УДК. 537.53:539.196
Н.Ю. Імбірович
Луцький національний технічний університет

СТРУКТУРА ТА КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ, СИНТЕЗОВАНИХ НА ЦИРКОНІЄВОМУ ТА ТИТАНОВОМУ СПЛАВАХ

В даній роботі досліджено фазовий склад та корозійні властивості оксидокерамічних покриттів, синтезованих на сплавах Zr-2,5%Nb та ВТ-8. Встановлено, що структура оксидокераміки залежить від складу електроліту, а корозійні властивості від складу електроліту та режимів синтезу. Експериментально доведено, що ОКП, синтезовані плазмоелектролітним оксидуванням стійкі до агресивних середовищ.

Постановка проблеми.

Останнім часом інтенсивно розвивається метод мікроплазмового або плазмоелектролітного оксидування вентильних металів [1, 2]. Плазмоелектролітне оксидування (ПЕО) є сукупністю різноманітних складних хімічних і електрохімічних процесів, які протікають в зонах мікророзрядів, що виникають при високих температурі і тиску газів на межі анод-електроліт [3]. У цих процесах можуть брати участь як продукти окислення анода, так і продукти термоперетворень компонентів електроліту, які включаючись у покриття, змінюють їх властивості. Власне саме метод ПЕО дає можливість одержувати на поверхні вентильних металів покриття, які за фізико-хімічними властивостями (твердістю, жаро- та зносостійкістю, корозійною тривкістю) ідентичні тугоплавким керамічним матеріалам [4–6]. Поєднання функціональних властивостей з декоративним виглядом виробів, одержаних таким методом, дає можливість використовувати їх у ракето-, суднобудуванні, авіації, а також оформленні будівель тощо.

В літературі достатньо широко описаний процес нанесення анодних покрить методом ПЕО [7], нами ж досліджувались властивості оксидокерамічних покриттів.

Формулювання цілі статті.

У даній роботі наведені результати експериментального дослідження фазового складу синтезованої оксидокераміки на цирконієвому Zr - 2,5%Nb та титановому ВТ-8 сплавах та корозійні властивості отриманих покриттів в агресивному середовищі 10%HCl.

Основна частина.

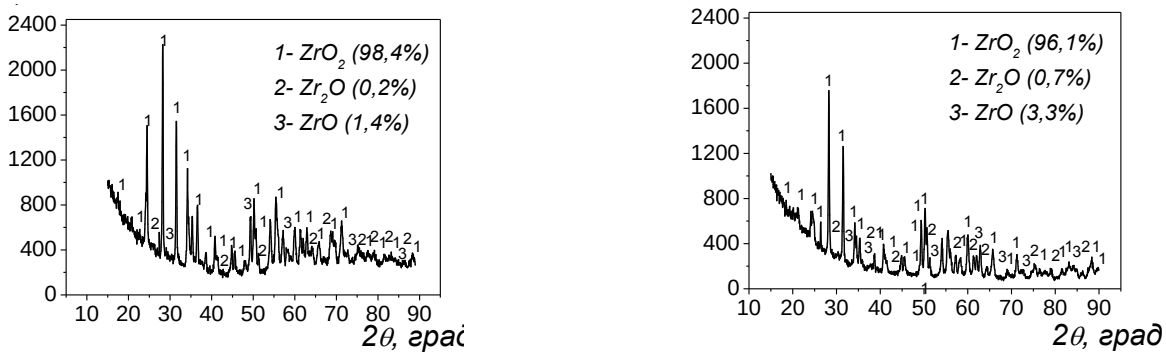
Оксидокерамічні покриття отримували в лужних електролітах за відомою [8] схемою синтезу. Після закінчення процесу синтезу зразки промивали в дистильованій воді і висушували. Корозійні властивості вивчали по поляризаційних кривих, знятих в потенціодинамічному режимі на потенціостаті ПИ-50 за трьохелектродною схемою з хлорсрібним електродом порівняння і допоміжним платиновим. Корозійним середовищем був 10%-ний водний розчин соляної кислоти. Зняття поляризаційних кривих проводили після встановлення стаціонарного потенціалу. Струми корозії визначали графічним методом. Фазовий склад покриттів досліджували на установці ДРОН-3.0 М.

Оксидокерамічне покриття, синтезоване на цирконієвому сплаві Zr - 2,5%Nb, містить найбільше моноклінної фази ZrO_2 (96...98%) з параметрами гратки: *a*=5,1459, *b*=5,2115, *c*=5,3128, □=$99^0 22^/$. Рентгеноструктурним аналізом виявлено також проміжні фази, такі як ZrO (≈0,5%) та Zr_2O (1,5...3,3%).

Вважається, що діоксид цирконію є *n*-напівпровідником і що його структура характеризується наявністю кисневих вакансій [9]. При високій температурі (900...1000 ^{0}C) ZrO_2 - напівпровідник *p*-типу та його структура характеризується наявністю кисневих іонів заміщення [9].

Нами було досліджено фазовий склад оксидокерамічних покриттів ОКП, отриманих в різних електролітах за різних режимів обробки. Виявлено, що їх структура майже однакова. Так, покриття синтезоване в електроліті складу 3г/л КОН + 2г/л рідкого скла при співвідношеннях струмів катодного до анодного $I_к/I_а$=1 та часі обробки □=20 хв, складається з 98,4% моноклінної фази ZrO_2. 1,4% ZrO та 0,2% Zr_2O (рис. 1, *а*).

© Н.Ю. Імбірович



а *б*

Рис.1. Рентгеноструктурний аналіз оксидокерамічних покривів, синтезованих на цирконієвому сплаві за різних режимів обробки: *а* — 3г/л KOH+2г/л р.с., $I_к/I_а$ = 1, □ = 20хв; *б* — 10г/л KOH+15г/л р.с.+0,1г/л GrO_3+10г/л H_2O_2, $I_к/I_а$ = 1,5, □ = 40хв

В більш складному електроліті 10г/л KOH + 15г/л рідкого скла + 0,1г/л GrO_3 + 10г/л H_2O_2, коли $I_к/I_а$=1,5 а □ =40хв утворюється покриття, яке містить 96,1% моноклінного оксиду цирконію, 3,3% гомогенної фази ZrO та 0,7% нестехіометричного оксиду Zr_2O (рис. 1, *б*).

Слід зауважити, що з'єднання ZrO є нестабільним при температурах вище 1200^0 С і вміст цієї фази при звичайному окисленні складає 15,0 – 25,0 ат.%. При плазмохімічному ж окисленні цирконію оксид складу ZrO міститься в невеликій кількості (1...3%). Найбільш стійким є стехіометричний оксид ZrO_2, який і є основною складовою даних оксидокерамічних покриттів.

При окисленні титану та деяких його сплавів процес росту оксидного покриву під час синтезу титану в електролітній плазмі включає в себе: а) адсорбцію молекул кисню з газової фази на поверхні оксидного шару; б) дисоціацію адсорбованих молекул на атоми та наступну іонізацію атомів кисню: $O_2 \rightarrow O + O$ та $O + 2e \rightarrow O^{2-}$; в) дифузію аніонів до границі розділу метал - оксидна плівка; г) взаємодія катіонів та аніонів з утворенням оксидів : $mMe^{n+} + (m \times n/2)O^{2-} \rightarrow Me_mO_{m \times n/2}$ [10].

При температурах вище 500 ^{0}С слід враховувати можливість розчинення кисню в металі в процесі окислення [10].

Головною складовою оксидного шару на титані при високотемпературному окисленні є рутил TiO_2 (більше 60%). Особливості його будови обумовлюють дифузійну рухливість іонів кисню та титану та кінетику параболічного окислення. Рутил відноситься до напівпровідників *n*-типу, має ромбічну сингонію з *а*=0,458 та *с*=00,295 нм і густину □=4,24×10^{-3} *кг/см*^{3}. Він містить до 60% титану.

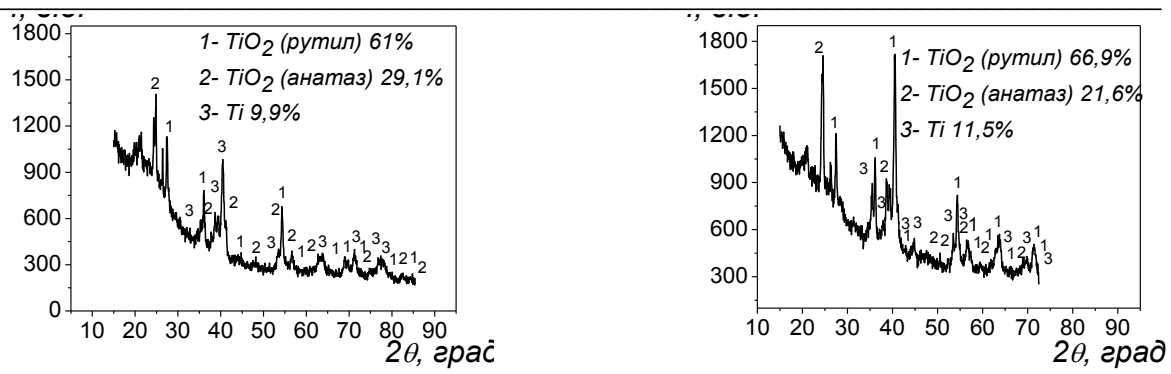
При оксидуванні титанового сплаву в електролітній плазмі іскрових розрядів системи метал - електроліт, синтезований ОКП містить до 30% анатазу, який має тетрагональну сингонію та густину □=3,84×10^{-3} *кг/см*^{3}, а також невелику кількість □-Ti (≈10%).

Для порівняння зроблено рентгеноструктурний аналіз ОКП, синтезованих в електролітах різної концентрації та різного часу обробки □. Так, в електроліті складу 10г/л KOH + 15г/л рідкого скла та при □ □=30 хв міститься 61% рутилу, 29,1% анатазу та 9,9% □-Ti (рис. 2, *а*).

В менш концентрованому електроліті 5г/л KOH + 5г/л рідкого скла та при □ □=60 хв утворюється оксидокерамічне покриття, яке складається з 66,9% TiO_2 ромбічної сингонії, 21,6% TiO_2 тетрагональної сингонії та 11,5% □-Ti (рис. 2, *б*).

Загалом фазовий склад ОКП не сильно різниться. В даних покриттях складових елементів електроліту (K, Si) не виявлено, а їх фазовий склад не залежить від часу обробки, так як аналіз синтезу цирконієвого сплаву показав що незважаючи на вдвічі менший час оксидування в менш концентрованому електроліті міститься більше основної фази (ZrO_2), яка визначає властивості покриття.

© Н.Ю. Імбірович



а *б*

Рис. 2. Рентгенограми оксидокерамічних покривів, синтезованих на титановому сплаві за різних режимів обробки: *а* – 10г/л KOH+15г/л р.с., $I_к/I_а$=1, □=30 хв; *б* – 5г/л KOH+5г/л р.с., $I_к/I_а$=1, □=60 хв

Плазмоелектролітні покриття є інертні. Однак за наявності в них пор, що є каналами іскрових розрядів, також можливе корозійне руйнування металу чи сплаву. Все це знижує функціональні властивості покриву та скорочує термін експлуатації сплаву. У зв'язку з цим досліджено корозійну тривкість плазмово-електрохімічних ОКП на цирконієвому та титанових сплавах у різних корозійно-агресивних середовищах і визначено їх струми корозії, за якими судили про швидкість корозії сплавів.

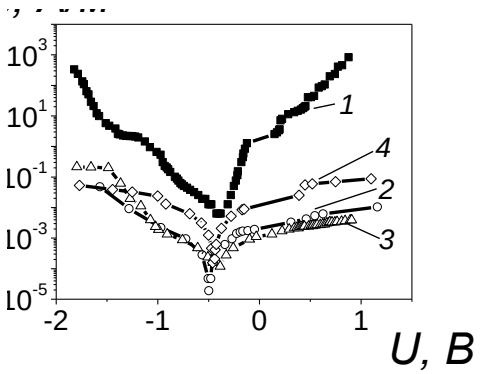
Після формування ОКП корозійні процеси суттєво гальмуються. В середовищі соляної кислоти струм корозії покриву понижується порівняно з матрицею на порядок.

Відомо, що високі корозійні властивості цирконію та титану досягаються утворенням тонкої захисної плівки оксидів відповідно ZrO_2 та TiO_2. Однак, у тяжких умовах експлуатації та за наявності особливо агресивних середовищ (у їх числі і використані в роботі) ці плівки, внаслідок малої товщини та невисокої твердості, не забезпечують високих антикорозійних властивостей.

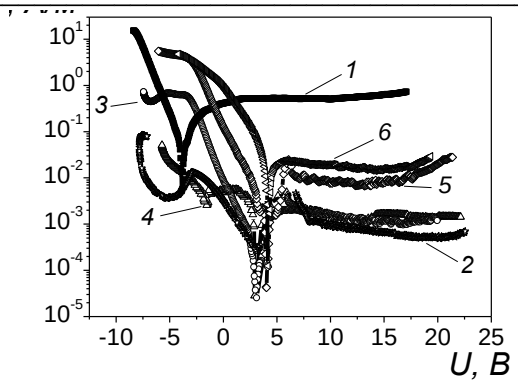
Струми корозії покривів i_{cor}, за якими судили про швидкість корозії матеріалу, понижуються для всіх досліджуваних систем.

Потенціал корозії корозійно нетривкого цирконієвого сплаву за дії розчину 10% HCl має від'ємне значення -370 mV (рис. 3, *а*), а струм корозії – 80 mA/m^2.

Під час формування на цьому сплаві ОКП струм корозії зменшується на 1-2 порядки залежно від складу електроліту, в якому синтезували покрив. Так покриття, синтезоване в мало концентрованому електроліті, який містить луг та рідке скло має найменшу корозійну тривкість з тих, які синтезували в більш концентрованих електролітах і має значення $1{,}2\cdot10^{-3}$ А/м^2 (рис. 3, *а*, крива *4*). З подальшим збільшенням концентрації електроліту струми корозії i_{cor} ОКП понижуються.



© Н.Ю. Імбірович



а *б*

Рис. 3. Поляризаційні криві: *а* – цирконієвого сплаву (*1*) та його ОКП (*2, 3*) в розчині 10%HCl
(режими приведені в табл. 1); *б* – титанового сплаву (*1*) та покриття на ньому (*2 - 6*) в середовищі 10%HCl (режими приведені в табл. 2)

Покриття, отримане в електроліті складу 10 г/л КОН + 15 г/л р.с., має значення струму корозії $1{,}39 \cdot 10^{-4}$ А/м^2, а при введенні в електроліт 10 г/л H_2O_2 понижує i_{cor} до значення $1{,}21 \cdot 10^{-4}$ А/м^2.

Такий результат, очевидно, пов'язаний з поєднанням високої твердості та товщини покриття.

Таблиця 1

Потенціал та струм корозії сплаву Zr - 2,5%Nb та покриття на ньому за різних режимів оксидування

№п/н	Корозійне середовище	склад електроліту, г/л				I_a/I_c А/дм^2	час,хв	U_{cor}, В	i_{cor}, А/м^2
		КОН	р.с.	rO_3	$_2O_2$				
1	10%HCl	—				2	3	,37	8,0 $7 \cdot 10^{-2}$
2		10	5		0	0/20	0	,41	0,2 $1 \cdot 10^{-4}$
3		10				2	3	,50	1,3 $9 \cdot 10^{-4}$
4		3	5			0/20	0	,45	12, $07 \cdot 10^{-4}$

В середовищі соляної кислоти струм корозії титанового сплаву рівний 0,17 А/м^2, а потенціал корозії -4,3 В (рис. 3, *б*). Утворення на його поверхні покриття підвищує корозійну тривкість на 1-2 порядки в залежності від складу електроліту та режимів синтезу (рис. 3, *б*, криві *2-6*). Так покриття, синтезоване в електроліті більшої концентрації має струм корозії 0,011 А/м^2, що на порядок нижче від основного металу. Зменшення густини струму від 10/15 А/дм^2 до 10/10 А/дм^2 дає можливість зменшити i_{cor} ще на порядок, тобто сумарно з металом на 2 порядки (табл 2).

Зменшення концентрації електроліту до 5 г/л лугу та 5 г/л рідкого скла понижує струм корозії в 8 разів в порівнянні з корозією покриття, синтезованого в більш концентрованому електроліті.

Оксидокерамічні покриття на титанових сплавах ефективно захищають метал від корозії у водних розчинах соляної кислоти.

Таблиця 2

Потенціал та струм корозії титанових сплавів та синтезованих ОКП

© Н.Ю. Імбірович

	Корозійне середовище	склад електроліту,г/л	I_a/I_c ,А/дм^2	,хв	U_{cor}, В	i_{cor},А/м^2
№1	10% HCl	—	—	—	-4,3	0,17
2		5 КОН+5 р.с.	10/15	50	3,1	$6,1\cdot10^{-3}$
3		5 КОН+5 р.с.	10/15	30	2,9	$4\cdot10^{-3}$
4		5 КОН+5 р.с.	10/10	30	2,5	$9\cdot10^{-3}$
5		10 КОН+5 р.с.	10/10	30	2,7	$1,4\cdot10^{-3}$
6		10 КОН+5 р.с.	10/15	30	2,8	0,011

Про зупинення корозійних процесів на титановому сплаві після синтезу на ОКП, можна судити і за зовнішнім виглядом (рис. 4).

а *б*

Рис. 4. Загальний вигляд цирконієвого сплаву (*а*) та його оксидокерамічного покриття (*б*) після корозії в середовищі10%HCl

Висновки.

Отже, провівши аналіз фазового складу ОКП, встановлено, що високі механічні та корозійні властивості оксидокераміки на цирконієвому сплаві забезпечує високотемпературна фаза ZrO_2, а на титановому TiO_2 ромбічної сингонії (рутил). Відповідно більший вміст кожної з цих фаз покращує міцнісні характеристики покриття. З отриманих результатів видно, що в найменш легованих електролітах (для цирконію 3г/л лугу та 2 г/л рідкого скла, а для титанового сплаву 5 г/л КОН та 15 г/л рідкого скла) утворюються покриття високої твердості.

Дослідження корозійних властивостей плазмоелектролітних покрить показали, що струми корозії ОКП для всіх досліджуваних систем понижуються на 2-3 порядки.

Розчинення ОКП на цирконієвому та титановому сплавах проходить рівномірно, після чого поверхня основного оксиду пасивується та синтезовані покриття не зазнають корозії.

1. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. – Л.: Химия. 1991. - 128с.
2. Бковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.И. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. – Новосибирск.: 1991. 168с.
3. Снежко Л.А. Теория и практика анодно-искрового оксидирования // Вопросы химии и химической технологии. 2000. №2 – С.148-152.

© Н.Ю. Імбірович

4. Тимошенко А.В., Булдыгин А.В., Агапов И.Г. Микроплазменное оксидирование сплава алюминия В95 переменным током // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1998. - №5 – С.68-71.
5. Гнеденков С.В., Хризанфова О.А. Заветная А.К., Синебрюхов С.Л., Коврянов А.Н., Скоробагатова Т.М., Горяненко П.С. Защитные износостойкие жаростойкие микроплазменные покрытия на алюминии // Защита металлов. – 1999. – том 35 - №5 – С.527-530.
6. Дунькин О.Н., Ефремов А.П., Крит Б.Л., Людин В.Б., Семенов С.В., Суминов И.В., Знельфельд А.В. Влияние параметров микродугового оксидирования на свойства покрытий, форируемых на алюминиевых сплавах // Физика и химия обработки материалов. – 2000. - №2 – С.49-53.
7. Клапків М. Д., Повстяна Н. Ю., Никифорчин Г. М. Створення конверсійних оксидокерамічних покривів на цирконієвих та титанових сплавах // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. - № 2. – С.117—124.
8. H. M. Nykyforchyn, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo. Properties of Syntesised in Electrolyte Plasma Oxide-Ceramic Coutings on Alluminium Alloys. Surface and Coatings Technology. 1998. - V 100-101. - P. 219 – 221.
9. Парфенов Б.Г., Герасимов В.В., Венедиктова Г.И. Коррозия циркония и его сплавов. – М.:Атомиздат, 1967. – 257с.
10. Войтович Р. Ф. Окисление титана и его сплавов. – К.: Наук. думка, 1989. – 288 с.

© Н.Ю. Імбірович