

ШИФР «ПЛАЗМА»

НАУКОВА РОБОТА

**«СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПЕО-ПОКРИТТЯ НА ТИТАНОВОМУ СПЛАВІ»**

2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1 ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНО ОКСИДОВАНІ ПОКРИТТЯ.....	4
1.1 Основні уявлення про ПЕО- процес і його механізм	4
1.2 Властивості ПЕО-покриттів	8
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	12
2.1 Характеристика досліджуваного сплаву, середовищ	12
2.2 Методика плазмо-електролітного оксидування.....	13
2.3 Електронна мікроскопія.....	14
2.3.1 Дослідження зразків на електронному мікроскопі.....	15
2.4 Методика корозійно-електрохімічних випробувань.....	16
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕО-ПОКРИТТЯ	18
3.1 Структура ПЕО-покриття на сплаві ПТ-3В	18
3.2 Електрохімічна оцінка корозійної тривкості ПЕО-покриття.....	23
ВИСНОВКИ.....	27
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	28

ВСТУП

Через посилення жорсткості умов експлуатації, агресивність застосовуваних технологічних середовищ і підвищення вимог до конструкційних матеріалів важливо розробити нові екологічно чисті високоефективні та надійні покриття для захисту й зміцнення металевих виробів [1–4].

Плазмо-електролітне оксидування (ПЕО) – порівняно новий вид поверхневого оброблення та зміцнення металевих матеріалів, яке уможливорює отримання багатофункціональних керамоподібних покриттів із унікальним комплексом властивостей, в т.ч. зносо-, корозійно-, теплотривких, електроізоляційних, декоративних [4–8], які використовують у найрізноманітніших галузях промисловості. Проте можливості ПЕО досліджені не повністю.

Структуру і склад оксидокерамічних шарів, окрім природи оброблюваного металу та інших менш значущих внутрішніх чинників, визначають зовнішні умови їх формування і, насамперед, – склад електроліту, а також тривалість і параметри режиму оброблення, які впливають на термічні, часові та інші характеристики мікророзрядів [1, 9]. Актуальним залишається дослідження чинників, які інтенсифікують ПЕО та забезпечують оптимальні функціональні характеристики покриттів на легких сплавах.

Сформовані так покриття хімічно інертні до більшості агресивних середовищ [10 –17]. Проте основним їх недоліком є наскрізна поруватість. Щоб мінімізувати вплив поруватості на характеристики працездатності покриттів, зокрема на корозійну тривкість, необхідно відпрацювати технологічні режими їх синтезу.

РОЗДІЛ 1

ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНО ОКСИДОВАНІ ПОКРИТТЯ

1.1 Основні уявлення про ПЕО- процес і його механізм

Великий внесок у розвиток, систематизацію та конкретизацію уявлень у цій області було зроблено в роботах [1 – 4]. В цілому процес ПЕО можливо умовно розділити на декілька стадій, що перебігають послідовно або паралельно:

1 – хімічна взаємодія матеріалу основи і покриття, що формується, з електролітом;

2 – електрохімічні процеси, що відбуваються до появи електричного розряду, а також в місцях, де електричного розряду в даний момент немає (анодування у водних розчинах електролітів, електроліз);

3 – власне мікродугове оксидування, включно з короткочасними початковими етапами люмінесценції та іскріння; основний етап горіння мікродугових розрядів і, зрештою, після формування покриття певної товщини, перехід мікродугового розряду в дуговий.

Мікродуговий розряд для кожної конкретної комбінації металу основи та електроліту існує в певній області напруги та густини струму, вище яких він стрибком або поступово переходить у дуговий розряд. При цьому зменшується число видимих розрядів, збільшується їх яскравість, змінюється характер їх переміщення поверхнею. За граничне значення переходу мікродугового розряду в дуговий умовно прийнято струм одиничного розряду величиною 30 мА (повний діапазон 1...30 мА). Анодні мікродугові розряди горять між поверхнею оксидної плівки та

електролітом, розігріваючи при цьому плівку на анодній плямі до 1000...2000 °С. Одночасно температура металу під плямою на глибині 5 мкм від межі розділу складає від 300 до 500 °С [1]. Система, що утворюється, метал-оксид-розряд-електроліт має іонну провідність, і струм при ПЕО проходить практично тільки через ці розрядні канали [10].

Під час переходу мікродугового розряду в дуговий його температура зростає до 5000 °С, а струм одиничного розряду збільшується в 2...2,5 рази та знаходиться в межах 30...600 мА. Їх потужності вже вистачає для плавлення покриття (аж до металу основи). Ці розряди горять то на поверхні покриття, то на поверхні металу, причому кратер дугового розряду звичайно встигає заповнитися розплавленим матеріалом покриття до кристалізації.

При анодно-катодному ПЕО на змінному струмі електричний розряд горить як в анодному, так і в катодному напівперіодах. Причому катодний розряд – яскравіший, має електронну провідність, його температура приблизно на 1000 °С вища, ніж у анодного розряду. Особливість анодно-катодного процесу полягає в тому, що катодні розряди, зберігаючи температуру і тип провідності, горять при менших напругах, оскільки покриття, сформоване за анодного розряду, має уніполярну провідність, а анодний розряд горить на підігрітому катодним розрядом покритті. Все це забезпечує більш м'який, аніж за анодного ПЕО, спокійний режим формування двошарового покриття із зовнішнім відносно м'яким і пористим, т.з. „технологічним” шаром і внутрішнім твердим, майже безпоруватим „робочим” шаром. В багатокомпонентних електролітах часто формується третій – перехідний шар між металом і покриттям.

В цілому, плазмо-електролітне оксидування – складний процес, характеристики якого залежать як від зовнішніх (компонентний склад, концентрація, рН і температура електроліту; режим ПЕО: полярність, частота, амплітуда і форма імпульсів напруги і струму, їх співвідношення; час обробки тощо), так і від внутрішніх чинників (склад сплаву, його

термообробка, шорсткість, пористість матеріалу, що оксидується тощо). Ці чинники визначають товщину покриттів, їх склад, структуру, густину і пористість, мікротвердість, міцність зчеплення з основою, спрацювання і корозійну тривкість, електро- і теплопровідність, пробійну напругу та інші властивості [1].

До основних переваг плазмо-електролітного оксидування (ПЕО), порівняно з анодуванням можна віднести: відсутність необхідності спеціальної попередньої підготовки поверхні (електричний розряд сам проводить очищення оброблюваної поверхні); екологічність і неагресивність електролітів; можливість отримання товстих – до 400 мкм покриттів без використання складного та екологічно шкідливого холодильного устаткування; висока мікротвердість (до 2500 кг/мм²) і, відповідно зносостійкість покриттів; міцність зчеплення з основою; низька поруватість (до 2...3 %) одержуваних ПЕО-покриттів.

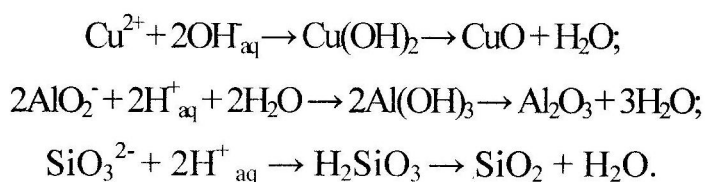
Склад електролітів, разом із матеріалом підкладки, режимом і часом обробки, є визначальним чинником процесу плазмо-електролітного оксидування та суттєво впливає на склад, структуру і властивості одержуваних покриттів. Електроліти для плазмо-електролітного оксидування можна умовно розбити на дві групи.

До першої групи відносять електроліти, що не містять елементів, які утворюють нерозчинні оксиди, наприклад, розчини сульфатної кислоти або луги. Покриття, що утворюються в таких електролітах, заглиблюються в метал за рахунок його окиснення, наприклад, за реакціями:



Причому KAlO_2 входить до складу покриття, очевидно у вигляді $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10-12].

В електролітах другої групи, наприклад алюмінатних і силікатно-лужних розчинах, містяться катіони і/або аніони, що містять елементи, які утворюють нерозчинні оксиди, які входять до складу покриття і дають додатковий приріст розмірів деталі після утворення оксидного шару. В другій групі, як для катіонів, так і для аніонів, можливий гідроліз компонентів електроліту з подальшим термолізом продуктів гідролізу в зоні розряду:



Електроліти можна підрозділити також за кислотним показником, кількістю компонентів у складі електроліту і за тим, чи є електроліт розчином або суспензією [1, 4].

Режими плазмо-електролітного оксидування набагато різноманітніші та складніші, ніж при анодуванні. Застосовувані режими можна класифікувати за родом струму (постійний струм, змінний струм); за полярністю прикладеної напруги (анодний, катодний, анодно-катодний, циклічність режимів різної полярності з участю безструмової паузи [1]); за зміною електричних параметрів (гальваностатичний, гальванодинамічний, потенціостатичний, потенціодинамічний, режим постійної потужності, режим спадаючої потужності тощо); за характером розряду (іскровий, мікродуговий, дуговий, дуговий електрофорез); за ступенем керування (ручний, напівавтоматичний, автоматичний); за способом формування розряду (м'який, м'яко-жорсткий, жорстко-м'який, жорсткий) [4].

Жорсткість розряду впливає на такі кінцеві характеристики ПЕО-покриттів, як твердість, пористість, пробійна напруга тощо. Ці режими визначаються вихідними параметрами джерел живлення для ПЕО, що

впливають на початок і закінчення мікродугового розряду в кожному напівперіоді.

Під м'яким режимом розуміють природний початок пробою покриття, що вже сформувалося, коли напруженість електричного поля на межі метал-оксид-електроліт плавно, відповідно до форми вхідної напруги, досягає критичного значення, за якого починається пробій.

При жорсткому режимі початкова різниця потенціалів, значно більша критичної, що забезпечує примусовий початок пробою. Таким чином, при м'якому режимі забезпечується природний початок і природне закінчення розряду, при м'яко-жорсткому – природний початок і примусове закінчення, при жорстко-м'якому – примусовий початок і природне закінчення, при жорсткому – примусовий початок і примусове закінчення розряду.

1.2 Властивості ПЕО-покриттів

Структура і склад ПЕО-покриттів визначаються умовами їх формування. Необхідна товщина ПЕО-покриттів вибирається з техніко-економічних міркувань, із урахуванням того, що зі зростанням товщини покриття збільшується, як правило, і рівень його твердості. Висока міцність зчеплення покриття з підкладкою (на рівні міцності матеріалу основи) визначається перш за все тим, що ПЕО-покриття, як правило, утворюються за рахунок оброблюваного матеріалу з просуванням межі розділу вглибину. Геометричні розміри деталі після зняття технологічного шару залишаються практично незмінними. Деякі втомні характеристики системи метал – ПЕО-покриття знижуються, як і при звичайному анодуванні, що пов'язане зі зменшенням площі перетину металу, різким перепадом механічних характеристик матеріалу основи і покриття

(твердості, пластичності, модуля пружності тощо) та наявністю залишкових напружень. Проте, при цьому жорсткість системи і особливо зносостійкість значно підвищуються [1 – 4].

Корозійні властивості ПЕО-покриттів дуже високі, особливо за атмосферної корозії та в середовищах, близьких до нейтральних (наприклад, 3...5% розчин NaCl), хоча сильно залежать від наскрізної пористості і фазового складу. Показові випробування на статичну водневу втоми сталевих зразків (Сталь 45, HRC 34) з двошаровим алюмінієоксидним покриттям у середовищі NACE (50 г/л NaCl + 5 г/л CH_3COOH + 2,5...3 г/л H_2S , pH 3,5). Збільшення умовної границі статичної водневої втоми з 0,2 до $1,1\sigma/\sigma_{0,2}$ пояснюється зменшенням водневої проникливості зразків із покриттям у середовищі NACE в 5 і більше разів. Причому покриття зберігає свою захисну здатність як при розтягу, так і при крученні практично аж до руйнування матеріалу основи [7].

Гідроабразивна зносотривкість (швидкість потоку – 6 м/с, концентрація абразиву – 20 %) сталі з двошаровим алюмінієоксидним покриттям в тому ж середовищі при товщині зовнішнього оксидного шару 100 мкм підвищується в 8...10 разів [3, 4]. ПЕО – покриття успішно витримують випробування на тепловий удар (до декількох тисяч градусів) і термоциклювання [6]. Електроізоляційні властивості також високі – пробійна напруга складає 20...30 В/мкм, що може свідчити про те, що довжина порових наскрізних каналів приблизно на порядок перевищує товщину ПЕО-покриттів. Все це обумовлює багатофункціональність ПЕО-покриттів при їх високих експлуатаційних характеристиках в умовах корозійно-механічного руйнування.

Багатофункціональність ПЕО-покриттів сприяє їх застосуванню в найрізноманітніших галузях промисловості (аерокосмічній, приладобудівній, електронній, хімічній, нафтогазовій, автомобільній, інструментальній, текстильній, медичній, будівельних конструкцій, машинобудуванні тощо), в різних вузлах (запірна арматура, деталі насосів і

компресорів, деталі двигунів внутрішнього згоряння тощо) для зниження спрацювання, корозійних властивостей, діелектричних, теплозахисних і декоративних характеристик покриттів [1, 4, 5, 8-12]

В авіаційному та автомобільному двигунобудуванні нанесення покриттів на циліндро-поршневу групу дозволяє захистити її від високотемпературної газової ерозії і знизити температуру металу основи приблизно в 1,5 рази. Це відноситься також до лопаток турбін. Численні лабораторні, стендові та натурні промислові випробування виробів з ПЕО-покриттями в умовах експлуатації показали їх універсальну багатофункціональність і високу захисну здатність.

Підсумовуючи вищевикладене, зазначимо, що основною відмінністю процесу плазмо-електролітного оксидування від традиційного анодування є використання енергії електричних розрядів, що мігрують оброблюваною поверхнею, зануреною в електроліт, і які виявляють специфічну термічну, плазмохімічну та гідродинамічну дію на метал основи, саме покриття і електроліт. Внаслідок цього формуються керамоподібні покриття з регульованими в широкому діапазоні елементним і фазовим складом, структурою та властивостями.

До інших технологічних відмінностей можна віднести те, що процес ведеться при робочих напругах на один-два порядки вищих, аніж при анодуванні (до 1000 В). Причому частіше використовується не постійний, а змінний і імпульсний струми, а електроліти застосовуються не кислотні, а, здебільшого, слаболужні. До характерних особливостей процесу ПЕО можна також віднести високі температури в розрядних каналах і, як наслідок, формування високотемпературних фаз у покриттях (для алюмінієвих сплавів це твердий корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); деструкцію води з утворенням атомарного і іонізованого кисню; локальне збільшення концентрації електроліту і специфічні плазмохімічні реакції в зоні розряду; локальну послідовну переробку в розряді оксидів, що формуються електрохімічним шляхом.

Основними перевагами процесу ПЕО є: відсутність необхідності спеціальної попередньої підготовки оброблюваної поверхні; неагресивність і екологічність електролітів; можливість отримання товстих (до 300...400 мкм) покриттів без використання складного і екологічно небезпечного холодильного устаткування; досягнення високої твердості (до 2000...2500 кг/мм²) і зносотривкості ПЕО-покриттів.

Найкраще відпрацьований процес мікродугового оксидування для вентильних металів і їх сплавів (алюміній, магній, титан, тантал, ніобій, цирконій тощо). Проте є окремі дані з обробки невентильних металів і сплавів.

Структура і склад оксидних шарів, крім природи оброблюваного металу і інших менш значущих внутрішніх чинників, визначаються зовнішніми умовами їх формування і, насамперед, складом електроліту, компоненти якого можуть входити в покриття структурно, а також часом і параметрами режиму обробки, що визначають термічні, часові і інші характеристики мікророзрядів.

Багатофункціональність ПЕО-покриттів сприяє їх використанню в найрізноманітніших галузях промисловості. Проте можливості методу досліджені ще далеко не повністю. Продовжуються роботи з вдосконалення самого процесу: розробки нових електролітів, підбору оптимальних режимів, розробки і створення нових джерел технологічного струму [3-13]. Зокрема проводяться дослідження з вивчення механізму процесу ПЕО і самих ПЕО-покриттів, відпрацювання технологічних параметрів процесу мікродугового оксидування для покриттів різного призначення [5 –14].

Області використання ПЕО-покриттів і технології мікродугового оксидування не обмежуються вищенаведеними прикладами, оскільки можливості методу досліджено ще далеко не повністю.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика досліджуваних сплавів, середовищ

Об'єктом дослідження був псевдо- α титановий сплав ПТ-3В, який використовують у різних галузях машинобудування для виготовлення високонавантажуваних деталей (табл. 2.1), а також сплав із ПЕО-покриттями.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад сплаву ПТ-3В

Сплав	Основні елементи та домішки, %										
	Al	Sn	V	Zr	Mo	C	N	Si	Fe	O	Ti
ПТ-3В	3,5...5	—	1,2...2,5	—	—	—	—	—	—	—	Матриця

Сплав ПТ-3В (система Ti-Al-V) містить окрім α -стабілізаторів β -стабілізатори в кількості, що незначно перевищує межу їх розчинності в α -фазі. В структурі сплавів, окрім α -фази, міститься $\sim 2...4$ % β -фази. В енергетиці з цих сплавів виготовляють лопатки останньої ступені турбіни.

Дослідження корозійно-електрохімічної поведінки вихідних титанових сплавів, а також після мікродугового оксидування проводили в дистильованій воді та в 3%-му водному розчині хлориду натрію з різним рН (2,5; 6,4; 11) за температури $293 \pm 0,5$ К. Розчин хлориду натрію готували на дистильованій воді з реактивів кваліфікації “ХЧ”. рН корегу-

вали додаючи хлоридну кислоту (кисле середовище) або натрію гідроксид (лужне середовище).

Після інтенсивного перемішування розчинів їхню кислотність перевіряли на рН-метрі марки рН-150М. Корозійну тривкість сплавів досліджували також у 10%-му водному розчині сульфатної кислоти та в 10%-му розчині хлоридної кислоти за температури $293 \pm 0,5$ К. Розчини термостатували до заданих температур за допомогою термостату УЗ.

2.2 Методика плазмо-електролітного оксидування

Оксидокерамічні шари синтезувалися на підкладці з титанового сплаву. Для отримання оксидокерамічних шарів використали установку плазмоелектролітного оксидування, яка уможливорює регулювання співвідношення між катодним і анодним струмами (I_k/I_a) [10 – 12]. Схему установки для проведення плазмо-електролітного оксидування наведено на рисунку 2.1.

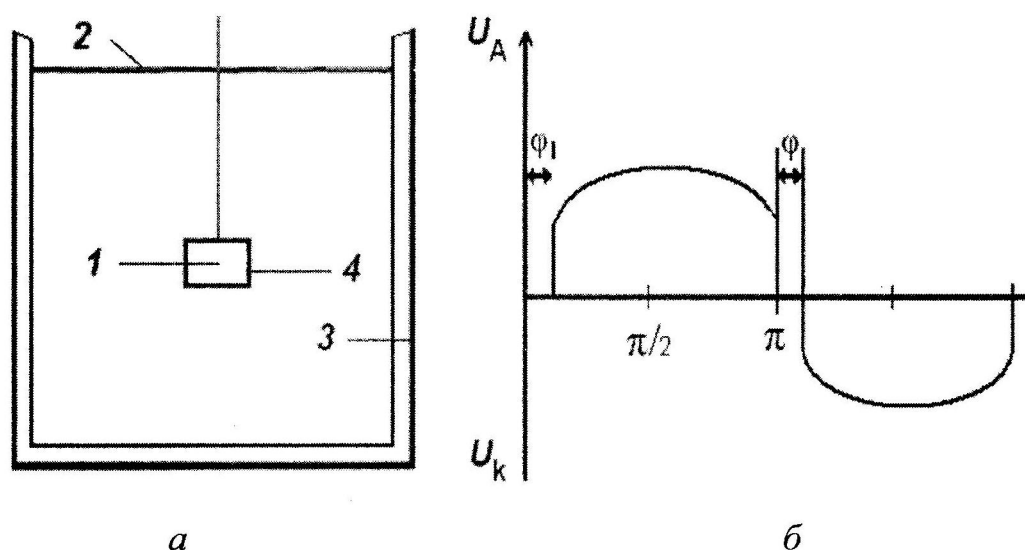


Рисунок 2.1 – Принципова схема устаткування (а) та функція напруги (б) під час плазмоелектролітного оксидування: робочий електрод (1); електроліт (2); ванна (3).

Для дослідження впливу хімічного складу та концентрації електроліту на характеристики отриманих оксидокерамічних шарів вибрали два електроліти, а саме:

1 – 3 г/л КОН + 2 г/л рідкого скла (натрій силікатного);

2 – 10 г/л КОН + 15 г/л рідкого скла (натрій силікатного) + 0.1 г/л CrO_2

Оптимальний режим оксидування електродугових покриттів отримали за співвідношення I_k/I_a рівного 1 і 1,5 та за тривалості оброблення 90 і 120 хв.

2.3 Електронна мікроскопія

Електронномікроскопічні дослідження проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа марки ZEISS EVO 40XVP із системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy (рисунок 2.2).

Електронний мікроскоп складається з наступних основних вузлів: електронної пушки 1...3, яка генерує електрони; електронно-оптичної системи 4...10, що формує електронний зонд і забезпечує його сканування на поверхні зразка 12; системи, яка формує зображення 11...17. СЕМ має вакуумну камеру, яка служить для створення необхідного вакууму в робочому об'ємі. Частинами мікроскопа є механічні вузли (шлюзи, гоніометричний стіл тощо), які забезпечують встановлення та переміщення зразка. Зразок 12 закріплюється на предметному столику, який може переміщуватися в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Допускається нахил зразка до 90° до електронно-оптичної вісі та обертання

від 0 до 360°. Для мікроаналізу використовується кремнієво-літєвий енергодисперсійний детектор.

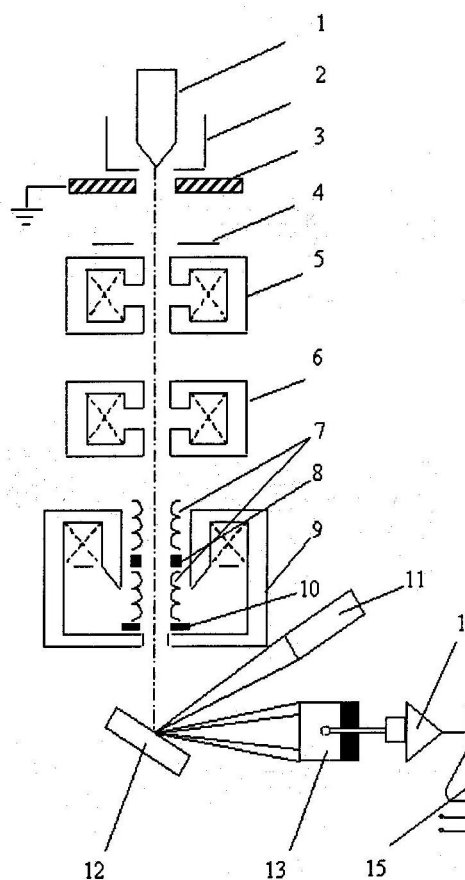
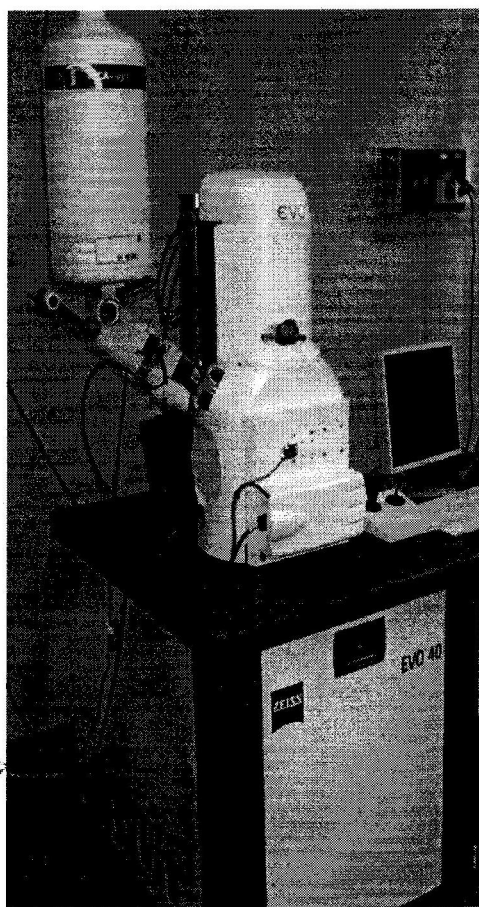


Рисунок 2.2 – Загальний вигляд і принципова схема електронного мікроскопа

Електронний мікроскоп 40XVP Carl Zeiss містить також базовий блок EVO 40XVP із можливістю роботи у режимах високого вакууму, низького вакууму та наднизького вакууму в комплекті з робочою камерою розміром 365x220 мм; столиком із повною моторизацією по 5-ти осях з точністю переміщення і повторюваністю позиції 1,5 мкм; програмним забезпеченням SmartSEM; комп'ютером.

2.3.1 Дослідження зразків на електронному мікроскопі. На мікроскопі можна досліджувати шліфи та поверхні об'єктів без попередньої підготовки [3]. Приготування шліфів для досліджень на

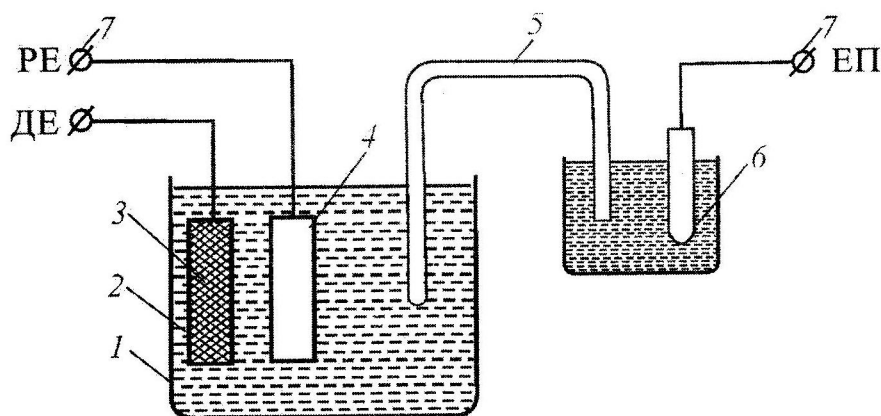
електронному мікроскопі загалом здійснюється так само, як і для досліджень методами оптичної мікроскопії. Однак є особливості. Велика глибина різкості зображення на ЕМ дозволяє отримувати додаткову інформацію, проводячи глибоке травлення шліфів. В той же час при отриманні зображень у відбитих електронах шліфи травленню не піддають. Зразки повинні бути електропровідними. Для забезпечення їх електричного контакту з столиком і для фіксації зразків при нахилі столика використовують спеціальні струмопровідні клеї або струмопровідну двосторонню самоклеючу плівку. При дослідженні непровідних матеріалів – діелектриків, на їх поверхню напилюється тонка плівка електропровідників – золото, графіт тощо. При роботі з органічними матеріалами необхідно врахувати, що за тривалого контакту зонда зі зразком можливе його термічне руйнування.

Перед дослідженнями зразки слід ретельно очистити, щоб не утворювалися газоподібні продукти, що утруднюють отримання необхідного вакууму при відкачуванні мікроскопа та забруднюють його колону. Рекомендується проводити очищення зразків у розчинниках з використанням ультразвуку. При проведенні топографічних досліджень не можна допускати окиснення поверхонь.

2.4 Методика корозійно-електрохімічних випробувань

Електрохімічні дослідження проводили в електрохімічній комірці за схемою, поданою на рисунку 2.3. Характеристики корозійних процесів досліджували у потенціодинамічному режимі з використанням вольтамперометричної системи СВА-1Б-М. Електрод порівняння – хлоросрібний типу ЭВЛ-1М1. Швидкість зміни потенціалу складала 2

мВ/с. Поляризаційні криві використовували для визначення швидкості корозії та отримання інформації про характер корозійного процесу.



1 – електрохімічна комірка; 2 – розчин електроліту; 3 – допоміжний електрод (ДЕ); 4 – робочий електрод (РЕ); 5 – соляний місток; 6 – електрод порівняння (ЕП); 7 – відповідні клеми потенціостата.

Рисунок 2.3 – Схема установки для поляризаційних досліджень

Швидкість корозії визначали екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних кривих на потенціал корозії або за ділянками, що відповідали пасивному стану. На зразках для електрохімічних досліджень виокремлювали робочу частину площею 1 см^2 нанесенням ізоляційного водостійкого лакового покриття [ТУ 6-15-129].

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕО-ПОКРИТТЯ

3.1 Структура ПЕО-покриття на сплаві ПТ-3В

Досліджувані оксидокерамічні покриття формували на зразках із сплаву ПТ-3В на установці ІМПЕЛОМ [3] у плазмі в силікатно-лужному електроліті імпульсним струмом за частоти 50 с^{-1} за катодно-анодного режиму і фіксованої тривалості оксидування 1 год.

Регульованим технологічним параметром процесу було співвідношення катодного та анодного складників струму j_c / j_a , яке у першому випадку становило 15/10, у другому – 10/15, а в третьому – 10/10. Температуру процесу регулювали у межах $25...30^\circ\text{C}$.

Базовий електроліт містив 3 г/л гідроксиду калію (КОН) та 2 г/л рідкого скла (Р.С.) ($n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$). До нього додатково вводили 3...7 г/л перекису гідрогену (H_2O_2), щоб визначити його вплив на швидкість утворення та товщину оксидокерамічного покриття.

Характеристики корозійних процесів досліджували в потенціодинамічному режимі, використовуючи вольтамперометричну систему СВА-1БМ. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1. Потенціодинамічні вимірювання здійснювали за розгортки потенціалу зі швидкістю 1 мВ/с. За поляризаційними кривими визначали швидкість корозії та її характер. Для електрохімічних досліджень робочу частину поверхні зразка виокремлювали циліндричними комітками площею 2 см^2 . Корозивним середовищем слугував 3%-й водний розчин NaCl (pH 6,4), що

моделює морську воду. Зразки із покриттями витримували у середовищі від 3 год до 14 діб.

Структуру покриттів вивчали на сканівному електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP із системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350. Морфологію поверхні зразків аналізували за відомою методикою [13, 14], апробованою в працях [6, 15].

Результати та їх обговорення. Структуру ПЕО-шарів, синтезованих за різного співвідношення r_c/r_a , подано на рисунку 3.1.

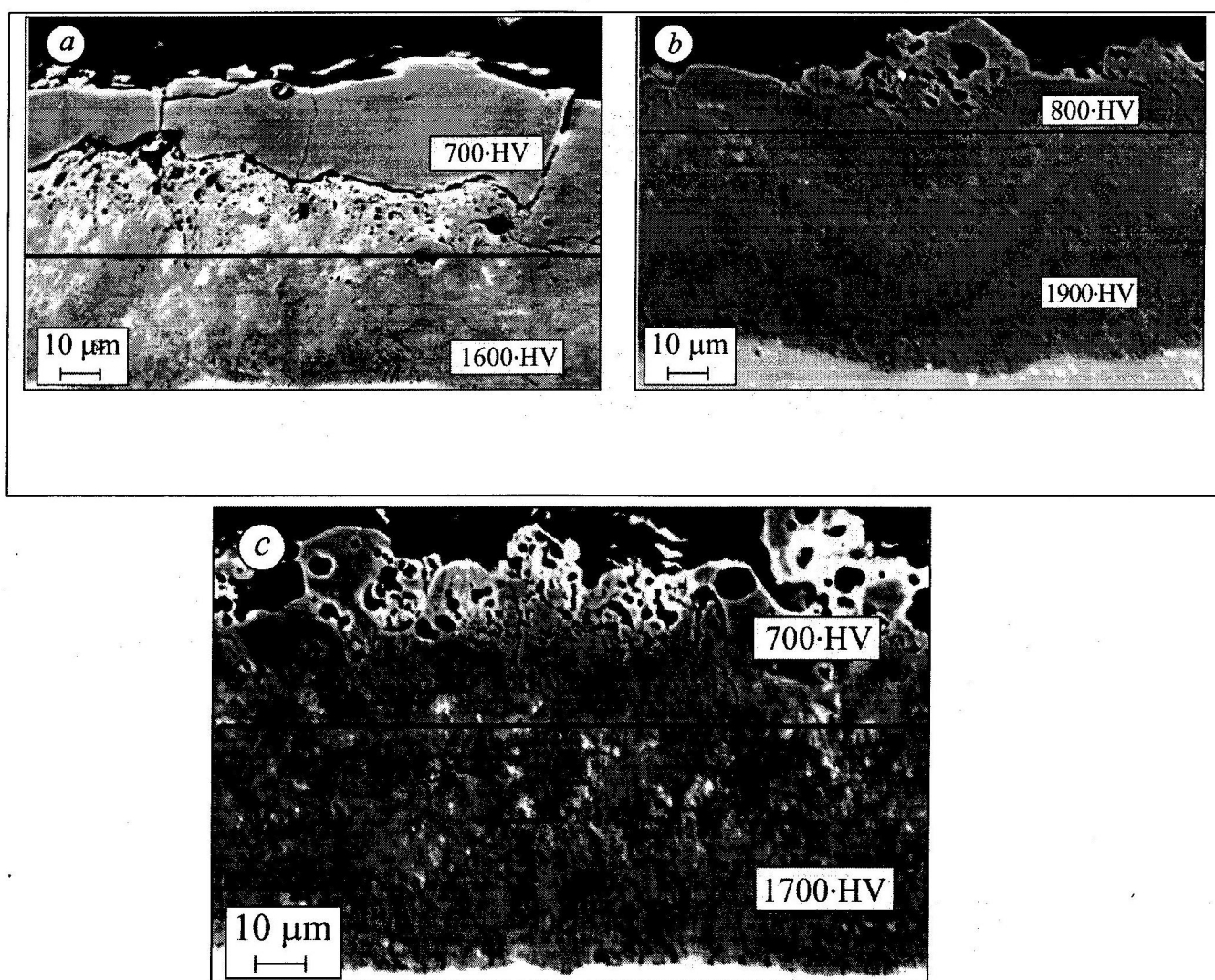


Рисунок 3.1 – Структура оксидокерамічного покриття, синтезованого в базовому електроліті за співвідношення $j_c/j_a = 15/10$ (a); $10/10$ (b) та $10/15$ (c).

За співвідношення $j_c/j_a = 15/10$ формується оксидокерамічне покриття товщиною 60 μm з верхнім (технологічним) шаром завтовшки до 30 μm із пониженою твердістю (700 HV) та поруватим прошарком на межі між технологічним та робочим шарами з підвищеною твердістю 1400 HV (рисунок 3.1a).

Спектральним аналізом в технологічному шарі виявили велику кількість легувальних елементів, зокрема Si, Na та K, які втілюються в ПЕО-покриття з електроліту (таблиця 3.1). Рентгенофазовим аналізом в оксидокерамічному покритті зафіксували три фази: 15,54% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 81,20% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та силіманіт. Саме незначна кількість фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та силіманіт зумовлюють низьку твердість ПЕО-покриття.

Таблиця 3.1 – Вміст легувальних елементів у різних зонах оксидокерамічного покриття, синтезованого за різного співвідношення j_c/j_a

Вміст елементів, %	15/10	10/10	10/15
Верхня зона			
Si	17	5	16
Na	3	2	5
Cu	–	0,5	1,5
Нижня зона			
Si	2	0,1	1
Na	2	0,2	0,5
Cu	2	2,5	3

Якщо $j_c/j_a = 10/15$, товщина оксидокерамічного покриття становить 80 μm , з яких технологічний шар займає до 20 μm (рисунок 3.1c) (решта – робочий шар).

Спектральним аналізом виявили у ньому велику кількість Si, Na, а також Cu (таблиця 3.1). Фазовий аналіз зафіксував у ПЕО-шарі 18,15% α - Al_2O_3 та 78,22% γ - Al_2O_3 . Через більшу кількість α - Al_2O_3 фази підвищилась твердість робочого шару, порівняно із ПЕО-шаром, синтезованим за $j_c = 15 \text{ A/dm}^2$.

За співвідношення $j_c/j_a = 10/10 \text{ A/dm}^2$ формується оксидокерамічне покриття завтовшки $85 \text{ }\mu\text{m}$ (рисунок 3.1b) з найтоншим технологічним шаром, найнижчою кількістю Si, Na та K та достатньо великим вмістом Cu (таблиця 3.1). Фазовий аналіз зафіксував 27,82% α - Al_2O_3 та 64,73% γ - Al_2O_3 , внаслідок чого твердість робочого шару зросла до 1900 HV без додаткових енергозатрат.

Разом з режимом ПЕО хімічний склад електролітів є визначальним чинником процесу, який суттєво впливає на склад, структуру і властивості одержуваних покриттів. Властивості ПЕО-покриттів (рисунок 3.2) визначаються умовами їх формування, а висока міцність зчеплення з матрицею (на рівні міцності матеріалу основи) визначається насамперед тим, що ПЕО-покриття, як правило, утворюються за рахунок оброблюваного матеріалу з просуванням межі розділу в глибину (рисунок 3.2б).

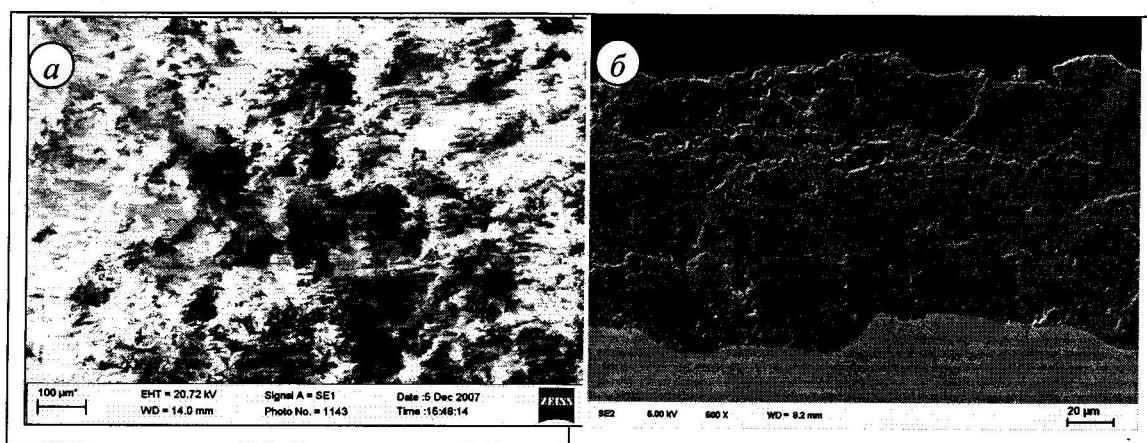


Рисунок 3.2 – Морфологія поверхні (a) та мікроструктура поперечного шліфа (б) ПЕО-покриття на сплаві ПТ-3В

Геометричні розміри деталі після зняття технологічного шару залишаються практично незмінними.

Склад досліджуваних покриттів було вивчено мікрорентгеногеноспектральним аналізом (рисунок 3.3).

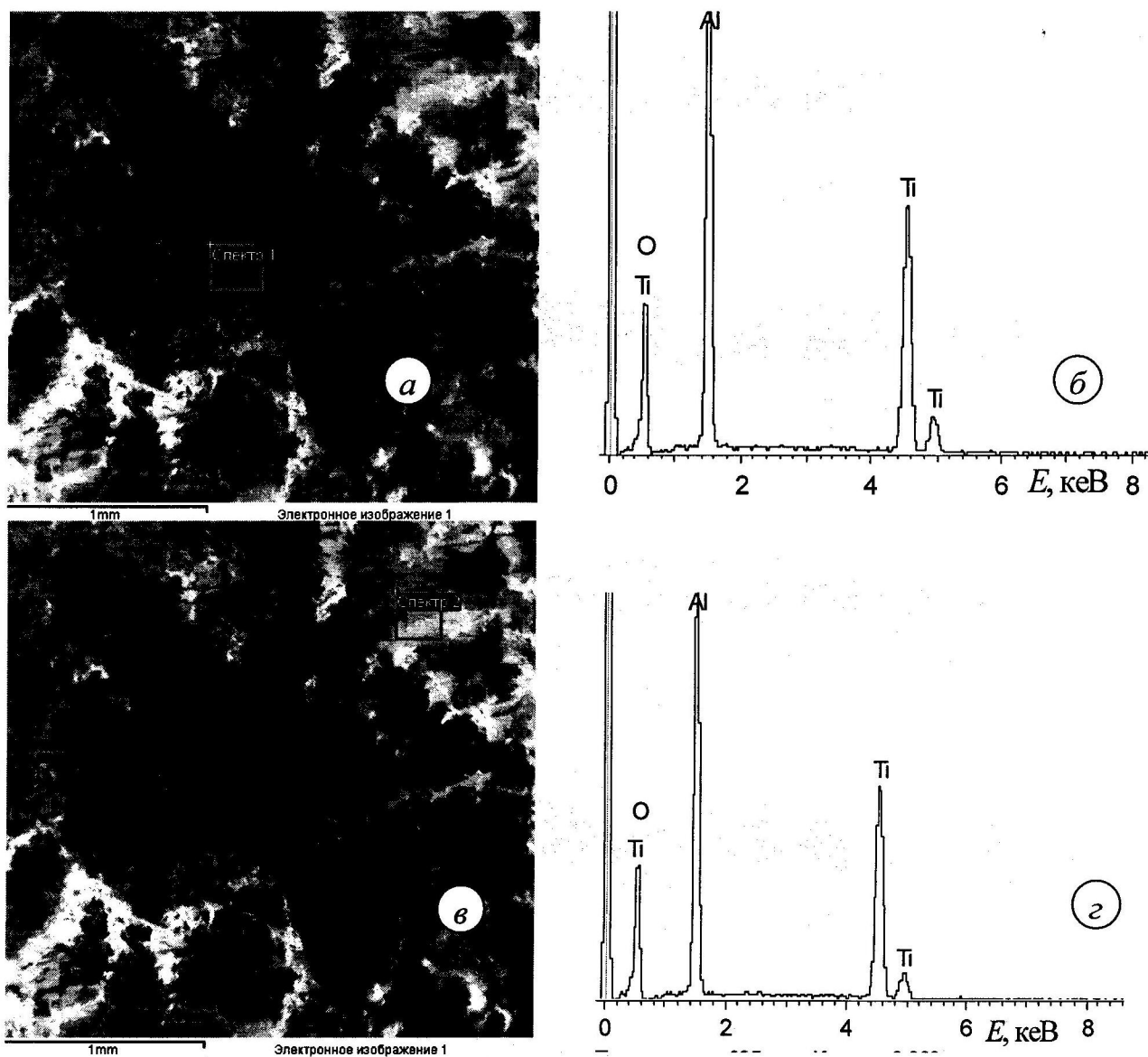


Рисунок 3.3 – Мікрорентгеногеноспектральний аналіз характерних структурних складових поверхні ПЕО-покриття (а, в) на сплаві ПТ-3В та їх спектрограми (б, г); хімічний склад структурних складових див. табл. 3.2.

Мікрорентгеноспектральний аналіз різнозabarвлених характерних зон поверхні ПЕО-покриття (темних – рисунок 3.3а та світлих – рисунок 3.3в) виявив їх однаковий хімічний склад (таблиця 3.2):

27 % Ti; 23 % Al та 50 % кисню.

Таблиця 3.2 – Хімічний склад структурних складових ПЕО-покриття
(рисунок 3.3)

Вміст елементів	Місце точкового аналізу (рис. 3.7)			
	Спектр 1		Спектр 2	
	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %
O	68,6	49,7	68,2	49,3
Ti	12,6	27,3	12,6	27,3
Al	18,9	23	19,2	23,4

Однаковий хімічний склад різних за кольором зон ПЕО-покриття свідчить про наявність на титановому сплаві покриття з комплексних оксидних сполук титану та алюмінію, які відзначаються хімічною інертністю, а також можливою наскрізною поруватістю (рисунок 3.4б). Це буде визначати корозійну тривкість та роботоздатність таких покриттів.

3.2 Електрохімічна оцінка корозійної тривкості ПЕО-покриття

З'ясовано особливості анодної поведінки ПЕО-покриття та матричних сплавів ПТ-3В в середовищах 3%-го розчину NaCl із різним рН (рН 2,5; рН 6,4; рН 11), в 10%-их розчинах сульфатної та хлоридної кислот [10].

Потенціодинамічні криві матричного сплаву ПТ-3В (рисунок 3.4) типові для пасивних матеріалів та не відрізняються за своїм характером зі зміною середовища. Після непротяжної ділянки активного розчинення сплав виявляє першу вузьку ділянку пасивності протяжністю 50...250 мВ,

за якою настає широка ($\sim 0,5$ В) область перепасивації та вихід кривих на плато, з великою областю пасивного стану ($\sim 1,5$ В).

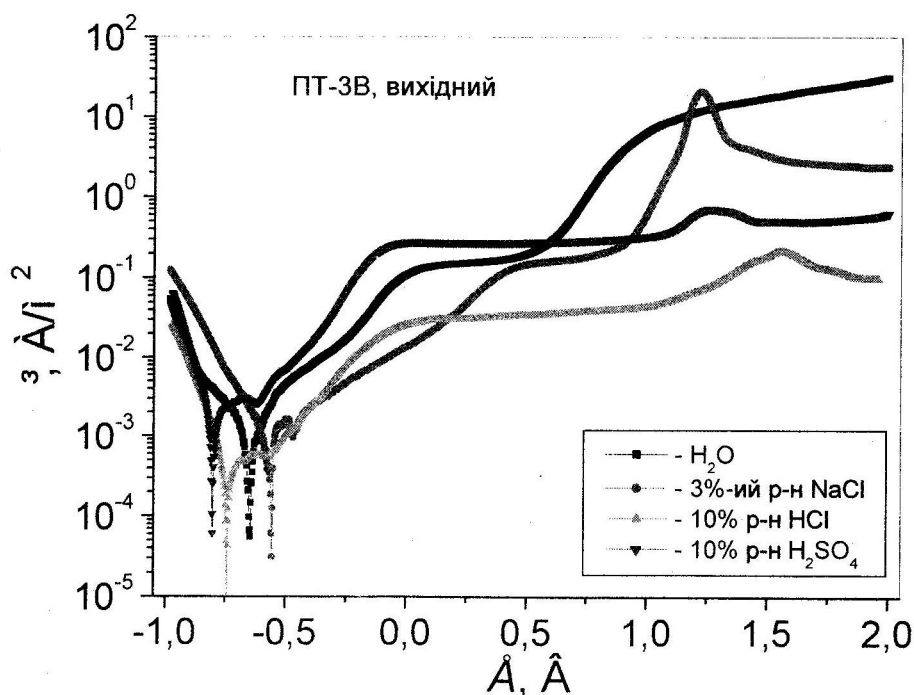


Рисунок 3.4 – Потенціодинамічні криві сплаву ПТ-3В у середовищах різної агресивності

Оцінка корозійної тривкості сплаву ПТ-3В за величинами густини струму корозії [10] виявила найнижчу його корозійну тривкість у 10%-му розчині сульфатної кислоти (276 мА/м^2), проміжну в хлоридовмісних середовищах (212 мА/м^2 в 10%-му розчині HCl; 163 мА/м^2 в 3%-му розчині NaCl), за найвищої в дистильованій воді (36 мА/м^2).

ПЕО покриття на поверхні сплаву ПТ-3В змінює хід потенціодинамічних кривих (рисунок 3.5): ділянка підйому струму (активне розчинення) спостерігається значно пізніше, ніж для вихідного сплаву (рисунок 3.5).

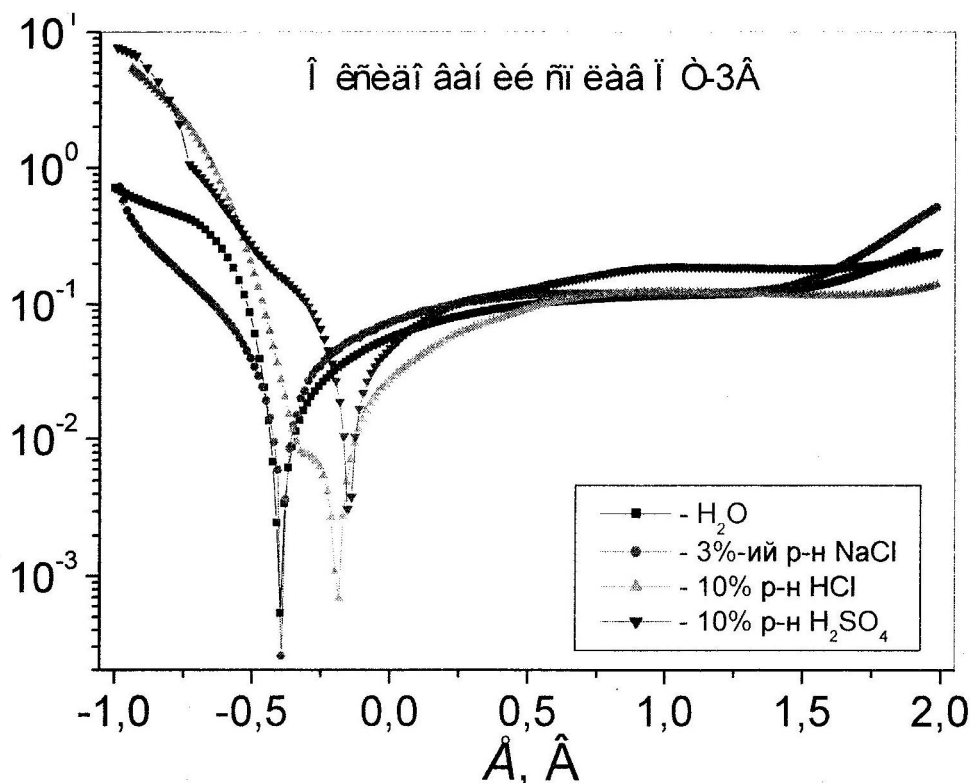


Рисунок 3.5 – Потенціодинамічні криві МДО-покриттів на сплаві ПТ-3В у середовищах різної агресивності

ПЕО поверхні титанового сплаву ПТ-3В (рисунок 3.5) значно впливають на густину струму корозії, зменшуючи її в 3...15 раз, залежно від середовища, та зсувають потенціал корозії в позитивнішу область значень на 300...400 мВ.

Значний вплив ПЕО-покриття виявляють також на перебіг процесу анодного розчинення. Після різкої ділянки активного розчинення, такі покриття проявляють гальмування процесу активного розчинення в широкому інтервалі потенціалів $-0,25...0 < E < 1,5$ В.

При $E > 1,5$ В ПЕО-покриття на сплаві ПТ-3В переходять в транспасивний стан. У пасивній області густина струму пасивності (i_p) зі зміною середовища змінюється незначно та знаходиться в межах $9 \cdot 10^{-2}...2 \cdot 10^{-1}$ А/м². Вплив середовищ найбільше проявляється в області малих поляризацій у діапазоні потенціалів $-0,45...-0,05$ В.

На рисунку 3.6, у вигляді гістограми, подано порівняльні результати корозійно-електрохімічних досліджень ПЕО-покриття з іонно-плазмовим багат шаровим $\{\text{Cr} + (\text{TiCr})\text{N}\} \times 10$ покриттям [10] в середовищах різної агресивності.

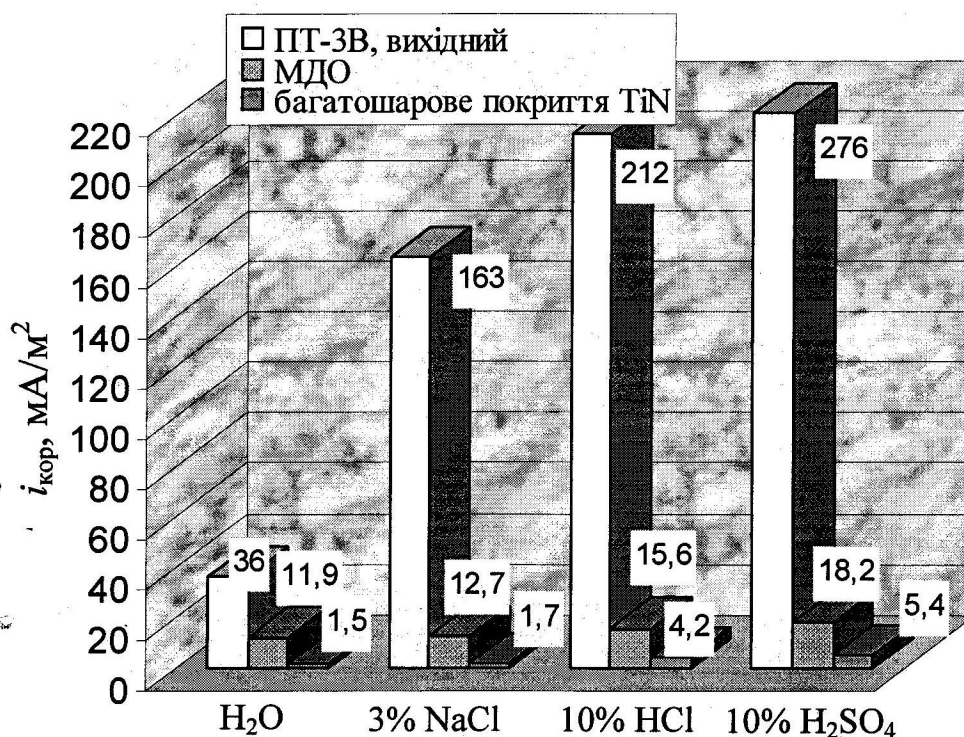


Рисунок 3.6 – Гістограма корозійної тривкості ПЕО-покриття на титановому сплаві ПТ-3В в середовищах різної агресивності (для порівняння наведено іонно-плазмове багат шарове $\{\text{Cr} + (\text{TiCr})\text{N}\} \times 10$ покриття)

Встановлено, що ПЕО покриття підвищує корозійну тривкість сплаву в хлоридовмісних середовищах у 13...14 раз, у 10%-му розчині H₂SO₄ в 15 раз.

Отже, такі покриття є перспективними для підвищення довговічності деталей енергетичного обладнання.

ВИСНОВКИ

1. Сформовано оксидокерамічне покриття на зразках із титанового сплаву ПТ-3В у плазмі в силікатно-лужному електроліті імпульсним струмом за частоти 50 с^{-1} за катодно-анодного режиму і фіксованої тривалості оксидування 1 год. Регульованим технологічним параметром процесу було співвідношення катодного та анодного складників струму j_c/j_a , яке становило 15/10 у першому випадку, у другому – 10/15, а в третьому – 10/10.

2. Вивчено структуру покриттів. За співвідношення $j_c/j_a = 15/10$ формується оксидокерамічне покриття товщиною 60 мкм з верхнім (технологічним) шаром завтовшки до 30 мкм із пониженою твердістю (700 HV) та поруватим прошарком на межі між технологічним та робочим шарами з підвищеною твердістю 1400 HV. Спектральним аналізом в технологічному шарі виявлено велику кількість легувальних елементів, зокрема Si, Na та K, які втілюються в ПЕО-покриття з електроліту. Рентгенофазовим аналізом в оксидокерамічному покритті зафіксували три фази: 15,54% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 81,20% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та силіманіт. Незначна кількість фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та силіманіт зумовлюють низьку твердість ПЕО-покриття

3. Досліджено вплив складу електроліту та параметрів плазмо-електролітного оксидування сплаву на корозійну тривкість синтезованих покриттів. Встановлено, що оксидокерамічні покриття на порядок зменшують густину корозійних струмів порівняно з вихідним сплавом. Найнижчі корозійні струми зафіксовано в покриттях, синтезованих за співвідношення j_c/j_a катодного та анодного складників струму 15/10 та 10/10.

ПЕО-покриття перспективні для підвищення довговічності деталей енергетичного обладнання.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2-х т.* / И. В. Суминов, П. М. Белкин, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, Б. Л. Крит, А. М. Борисов. Москва. Техносфера, 2011. Т. 2. 512 с.
2. *Корозійна тривкість плазмо-електролітних шарів на сплавах та покриттях системи Al–Cu–Mg за різної термообробки* / М. М. Студент, В. М. Посувайло, Г. Г. Веселівська, Я. Я. Сірак, Р. А. Яцюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2017. **53**, № 6. С. 42–47.
3. *Corrosion and wear behavior of alumina coatings obtained by various methods* / T. Lampke, D. Meyer, G. Alisch, B. Wielage, H. Pokhmurska, M. Klapkiv, and M. Student // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2010. **46**, № 5. С. 23–29.
4. *Оцінювання механічних властивостей комбінованих металооксидокерамічних шарів на алюмінієвих сплавах* / М. М. Студент, В. В. Шмирко, М. Д. Клапків, І. М. Лясота, Л. Н. Добровольська // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2014. **50**, № 2. С. 116–121.
5. *Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection* / Y. Ma, X. Nie, D. O. Northwood, and H. Hu // Thin Solid Films. 2006. **49**. P. 296–301.
6. *Zhang R. F. Film formation in the second step of micro-arc oxidation on magnesium alloys* // Corr. Sci. 2010. **52**. P. 1285–1290.
7. *Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions* / L. O. Snizhko, A. L. Yerohin, A. Pilkington, N. L. Gurevina, D. O. Misnyankina, A. Leyland, A. Matthews // Electrochimica Acta. 2004. **49**. P. 2085–2095.
8. *Plasma electrolytic oxidation of high-strength aluminium alloys* / M. Sieber, F. Simchen, R. Morgenstern, I. Scharf, and Th. Lampke // Substrate Effect on

Wear and Corrosion Performance Metals. 2018. 8, № 5. 356 p.
<https://doi.org/10.3390/met8050356>.

9. Богоявленська О. В. Удосконалення технології мікродугового оксидування сплавів алюмінію у лужних середовищах: Автореф дис. канд. техн. наук. Харків, 2010. 18 с.
10. Студент М. М., Веселівська Г. Г., Калахан О. С., Гвоздецький В. М. Вплив режимів плазмо-електролітного оброблення на корозійну тривкість алюмінієвого сплаву Д16Т у 3%-му розчині NaCl. Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2020. № 4. С. 105-113.
11. Студент М. М., Гвоздецький В. М., Калахан О. С., Посувайло В. М., Порівняльні характеристики зносостійкості оксидних та нітридних покриттів. Проблеми трибології. Хмельницький : ХНУ, 2015. №3 (77). С 54 – 58.
12. Студент М., Калахан О., Посувайло В., Гвоздецький В. Абразивна зносостійкість плазмоелектролітних шарів на основі корунду синтезованих на алюмінієвих сплавах та електродугових покриттях. Вісник Львівського нац. аграрного університету : агроінженерні дослідження. Львів : Львів. нац. агроуніверситет, 2017, №21. С. 220 – 226.
13. *Investigation of plasma electrolytic oxidation process on AZ91D magnesium alloy/* Guo-Hua Lv, Huan Chen, Li Li, Er-Wu Niu, Huan Pang, Bin Zou, Si-Ze Yang // Curr. Appl. Phys. 2009. 9, № 1. P. 126–130.
14. *Khaselev O., Weiss D., and Yahalom J.* Structure and composition of anodic films formed on binary Mg–Al alloys in KOH–aluminate solutions under continuous sparking // Corr. Sci. 2001. 43. P. 1295–1307.
15. *Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection /* Y. Ma, X. Nie, D. O. Northwood, H. Hu // Thin Solid Films. 2006. 49. P. 296–301.

16. *Microarc* oxidation of 2024 Al alloy using spraying polar and its influence on microstructure and corrosion behavior / Lei Wen, Yarning Wang, Ying Jin, Bing Liu Yu Zhou, Dongbai Sun // *Surf. Coat. Techn.* 2013. **228**. P. 92–99.
17. *Вплив* поруватості плазмо-електролітного покриття на корозійну тривкість сплаву Д16 / М. М.Студент, І. Б. Івасенко, В. М. Посувайло, Г. Г. Веселівська, А. Ю. Похмурський, Я. Я.Сірак, В. М. Юськів // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. 2018. **54**, № 6. С. 130–137.