

Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, **М.В.ВЕДЬ**, канд. техн. наук,
Т.П. ЯРОШОК, канд. техн. наук, **Е.В. БОГОЯВЛЕНСКАЯ**,
М.В. БАНИНА, магистрант, НТУ «ХПИ»

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Розглянуто можливість одержання оксидних покриттів на титані в розведених електролітах на основі поліфосфатів та сполук мангану методом мікроплазмового анодування. Досліджено часові залежності напруги та швидкості зміни напруги при формуванні покриття. Виявлено вплив концентрації компонентів електроліту на характеристики процесу мікродугового оксидування.

A possibility of oxide coatings deposition on the titan in diluted electrolytes based both on polyphosphates and manganese cations by microplasma anodizing is considered. The time dependences of coatings formation voltage and its change rate are investigated. Influence of electrolyte components concentration on characteristics of microarc oxidizing process is defined.

Микродуговое оксидирование - один из наиболее перспективных методов поверхностной обработки металлов, особенность которого заключается в том, что по достижении напряжения искрения наблюдается резкое увеличение электронной составляющей тока, протекающего через границу раздела металл – электролит. Это приводит к существенному повышению температуры в каналах пробоя и быстрому росту оксидного покрытия, а также включению в оксид компонентов электролита. Варьированием условий электролиза, состава электролита, величины и формы поляризующего тока можно в широких пределах изменять состав покрытий и существенно улучшать их физико-химические свойства [1 – 3].

Использование разбавленных электролитов позволяет получать коллоидные системы, в которых формируются оксидные пленки заданного состава значительной толщины [2 – 6]. Возможность управления составом покрытий в этих условиях обусловлена особенностями коллоидных систем, в частности, изменением соотношения между электрохимическими и электрофоретическими процессами в зависимости от концентрации оксидообразующих элементов. Представляло интерес изучение возможности получения в режиме микродугового оксидирования покрытий смешанными оксидами титана и марганца, которым присущи каталитические свойства [1].

Электрохимические исследования проводили на титане марки ВТ1-0 в

разбавленных электролитах на основе полифосфатов и соединений марганца. Содержание полифосфатов c_1 во всех растворах было постоянным, концентрация соединений марганца c_2 составляла 0,05 и 0,1 моль/дм³. Соотношение концентраций компонентов электролита $n = c_1/c_2$ варьировали в широком интервале. Образование коллоидного раствора контролировали по появлению эффекта Фарадея-Тиндаля. Процесс оксидирования вели в гальваностатическом режиме с использованием источника постоянного тока Б5-50 при охлаждении (температура электролита не превышала 25 °С) и перемешивании электролита магнитной мешалкой. Продолжительность обработки составляла 30 мин.

Установлено (таблица), что с уменьшением концентрации соединений марганца в электролитах наблюдается рост напряжения искрения и увеличение толщины образующегося оксида, тогда как рост c_2 приводит к падению напряжения и прекращению искрения. Покрытия наибольшей толщины получены из растворов (таблица) при $c_2 = 0,05$ моль/дм³ и соотношении концентраций компонентов $n = 2$. В зависимости от концентрации Mn(II) соотношение между электрохимическими и электрофоретическими процессами изменяется, поэтому в разбавленных растворах основную часть покрытия составляет диоксид титана, а в более концентрированных – в осадок включаются соединения марганца, о чем свидетельствуют вкрапления черного цвета на поверхности пленки. Можно предположить, что при некоторых соотношениях концентраций компонентов в электролитах происходит подтравливание титановых анодов, поэтому, несмотря на большую толщину полученных покрытий, прирост массы может быть незначительным.

Таблица

Характеристики процесса микродугового оксидирования

Соотношение компонентов электролита, n	Концентрация соединений марганца c_2 , моль/л	Напряжение искрения U_i , В	Напряжение процесса $U_{МДО}$, В	Толщина анодной пленки δ , мкм	Прирост массы Δm , г
1	0,1	135	190 - 210	2,5	0,014
2	0,1	150	220 - 230	10	0,046
4	0,05	165	265 - 275	12,5	0,008
2	0,05	170	240 - 270	24,5	0,024

Анализ зависимости напряжения формовки оксидных покрытий от времени анодирования (рис. 1) в электролитах с $n = 2$ и различным содержанием

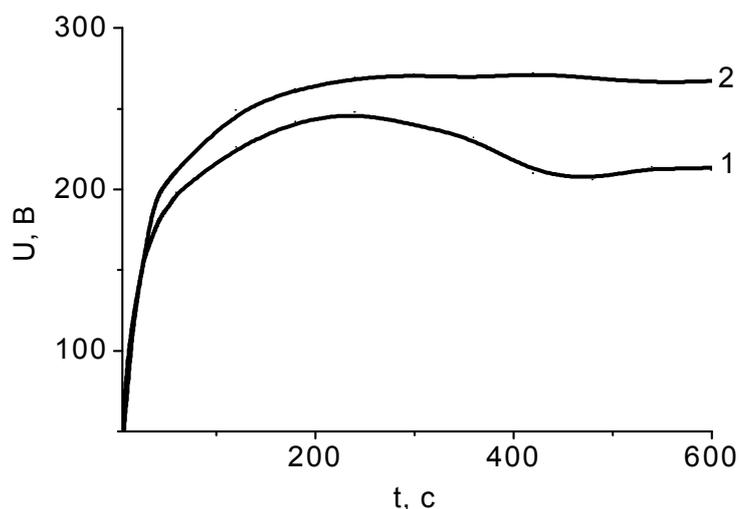


Рис. 1. Хронограммы формовочного напряжения в электролитах с соотношением компонентов $n = 2$ и содержанием соединений марганца, моль/л: 0,1 (1) и 0,05 (2)

соединений марганца показывает, что напряжение искрения понижается с увеличением концентрации соединений $Mn(II)$ и для исследованных растворов составляет 150 и 170 В, соответственно. Зависимости $U(t)$ представляют собой классические формовочные кривые, которые характеризуются резким увеличением напряжения в доискровой области вследствие роста толщины оксидного слоя. В области искрения скорость

роста напряжения $dU(t)/dt$ замедляется. Уменьшение напряжения в области искрения на зависимости 1 может быть связано со снижением удельного сопротивления диоксида титана при возрастании температуры в зоне разрядов, а также с возможным восстановлением диоксида титана металлическим титаном до оксидов низших степеней окисления полупроводникового или металлического характера, которые имеют более высокую проводимость [5]. Кроме того, спад напряжения может быть связан с включением в состав оксидного покрытия соединений марганца в зонах разрядов.

Скорость изменения напряжения в доискровой области уменьшается с ростом напряжения (рис. 2), поскольку наряду с формированием оксидного слоя происходит его растворение [6]. При этом в области начала искрения фиксируется локальный максимум dU/dt с последующим снижением и асимптотой $dU/dt \rightarrow 0$. Возрастание скорости dU/dt связано с уменьшением растворимости оксида в местах, подвергшихся воздействию искровых разрядов (локальная температура в зоне разряда 700 – 2000 °С [3]). Искры, перемещаясь, изменяют сформированную в доискровой области анодную пленку, уменьшая общую площадь участков, подверженных растворению [6].

Скорость изменения напряжения в доискровой области уменьшается с ростом напряжения (рис. 2), поскольку наряду с формированием оксидного слоя происходит его растворение [6]. При этом в области начала искрения

фиксируется локальный максимум dU/dt с последующим снижением и асимптотой $dU/dt \rightarrow 0$. Возрастание скорости dU/dt связано с уменьшением растворимости оксида в местах, подвергшихся воздействию искровых разрядов (локальная температура в зоне разряда $700 - 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ [3]). Искры, перемещаясь, изменяют сформированную в доискровой области анодную пленку, уменьшая общую площадь участков, подверженных растворению [6].

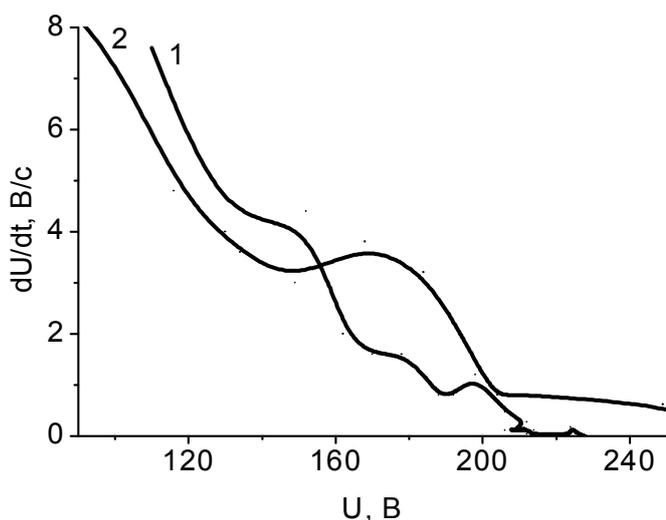


Рис. 2. Зависимости скорости изменения напряжения в растворах электролитов с соотношением концентраций компонентов $n=2$ и содержанием соединений марганца, моль/л: 0,1 (1) и 0,05 (2)

ной стороны, включение в состав оксидной пленки примесей щелочных металлов (0,01 – 0,05 %) приводит к уменьшению сопротивления на несколько порядков; с другой стороны, с повышением температуры сопротивление оксидной пленки возрастает вследствие потери кислорода и перехода в оксиды низших степеней окисления.

Таким образом, показана возможность микродугового оксидирования титана в исследованных электролитах. Установлено, что с понижением содержания соединений марганца растет напряжение искрения и формируются пленки большей толщины. Предложен состав электролита для формирования на титане смешанных оксидных покрытий.

Список литературы: 1. Баковец В.В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / Поляков О.В., Долговесова И.П. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 168 с. 2. Пат.

№ 30072 Україна МПК 2006 С 25 D 11/04. Електроліт для анодування сплавів титану / *Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В.*; заявник і патентовласник Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут" НТУ "ХПІ". – № 30072; заявл. 15.10.07; опубл. 11.02.08, Бюл. № 3. **3.** *Черненко В.И.* Получение покрытий анодно-искровым электролизом / *Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И.* – Л.: Химия, 1991. – 128 с.. **4.** *Белеванцев В.И.* Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор / *Терлеева О.П., Марков Г.А. и др.* // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 469 – 483. **5.** *Черненко В.И.* Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях / *Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., и др.* – К.: Наукова думка, 1995. – 199 с. **6.** *Руднев В.С.* Исследование кинетики формирования МДО-покрытий на сплавах алюминия в гальваностатическом режиме / *Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г. и др.* // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, Вып. 7. – С. 839 – 846.

Поступила в редколлегию 10.10.08.