

Н.Ю. Імбірович, О.Ю. Повстяной, Н.П. Зайчук, Ю.П. Фещук, Д.А. Гусачук
Луцький національний технічний університет, Луцьк
**ВПЛИВ РЕЖИМУ СИНТЕЗУ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ПАРАМЕТРИ ПРОЦЕСУ
ПЛАЗМОЕЛЕКТРОЛІТНОГО ОКСИДУВАННЯ КОНВЕРСІЙНИХ
ОКСИДОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНОВИХ СПЛАВАХ**

На формування оксидокерамічних покриттів впливають такі режими синтезу, як склад електроліту та співвідношення густини струмів. В роботі досліджено стадійність процесу синтезу в електролітах складу 5г/л КОН+5 г/л рідкого скла (р.с.), 10 г/л КОН+15 г/л р.с., 5 г/л КОН+5 г/л р.с.+0,1 г/л KF, 5 г/л КОН+5 г/л р.с.+0,2 г/л KF та 5 г/л КОН+5 г/л р.с.+0,5 г/л KF. Показано, що за різних співвідношень струмів I_a/I_k напруга, за якої формується покриття змінюється. Виявлено вплив складових електроліту та їх концентрацій на напругу синтезу.

Ключові слова: плазмоелектролітне оксидування, оксидокерамічне покриття, титановий сплав, напруга синтезу, концентрація електроліту, густина струмів.

Н.Ю. Имбиревич, А.Ю. Повстяной, Н.П. Зайчук, Ю.П. Фещук, Д.А. Гусачук
**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА СИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
ПРОЦЕССА ПЛАЗМОЭЛЕКТРОЛИТНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ
КОНВЕРСИОННЫХ ОКСИДОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ
СПЛАВАХ**

На формирование оксидокерамических покрытий влияют такие режимы синтеза, как состав электролита и соотношение плотности токов. В работе исследованы стадийность процесса синтеза в электролитах состава 5г/л КОН + 5 г/л жидкого стекла (р.с.), 10 г/л КОН + 15 г/л р.с., 5 г/л КОН + 5 г/л р.с. + 0,1 г/л KF, 5 г/л КОН + 5 г/л р.с. + 0,2 г/л KF и 5 г/л КОН + 5 г/л р.с. + 0,5 г/л KF. Показано, что при различных соотношениях токов I_a/I_k напряжение, при котором формируется покрытие меняется. Виявлено влияние составляющих электролита и их концентрации на напряжение синтеза.

Ключевые слова: плазмоэлектролитное оксидирование, оксидокерамическое покрытие, титановый сплав, напряжение синтеза, концентрация электролита, плотность тока.

N.Yu. Imbirovych, O.Yu. Povstyanoy, N.P. Zajchuk, Yu.P. Feshchuk, D.A. Husachuk
**INFLUENCE OF SYNTHESIS REGIME ON ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF PLASMA-
ELECTROLYTE OXIDATION PROCESS OF CONVERSION OXIDO-CERAMIC COATINGS
ON TITANIUM ALLOYS**

The formation of oxidoceramic coatings is influenced by such modes of synthesis as the composition of the electrolyte and the ratio of current density. The stage of synthesis process in electrolytes of composition 5 g/l KOH + 5 g/l liquid glass (l.g.), 10 g/l KOH + 15 g/l l.g., 5 g/l KOH + 5 g/l l.g. + 0,1 g/l KF, 5 g/l KOH + 5 g/l l.g. + 0,2 g/l KF and 5 g/l KOH + 5 g/l p. l.g. + 0,5 g/l KF. It is shown that at different current ratios I_a/I_c the voltage at which the coating is formed varies. The influence of electrolyte components and their concentration on the synthesis voltage is revealed.

Key words: plasma electrolyte oxidation, oxido-ceramic coating, titanium alloy, synthesis voltage, electrolyte concentration, current density.

Постановка проблеми. В сучасному машинобудуванні досить широко використовуються титанові сплави так як вони характеризуються низькою питомою вагою та високою корозійною стійкістю, проте їх характеристики часто обмежуються низькою зносостійкістю та міцністю, товщиною захисної плівки до різних видів пошкоджень.

Більшість методів для захисту металу від корозії спрямовані на те, щоб послабити або запобігти появі корозії. Перспективним методом поверхневого захисту легких сплавів від корозії та механічних ушкоджень останнім часом розглядають плазмоелектролітне оксидування (ПЕО). Метод ПЕО дає можливість одержувати на поверхні металів покриття, які за фізико-хімічними властивостями (твердістю, жаро-, зносо- та корозійною стійкістю) ідентичні тугоплавким керамічним матеріалам. Поєднання функціональних властивостей, одержаних таким методом покриттів, дає можливість використовувати їх у машинобудуванні легкій промисловості медицині та ін. галузях.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Плазмо-електролітне оксидування дозволяє отримувати багатофункціональні оксидо-керамічні покриття з широким комплексом покращених властивостей таких як зносостійкість, корозієстійкість, теплостійкість, а також електроізоляційні та декоративні покриття. Ця проблематика актуальна як в Україні так і за кордоном, про що

свідчить ряд відповідних публікацій. Техніка термічного окислення є широко застосовуваним новим процесом поверхневої інженерії для підвищення антикорозійних та зносостійких властивостей Ti та його сплавів [1 – 7], заснована на термохімічній реакції. Зазвичай синтез ОКП проводять у контрольованій атмосфері, що містить кисень та азот, приблизно при 600 °C [1]. М.М Студентом, В.М Гвоздецьким, О.С Калаханом, В.М Посувайло [2] проведено порівняльний аналіз зносостійкості оксидних і нітридних покриттів. При цьому було встановлено, що оксидний шар, одержаний на електродуговому покритті на титановій основі в умовах сухого тертя має найменші вагові втрати. Виявлено, що оксид титану в оксидному шарі слугує твердим мастилом і забезпечує високу зносостійкість в умовах сухого тертя. О.Ванакх, L.Snizhko, T.Journotta in.[3] дослідили процес синтезу титанового сплаву в електроліті з фосфатом кальцію. Результати досліджень М.Д. Сахненка, М.В. Веда та О.В. Галака свідчать, що сформовані в ПЕО режимі покриття мають значно вищу корозійну стійкість як в кислих, так і лужних середовищах у порівнянні з одержаними за класичним анодуванням, а зменшення розмірів зерен і формування мікро- глобулярної структури оксидних систем сприяє зростанню опору до абразивного зношування. Цими ж дослідниками встановлено, що висока адгезія оксидного шару до поверхні сплавів титану і в'язке руйнування по лінії перерізу свідчать про міцне зчеплення оксидного шару з основою і стабільність системи Ti/TiOx. В роботі [5] досліджено структуру та корозійні властивості оксидокерамічних покриттів, синтезованих на цирконієвому та титановому сплавах. Трибологічні характеристики оксидокераміки досліджено в роботі [6] та було встановлено вплив густини струму, температури електроліту та міжелектродної відстані на кінетику покриття. Корозійні властивості оксидокераміки, синтезованої на магнієвому сплаві досліджено в роботі [7]. Авторами було виявлено, що використання оптимізуючи форм сигналів густини струму, тобто вільного спадання густини струму на пізній стадії та поступового зменшення густини струму, суттєво покращило мікроструктуру оксидних покриттів в порівняно з режимом постійної густини струму.

Постановка завдань. Мета роботи полягає у встановленні електрофізичних параметрів процесу синтезу плазмоелектролітно-оксидованого покриття та визначення взаємозв'язку між режимом оксидування та зміною напруги синтезу.

Виклад основного матеріалу. Формування ОКП здійснювалося на імпульсній установці (рис. 1), яка складалась із джерела живлення та блоку регулювання струмів (1); електролітної ванни (2); холодильної установки (3). Анодом слугував досліджуваний зразок, катодом була електролітна ванна з нержавіючої сталі. За допомогою вольтметрів і амперметрів реєстрували залежність у часі значень анодної і катодної напруги та значення струмів.



Рис.1. Установа для синтезу ІМПЕЛОМ-1

Для порівняльного аналізу синтез проводили в трьох різних лужних електролітах: 5г/л КОН+5 г/л рідкого скла (р.с.), 10 г/л КОН+15 г/л р.с., 5 г/л КОН+5 г/л р.с.+0,1 г/л KF, 5 г/л КОН+5 г/л р.с.+0,2 г/л KF та 5 г/л КОН+5 г/л р.с.+0,5 г/л KF. Всі електроліти виконувались на основі дистильованої води та перемішувались за допомогою повітря. Час синтезу становив 15 ... 60 хв. Співвідношення густини струмів $I_a/I_k = 1$.

Електричні параметри синтезу оксидокерамічного покриття (ОКП) підбирають, в основному, експериментально, без належного теоретичного обґрунтування. Однак саме густина струму і напруга визначають характер та інтенсивність розрядів, а також температурні умови на

поверхні сплаву. Ці параметри впливають і на функціональні характеристики утвореного покриття.

В процесі синтезу ОКП важливим є етап формування іскрових розрядів на поверхні зразка (рис. 2). Отже, плазма формується протягом 3 ... 5 хв. (початкова ділянка кривих на рис. 2), а напруга на цій ділянці зростає. З ростом покриття напруга на аноді плавно зменшується.

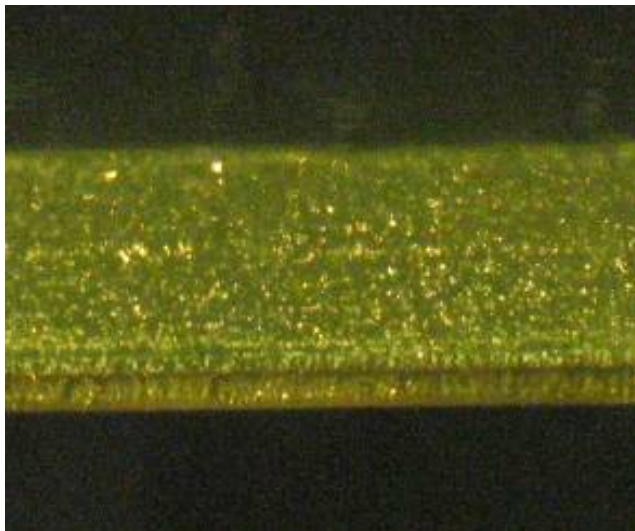


Рис. 2. Іскрові розряди на поверхні зразка в процесі ПЕО.

Часові залежності електрофізичних параметрів під час синтезу ОКП в різних електролітах на титановому сплаві ASTM B265 зображені на рис. 2. Дослідження напруги синтезу покриття проводили в системі титановий сплав – лужний електроліт з додаванням рідкого скла з компонентами електроліту різної концентрації. В перші 3 ... 5 хвилин, коли формуються іскрові розряди анодна і катодна напруги зростають на 5 ... 10 V. Збільшення напруги спостерігається на всіх досліджуваних системах з однаковою закономірністю, яка залежить від концентрації КОН і рідкого скла (рис. 3а, б).

Після того, як утворилася плазма характер кривої змінюється і вона незначно зменшується. В гальваностатичному режимі на ділянці А-В стабільного формування оксидного покриття залежність напруги від часу синтезу в заданому діапазоні є прямолінійною. Зі збільшенням струму напруга на аноді зростає (табл. 1). При цьому підвищення напруги супроводжується зменшенням концентрації електроліту, що, очевидно, пояснюється з можливою локалізацією носіїв струму на молекулах рідкого скла (оскільки останні також є донорами електронів) і спадом їх рухливості.

Так, в електроліті менш концентрованому з густиною струму 20/20 А/дм² анодна складова напруги дорівнює 150 ... 140 V (рис. 3а, крива 1), а за $I_a/I_c = 5/10$ А/дм² вона зменшується до значення 100 ... 110 V (крива 4). Формуючи оксид в електроліті складу 10 г/л КОН + 15 г/л рідкого скла за густини струму 5/10 А/дм² (рис. 3б) анодна напруга досягає значення 88 ... 102 V. При такому ж співвідношенні струмів, але в електроліті менш концентрованому, на аноді оксид формується за напруги на 12 ... 18 V менше, ніж в найбільш концентрованому. Така ж ситуація і для інших режимів.

Введення в електроліт 0,1 г/л KF понижує анодну складову напруги в порівнянні з найменш концентрованим електролітом на 19 ... 22 V. Подальше легування електроліту KF в кількості 0,2 і 0,5 г/л, як і слід було очікувати, знижує напруги при яких формується оксид (рис. 3 в).

Відомо, що значний вплив на напругу анодного синтезу покриття має густина струму [8]. Як і слід було очікувати, збільшення густини струму за анодно-іскрового оксидування приводить до зростання напруги. Ця закономірність спостерігається за всіх використовуваних концентрацій електроліту. Так, в електроліті 5 г/л КОН і 5 г/л рідкого скла збільшення густини струму призводить до зростання напруги на 10 ... 15 V. В електроліті більшої концентрації складова напруги з підвищенням густини струмів також зростає на 10 ... 15 V.

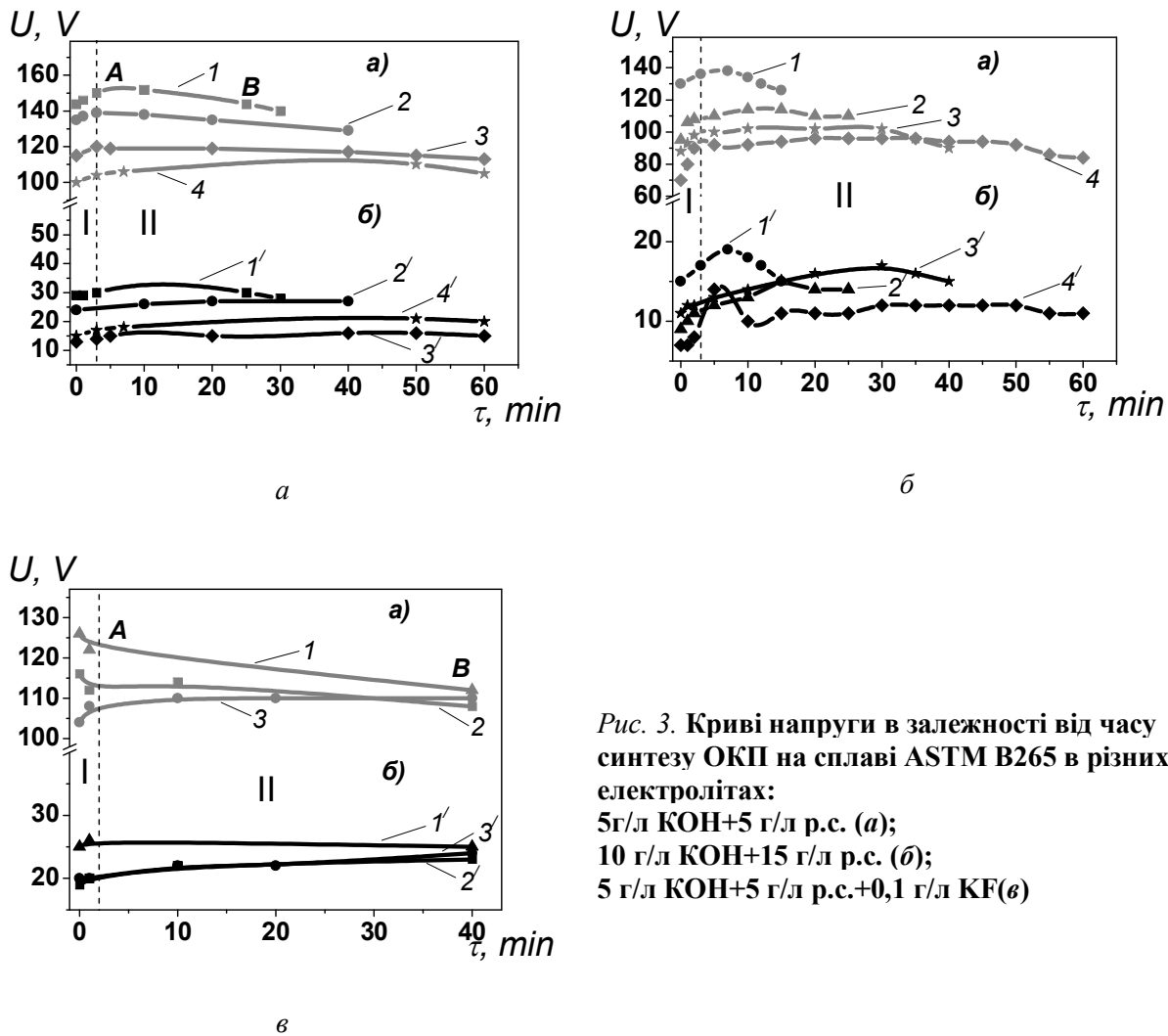


Рис. 3. Криві напруги в залежності від часу синтезу ОКП на сплаві ASTM B265 в різних електролітах:

5г/л КОН+5 г/л р.с. (а);

10 г/л КОН+15 г/л р.с. (б);

5 г/л КОН+5 г/л р.с.+0,1 г/л KF(в)

Таблиця 1.

Значення анодної та катодної напруг на робочому електроді в залежності від режимів обробки титанового сплаву

№	Склад електроліту, г/л			I_a/I_k , А/дм ²	t, хв.	U _а , В	U _к , В
	КОН	рідке скло	KF				
1-1'	5	5	—	20/20	30	150-140	28-30
2-2'				10/15	40	135-130	25-28
3-3'				10/10	60	115-118	13-16
4-4'				5/10	60	100-110	15-21
1-1'	10	15	—	20/20	15	140-127	15-19
2-2'				10/10	30	95-114	9-15
3-3'				5/10	40	88-102	11-15
4-4'				5/5	60	70-96	7-14
1-1'	5	5	0,5	10/15	40	126-112	25
2-2'				10/15	40	116-108	19-23
3-3'				10/15	40	104-110	20-24

Висновки. Напряга синтезу ОКП на титановому сплаві змінюється протягом процесу оксидування. Проглядається певна закономірність її формування та подальшої зміни. В перші 3 хв. синтезу напруга на аноді сягає найвищого значення. Після пробою природної оксидної плівки відбувається рівномірне формування високотемпературної оксидокераміки. Підвищення співвідношення густини струмів приводить до зростання напруги, за якої формується покриття,

збільшення концентрації електроліту навпаки, понижує напруги синтезу. Введення в електроліт KF понижує напругу синтезу, а збільшення його концентрації дещо її підвищує.

Література

1. Dong H., Bell T. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment. *Wear*. V 238 (2), p.p.131–137 (2000).
2. М.М Студент, В.М Гвоздецький, О.С Калахан, В.М Посувайло,... Порівняльні характеристики зносостійкості оксидних та нітридних покриттів / *Problems of Tribology* 77 (3), 54-59
3. Вплив природи електроліту та параметрів процесу ПЕО на властивості анодованого сплаву Ti-15Mo, призначеного для біомедичного застосування О Банах, Л Сніжко, Т Журно, П.А. Гей, С Чефалвей ... - *Метали*, 2018
4. Сахненко М.Д. Плазмово-електролітичні покриття на сплавах титану [Текст] / М.Д. Сахненко, М.В. Вєдь, О.В. Галак // *Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма IV Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції*, м. Суми, 19-22 квітня 2016 р.: у 2-х ч. / Редкол.: О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. – Суми: СумДУ, 2016. – Ч.2. – С. 84-85.
5. Н.Ю. Імбірович Структура та корозійні властивості оксидокерамічних покриттів, синтезованих на цирконієвому та титановому сплавах / *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»* Луцьк, 2011. Випуск №30 – С. 82-87
6. Rama Krishna L., Somaraju K.R.C., Sundararajan G. The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation. *Surf. Coat. Tech.* V. 163-164, p.p.484–490 (2003)
7. Liang J., Hu L., Hao J. Improvement of corrosion properties of microarc oxidation coating on magnesium alloy by optimizing current density parameters. *Appl. Surf. Sci.* V. 16, p.p. 6939–6945 (2007).
8. Тырина Л. М., Руднев В. С., Абозина Е. А., Яровая Т. П., Богута Д. Л., Панин Е. С., Гордиенко П.С. Формирование на титане и алюминии анодных слоев с марганцем, магнием и фосфором // *Защ. металлов.* – 2001. – т. 37, №4. – С. 366 – 369.