

Плазменно-электролитические покрытия, полученные на титане VT1-0 при малой продолжительности обработки

И. А. Козлов^a, Б. Л. Крит^{*c,d}, Н. В. Морозова^{d,e}, М. В. Герасимов^b, И. В. Суминов^d

^a *Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов*

Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Москва, 105005, Россия

^b *Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН,*

г. Москва, 119071, Россия

^c *Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),*

г. Москва, 125993, Россия

^d *Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»,*

г. Москва, 127055, Россия

^e *Российская медицинская академия непрерывного профессионального образования,*

г. Москва, 123993, Россия

**e-mail: bkrit@mail.ru*

Поступила в редакцию 05.07.2022

После доработки 28.10.2022

Принята к публикации 03.11.2022

Исследована возможность получения тонких сплошных плазменно-электролитических защитных оксидных покрытий на титане VT1-0 в никель сульфатном щелочном электролите без добавления силикатов в режиме искрения. Изучены элементный состав, микроструктура покрытий, полученных методом плазменно-электролитного оксидирования (ПЭО) как на подложке, так и после разрушения покрытия в 25%-м растворе серной кислоте. Установлена возможность формирования при продолжительности обработки в течение 3–10 мин тонких (1–7 мкм соответственно) сплошных ПЭО-покрытий. Введение в электролит добавок (например, сульфата никеля) эффективно при продолжительности ПЭО более 10 минут. Сделано предположение, что никель встраивается в покрытие преимущественно за счет действия плазменных микродуг. Отмечена ограниченная коррозионная стойкость полученных покрытий в агрессивных средах. Анализ элементного состава сухого остатка покрытия после разрушения в 25%-м растворе серной кислоты дает основания предполагать электрохимическую природу коррозионного разрушения покрытий.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, титан, покрытие, элементный анализ

УДК 620.197:669:621.794

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.6.13>

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы являются широко используемыми металлическими материалами ввиду сравнительно низкой плотности и высокой коррозионной стойкости в широком диапазоне сред с различным показателем pH [1, 2]. Существенно улучшить характеристики титана позволяет метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), приводящий к синтезу на поверхности диоксида титана в форме рутила, анатаза и их композиций [3–5]. Формируемые ПЭО-покрытия повышают трибологические характеристики и коррозионную стойкость титана в средах, в которых он не стоек (например, влажный хлор), придают поверхности специальные свойства (каталитические, декоративные, оптические и др.). При этом толщина слоя покрытия непосредственно зависит от продолжительности процесса.

В практическом аспекте большое значение имеет изменение размеров изделий при

нанесении покрытий. В этой связи оправдана минимизация толщины формируемых поверхностных слоев с сохранением функционала, достигаемого при модифицировании [6–8], а формирование тонких ПЭО-покрытий на титане и их изучение могут быть полезны для различных сфер применения.

Кинетика процесса оксидирования предполагает последовательное протекание стадий анодирования, люминесценции, искрения и зажигания микроплазменных разрядов. К началу стадии искрения (с первых секунд до 1 минуты) завершается электрохимическое формирование беспористой барьерной анодной оксидной пленки, в которой под действием сначала искровых, а затем микродуговых разрядов образуются фрагменты (островки) ПЭО-покрытия. В последующем, благодаря действию искровых и микродуговых разрядов, число островков растет, они срастаются и с течением времени образуют сплошное покрытие [4, 9].

Для облегчения зажигания разрядов ПЭО проводят в силикатно-щелочных электролитах, основными компонентами которых являются силикаты натрия $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ или калия $\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$, а также гидроксиды NaOH или KOH [4]. В целях достижения требуемых характеристик покрытия в электролит вводят различные добавки. К примеру, известно формирование на титане VT1-0 смешанных оксидов, состоящих из оксидов титана и кремния, в силикатно-щелочном электролите с добавками сульфата никеля [5].

В данной работе описана попытка получения тонкого защитного покрытия в никель сульфатном щелочном электролите без добавления силикатов. С одной стороны, это затрудняет переход в искровой и микродуговой режимы, но представляет интерес, так как покрытия не содержат кремния и соответственно его оксидов. С другой стороны, нам представляется недостаточно освещенным в научных трудах формирование ПЭО-покрытий на начальных этапах, относящихся к стадии искрения. Таким образом, цель работы может быть сформулирована как изучение особенностей ПЭО-покрытий на титане VT1-0, сформированных в никель содержащем щелочном электролите на начальных этапах в режиме искрения. Представлены данные о параметрах покрытий, полученных в течение 3, 5 и 10 минут, то есть когда покрытия уже прошли первоначальный этап формирования и являются предположительно сплошными.

МЕТОДИКА

Плазменно-электролитическое оксидирование образцов из листового титана VT-1-0 проводили в щелочном электролите (3 г/л KOH) с добавкой сульфата никеля (2 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в течение 3, 5 и 10 минут при частоте 50 Гц в анодно-катодном режиме при суммарной плотности токов 70 А/дм². После обработки образцы были промыты в дистиллированной воде.

Для изготовления поперечных шлифов образцы с ПЭО-покрытием устанавливали в специальный держатель и запрессовывали в бакелитовую смолу с углеродным наполнителем при помощи пресса для горячей запрессовки образцов. Для исследования при помощи сканирующего электронного микроскопа запрессованные образцы шлифовали и полировали на автоматическом шлифовально-полировальном станке Allied MetPrep 4, используя абразивную бумагу с последовательно уменьшающимся размером зерна. Финишную полировку осуществляли с применением монокристаллической алмазной суспензии 1 мкм.

Полученные оксидные покрытия подвергали коррозионному разрушению при температуре 25 °С в 25%-м растворе серной кислоты до титанового основания. Выбор данной коррозионной среды обусловлен высокой коррозионной стойкостью титана в различных агрессивных средах, в том числе в широком диапазоне pH. В выбранном же для исследований растворе титан растворяется с достаточно высокой скоростью (не менее 7 г/м²·час). Для последующих исследований использовали промытый в дистиллированной воде и высушенный сухой остаток.

Анализ элементного состава, микроструктуры поверхности и поперечного сечения ПЭО-покрытий и сухого остатка проводили с помощью растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа JSM-6490LV, оснащенного приставкой для микрорентгеноспектрального анализа INCA-450.

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены полученные фотографии поверхности образцов, подвергнутых оксидированию в течение 3, 5 и 10 минут. Визуальный анализ показывает, что характер поверхности принципиально не меняется, сохраняя признаки пористого покрытия. Однако с увеличением продолжительности ПЭО от 3 минут обработки (рис. 1а) до 10 (рис. 1в) количество пор уменьшается и появляется подобие кратеров. Это обычно характерно для более длительной обработки (от 30 минут и более). Для наименьшего времени обработки типична более равномерная поверхность и сравнительно меньший диаметр пор. При обработке в течение 5 и 10 минут диаметр пор становится больше. Характер поверхности покрытий, очевидно, зависит от количества и мощности искровых (и в дальнейшем микродуговых) разрядов, которые формируют, трансформируют и даже переплавляют материал покрытия. Видимые на поверхности поры покрытия могут соответствовать как сквозным порам, так и замыкаться, быть «глухими», не достигая основного металла. То, что достаточно большая часть пор является сквозной, показал тест с наложением катодного потенциала -1 В (относительно стандартного водородного электрода) в 25%-й серной кислоте. При данном потенциале наблюдали бурное выделение мелких пузырьков водорода, движущихся по сквозным порам покрытия.

Сформированные покрытия являются тонкими, вид покрытий на шлифах поперечного сечения свидетельствовал об их сплошности. Толщина, измеренная металлографически по фотографиям поперечных шлифов, возрастала от 1 мкм (для ПЭО в течение 3 минут, рис. 1г) до 5–7 мкм для 10-минутного оксидирования (рис. 1е).

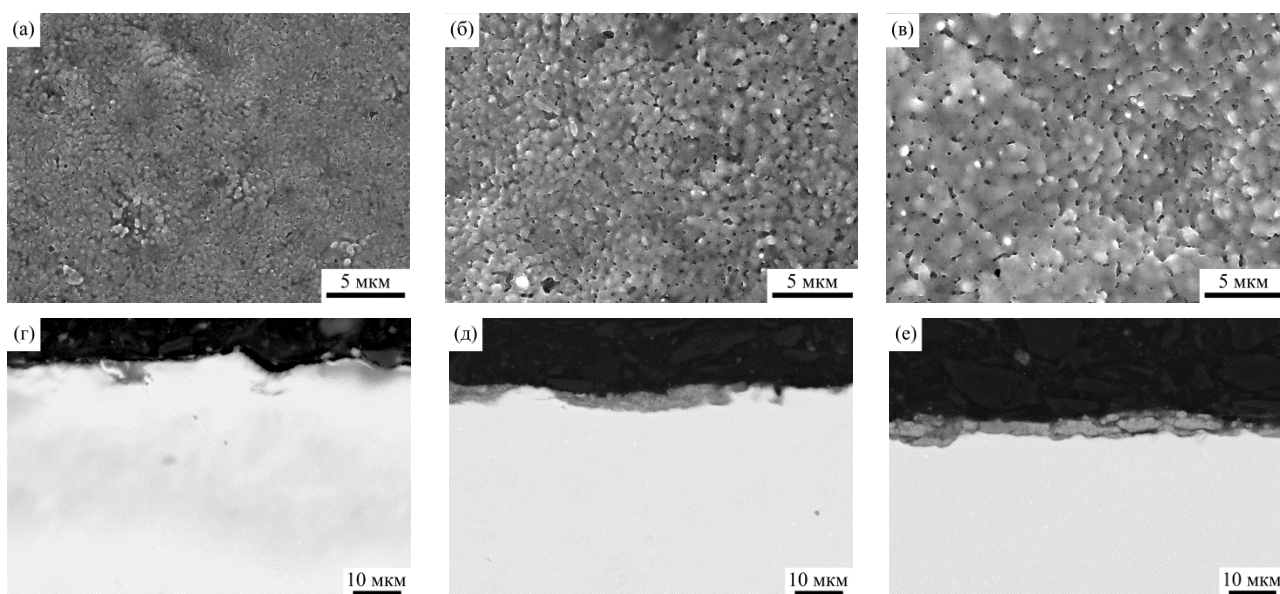


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов титана с ПЭО-покрытиями после 3 (а), 5 (б) и 10 (в) минут оксидирования и фотографии поперечного шлифа после 3 (г), 5 (д) и 10 (е) минут обработки.

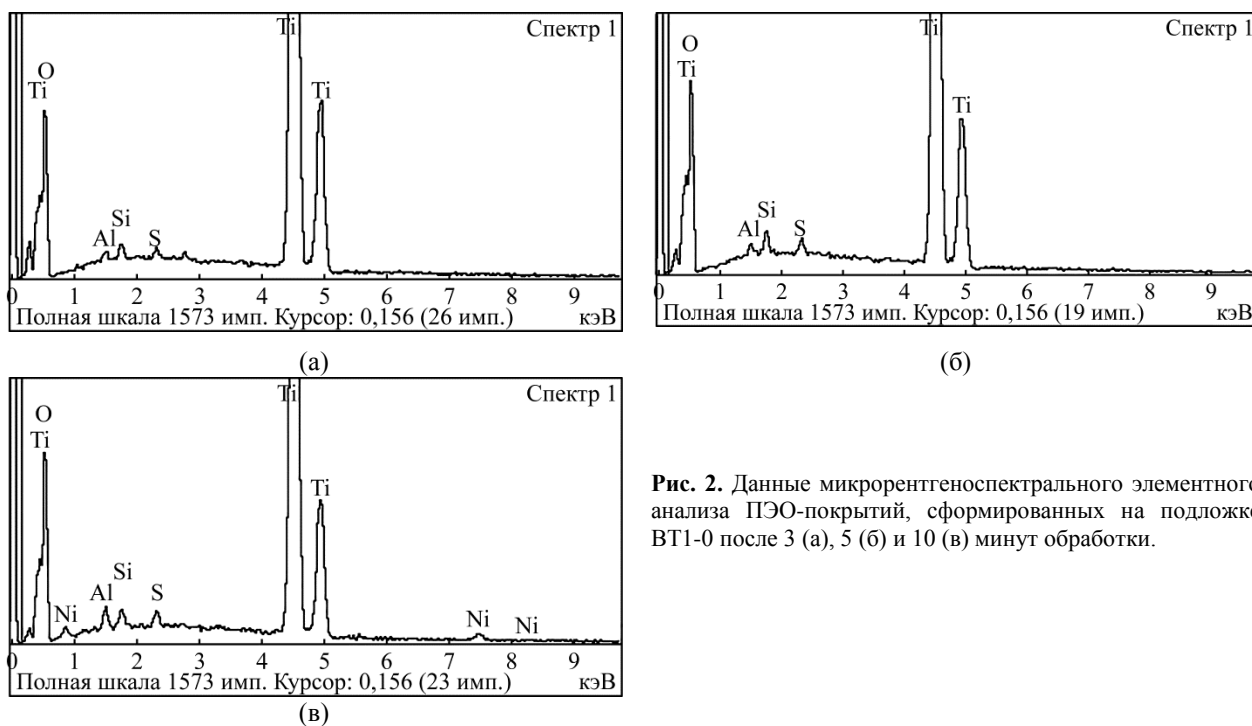


Рис. 2. Данные микрорентгеноспектрального элементного анализа ПЭО-покрытий, сформированных на подложке ВТ1-0 после 3 (а), 5 (б) и 10 (в) минут обработки.

Таблица. Влияние продолжительности ПЭО на элементный состав полученных покрытий

Продолжительность ПЭО	А			Б		
	3 мин ат.%	5 мин ат.%	10 мин ат.%	3 мин ат.%	5 мин ат.%	10 мин ат.%
О	57,19	61,81	62,99	72,68	78,53	77,67
Ti	42,56	37,82	36,19	23,12	17,85	19,24
S	0,25	0,37	0,39	4,20	3,62	2,97
Ni	–	–	0,44	–	–	0,12

Примечания: А– элементный состав ПЭО-покрытий, сформированных на подложке ВТ1-0, Б – состав осадка, полученного после разрушения ПЭО-покрытий в 25%-м растворе серной кислоты.

Данные микрорентгеноспектрального элементного анализа сформированных покрытий представлены на рис. 2 и в таблице (А).

Интерпретация данных позволяет предположить, что материал покрытия состоит из диок-

сида титана и серы. Присутствие фоновых следов алюминия и кремния обусловлено наследственными причинами технологического характера (влияние оснастки, ранее использованных электролитов и т.п.).

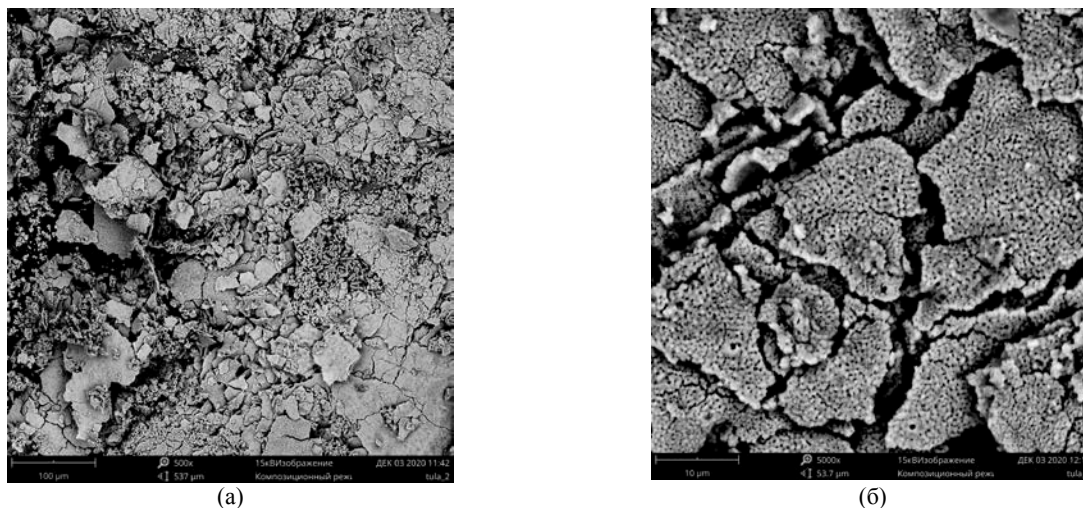


Рис. 3. Вид осадка, полученного в результате воздействия на покрытие 25%-м раствором серной кислоты: (а) – $\times 500$, (б) – $\times 5000$.

Так как анализ показал содержание титана намного большее, чем должно быть по стехиометрии в диоксиде титана, то, вероятно, сказалось сильное влияние подложки (металлоосновы) на результат исследований ввиду малых толщин покрытий. Это косвенно подтверждается уменьшением содержания титана в покрытии по мере увеличения времени оксидирования и соответственно возрастания толщины оксидного покрытия.

Особо следует отметить, что пики никеля в покрытии появляются после 10 минут оксидирования. Это является очень важным моментом, так как никель существенным образом может менять свойства покрытий. Никель в ПЭО-покрытиях в небольшом количестве обнаруживали и ранее [10], но не было дано объяснение, каким образом он инкорпорируется в покрытие из электролита.

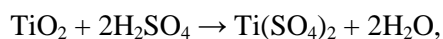
Мы предполагаем, что никель, введенный в электролит для ПЭО, находится в связанном состоянии в щелочи в виде гидрооксидного геля зеленоватого цвета. По сути, образуется коллоидный раствор, поэтому существуют два принципиально разных варианта попадания никеля в покрытие. Первый – путем электрофореза, то есть путем миграции в целом электронейтральных частиц под воздействием электрического поля из электролита и встраивания их в поверхность покрытия. Второй путь – транспортировка ионов Ni^{+} микродуговыми разрядами, когда мощный контрагированный плазменный поток вовлекает с собой в пору часть никельсодержащих компонентов электролита, и уже в дальнейшем, после остывания, происходит фиксация никеля в покрытии.

Наиболее вероятным следует считать второй вариант, так как при малой продолжительности ПЭО (3 и 5 минут) реализуется искровой режим, при котором разряды (искры) являются

«слабыми» и маломощными, и не могут захватить никельсодержащие компоненты из раствора. А собственно диффузии никельсодержащих частиц, находящихся в коллоидном растворе в виде мицелл, с большой вероятностью не происходит ввиду их недостаточной подвижности. По этой причине диффузионный механизм миграции под воздействием электрического поля не сможет реализоваться за несколько минут, а никельсодержащие частицы не могут присоединиться к покрытию. По мере увеличения продолжительности оксидирования (10 минут), когда мощность поверхностных микрозарядов возрастает, синергетическое действие плазменного потока и электростимулированной мицеллярной диффузии становится возможным, и начинается активное вовлечение никеля в покрытие из электролита.

Результаты исследования сухого остатка представлены на рис. 3 и в таблице (Б). Визуально остаток имеет белый цвет и, как было установлено при увеличении, представляет собой плотные чешуйки неправильной формы размером от 1 мкм и более (рис. 3). Как следует из таблицы, элементный состав сухого остатка покрытия после коррозионного разрушения в серной кислоте (Б) отличается от данных, полученных для исходного покрытия (А).

В чешуйках покрытия наблюдается четырехкратное превышение атомного соотношения кислорода и титана в пользу кислорода. Также следует отметить повышенное содержание серы. В сформированном на подложке ПЭО-покрытии (см. таблицу) сера присутствовала в виде следов (А), а в продукте коррозии ее количество возрастает на порядок (Б). Такое anomalно высокое содержание серы может быть частично обусловлено химическим взаимодействием оксида титана с серной кислотой согласно реакции:



а также присутствием микрокристаллов пироксерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, оставшихся в порах покрытия после высыхания. Помимо названных причин, часть серы могла попасть в покрытие из электролита для ПЭО, так как никель был введен в виде сульфата. И сульфат никеля, и серная кислота содержат анион SO_4^{4-} , что служит фактором повышения содержания серы и кислорода в сухом остатке.

Так или иначе, следует отметить ограниченные защитные возможности оксид-титановых ПЭО-покрытий в сверхагрессивных средах, к которым относится использованный в работе 25%-й раствор серной кислоты. При этом основная причина, инициирующая коррозионную деградацию, с большой вероятностью имеет электрохимическую природу. На наш взгляд, наиболее возможным следует считать электрохимический механизм коррозионного разрушения через сквозные поры ПЭО-покрытий. Коррозионно-активная среда проникает по сквозным порам под покрытие, вызывая его отслоение и переход в окружающую жидкость. Процесс разрушения покрытия в этом случае протекает очень быстро, хотя до этого образец мог находиться в пассивном состоянии длительное время (недели).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлена возможность получения на титане VT1-0 в режиме искрения в сульфатном щелочном электролите без добавления силикатов тонких (1–7 мкм) сплошных плазменно-электролитических оксидных покрытий. При этом продолжительность обработки составляет 3–10 минут.

Введение в электролит добавок (например, сульфата никеля) эффективно при продолжительности ПЭО более 10 минут. Сделано предположение, что никель встраивается в покрытие преимущественно за счет действия плазменных микродуг.

Отмечена ограниченная коррозионная стойкость полученных покрытий в агрессивных средах. Анализ элементного состава сухого остатка покрытия после разрушения в 25%-м растворе серной кислоты дает основания предполагать электрохимическую природу коррозионного разрушения покрытий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-

30058) с использованием оборудования Центра коллективного пользования МГТУ «СТАНКИН».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томашов, Н.Д., *Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе*. М.: Металлургия, 1985. 80 с.
2. Ильин, А.А., Колачев, Б.А., Польшин, И.С., *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник*. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. 520 с.
3. Рамазанова, Ж., Кудасова, Д.К., Замалитдинова, М.Г., Оразалиева, Д.М., Обзор технологий получения покрытий на титане и его сплавах методом плазменного электролитического оксидирования, *Надежность и качество*, 2018, т. 2, с. 153.
4. Эпельфельд, А.В., Белкин, П.Н., Борисов, А.М., и др., *Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий. Том I. Микродуговое оксидирование*. М.-СПб.: Реноме, 2017. 648 с.
5. Богдашкина, Н.Л., Герасимов, М.В., Залавудинов, Р.Х. и др., Влияние добавок сульфата никеля в электролиты для микродугового оксидирования на структуру, состав и свойства покрытий, формируемых на титане, *ЭОМ*, 2017, т. 53, № 5, с. 8. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1053965>.
6. Жевтун, И.Г., Гордиенко, П.С., Кульчин, Ю.Н. и др., Влияние легирования композитных Ti–TiC-покрытий переходными и вентильными металлами на их структуру и механические свойства, *Физика металлов и металловедение*, 2019, т. 120, № 1, с. 27. <https://doi.org/10.1134/S0015323018100157>.
7. Pogrebnyak, A.D., Kaverina, A.S. and Kylyshkanov, M.K., Electrolytic plasma processing for plating coatings and treating metals and alloys, *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.*, 2014, vol. 50, p. 72. <https://doi.org/10.1134/S2070205114010092>.
8. Чигрин, П.Г., Кириченко, Е.А., Руднев, В.С., и др., Каталитические свойства и устойчивость композитов $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5+\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ к воздействию факторов внешней среды в процессе окисления сажи, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2019, т. 55, № 1, с. 79. <https://doi.org/10.1134/S004418561901008X>.
9. Борисов, А.М., Ефремов, А.П., Кулешов, Е.А. и др., Эволюция динамических ВАХ разряда в системе металл–оксид–электролит. Известия АН. Серия физическая, 2002, т. 66, № 8, с. 1185–1189.
10. Герасимов, М.В., Богдашкина, Н.В., Щербаков, А.И., и др., Влияние добавок Fe, Co и Ni в щелочной электролит для микродугового оксидирования на электрохимические свойства полученных оксидных покрытий, *Коррозия: материалы, защита*, 2018, № 2, с. 25.

Summary

A possibility of obtaining thin continuous plasma-electrolyte protective oxide coatings on VT1-0 titanium in a nickel sulfate alkaline electrolyte without the addition of silicates in the sparking mode was studied. The elemental composition and the microstructure of coatings manufactured via plasma electrolytic oxidation (PEO) both on the substrate and after the destruction of the coating in 25% sulfuric acid were studied. As a result of the research, a possibility of forming thin ($1\ \mu\text{m} - 7\ \mu\text{m}$) continuous PEO coatings, with a treatment duration of 3–10 min, respectively, was established. The introduction of additives

(for example, nickel sulfate) into the electrolyte is effective when the duration of PEO is more than 10 min. It was supposed that nickel was incorporated into the coating mainly due to the action of plasma microarcs. The limited corrosion resistance of the resulting coatings in aggressive media was noted. An analysis of the elemental composition of the dry residue of the coating after destruction in a 25% sulfuric acid solution gives grounds to assume the electrochemical nature of the corrosion destruction of such coatings.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, titanium, coating, elemental analysis