита контролировалась термопарой, а его перемешивание - сжатым воздухом с помощью мембранного насоса. Предварительные эксперименты проводились с изменением одного фактора, а формирования МДО покрытия осуществлялось при следующих параметрах базового режима - $j = 7 \text{ А/дм}^2$, $t = 240 \text{ мин}$, $T = 25^\circ\text{С}$, в электролите состоящем из $C_{\text{KOH}} = 2 \text{ г/л}$, $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 6 \text{ г/л}$.

Предварительные эксперименты показали, что увеличение плотности тока на образце (рисунок 4.1) способствует существенному росту значения общей толщины покрытия, так и толщины износостойкого слоя (рисунок 4.1а). При этом скорость их роста также увеличивается (рисунок 4.1б). Однако и в том, и в другом случае градиент увеличения общей толщины покрытия оказывается больше градиента роста износостойкого слоя, что свидетельствует о более интенсивном нарастании рыхлого, пористого слоя покрытия - технологического слоя. Следует отметить, что количество электричества, затрачиваемое на формирование единицы объема МДО покрытия в данном щелочно-силикатном электролите (рисунок 4.1в), практически не зависит от плотности тока. В то же время микротвердость и электрическая прочность покрытия (рисунок 4.1г) возрастают при увеличении плотности тока.

По-видимому, такое изменение характеристик покрытия при изменении плотности тока, в первую очередь, связано с увеличением температуры в единичных разрядных каналах, а также с увеличением количества разрядов, горящих одновременно на поверхности образца. И в том, и другом случае повышается средняя температура стенок разрядного канала и самого покрытия, что способствует более эффективному протеканию плазменно-химических процессов формирования МДО покрытия и формированию α -фазы Al_2O_3 . При этом увеличение толщины наружного пористого слоя при увеличении плотности тока, также содействует улучшению МДО процесса, так как он, с одной стороны, затрудняет охлаждение покрытия электролитом, а с другой стороны, существенно увеличивает длину разрядных каналов, повышая тем самым давление в момент разряда.

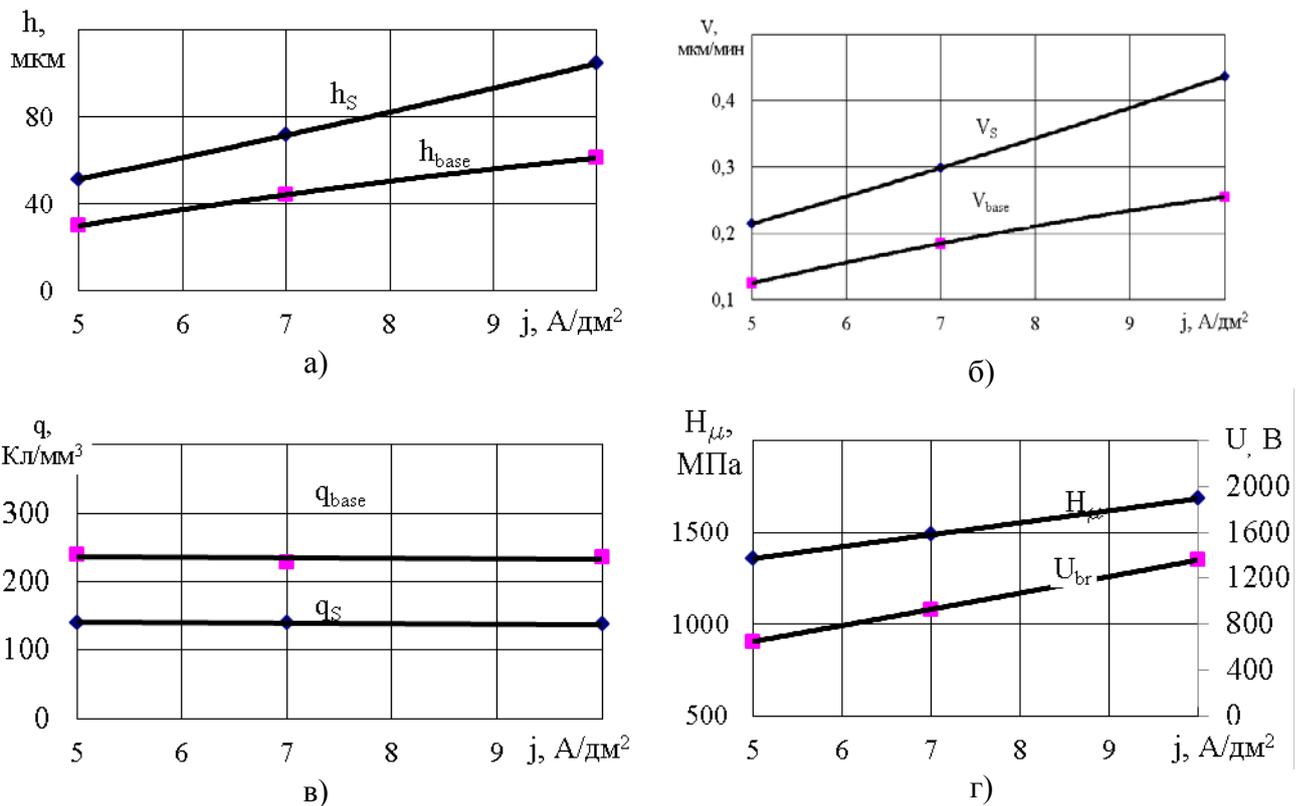


Рисунок 4.1 – Изменение физико-механических свойств МДО покрытия на сплаве Д16 при варьирование плотностью тока $C_{KOH} = 2$ г/л, $C_{Na_2SiO_3} = 6$ г/л, $t = 240$ мин, $T = 25^\circ C$: а) изменение общей толщины покрытия и толщины рабочего слоя, б) изменение скорости роста покрытия, в) энергетические затраты, г) изменение микротвердости и напряжения пробы.

Изменение концентрации щелочи в электролите вызывает некоторое увеличение скорости роста покрытия (рисунок 4.2а и 4.2б) и уменьшение затрат электрической энергии (рисунок 4.2в), а также повышает электрическое сопротивление покрытия (рисунок 4.2г). Такой характер влияния щелочи связан с увеличением рассеивающей способности электролита и снижением его омического сопротивления.

Влияние концентрации жидкого стекла в электролите на процесс МДО на сплаве Д16 отличается от влияния щелочи (рисунок 4.3), что связано с увеличением содержания кремния в покрытии. При малых концентрациях до 7 г/л увеличение Na_2SiO_3 способствует более активному формированию покрытия за счет электролита. Это приводит к улучшению практически всех характеристик покрытия, включая микротвердость и напряжение пробы

Однако при дальнейшем увеличении концентрации Na_2SiO_3 характеристики несколько ухудшаются. Возможно, это связано с увеличением потерь электрической энергии в самом электролите. Следует отметить, что, как показывает наш опыт микродугового оксидирования сплава Д16, в электролитах с содержанием Na_2SiO_3 в несколько десятков г/л покрытия формируются со значительно большей скоростью, но обладают низкой твердостью и высокой пористостью.

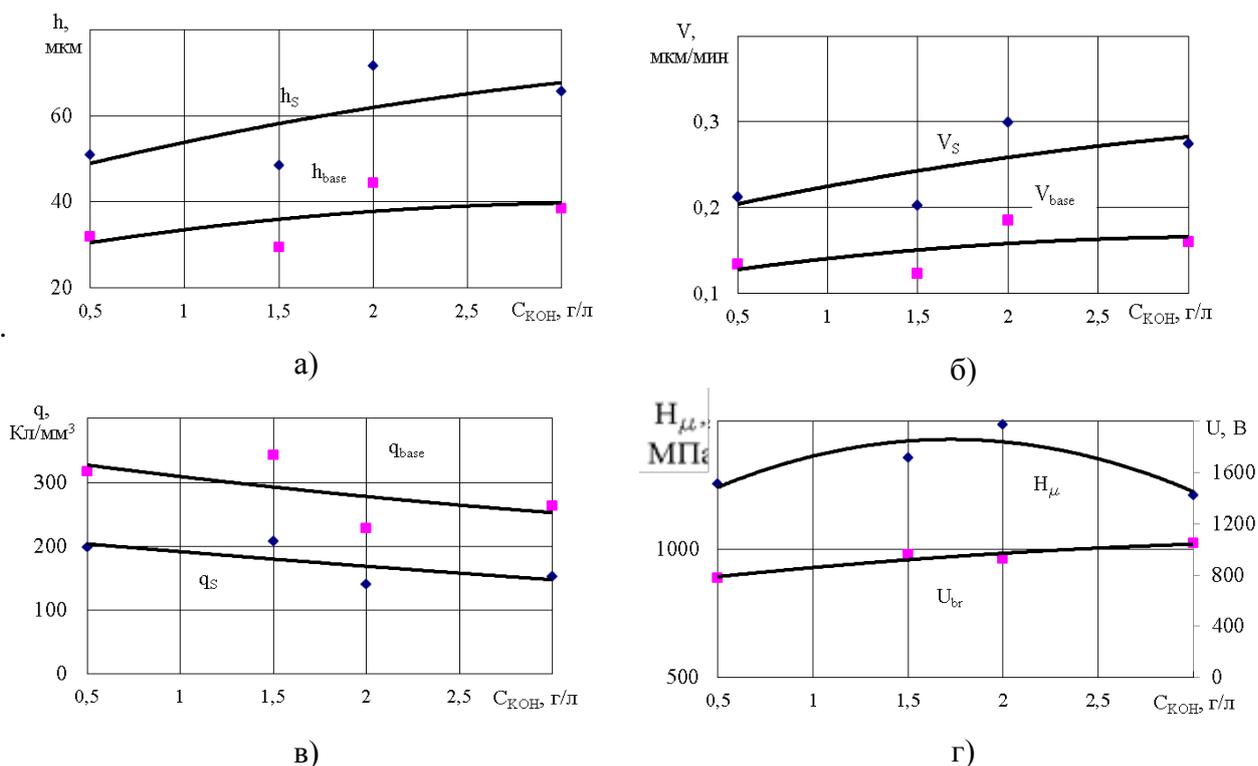


Рисунок 4.2 – Изменение физико-механических свойств МДО покрытия на сплаве Д16 при варьирование концентрацией щелочи КОН (C_{KOH}), $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 6\text{ г/л}$, $j = 7\text{ А/дм}^2$, $t = 240\text{ мин}$, $T = 25^\circ\text{C}$: а) изменение общей толщины покрытия и толщины рабочего слоя, б) изменение скорости роста покрытия, в) энергетические затраты, г) изменение микротвердости и напряжения пробоя.

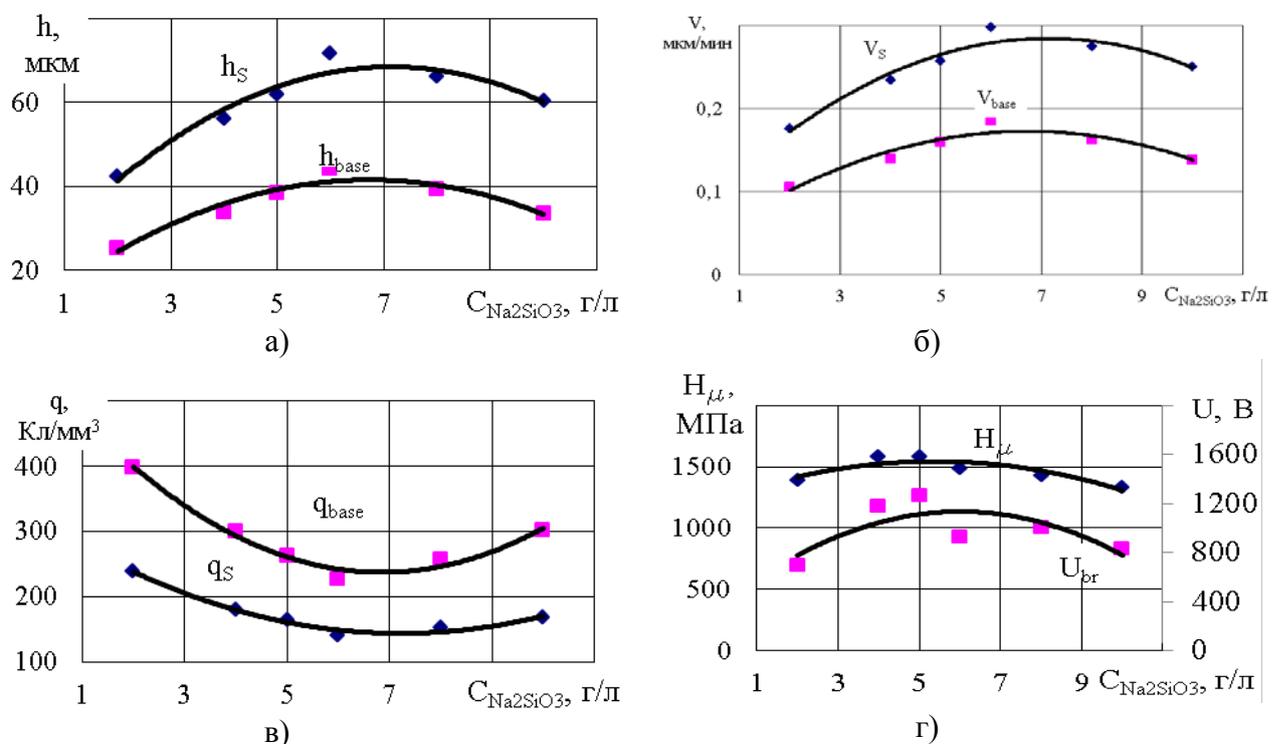


Рисунок 4.3 – Изменение физико-механических свойств МДО покрытия на сплаве Д16 при варьирование концентрацией натриевого жидкого стекла ($C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$), $C_{\text{KOH}} = 2\text{ г/л}$, $j = 7\text{ А/дм}^2$, $t = 240\text{ мин}$, $T = 25^\circ\text{C}$: а) изменение общей толщины покрытия и толщины рабочего слоя, б) изменение скорости роста покрытия, в) энергетические затраты, г) изменение микротвердости и напряжения пробоя.

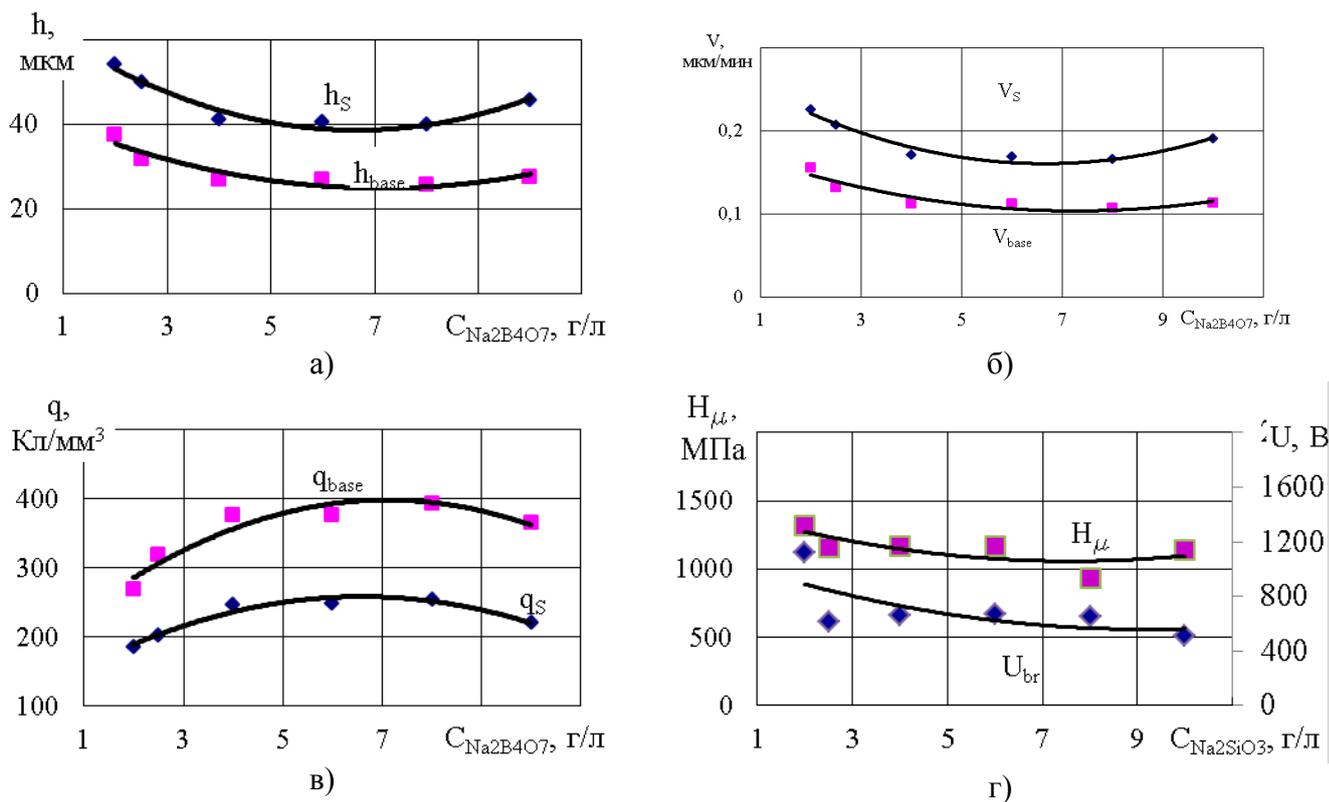


Рисунок 4.4 – Изменение физико-механических свойств МДО покрытия на сплаве Д16 при варьирование концентрацией бората натрия ($C_{Na_2B_4O_7}$), $C_{KOH} = 2$ г/л, $C_{Na_2SiO_3} = 6$ г/л, $j = 7$ А/дм², $t = 240$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$: а) изменение общей толщины покрытия и толщины рабочего слоя, б) изменение скорости роста покрытия, в) энергетические затраты, г) изменение микротвердости и напряжения пробоя.

Для покрытий, получаемых в электролитах с различной концентрацией $Na_2B_4O_7$ (рисунок 4.4), наблюдается некоторое ухудшение их характеристик при концентрации бората натрия от 5 до 8 г/л.

Таким образом, результаты предварительных исследований на сплаве Д16 показали, что влияние таких режимных параметров, как время и плотность тока, на формирование МДО покрытия, подчиняется линейному закону. При этом влияние концентрации веществ электролита на свойства МДО покрытия ни по одному из параметров не подчиняется линейному закону. Поэтому дальнейшие эксперименты были направлены на определение оптимальных соотношений концентраций выбранных веществ в электролите.

Использование электролитов на основе щелочей (KOH) позволяет получать плотные, однородные, толстые покрытия с высокой адгезией, микротвердостью и стойкостью к износу. Однако для получения толстых покрытий в таких электролитах процесс необходимо вести в течение длительного времени. Для увеличения скорости роста покрытий в электролит вводят различные добавки, изменяя концентрацию которых можно (помимо токовых режимов) управлять свойствами покрытия. Поэтому дальнейшие

исследования микродугового оксидирования сплава Д16 проводились в направлении поиска состава электролита с использованием симплекс-центроидного плана Шеффе. В качестве варьируемых факторов рассматривались концентрация КОН (x_1), натриевого жидкого стекла (x_2) и бората натрия (x_3).

Интервал варьирования (от 1 г/л до 8 г/л) всех трех компонент были выбран из следующих соображений. Нижняя граница – для обеспечения удовлетворительной для МДО процесса рассеивающей способности электролита. Верхняя граница концентрации щелочи из-за её высокой агрессивности <10 г/л. Кроме того, при больших концентрациях солей в электролите вследствие гидролиза могут образовываться коллоиды, которые сильно сокращают срок службы электролита. Плотность тока на образец составляла 10 А/дм², температура электролита – 25-30°С. При этом плотность тока была выбрана по зависимостям $H_{\mu} = f(j)$ $U_{br} = f(j)$ (см. рисунок 4.1), а время оксидирования устанавливалось для каждого эксперимента из условия равенства количества электричества, проходящего через единицу площади образца, значению 100800 Кл/дм² [181].

Матрица планирования и результаты экспериментов приведены в таблице 4.1, причем для повышения точности математических моделей каждый эксперимент повторялся дважды.

Таблица 4.1 – Матрица планирования эксперимента для сплава Д16

№ образца	КОН	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	h _{сумм}	h _{осн}	q _{осн}	V _{осн}	HV	U _{br}	HRT	t _{corr}
	г/л	г/л	г/л	мкм	мкм	Кл/мм ³	мкм/мин	МПа	В		мин
1	1	4,5	4,5	55	37,9	266	0,226	1357	780	85,1	-
2	1	1	8	43,7	18,9	533,3	0,113	1257	650	84,7	-
3	8	1	1	50,9	32,4	311,1	0,193	1386	1080	86	-
4	1	8	1	57,6	32,4	311,1	0,193	1225	640	87,1	-
5	4,5	4,5	1	49,6	32,9	306,4	0,196	1478	870	87,4	-
6	4,5	1	4,5	50,2	26,2	384,7	0,156	1201	600	84,5	-
7	3,3	3,3	3,33	51,9	25,9	389,2	0,154	1184	610	85,7	-
8	8	1	1	54	31,2	323,1	0,186	1431	960	86,5	17,5
9	1	8	1	63	30,6	329,4	0,182	1276	760	86,1	16
10	1	1	8	49,3	26,2	402,8	0,156	1238	540	84,3	16
11	4,5	4,5	1	51,8	31,8	317	0,189	1478	900	86	14
12	4,5	1	4,5	48,7	30	336	0,179	1216	570	85,9	14,5
13	1	4,5	4,5	65,8	36,2	278,5	0,215	1322	730	84,8	18,5
14	3,3	3,3	3,33	46,8	30,6	329,4	0,182	1322	520	84,7	15

Как известно [178], в основе решетчатых планов Шеффе лежит равенство в любой точке диаграммы «состав - свойства» сумм концентраций всех составляющих электролита постоянной величине (в кодированном виде эта сумма равна единице). Регрессионная математическая модель, описывающая свойства покрытия в зависимости от состава электролита для исследуемой матрицы планирования является моделью неполного третьего порядка:

$$Y_p = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3, \quad (4.1)$$

Расчеты основных характеристик покрытий, выполненные в соответствии с результатами экспериментов по реализации матрицы планирования (таблица 4.1), позволили получить следующие уравнения регрессионных зависимостей:

$$V_{base} = 0,165x_1 + 0,163x_2 + 0,11x_3 + 0,016x_1x_2 + 0,022x_1x_3 + 0,238x_2x_3 - 0,895x_1x_2x_3 \text{ [мкм/мин]} \quad (4.2)$$

$$V_{\Sigma} = 0,281x_1 + 0,328x_2 + 0,246x_3 - 0,136x_1x_2 - 0,001x_1x_3 + 0,165x_2x_3 - 0,699x_1x_2x_3 \text{ [мкм/мин]} \quad (4.3)$$

$$q_{base} = 323,68x_1 + 326,8x_2 + 474,6x_3 - 27,9x_1x_2 - 128,9x_1x_3 - 487,6x_2x_3 + 1685,7x_1x_2x_3 \text{ [Кл/мм}^3\text{]} \quad (4.4)$$

$$q_{\Sigma} = 189,3x_1 + 164,47x_2 + 219,3x_3 + 76,0x_1x_2 - 13,9x_1x_3 - 106,67x_2x_3 + 423,5x_1x_2x_3 \text{ [Кл/мм}^3\text{]} \quad (4.5)$$

$$H_{\mu} = 1400,8x_1 + 1242,8x_2 + 1239,8x_3 + 594x_1x_2 - 478x_1x_3 + 362x_2x_3 - 2761,4x_1x_2x_3 \text{ [МПа]} \quad (4.6)$$

$$U_{br} = 1046,4x_1 + 726,4x_2 + 621,4x_3 + 100x_1x_2 - 890x_1x_3 + 430x_2x_3 - 4500x_1x_2x_3 \text{ [В]} \quad (4.7)$$

$$U_{br}/h_{\Sigma} = 19,62x_1 + 11,71x_2 + 13,04x_3 + 7,66x_1x_2 - 17,51x_1x_3 + 1,55x_2x_3 - 62,4x_1x_2x_3 \text{ [В/мин]} \quad (4.8)$$

$$T_{corr} = 17,5x_1 + 16x_2 + 16x_3 - 11x_1x_2 - 9x_1x_3 + 10x_2x_3 - 10,5x_1x_2x_3 \text{ [мин]} \quad (4.9)$$

где x_i - кодированное значение концентрации соответствующей концентрации электролита.

Учитывая, что симплекс - центроидный план эксперимента, который мы реализовали, является полностью насыщенным планом, то есть количество экспериментов равно количеству неизвестных коэффициентов в вышеприведенных уравнениях. Проверка адекватности этих моделей осуществлялась по эксперименту в контрольной точке. В качестве такой точки было выбрано следующее соотношение компонент: $C_{KOH} = 1$ г/л; $C_{Na_2SiO_3} = 5,6$ г/л и $C_{Na_2B_4O_7} = 3,4$ г/л. Все вышеприведенные математические модели оказались адекватными.

Диаграммы состав - свойства, построенные по этим уравнениям, представлены на рисунок 4.5 – 4.9. Величины параметров показаны около типа соответствующих линий, справа от графиков. Следует отметить, что некоторое уменьшение абсолютных значений характеристик МДО покрытий в данных экспериментах по сравнению с результатами экспериментов, представленных на рисунках 4.1 – 4.4, обусловлено значительным сокращением длительности процесса МДО (с 240 мин до 168 мин).

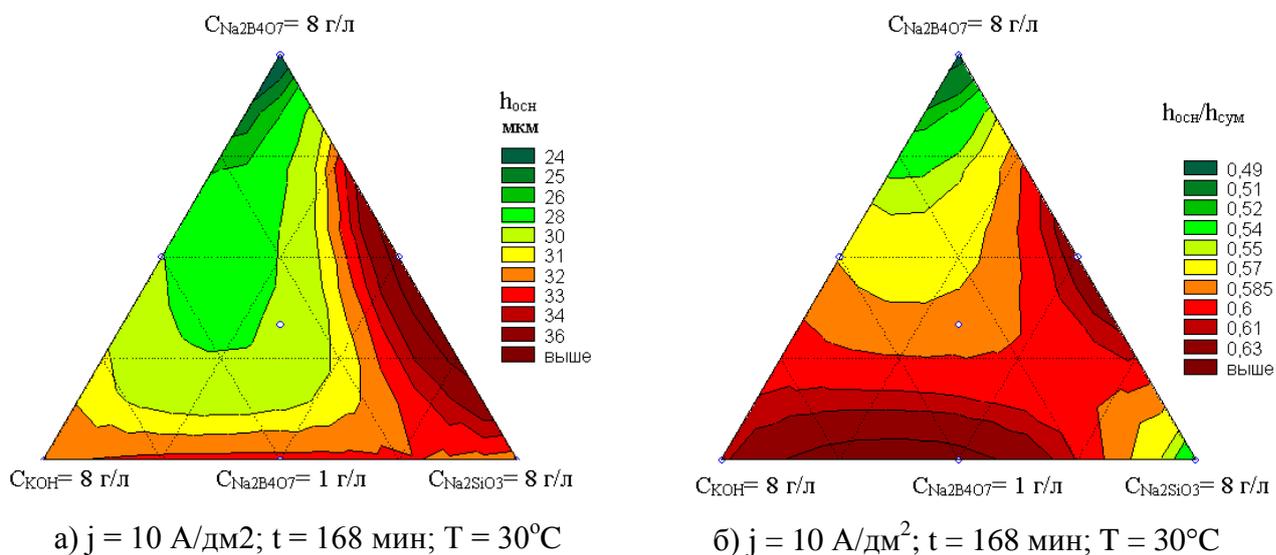


Рисунок 4.5 - Диаграмма влияния составляющих электролита на формирование МДО покрытия на сплаве Д16

Анализ уравнений (4.2) - (4.9) и диаграмм “состав - свойства” (см. рисунки 4.5 – 4.9) показал, что каждый из компонентов раствора электролита оказывает влияние на процесс микродугового оксидирования и, следовательно, на характеристики покрытия. При этом влияние на отдельные свойства покрытия каждого из компонентов различно. Так, увеличение концентрации $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в электролите более 6 г/л при одновременном уменьшении содержания других компонентов в значительной степени ухудшает практически все характеристики. Относительная толщина износостойкого (основного) слоя (рисунок 4.5б), скорость роста и затраты энергии на его образование (рисунок 4.6), напряжение пробоя покрытия (рисунок 4.7), микротвердость и твердость покрытия (рисунок 4.8) уменьшаются при переходе от щелочно-силикатного раствора электролита к щелочно-боратному. В то же время, удельная коррозионная стойкость единицы толщины МДО покрытия для данного типа электролита оказывается несколько выше (рисунок 4.9б). С другой стороны, силикатно-боратный электролит с соотношением от 7:1 до 3:6 при содержании щелочи КОН около 1 г/л способствует минимальным (менее 290 Кл/мм^3) затратам электричества и достаточно высокой (более 0,2 мкм/мин) скорости роста МДО покрытия (рисунок 4.6). Однако микротвердость и электрическая прочность такого покрытия оказываются практически минимальными (рисунок 4.7 и 4.8).

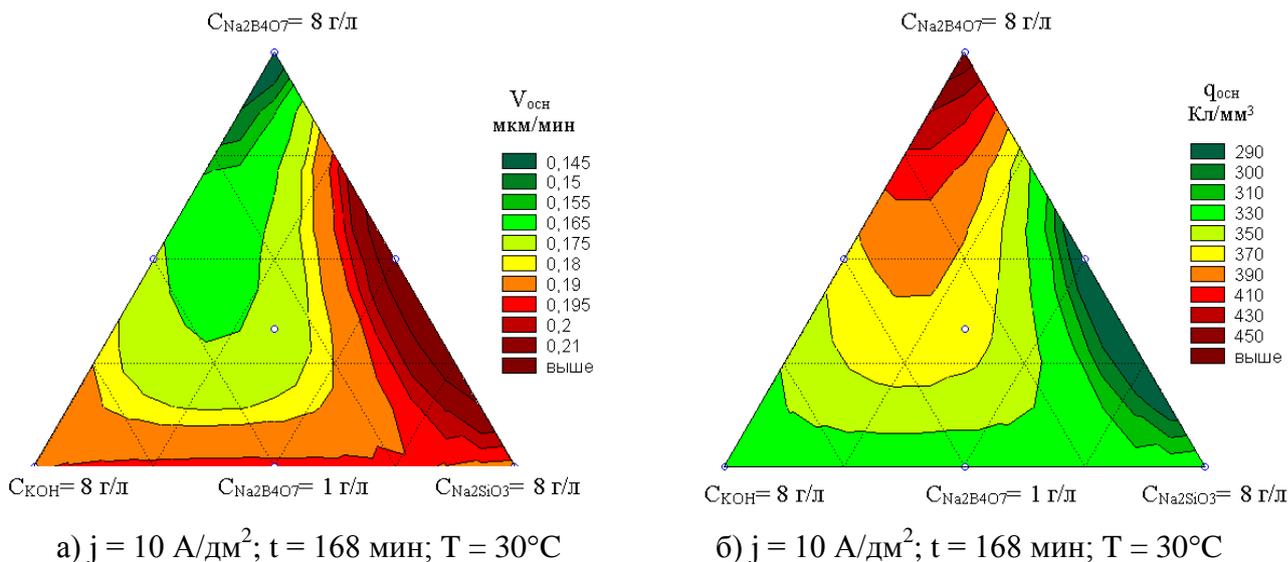


Рисунок 4.6 - Диаграмма влияния составляющих электролита на скорость роста износостойкого слоя МДО покрытия на сплаве Д16 и затраты количества электричества на его формирование

Наиболее высокой (более 1500 МПа) микротвердостью обладают МДО покрытия, сформированные на данном режиме ($j = 10 \text{ A/дм}^2$, $t = 168 \text{ мин}$, $T = 30^\circ\text{C}$) в щелочно-силикатном электролите (рисунок 4.8) при минимальном (менее 1 г/л) содержанием бората. Скорость роста износостойкого слоя покрытия и затраты количества электричества на его формирование в таком электролите (рисунок 4.5 и 4.6) также достигают удовлетворительной величины. Электрическая прочность покрытия (рисунок 4.7) максимальна в щелочно-силикатном электролите с соотношением щелочи к жидкому стеклу более 1:1.

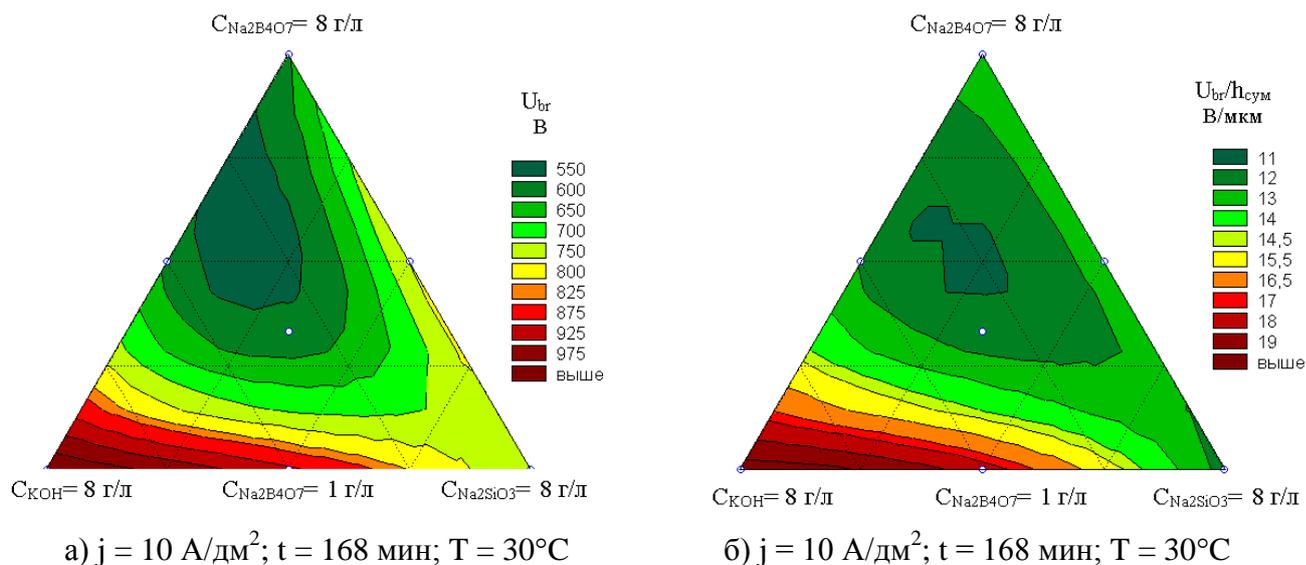


Рисунок 4.7 - Диаграмма влияния составляющих электролита на напряжение пробоя МДО покрытия на сплаве Д16

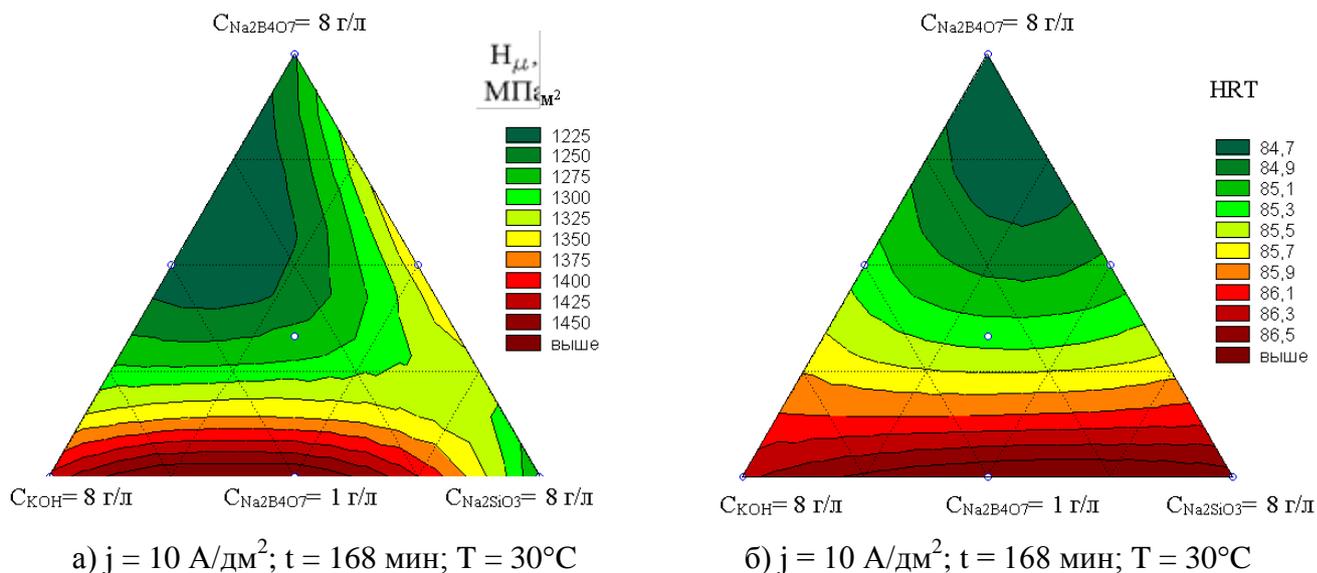


Рисунок 4.8 - Диаграмма влияния составляющих электролита на микротвердость и твердость МДО покрытия на сплаве Д16

Твердость покрытия (рисунок 4.8б), определенная методом Супер Роквелла увеличивается при уменьшении содержания бората в электролите, т.е. при переходе к микродуговому оксидированию в щелочно-силикатном электролите.

В целом расчеты по формулам 4.2 – 4.9 не противоречат результатам экспериментов, представленным на рисунок 4.1 – 4.4. Некоторое различие характера зависимостей свойств покрытий возможно обусловлено более сложным совместным влиянием плотности тока и времени их оксидирования при постоянном количестве электричества, протекающем через единицу площади оксидируемого образца.

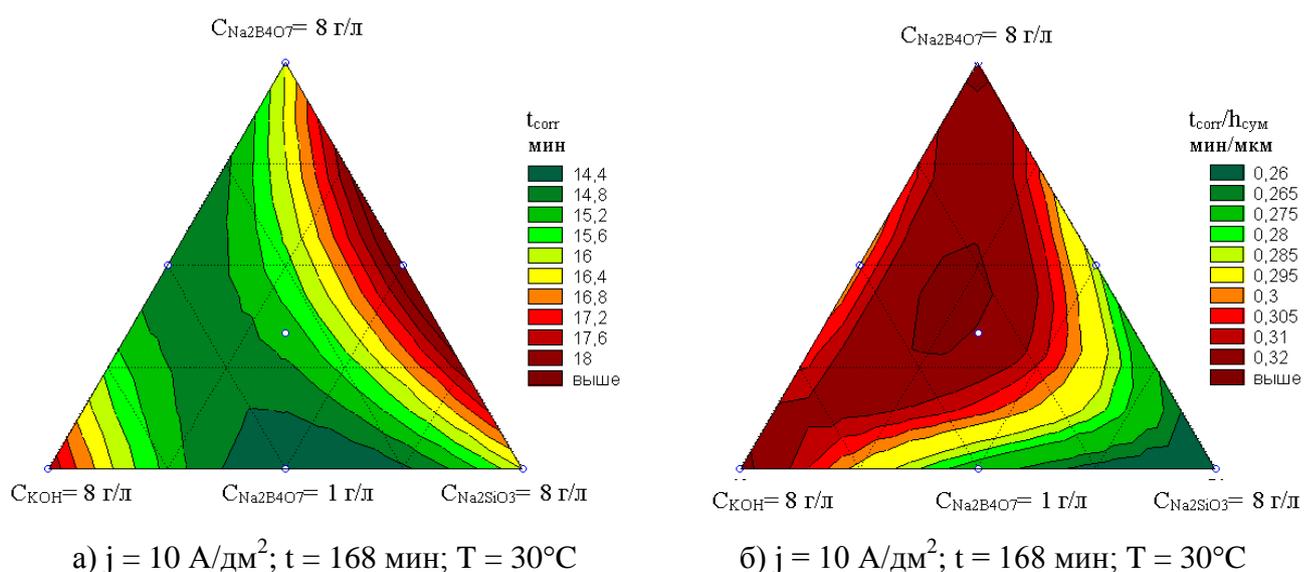


Рисунок 4.9 - Диаграмма влияния составляющих электролита на коррозионную стойкость МДО покрытия на сплаве Д16

Таким образом, исследования по влиянию состава электролита на характеристики МДО покрытий на сплаве Д16, проведенные с использованием метода планирования экспериментов – 3-х факторного симплекс-центроидного плана Шеффе, позволили определить наиболее целесообразные соотношения компонентов электролита для получения наилучших характеристик МДО покрытия ($C_{\text{KOH}} : C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} : C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$):

- ✓ относительной толщины износостойкого слоя (рисунок 4.5б) – 5,5 : 3,5 : 1;
- ✓ скорости роста покрытия и затрат электричества на него (рисунок 4.6) – 1 : 6 : 3;
- ✓ напряжения пробоя (рисунок 4.7) – 8 : 1 : 1;
- ✓ микротвердости (рисунок 4.8а) – 5,5 : 3,5 : 1;
- ✓ коррозионной стойкости (рисунок 4.9б) – 3 : 3 : 4.

Для исследования морфологии, элементного и фазового состава МДО покрытий, сформированных на сплаве Д16 (таблица 4.1) был выбран образец №5 (11), как обладающий максимальной микротвердостью – $HV_{100} = 1478$ МПа и одной из максимальных толщин основного слоя – $h_{\text{осн}} = 33$ мкм, при $h_{\text{сумм}} = 50$ мкм, сформированный в электролите $\text{KOH} - 4,5$ г/л, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - 4,5$ г/л и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 1$ г/л.

Исследование морфологии покрытия, проведенные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) в ЦКП ГНЦ ФГУП «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша» показали, что покрытие состоит из 3-х слоев: технологического – очень пористого толщиной порядка 17 мкм, основного – толщиной ~ 33 мкм и барьерного ~ 1.5 мкм (рисунок 4.10).

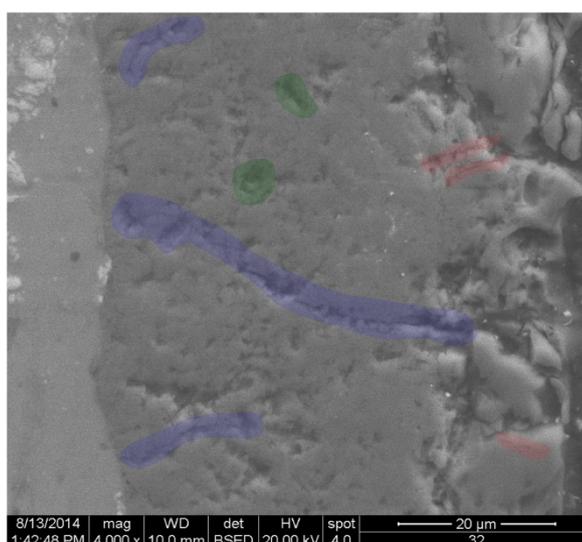


Рисунок 4.10 – Снимок поперечного сечения МДО покрытия, сформированного на сплаве Д16

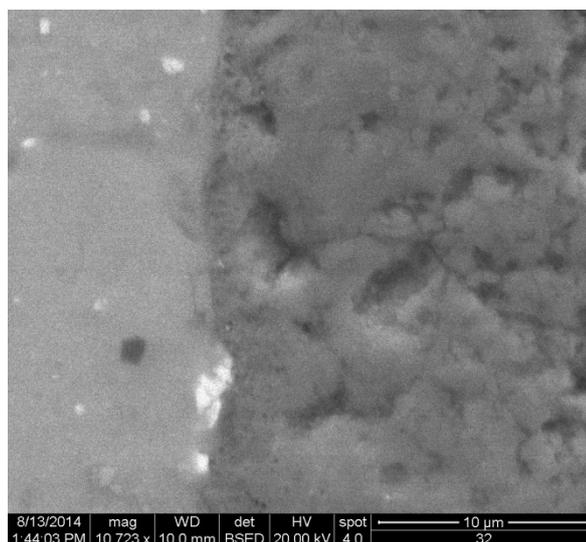


Рисунок 4.11 – Изображение барьерного и основного слоя МДО покрытия

Как видно из рисунка 4.10, наибольшая пористость покрытия наблюдается в технологическом слое и обусловлена не только разрядными процессами, происходящими при МДО, но и аномальным газовыделением кислорода и водорода в процессе термолиза воды, попадающей в область разряда, а также быстрыми скоростями охлаждения, что связано с близким расположением электролита. Кроме того, этот слой обладает развитой системой трещин, которая показана на рисунке 4.10 красным цветом и более подробно рассмотрена на рисунке 4.12. Возникновение трещин обычно связано с высокими скоростями охлаждения, что вызывает появление неравновесных состояний кристаллической решетки оксидов. Это вызывает с одной стороны возникновение мелкозернистой структуры, а с другой – напряженного состояния системы. В случае возникновения растягивающих напряжений может происходить растрескивание покрытия (рисунок 4.12).

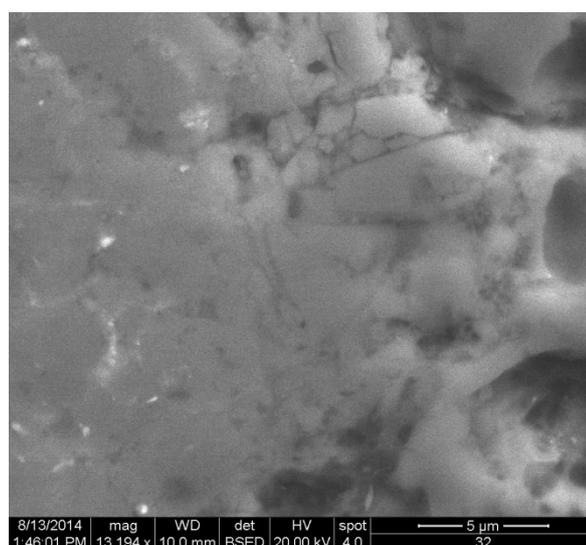


Рисунок 4.12 – Изображение трещин в технологическом слое МДО покрытия на сплаве Д16

Пористость основного слоя (рисунок 4.10) связана с неполным заплывлением разрядных каналов в толще покрытия, в этом случае можно выделить сквозную и не сквозную пористость. Как показано синим цветом на рисунке 4.10 в покрытие существует поры доходящие практически до подложки (сплава), но обычно, такая пора не переходит барьерный слой (рисунок 4.11). Зеленым цветом на рисунке 4.10 показаны поры, возникающие в результате заплывления основного его объема при тепловых процессах МДО, или появившиеся в результате вскрытия сквозных пор при шлифовании образца. Естественно, что пространственное расположение сквозных пор в покрытии не строго перпендикулярно к подложке, как в случае формирования пористых анодных покрытий, а зависит от большого числа факторов связанных с тепловым режимом формирования МДО покрытия, его составом, дефектами, структурой и т.д.

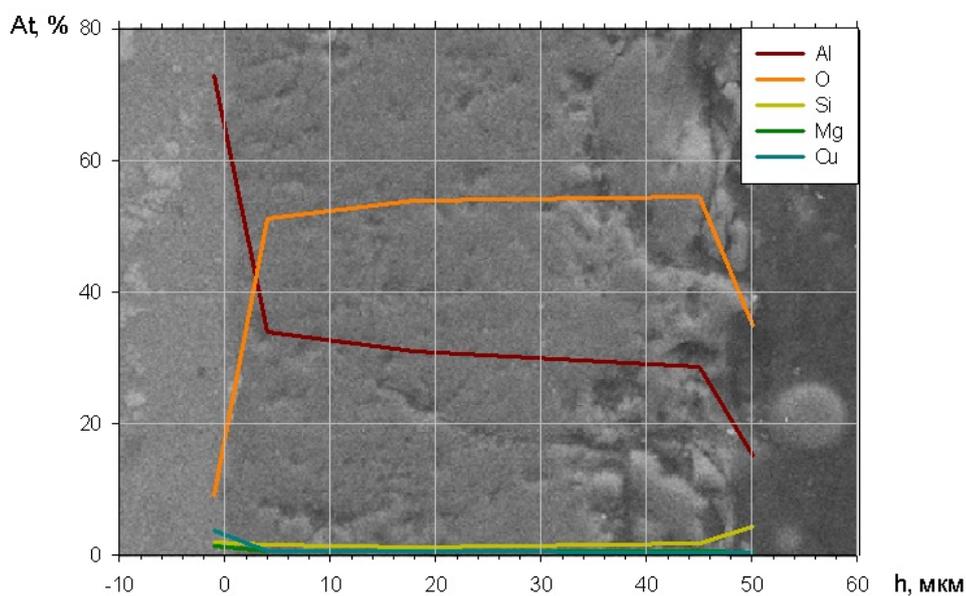


Рисунок 4.13– Изображение состава покрытия по толщине поперечного сечения, сформированного на Д16

Анализ состава покрытия по сечению был проведен с использованием энергодисперсионного анализа (ЭДА) на СЭМ (рисунок 4.13). Из этого анализа следует, что в основном покрытие состоит из элементов алюминия и кислорода. В состав сплава входит также магний, марганец, медь и кремний, Содержание меди в сплаве ~4%, что отражено на рисунке, содержание остальных же элементов находится на уровне ~1%. Количество кремния доходит до ~4% лишь в технологическом слое и то не во всей его части.

Исследование фазового состава покрытия проводилось методом рентгенофазового анализа (РФА) в ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ. Анализ полученных данных показал, что покрытие состоит из корунда Al_2O_3 (карточка PDF-2 № 46-1212), оксида алюминия Al_2O_3 с кубической решеткой, группы симметрии $Fd\bar{3}m$ (карточка PDF-2 № 10-0425) и оксида алюминия с орторомбической элементарной ячейкой, группы симметрии $P222$ (карточка PDF-2 № 46-

1215). Также обнаружена фаза алюминия (карточка PDF-2 № 04-0787), связанная с отражением от подложки. Результаты качественного рентгенофазового анализа представлены на рисунке 4.14.

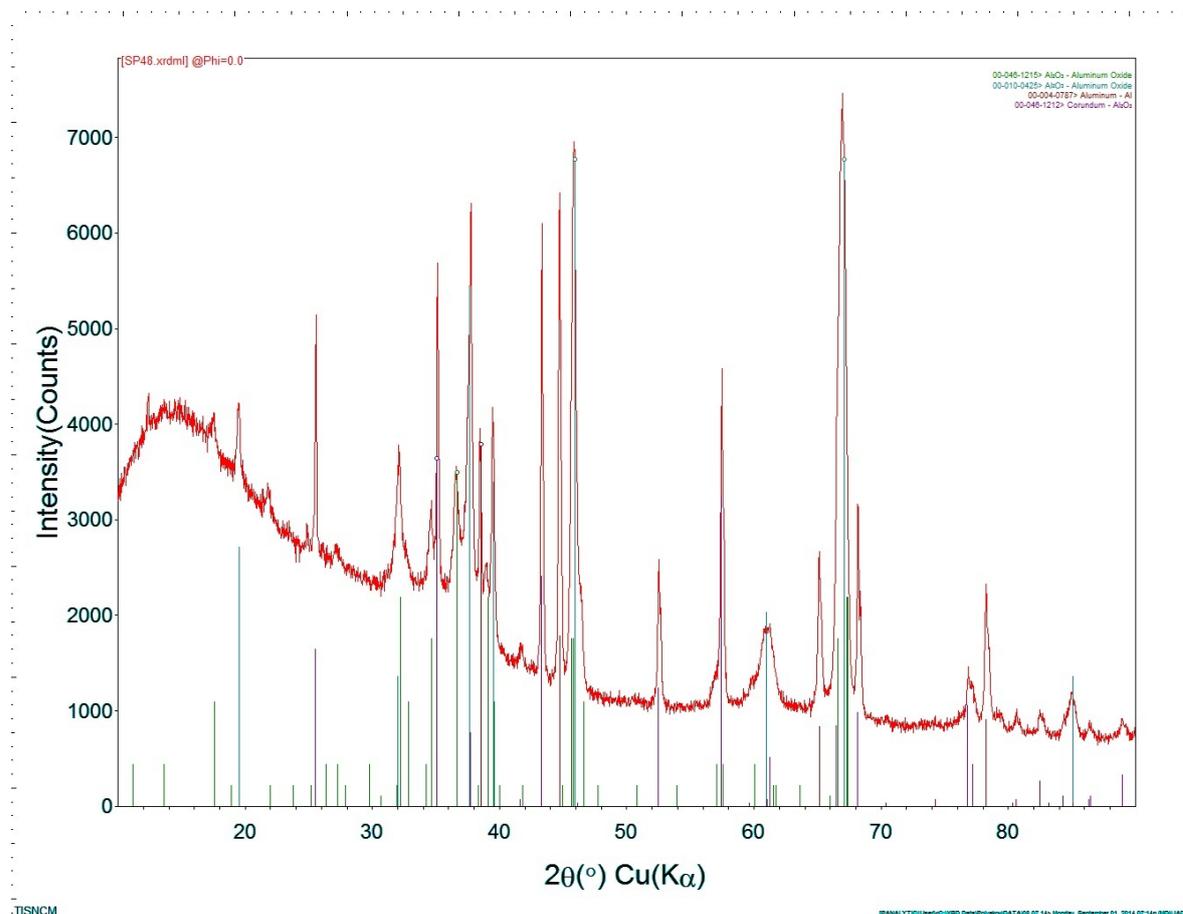


Рисунок 4.14 – Рентгенофазовый анализ образца МДО, сформированного на Д16

Особенностью этого исследования стало обнаружение орторомбической элементарной ячейки оксида алюминия, которая характеризуется малым разбросом кристаллитов по размерам, имеет доменную структуру с антифазными границами и впервые была обнаружена в условиях плазменного распыления порошка оксида алюминия в воду. Согласно базе данных РФА такая фаза образуется в условиях быстрого охлаждения расплавленного оксида, что характерно, по-видимому, и для режимов процесса МДО. К сожалению, из-за отсутствия в базе данных сведений об орторомбической структуре и значения корундового числа в базе данных, не удалось провести количественный анализ этих фаз, обнаруженных в МДО покрытии.

Также РФА показал, что кристаллиты корунда имеют узкий пик интенсивности, что говорит об их малом размере. С другой стороны исследование морфологии поперечного сечения покрытия с помощью СЭМ при большом увеличении показало наличие кристаллитов с размером зерен порядка сотен нанометров (рисунок 4.15).

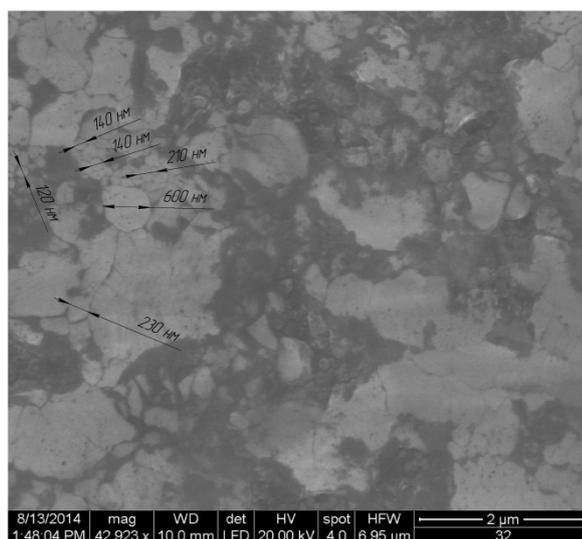


Рисунок 4.15 – Изображение структуры МДО покрытия при большом увеличении

Микродуговое оксидирование сплава АК4-1. Интерес к микродуговому оксидированию жаропрочных алюминиевых сплавов типа АК4 обусловлен широким применением этих сплавов в авиационной и космической технике. Однако, хотя этот сплав относится к деформируемым сплавам в его состав в значительных количествах входит железо и никель, которые существенно снижают концентрацию меди в твердом растворе за счет образования нерастворимых интерметаллических соединений Cu_2FeAl_7 и $\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Ni}$. Кроме того, железо и никель образуют тройное соединение FeNiAl_9 , в котором они содержатся примерно в равных весовых соотношениях. Данные обстоятельства оказывают существенное влияние на процесс МДО сплава АК4-1 и на свойства, формируемых покрытий. На начальном этапе исследования МДО обрабатываемости сплава АК4-1 было проведено [110] на режиме, характерном для оксидирования сплава Д16: концентрация щелочи – $C_{\text{кон.}} = 2$ г/л; концентрация жидкого стекла – $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 6$ г/л; плотность тока при оксидировании $j = 10$ А/дм² на первом этапе времени оксидирования – $t_1 = 30$ мин; на втором этапе самопроизвольное снижение значения плотности тока начиная с $j = 10$ А/дм² в течение времени $t_2 = 270$ мин; температура электролита – $T = 25^\circ\text{C}$; перемешивание электролита осуществлялось воздухом.

В результате микродугового оксидирования на данном режиме образца на нем было сформировано покрытие с общей толщиной 97 мкм и с толщиной износостойкого слоя 41 мкм. Микротвердость покрытия по Виккерсу на поперечном шлифе составила более 2100 МПа.

Учитывая, что в литературных источниках результаты МДО сплава АК4-1 встречаются редко, исследование обрабатываемости сплава также проводилось как традиционными методами однофакторного эксперимента, так и при использовании методов

планирования экспериментов. При этом изучалось влияние на характеристики МДО покрытия режимных параметров (длительность процесса, плотности тока и соотношение анодных и катодных составляющих тока) и состава электролита (концентраций щелочи, жидкого стекла и бората натрия).

Сравнение полученных результатов с параметрами МДО покрытия, сформированного при таком же режиме на сплаве Д16 показало, что микродуговое окисление сплава АК4-1 осуществляется при более высоких напряжениях как в анодном, так и в катодном полупериодах тока. Средняя суммарная толщина и толщина износостойкого слоя покрытия на сплаве АК4-1 уменьшились по сравнению со сплавом Д16 на 6% и 19% соответственно. При этом толщина наружного слоя – технологического слоя, увеличилась на 20%.

Анализ результатов экспериментов по исследованию микродугового окисления сплава АК4-1 показывает, что характеристики МДО покрытия на этом сплаве не хуже, а некоторые и лучше характеристик покрытий на сплавах Д16:

- ✓ скорость роста износостойкого слоя – более 0,5 мкм/мин;
- ✓ микротвердость покрытия, измеренная на поперечном шлифе – более 2100 МПа;
- ✓ удельная электрическая прочность на пробой при отрицательной полярности до 20 В/мкм, а при положительной полярности – около 30 В/мкм, при величине напряжения пробоя более 2000 В.

В заключение следует отметить, что каждая характеристика МДО покрытия, из рассмотренных выше, лишь частично удовлетворяет требуемым эксплуатационным свойствам, предъявляемым конструкторами к той или иной детали. Анализ эксплуатационных свойств деталей из алюминиевых сплавов показывает, что все характеристики, как основного материала, так и покрытия, тесно связаны между собой и работоспособность детали, зависит не от одного свойства, пусть даже наилучшего, а от совокупного комплекса свойств. Например, микротвердость покрытия HV оказывает определяющее влияние на износостойкость. Твердость материала с покрытием HRc характеризует прочностные свойства детали и влияет на работоспособность детали при эксплуатации. Толщина износостойкого слоя покрытия определяет эффективность и ресурс покрытий трибологического назначения. Общая толщина покрытия с учетом количества электричества, затраченного на его получение, демонстрирует производительность технологического процесса, а положение границы между основным материалом детали и покрытием относительно исходного размера является определяющим, как для принятия конструктивных решений по использованию деталей с МДО покрытиями, так и для проектирования технологического процесса изготовления таких деталей.

4.2 Анализ и исследование МДО циркониевого сплава Э110

В начале исследования этого сплава было принято, что по условиям эксплуатации циркониевых сплавов в составе ЭУ важнейшими характеристиками является *коррозионная стойкость и износостойкость*.

Нами были проведены обширные исследования [182-185] по возможности формирования МДО покрытий на циркониевом сплаве Э110, который входит в широко распространенную систему Zr-Nb (таблица 4.4), являющейся основной для большинства функциональных приложений циркония.

Таблица 4.4 - Сплавы системы Zr-Nb [20]

Сплавы	Содержание элементов, %				
	Nb	Sn	Fe	Cr	O
Э110 (Россия, 1958 г.)	0,95 – 1,05	—	0,006 – 0,012	—	≤ 0,10
Э110К (Россия, 1972 г.)	0,95 – 1,05	—	0,006 – 0,012	—	0,12 – 0,16
Э635 (Россия, 1971 г.)	0,95 – 1,05	1,10 – 1,30	0,30 – 0,40	—	0,05 – 0,12
M5 (Франция, 1996 г.)	0,8 – 1,2	—	0,015 – 0,06	—	0,09 – 0,13
Zry-4 (США, 1952 г.)	—	1,2 – 1,7	0,18 – 0,24	0,07 – 0,13	0,09 – 0,13
Zirlo (США, 1990 г.)	0,9 – 1,13	0,9 – 1,2	0,1	—	0,090 – 0,15
MDA (Япония, 1990 г.)	0,5	0,8	0,2	0,1	—

Большинство экспериментов были проведены на ИП конденсаторного типа с частотой синусоидального тока 50Гц в водных электролитах, состоящих из калиевой щелочи с концентрацией 0,5-8 г/л и различных пассивирующих добавок, таких как Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 , NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и т.д. в концентрации от 2 до 10г/л.

Начальные эксперименты проводились в водном растворе КОН – 1-8г/л при $j = 5\text{А/дм}^2$, $T = 25^\circ\text{C}$, типичная вольт-временная зависимость которых представлена на рисунке 4.16. Особенностью формирования покрытий в таких электролитах стало образование черной тонкой пленки в стадии искрения в течение малого промежутка времени. Затем процесс переходил в стадию образования хаотичных единичных привязок, на фоне основного искрения, с разрастанием от места появления привязки концентрических разрядов, увеличивающих свою площадь, с характерным шумом и обильным выделением пузырьков газа. Причем с ростом концентрации щелочи, время, до достижения этого этапа процесса, сокращалось. На рисунке 4.17 показана поверхность с типичным повреждением (диаметр ~1мм), образовавшимся в результате таких вспышек, при концентрации КОН – 8г/л, время процесса не превышало 4,5мин (рисунок 4.16).

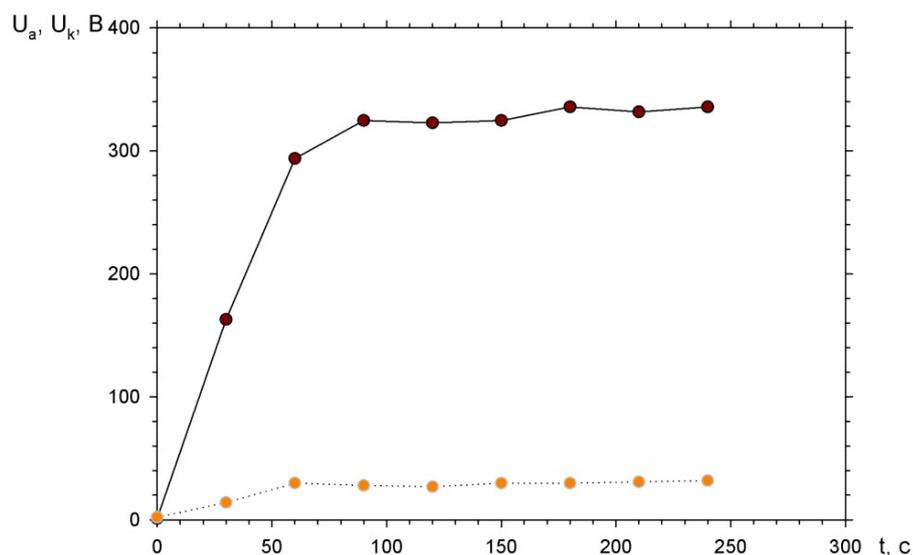


Рисунок 4.16 – Вольт-временная зависимость процесса МДО в электролите, содержащем КОН – 8г/л, на циркониевом сплаве Э110

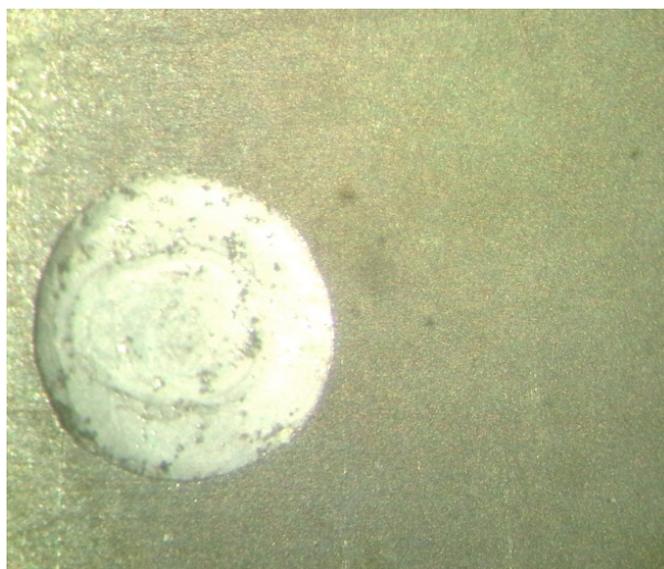


Рисунок 4.17 – Изображение поверхности покрытия МДО, сформированного в электролите, содержащем КОН – 8г/л, на циркониевом сплаве Э110

Таким образом, проведение процесса МДО на сплаве Э110 в водном растворе щелочи приводило к образованию пятен питтинг-коррозии, хотя цирконий является стойким материалом в щелочах, но, по-видимому, высокие напряжения и тепловые процессы, происходящие в разряде, вызывают сильные локальные разрушения, как покрытия, так и подложки.

Добавление жидкого калиевого стекла (K_2SiO_3) в этот же электролит до концентрации 6 и 10 г/л приводило к существенному изменению кинетики процесса, что позволяло увеличить время МДО до 30 и 60 минут соответственно. При этом рост покрытия

осуществляется в четыре этапа. На первом этапе в течение ~1-2 минут, происходил быстрый рост анодного и катодного напряжений. Затем, на втором этапе, скорость роста напряжений значительно уменьшалась, и происходило их монотонное медленное увеличение примерно до 13 минуты процесса. При этом наблюдались два рода разрядов, различающихся по яркости: мелкие и тусклые разряды, и большие яркие. На третьем этапе (после 13 минуты) происходил переход больших ярких разрядов на края образца. На четвертом этапе яркие разряды постепенно заполняли всю поверхность. Значения анодного и катодного напряжений начиная с 3 этапа МДО практически не изменялось и фиксировалось на определенной величине - напряжение насыщения - $U_{\text{нас}}$.

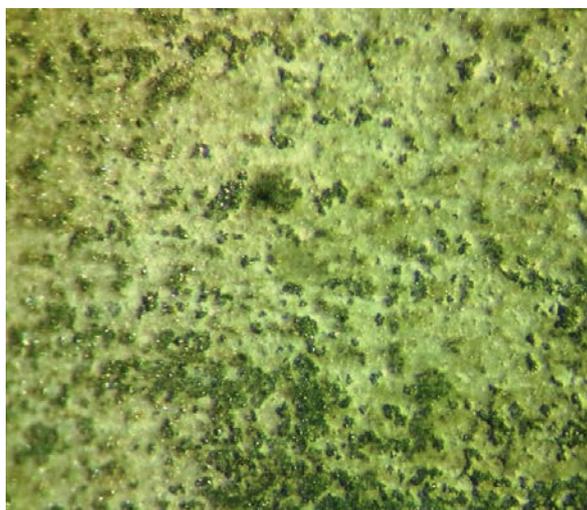


Рисунок 4.18 – Изображение поверхности МДО покрытия, сформированного в электролите, содержащем КОН – 8г/л и K_2SiO_3 – 10г/л, на циркониевом сплаве Э110

После окончания процесса визуальный осмотр образцов показал, что покрытие состоит из стекловидной структуры (рисунок 4.18). При этом видно, что поверхность неоднородна: существуют светлая и темная области.

Еще большей неоднородностью обладала поверхность покрытия, сформированного в электролите - КОН – 8г/л и K_2SiO_3 – 6г/л (рисунок 4.19). Так на изображении видно, что при меньшей концентрации калиевого жидкого стекла, большую часть поверхности занимает покрытие темного цвета, схожее с покрытием, полученным в чисто щелочном электролите, тогда как стекловидная структура наблюдается только на ограниченной площади поверхности.

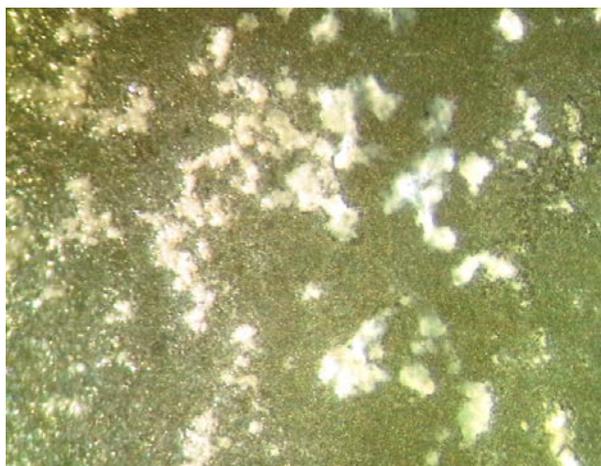


Рисунок 4.19 – Изображение поверхности МДО покрытия, сформированного в электролите, содержащем КОН – 8г/л и K_2SiO_3 – 6г/л, на циркониевом сплаве Э110

Исследование поперечного сечения образца полученного в электролите КОН – 8г/л и K_2SiO_3 – 10г/л на оптическом микроскопе показало (рисунок 4.20), что стекловидный слой покрытия, который начинает расти при достижении $U_{нас}$, растет на поверхности тонкого слоя, сформированного на втором этапе, и имеет четкую границу. Тонкий слой плотно прилегает к подложке и равномерен по толщине по всей поверхности образца. При этом его толщина составляет ~4мкм, а полная толщина покрытия очень неравномерна, и её среднее значение составляет 10мкм.

При дальнейшем проведении МДО процесса, т.е. превышении времени МДО более 60 минут, возникала привязка разрядов к краям образца, что вызывало разрушение покрытия. Подобная картина процесса формирования МДО покрытия происходила и в электролитах с меньшим содержанием щелочи, но при этом время до образования привязок увеличивалось.



Рисунок 4.20 - Изображение поперечного сечения МДО покрытия, сформированного в электролите, содержащем КОН – 8г/л и K_2SiO_3 – 6г/л, на циркониевом сплаве Э110 (1 – Эпоксидная смола, 2 – Внешний слой, 3 – Внутренний слой)

При добавлении в водный раствор щелочи вольфрамата натрия (Na_2WO_4), картина МДО процесса изменилась. Пример такого покрытия, полученного в электролите, содержащем KOH – 1г/л, Na_2WO_4 – 8г/л в режиме постоянного тока при $j = 10\text{А/дм}^2$, $t = 16$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$, показан на рисунке 4.21. В таком режиме было получено покрытие белого цвета, визуальный осмотр которого показал, что шероховатость поверхности в целом повторяет начальную шероховатость металла.

Как следует из анализа рисунка 4.21, покрытие получилось достаточно плотное и однородное, при этом три характерных для МДО слоя не выявлялись. Энергодисперсионный анализ покрытия показал, наличие в его составе элементов циркония (33% атомных долей) и кислорода (67% атомных долей) (рисунок 4.22), что соответствует полностью стехиометричной двуокиси циркония. Микротвердость покрытия составила $\text{HV}_{50} = 500\text{МПа}$. Превышение времени МДО процесса 16 минут привело к деградации покрытия - на поверхности образовывались привязки разрядов, возникающие в одном и том же месте (рисунок 4.23).

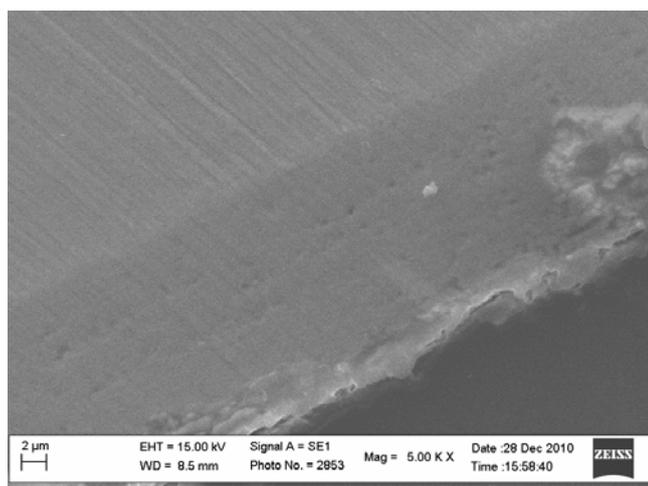


Рисунок 4.21 – Изображение поперечного сечения МДО покрытия, полученного на циркониевом сплаве Э110 в электролите KOH – 1г/л, Na_2WO_4 – 8г/л с помощью СЭМ

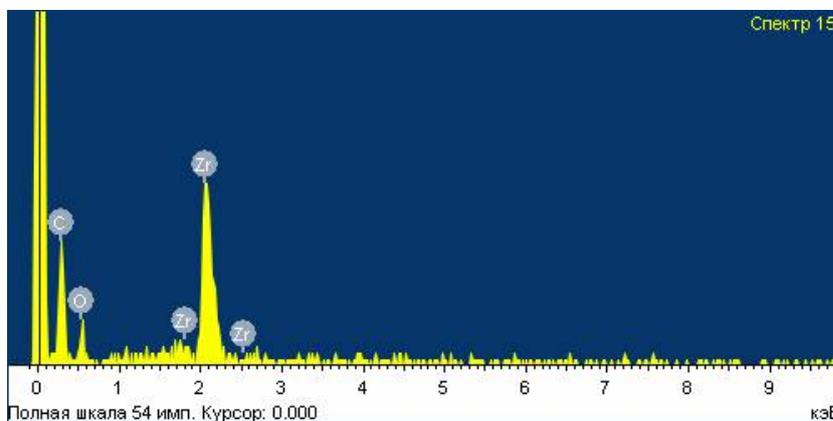


Рисунок 4.22 – Энергодисперсионный анализ МДО покрытия, полученного на циркониевом сплаве Э110 в электролите KOH – 1г/л, Na_2WO_4 – 8г/л

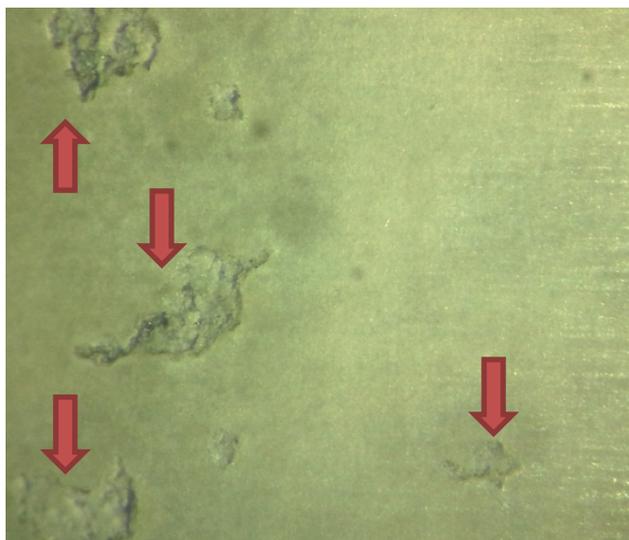


Рисунок 4.23 – Изображение поверхности МДО покрытия, полученного на циркониевом сплаве Э110 в электролите КОН – 1г/л, Na_2WO_4 – 8г/л

При использовании *переменного тока* для МДО в электролите - КОН – 1г/л, Na_2WO_4 – 8г/л, получалось темно-серое покрытие с толщиной ~5мкм. При этом процесс МДО ограничивался по времени, до появления привязок на кромках образца, и составлял 13 мин. Дальнейшее оксидирование образца приводило к появлению на кромках губчатых образований светло-зеленого цвета, удаление которых после эксперимента, показало наличие непокрытого металла.

Добавление других пассивирующих компонентов (NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2MoO_4 , $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$) в базовый щелочной электролит слабо меняло картину кинетики процесса МДО, которая в целом повторяла с некоторыми особенностями процессы описанные выше.

Таким образом, использование традиционных режимов формирования МДО покрытий, применяемых для алюминиевых сплавов, показало их ограниченность, связанную с достижением $U_{\text{нас}}$ (рисунок 4.24).

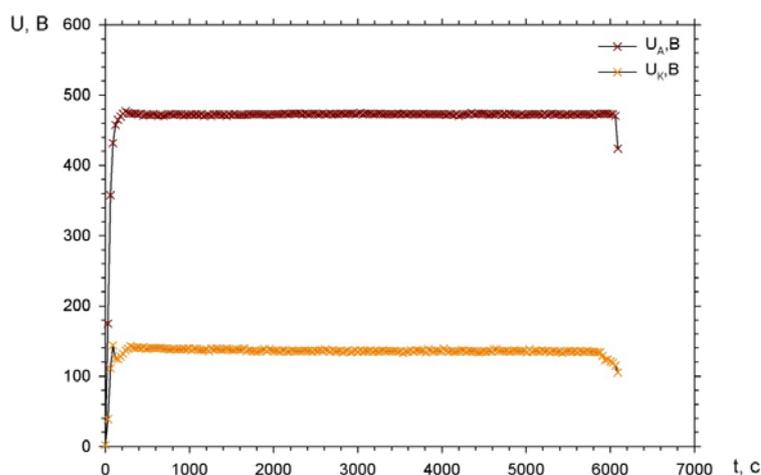


Рисунок 4.24 – Вольт-временная зависимость процесса МДО в щелочном электролите циркониевого сплава Э110.

Полученная картина кинетики роста МДО покрытия в традиционных электролитах, представлена на рисунке 4.25. Стадии роста покрытия включают: репассивацию естественной оксидной пленки, затем происходит рост пленки в режиме анодирования в основном на границе металл/оксид из-за высокой подвижности атомов кислорода в оксиде циркония по сравнению с атомами циркония. Затем наступает стадия пробоя покрытия, которая сопровождается активным ростом пористого покрытия и внедрением в него компонентов электролита. Одновременно с ростом толщины покрытия, происходит рост анодного и катодного напряжений (рисунок 4.24). При достижении напряжения насыщения ($U_{нас}$) рост покрытия прекращается, и наблюдаются процессы продвижения границы металл/оксид внутрь образца с одновременным повышением значения шероховатости поверхности МДО покрытия.

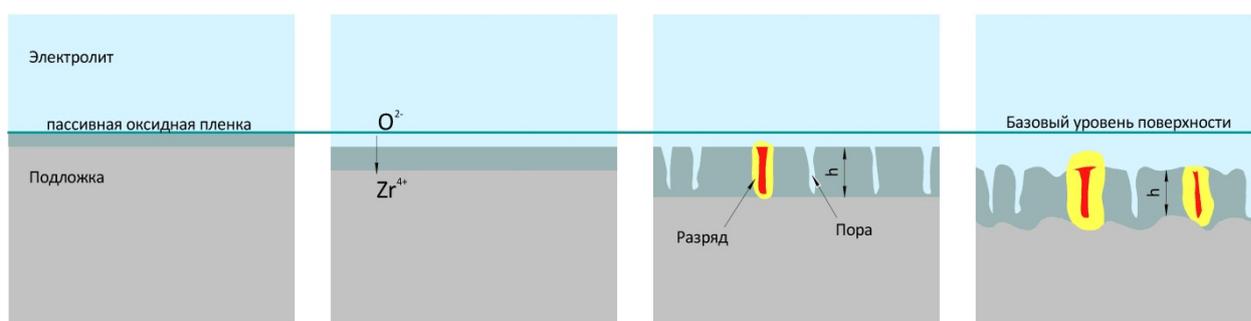


Рисунок 4.25 – Механизм роста МДО покрытия для традиционных электролитов

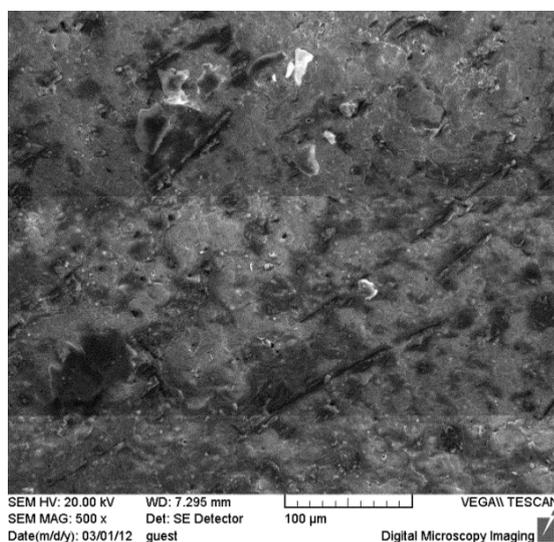


Рисунок 4.26 – Изображение поверхности МДО покрытия, сформированного в электролите, содержащем КОН – 1г/л и K_2SiO_3 – 1,66г/л, $Na_2B_4O_7$ – 1,66г/л, Na_2WO_4 – 6,67г/л на циркониевом сплаве Э110 в течение 13 мин.

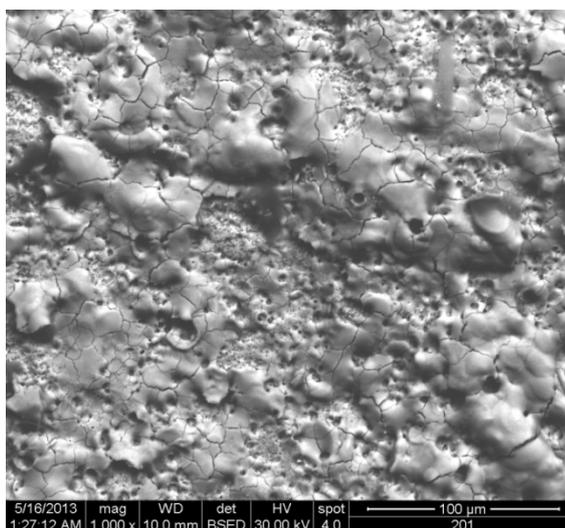


Рисунок 4.27 – Изображение поверхности МДО покрытия, сформированного в электролите, содержащем KOH – 1г/л и K_2SiO_3 – 7,5г/л, $Na_2B_4O_7$ – 1,1г/л, Na_2WO_4 – 1,4г/л на циркониевом сплаве Э110 в течение 30 мин

При рассмотрении поверхности МДО покрытий, полученных до и после достижения $U_{нас}$, можно было наблюдать, как изначально равномерное покрытие (рисунок 4.26), под действием разрядов трансформируется в поверхность с развитой шероховатостью, как показано на рисунке 4.27, что увеличивает площадь поверхности образца и влияет на коррозионную стойкость изделия. Поэтому время во всех экспериментах с использованием исследованных режимов и электролитов было решено ограничить.

В таблице 4.3 представлены режимы МДО для формирования МДО покрытий для исследования их влияния на коррозионную стойкость образцов

Таблица 4.3 – Таблица предварительных экспериментов

№	Электролит, г/л	Ток	Режим	τ , мин
22	KOH-1; Na_2SiO_3 -6	DC	$U_a=450B$	8
23	KOH-1; Na_2SiO_3 -6	DC	$U_a=500B$	8
25	KOH-1; Na_2SiO_3 -6; Na_2WO_4 -2	AC	$U_a=450B$	8
26	Щав. кислота-30; Лим. кислота-20; Гексафторсиликат-5	DC	$I_{\Sigma}=10A/дм^2 \downarrow$	8
27	KOH-1; Na_2WO_4 -8	DC	$I_{\Sigma}=10A/дм^2$	8
28	KOH-1; Na_2WO_4 -8	AC	$I_{\Sigma}=10A/дм^2$	8
29	KOH-1; Na_2WO_4 -8; Колл. Графит	DC	$I_{\Sigma}=10A/дм^2$	8
16	KOH-1; Na_2SiO_3 -8; Колл. Графит	AC	$U_a=500B$	5
48	KOH-1; Na_2SiO_3 -4,5; Na_2PO_4 -4,5	DC	$I_{\Sigma}=10A/дм^2 \downarrow$	6
49	KOH-1; Na_2SiO_3 -4,5; $NaAlO_2$ -4,5	AC	$I_{\Sigma}=10A/дм^2 \downarrow$	6
50	KOH-1; Na_2SiO_3 -4,5; Na_2WO_4 -4,5	AC	$I_{\Sigma}=10A/дм^2 \downarrow$	6
54	KOH-1; Na_2SiO_3 -4,5; Na_2WO_4 -4,5	DC	$I_{\Sigma}=10A/дм^2 \downarrow$	6
53	KOH-1; Na_2SiO_3 -4,5; Na_2PO_4 -4,5	AC	$I_{\Sigma}=10A/дм^2 \downarrow$	6
47	KOH-1; Na_2SiO_3 -4,5; $Na_2B_4O_7$ -4,5	AC	$I_{\Sigma}=100A/дм^2 \downarrow$	2,5
52	KOH-1; Na_2SiO_3 -4,5; $Na_2B_4O_7$ -4,5	AC	$I_{\Sigma}=10A/дм^2 \downarrow$	6

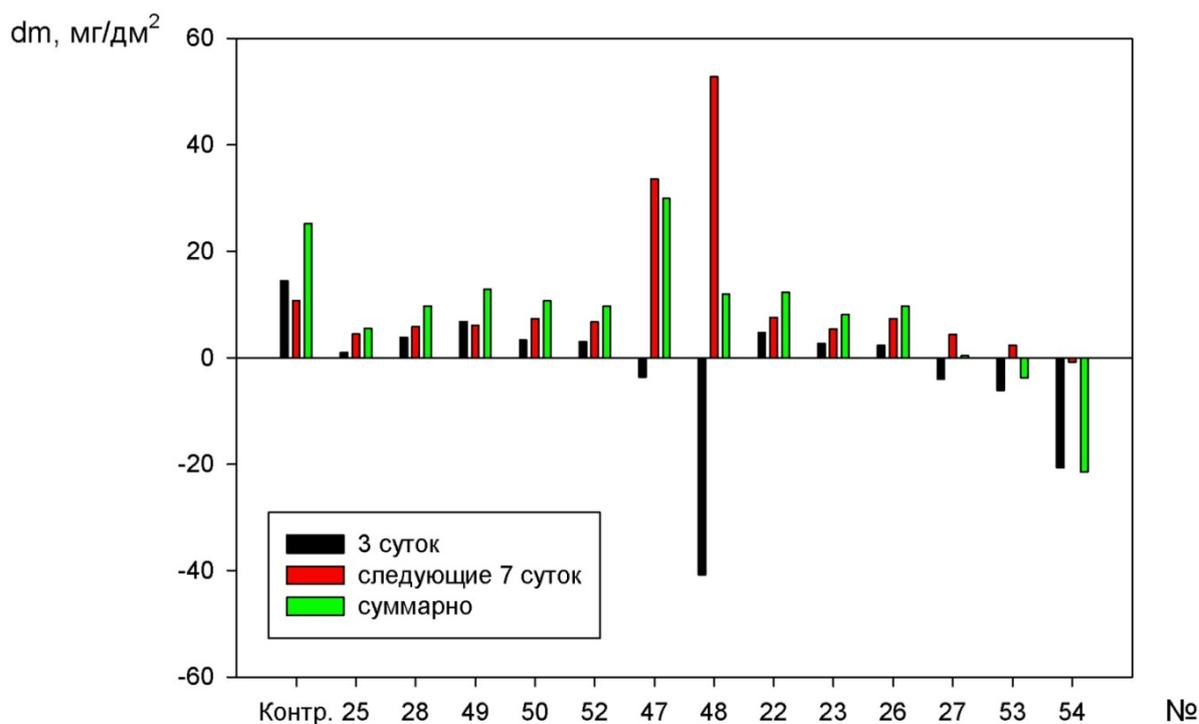


Рисунок 4.28 – Привес образцов с МДО покрытиями и без после коррозионных испытаний в автоклаве.

Коррозионная стойкость. Выбор режимов МДО и электролитов, оказывающих положительное влияние на коррозионную стойкость образцов, проводился по результатам автоклавных испытаний, проводимых в ИПЯТ НИЯУ МИФИ, в воде при температуре 400°C и давлении 200атм в течение 10 суток (рисунок 4.28). Коррозионная стойкость оценивалась по привесу образцов, прошедших испытание по сравнению с образцом без покрытия (контрольный).

По результатам предварительных испытаний оказалось [183,186], что образцы с МДО покрытиями, полученными в режиме переменного тока, показали лучшую коррозионную стойкость по сравнению с образцами, обработанными на постоянном токе (см. образцы №27 и №28, №50 и №54). Кроме того, были выделены следующие компоненты электролитов, оказывающие наибольшее влияние на увеличение коррозионной стойкости: Na_2SiO_3 , Na_2WO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaAlO_2 . Так как электролит, содержащий NaAlO_2 в водном растворе щелочи не стабилен, за счет образования с течением времени коллоидных частиц, то для дальнейших экспериментов были выбраны три компонента: Na_2SiO_3 , Na_2WO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

На следующем этапе исследований, была реализована матрица планирования решетчатого плана Шеффе – симплекс-вершинный план с внутренними точками и общим центроидом (рисунок 3.7).

В качестве варьируемых факторов рассматривались концентрация: *a* – жидкого стекла Na_2SiO_3 ; *b* – вольфрамата – Na_2WO_4 и *c* – бората – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Для увеличения рассеивающей способности электролита, в него была добавлена щелочь КОН, концентрация которой во всей области факторного пространства составляла – 1г/л. Интервал варьирования всех трех компонент составлял от 0 г/л до 10 г/л, так чтобы во всем диапазоне концентраций рН электролита не превышал 11, и не создавались условия для образования коллоидов. В процессе проведения исследований использовались образцы, представляющие собой сегмент трубки Ø9,1мм разрезанной по образующей на 4 равные части длиной 60мм. Процесс МДО проводился в гальваностатическом режиме. Величина плотности тока и время оксидирования при реализации матрицы планирования выбиралась на основании результатов предварительных экспериментов из условия исключения возникновения дуговых разрядов на острых краях образцов. Плотность тока составляла 5 А/дм^2 , а продолжительность оксидирования каждого образца – 13 мин, что соответствовало прохождению количества электричества, равному $3,9 \text{ кКл/дм}^2$. Температура электролита поддерживалась с помощью термостата, в диапазоне от 18 до 26°C. Оксидирование образцов сопровождалось перемешиванием электролита за счет барботирования воздухом.

Матрица планирования и результаты экспериментов представлены в таблице 4.4 [183,186]. В процессе реализации матрицы планирования каждый эксперимент повторялся во второй реплике (столбец 2 таблицы 4.4), что позволило более точно провести статистическую обработку результатов. Для исключения систематических ошибок при реализации матрицы планирования последовательность проведения экспериментов выбиралась случайным образом с помощью генератора случайных чисел программы «Statistica», что наглядно можно видеть в столбце 1 таблицы 4.4, в котором представлены номера образцов при проведении исследований влияния состава электролита. Кроме того, для оценки влияния продолжительности МДО обработки на коррозионную стойкость, были изготовлены образцы с МДО покрытиями, сформированными в электролите: КОН-1г/л и Na_2SiO_3 – 10г/л; в течение 30 и 45 минут.

На рисунке 4.29 приведены результаты привесов образцов после 10 суток испытаний, полученные в результате реализации матрицы планирования, а также дополнительные образцы с увеличенным временем МДО обработки (№11 и №12 – 30 и 45 минут соответственно). Как видно из рисунка, МДО покрытия, полученные по матрице, показали в среднем увеличение коррозионной стойкости от 2-х до 12 раз (образцы №8(1и 2)). При этом увеличение времени МДО в силикатно-щелочном электролите (№11,12) привело к отрицательным привесам образцов после испытаний, что говорит об отслоении покрытий.

Таким образом, превышение времени МДО обработки, как было отмечено выше, оказывает отрицательное воздействие на коррозионную стойкость образцов.

Таблица 4.4 – Матрица планирования симплекс-вершинного плана с внутренними точками и общим центроидом для экспериментального исследования влияния электролита

№ образца	Реплика	Na ₂ SiO ₃ , г/л	Na ₂ WO ₄ , г/л	Na ₂ B ₄ O ₇ , г/л	Ua, В	Uк, В
1	2	3	4	5	6	7
1	1	10	0	0	519	121
2	1	0	10	0	464	64
3	1	0	0	10	539	109
4	1	5	5	0	516	109
5	1	5	0	5	517	114
6	1	0	5	5	474	76
7	1	6,67	1,66	1,66	541	116
8	1	1,66	6,67	1,66	485	95
9	1	1,66	1,66	6,67	504	110
10	1	3,33	3,33	3,33	500	111
1	2	10	0	0	522	121
2	2	0	10	0	463	69
3	2	0	0	10	537	109
4	2	5	5	0	513	112
5	2	5	0	5	516	115
6	2	0	5	5	477	76
7	2	6,67	1,66	1,66	541	113
8	2	1,66	6,67	1,66	486	99
9	2	1,66	1,66	6,67	502	113
10	2	3,33	3,33	3,33	499	114

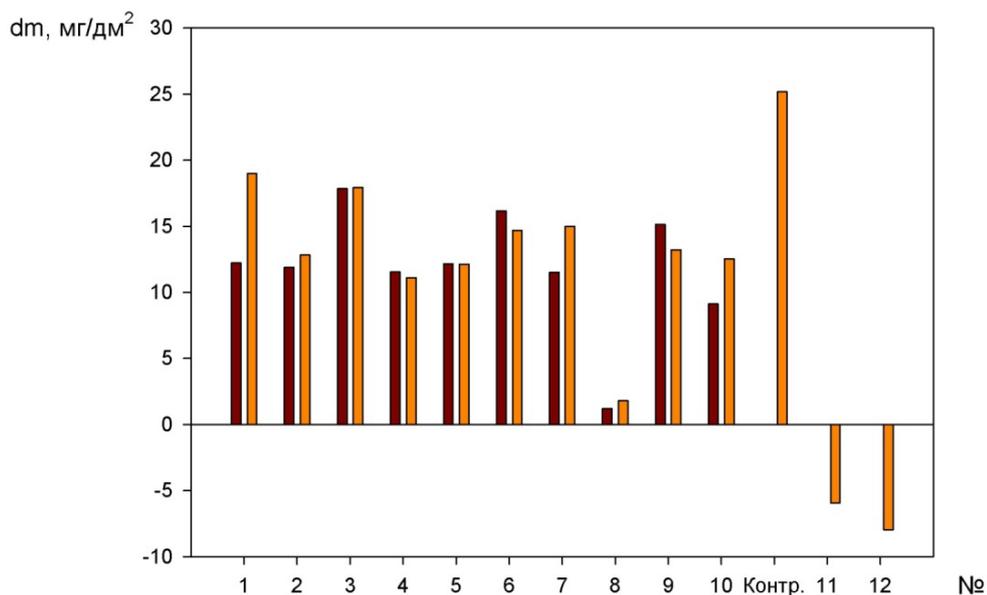


Рисунок 4.29 – Привес образцов с МДО покрытиями, полученными в результате реализации матрицы планирования, после коррозионных испытаний в автоклаве

Как было отмечено выше, наилучшие защитные свойства показало МДО покрытие, сформированное в электролите, содержащем KOH -1г/л и Na_2SiO_3 – 1,66г/л, Na_2WO_4 -6,67г/л и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – 1,67г/л (№8). Исследование её поверхности на СЭМ выявило наличие слабовыраженной глобулярной структуры. А также сильное влияние начальной шероховатости поверхности подложки, что было выражено в наличии дефектов покрытия в виде прямых полос, имеющих радиальную направленность (рисунок 4.30а). При большом увеличении также обнаружались трещины (рисунок 4.30б).

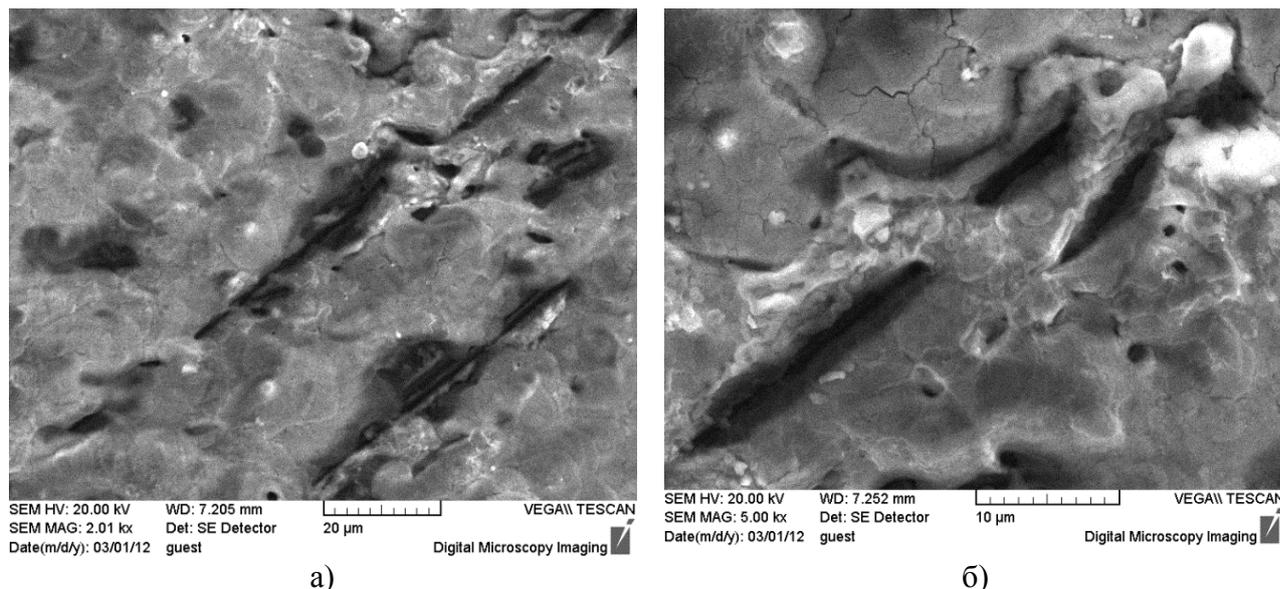


Рисунок 4.30 – Изображение с СЭМ поверхности МДО покрытия, сформированного в электролите: KOH -1г/л и Na_2SiO_3 – 1,66г/л, Na_2WO_4 - 6,67г/л и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – 1,67г/л.

Рентгенофазовый анализ (рисунок 4.31) показал наличие тетрагональной фазы двуокиси циркония в количестве ~5%, остальное – моноклинная фаза, а также пики α -фазы циркония, что говорит о малой толщине покрытия.

Для послойного исследования покрытия были применены методы резерфордского обратного рассеяния (РОР) и ядерного обратного рассеяния (ЯОР), с использованием оборудования НИИЯФ МГУ [187]. Эти исследования показали, что в образцах, сформированных в электролите, содержащем Na_2WO_4 , присутствует слой обогащенный атомами W (3,5% атомных долей), толщиной порядка 0,2мкм, при этом после коррозионных испытаний, его толщина не уменьшается, а сокращается количество атомов до 1% (рисунок 4.32).

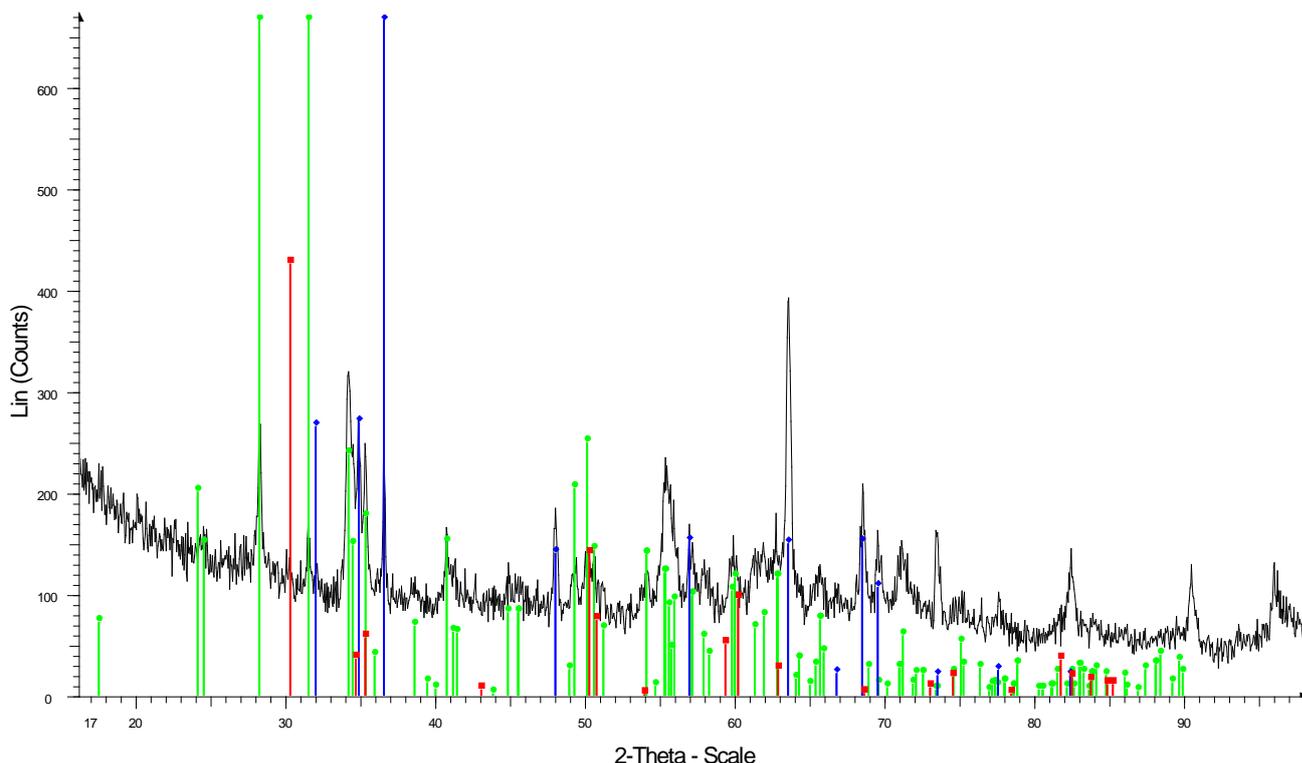


Рисунок 4.31 – Фазовый анализ покрытия сформированного в электролите:
 KOH -1г/л и Na_2SiO_3 – 1,66г/л, Na_2WO_4 -6,67г/л и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – 1,67г/л

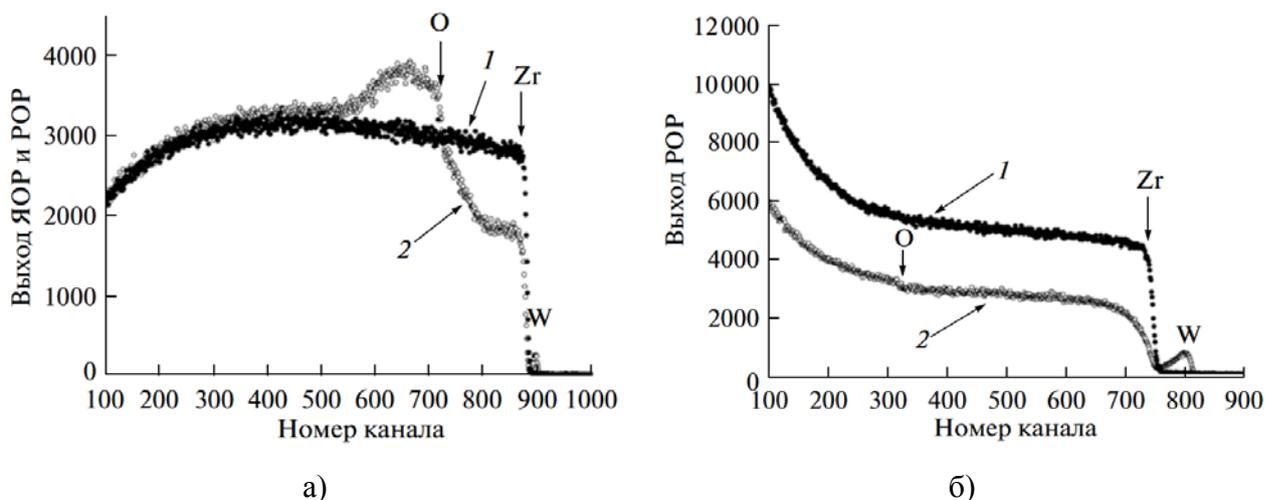


Рисунок 4.32 – Спектры РОР и ЯОР образца до (а) и после (б) коррозионных испытаний с МДО покрытием, сформированным в электролите:
 KOH -1г/л и Na_2SiO_3 – 1г/л, Na_2WO_4 – 10г/л

Кроме того, по спектрам РОР были получены данные о наличии атомов кислорода и циркония в количествах полностью соответствующих стехиометричной двуокиси циркония ZrO_2 .

Также было проведено сравнение значений толщин покрытий, полученных методом косого шлифа и методом ЯОР (таблица 4.5). Так как, методом ЯОР рассчитывается толщина

покрытия без учета полостей в виде пор покрытия, то воспользовавшись соотношением: $P=(h_{шлиф}-h_{ЯОР})/h_{шлиф}$, можно рассчитать относительную пористость, значение которой приведено в таблице 4.3. Из таблицы видно, что полученные покрытия обладают очень низкой пористостью (<0,5%), при этом покрытия, показавшие лучшие защитные свойства, обладают пористостью не превышающую 0,2%.

Таблица 4.5 – Измерение толщин МДО покрытий методом ЯОР и косо́го шлифа

Электролит	Соотношение компонентов	№ образца	$h_{ЯОР}$ до испытаний	Характеристики образцов после испытаний			
				$h_{ЯОР}$	$h_{шлиф}$	Привес мг/дм ²	Коэффициент пористости П
КОН + Na ₂ SiO ₃	1 : 10	1	4.7	5.5	10.9	19.1	0.49
КОН + Na ₂ B ₄ O ₇	1 : 10	2	4.3	6.0	10.3	17.9	0.42
КОН + Na ₂ WO ₄	1 : 10	3	5.1	6.4	7.85	12.8	0.18
КОН + Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ WO ₄ + Na ₂ B ₄ O ₇	1 : 3.33 : 3.33 : 3.33	4	5.3	6.5	7.7	12.5	0.16
Без электролита	—	Э110	—	—	—	24.5	—

Дальнейшие исследования проводились с применением *суспензионных электролитов*. Основой такого электролита служил силикатно-щелочной электролит (КОН-0,5г/л + K₂SiO₃ – 10г/л) с добавлением различных порошков, представленных в таблице 4.6. Для формирования МДО покрытия использовался двух стадийный режим: в фазе быстрого роста напряжений (~5мин) поддерживался гальваностатический режим, затем, при выходе на монотонный рост напряжения формирования, регулирование плотности тока прекращалось, и процесс проводился в режиме падающей мощности.

Для предотвращения образования в ванне застойных областей с выпадением порошкового компонента электролита была изготовлена конусообразная ванна, где подача сжатого воздуха осуществлялась в вершине конуса, тем самым обеспечивалась циркуляция порошковой массы по всему объему электролита.

Предварительные эксперименты по изучению возможности формирования толстых покрытий с использованием различных порошковых добавок [188] (таблица 4.6) показали, что для электролитов, содержащих Ca(OH)₂, ZrO₂, Mg(OH)₂ и электролита без порошка (КОН-0,5г/л + K₂SiO₃–10г/л), наблюдалась убыль массы образцов после МДО (рисунок 4.33). Положительный привес показали только два образца №1 и №4 (таблица 4.6), сформированных в электролите с добавлением Al(OH)₃ и Y₂O₃. Для дальнейших экспериментов был выбран электролит №1, так как покрытие образца №4 было достаточно хрупким и тонким по сравнению с №1.

Таблица 4.6 – Программа экспериментов по определению возможности формирования покрытий в суспензионных электролитах с различными порошками

№№	Используемый порошок	Режим	Концентрация г/л	Время оксидирования	Привес после МДО, г
1	Al(OH) ₃	Падающая мощность	20	30	0,153
2	Ca(OH) ₂	— —	20	30	-0,0142
3	ZrO ₂	— —	20	30	-0,0951
4	Y ₂ O ₃	— —	5	30	0,048
5	Mg(OH) ₂	— —	20	30	-0,0281

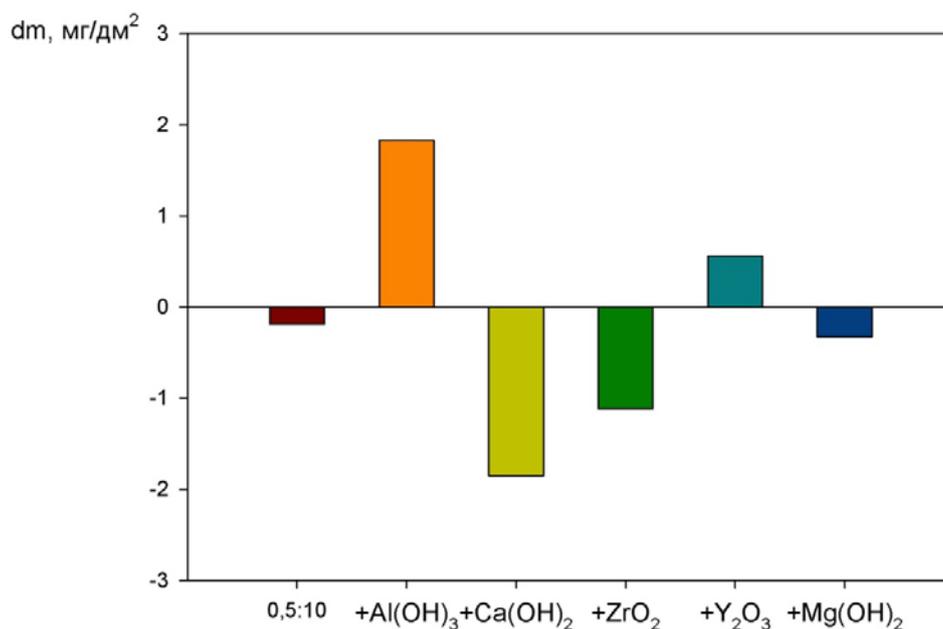


Рисунок 4.33 - Привес образцов с различными порошковыми добавками в электролит

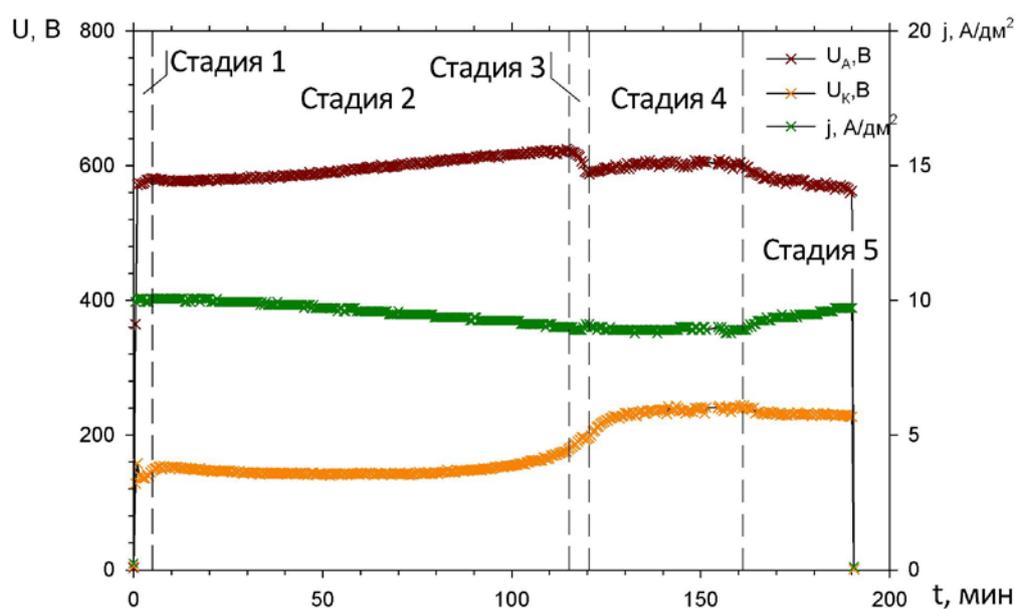


Рисунок 4.34 – Временная зависимость тока и напряжения в процессе МДО

На рисунке 4.34 представлена зависимость суммарного тока, анодного и катодного напряжений для выбранного электролита и режима МДО (№1 – таблица 4.6). Для этих зависимостей можно выделить несколько областей: 1 – область быстрого роста напряжения (до 5 минуты). Далее следует стадия 2 монотонного роста анодного и катодного напряжения до 115 минуты процесса. Затем, на стадии 3 с 115 минуты до 121 минуты происходит падение анодного напряжения $\sim 40\text{В}$, при этом катодное напряжение продолжает расти. После 121 минуты следует 4 стадия, характеризующаяся быстрым ростом анодного напряжения на 70В за 50 минут. После этого процесс переходит в стадию 5, в которой происходит падение анодного и катодного напряжения на $\sim 60\text{В}$ за 10 минут и последующий переход в дуговую фазу МДО с характерным резким падением напряжения и повышением значения тока. Исследование привеса образцов при различных временах обработки представлен на рисунке 4.35, из которого видно, что изменение привеса от времени представляет собой практически линейную зависимость, при этом можно определить среднюю скорость роста МДО покрытия, которая составляет $\sim 12\text{мг/мин}\times\text{дм}^2$.

В дальнейшем, была разработана программа экспериментов по изучению влияния времени МДО на физико-химические характеристики покрытия (таблица 4.7). Максимальное время процесса МДО было ограничено 160 мин, так как примерно на этой стадии начинается падения анодного и катодного напряжения с одновременным ростом значения плотности тока, что говорит о начале разрушения покрытия под воздействием мощных разрядов (рисунок 4.34). С другой стороны минимальное время МДО ограничивалось 20 минутами, поскольку ниже этого значения в пробных экспериментах были получены покрытия с низкой адгезией к подложке.

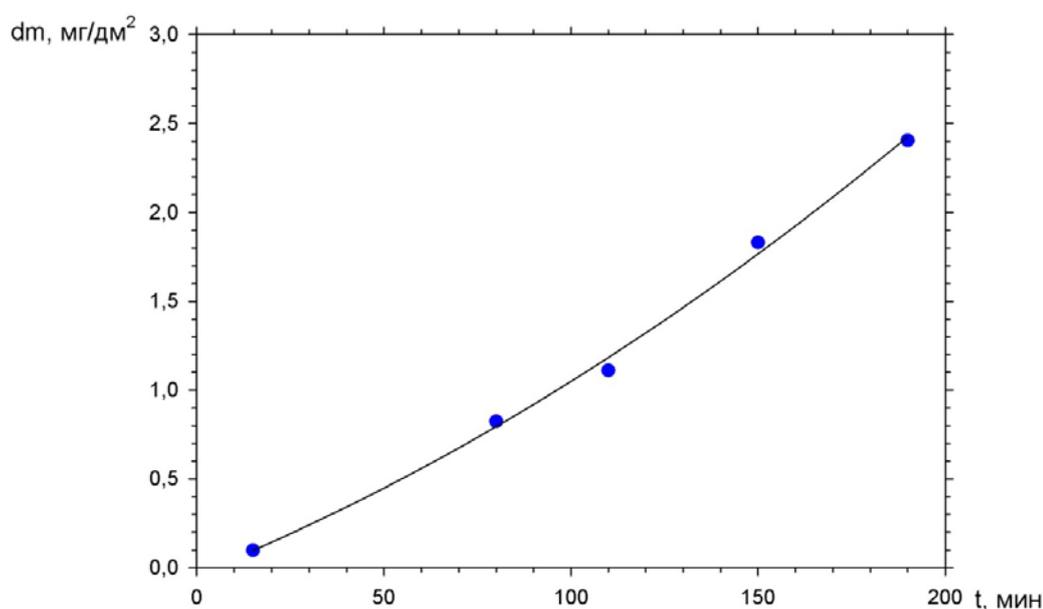


Рисунок 4.35 – Привес образцов в зависимости от времени МДО

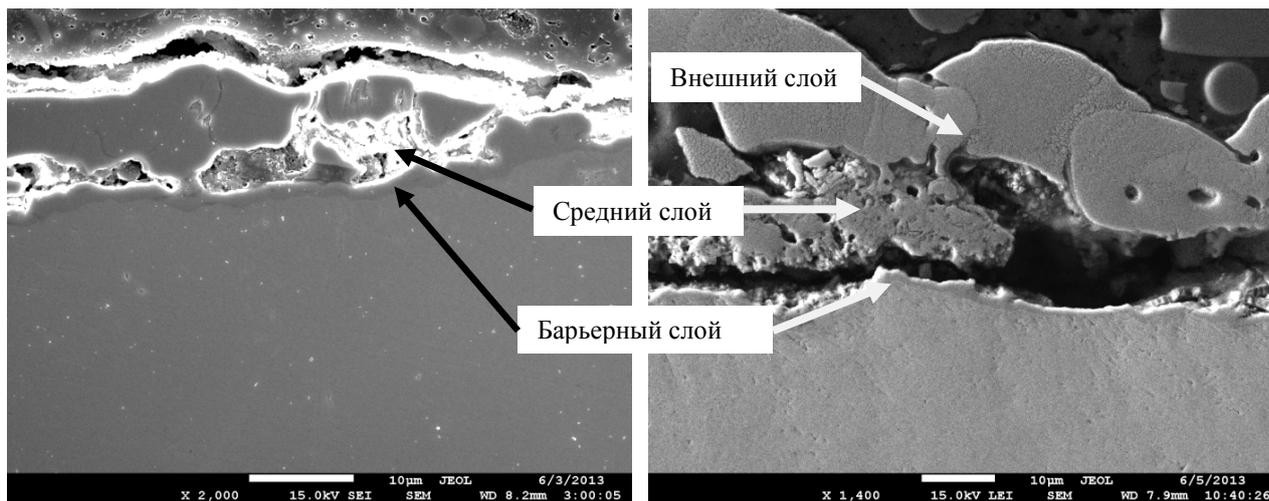
С использованием СЭМ (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ) были получены изображения поперечных сечений покрытий образцов №1-5 (рисунок 4.36). Как видно из рисунка, покрытия состоят из трех слоев: внутреннего - плотно прилегающего к подложке, среднего – пористого с сильно развитой сетью трещин и внешнего достаточно плотного.

Толщины покрытий представлены в таблице 4.7. Как видно на начальном этапе (рисунок 4.36а) достаточно тяжело визуально отделить слои покрытия друг от друга, но уже достаточно хорошо угадывается, формирующийся промежуточный (средний) слой.

Толщина покрытий в зависимости от времени процесса изменяется практически линейно, для наглядности обратимся к диаграмме на рисунке 4.37. Из неё видно, что до 110 мин на образцах происходит практически линейный рост толщины всех слоев, причем скорость роста среднего слоя выше остальных. На образце №5 скорость роста покрытия снижается, при этом толщина внутреннего и внешнего слоев также снижается, а среднего наоборот возрастает. Если проанализировать изображение на рисунке 4.36д (образец №5), то можно увидеть, что общая пористость покрытий по сравнению с образцами №2,3 (рисунок 4.36б,в) заметно меньше, а граница между средним и внутренним слоями в виде трещины практически полностью исчезает. При этом сопоставление времени МДО образца №5 с видом формовочных кривых (рисунок 4.34), показывает, что покрытие формировалось на 4 стадии процесса, после падения U_a . Т.е. переход через границу между 3-ей и 4-ой стадией оказывает положительное влияние на пористость МДО покрытия: происходит уплотнение среднего слоя и образованием более однородного покрытия, что подтверждается изображением на рисунке 4.36д.

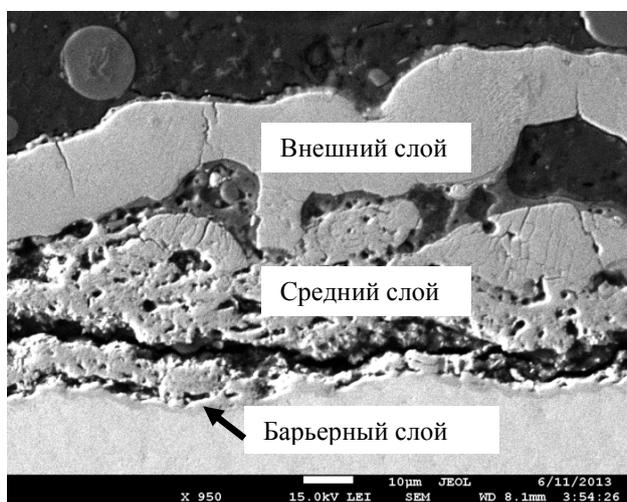
Таблица 4.7 – Толщина слоев на образцах №№1-5, сформированных в суспензионном электролите с $Al(OH)_3$

№№		1	2	3	4	5
Время, мин		20	50	80	110	160
Толщина, мкм	Внутренний слой	2	2	3	4	2
	Средний слой	11	17	32	46	57
	Внешний слой		15	21	25	18
	Общая	13	34	56	75	77

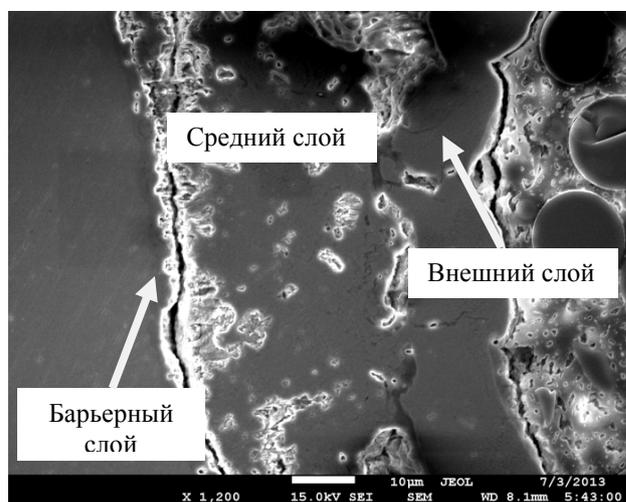


а)

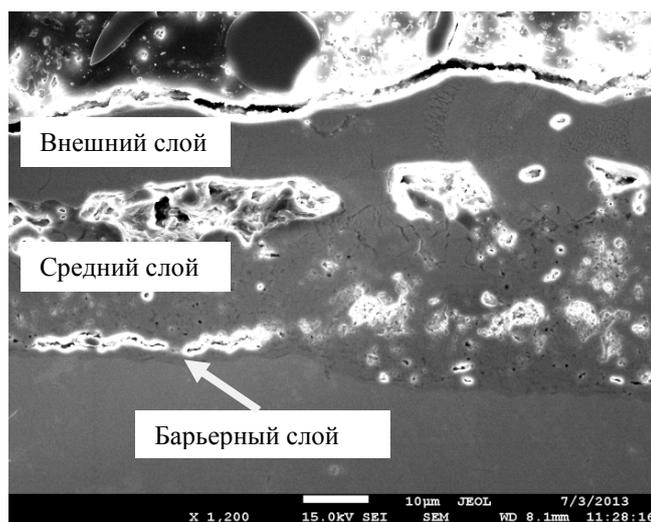
б)



в)



г)



д)

Рисунок 4.36 – Фотографии поперечных сечений покрытий на образцах №№1-5 (а-д, соответственно)

Зная общую толщину и массу покрытия, можно вычислить его относительную плотность. Полученные значения представлены на диаграмме (рисунок 4.38). Видно, что значение плотности покрытия №5 возрастает в полтора раза по сравнению с покрытиями на образцах №3,4, что также подтверждает факт уплотнения материала за счет исчезновения пористости среднего слоя покрытия.

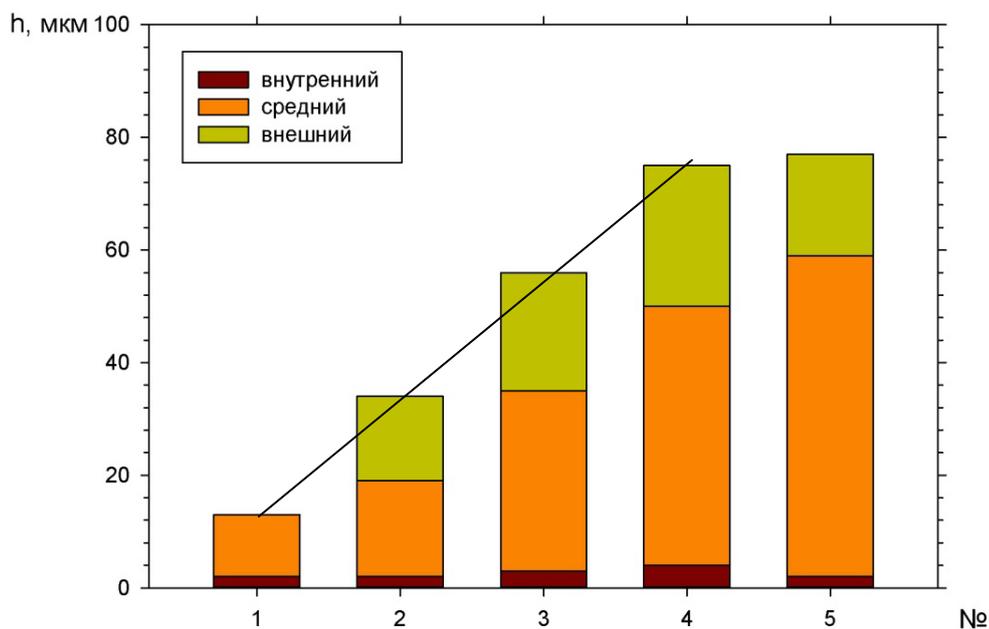


Рисунок 4.37 – Зависимость послойной и общей толщины покрытий от времени МДО

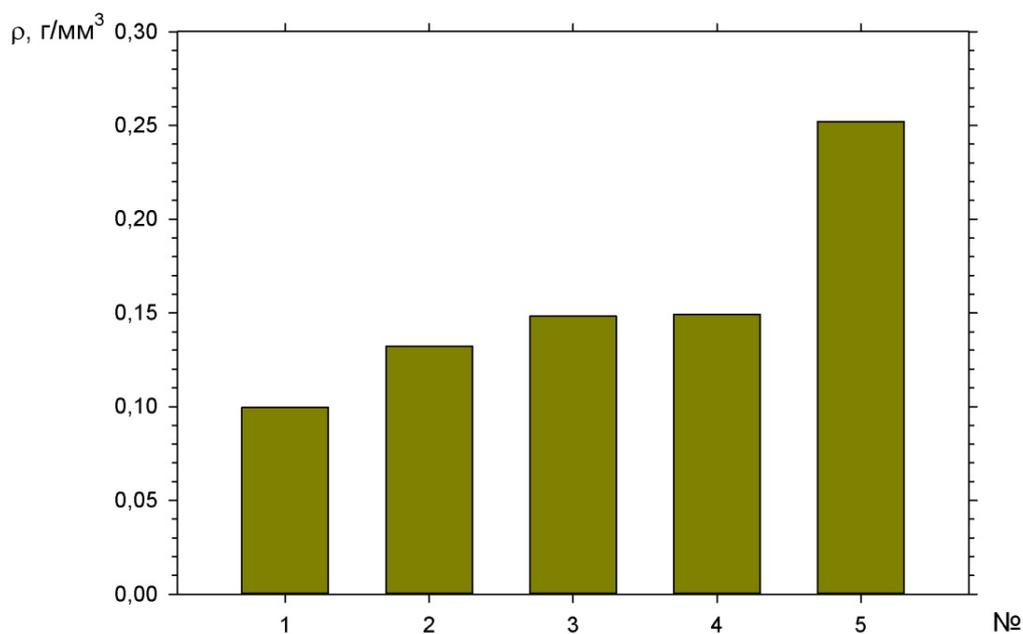


Рисунок 4.38 – Относительная плотность покрытий в зависимости от времени МДО

Необходимо также обратить внимание на несколько особенностей полученных покрытий. Во-первых, внутренний (барьерный слой) несмотря на пористость остальных слоев, и больших пор в среднем слое, является плотным и бездефектным (рисунок 4.39). Во-вторых, начиная с образца №2 и далее с увеличением времени МДО, на изображениях, полученных с помощью СЭМ при большом увеличении, во внешнем слое обнаруживается структура с размерами зерен $< 1\mu\text{м}$ (рисунок 4.40). Возникновение такой структуры покрытия является особенностью роста МДО покрытия на циркониевых сплавах, так как согласно проведенному в Главе 1 анализу, при достаточно толстых слоях она наблюдалась в покрытиях, сформированных другими исследователями [126-133].

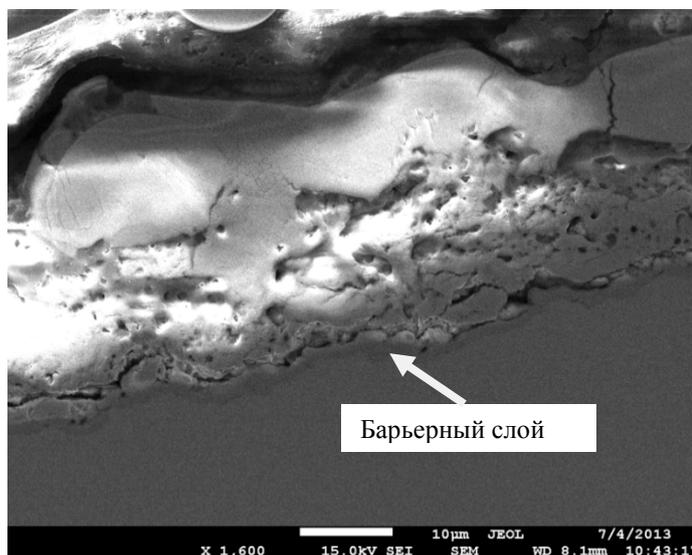


Рисунок 4.39 – Изображение поперечного сечения образца №2

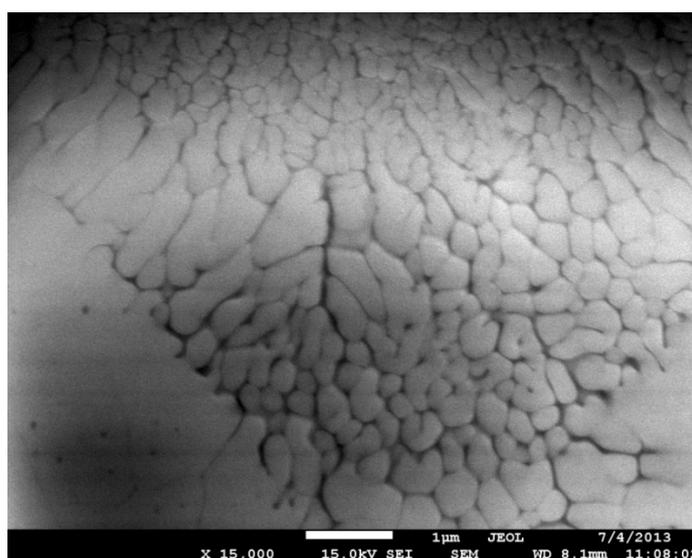
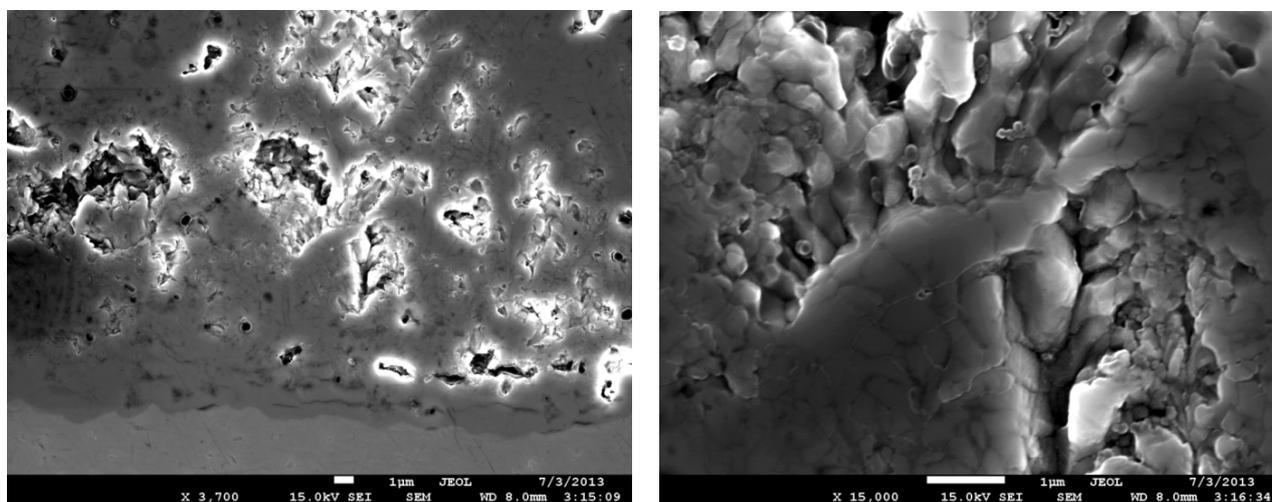


Рисунок 4.40 –Изображение внешнего слоя образца №2 при большом увеличении

Такая структура наблюдается во внешнем слое, который в течение всего процесса до 160 мин практически не изменяется по толщине, особенно по сравнению со средним слоем. Но для образца №5 эта структура начинает проявляться уже в среднем слое (рисунок 4.41).



а)

б)

Рисунок 4.41 – Изображение среднего и внутреннего слоев образца №5

На всех образцах с помощью методов энергодисперсионного (ЭДА) и волнового дисперсионного анализа (ВДА) был проведен анализ элементного состава поперечного сечения покрытий, который показал, что покрытие, в основном, состоит из атомов циркония и кислорода, в количестве соответствующем соединению двуокиси циркония, а также атомов ниобия соответствующего значению содержания атомов в сплаве Э110. Во внешнем слое всех покрытий регистрируются атомы алюминия, но не более 3,5% от всех содержащихся в нем атомов, в среднем слое содержание алюминия менее 0,5%. Присутствие атомов кремния еще более незначительное и по всему объему не превышает 0,5%.

Исследование элементного состава *поверхности* МДО покрытия проводилось на образце №5 методом ЭДА [188]. На рисунке 4.42 представлено изображение с СЭМ, на котором видно, что поверхность состоит из глобулярных структур и относительно равномерной области. Анализ элементного состава этих областей показал, что глобула, являющаяся местом выхода продуктов реакции из плазменного канала, обогащена кислородом (71% атомных долей) и цирконием (20%), а также регистрируется небольшое содержание кремния (6%) и алюминия (3%). Темная область (равномерная) на изображении (рисунок 4.42а), также обогащена кислородом (70%), а количество циркония снижается до 5%, при большом содержании кремния (19%). Кроме того, в этой области присутствуют атомы алюминия (5%) и калия (1%).

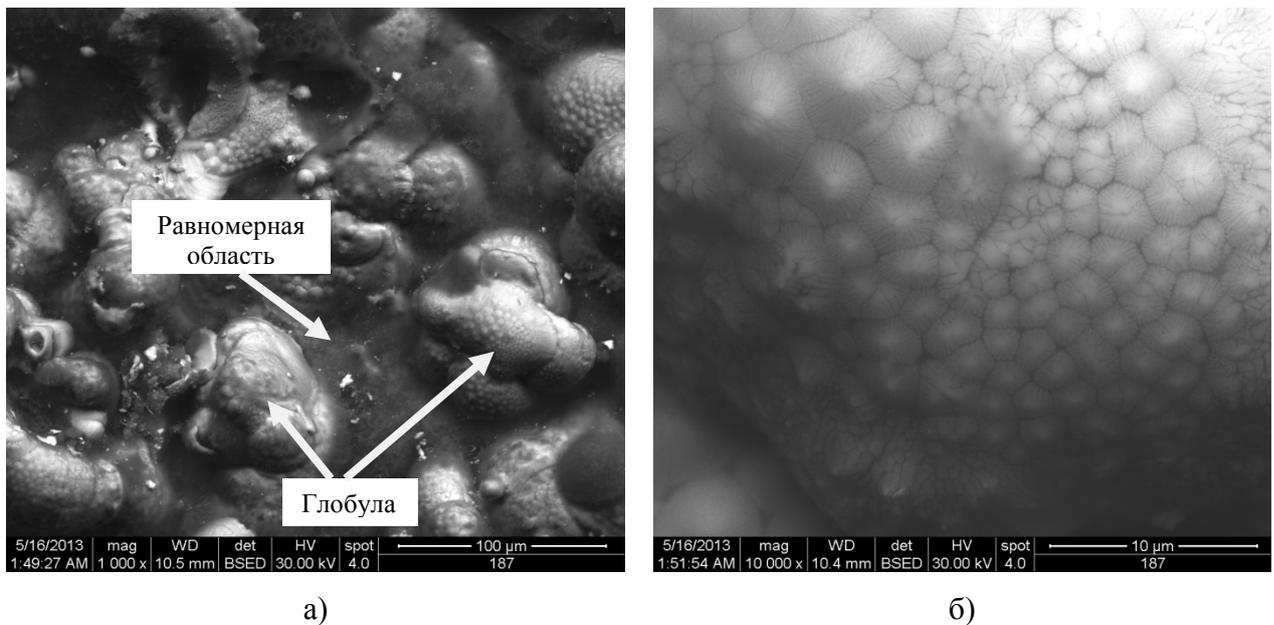
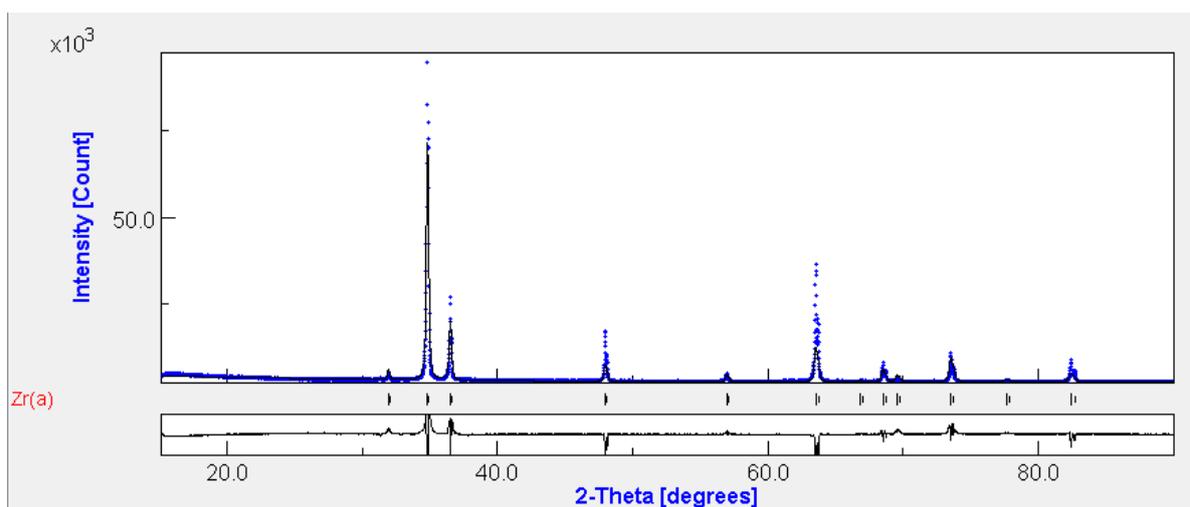


Рисунок 4.42 – Изображение поверхности образца №5: общий вид (а), увеличенное изображение глобулярной структуры (б)

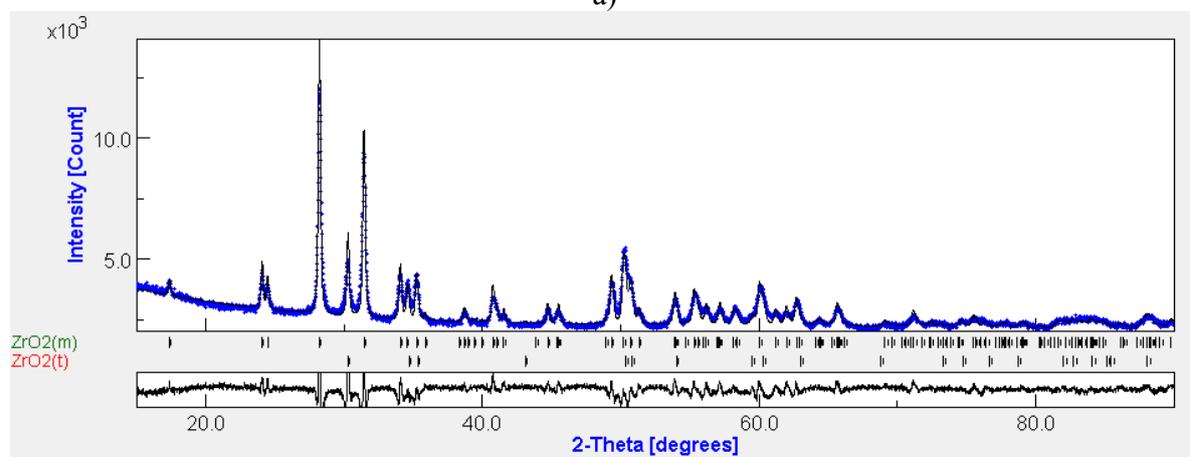
При большом увеличении изображения глобулы (рисунок 4.42б) можно наблюдать ярко выраженную структуру с величиной зерна от 500нм до 6мкм с развитой сетью трещин, расходящихся от границы зерна к её центру. Мелкозернистая структура образуется в процессе быстрого застывания материала из-за высоких скоростей охлаждения, связанных с близостью электролита.

Качественный фазовый анализ покрытия показал, что во всех образцах присутствуют две модификации ZrO_2 : (m) моноклинная $P2_1/a$ (14), PDF#00-037-1484 и (t) тетрагональная $P4_2/nmc$ (137), PDF#00-050-1089. В образцах №1 и №2 также присутствуют линии соответствующие отражению от материала подложки – α -Zr (гексагональная фаза $P6_3/mmc$ (194), PDF#00-005-0665).

Для количественного анализа фаз двуокиси циркония была применена асимметричная геометрия сканирования поверхности образца, при которой регистрировалось содержание только модифицированных фаз двуокиси циркония, что и позволило определить их количественное соотношение (рисунок 4.43, таблица 4.8). Как видно из таблицы, количество тетрагональной фазы двуокиси циркония не превышает 17% и достигает насыщения при реализации процесса МДО в течение 80 минут. Использование этой геометрии позволяет отстроиться от сигнала оксидов алюминия и кремния.



а)



б)

Рисунок 4.43 – Дифрактограммы эталонного образца без покрытия (а) и образца №6 (б)

Таблица 4.8 – Количественное соотношение фаз ZrO_2 в керамическом покрытии.

№	ZrO_2 (t), вес. %	ZrO_2 (m), вес. %
1	7	93
2	13	87
3	17	83
4	16	84
5	16	84

При использовании симметричной геометрии сканирования для образцов №4 и №5 наблюдались рефлексы оксида кремния переменного состава. Кроме того, на этих же образцах по данным симметричной геометрии была выявлена текстура Al_2O_3 – (012), поскольку на дифрактограмме наблюдались порядки отражения (012) и (024), группа симметрии R3C (гексагональная решетка). Сравнение дифрактограмм, полученных при различных геометриях сканирования поверхности образца №5 пучком, представлены на рисунке 4.44.

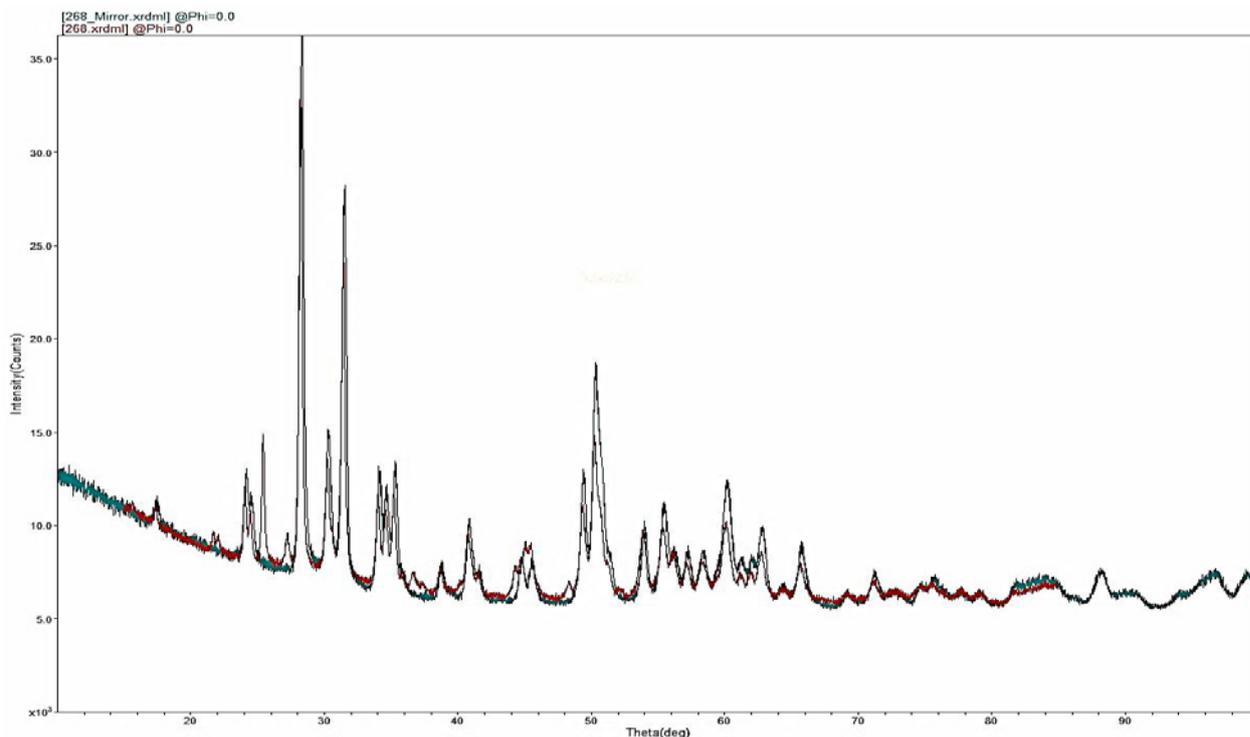


Рисунок 4.44 – Сравнение рентгенограмм образца №5 при разных геометриях сканирования поверхности пучком: синяя линия – асимметричная геометрия, красная – симметричная.

Значение среднего размера величины зерна Al_2O_3 в направлении $\langle 012 \rangle$ составила, по данным РФА, 40нм. На рисунке 4.45 изображена фотография, сделанная на СЭМ при большом увеличении внешнего слоя покрытия образца №5. Из этого рисунка видно, что размер зерен в покрытии равен $\sim 100\text{-}300\text{нм}$.

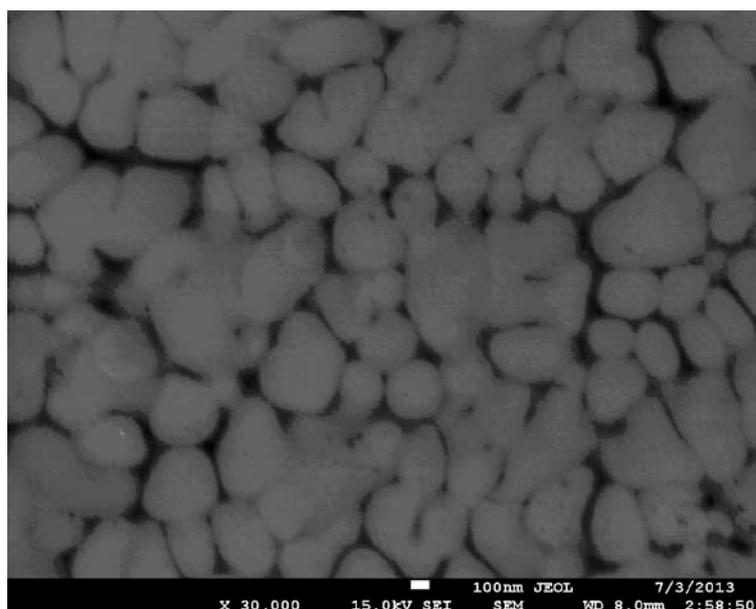


Рисунок 4.45 – Изображение с СЭМ внешнего слоя покрытия МДО образца №5

Для полученных образцов были проведены коррозионные испытания в автоклаве при температуре воды 360°C и давлении 200атм в течение 300 суток, для каждого режима было испытано по два образца (рисунок 4.46). Из анализа рисунка видно, что на конец испытаний все образцы показали отрицательный привес, но нужно отметить, что образец №1 с МДО покрытием, сформированным в течение 20 минут показал лучшую коррозионную стойкость по сравнению с контрольным образцом до 200 суток. Только на 200 сутки вес образца резко снизился и совпал с весом образцов №3 и №4, что может говорить об отслаивании покрытий во всех трех случаях.

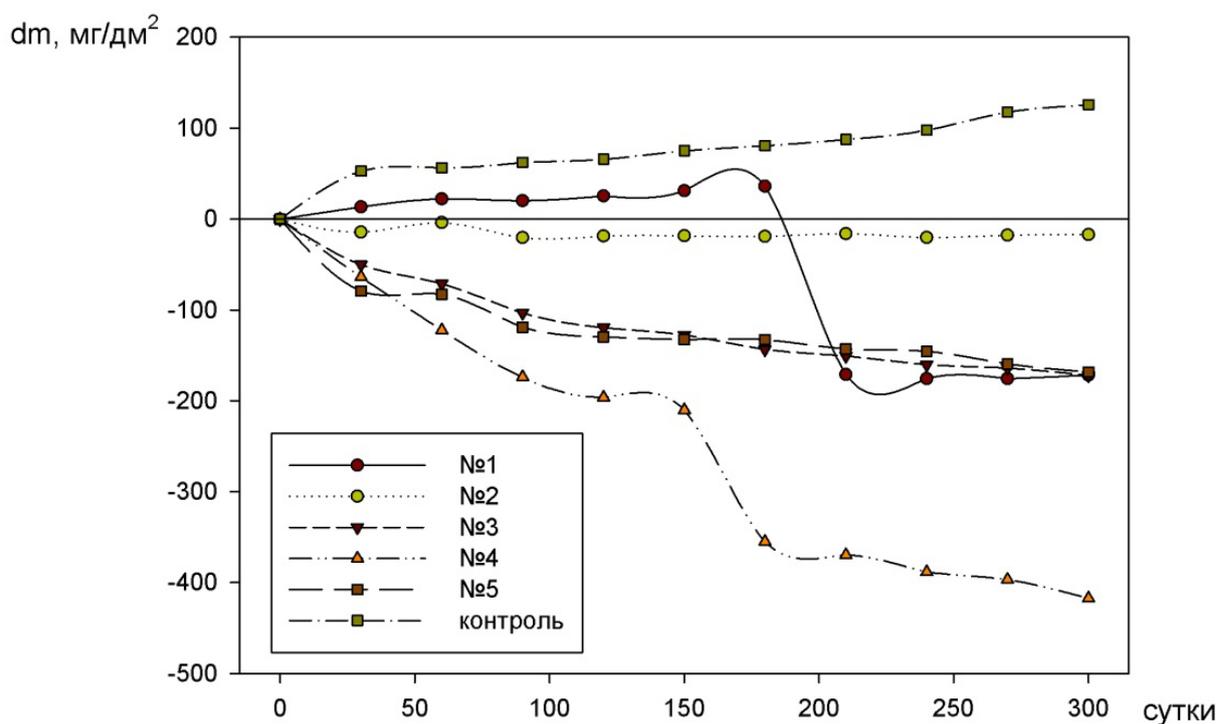


Рисунок 4.46 – Коррозионный привес образцов с МДО покрытиями, полученными в суспензионном электролите

Интересно поведение образца №2 с МДО покрытием, полученным в течение 50 минут, так скорость его окисления была практически постоянна в течение всего эксперимента.

Таким образом, как и в случае МДО покрытий, сформированных в электролитах без добавления порошков, наилучшие защитные свойства по коррозионной стойкости, показали более тонкие покрытия.

4.3 Исследование изнашивание МДО покрытий

Исследование изнашивание МДО покрытия, сформированного на алюминиевом сплаве Д16. Исследование изнашиваемости МДО покрытия, сформированного на сплаве Д16, проводились с использованием контртела из технического алмаза ОИ-12-2. Выбор такого материала контртела был обусловлен тем, что, из-за высокой твердости МДО покрытия, использование других, традиционно применяемых контртел, при изучении изнашивания (сталь ШХ15, Al_2O_3 , YSZ ($ZrO_2+Y_2O_3$)) давало неопределенность в определении типов разрушения МДО покрытия, из-за их непредсказуемого поведения и сильного износа. Так в случае использования Al_2O_3 в качестве контртела, в первые несколько циклов происходило его сильное разрушение, вызванное большими контактными нагрузками, что приводил к образованию контакта большой площади. Это же касается и YSZ, но процесс разрушения контртела, в этом случае, кроме всего прочего, сопровождался его интенсивным растрескиванием в первые несколько сот циклов, что привело к внедрению крупных абразивных частиц (~100-300мкм) в покрытие. Что касается стали ШХ15, то процесс изнашивания сопровождался образованием оксида железа в контакте и сильным разрушением контртела, при этом даже после 10^5 циклов МДО покрытие не разрушается, а на его поверхности место контакта выглядит в виде пятна большого диаметра коричневого цвета.

Для расчета параметров контакта: p_{Hz} – давление Герца (ГПа) в контакте, a – диаметр пятна контакта (мкм), были использованы следующие значения механических свойств материалов: модуль упругости технического алмаза $E_{ал} = 1054$ ГПа и коэффициент Пуассона $\nu_{ал} = 0,1$, модуль упругости Al_2O_3 $E = 300$ ГПа и коэффициент Пуассона $\nu = 0,27$ [136].

Одной из задач данной работы являлось определение границ переходов между режимами изнашивания исследуемой пары трения и установление основных типов разрушения при изнашивании в каждом режиме. По результатам анализа главы 2 был сделан вывод, что изнашивание тел при возвратно-поступательном движении претерпевает несколько переходов из режима в режим: фреттинг-износ (схватывание, смешанный режим, частичное проскальзывание, полное скольжение), возвратно-поступательное изнашивание.

Как было показано, для определения переходов между этими режимами используются различные критерии: переход между режимами фреттинга определяется с помощью критериев A , B и C ; переход фреттинг-износа в возвратно-поступательное изнашивание определяется из равенства: $D = 2a$.

С другой стороны, можно разделять режимы изнашивания материалов в соответствии с основными типами разрушения: умеренный износ – микроабразивный

механизм с ограниченным межзеренным и коррозионным разрушением; интенсивный износ – коррозионный и межзеренный механизм разрушения; экстремальный износ – разрушение растрескиванием под действием высокой температуры.

Для определения границы между процессом фреттинга и возвратно-поступательным изнашиванием применялись характеристики контакта, полученные по теории Герца для каждого значения, используемой в экспериментах нормальной нагрузки $F_n = 25-150\text{Н}$ ($p_{\text{Hz}} \approx 4,5-9\text{ГПа}$). Так, было определено, что граница между фреттингом и возвратно-поступательным изнашиванием при $F_n = 150\text{Н}$ ($p_{\text{Hz}} \approx 9\text{ГПа}$) находится на уровне 190мкм .

Определение переходных режимов для фреттинга осуществлялось экспериментальным путем по расчету механических и энергетических параметров петель фреттинга по разработанной методике (глава 2). Так, например, при нормальной нагрузке $F_n = 150\text{Н}$ переход из режима частичного проскальзывания в режим полного скольжения происходил около значения $D = 6\text{мкм}$, для которого были вычислены значения критериев $A = 0,62$ и $B = 0,34$, из формы петли представленной на рисунке 4.47.

Таким образом, были определены зависимости границ перехода между режимами фреттинга (частичного проскальзывания и полного скольжения) и возвратно-поступательного изнашивания, которые представлены на рисунке 4.48.

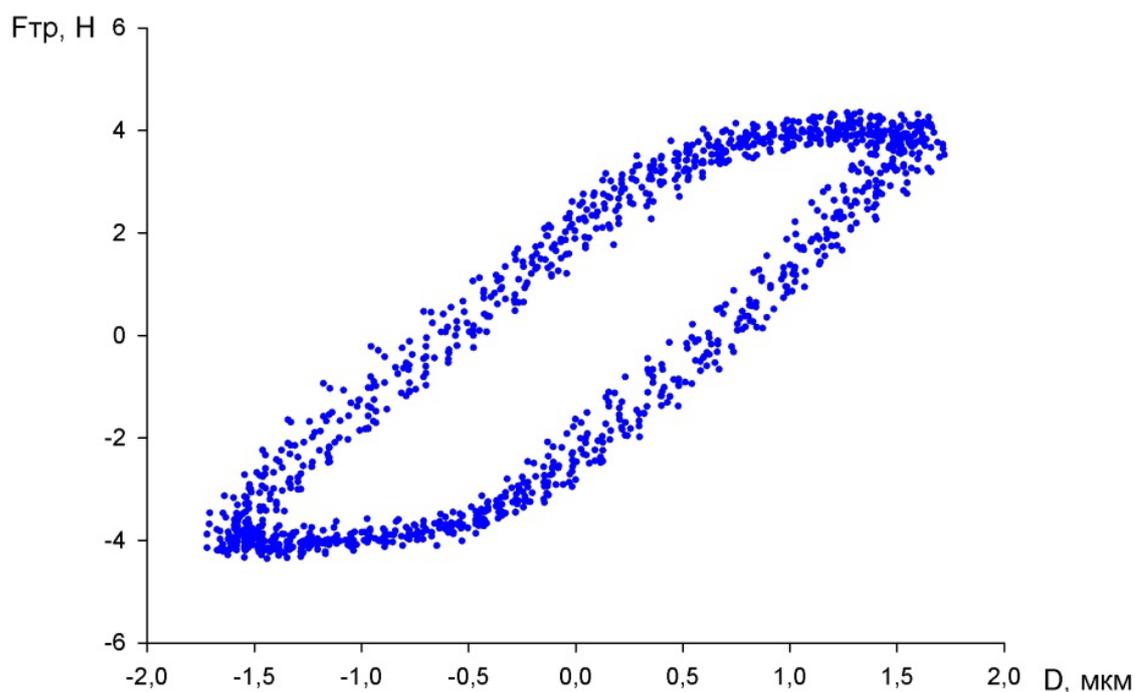


Рисунок 4.47 – Петля фреттинга при значении $D = 6\text{мкм}$.

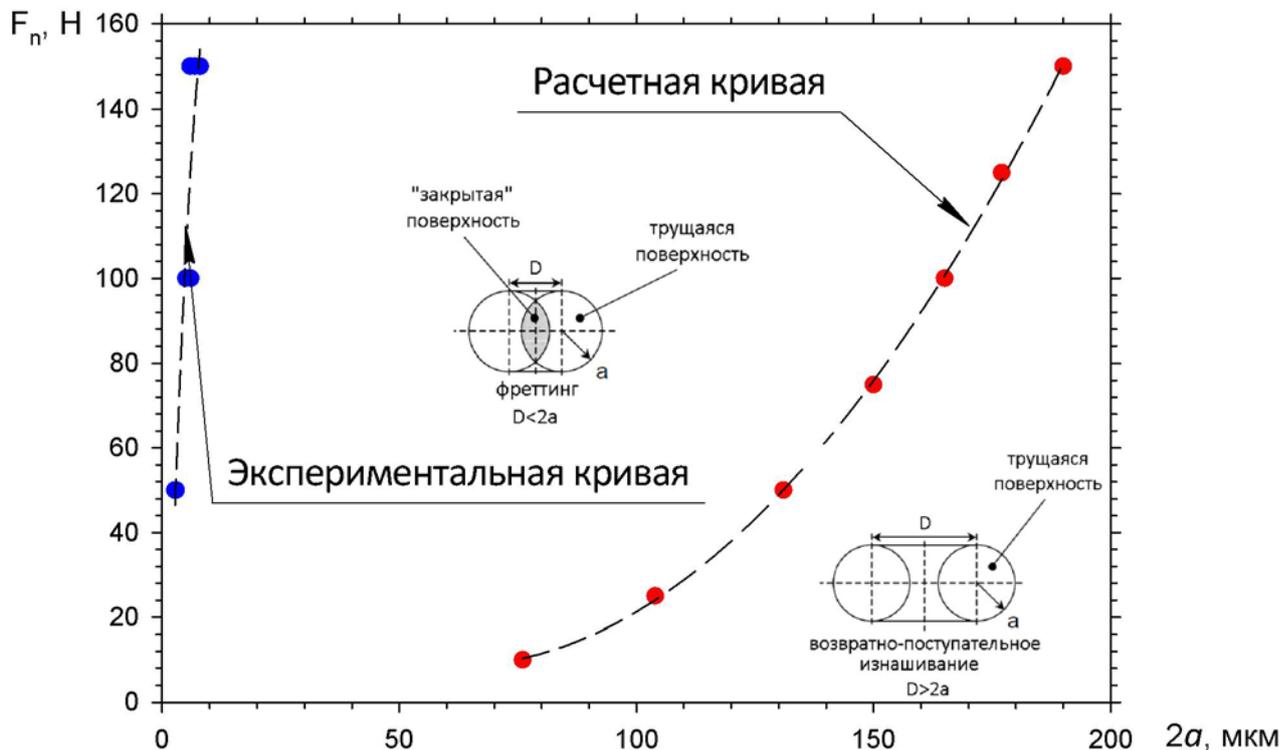


Рисунок 4.48 – Переход между режимами изнашивания в паре МДО покрытие/Алмаз ОИ-12-2

Исследование механизмов и определение режимов изнашивания проводилось последовательным увеличением значения перемещения (D) при фиксированной нормальной силе (F_n) по плану, представленному в таблице 4.9.

Таблица 4.9 — План проведения экспериментов

F_n , Н	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
D , мкм	6	10	20	40	60	80	100	150	200	300	400	500

Кроме того, для каждого эксперимента измерялся объемный износ образца с МДО покрытием в соответствии с разработанной методикой (глава 3). Часть средних профилей пятен износа, наложенных на толщину покрытия, представлена на рисунке 4.49.

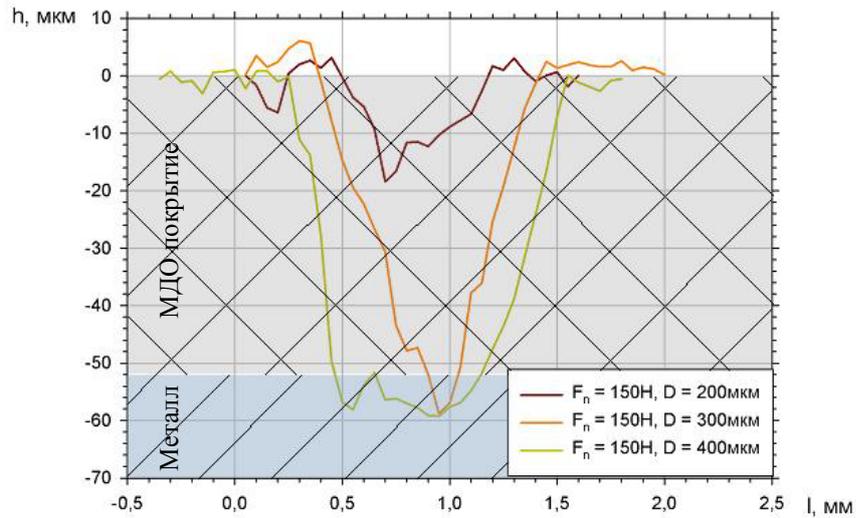


Рисунок 4.49 – Средние профили пятна износа

Знание этих величин позволило построить зависимость объемного износа образца с МДО покрытием (W_v) от значения D при $F_n = 150\text{H}$ (рисунок 4.50а). На представленном графике также показаны границы переходов из режима в режим для выбранной нагрузки.

Из рисунка 4.50б следует, что значение объемного износа (W_v) при переходе из режима частичного проскальзывания в режим полного скольжения претерпевает резкий скачок. В режиме полного скольжения значение объемного износа (рисунок 4.50а) линейно возрастает с увеличением значения D , но при достижении $D = 200\text{мкм}$, происходит резкий переход к степенной зависимости $W_v = F(D)$, что совпадает с переходом из режима фреттинга в режим возвратно-поступательного изнашивания. При достижении же значения $D = 500\text{мкм}$ интенсивность изнашивания образца несколько снижается.

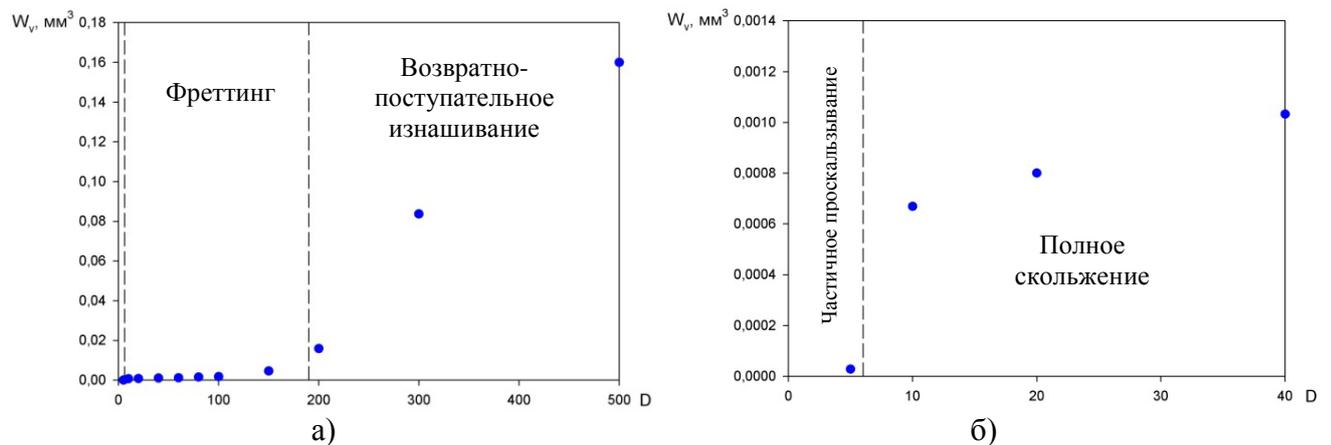


Рисунок 4.50 - Зависимость объемного износа образца с МДО покрытием (W_v) от значения перемещения (D) при возвратно-поступательном изнашивании (а), при фреттинге (б)



Рисунок 4.51 – Пятно повреждения МДО покрытия при $F_n = 150\text{Н}$ и $D = 6\text{мкм}$

Фотографии пятен характерных повреждений МДО покрытия, полученных при различных режимах возвратно-поступательного изнашивания представлены на рисунках 4.51-4.53. Так, в режиме частичного проскальзывания (рисунок 4.51) поверхность пятна практически не отличается от поверхности неповрежденной части покрытия, однако, измерение профиля поверхности, показывает наличие углубления сферической формы, что говорит скорее о чисто деформационном характере повреждения пятна. Отсюда следует, что в режиме частичного проскальзывания повреждение МДО покрытия в течение 10^5 циклов при экстремально высоком давлении 9ГПа выражается только в изменение формы пятна контакта.

При изменении значения перемещения D от 10 до 150мкм, характер повреждения пятна, представленный на рисунке 4.52, не меняется и представляет собой гладкую поверхность с рисками направленными по направлению движения контртела. При этом при визуальном осмотре абразив не был обнаружен, что может говорить о получении мелкой фракции дебрисов в результате разрушения ПС покрытия.



Рисунок 4.52 – Пятно повреждения МДО покрытия при $F_n = 150\text{Н}$ и $D = 150\text{мкм}$

При достижении значения $D = 200\text{мкм}$, происходит некоторое увеличение скорости изнашивания образца (рисунок 4.50а). На изображении, представленном на рисунке 4.53, видно, что в центре пятна износа появляется локальный скол покрытия. Такое повреждение может появляться под воздействием нескольких факторов. Во-первых, с увеличением D происходит увеличение роли абразивного износа, что приводит к большему «снятию» покрытия за один цикл трения. Повышение роли абразива при износе вызывает локальное повышение тангенциального напряжения, значение которого может превысить прочность покрытия и отслоение материала.

Толщина технологического слоя составляет $\sim 10\text{-}12\text{мкм}$, если обратиться к профилограммам, изображенным на рисунке 4.49, то видно, что повреждение образца произошло как раз на глубину, совпадающую с переходом между основным и технологическим слоем. Во-вторых, с увеличением D происходит возрастание скоростей возвратно-поступательного движения, что может вызвать существенное повышение температуры контакта. Если обратиться к рисунку 4.13, то видно, что технологический слой насыщен оксидом кремния, а это может вызывать возникновение напряжений на границе между основным и технологическим слоями в результате различных коэффициентов термического расширения (КТР) этих слоев. Кроме того, нужно учитывать факт плохой когезии МДО покрытия в технологическом слое и его высокую пористость.

Таким образом, факт скола покрытия, говорит о появлении межзеренного механизма растрескивания, что является признаком перехода из режима умеренного изнашивания в интенсивный.



Рисунок 4.53 – Пятно повреждения МДО покрытия при $F_n = 150\text{Н}$ и $D = 200\text{мкм}$

При достижении значения $D = 300$ эмм (рисунок 4.54) происходит сильное растрескивание МДО покрытия до подложки, что, судя по всему, связано с высокой температурой контакта, возникающей в результате высокой скорости относительного перемещения, а также плохим теплоотводом керамического покрытия. Кроме того, наблюдается появление порошка белого цвета (Al_2O_3), который заполняет все поры, в том числе и трещины, как показано на рисунке 4.55, демонстрирующего пятно повреждения при $F_n = 150$ Н и $D = 400$ ммк. Появление этого порошка, по-видимому, обусловлено фазовыми переходами из-за повышения температуры контакта частиц (дебризов) Al_2O_3 , появившихся в результате изнашивания.



Рисунок 4.54 – Пятно повреждения МДО покрытия при $F_n = 150$ Н и $D = 300$ ммк

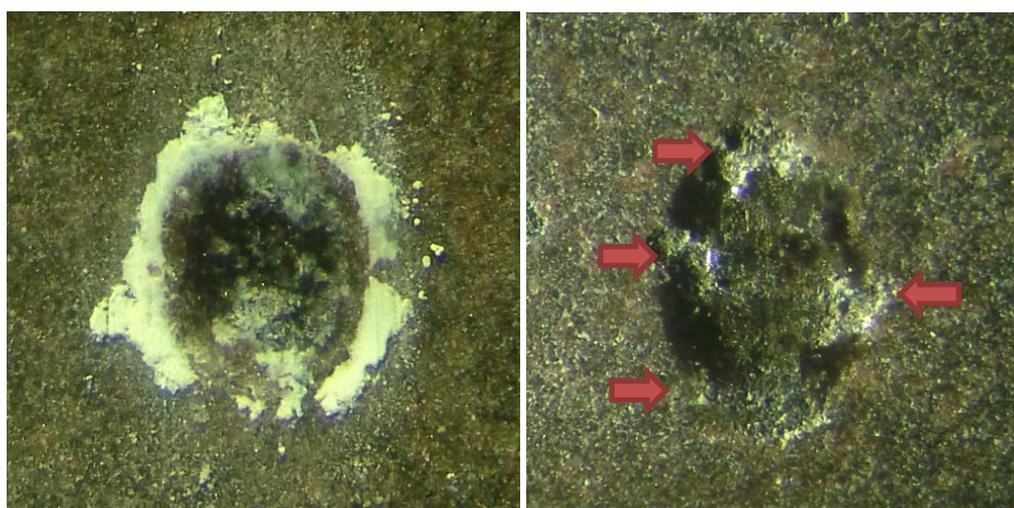


Рисунок 4.55 – Пятно повреждения МДО покрытия при $F_n = 150$ Н и $D = 400$ ммк

Таким образом, при возрастании значения D до 300-500мкм процессы изнашивания интенсифицируются и включают механизмы абразивного, коррозионного износа и растрескивания под действием термоудара, что приводит к переходу в режим экстремального изнашивания.

Результаты исследования структуры пятен износа на МДО покрытии показали, что процесс изнашивания при фиксированном значении нормальной нагрузки претерпевает четыре основных типа механического разрушения:

- В режиме частичного проскальзывания – визуального повреждения поверхности покрытия не выявлено, но обнаружено её деформирование под действием высокого давления ($p_{Hz} \approx 9\text{ГПа}$);
- В режиме полного скольжения - повреждение покрытия происходит под действием микроабразивного износа;
- Переход из режима фреттинга в режим возвратно-поступательного изнашивания совпадает с появлением механизма межзеренного растрескивания покрытия, связанного, в первую очередь, с отслоением технологического слоя из-за наличия в нем и на границе между слоями различных физических и механических неоднородностей;
- Достижение значения $D = 300\text{мкм}$ оказывается критическим для МДО покрытия. Происходит сильное растрескивание МДО покрытия, в течение $\sim 10^4$ циклов контртело достигает подложки. Главным механизмом разрушения является растрескивание под действием термоудара, сопровождающееся также ярко выраженными коррозионными явлениями.

Дальнейшие исследования были связаны с выявлением механизмов изнашивания при пониженных значениях нормальной силы $F_n = 125, 100, 75, 50, 25\text{Н}$. Результатами этих экспериментов стал график распределения объемного износа образцов (рисунок 4.56) и карта износа в зависимости от D и F_n (рисунок 4.57).

Как следует из анализа рисунка 4.57, основным механизмом разрушения покрытия при относительно малых нагрузках и перемещениях является микроабразивный износ. Образование абразива в этом режиме сопряжено с механизмом хрупкого разрушения верхних слоев МДО покрытия. При больших значениях перемещения и малых нагрузках возрастает значение скорости взаимного перемещения, т.е. повышение температуры контакта, и на ведущую роль выходит механизм фазовых превращений слоев Al_2O_3 . Напротив, при малых амплитудах и больших значениях нормальной нагрузки, механизм изнашивания остается неизменным вплоть до критических значений нормального напряжения, достаточного для разрушения исследуемого покрытия.

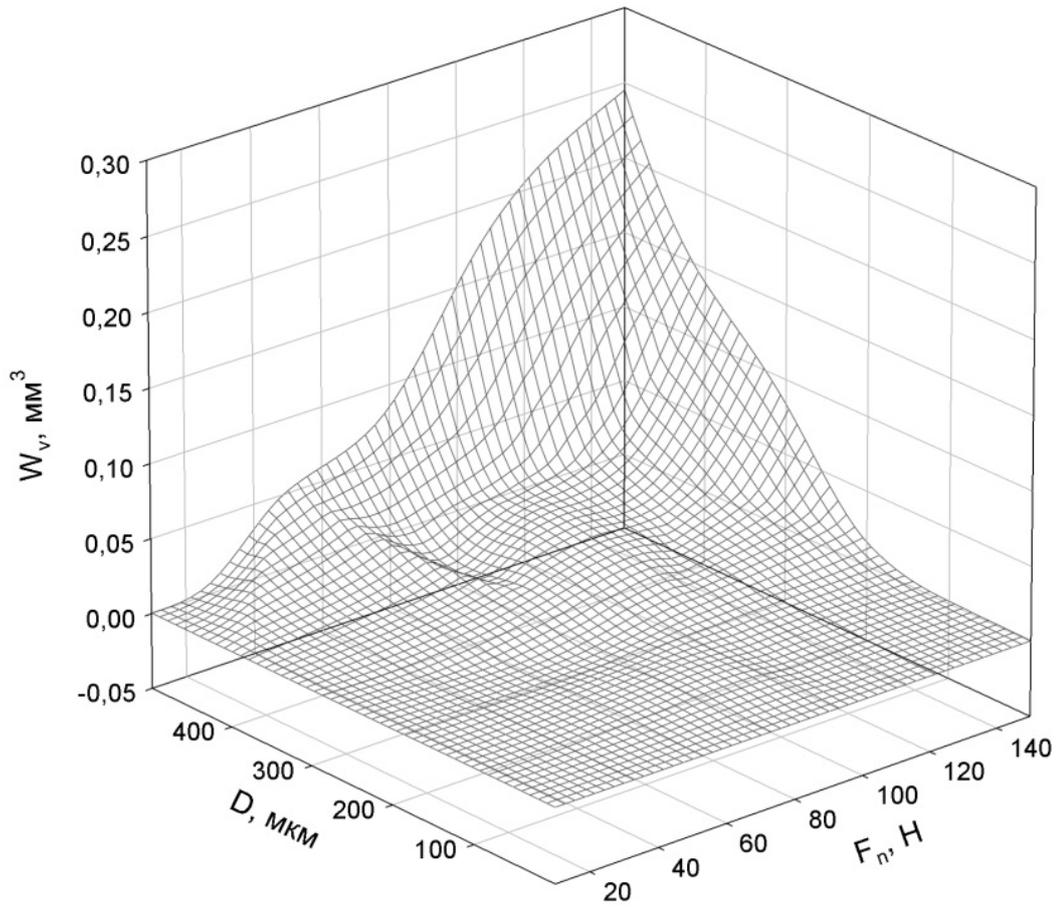


Рисунок 4.56 – Распределение объемного износа МДО покрытия на Д16

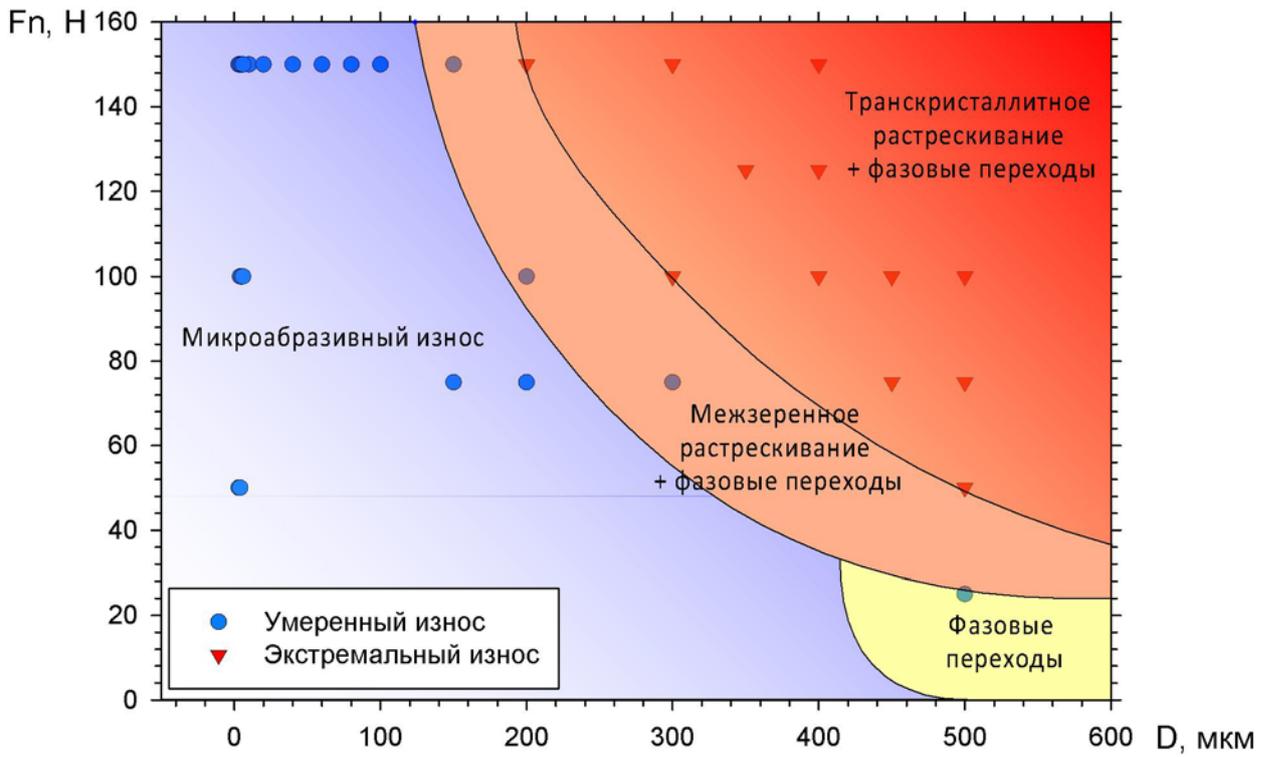


Рисунок 4.57 – Карта износа МДО покрытия на сплаве Д16

Далее в работе был использован *энергетический подход* для изучения процессов изнашивания основанный на изучении петель износа - ($F_{тр}-D$). Этот подход хорошо развит для процессов фреттинга (глава 2), но исследование таких петель в режиме возвратно-поступательного изнашивания также позволяет установить ряд интересных зависимостей.

В режиме фреттинг-износа по форме петли можно оценить характер взаимодействия трущихся тел (рисунок 4.47), и определить границы переходов между режимами частичного проскальзывания и полного скольжения. С учетом этой информации строится карта фреттинга (рисунок 4.58а), которая дает наглядную картину изменения механизмов изнашивания трущихся тел по всей области задаваемых нагрузок и перемещений.

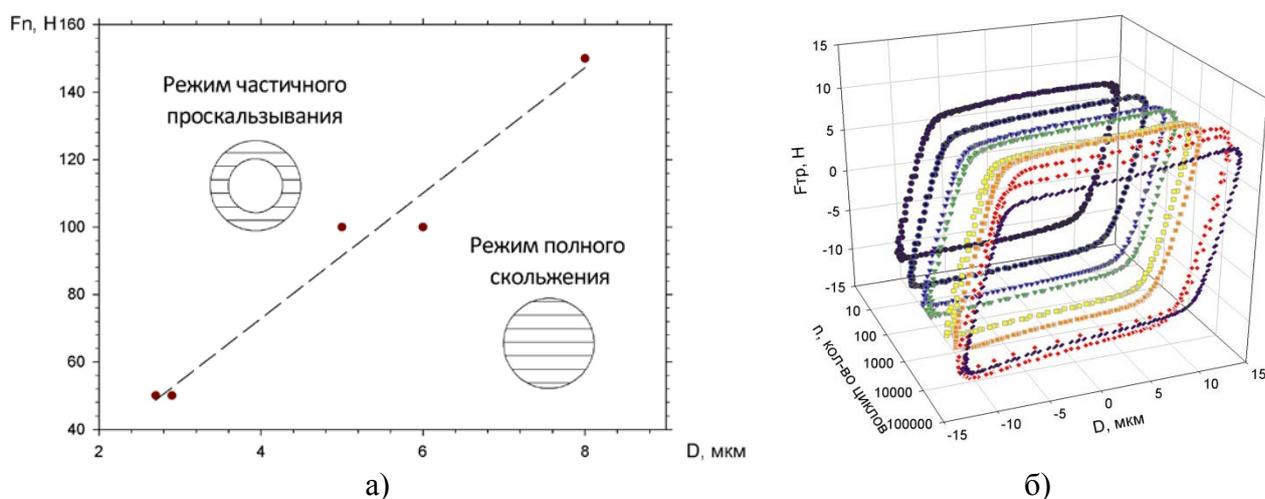


Рисунок 4.58 – Карта фреттинга процесса изнашивания МДО покрытие/Алмаз технический (а), изменение формы петель износа с увеличением количества циклов в режиме полного скольжения при $F_n = 150\text{Н}$ и $D = 25\text{мкм}$ (б)

Кроме того, регистрация петель износа позволяет определять количество энергии затрачиваемой за один цикл трения (E_{di}) и полную рассеиваемую энергию за весь эксперимент (E_d) (рисунок 4.58б), а также рассчитывать средний коэффициент трения (μ_e) по

следующим выражениям:

$$E_{di} = \sum_{j=1}^n F_{\text{тр}j} D_j, \quad E_d = \sum_{i=1}^n E_{di}, \quad \overline{\mu_e} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{E_{di}}{4D_i F_{\text{тр}i}}.$$

Как было определено выше, при условиях $F_n = 150\text{Н}$ и $D = 25\text{мкм}$ процесс изнашивания происходит в области фреттинга в режиме полного скольжения, при этом наблюдается умеренный износ покрытия, происходящий по микроабразивному механизму. При таких условиях форма петли износа – равномерная, как показано на рисунке 4.58б.

При $F_n = 150\text{Н}$ и $D = 400\text{мкм}$, когда процесс находится в области возвратно-поступательного трения при экстремальном характере износа, происходящего по механизму растрескивания под действием термоудара, характер изменения формы петли износа резко

меняется (рисунок 4.59а). Как видно из рисунка, уже в первых циклах трения в крайних точках происходит резкий заброс значения силы трения, что соответствует характеру повреждения, показанному на рисунке 4.54. Появление мест с забросом силы трения на петле износа говорит о том, что за один цикл трения происходит значительное изнашивание материала и проникновение контртела в покрытие, что вызывает несоответствие формы пятна износа на краях, полученной в предыдущем акте трения. Т.е. в этом случае наблюдается взаимодействие края пятна повреждения на покрытии с контртелом по ударному или сдвиговому механизму, что и отображено на рисунке 4.59а.

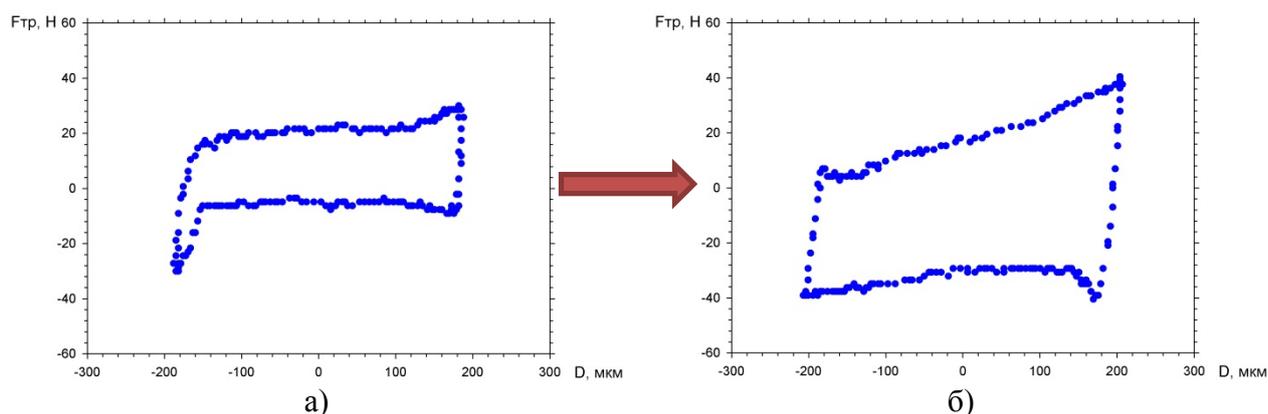


Рисунок 4.59 – Петли износа для режима трения при $F_n = 150\text{Н}$ и $D = 400\text{мкм}$ в начале и конце эксперимента

С течением времени происходит полная деградация МДО покрытия, выраженная в изнашивании покрытия до подложки, что находит отображение в увеличении рассеиваемой энергии (ширины петли), а также в уменьшении величины пиков в крайних точках (рисунок 4.59б). При начале взаимодействия контртела с металлом меняется тип механического разрушения поверхности из-за изменения физико-химических и механических свойств трущейся поверхности (вместо хрупкого тела с контртелом начинает взаимодействовать пластичное, возрастает скорость отвода тепла от поверхности трения), что приводит к резкому уменьшению скорости износа. В этом случае по резкому изменению формы петли износа можно определить момент, когда происходит разрушение покрытия (рисунок 4.60а). Из этого рисунка видно, что при наступлении $\sim 10^4$ циклов, пики в крайних точках пропадают, и петля принимает трапециевидную форму, и при этом происходит резкое увеличение рассеиваемой энергии, величина которой показана на диаграмме (рисунок 4.60б).

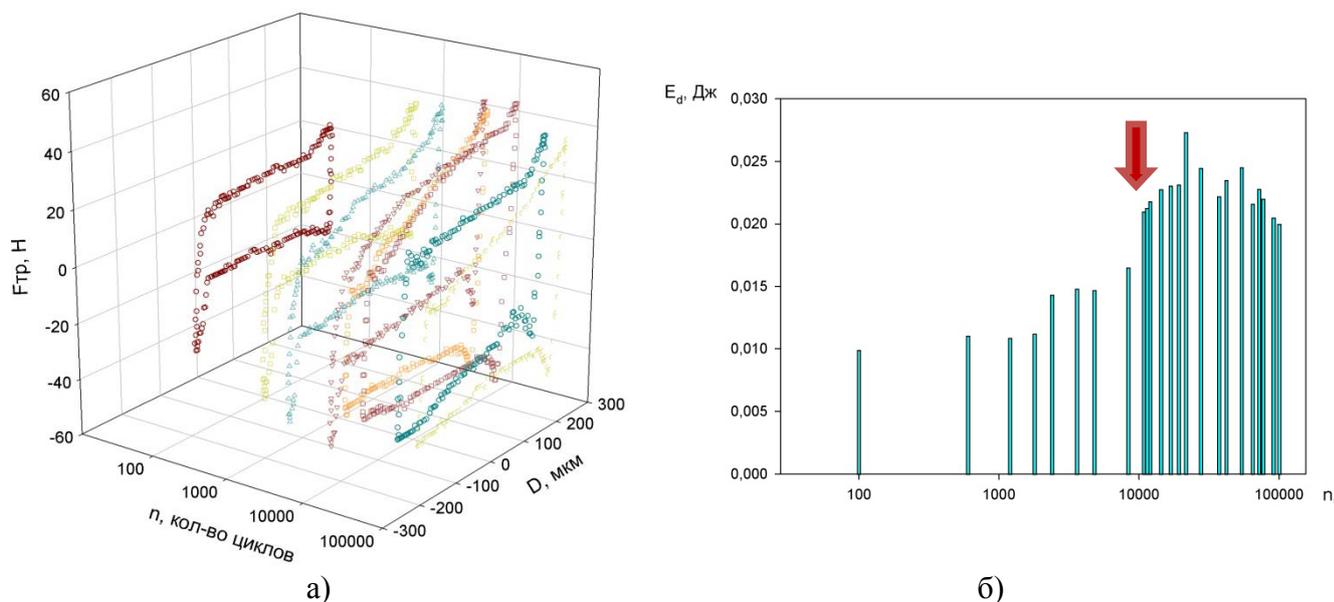


Рисунок 4.60 – а) Изменение формы петли износа в зависимости от числа циклов, б) Изменение рассеиваемой энергии в зависимости от числа циклов

Таким образом, анализ петель износа, получающихся при экстремальном характере разрушения, показало, что оно происходит с первых циклов возвратно-поступательного трения. При этом наряду с механизмом разрушения покрытия от термоудара действуют ударный и сдвиговый механизмы, которые выражаются в появлении забросов силы трения на петле износа. Также, непрерывно регистрируя значения рассеиваемой энергии в процессе эксперимента, можно определять момент полного разрушения покрытия.

На основании характера изменения петель износа и полученной карты механизмов разрушения МДО покрытия (рисунок 4.57), был сделан вывод о том, что для образцов, подверженных экстремальному износу, существует критическая величина нагрузки, прикладываемой к контакту, при которой происходит разрушение покрытия. Так как разрушение покрытия происходит с первых циклов трения (рисунок 4.59а), то значение критической нагрузки может быть выражено через энергию, прикладываемую к контакту (полную энергию) за один цикл трения (E_t). Для каждого проведенного эксперимента было подсчитано значение этой энергии и построен график, на котором обозначен вид режима разрушения каждого образца (рисунок 4.61) и эмпирическим путем определена граница энергии ($E_{кр}$) при пересечении которой происходит экстремальное разрушение МДО покрытия, сформированного на сплаве Д16. В нашем случае она составила величину $E_{кр} = 6,1\text{мДж}$.

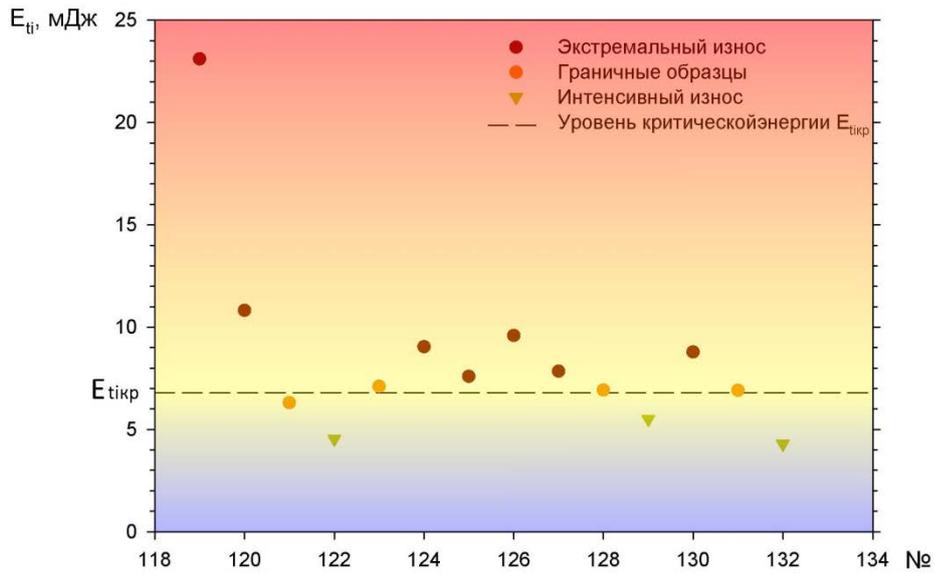


Рисунок 4.61 – Уровень критической энергии ($E_{кр}$)

Так как полная энергия (E_{ti}), приложенная к контакту, рассчитывалась по формуле:

$$E_{ti} = (|F_{тр_{maxi}}| + |F_{тр_{mini}}|) D_i, \text{ а } F_{тр} = \bar{\mu}_s F_n, \text{ то } E_{ti} = 2\bar{\mu}_s F_{ni} D_i.$$

Приравнивая значение $E_{ti} = E_{кр}$, получаем функцию:

$$E_{кр} = 2\bar{\mu}_s F_{ni} D_i = 0,0061.$$

С помощью полученной функции, была построена граница перехода из режима интенсивного износа в экстремальный (рисунок 4.62).

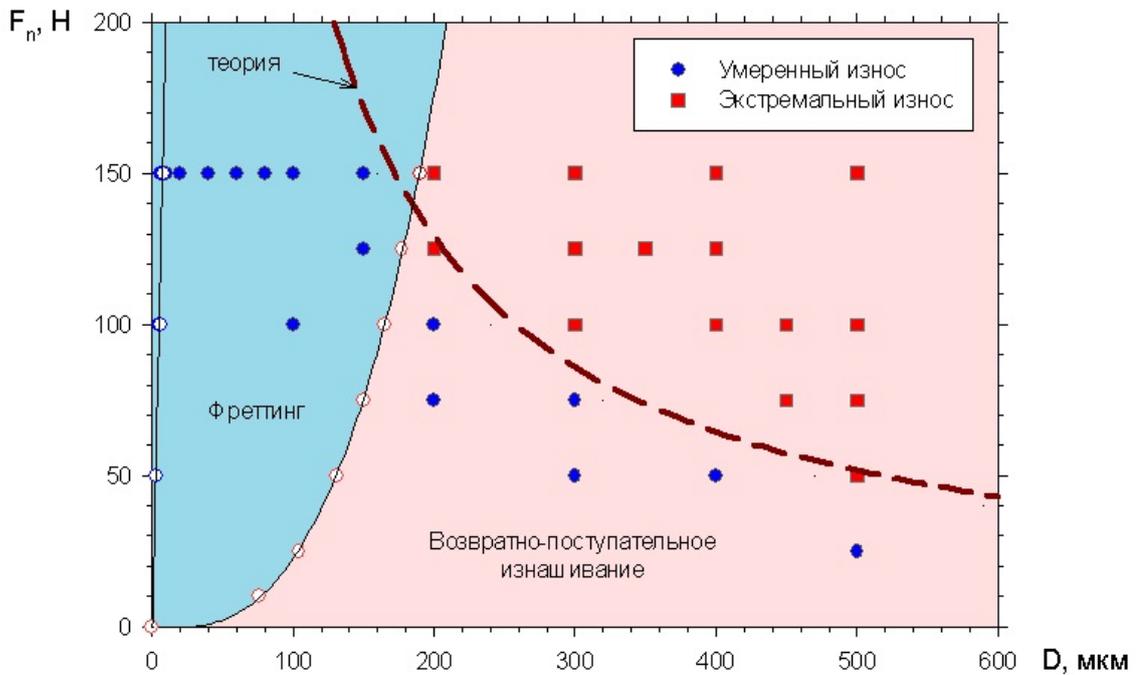


Рисунок 4.62 – Граница перехода в режим экстремального износа при возвратно-поступательном изнашивании

Как видно из рисунка 4.62 рассчитанная кривая хорошо совпадает с границей перехода из интенсивного режима разрушения в экстремальный по всему исследуемому диапазону нагрузок и перемещений, но при этом необходимо отметить, что при увеличении нормальной нагрузки существует предел, определяемый прочностью покрытия. С другой стороны при дальнейшем увеличении значения перемещения, можно ожидать изменения механизма изнашивания, связанного с тем, что происходит дальнейший рост скорости, и, кроме того, увеличивается интегральная площадь контакта.

Проведенные исследования позволили перейти к *предсказанию значений износа трущихся тел* при различных параметрах изнашивания. Важнейшим фактором в моделировании процесса износа является определение границ, в которых осуществляется приемлемое совпадение модели с экспериментом. Обычно несовпадение модели с экспериментальными данными может происходить при изменении механизма износа.

Выше в работе были определены границы переходов режимов трения. Поэтому для моделирования поведения пары трения можно воспользоваться областью, включающую режим умеренного и интенсивного износа при возвратно-поступательном изнашивании и зону полного скольжения фреттинга. Для этой области можно рассчитать энергетический коэффициент износа (α), который определяется по следующему выражению:

$$\alpha = \frac{W_v}{\sum_{i=1}^n E d_i}$$

Для всех экспериментов, вошедших в рассматриваемую зону, была построена зависимость объемного износа образцов (W_v) и полной рассеиваемой энергии (Ed) за весь эксперимент в исследуемом контакте (рисунок 4.63). Таким образом, было определено, что значение усреднённого коэффициента равно: $\alpha = 25 \times 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Дж}$.

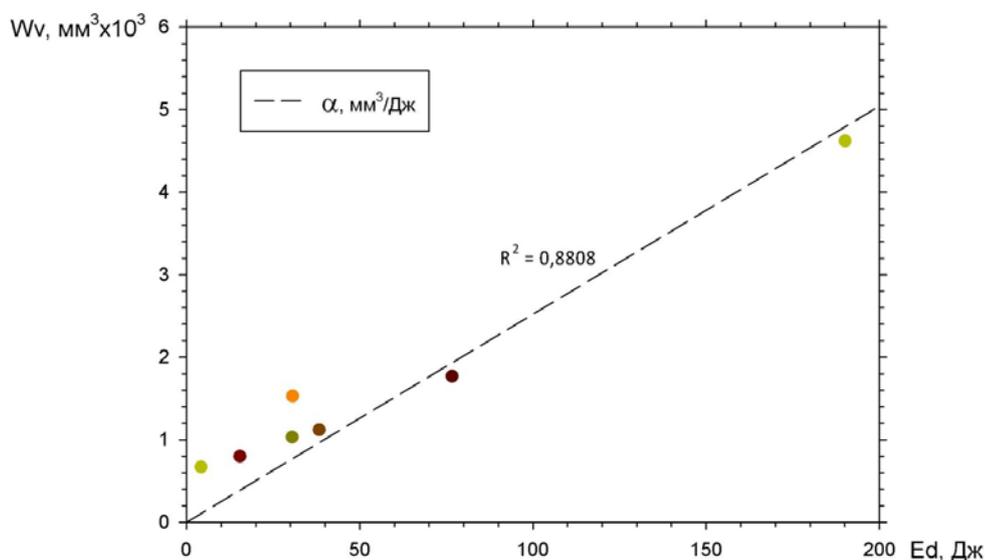


Рисунок 4.63 – Энергетический коэффициент объемного износа для МДО покрытия, сформированного на сплаве Д16

Отсюда следует, что зная значения коэффициента α , можно прогнозировать объемный износ покрытия при различных режимах нагружения, не выходя за рамки рассматриваемого режима разрушения.

По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. С использованием факторного эксперимента и планирования на симплексе получены зависимости выбранных параметров оптимизации от режимов процесса МДО (плотности тока, времени оксидирования, температуры и состава электролита).
2. Получены регрессионные математические модели для скорости роста, количества электричества, микротвердости, толщины слоев, пробивного напряжения МДО покрытия на сплаве Д16 и АК4-1.
3. С учетом анализа реализованного симплекс-центроидного плана эксперимента определены оптимальные составы электролитов, обеспечивающих высокую износостойкость МДО покрытий.
4. Детально исследован МДО процесс на циркониевом сплаве Э110, позволивший определить особенности и механизм роста МДО покрытия, получены результаты по повышению коррозионной стойкости образцов. Показаны преимущества использования суспензионного электролита с порошком $Al(OH)_3$.
5. Опробована разработанная методика и построены карты износа и фреттинг-износа МДО покрытий с определением областей и механизмов разрушения покрытия.
6. С использованием энергетического подхода к изучению процесса изнашивания определен критерий перехода из режима интенсивного разрушения МДО покрытия в экстремальный. Определен энергетический коэффициент износа, позволяющий прогнозировать объемный износ МДО покрытия при различных режимах нагружения.

5. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

5.1. Опытный технологический процесс МДО покрытий для защиты от износа и фреттинг-износа стакана блока насосов ГТД РД 33

Для защиты от износа внутреннего диаметра $42^{+0.027}$ стакана подшипника 38.07.00031 блока насосов 88П418 двигателя РД 33 серии 4 ОАО «ММП им. В.В. Чернышева», выполненного из сплава АК4-1 (рисунок 5.1а), был разработан технологический процесс и определены оптимальные режимы формирования покрытия методом МДО.

В ходе эксплуатации насоса было установлено, что внутренний диаметр стакана в контакте со стальной внешней обоймой, вставляемого в него подшипника, быстро изнашивается, что приводит к перераспределению нагрузок в контактирующих поверхностях деталей насоса и преждевременному выходу его из строя.

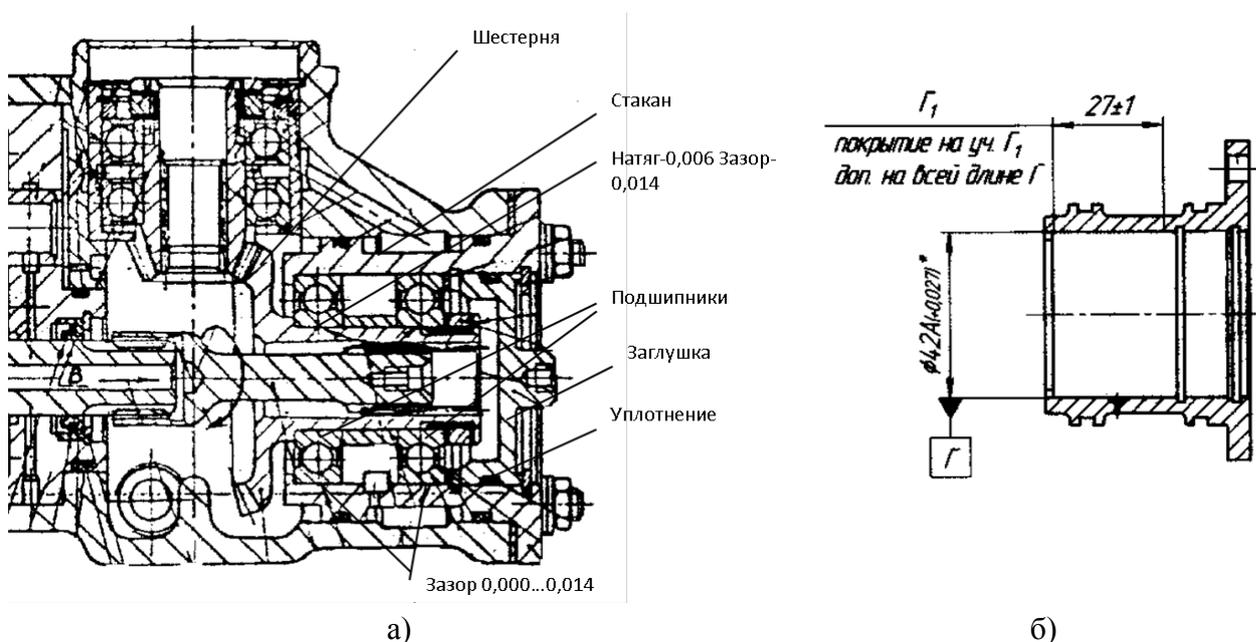


Рисунок 5.1 – а) блок насоса 88П418 двигателя РД 33 серии 4, б) место нанесения покрытия на стакан подшипника 38.07.00031

Предприятием было сформулированы следующие требования к покрытию:

- Определено место нанесения покрытия с обеспечением его равномерности по диаметру к образующей (рисунок 5.1б);
- Высокая износостойкость и коррозионная стойкость;
- Прочные адгезионные и когезионные связи;

- Хорошая обрабатываемость абразивным инструментом для обеспечения заданной точности посадочного диаметра $45^{+0.027}$;
- Шероховатость после обработки не хуже $Ra = 2,5$;
- Толщина покрытия после обработки ≥ 30 мкм;
- Допускается нанесения покрытия на все конструктивные элементы внутри стакана с последующей обработкой;
- Не допускается закупоривание отверстия $\varnothing 0,8$ м (рисунок 5.2).

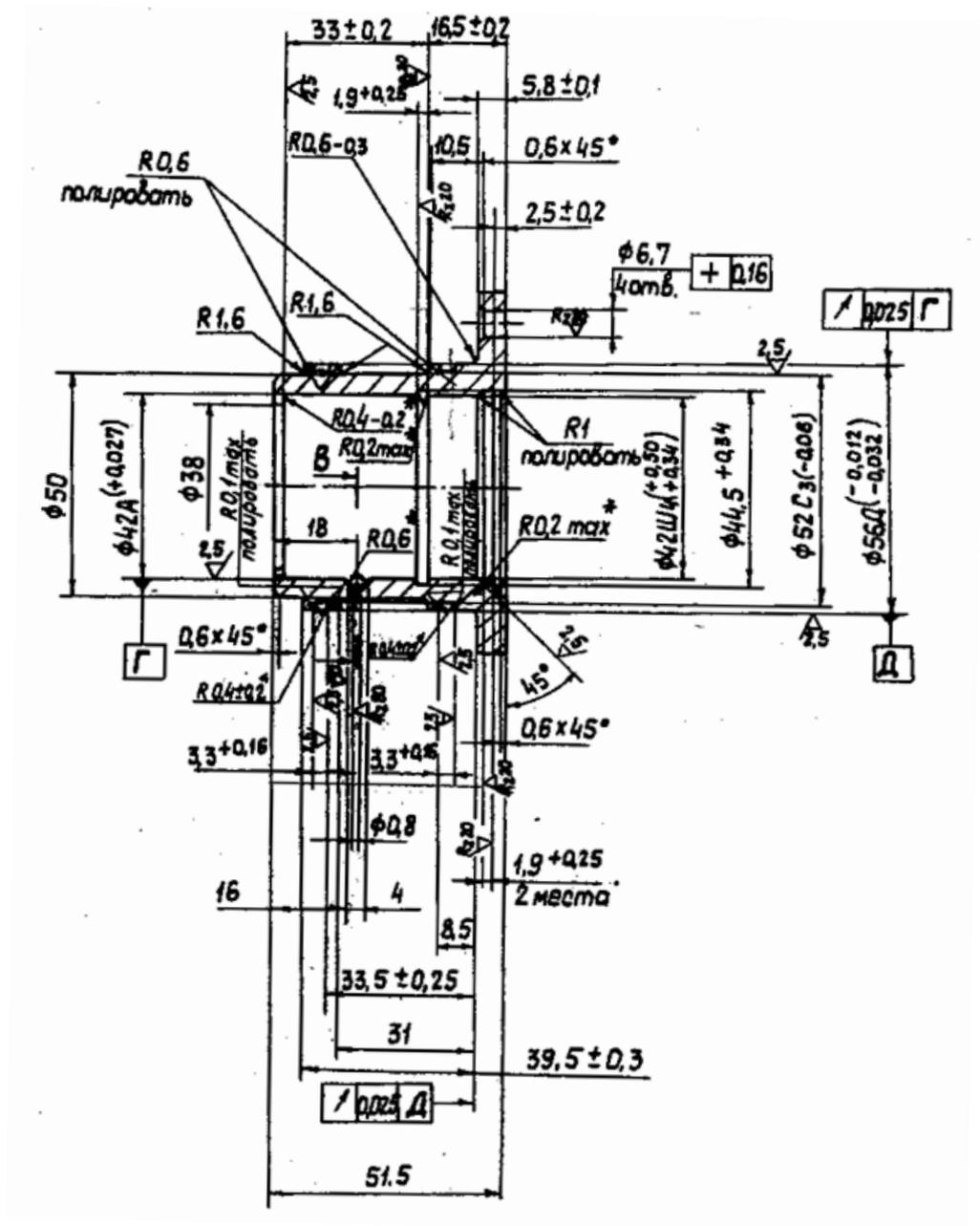


Рисунок 5.2 – Чертеж стакана подшипника 38.07.00031 блок насоса 88П418 двигателя РД 33 серии 4

Для определения режима формирования МДО покрытия были использованы результаты нахождения оптимального по характеристике микротвердости H_c покрытия на сплаве АК4-1, представленные в разделе 4.2.1.

В качестве режимных параметров были выбраны значения соответствующие полученному максимальному значению $H_c=2327$ кг/мм²: концентрация щелочи- $C_{\text{кон}}=1$ г/л, концентрация жидкого стекла $C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}=4,69$ г/л, концентрация бората $C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}=5$ г/л, плотность тока $j=13\text{A}/\text{дм}^2$, температура электролита поддерживалась постоянной- 25°C , суммарное время оксидирования - 240 мин, из них первые 60 мин плотность тока выдерживалась постоянной, а в оставшееся время (180 мин) происходило самопроизвольное снижение плотности тока по мере роста покрытия.

Для исследования параметров характеристик износостойкости были изготовлены образцы из АК4-1 $\varnothing 30$ мм, толщиной 7 мм, на которых были сформированы МДО покрытия в представленном выше режиме. Также были изготовлены металлографические шлифы и на полученных образцах измерена микротвердость по сечению покрытия (рисунок 5.3).

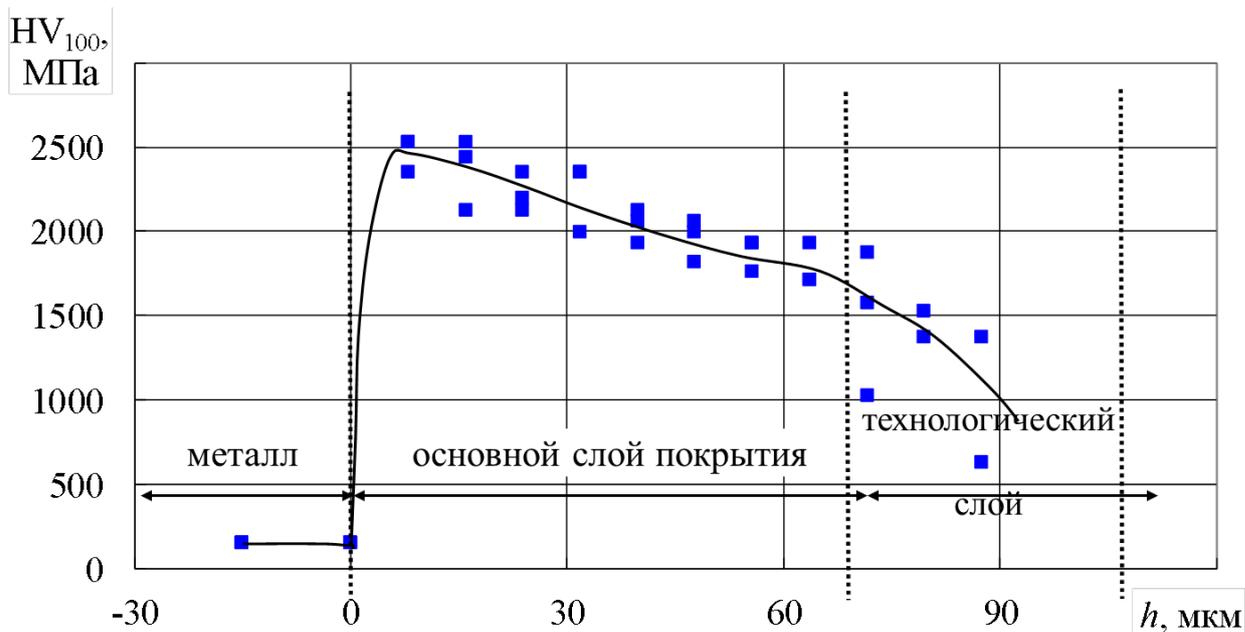


Рисунок 5.3 – Изменение микротвердости покрытия по сечению на образце с покрытием

Испытания на износостойкость были проведены на машине трения (рисунок 3.8) при следующих условиях: возвратно-поступательное движение в режиме полного скольжения; вид контакта - сфера ($\varnothing 12,7$ мм, ШХ15)/плоскость (АК4-1); частота перемещения $f = 20\text{Гц}$; полное скольжение $D = 350$ мкм; нагрузка на контакт $F_n = 10$ Н;

число циклов трения $n=10^5$ циклов; среда - воздух, масло И20, масло ИПМ10. Результаты испытаний приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Результаты испытаний образцов из АК4-1 с МДО покрытием

Среда		Сухое трение	Масло И-20			Масло ИПМ10		
Пара трения		ШХ15-АК4-1	ШХ15-АК4-1	ШХ15-(АК4-1 анодир)	ШХ15-(АК4-1 МДО)	ШХ15-АК4-1	ШХ15-(АК4-1 анодир)	ШХ15-(АК4-1 МДО)
Давление Герца в контакте (P_{Hertz} , МПа)		545	545	545	~1000	545	545	~1000
Коэффициент трения (μ)		~1 (схватывание)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Объемный износ ($мм^3 \times 10^3$)	ШХ15	11	1,2	0,3	0,1	1,1	0,7	0,3
	АК4-1	17	4,5	0,1	0	6,3	0,2	0
Продукты износа:		Порошок (черный) Al_2O_3 и FeO с металлич. включениями	Черный порошок Al_2O_3 и FeO в масле	Частицы анодир. покр. в масле	-	Черный порошок Al_2O_3 и FeO в масле	Частицы анодир. покр. в масле	-
Примечание		Износ	Износ	Износ	-	Износ		-

Как следует из таблицы наилучшие характеристики по износостойкости (отсутствие износа в заданных условиях эксплуатации) при выбранном числе циклов 10^5 были получены на образцах с МДО покрытием. Найденные оптимальные режимы были использованы для формирования МДО покрытий на детали стакан 38.07.00031 в специальном приспособлении (рисунок 5.4). Полученная деталь с МДО покрытием представлена на рисунке 5.5а, на рисунке 5.5б показан фрагмент стакана с покрытием.



Рисунок 5.4 – Приспособление для формирования МДО покрытия на внутренней стенке стакана подшипников 38.07.00031



а)



б)

Рисунок 5.5 – а) Общий вид стакана подшипника с МДО покрытием, б) фрагмент внутренней стенки стакана подшипников и отверстие

Равномерность формирования МДО покрытия на внутренней поверхности стакана определялась по измерению толщины покрытия на металлографических шлифах по сечению вдоль оси стакана (рисунок 5.6) и по углу в поперечном сечении стакана (рисунок 5.7).

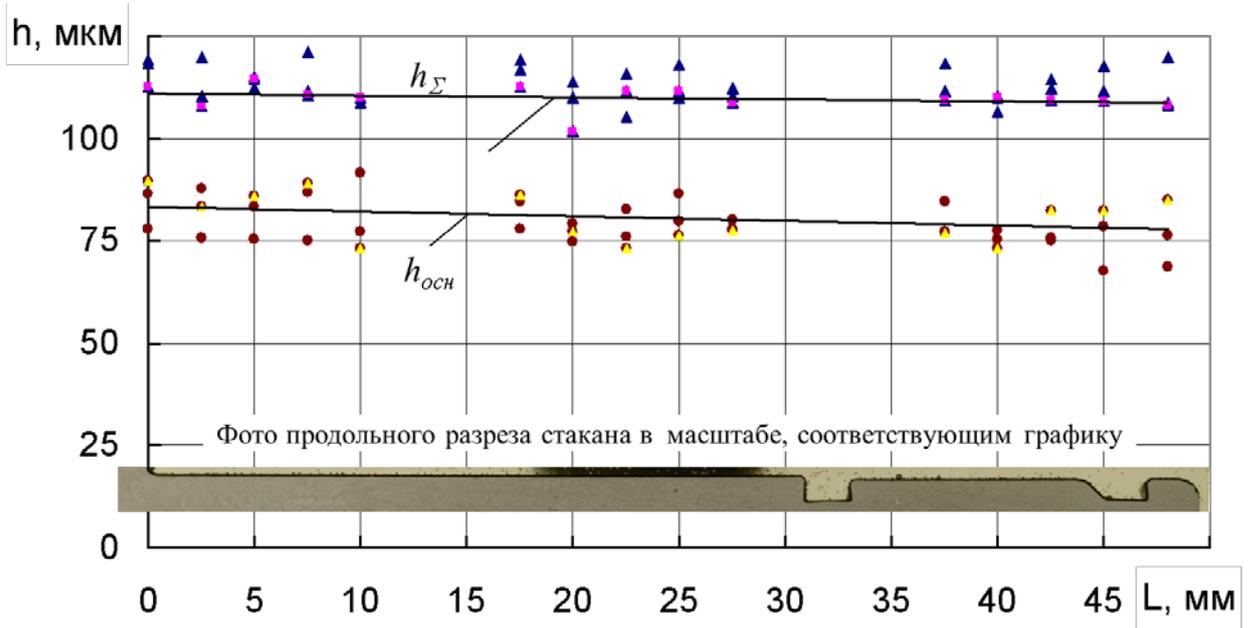


Рисунок 5.6 – Изменение толщины покрытия вдоль оси стакана

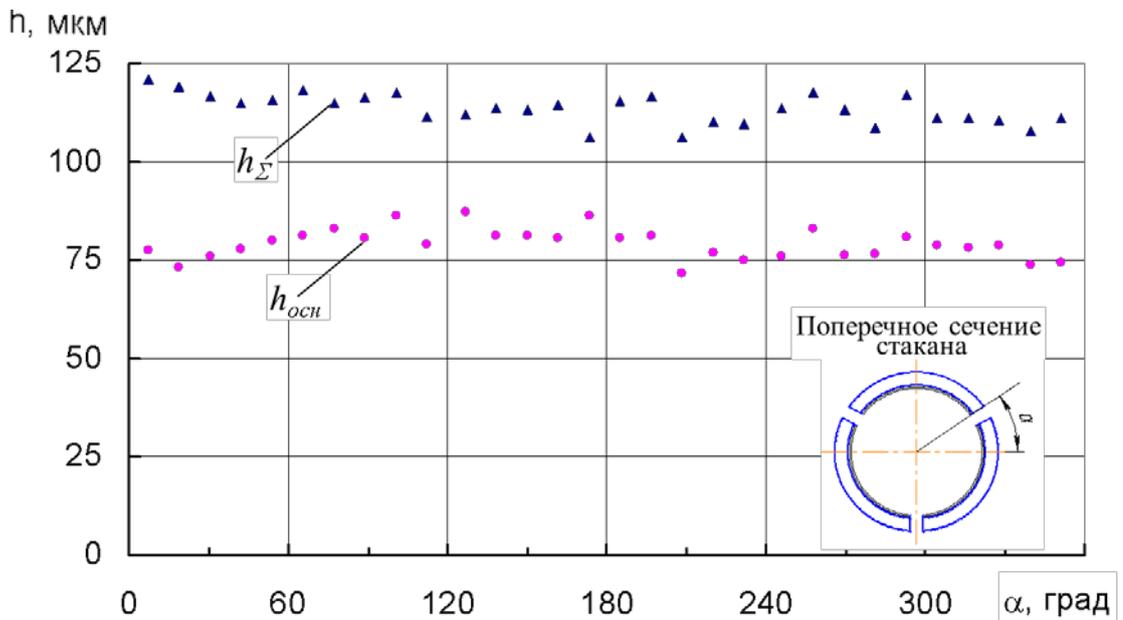


Рисунок 5.7 – Изменение толщины покрытия по углу в поперечном сечении стакана

Адгезия покрытия составляла $350-400 \text{ кг/см}^2$. Высокие значения адгезионной и когезионной прочности, получаемых МДО покрытий определяются особенностями процесса формирования покрытия (наличие разрядов), повышением шероховатости металла на границе металл-барьерный слой и ростом покрытия внутрь материала образца (рисунок 5.8).

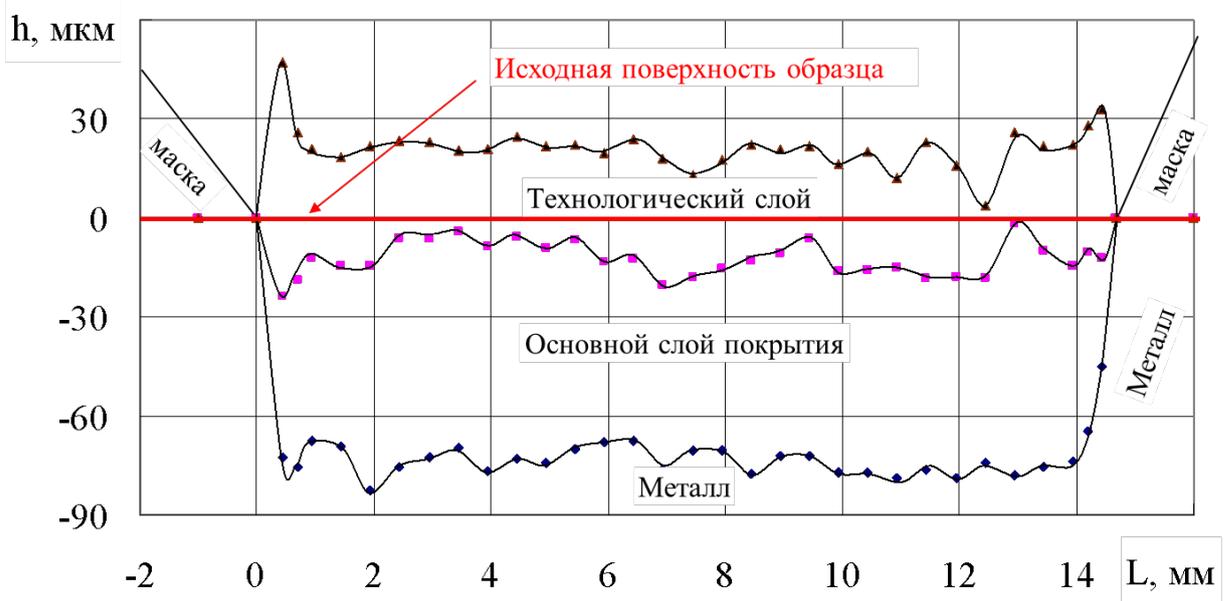


Рисунок 5.8 – Распределение толщин слоев МДО покрытия относительно базовой поверхности детали

Опытный технологический процесс, оптимальные режимы формирования керамического покрытия, полученного на заданной поверхности стакан и результаты определения геометрических, эксплуатационных характеристик переданы на предприятие ОАО «НПО им. В.В. Чернышева» для использования в своих опытно-конструкторских разработках (акт об использовании от 28.27.2014, Приложение 1).

5.2. Сравнительные испытания износостойкости МДО покрытий в условиях возвратно-поступательного движения в среде различных масел, используемых в маслоагрегатах ГТД АЛ31Ф и АЛ41Ф

По просьбе предприятия с использованием машины трения были проведены испытания на износостойкость пары трения ШХ15/АК4-1 (с покрытием и без) в следующих условиях: возвратно-поступательное движение в режиме полного скольжения; вид контакта - сфера ($\varnothing 12,7\text{мм}$)/плоскость; частота перемещения $f = 20\text{Гц}$; полное скольжение $D = 350\text{ мкм}$; нагрузка на контакт $F_n = 10\text{ Н}$; число циклов трения $n=10^5$ циклов; среда – масла: И20, ИПМ10, ВНИИНП50-1-4У, ВНИИНП50-1-4Ф. Результаты испытаний приведены на рисунке 5.9.

Было установлено, что образец с МДО покрытием обладает самой высокой износостойкостью как при сухом трении, так и в маслах. Наилучшие защитные характеристики показало масло ИПМ10

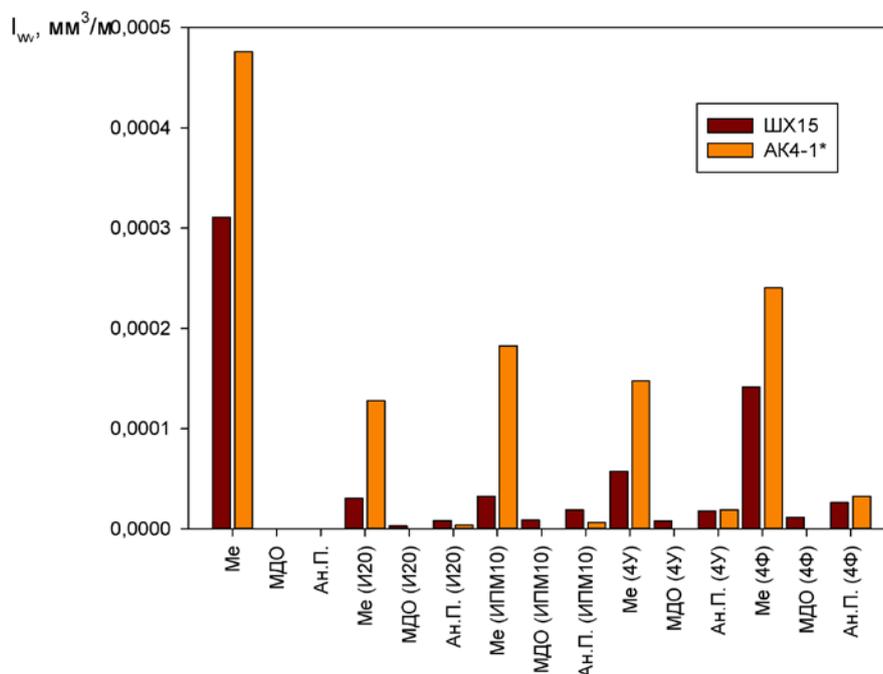


Рисунок 5.9 – Результаты испытаний влияние масел на интенсивность износа тел в паре трения

Полученные в работе результаты использованы при проектировании и испытании агрегатов масляных систем (АЛ31Ф и АЛ41Ф) ГТД предприятия Филиала ОАО УМПО «ОКБ им. А. Люльки» (акт об использовании от 16.09.2014г., Приложение 2).

5.3. Опытные технологические процессы формирования МДО покрытий для снижения изнашивания деталей поршневых двигателей комбинированных ЭУ

Традиционные поршневые энергоустановки, использующие поршневые двигатели, имеет существенный недостаток, заключающийся в использовании кривошипно-шатунного механизма, преобразующего возвратно-поступательное движение поршня во вращение выходного вала. В этом случае изменение степени сжатия, попытки более эффективно использовать надпоршневое пространство (особенно при повышенных оборотах коленчатого вала) ведет к усложнению кинематической схемы установки, увеличению потерь мощности на трение.

Схема свободнопоршневого двигателя упрощенно представляет собой одну кинематическую пару - поршень-цилиндр, благодаря чему сильно уменьшаются боковые нагрузки от поршня на стенку цилиндра, а, кроме того, такая схема позволяет легко изменять степень сжатия топливно-воздушной смеси за счет изменения амплитуды относительных перемещений поршня. Поэтому разработка и совершенствование схем свободнопоршневых двигателей является актуальной задачей развития поршневых силовых ЭУ.

Их преимуществом является простота конструкции, высокий механический КПД за счет снижения количества пар трения и распределения действующих сил, низкие производственные и эксплуатационные затраты.

НТЦ «Силовые машины» МГМУ МАМИ, в течение ряда лет поводит опытно-конструкторские и исследовательские работы в области свободнопоршневых двигателей для энергоустановок различного назначения. Для повышения ресурса и надежности цилиндрично-поршневой группы НТЦ «Силовые машины» готово использовать следующие разработки, выполненные в настоящей работе:

— Метод микродугового оксидирования, разработанный для защиты алюминиевых сплавов от износа и фреттинг-износа;

— Результаты анализа и методики построения карт износа и фреттинг-износа оксидных покрытий для сплавов Д16, рассматриваемых в качестве кандидатных для использования в составе энергоустановок на основе поршневых двигателей;

— Методики определения оптимальных режимов формирования МДО покрытий и составов электролитов с требуемыми характеристиками по износу и фреттингостойкости.

Полученные в настоящей работе результаты, по мнению НТЦ, позволяют также рассчитывать на обеспечение надежности и ресурса свободнопоршневых механизмов энергоустановок летательных аппаратов и комбинированных энергоустановок на основе двигателей Стирлинга для использования их в составе КЛА (письмо НТЦ «Силовые машины» №10-32/4716 от 12.09.2014г., Приложение 3).

5.4. Опытный технологический процесс получения МДО покрытий диоксида циркония заданного фазового состава

Известно [182], что высокотемпературные фазы двуокиси циркония лучше сопротивляются коррозии и обладают повышенными механическими свойствами. Поэтому для прикладных задач, формирование покрытий, преимущественно состоящих из *t* и *c* фаз ZrO_2 , является предпочтительным.

Двуокись циркония при различных условиях может находиться в 4 фазовых состояниях: моноклинная (*m*), триклинная, тетрагональная (*t*) и кубическая (*c*). Триклинная фаза встречается очень редко, получается только при обратном полиморфном превращении из кубической фазы при температуре выше $1900^{\circ}C$ и в присутствии окислов таких элементов как Be, Mg, Ca, Al, Se, Ti, W и др.. Остальные фазы существуют при различных температурах: *m* – при комнатной температуре ~ до $1200^{\circ}C$, в диапазоне $1200-1800^{\circ}C$ – *t*, свыше $1900^{\circ}C$ – *c*. При снижении температуры происходят необратимые превращения до моноклинной фазы с увеличением объема до 7%, что приводит к образованию трещин. Для стабилизации высокотемпературных фаз может происходить, если в решетке имеются примесные элементы, такие как Ca, Mg, Y, Sc и др. редкоземельные элементы.

По данным [189], для стабилизации высокотемпературных тетрагональной и кубической фаз можно эффективно применить технологию микродугового оксидирования (МДО), т.е. используя электролиты, содержащие стабилизирующие элементы (водные растворы солей кальция) и управляя режимами процесса.

С этой целью были проведены исследования возможности управления процессом МДО и его влияние на фазовое состояние покрытия. Для формирования покрытий использовался электролит на основе дистиллированной воды с добавлением 30г/л гиппофосфита кальция ($Ca(H_2PO_2)_2$). Покрытие формировалось в режиме постоянного

тока (с использованием полупромышленного источника МАИ-2 и выпрямителя) при последовательном увеличении плотности тока для каждого образца. Длительность МДО процесса - 20 мин, температура электролита не превышала 30°C. Программа экспериментов представлена в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Программа экспериментов

№ образца	Время обработки, мин	Плотность тока, А/дм ²	Температура электролита, °С	Привес после МДО, мг
1	2	1	14	1,2
2	20	3	15	6,6
3	20	6	18	9,7
4	20	9	20	8,3
5	20	12	23	10,1
6	20	15	27	13,4

Как показали исследования фазового состава покрытий (рисунок 5.10), на образце №1 образуется покрытие, в основном состоящее из тетрагональной и кубической фаз, при этом содержание моноклинной не превышает 1%.

С увеличением времени МДО и повышении плотности тока происходит резкое уменьшение тетрагональной фазы и исчезновение кубической (образцы №2-6). При этом с увеличением энергетике процесса наблюдается медленный рост содержания тетрагональной фазы на фоне моноклинной.

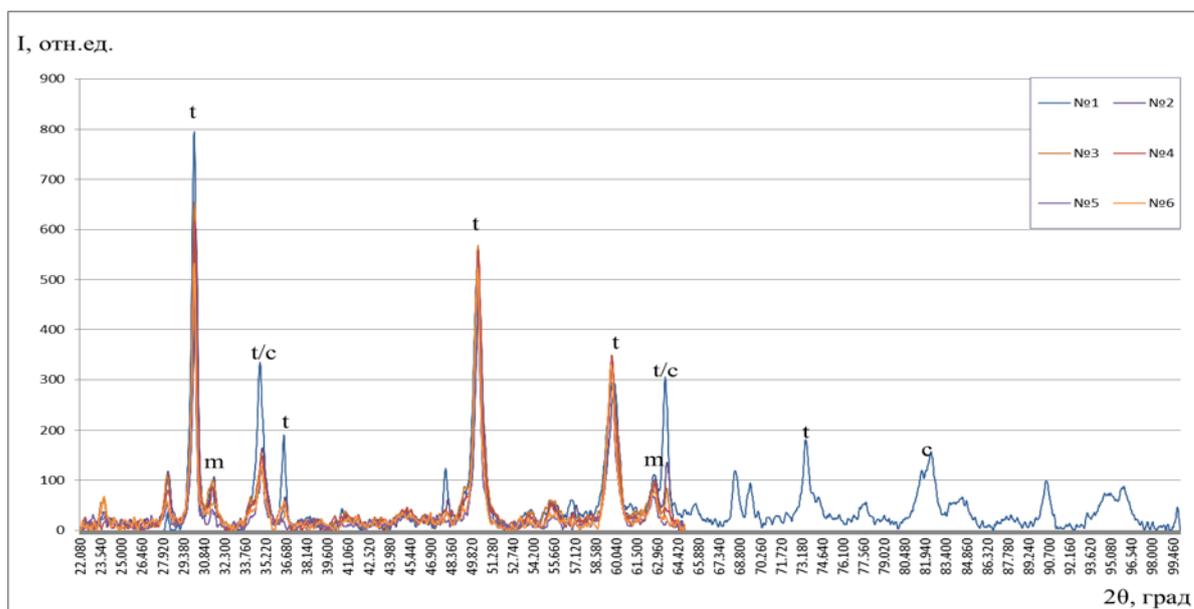


Рисунок 5.10 – Изменение фазового состава образцов в зависимости от режима МДО обработки

Полученные результаты использованы в научных разработках НПЦ «Трибоника» по возможности формирования покрытий из двуокиси циркония заданного фазового состава на материале, сформированном холодным газодинамическим напылением порошка циркония применительно к проведению ремонтно-восстановительных работ. А также возможности использования результатов диссертации при проектировании и разработке узлов трения с износостойкими покрытиями с использованием двуокиси циркония (акт об использовании Приложение 4).

5.5 Материал, результаты испытаний и опытный технологический процесс формирования комбинированного МДО покрытия для защиты подшипников скольжения узлов разворота элементов холодильника-излучателя космической энергетической установки

Поскольку среда функционирования узлов трения КЛА и КЭУ – вакуум, то условия работы в этом случае характеризуются в основном малой скоростью восстановления окисных и адсорбционных пленок на рабочих поверхностях [27].

По данным [33], задачи обеспечения надежности контактных пар в космосе (опор качения и скольжения, уплотнительных элементов, стыковочных узлов, разъёмных соединений, шарниров и др.) имеют свои особенности, связанные с отсутствием окислительной среды, повышенной испаряемостью смазочных материалов в вакууме, теплонапряженностью, высоким градиентом температур, наличием различного рода излучений и др. Считается, что основным видом изнашивания металлов и сплавов в космическом вакууме является адгезионное изнашивание. Таким образом, отсутствие возможности восстановления защитных слоев в контакте трения может приводить к возникновению задиров [29]. Поэтому одним из эффективных решений задачи обеспечения надежности трибосопряжений, работающих в условиях космического вакуума, может быть использование твердых смазок [29].

Для использования в составе узла трения – подшипник скольжения узла разворота элементов холодильника излучателя (ХИ) КЭУ предприятия ОАО «Красная звезда», показанного на рисунке 5.11, были предложены результаты исследования износостойкости образцов из циркониевого сплава Э110 с МДО покрытиями в паре с образцом без покрытия и в паре со сталью ШХ15.

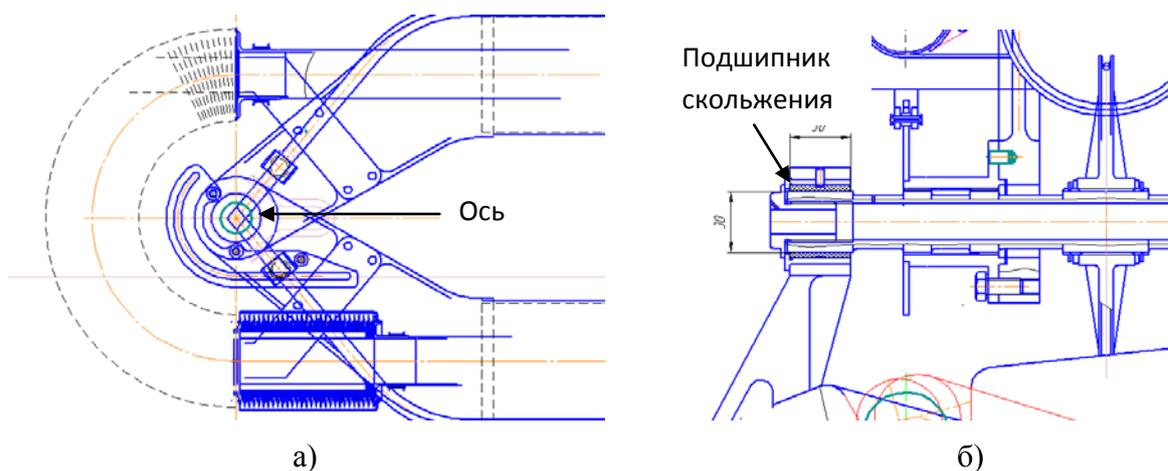


Рисунок 5.11 – Узел разворота элементов ХИ КЭУ: а) ось разворота элементов ХИ в сложенном состоянии, б) поперечное сечение узла разворота.

Для формирования износостойких МДО покрытий был использован импульсный ИП постоянного тока. Процесс МДО проводился в водном растворе NaAlO_2 – 28,7г/л в гальваностатическом режиме при $j=10\text{А/дм}^2$, $f = 100\text{Гц}$, $D = 26\%$ (коэффициент заполнения), $T=28^\circ\text{C}$ в течение 45мин.

Исследование изнашивания МДО покрытий проводилось по схеме цилиндр/цилиндр ($\text{Ø}9,1\text{мм}$) с $\alpha = 90^\circ$, α – угол между образующими цилиндра. При значении перемещения $D = \pm 100\text{мкм}$ в режиме возвратно-поступательного изнашивания с частотой $f = 20\text{Гц}$, в течение 10^5 циклов и нормальной нагрузке в контакте $F_n = 5\text{Н}$. Контртелом служил цилиндр из сплава Э110.

Проведенный эксперимент показал полное разрушение покрытия в пятне контакта (рисунок 5.12), что, по-видимому произошло из-за его пористости. Изменение значения коэффициента трения трущейся пары представлены на рисунке 5.13. Из анализа этих зависимостей следует, что примерно на 8000 циклов произошло падение значения коэффициента трения испытываемой пары до значений коэффициента трения, полученного в эксперименте при трении Э110/Э110. Откуда можно сделать вывод о том, в именно в этот момент произошло полное разрушение МДО покрытия, что в дальнейшем подтвердил визуальный осмотр (рисунок 5.12).

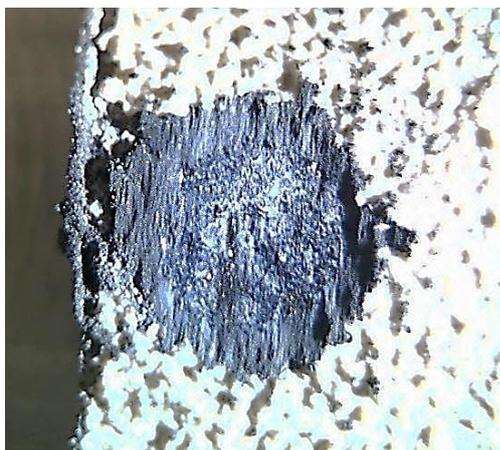


Рисунок 5.12 – Пятно износа МДО покрытия

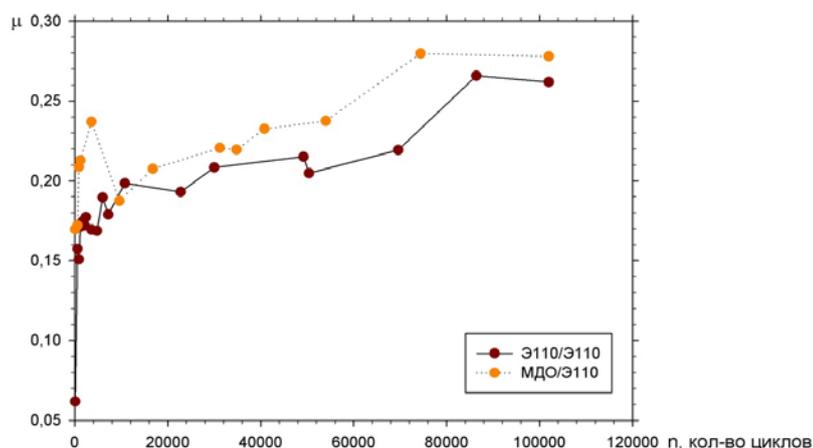


Рисунок 5.13 – Изменение коэффициента трения пар МДО/Э110 и Э110/Э110

В связи с нашим предположением о связи пористости МДО покрытия с причиной его разрушения было принято решение об использовании пропиток, полученных золь-гель методом (кремнезем) и формированием полимерного твердого смазочного покрытия (ТСП) MC2000™ наполненного частицами MoS₂.

Пропитка образцов с МДО покрытиями производилась методом окунания. Образцы перед пропиткой обезжиривались этиловым спиртом и промывались в ультразвуковой ванне в течение 60 минут.

Для реализации золь-гель процесса использовался раствор тетраэтоксисилана (ТЭОС) с водой и этиловым спиртом. После окунания образца с МДО покрытием в раствор производилась его сушка в течение 15 минут при температуре 70°C, затем процесс окунания и сушки повторялся 5 раз. После чего производился процесс полимеризации в печи в течение 1 минуты при температуре 600°C.

Процесс нанесения ТСП на базе MoS₂ производился в растворе с этиловым спиртом для повышения текучести пропитки. После однократного окунания

производилась сушка на воздухе в течение 2 минут, а затем в печи в течение 60 минут при температуре 175°C.

Полученные таким образом композиционные покрытия были испытаны в тех же условиях трения, что и МДО покрытие на образце №5 без пропиток. Изменение значений коэффициентов трения покрытий представлены на рисунке 5.14.

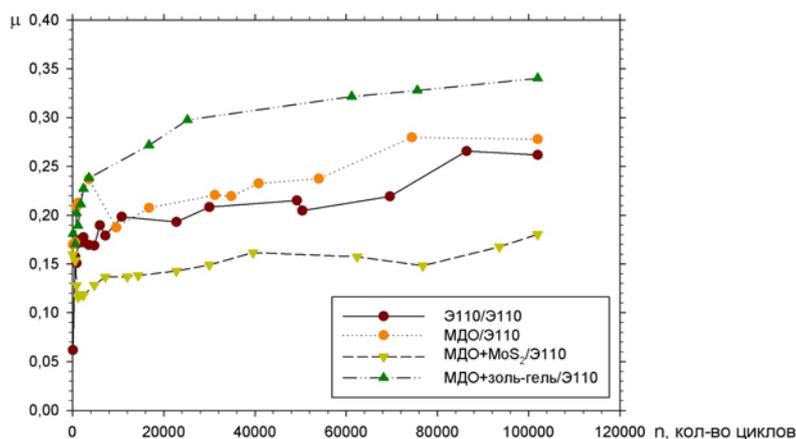


Рисунок 5.14 - Изменение коэффициента трения пар МДО/Э110, Э110/Э110, а также покрытий с пропитками

На рисунке 5.15 приведено изображения пятна износа МДО покрытия с пропиткой, полученной золь-гель методом. Анализ изображения показывает, что покрытие не было разрушено после 10^5 циклов, что также находит свое подтверждение на графике (рисунок 5.14) – при достижении 8000 циклов коэффициент трения продолжает расти и приближается в конце эксперимента к значению 0,34.



а)



б)

Рисунок 5.15 – Пятно износа МДО покрытия с пропиткой, полученной золь-гель методом



а)



б)

Рисунок 5.16 – Пятно износа МДО покрытия с пропиткой ТСП с MoS_2

Пропитка МДО покрытия ТСП с MoS_2 как и ожидалось, показала улучшение трибологических свойств пары трения. Как это видно на рисунке 5.14, коэффициент трения этой пары к концу эксперимента был около 0,18. При этом резко сократилось количество выделенных в результате трения продуктов износа (рисунок 5.16).

Повреждение контрообразцов из сплава Э110 в случае применения пропиток носило локальный характер, что выражалось в их износе в местах соприкосновения с вершинами шероховатости МДО покрытия (рисунки, 5.14б и 5.15б). Поскольку, при изнашивании МДО покрытия без использования пропиток на вершину, внедряющуюся в контртело, действовали большие нагрузки, которые и послужили причиной быстрого откалывания МДО покрытия. Применение пропиток позволило усилить покрытие, в случае применения ТСП с MoS_2 и улучшить его трибологические свойства.

Результаты этого исследования были использованы в опытно-конструкторских разработках ОАО «Красная звезда» (акт об использовании от 16.09.2014г, Приложение 5).

5.6 Опытные технологические процессы МДО для защиты от коррозии и фреттинг-износа элементов тепловыделяющих сборок ядерных энергоустановок, изготавливаемых из циркониевых сплавов

Для повышения ресурса и надежности наземных ядерных ЭУ (ЯЭУ) в последние годы большое внимание уделяется исследованию и разработке способов модификации поверхностных слоев и формированию покрытий на элементах, входящих в их состав. В основном это связано с необходимостью увеличения коррозионной стойкости и фреттингостойкости тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ) в связи с увеличением

температуры и давления в активной зоне (АЗ) водоводяных энергетических реакторов (ВВЭР).

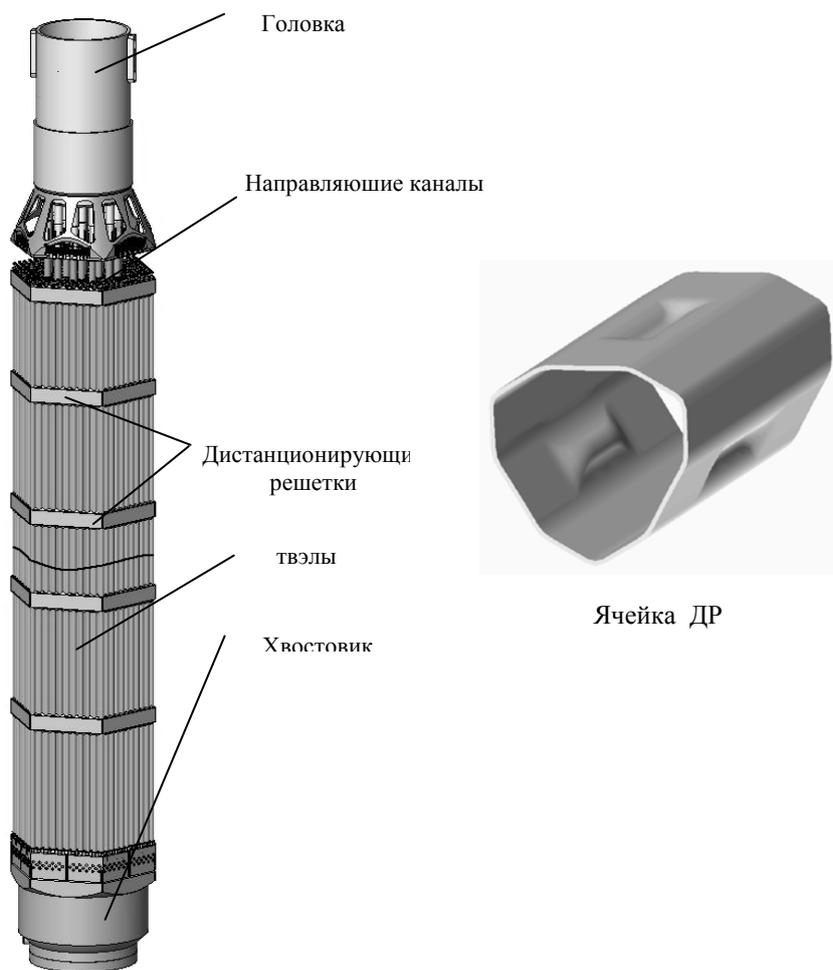


Рисунок 5.17 - Тепловыделяющая сборка ВВЭР-1000 и ее элементы [192]

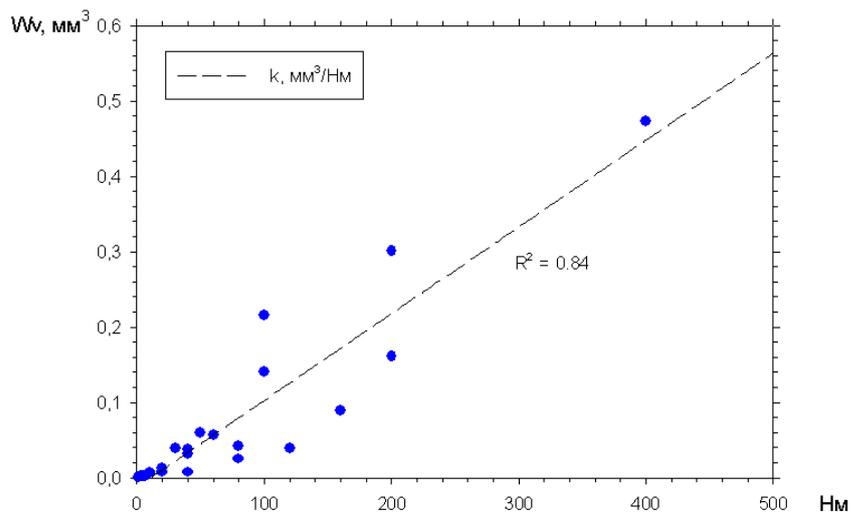


Рисунок 5.18 – Зависимость объемного износа суммарного объемного износа образцов от нагрузочного коэффициента (Hm)

В Главе 4, в подразделе 5.4, а также в приложении 6 приведены результаты повышения коррозионной стойкости циркониевого сплава Э110, который применяется в производстве твэлов реактора типа ВВЭР-1000, с применением метода МДО.

Кроме того, в работе были проведены исследования износостойкости штатных оболочек твэлов при различных нагрузках, возникающих в АЗ ВВЭР. Основным видом механического изнашивания в АЗ является фреттинг [191], возникающий в результате гидродинамического возбуждения твэлов и их взаимодействия с пуклевкой дистанционирующей решетки (ДР) (рисунок 5.17), которая также изготавливается из циркониевого сплава. Нормальная нагрузка между пуклевкой и твэлом определяется предварительным натягом при их сборке и обычно может варьироваться от 3 до 5Н.

Экспериментальные исследования проводились на перекрещивающихся под 90° цилиндрических образцах $\varnothing 9,1$ мм, изготовленных по штатной технологии, при различных нормальных нагрузках: 2,5, 5 и 10Н; и перемещениях: 3, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200мкм на каждой нагрузке. При этом частота относительного перемещения трущихся тел была $f = 20$ Гц [191].

Объемный износ образцов рассчитывался как сумма объемных износов образца и контртела. Результатом проведенных экспериментов стал коэффициент Арчарда k ($\text{мм}^3/\text{Нм}$) (рисунок 5.18), позволяющий вести оценку изнашивания циркониевого сплава в зависимости от нагрузочного коэффициента. Расчет коэффициента Арчарда для циркониевого сплава позволит в дальнейшем вести сравнение защитных свойств различных покрытий по сравнению со штатными оболочками твэлов.

Результаты этого исследования были использованы в научно-исследовательской работе ИПЯТ НИЯУ МИФИ в рамках Федеральной целевой программы «Национальная технологическая база» (в 2010 и 2011г.г.) и Государственного контракта Госкорпорации «Росатом» (в 2012 и 2013г.г.) (акт об использовании от 02.09.2014г, Приложение 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании проведенного анализа литературных источников показано, что повышение износо- и фреттингостойкости элементов ДЛА и ЭУ является актуальной задачей. Для её решения обоснован выбор метода МДО, рассмотрен механизм процесса МДО и его технологические возможности.
2. С использованием математических методов планирования эксперимента определены режимы процесса МДО на алюминиевых сплавах, оптимальные составы электролитов и получены регрессионные зависимости выходных характеристик покрытий от режимных параметров технологического процесса.
3. Детально исследован процесс МДО на циркониевом сплаве Э110, позволивший определить особенности и механизм роста МДО покрытия, получены результаты по повышению коррозионной стойкости образцов. Показаны преимущества применения суспензионного электролита с использованием порошка $Al(OH)_3$.
4. Разработано оборудование и методики определения износа и фреттинг-износа МДО покрытий, с регистрацией силы трения и амплитуд взаимного перемещения трущихся тел для различных режимов механического изнашивания для заданных условий эксплуатации.
5. На основе проведенного анализа физического моделирования процессов изнашивания и фреттинг-изнашивания, разработаны методики построения карт износа и фреттинг-износа для композиционных МДО покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах.
6. С использованием энергетического подхода к изучению процесса изнашивания определен критерий перехода из режима интенсивного разрушения МДО покрытия в экстремальный. Получен энергетический коэффициент износа, позволяющий прогнозировать объемный износ МДО покрытия при различных режимах нагружения.
7. Установлена взаимосвязь между разрушением композиционных МДО покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах, и условиями нагружения для заданных условий эксплуатации
8. Для получения износостойких поверхностей элементов ДЛА и ЭУ на циркониевом сплаве с МДО покрытиями показаны преимущества комбинированной обработки с использованием пропиток.

9. Получены и внедрены в опытно-конструкторские разработки предприятий, занимающихся проектированием и изготовлением ДЛА и ЭУ, опытные технологические процессы и рекомендации по их применению для повышения надежности и ресурса элементов двигателей и энергоустановок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Антипов В.В., Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов//Авиационные материалы и технологии: Юбилейный научно-технический сборник (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). -М.: ВИАМ, 2012. С. 157-167
2. Каримова С.А., Павловская Т.Т. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса//Электронный журнал «Труды ВИАМ», 2013. №4. -10 с.
3. Оценка показателей микродугового оксидирования, разработанного в МАИ, применительно к алюминиевым сплавам. Технологический отчет YKOS №2000/00312, Snecma, VilaRoche, France, 2000. - 74р.
4. Surface engineering of light alloys. Aluminum, magnesium and titanium alloys. Edited by Hanshan Dong. CRC Press Boca Raton Boston New York Washington DC, 2010. - 662p.
5. Дёмин Ф.И.Технология изготовления основных деталей газотурбинных двигателей: учеб. пособие / Ф.И. Демин, Н.Д. Проничев, И.Л. Шатарев - М.: Машиностроение, 2002.-328с.
6. Аксенов А.Ф. Износостойкость авиационных топливно-гидравлических агрегатов/ А.Ф.Аксенов, В.С. Лозовский - М.: Транспорт, - 1986. - 240с.
7. Логинов Вас. Е. Ремонт агрегатов реактивных двигателей: справ. пособие/ Вас. Е. Логинов, Вл. Е. Логинов, В.И. Тихомиров; под ред. Вас. Е. Логинова. - М.: Издательство МАИ, 1994. - 376с.
8. Лахтин Ю.М., Материаловедение: Учебник для машиностроительных вузов- 2-ое изд./ Ю.М.Лахтин, В.П.Леонтьева. - М.: Машиностроение, 1980. - 493с.
9. Крагельский И.В. Трение и износ. - М.: Машиностроение, 1968. - 480с.
10. Семенов А.П. Схватывание металлов. - М.:Машгиз,1958. – 280с.
11. Костецкий Б.Н. Трение, смазка и износ в машинах. - Киев.: Техніка,1970. - 394с.
12. Куксенова Л.И. Износостойкость конструкционных материалов: учеб.пособие/ Л.И.Куксенова, С.А.Герасимов, В.Г.Лаптева. – М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2011. – 237 с.
13. K. Holmberg, A.Matthews Coatings Tribology: properties, Mechanisms, Techniques and Application in Surface Engineering, Elsevier,2009. -560с.
14. Уотерхауз Р.Б. Фреттинг-коррозия: пер. с англ. Л.: Машиностроение,1995. – 270 с.

15. Гаркунов Д.Н., Поляков А.А. Повышение износостойкости деталей конструкции самолетов./ Д.Н.Гаркунов, А.А. Поляков. - М.: Машиностроение, 1973. – 200 с.
16. Ключников И.П., Крюков М.А., Восстановление ответственных деталей и узлов ГТД методами высокотемпературной пайки и сварки// Материалы 3-й Всероссийской практической конференции- выставки «Технология ремонта, восстановления, упрочнения и обновления машин, механизмов, оборудования и металлоконструкций». СПб, изд-во СПбГТУ, 2001. - С.73-78
17. Елисеев Ю.С. Крылов В.В., Малиновский К.А., Попов В.Г. Технология эксплуатации, диагностики и ремонта газотурбинных двигателей./ Ю.С.Елисеев, В.В.Крылов, К.А.Малиновский, В.Г.Попов. - М.: Высшая школа, 2002. -355 с.
18. Горюнов В.Н., Гринберг П., Тарасов Е.Е., Полещенко К.Н. Влияние поверхностной модификации на фреттингостойкость материалов энергоустановок и газотурбинных двигателей.// Вестник Омского университета, 2012. №2. -С.241-244.
19. Бойцов Б.В. Долговечность шарнирно-болтовых соединений летательных аппаратов/ Б.В. Бойцов, С.И. Кишкина, Г.Н. Кравченко, П.П. Афанасьев, Н.В. Анисимова. М.: Машиностроение,1996. -256 с.
20. Петухов А.Н. Механизм фреттинга и фреттинг- усталость высоконагруженных малоподвижных соединений ГТД.-М.: ЦИАМ, 2008. -204 с.
21. Трубицын С.В., Островский М.С. Исследование фреттингостойкости прецизионных пар трения авиационных гидроагрегатов// В сборнике Модернизация и инновации в авиации и космонавтике. Под ред. Проф. Ю.Ю. Комарова. - М.: Изд. МАИ-Принт, 2010. -С.68-73.
22. Конструкция и проектирование жидкостных ракетных двигателей: Учебник для студентов вузов по специальности «Авиационные двигатели и энергетические установки». Под общ. Ред. Г.Г. Гахуна.- М.: Машиностроение,1989. -424 с.
23. Воробей В.В., Логинов В.Е. Технология производства жидкостных ракетных двигателей: Учебник./В.В. Воробей, В.Е.Логинов. -М.: Изд-во МАИ, 2001. -496с.
24. Лозовский В.Н. Схватывание в прецизионных парах трения. –М.: Наука, 1972. – 84 с.
25. Полянский А.М., Полянский В.М. Особенности фреттинг-износа в РЖД//Труды НПО «Энергомаш» им. акад. В.П. Глушко. Под ред. В.К. Иванова. 2012.№29,- С.265-272.
26. Боуден Ф.П. Трение и смазка. Пер. с англ./ Ф.П.Боуден, Д.Тейбор - Л.: Машиностроение, 1968. -543с.
27. Трение, изнашивание и смазка. Справочник, книга 1./ Под ред. д.т.н. проф. И.В. Крагельского.-М.: Машиностроение,1978.- 400с.

28. Венцель С.В. Смазка и долговечность двигателей внутреннего сгорания. Киев.: Техника,1977. -208с.
29. Трение и износ в экстремальных условиях: Справочник./ Ю.Н. Дроздов, В.Г. Павлов, В.Н. Пучков. -М.: Машиностроение,1986. -224с.
30. Гаркунов Д.Н. Триботехника: Учебник для студентов вузов.-2-е изд. -М.: Машиностроение,1989.-328с.
31. Основы трибологии (трение, износ, смазка). Учебник для технических вузов. Под общ. ред. А.В. Чичинадзе. -М.: Машиностроение,2001.-664с.
32. Мышкин Н.К. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии./ Н.К.Мышкин., М.И. Петроковец -М.: ФИЗМАТЛИТ,2007.-368с.
33. Дроздов Ю.Н., Юдин Е.Г., Белов А.И. Прикладная трибология (трение, износ, смазка)/Под ред. Ю.Н. Дроздова.-М.: «Эко-Пресс», 2010.-604 с.
34. Дударева Н.Ю. Поршневые кольца из Al сплава для двигателя внутреннего сгорания. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Уфа, 1999.-122 с.
35. S. Cha. H. Chang,K-W. Lee A development of the Fretting. Fatigue Analysis Techniques for Engine aluminum Block// SAET International journal Material Manufacturing,2011. Volume 4, Issue 1. pp613-619/
36. Моравский А.В. Судьбы необыкновенных двигателей./ А.В.Моравский, М.А Файм - М.: Энергоатомиздат, 2004.-176с.
37. Peter A.J. A Review of Free Piston Engine Concepts./SAE Paper №941776, 1994. -12р.
38. Баландин С.С., Бесшатунные двигатели внутреннего сгорания. -М.: Машиностроение, 1972.-176с.
39. Уокер Г. Двигатели Стирлинга/Пер. с англ. –М.: Машиностроение, 1985.-408с.
40. <http://solarsteerlingva.blogspot.de/2011>.
41. Раковский В.С. Авиационные материалы и их обработка./В.С. Раковский, Л.Х. Райтберг , Н.Д. Роптшенберг, М.Д. Геллис. - М.: Машиностроение, 1979.-311 с.
42. Шпак Т.С. Неметаллические материалы в авиастроении. Пластмассы. Куйбышев, КуАИ, 1969. -98 с.
43. Лепетов В.А. Резиновые технические изделия. Л.: Химия, 1976. -440 с.
44. Технологическая оснастка для переработки термопластов. Отраслевой каталог. М.: ЦНИИТЭстроймаш, 1983. -884 с.
45. Технология самолетостроения. Под ред. проф. А.А. Абибова. - М.: Машиностроение, 1970.- 600 с.

46. Алюминий и его сплавы: Учебное пособие. Составители: А.Р. Луц, А.А. Суслина, Самара, Самарский гос. Техн. Ун-т, 2013.-81 с.
47. Гущин В.Н. Основы устройства космических аппаратов. Учебник для вузов.- М.: Машиностроение, 2003.-272 с.
48. D. Panda, T-Y. Tseng Growth, dielectric properties, and memory device applications of ZrO_2 thin films// Thin Solid Films, 2013. V 531, pp. 1-20
49. Norman C.J Zirconium oxide products for automotive systems, SAE international #970460. International Congress and Exposition, Detroit, Michigan, USA, 1997. - 6 p.
50. Dookim T.R., Rothschild A., Tuller H.L., Advance and new direction in gas sensing devices // Acta Materiala, 2013. Volume 64, pp. 974-1000
51. Singh Prabhakar, Solid oxide fuel cell (SOFC), Overview, SOFC Seal Meeting, Pacific Northwest, National Laboratory, US Department of energy, USA, 2003. - 27p.
52. Sato K., Honda S., Nishikawa T., Awaji H., Fabrication of porous Ni-ZrO₂ for SOFC using NiO-ZrO₂, Composite Powders// Key Engineering Materials, 2006. Volume 317-318, pp. 705-708.
53. Rahman A.H.M.E., Islam S., Kim J-H., Tohee B., Fabrication and characterization of t-ZrO₂ supported small tabular SOFC//Journal of Ceramic Society of Japan, 2005. V. 117, pp1-10
54. Хоккинг М. Металлические и керамические покрытия. Получения, свойства и применения: Пер. с англ./ М. Хоккинг, В.Васантарсри, П.Сидки П. - М.: Мир, 2000. - 518 с.
55. Воронин Н.А. Смазочные покрытия газодинамических подшипников./ Н.А.Воронин, А.П.Семенов - М.: Наука, 1981. - 88 с.
56. Chunwen Sun, Rob Hui, Wei Qu, Sing Yick, Progress in corrosion resistant material for supercritical water reactors// Corrosion Science, 2009. Volume 51, pp. 2508-2523.
57. Мухин В.С. Модифицирование поверхностей деталей ГТД по условиям эксплуатации./В.С.Мухин, А.М.Смыслов, С.М. Боровский. - М.: Машиностроение, 1995.- 256 с.
58. Кагаев В.П. Прочность и износостойкость деталей машин: Учебное пособие для машиностроительных специальностей вузов./В.П. Кагаев, Ю.Н. Дроздов.- М.: Высшая Школа, 1991.- 319 с.
59. Власов В.М. Работоспособность упрочненных трущихся поверхностей- М.: Машиностроение, 1987.- 304 с.
60. Поляк М.С. Технология упрочнения. Технологические методы упрочнения. В 2 т. т 1- М.: «Л.М.В.- СКРИПТ», Машиностроение, 1995.-832 с.

61. Поляк М.С. Технология упрочнения. Технологические методы упрочнения. В 2 т. т 2-М.: «Л.М.В.- СКРИПТ», Машиностроение, 1995.- 688 с.
62. М. Хоккинг Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства и применение: Пер. с англ./ М. Хоккинг, В.Васантарси, П. Сидки.-М.: Мир, 2000.- 518 с.
63. Инженерия поверхности деталей / Коллектив авторов под ред. А.Г. Сулова. М.: Машиностроение, 2008. - 320 с.
64. Наноструктурные покрытия. Под ред. А. Кавалейро, Д. де. Хоссна. Москва: Техносфера, 2011.- 752 с.
65. Smart R.F. Selection of surfacing treatments// Tribology International, 1978. pp. 97-104.
66. Robert E.W. Thin solid lubricant films in space Tribology International, 1990. V 23, V 2, pp. 95-104
67. J.-F. Carton, A-B. Vannes, L. Vincent Basic of a coating choice methodology in fretting// Wear, 1995. N 185, pp. 47-57.
68. A. Matthews, A. Leyland, K. Holmberg, H. Ronkainen. Design aspects for advanced tribological surface coatings// Surface and Coating Technology, 1998. N 100-101. pp. 1-6
69. Y. Fu, Jun Wei, A.W. Batchelor. Some considerations on the mitigation of fretting damage by the application of surface modification technologies // Journal of Materials Processing Technology, 2000/ N 99, pp. 231-245.
70. C. Donnet, A. Erdemir. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings// Surface and coating Technology, N 180-181, 2004. pp. 76-84.
71. S. Gupfa, M.W. Barsoum. On the tribology of the MAX phases and their composites during dry sliding: A Review// Wear, 2011. N 271, pp. 1878-1894.
72. D.B. Luo, V. Fridzici, Ph. Kapsa. A systematic approach for the selection of tribological coatings // Wear, 2011. № 271, pp. 2132-2143.
73. Иванова С.В., Глаговский Э.М., Хазов И.А., Курдюмов А.А. и др. Пути решения проблем водородного охрупчивания циркониевых изделий//Сборник докладов Четвертой международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM-08 JUNIOR). Под ред. Д.т.н. А.А. Юхимчука.- Саров: РФЯЦ- ВНИИЭФ, 2009.-С. 51-75.
74. Костюк Г.П. Физико-технические основы комбинированных технологий напыления покрытий, полной имплантации, полного легирования, лазерной обработки и упрочнения – Харьков: ДИНУ, 2002. – 1030с.

75. Дудник С.Ф., Любченко А.П., Олейник А.К., Сагалович А.В., Сагалович В.В. Исследование характеристик трения и износа ионно-плазменных покрытий полученных на алюминиевом сплаве//ФИП PSE, 2012. Том 2, №1. - С.112-116.
76. Шрейдер А.В. Оксидирование алюминия и его сплавов. М., Metallurgizdat 1960. - 220с.
77. Aluminum. Properties and Physical Metallurgy. Edited by John E.Hatch. American Society for Metals, 1984.- 422 p.
78. Грилихес С.Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов Л., Машиностроение, 1978. - 104с.
79. Беленький М.А. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник./ М.А. Беленький, А.Ф.Иванов. – М.: Metallurgia, 1985. - 288 с.
80. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. - М.: Машиностроение, 1988. - 224 с.
81. Ямпольский А.М. Краткий справочник гальванотехника./ А.М. Ямпольский, В.А.Ильин. - Л.: Машиностроение, 1981. - 272 с.
82. Томашов Н.Д. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов./ Н.Д. Томашов, М.Н. Тюкина, Ф.П. Заливалов Ф.П. - М.: Машиностроение, 1968. -156 с.
83. Черненко В.И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях./ В.И.Черненко, Л.А. Снежко, И.И.Папанова, К.И.Литовченко. - Киев, Наукова Думка, 1995. -198 с.
84. Аверьянов Е.Е. Плазменное анодирование в радиоэлектронике. М.: Радио и связь, 1983. - 80 с.
85. Баковец В.В. Плазменно- электролитическая анодная обработка металлов/ В.В. Баковец, О.В.Поляков, И.П. Долговесова. - Новосибирск, Наука, Сибирское Отделение РАН, 1991. - 168с.
86. Марков Г.А., Маркова Г.В. Авторское свидетельство № 526960. Бюллетень изобретений и открытий, 1976. 32. - С. 163
87. Николаев А.В., Марков Г.В., Пещевицкий Б.Н. Новое явление в электролизе// Известия СО АН СССР, Серия химических наук, 1997. Вып. 5, № 12. - С. 32-33
88. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.Л. Электрохимическое окисление алюминия при катодной поляризации//Изв. СО АН СССР Химические науки, 1983. Т 7. -С. 31-34
89. Марков Г.А., Слонова А.И., Терлеева О.П. Химический состав, структура и морфология микроплазменных покрытий//Защита металлов, 1997. Т.33, №3. – С.289-294
90. Закгейт Л.Н. Электролитические конденсаторы. – М.: Госэнергоиздат, 1963.-118с.

91. Белов В.Т. Анодные окисление (анодирование) алюминия и его сплавов./ В.Т.Белов, Я.И.Александров, А.С.Ишмуратова, А.Г.Лиаумович, Н.Е.Лузгова Б.С. Фридман - М.: ЦНИИ «Электроника», 1988.- 65с.
92. Суминов И.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. По общ. Ред. И.В. Суминова/ И.В.Суминов, П.Н.Белкин, А.В. Эпельфельд, В.Б.Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов. В 2-х томах. 2011. Том 2. –Москва: Техносфера. 512с.
93. Казанцев И.А., Кривенков А.О. Технология получения композиционных материалов микродуговым оксидированием/ И.А. Казанцев, А.О. Кривенков А.О. - Пенза: Информационно-издательский центр ПГУ, 2007.- 240 с.
94. Wang H.W., Skeldon P., Thompson G. E. Development and tribological assessment of self-lubricating anodic films on aluminum// Surface and Coating Technology, 1996. V 88. pp. 269-273.
95. H. Tsuchiya, Jan M. Macak, A. Chicov, L. Taveira, P. Schmuki Self-organized porous TiO₂ and Z₂O₂ produced by anodization// Corrosion Science, 2005/ V 47. pp. 3324-3335
96. Ракоч А.Г. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменноэлектролитическая нанотехнология/ А.Г. Ракоч, А.В. Дуб, А.А. Гладкова - Москва: «Старая Басманная», 2012.-496 с.
97. Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А., Шулепко Е.К., Слонова А.И., Уткин В.В. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор //Защита металлов, 1998. Т. 34, № 5. - С. 469-484.
98. Гордиенко П.С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов/ П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997.- 186 с.
99. Yerokhin A.L., X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey Plasma Electrolysis for surface Engineering (Review) // Surface and Coating Technology, 1999. V 122 (2-3). pp. 73-93.
100. Гюнтершульце А., Бетц Г. Электролитические конденсаторы/А. Гюнтершульце, Г. Бетц. - М.: Оборонгиз, 1938.- 200 с.
- 101.Черненко В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом/ В.И. Черненко, Л.А. Снежко, И.И. Папанова. - Л.: Химия, 1991 – 128с.
- 102.Klapkiv M.D., Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal-electrolyte system, Material Science//1999. Volume 35, No. 2. pp. 279-283.
- 103.Posuvailo V.M., Analysis of the radiation spectra in the process of synthesis of zirconium oxide in an electrolytic plasma, Material Science//2001. Volume 37, No. 4. pp. 677-679.

104. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A., Clyne T.W., Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 2009. Volume 203, Issue 22. pp. 3410-3419
105. Snezhko L.A., Tchernenko V.I., *Electronnaya obrabotka materialov*, 1983. №2. pp. 25-29
106. James A. Curran, Thermal and Mechanical Properties of Plasma Electrolytic Oxide Coating. Dissertation for PhD, University of Cambridge, GB, 2005. -165 p.
107. Surdararajan G., Krishna L.R., Mechanisms Undrelying the Formation of Thick Alumina Coatings through the MAO Coating Technology// *Surface and Coating Technology*, 2003, V. 167. pp. 269-277.
108. Shatrov A.S., Samsonov V.I., GB Patent 2 386 907 Forming ceramic coating on metals and alloys, 2003. –7p
109. Yerokhin A. H., Shatrov T.A., Samsonov V.I., Shashov P., Pilkington A., heyland A., Matthews A. Oxide ceramic coatings on aluminums alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process// *Surface Coating and technology*, 2005, V. 199, pp. 150-157.
110. Гаврилов Г.В, Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А. и др. Особенности микродугового оксидирования рабочих поверхностей деталей ГТД, изготовленных из жаропрочного алюминиевого сплава АК4-1// *Материалы 12-ой международной научно- практической конференции « Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано до макроуровня»*, Санкт- Петербург: Изд-во СПбГПУ, 2010, Часть 2, с. 216-218
111. Малышев В.Н. Упрочнение поверхностей трения методом микродугового оксидирования. Диссертация на соискание ученой степени д.х.н./ М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 1999. –217с.
112. Malyshev V.N., Zorin K.M. Features of microarc oxidation coatings formation Technology in slurry electrolytes// *Applied Surface Science*, 2007. V. 254, pp. 1511-1516.
113. Николаев А.В., Марков Г.В., Пещевицкий Б.Н. Новое явление в электролизе// *Известия СО АН СССР, Серия химических наук*, 1977. Вып. 5, № 12. - С. 32-33.
114. Rao V.D.N., Cikanek H.A., Boyer B.A., Lesnevsky L.N., Tchernovsky M.N., Tjurin V.N. Friction and Wear Characteristics of MAO Coating for Light Weight, Wear Resistant, Powertrain Component Application// *SAE Technical Paper №970022*, 1997. pp. 91-105.
115. Wirtz G.P, Brown S.D., Kriven W.M., Ceramic Coatings by Anodic Spark Deposition// *Materials & Manufacturing Processes*, 1991. 6 (1). pp. 87-115.

- 116.Марков Г.А., Шулейко Е.К., Жуков М.Ф., Пещевецкий Б.П, Способ анодирования металлов и их сплавов//Бюллетень изобретений, 1982. № 7. – 4с.
- 117.Федоров В.А., Белозеров В.В., Великосельская Н.Д., Булычев С.П. Состав и структура упрочненного поверхностного слоя на сплавах алюминия, получаемого при микродуговом оксидировании// Физика и химия обработки материалов, 1988. № 4. –С. 92-97
- 118.Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г., Ковтун М.В. Особенности образования и некоторые свойства покрытий, получаемых микродуговой обработкой, на сплавах алюминия. //Физика и химия обработки материалов. 1990. №3. -С.64-69
- 119.Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплекс при изучении металлических систем. - М.: Металлургия, 1985. -255с.
- 120.Федоров В.А. Влияние поверхностного упрочнения методом микродугового оксидирования сплава Д16 на его прочностные характеристики и характеристики разрушения упрочненного слоя. //Известия вузов. Нефть и газ. 1989, т. 31, № 5. - С. 76-94
- 121.Тимошенко А.В., Гут С., Опара Б.К. и др. Влияние силикатных добавок в растворе гидроксида натрия на строение оксидных покрытий, сформированных на сплаве Д16Т в режиме микродугового оксидирования.//Защита металлов, 1994, т. 30, № 2. - С. 175-180.
- 122.Магурова Ю.В., Тимошенко А.В. Влияние катодной составляющей на процесс микроплазменного оксидирования сплавов алюминия переменным током.//Защита металлов, 1995. Т. 31, № 4. - С. 414-418.
- 123.Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Шулепко Е.К., Кириллов В.И. Износостойкость покрытий, нанесенных анодно-катодным микродуговым методом.//Трение и износ, 1988, т. 9, № 2. - С. 286-290.
- 124.Кривенков А.О. Способы получения композиционных материалов на основе титана и циркония микродуговым оксидированием/ Диссертация на соискание степени кандидата технических наук, Пенза, 2005. - 217 с.
- 125.Файзулин Ф.Ф., Яхваров Г.И. и др., Взаимное влияние анионов на анодное оксидирование циркония в растворах солей// Защита металлов, 1976. – С. 186-187
- 126.Cheng Y., Matykina E., Characterization of plasma electrolytic oxidation coating on Zircaloy-4 formed in different electolytes with AC regime//Electrochimica Acta, 2011. №56. – pp. 8467-8476.

- 127.Cheng Y., Matykina E., The influence of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation on Zr-2//Corrosion Science 2012. №59. – pp. 307-315
- 128.Cheng Y., Matykina E., PEO and corrosion protection of Zry-4// Surface and coating technology 2012. №206. - pp.3230-3239
- 129.Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., PEO of zirconium alloy under AC conditions//Surface and coating technology, 2010. № 204. - pp. 2141-2151
- 130.Cheng Y., Wu F., Dong J., Matykina E., Comparison of PEO of zirconium alloy in silicate- and aluminate-based electrolytes and wear properties of resulting coatings//Electrochimica Acta, 2012. №85. – pp. 25-32
- 131.Chen Y., Nie X., Northwood, Investigation of PEO coatings on a Zr-2.5Nb alloy using high temperature/pressure autoclave and tribological test // Surface and coating technology, 2010. № 207. – pp.1774-1782
- 132.Yan Y., Han Y., Huang J., Formation of Al₂O₃-ZrO₂ composite coating on zirconium by micro-arc oxidation // Scripta Materiala, 2008. № 59. – pp.203-206
- 133.Yan Y., Han Y., Li D., Huang J., Lian Q. Effect of NaAlO₂ concentration on microstructure and corrosion resistance of Al₂O₃/ZrO₂ coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation // Applied Surface Science, 2010. №256. – pp. 6359-6366
- 134.Basu B., Balani K., Advanced Structured Ceramics, John Willey and Sons, NJ, 2011. – 200p.
- 135.Бенцофен С.Я., Борисов А.М., Владимиров Б.В., Савушкина С.В., Эпельфельд А.В, Получение нанокompозитных керамических покрытий на циркониевом сплаве методом микродугового оксидирования// Порошковая металлургия, 2012. №2. С.45-48
- 136.Menezes P.L., Nosonovsky N., Ingole S.P., Kailas S.V., Lovell M.R., Tribology for Scientists and Engineers / Springer, 2013. – pp. 211-231
- 137.Modern tribology Handbook, Edited by Bharat Bhushan. CRC Press Boca Raton Boston New York Washington DC, 2001. – 640 p.
- 138.Voevodin A.A., Yerokhin A.L., Lyubimov M.S., Donley M.S., Zabinski J.S., Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment//Surface and coating technology //1996. V.86-71 (1-3). - pp.516-521
- 139.Dearnley P.A., Gummersbach J., Weiss H., Ogwu A.A., Davies T.J. The sliding wear resistance and frictional characteristics of surface modified aluminium alloys under extreme pressure//Wear, 1999. V. 225. - pp.127-134

140. Nie X., Meletis E.I., Jiang J.C., Leyland A., Yerokhin A.L., Matthews A. Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis// *Surface and coating technology*, 2002. V.149 (2-3). - pp.245-251
141. Layland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coatings approach to optimized tribological behavior// *Wear*, 2000. V.246. - pp.1-11
142. Layland A., Matthews A. Design criteria for wear resistance nanostructured and glass-metal coatings// *Surface and coating technology*, 2004. V.177-178. - pp.317-324
143. Zhou Z.R., Zhu M.H., Cai Z.B., Fretting wear behavior of ceramic coatings prepared by microarc oxidation on Al-Si alloy// *Wear*, 2007. V.263. - pp. 418-480
144. Campbell P.Q., Celis J.Q., Roos J.R., Van Der Biest O., Fretting wear of selected ceramic and cermets// *Wear*, 1994. V. 174. - pp. 47-56
145. Stachowiak G.B., Stachowiak G.W., Fretting wear and friction behaviour of engineering ceramics// *Wear*, 1995. V. 190. - pp. 212-218
146. Михин Н.М. Внешнее трение твердых тел. – М.: Наука, 1977. – 230с.
147. Горячева П.Г. Контактные задачи в трибологии./ П.Г. Горячева, М.Н. Добычин – М.: Машиностроение, 1988. – 256с.
148. Ковалевский В.В. Адгезионная модель износа при малоамплитудном фреттинг-процессе// *Трение и износ*, 1986. Т.7, №4. – С.647-653
149. Голего Н.Л. Алябьев А.Я., Шевеля В.В. Фреттинг-коррозия металлов/ Н.Л. Голего, А.Я. Алябьев, В.В. Шевеля. - Киев: Техніка, 1974. – 270с.
150. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Камбалов В.С. Основы расчета на трение и износ/ И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Камбалов - М.: Машиностроение, 1997.- 526 с.
151. Трение, изнашивание и смазка. Справочник в 2 книгах. Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алябина. - М.: Машиностроение, 1978.- кн. 1. – 400с.
152. ГОСТ 27674 «Трение, изнашивание, смазка. Термины и определения», 1989. - С. 19.
153. Перельман Р.Г. Эрозионная прочность деталей двигателей и энергоустановок летательных аппаратов. - М.: Машиностроение, 1980.-245 с.
154. Berthier L., Vincent L., Godet M. Fretting fatigue and fretting wear// *Tribology International*, 1989. V. 22 (4). - pp. 238-239
155. Lim S.C., Ashby M.F. Wear- mechanism map// *Acta Metallurgica*, 1987. V. 35 (1). - pp. 1-15
156. Vingsbo O., Soderberg S., On fretting maps// *Wear*, 1988. V. 126. – pp.131-147
157. Od Falk M., Vingsbo O., An elastic-plastic model for fretting contact// *Wear*, 1992. V. 157. – pp. 435-444

158. Zhou Z.R., Fayeulle S., Vincent L., Cracking behaviour of various aluminium alloys during fretting wear //Wear, 1992. №155. - pp. 317-330
159. Mohrbacher M., Celis J.-P., Roos J.R., Laboratory testing of displacement and load induced fretting//Tribology international, 2007. V.28(5). -pp. 269-277
160. Fouvry S., Kapsa Ph., Vincent L., Quantification of fretting damage//Wear, 1996. V. 200.-pp. 186-205
161. Vingsbo O., Schön J., Gross slip criteria in fretting//Wear, 1993. V.162-164. -pp. 347-356
162. Fouvry S., Kapsa Ph., Vincent L., Analysis of sliding behavior for fretting loadings: determination of transition criteria//Wear, 1995. V.185. -pp. 35-46
163. Mindlin R.D., Deresiewicz H., Elastic spheres in contact under varying oblique forces//ASME Trans J. Appl. Mech. E., 1953. V.20. -pp. 327-344
164. Mohrbacher H., Blanpain B., Celis J.-P., Roos J.R., Low amplitude oscillating sliding wear on chemical vapor deposited diamond coatings//Diamond Relat. Material., 1993. V. 2. - pp. 879-885
165. Sandstrom P.W., Sridharanan K., A machine for fretting wear testing of plasma surface modified materials//Wear, 1993. V.166. - pp.163-168
166. Blanchard P., Colombie C., Pellerin V., Fayeulle S., Vincent L., Material effects in fretting wear: Application to iron, titanium, and aluminum alloys//Metallurgical Transactions, 1991. V. A22. - pp. 1535-1544
167. Vincent L., Berthier Y., Dubourg M.C., Godet M., Mechanisms and materials in fretting//Wear, 1992. V.153. - pp.135-148
168. Попов В.И. Механика контактного взаимодействия и физика трения. От нанотрибологии до динамики землетрясений. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 352с.
169. Fouvry S., Kapsa Ph., Vincent L., Fretting-wear and fretting-fatigue: relation through a mapping concept//Fretting fatigue: current technology and practices, ASTM STP 1367, 2000. - pp. 49-63
170. ГОСТ 9.302-88 «Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля», 2001. - С. 37
171. ГОСТ 6433.3-71 «Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрической прочности при переменном (частоты 50 Гц) и постоянном напряжении», 1994. - С. 21
172. ГОСТ 22975-78 «Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Роквеллу при малых нагрузках (по Супер-Роквеллу)», 1992. - С. 11

- 173.Тулинов А.Ф., Куликаускас В.С., Похил Г.П. и др. Электронная техника, 1986. Сер. 7. Вып. 1(134). С. 75.
- 174.Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Мадеев С.В., Трошин А.Е., Тюрин В.Н., Черновский М.Н., Возможности установки и процесса микродугового оксидирования в технологии восстановления и упрочнения деталей из алюминиевых и циркониевых сплавов // Материалы XVII Международного симпозиума "Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред" им. А.Г. Горшкова. 2011. Т.2. М.: ООО «ТР-принт». - С. 31-32
- 175.Гаврилов П.В., Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Трошин А.Е. Направления совершенствования технологии микродугового оксидирования в производстве двигателей и энергоустановок // Четвёртая международная конференция «HighMathTech», НАН Украины, Киев, 2013. – 2с.
- 176.Ляховецкий М.А., Применение методов планирования эксперимента в изучении свойств покрытий, полученных методом микродугового оксидирования//Журнал «Научно-технический Вестник Поволжья», 2012г. №6. - С. 298-302
- 177.Адлер Ю.П. Планирование экспериментов при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.И. Грановский - М.: Наука, 1976. – 277 с.
- 178.Монтогомери Д.К. Планирование эксперимента и анализ данных. Л.: Судостроение, 1980. -383 с.
- 179.Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Разработка и применение установки для определения фреттинг-износа образцов с твердыми покрытиями // Тезисы докладов XXII Международной Инновационно-ориентированной Конференции Молодых Ученых и Студентов «Актуальные проблемы машиноведения» МИКМУС-2012, М.: Изд-во ИМАШ РАН, 2012. - С.32
- 180.Liskiewicz T. Hard coatings durability under variable fretting wear conditions. PhD dissertation, 2004. – 174 p.
- 181.Бойцов Б.В., Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Петухов Ю.В., Прусс Е.М., Трошин А.Е., Ушаков А.М., Повышение надёжности алюминиевых прессформ путём защиты их от износа и коррозии методом микродугового оксидирования//Журнал «Проблемы машиностроения и надёжности машин», 2013..№6. - С. 45-53
- 182.Отчет о НИР. Обоснование выбора и исследование возможностей метода микродугового оксидирования, итоговый по договору МАИ-МИФИ №4006-02050/700-17 от 12.04.2010, МАИ, 2010. - 87 с.

183. Отчет о НИР. Совершенствование метода микродугового оксидирования (МДО) для нанесения покрытий на поверхность циркониевых изделий, повышающих их эксплуатационные свойства, итоговый по договору МАИ-МИФИ № 34950–02050/700-28 от 12.05.2011, МАИ, 2011. - 105 с.
184. Отчет о НИР. Разработка методики и режимов создания защитного коррозионно- и износостойкого слоя на поверхности циркониевых компонентов с помощью метода МДО. Исследование свойств разработанных защитных слоев, промежуточный отчет МАИ-МИФИ по контракту от 03.08.12 №44650-02050/Н.46.44.90.12.1149, МАИ, 2012. – 86 с.
185. Отчет о НИР. Разработка технологического процесса формирования композиционного покрытия методом микродугового оксидирования (МДО) на циркониевых сплавах, уменьшающего разрушающее воздействие коррозии и фреттинг-износа в условиях активной зоны водо-водяных энергетических реакторов, итоговый отчет по гранту в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы», соглашение от 19.10.2012г. №14.132.21.1608, МАИ, 2013. – 79с.
186. Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Тюрин В.Н., Микродуговое оксидирование циркониевых сплавов, используемых в ядерных энергетических установках // Электронный журнал «Труды МАИ», 2011. №43. - 20 с.
187. Борисов А.М., Востриков В.Г., Иванова С.В., Куликаускас В.С., Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Романовский Е.А., Ткаченко Н.В., Тюрин В.Н., Исследование покрытий на циркониевом сплаве, полученных методом микродугового оксидирования, с использованием спектроскопии резерфордского и ядерного обратного рассеяния // Журнал «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», 2013. №5.- С.42-46
188. Борисов А.М., Востриков В.Г., Иванова С.В., Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А. и др., Исследование формирования защитных покрытий методом микродугового оксидирования с использованием нанопорошков гидроксида Al и Ca // Журнал «Физика и химия обработки материалов», 2013. №3. - С.53-58
189. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия, электропроводность в простых оксидах / Под ред. Семенова Н.Н. - М.: Мир, 1975. - 396с.
190. Semenova T.L., Polyakova N.V., Formation of anode films on zirconium by means of the microspark anode oxidation in sodium silicate solutions//Glass physics and chemistry, 2011. V.37 (6). - pp.650-652

- 191.Макаров В.В. Экспериментальные исследования фреттинг-коррозии твэлов тепловыделяющих сборок ВВЭР. Диссертация на соскание учёной степени кандидата технических наук, Москва, 2008. – 144 с.
- 192.Дроздов Ю.Н., Макаров В.В. Фреттинг-коррозия твэлов в дистанцирующих решётках тепловыделяющих сборок водо-водяных энергетических реакторов. // Международная конференция «Нанотехнологии и их влияние на трение, износ и усталость в машинах», Москва, ИМАШ РАН, 2004. 6с.

«УТВЕРЖДАЮ»

Технический директор

ОАО «ММП им. В.В. Чернышова»



Громов А.Б.

«28» 07 2014г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы М.А. Ляховецкого на тему «Исследование износо- и фреттингостойкости оксидов алюминия и циркония, формируемых методом микродугового оксидирования для защиты элементов двигателей и энергоустановок» на предприятии ОАО «ММП им. В.В. Чернышова».

Комиссия в составе: главный конструктор, к.т.н., Белов А.Б., зам. гл. технолога, к.т.н., Панов В.А., нач. отдела новой техники Теряев А.Д., вед. Специалист, д.ф-м.н., Шулов В.А.

составила настоящий акт в том, что следующие результаты диссертационной работы, полученные на кафедре 205 в ходе проведения инициативной работы по просьбе предприятия (письмо №37-1428 от 03.12.07) использованы при разработке технологии формирования износо- и фреттингостойкого покрытия на посадочном диаметре $42^{+0,027}$ мм под подшипник стакана 38.07.00031 блока насосов (чертеж 88П418) двигателя РД-33 серии 4:

- технологический процесс и оптимальные режимы формирования керамического покрытия полученного методом микродугового оксидирования (МДО) на образцах из алюминиевого сплава АК4-1;

- результаты определения эксплуатационных свойств покрытий:

1) толщина покрытия: общая – 112 ± 2 мкм по длине образующей стакана; рабочая (после снятия технологического слоя) – 80 ± 4 мкм вдоль оси стакана;

2) размер внутреннего диаметра стакана: после МДО обработки - $42^{+0,04}$ мм, после хонингования (по технологии предприятия) до рабочего размера - $42^{+0,03}$ мм

3) средняя микротвердость рабочего слоя $HV_{100} = 2100$ кг/мм²;

- результаты исследования изностостойкости МДО покрытия, на машине трения МАИ при следующих условиях ускоренных испытаний: возвратно-поступательное движение в режиме полного скольжения, вид контакта: сфера (ШХ15, Ø12,7 мм) –

плоскость (АК4-1), частота $f = 20$ Гц, полное скольжение $D = 350$ мкм, нагрузка на контакт $F_n = 10$ Н, число циклов $n = 10^5$ циклов, среда: воздух, масло И20, масло ИПМ10:

Среда		Воздух	Масло И-20			Масло ИПМ10		
Пара трения		ШХ15/АК4-1	ШХ15/ АК4-1	ШХ15/ (АК4-1 анодир)	ШХ15/ (АК4-1 МДО)	ШХ15/ АК4-1	ШХ15/ (АК4-1 анодир)	ШХ15/ (АК4-1 МДО)
Давление Герца в контакте ($P_{H\%}$, МПа)		545	545	~545	~1000	545	~545	~1000
Коэффициент трения (μ)		~1 (схватывание)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Объемный износ ($\text{мм}^3 \cdot 10^3$)	ШХ15	11	1,2	0,3	0,1	1,1	0,7	0,3
	АК4-1	17	4,5	0,1	0	6,3	0,2	0
Продукты износа:		Порошок (чёрный) нестехиометр. Al_2O_3 и FeO с металлич. включениями	Чёрный порошок Al_2O_3 и FeO масле	Анодир покр. в масле	-	Чёрный порошок Al_2O_3 и FeO масле	Анодир покр. в масле	-
Примечание		-	-	Износ покрытия до металла	Износа покрытия не наблюдается	-	Износ покрытия до металла	Износа покрытия не наблюдается

Полученные результаты трибологических испытаний образцов из алюминиевого сплава АК4-1 с нанесённым с МДО покрытием, полученным в результате оптимизации режимов формирования покрытия, подтвердили его высокую износостойкость и рекомендованы для защиты от износа внутреннего посадочного (под подшипник) диаметра $42^{+0,027}$ мм стакана 38.07.00031 блока насосов для последующего использования в опытно-конструкторских разработках предприятия.

Главный конструктор

Зам. гл. технолога

Вед. специалист

Нач. отдела новой техники

к.т.н., Белов А.Б.

к.т.н., Панов В.А.

д.ф-м.н., Шулов В.А.

Теряев А.Д.

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель Генерального конструктора
Филиала ОАО УМПО «ОКБ им. А. Люльки»

 Г.И. Зубарев
«06» 09 2014г.

АКТ

об использовании результатов, полученных аспирантом Ляховецким М.А. в лаборатории «Плазменная технология покрытий» факультета «Двигатели летательных аппаратов» кафедры 205 «Технология производства двигателей летательных аппаратов» Московского авиационного института (национального исследовательского университета) МАИ.

Настоящий акт составлен в том, что по просьбе ОКБ им.А.Люльки были проведены сравнительные триботехнические испытания материалов пары трения: сфера по плоскости. Материал сферы – сталь марки ШХ15. Материал плоскости: алюминиевый сплав АК4-1 без покрытия и с покрытиями, полученными методами микродугового оксидирования (МДО) и анодирования. Испытания проводились в среде различных масел: органического - И20 и неорганических - ИПМ-10, ВНИИНП50-1-4У и ВНИИНП50-1-4Ф.

Цель испытаний: определение при возвратно-поступательном движении износостойкости МДО покрытий, полученных на оптимальном режиме на образцах из сплава АК4-1, при сухом и граничном трении с использованием различных масел.

Условия испытаний: машина трения, реализующая взаимные возвратно-поступательные перемещения образцов в широком диапазоне амплитуд (от $\pm 0,0005$ мм до ± 5 мм), контакт пары трения – сфера/плоскость, нормальная сила в контакте – 10Н, частота – 20Гц, амплитуда перемещения - ± 175 мкм, режим трения – полное скольжение.

Было установлено: наилучшей износостойкостью из всех испытанных образцов и во всех испытанных маслах обладает образец (плоскость) с МДО покрытием. Наилучшие характеристики (самые низкие значения коэффициента трения и объемного износа исследуемых образцов) показало неорганическое масло ИПМ10.

Полученные результаты будут использованы в ОКБ им.А.Люльки при разработке коробок приводов и маслосососов:

В ОКБ Люльки в рамках мероприятий по устранению износа подшипниковых гильз в коробках приводов ведётся работа по подбору наиболее износостойких материалов. Результаты, полученные аспирантом Ляховецким М.А., показывают, что гильзы из материала АК4-1 с покрытием МДО обеспечат коробкам приводов требуемый ресурс без промежуточного ремонта. При этом также существенно уменьшится износ наружных колец подшипников. В результате будет полностью устранена возможность появления стружки в масле, отрицательно влияющее на показатели надёжности двигателей, а также несколько снизится масса двигателя.

Работа, выполненная аспирантом Ляховецким М.А., продемонстрировала возможность создания откачивающих маслосососов с твёрдым керамическим покрытием (МДО), не только практически неизнашиваемых в работе на чистом масле, но и не подверженных пагубному влиянию попадающей в них стружки (снижение производительности и полное прекращение откачки). Основываясь на полученных результатах ОКБ им.А.Люльки прорабатывает конструкцию маслосососов с МДО-покрытием. При этом насосы с МДО-покрытием оказываются легче, надёжнее и проще в изготовлении, поскольку отпадает необходимость в установке бронзовых втулок и подпятников.

В процессе ресурсных испытаний выявились некоторые проблемы у двигателей АЛ-41Ф, испытывавшихся на маслах ВНИИНП50-1-4Ф и ВНИИНП50-1-4У. У двигателей, испытывавшихся на масле ИПМ-10, подобных проблем не было. Поскольку все три масла предполагалось использовать в качестве равноценной замены, то был проведён ряд испытаний по сравнению их эксплуатационных свойств, показавших преимущество ИПМ-10 по термоокислительной стабильности.

Сравнительные испытания, выполненные Ляховецким М.А. на трёх вышеуказанных синтетических маслах, показали преимущество по износу масла ИПМ10, по сравнению с маслами ВНИИНП50-1-4У и ВНИИНП50-1-4Ф. Основываясь на этих данных, решено отказаться от масел ВНИИНП50-1-4У и ВНИИНП50-1-4Ф, как от равноценной замены маслу ИПМ10, оставив их только в качестве резервных. В итоге, единственным основным маслом для двигателя АЛ-41Ф принято масло ИПМ10.

Начальник отдела надёжности



В.В. Базанов

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего
профессионального образования
«Московский государственный
машиностроительный
университет (МАМИ)»
(Университет машиностроения)

Декану факультета №2
 «Двигатели летательных аппаратов»
 НИУ МАИ
 профессору Агульнику А.Б.

Б. Семёновская ул., д. 38, Москва, 107023, Россия
 тел.: +7 495 223-05-23, факс: +7 499 785-62-24
 mami@mami.ru, www.mami.ru

12.09.2014 № 10-32/4716

на № _____ от _____

Уважаемый Алексей Борисович!

Научно-технический центр «Силовые агрегаты» Университета машиностроения в течение ряда лет проводит опытно-конструкторские и исследовательские работы в области создания свободнопоршневых двигателей (СПД) для энергоустановок различного назначения.

Разработки лаборатории «Плазменная технология покрытий» кафедры №205 Вашего факультета в области исследования технологии износостойких и твёрдосмазочных покрытий для алюминиевых сплавов, проводимые аспирантом Ляховецким М.А. под руководством профессора Лесневского Л.Н. для НТЦ «Силовые агрегаты» представляют интерес в плане обеспечения ресурса и повышения надёжности цилиндро-поршневой группы СПД.

После посещения лаборатории и ознакомления на месте с используемым оборудованием, экспериментальными установками и методиками исследований мы пришли к выводу, что готовы применить в опытно-конструкторских разработках НТЦ «Силовые агрегаты» следующие полученные в лаборатории результаты:

- разработанный для защиты алюминиевых сплавов от износа и фреттинг-износа метод микродугового оксидирования (МДО) и комбинированные методы на его основе;
- результаты анализа и методики построения карт износа и фреттинг-износа оксидных покрытий для сплавов Д16, АК4-1, рассматриваемые нами в качестве кандидатных для использования в составе энергоустановок на основе поршневых двигателей;
- методики определения оптимальных режимов формирования МДО покрытий и составов электролитов с требуемыми характеристиками по износо- и фреттингостойкости.

Мы готовы рассмотреть Ваше техническое предложение по участию в создании свободно-поршневых двигателей внутреннего сгорания для автономных и транспортных энергоустановок. Полученные Вами результаты позволяют также рассчитывать на обеспечение надёжности и ресурса свободнопоршневых механизмов энергоустановок летательных аппаратов (ЛА) и комбинированных энергоустановок на основе поршневых двигателей Стирлинга для использования их в составе космических летательных аппаратов (КЛА).

Начальник Управления
 научно-исследовательских работ,
 д.ф.-м.н., профессор

Директор НТЦ
 «Силовые агрегаты», к.т.н.



А.А. Скворцов

Л.Ю. Лежнев

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор, главный конструктор
НПЦ «Трибоника»

 Ю.К. Гарасенко
 2013 года

АКТ

об использовании результатов научно-исследовательских работ,
выполненных в Московском авиационном институте (национальном
техническом университете) на кафедре № 205 «Технология производства
двигателей летательных аппаратов»

Настоящий акт составлен в том, что разработки кафедры № 205 Московского авиационного института, а именно:

- технологический процесс формирования оксидных покрытий методом микродугового оксидирования (МДО) на поверхности циркониевых сплавов при соблюдении следующих режимов: состав электролита – дистиллированная вода с добавлением гипофосфита кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ – 30 г/л, значения плотности тока – 1, 3, 6, 9, 12, 15 А/дм², температура электролита для данных значений плотности тока 14, 15, 18, 20, 23, 27 °С, соответственно, время формирования всех покрытий - 20 минут;
- рекомендации по формированию МДО покрытий на циркониевом сплаве, полученном холодным газодинамическим напылением порошка циркония с использованием аппарата струйного напыления Димет-403 и условиям их формирования;

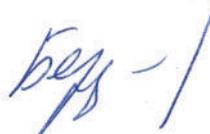
были использованы в поисковых исследованиях и разработках НПЦ «Трибоника».

Основное назначение внедрённых разработок – исследование возможностей получения микродуговых покрытий диоксида циркония заданного фазового состава (с преобладанием тетрагональной и кубической фаз) на материале, сформированном холодным газодинамическим напылением порошка циркония, применительно к задачам модификации плазменных порошковых покрытий и проведением ремонтно-восстановительных работ деталей газотурбинных энергетических установок.

Рассмотрена также возможность использования полученных результатов при проектировании и разработке узлов трения с износостойкими покрытиями с использованием диоксида циркония.

Основные исполнители НИР от МАИ: руководитель работы, д.т.н., профессор Лесневский Л.Н., к.т.н., доцент Тюрин В.Н., младший научный сотрудник, аспирант Ляховецкий М.А.

Начальник отдела



Ю.К. Леванов



«УТВЕРЖДАЮ»

Главный конструктор

ОАО «Красная Звезда»

И.В. Андреев

09. 2014г.

АКТ

об использовании результатов инициативной работы, выполненной в лаборатории «Плазменная технология покрытий» факультета «Двигатели летательных аппаратов» Московского авиационного института (национального исследовательского университета) «МАИ»

Настоящий акт составлен в том, что по просьбе предприятия была проведена инициативная работа (письмо №111-07/1162 от 09.09.2014) по поиску материала и технологии формирования покрытий на образцах цилиндрической формы для защиты от износа рабочих поверхностей подшипников скольжения узлов разворота в космосе элементов холодильника - излучателя энергетической установки и получены следующие результаты:

- технологический процесс и режимы формирования композитных керамических и твёрдосмазочных покрытий, полученного методом микродугового оксидирования (МДО) на образцах из циркониевого сплава Э-110:

— МДО: источник питания – импульсный DC, гальваностатический режим ($j = 10 \text{ А/дм}^2$), $U_k = 520 \text{ В}$, $f = 100 \text{ Гц}$, $D = 26\%$, $t = 45 \text{ мин}$, $T = 28^\circ \text{С}$.

Электролит: $\text{NaAlO}_2 = 28,7 \text{ г/л}$ (0,35М).

— Золь-гель: силикатный кремнезем, метод – окунание, сушка: 70°С , $t = 15 \text{ мин.}$, нагрев: 600°С , $t = 2 \text{ мин.}$

— Пропитка MoS_2 : ТСП МС2000™, метод: обмазка, сушка: воздух, $t = 2 \text{ мин.}$, нагрев: 175°С , $t = 60 \text{ мин.}$

- схема испытания: цилиндр/цилиндр ($\varnothing 9,1 \text{ мм}$), образцы с покрытием, контртело Э110;

- результаты определения эксплуатационных свойств покрытий в режиме возвратно-поступательного движения:

1) толщина МДО покрытия и рабочего твёрдосмазочного слоя:

а) основного покрытия, полученного методом МДО ≤ 70 мкм;

б) дополнительного рабочего слоя (с пропиткой) ≤ 10 мкм.

Образцы (контртело– Э110)	Э110	МДО	МДО + золь-гель	МДО + MoS ₂
Амплитуда ($\pm D$, мкм)	± 100	± 100	± 100	± 100
Нормальная нагрузка (Fn, Н)	5	5	5	5
Частота (f, Гц)	20	20	20	20
Кол-во циклов (n)	10^5	10^5	10^5	10^5
Коэффициент трения (μ)	0,26	0,28	0,34	0,18
Примечание	Продукты износа – черный порошок, нестехиометричный оксид циркония.	Произошло полное отслоение МДО покрытия ~ 7000 циклов. Продукты износа – черный порошок, нестехиометричный оксиды алюминия и/или циркония.	МДО покрытие сохранилось после окончания испытаний. Продукты износа – черный порошок нестехиометричные оксиды алюминия и/или циркония.	Слабое изнашивание покрытия. Изнашивание контртела (Э110) произошло по вершинам неровностей МДО+MoS ₂ покрытия.

Полученные результаты использованы при разработке альтернативного варианта проектируемого узла разворота холодильника-излучателя космической энергетической установки.

Работа была выполнена группой сотрудников: аспирант Ляховецкий М.А., с.н.с. Трошин А.Е., инженер Гаврилов П.В., профессор Лесневский Л.Н.

Начальник отдела, к.т.н.

Ведущий научный сотрудник, д.т.н.



Л.С.Коробков

А.Г. Ерёмин

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института промышленных ядерных
технологий НИЯУ МИФИ Э.М. Галаговский

«02»

2014 г.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательских работ, выполненных в лаборатории
«Плазменная технология покрытий» кафедры 205 НИУ МАИ.

Настоящий акт составлен в том, что следующие результаты разработок НИУ МАИ:

- обоснование выбора метода микродугового оксидирования (МДО) для защиты от коррозии и фреттинг-износа циркониевых сплавов;
- зависимости коррозионной стойкости образцов из циркониевого сплава Э110 от режимов МДО и процентного содержания составляющих многокомпонентного электролита, где показана эффективность влияния вольфрамата натрия (Na_2WO_4), в два раза повысившего коррозионную стойкость циркониевого сплава без покрытия;
- подтверждение возможности управление фазовым составом МДО покрытия, и получение с применением электролита на основе гипосульфита кальция ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$) двуокиси циркония, содержащей в основном тетрагональную (t) фазу, в режиме последовательного повышения плотности постоянного (DC) тока в отличие от традиционно применяемых режимов МДО с преимущественным получением моноклинной (m) фазы;
- метод, установка и результаты исследований фреттингостойкости циркониевого сплава Э110 без покрытия и с МДО покрытием.

Основное назначение выполненных разработок - защита от коррозии и фреттинг-износа элементов тепловыделяющих сборок (ТВС) ядерных энергоустановок, изготавливаемых из циркониевых сплавов, а метод и результаты исследования фреттингостойкости могут быть рекомендованы для энергоустановок, использующих другие материалы и схемы.

Результаты работ, в которых использовались перечисленные результаты НИУ МАИ, включены в научно-исследовательские отчеты ИПЯТ МИФИ:

- в рамках Федеральной целевой программы «Национальная технологическая база»: в 2010 г. – Отчет о НИР № 205-17, в 2011 г. – Отчет о НИР № 205-17-15;
- в рамках Государственного контракта Госкорпорации «Росатом» в 2012 г. - Отчет о НИОКР № 700/О-8 и Отчет о НИОКР № 700/О-38, в 2013 г. – Отчет о НИОКР № 700/О-7 и Отчет о НИОКР № 700/О-33.

Основные исполнители НИР от МАИ: руководитель работ, профессор д.т.н. Лесневский Л.Н., аспирант Ляховецкий М.А., с.н.с. Трошин А.Е., инженер Гаврилов П.В.

Главный специалист, к.ф.-м. н.



С.В. Иванова

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе МАИ

М.Ю. Куприков

« 11 » 09 2014г.



АКТ

О внедрении в учебном процессе Московского авиационного института (национального исследовательского университета) МАИ результатов диссертации Ляховецкого Максима Александровича «Исследование износо- фреттингостойкости оксидов алюминия и циркония, формируемых методом микродугового оксидирования для защиты элементов двигателей и энергоустановок».

Настоящий акт составлен в том, что результаты кандидатской диссертации Ляховецкого М.А. использованы:

- при подготовке и чтении разделов курса, посвященных методам формирования трибологических поверхностей, используемому оборудованию и процессу микродугового оксидирования по дисциплинам «Технология производства энергосиловых установок», «Технология производства плазменных установок» и «Технология производства плазменных энергоустановок» для направлений подготовки 160303, 140505;
- при разработке новой рабочей программы дисциплины «Технология производства энергетических установок летательных аппаратов» по направлению подготовки 160700 «Проектирование авиационных и ракетных двигателей»;
- при подготовке методических указаний к выполнению лабораторной работы «Исследование влияния фреттинг-износа на ресурс и надежность элементов установок с машинным преобразованием энергии» (утверждены на заседании кафедры 205 «15» мая 2014 года, протокол №7).

/ Декан факультета №2

А.Б. Агульник

/ Зав. кафедрой 205

А.С. Новиков