

Влияние скважности на катодные релаксационные процессы и электрохимические свойства формируемых покрытий на титане

**П. С. Гордиенко, О. С. Василенко, У. В. Харченко,
В. К. Усольцев, Е. Э. Дмитриева**

Представлены результаты по влиянию скважности на катодные релаксационные процессы и электрохимические свойства формируемых покрытий при микродуговом оксидировании (МДО). Формируемые образцы получены при импульсном гальванодинамическом режиме с компьютерной регистрацией, обработкой и расчетом вольтамперных характеристик (ВАХ) системы металл – оксид – электролит (МОЭ) в реальном времени. Исследованы морфология поверхности, состав формируемых покрытий, их электрофизические и коррозионные свойства.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование (МДО), вольтамперные характеристики (ВАХ), коррозия, скважность, титан.

The results of off-duty factor effect on the cathodic relaxation processes and electrochemical properties of formed microarc oxidation coatings are presented. Formed samples of coatings were obtained in impulse galvanodynamic condition with computer registration, interpretation, and calculation of the voltampere characteristic (VAC) for a system metal-oxide-electrolyte in real time. Surface morphology, composition of coatings and its electrophysical and corrosion properties were studied.

Keywords: microarc oxidation (MAO), voltampere characteristic (VAC), corrosion, off-duty factor, titanium.

Введение

Метод МДО широко используется как метод нанесения покрытий на многие вентильные металлы и их сплавы, в том числе на титановые, применяемые в судостроении. МДО — процесс получения защитных покрытий на поверхности электропроводящего материала, находящегося в электролите в качестве рабочего электрода, при функционировании локальных микрозарядов, перемещающихся по его поверхности при высоковольтной поляризации.

При формировании покрытий на металлах и сплавах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя наблюдается интенсивное газовыделение и значительные потери энергии, расходуемые на нагрев электролита. Это связано с тем, что в момент пробоя оксидного слоя происходит перераспределение напряжения внешнего источника

между “зоной” пробоя и электролитом в соотношении, пропорциональном соотношению их локальных удельных электросопротивлений [1, 2].

В [3] было показана возможность регулирования процесса путем ограничения токов в каналах пробоя в системах МОЭ, что приводит к формированию покрытий с регулируемой дефектностью. Для осуществления таких режимов формирования в электрохимическую систему анод – оксидный слой – электролит – катод было введено реактивное сопротивление (L_p) (рис. 1), реагирующее и на скорость изменения тока формирования I_ϕ [4].

При гальваностатическом или гальванодинамическом режимах формирования оксидного слоя до потенциалов пробоя ток в электрохимической цепи определяется сопротивлениями электролита r_0 и оксидного слоя $R_{\text{пл}}$, сформированного на аноде. В момент пробоя, в отсутствие реактивного сопротив-

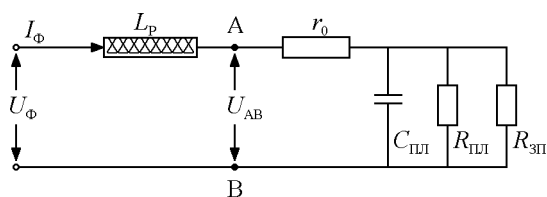


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема электрохимической цепи анод – оксид – катод – реактивное сопротивление (L_p). r_0 – сопротивление электролита; $C_{пл}$ – электрическая емкость оксидного слоя; $R_{пл}$ – активное сопротивление оксидного слоя; $R_{зп}$ – нелинейное сопротивление зоны теплового пробоя; U_{AB} – разность потенциалов на электрохимической ячейке; U_{ϕ} – импульсное напряжение тиристорного источника.

ления L_p , ток в цепи зависит как от сопротивления электролита r_0 , так и сопротивлений оксидного слоя $R_{пл}$ и зоны пробоя $R_{зп}$, то есть

$$I_{\phi} = f \left(r_0 + \frac{R_{пл} R_{зп}}{R_{пл} + R_{зп}} \right).$$

В свою очередь, сопротивление зоны пробоя $R_{зп}$ зависит от величины разности потенциалов U_{AB} и для дуговых (микродуговых) разрядов определяется нелинейной S-образной ВАХ зоны пробоя.

Ранее в [5] было показано, что в критической зоне в системе МОЭ развивается электрический пробой, переходящий в тепловой. Обнаружено, что при частоте следования поляризующих импульсов 150 Гц регистрируются катодные токи поляризации, связанные с релаксацией объемного пространственного заряда, накопившегося в оксиде при анодной поляризации.

Впервые в [6, 7] заявлено о применении импульсного режима МДО как более надежного способа формирования керамических покрытий заданной толщины и состава за меньшее время на вентильных металлах и их сплавах. Разработан импульсный источник питания “Корунд” [7], способный формировать чередующиеся положительные и отрицательные импульсы прямоугольной формы. Именно за счет прямоугольной формы импульсов происходит максимально полное использование подаваемой энергии, а в связи с наличием длительной паузы между импульсами происходит возврат системы в первоначальное состояние [8]. Таким образом, за меньшее время наносится более качественное покрытие требуемой толщины без перегрева электролита.

К сожалению, отсутствуют работы, в которых были бы проведены систематические исследования по установлению влияния катодной составляющей

тока на кинетику роста МДО покрытий на поверхности и их свойства. Модифицирование схемы (рис. 1) путем введения в цепь формирователя импульсов МДО (разработчик системы — ДВГТУ, г. Владивосток), позволило нам проводить оксидирование при использовании разного количества импульсов и различной их длительности, что определяется задаваемым значением скважности. При этом скважность определяется как $q = t/T$, где t — длительность импульса, T — период повторения.

Цель данной работы — изучение влияния скважности на катодные релаксационные процессы и на защитные свойства формируемых покрытий при импульсной поляризации методом микродугового оксидирования.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты образцы титана марки ВТ1-0 размером 6?30?0.5 мм. В качестве электролита использовали водный раствор $Na_3PO_4 \times 12H_2O$ (10 г/л). Один временной цикл формирования покрытия составлял 420 с. Последовательно в электрохимическую цепь было включено реактивное сопротивление ($L_p = 0,4$ Гн), позволившее формировать покрытие в импульсном гальванодинамическом режиме. Скорость подъема потенциала составила 10 В/с. Условия для формирования покрытия задавали следующими параметрами: $U_{\phi} = 150, 250, 300$ В; $T = 3$ и 5 мс; $q = 0,2; 0,6; 0,8$.

Разработанные программы и устройства дали возможность регистрировать и рассчитывать вольт-амперные характеристики системы МОЭ в процессе каждого подаваемого импульса ($\Delta t = 0 - 5$ мс) в любой точке массива данных во время формирования покрытия (разработчик системы — ДВФУ, г. Владивосток).

Фазовый анализ покрытий проводили по рентгенограммам, полученным на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в CuK_{α} -излучении, идентификацию полученных рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF 2.

Электрохимические измерения проводили в стандартной электрохимической ячейке. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку, электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод ЭВЛ – 1М1. Исследование вольтафарадных зависимостей проводили в 1 М растворе HCl при частоте 1398 Гц с использованием установки IPC-FRA (потенциостат + анализатор частотного отклика). По полученным зависимостям изменения квадрата обратной емкости C^{-2} от потен-

Таблица 1

Некоторые параметры процесса формирования покрытий

№ образца	q	T , мс	U_{ϕ} , В	$U_{пл}$, В	Q_a , А·с	Q_k , А·с	$Pt_{\Sigma p}$ анодные Вт·с	$Pt_{\Sigma o}$ катодные Вт·с	ΣQ , А·с
1	0,2	3	150	93,93	19,44	11,89	929,18	153,48	31,33
2	0,6			226,62	24,26	15,00	3027,52	469,79	39,26
3	0,8			216,12	19,09	7,94	2294,40	429,73	27,03
4	0,2	5		182,43	21,52	14,86	1843,33	230,96	36,38
5	0,6			232,75	20,46	11,2	2536,51	311,47	31,66
6	0,8			211,12	14,73	6,94	1848,83	258,42	21,67
7	0,2	3	250	222,68	30,05	19,85	2993,9	431,71	49,9
8	0,6			323,75	37,56	13,83	7782,56	498,04	51,39
9	0,8			323,18	36,03	9,35	7543,68	578,78	45,38
10	0,2	5		282,5	29,54	17,35	4786,09	351,10	46,89
11	0,6			311,62	39,52	13,95	8043,08	391,87	53,47
12	0,8			310,50	31,13	8,47	6434,25	348,17	39,6
13	0,2	3	300	300,5	30,05	18,10	4660,78	399,48	48,15
14	0,6			362,93	49,18	11,84	12738,13	401,56	61,02
15	0,8			354,12	47,60	6,53	11881,64	369,04	54,13
16	0,2	5		325,87	28,57	16,07	5865,26	360,28	44,64
17	0,6			357,18	40,77	13,89	10267,63	442,87	54,66
18	0,8			365,31	38,46	9,40	9583,95	434,79	47,86

q — скважность; T — период повторения импульсов; U_{ϕ} — среднее значение потенциала от тиристорного источника; $U_{пл}$ — среднее значение потенциала на пленке; Q_k — количество электричества, затраченного на катодные процессы; Q_a — количество электричества, затраченного на анодные процессы; $Pt_{\Sigma p}$ — энергетические затраты в анодный период поляризации; $Pt_{\Sigma o}$ — энергетические затраты в катодный период поляризации; $\Sigma Q = Q_a + Q_k$.

циала E были определены полупроводниковые характеристики материала с использованием уравнения Мотта–Шоттки [2]:

$$C^{-2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D \left(E - E_{FB} - \frac{kT_a}{e} \right)},$$

где e — заряд электрона; ϵ , ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость материала пленки и вакуума, соответственно; N_D — концентрация носителей заряда; E_{FB} — потенциал плоских зон; k — постоянная Больцмана; T_a — абсолютная температура.

Морфологию поверхности определяли по фотографиям, полученным на оптическом микроскопе OLYMPUS OLS 3100.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены некоторые параметры процесса формирования покрытий при различных потенциалах и различной скважности. Из экспериментальных данных следует, что при увеличении скважности катодная составляющая процесса уменьшается. Нужно отметить, что доля катодных релаксационных процессов значительно уменьшается при $q = 0,8$. Наиболее существенное снижение наблюдается в условиях проведения оксидирования при высоких потенциалах формирования (250 – 300 В), когда катодная составляющая процесса не превышает 20%.

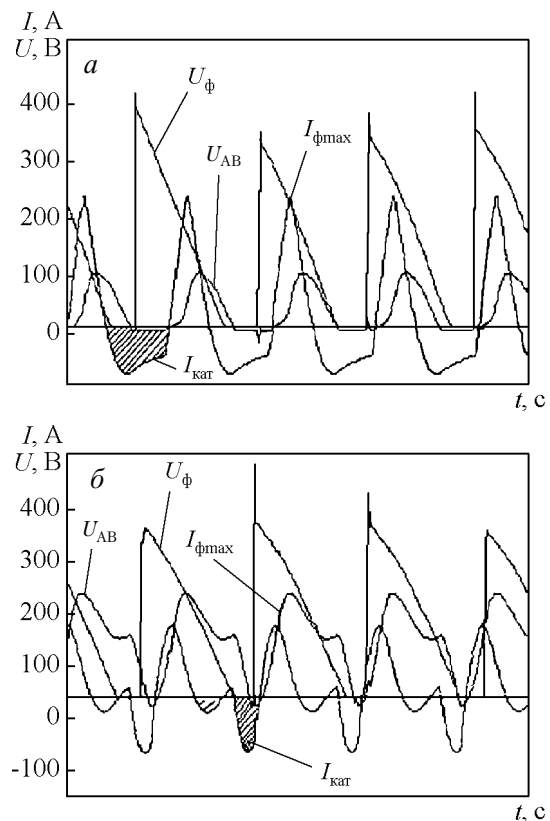


Рис. 2. Временные зависимости импульса напряжения U_{ϕ} тиристорного источника, тока формирования оксида I_{ϕ} и напряжения на электрохимической ячейке при $T = 3$ мс: а — $U_{\phi} = 150$ В, $q = 0,2$; б — $U_{\phi} = 150$ В, $q = 0,8$.

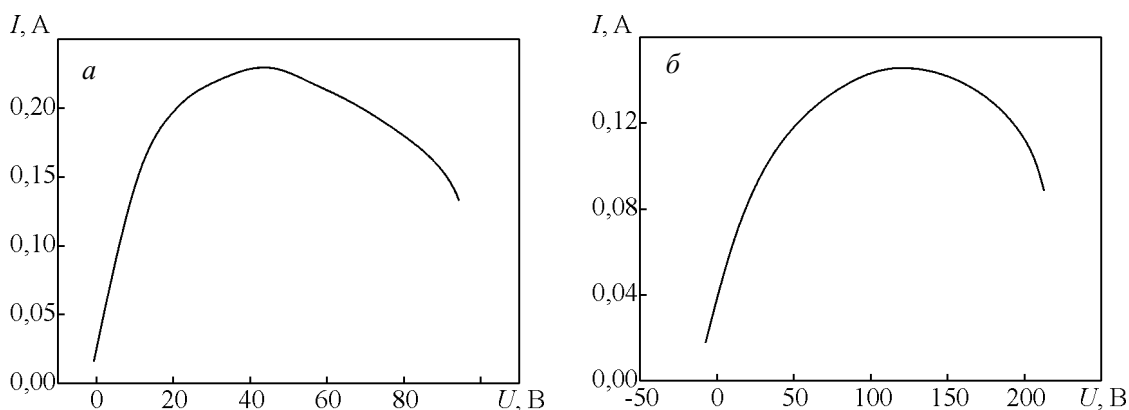


Рис. 3. ВАХ оксидированного титана на $\tau = 390$ с формирования оксидного слоя при $T = 3$ мс: а – $U_{\phi} = 150$ В, $q = 0,2$; б – $U_{\phi} = 150$ В, $q = 0,8$.

Анализ временных зависимостей импульса напряжения U_{ϕ} тиристорного источника, тока формирования оксида I_{ϕ} и напряжения на электрохимической ячейке, представленных на рис. 2, также свидетельствует об уменьшении катодного релаксационного тока с увеличением скважности.

На рис. 3 отражены характерные вольтамперные характеристики за время действия импульса и изменение потенциала формирования покрытия U_{AB}

от 0 до максимума значений, соответствующих временным зависимостям рис. 2. Из рисунка видно, что по мере увеличения скважности от 0,2 до 0,8, ток I_{ϕ} уменьшается, а потенциал формирования пленки $U_{пл}$ увеличивается. Полученные вольтамперные кривые характеризуют рост оксидной пленки за время действия импульса.

Рентгенофазовые исследования показали, что все покрытия, сформированные в условиях данного

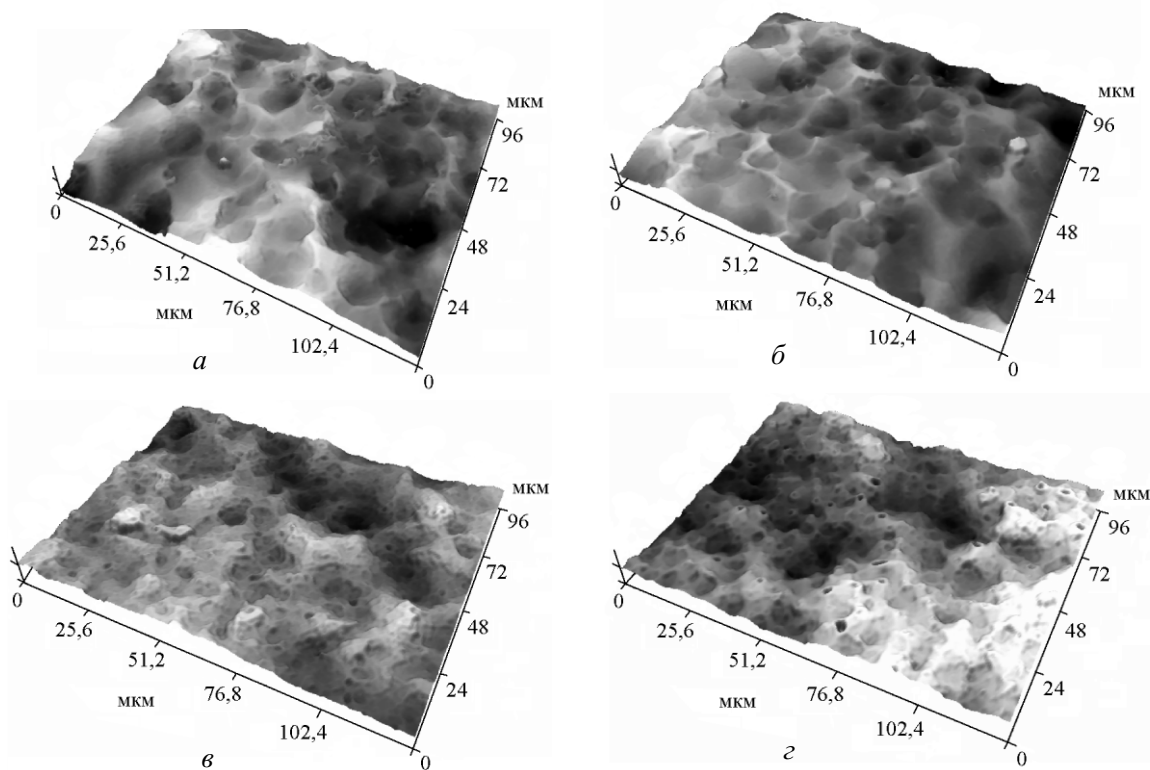


Рис. 4. Морфология поверхности оксидных покрытий на титане, сформированных при: а – $U = 150$ В, $q = 0,2$; б – $U = 150$ В, $q = 0,8$; в – $U = 300$ В, $q = 0,2$; г – $U = 300$ В, $q = 0,8$.

эксперимента, состоят из диоксида титана в анатазной модификации. Также на образцах, сформированных при $q = 0,2$, регистрируются пики, относящиеся к материалу аноду.

На рис. 4 представлена морфология участков поверхности образцов титана, обработанных при $U = 150$ В и 300 В с разной скважностью. Из рис. 4 видно, что при $U = 150$ В поверхность более плотная, а при $U = 300$ В наблюдается большая концентрация зон пробоя с четко выраженными округлыми формами кратеров. Однако, четких морфологических различий между МДО-покрытиями, сформированными при одинаковых потенциалах, но с различной скважностью, выявить не удалось.

В табл. 2 приведены некоторые параметры полученных МДО-покрытий, отражающих их коррозионные и полупроводниковые свойства. Простой корреляционный анализ данных, представленных в табл. 1 и 2, позволил выявить наличие сильной отрицательной связи между показателями суммарного количества электричества, затраченного на процесс МДО (ΣQ), и концентрацией носителей заряда (N_D), а также между показателями количества электричества, затраченного на катодные процессы (Q_k), и величиной потенциала плоских зон E_{FB} . Иными словами, чем больше количества электричества было затрачено в процессе формирования МДО-покрытий, тем меньше величина концентрации носителей

заряда. При этом увеличение доли катодной составляющей общего процесса оксидирования отражается в более сниженных значениях E_{FB} , являющегося энергоопределяющей характеристикой границы раздела электрод/электролит. Необходимо отметить, что между величиной E_{FB} и плотностью анодного тока существует прямая зависимость, выявленная в [9]. Таким образом, подбор условий, сочетающих достаточно высокие значения количества электричества для процесса оксидирования с высокой долей катодных релаксационных процессов, позволяет получить покрытия с наибольшей коррозионной стойкостью. Существенное уменьшение доли катодных процессов, наблюдаемое при скважности 0,8, снижает защитные свойства формируемого в данных условиях МДО-покрытия.

Выводы

Реализация условий, сочетающих интенсивное окисление металла с достаточным по времени протеканием катодных токов, соответствующих процессу релаксации пространственного заряда, способствует формированию покрытий с высокими защитными свойствами.

Литература

1. Гордиенко П.С. Образование покрытий на анодно-поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1996, 216 с.
2. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997, 185 с.
3. Гордиенко П.С., Василенко О.С., Панин Е.С., Буланова С.Б., Достовалов Д.В., Жирнов А.Д., Коркош С.В. Формирование покрытий на металлах и сплавах в электролитах с контролируемыми потоками энергии в зонах пробоя при МДО процессах. Защита металлов, 2006, т. 42, № 5, с. 1 – 6.
4. Гордиенко П.С., Василенко О.С., Панин Е.С., Буланова С.Б., Достовалов Д.В., Коркош С.В., Жирнов А.Д. Способ электролитического оксидирования вентиляльных металлов и их сплавов. Патент России № 2283901. МПК⁷ C25D 11/02. / Заявл. 11.05.05. Оpubл. 20.09.06.
5. Гордиенко П.С., Василенко О.С., Харченко У.В., Супонина А.П., Зинченко О.С., Усольцев В.К., Лукьянчук Г.Д. Состав, структура и электрофизические свойства покрытий, сформированных на титане методом МДО с регулированием энергии в зонах пробоя. Вестник ДВО РАН, 2010, № 1, с. 55 – 60.
6. Рамазанова Ж.М., Савельев Ю.А., Мамаев А.И. Способ микродугового оксидирования вентиляльных металлов и их сплавов. Патент РФ № 2046157. МПК⁷ C25D 11/18. Заявл. 01.07.1992. Оpubл. 20.10.1995.

Таблица 2

Некоторые электрохимические и электрофизические параметры покрытий

№ образца	U , В	T , мс	q	I_{cor} , нА/см ²	$N_D \cdot 10^{15}$, см ⁻³	E_{FB} , В (н.в.э.)
1	150	3	0,2	70	5,51	-0,274
2			0,6	54	0,21	-0,324
3			0,8	80	3,59	-0,124
4		5	0,2	55	2,81	-0,149
5			0,6	57	0,21	-0,174
6			0,8	77	6,70	-0,024
7	250	3	0,2	26	0,041	-0,274
8			0,6	58	0,035	-0,175
9			0,8	52	0,120	-0,180
10		5	0,2	112	0,07	-0,144
11			0,6	173	0,12	-0,011
12			0,8	156	0,121	-0,026
13	300	3	0,2	43	0,029	-0,294
14			0,6	46	0,058	-0,125
15			0,8	116	0,089	-0,135
16		5	0,2	89	0,253	-0,082
17			0,6	83	0,004	-0,124
18			0,8	121	0,183	-0,026

U — потенциал тиристорного источника, T — период повторения импульсов; q — скважность; I_{cor} — ток коррозии; N_D — концентрация носителей заряда; E_{FB} — потенциал плоских зон.

7. Мамаев А.И., Рамазанова Ж.М., Савельев Ю.А., Бутягин П.И. Способ нанесения покрытия на вентиляционные металлы и их сплавы. Патент РФ № 2077612. МПК⁷ C25D 11/02. Заявл. 14.09.1993. Опубл. 20.04.1997.
8. Мамаев А.И., Выборнова С.Н., Мамаева В.А. Получение биосовместимых керамических покрытий на титане методом микродугового оксидирования и исследование их свойств. Перспективные материалы, 1998, № 6, с. 31 – 37.
9. Егоркин В.С. Морфологические особенности и электрохимические свойства покрытий на титане. Сборник статей VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва 2009. М.: Интерконтакт наука, 2009, с. 502 – 505.

Статья поступила в редакцию 21.03.2013 г.

Гордиенко Павел Сергеевич — Институт химии ДВО РАН, доктор технических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области микродугового оксидирования титановых сплавов. E-mail: pavel.gordienko@mail.ru.

Василенко Ольга Сергеевна — Институт химии ДВО РАН, младший научный сотрудник. Специалист в области микродугового оксидирования. E-mail: osvasilenko@mail.ru.

Харченко Ульяна Валерьевна — Институт химии ДВО РАН, кандидат химических наук. E-mail: kcharchenko@ich.dvo.ru.

Усольцев Валерий Константинович — Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток), кандидат технических наук, доцент Инженерной школы. Специалист в области проектирования управляющих логических устройств. E-mail: usvalerij@yandex.ru.

Дмитриева Елена Эдуардовна — Институт химии ДВО РАН, кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области морфологии поверхности разных материалов. E-mail: kafitul@ich.dvo.ru.