

УДК 620.197.2:677.631.2

Н. Ю. Імбірович, М. Д. Клапків, В. М. Посувайло, С. І. Остап'юк

ТЕРМОДИНАМІКА ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ОКСИДОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ

Досліджено термодинаміку процесу синтезу оксидокерамічного покриття, синтезованого на титановій основі. Визначено корозійну стійкість плазмоелектролітно синтезованих покриттів на цирконієвому та титановому сплавах. Встановлено, що струми корозії для досліджуваних покриттів понижуються на 1–3 порядки.

Ключові слова: оксидокерамічне покриття, синтез, плазмоелектролітне оксидування, титановий сплав, цирконієвий сплав, корозія, термодинаміка.

Вступ

Забезпечення довговічності конструкцій — поняття, яке включає в себе як технологічні, так і конструктивні вимоги. Захист від корозії — одна з головних проблем у вирішенні цього питання.

Під впливом руйнівних атмосферних впливів і агресивних середовищ металеві конструкції поступово втрачають первинний зовнішній вигляд і свої властивості. У таких випадках дуже гостро постає питання про захист металу від корозії. Корозія роз'їдає метал, роблячи непридатним його подальше використання та експлуатацію. З часом це призводить до зниження міцності, а в багатьох випадках і до руйнування металевих виробів.

Усі заходи для захисту металу від корозії спрямовані на те, щоб послабити або не допустити утворення корозійних пар. Перспективним методом захисту корозії останнім часом розглядають плазмоелектролітне оксидування (ПЕО), як поверхневий захист вентильних металів. Процес здійснюється за схемою “анод–катод” в умовах поверхневих іскрових розрядів на оброблюваній поверхні (аноді) у результаті плазмохімічних реакцій, а управляти властивостями покриттів можна зміною складу електроліту і режимів синтезу. Створені таким способом покриття мають близьку до кераміки полікристалічну структуру, відзначаються високими адгезією до основи, твердістю та корозійною стійкістю [1, 2].

Процес формування покриття проходить в електричному полі, яке є джерелом енергії для плазмохімічних реакцій на робочому електроді. Збільшення анодного потенціалу поза фарадеївську ділянку призводить до пробією діелектричної або напівпровідникової плівки анода, яка формується при проходженні фарадеївської ділянки. Пробій здійснюється внаслідок інжекції електронів із валентної зони в зону провідності. У пробійному каналі сильно зростає температура, проходить дисоціація та іонізація електроліту і формується плазмовий згусток, в якому реалізуються плазмохімічні реакції синтезу оксиду.

© Імбірович Наталія Юріївна, науковий співробітник Луцького національного технічного університету; Клапків Михайло Дмитрович, Посувайло Володимир Миколайович, наукові співробітники Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України; Остап'юк Сергій Іванович, науковий співробітник Тернопільського національного педагогічного університету ім. В. Бойко.

Мета даної роботи — дослідити термодинаміку процесу синтезу оксидо-керамічного покриття на цирконієвій, титановій та магнієвій основі та встановити ефективність корозійної стійкості таких покриттів в агресивних середовищах.

Об’єкт і методи дослідження

Об’єктом дослідження були цирконієвий сплав Zr–2,5%Nb, титановий сплав VT-8, предметом дослідження — розрахунок температурних залежностей енергії Гібса та ентальпії реакцій в процесі синтезу цирконієвого та титанового сплавів та вплив режимів синтезу на корозійну стійкість оксидо-керамічних покриттів.

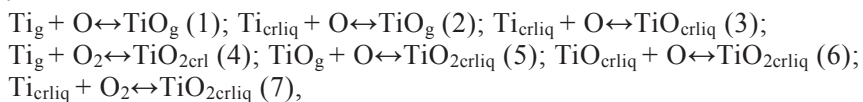
Корозійні властивості сплавів та їх покриттів вивчали за поляризаційними кривими, знятими в потенціодинамічному режимі на потенціостатах ПИ-50 та IPC-PRO+ПК IBM PC за стандартною трьохелектродною схемою з хлорсрібним електродом порівняння і допоміжним платиновим. На електроді виділяли робочу ділянку, площа якої становила $S = 1 \times 10^{-4} \text{ м}^2$, решта поверхні ізолювали епоксидним лаком.

Будуючи поляризаційні криві, поверхню сплавів до -2 В катодно активували. Після катодної поляризації відразу ж проводили неперервну потенціодинамічну поляризацію зі швидкістю зміни потенціалу 5 мВ/с . Корозійними середовищами були для цирконієвого сплаву $10\% \text{ NaCl}$ та $10\% \text{ HCl}$, для титанового сплаву VT-8— $10\% \text{ HCl}$ та $10\% \text{ HCl} + 0,1\% \text{ HF}$. Для характеристики корозійної стійкості визначали струми та потенціали корозії. Реєстрацію поляризаційних кривих проводили після встановлення стаціонарного потенціалу. Струми та потенціали корозії визначали графічним методом.

Термодинаміка процесу синтезу оксидо-керамічного покриття. Пробій первинної плівки на вентилях металів (Al, Mg, Ti, Zr та інші) приводить до формування розрядних каналів, в яких відбуваються плазмоелектролітні реакції формування оксидо-керамічного покриття. Як відомо з робіт [3, 4] в розрядному каналі температури речовин досягають $6000\text{--}8000 \text{ К}$. В такому випадку речовини можуть бути у вигляді атомів, молекул в газоподібному, а на периферії розрядного каналу, в рідкому та твердому станах.

Всі процеси, які проходять у системі приводять її до рівноваги, яка характеризується зростанням ентропії та зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гібса).

Взаємодія титану з киснем в розрядному каналі може проходити через газоподібні та тверді (рідкі) фази Ti, TiO, TiO₂ [5]. Взаємодію іонізованих компонентів не враховуємо. Розглянемо можливі хімічні реакції їх утворення:



де індекси _g — речовини в газоподібному та _{crlq} — кристалічному та рідкому станах.

Енергія Гібса хімічної реакції зв’язана зі значеннями енергій Гібса речовин, які приймають участь у цій реакції простим співвідношенням [6]:

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_1' A_1' + v_2' A_2' + \dots \quad (1)$$

$$G_r = (v_1'G(A_1', T) + v_2'G(A_2', T) + \dots) - (v_1G(A_1, T) + v_2G(A_2, T) + \dots), \quad (2)$$

де v — кількість молів речовини A яка бере участь у реакції. Якщо G_r має від'ємні значення, то реакція може проходити, а коли додатні, то реакція не відбувається.

Ентальпії хімічних реакцій — H_r можна визначити, якщо відомі ентальпії утворення реагентів та продуктів реакції — H зі стандартних елементів для всіх речовин, що беруть участь у реакціях.

$$H_r = (v_1'H(A_1', T) + v_2'H(A_2', T) + \dots) - (v_1H(A_1, T) + v_2H(A_2, T) + \dots) \quad (3)$$

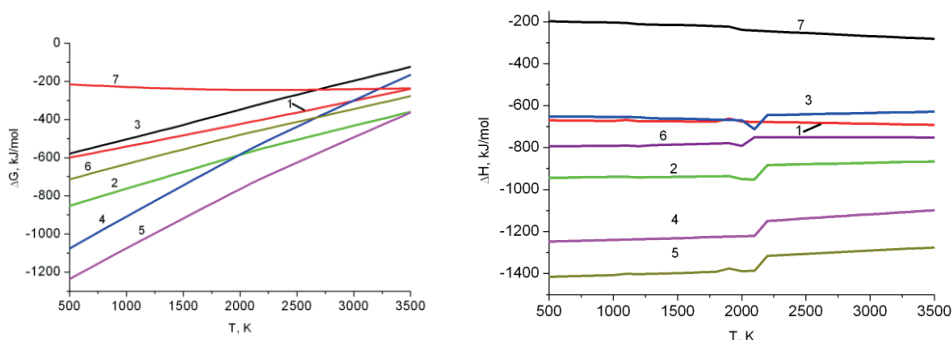


Рис. 1. Залежності енергій Гібса (а) та ентальпії (б) реакцій: $Ti_g + O \leftrightarrow TiO_g$ (1); $Ti_{crliq} + O \leftrightarrow TiO_g$ (2); $Ti_{crliq} + O \leftrightarrow TiO_{crliq}$ (3); $Ti_g + O_2 \leftrightarrow TiO_{2crl}$ (4); $TiO_g + O \leftrightarrow TiO_{2crl}$ (5); $TiO_{crliq} + O \leftrightarrow TiO_{2crliq}$ (6); $Ti_{crliq} + O_2 \leftrightarrow TiO_{2crliq}$ (7)

Розглянемо можливості проходження реакцій (1–7) використовуючи формули 2 та 3 для розрахунку енергій Гібса та ентальпій. Для розрахунків використовували табульовані значення енергій Гібса та ентальпій, приведені в [7].

Енергії Гібса всіх вищезгаданих реакцій мають від'ємні значення (рис. 1, а). Найнижчі енергії реакцій: $TiO_g + O \leftrightarrow TiO_{2crl}$ (5); $Ti_g + O_2 \leftrightarrow TiO_{2crl}$ (4); $Ti_{crliq} + O \leftrightarrow TiO_g$ (2). Фазовий аналіз вказує на відсутність TiO_{crliq} в оксидо-керамічному покритті. Отже TiO , який утворюється внаслідок реакцій: $Ti_g + O \leftrightarrow TiO_g$ (1); $Ti_{crliq} + O \leftrightarrow TiO_g$ (2); $Ti_{crliq} + O \leftrightarrow TiO_{crliq}$ (3) доокислюється в розрядному каналі.

Розраховані ентальпії реакцій мають від'ємні значення (рис. 1, б), тобто всі реакції проходять з виділенням тепла. Найбільша кількість тепла виділяється під час проходження реакцій $Ti_g + O_2 \leftrightarrow TiO_{2crl}$ (4); $TiO_g + O \leftrightarrow TiO_{2crl}$ (5).

Для відбору надлишку тепла в технологічному процесі використовували охолодження електроліту.

Корозійна стійкість титанових і цирконієвих сплавів та їх оксидо-керамічних покриттів. Під час експлуатації анодованих сплавів у корозійному середовищі на окремих ділянках покриття формуються вузькі канали з підвищеною іонною провідністю [8]. Такі ділянки стають осередками локальних корозійних пошкоджень сплаву [9, 10]. Активні аніони (наприклад, хлору і води) в цих місцях проникають через анодну плівку і взаємодіють із сплавом.

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

Відомо, що висока корозійна тривкість цирконію та титану досягається 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.

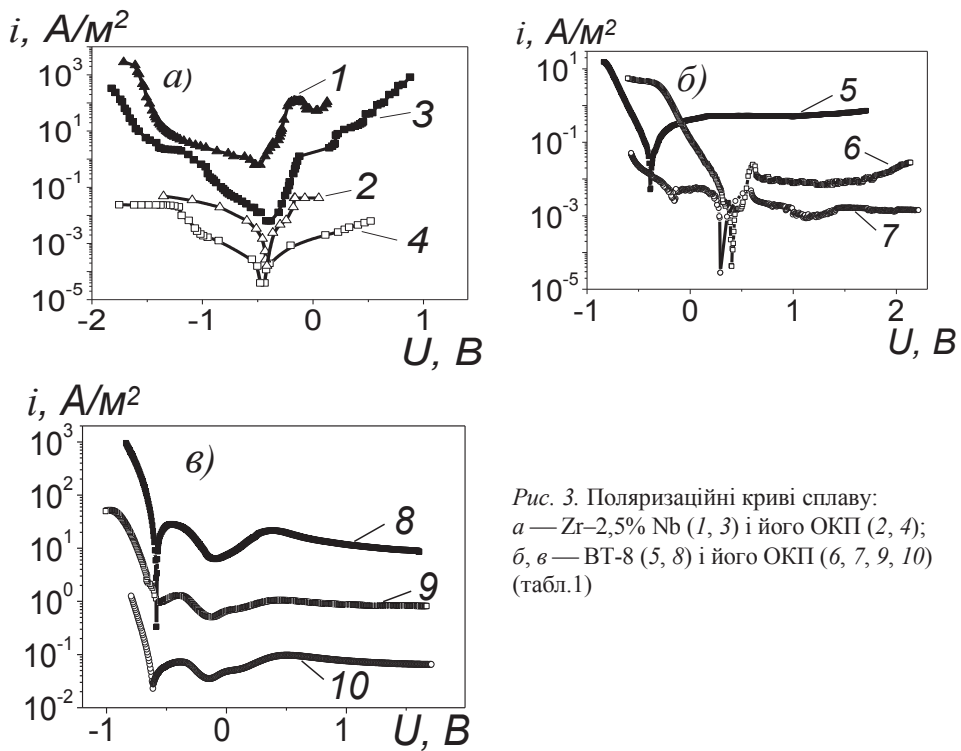


Рис. 3. Поляризаційні криві сплаву: а — Zr-2,5% Nb (1, 3) і його ОКП (2, 4); б, в — VT-8 (5, 8) і його ОКП (6, 7, 9, 10) (табл.1)

Струми корозії покриттів i_{cor} , за якими судили про швидкість корозії матеріалу, понижуються для всіх досліджуваних систем, а вищий ефект від створення ОКП проявляється в більш агресивних середовищах.

Аналіз одержаних поляризаційних кривих (рис. 1) показує, що формування ОКП відбивається на електрохімічних параметрах корозії цирконієвого сплаву, тобто значення струмів корозії зменшуються (табл.). Ця зміна пояснюється меншим розчиненням компонентів сплава.

З наведених результатів видно, що струми корозії необроблених сплавів для всіх досліджуваних систем набагато вищі. Так, наявність оксидокерамічного покриття понижує струми корозії для цирконієвого сплаву в середовищі 10% NaCl на 3 порядки. В менш агресивному для сплаву Zr-2,5% Nb середовищі (10% HCl) оксидокерамічне покриття має нижчі захисні властивості, і струм корозії в даному випадку для ОКП понижується на 2 порядки.

Потенціали та струми корозії цирконієвого та титанового сплавів та їх ОКП

Сплав	Корозійне середовище	№ режиму	Склад електроліту ПЕО		I_c/I_a , А/м ²	t, хв	E_{cor} , В	i_{cor} , А/м ²
			КОН, г/л	рідке скло, г/л				
Zr–2,5% Nb	10% NaCl	1	–	–	–	–	0,48	0,81
		2	10	15	20/20	20	0,41	9,09·10 ⁻⁴
	10% HCl	3	–	–	–	–	0,37	8,07·10 ⁻²
		4	10	15	20/20	30	0,50	1,39·10 ⁻⁴
		5	–	–	–	–	-4,3	0,07
BT-8	10% HCl	6	10	15	10/10	30	2,7	1,4·10 ⁻³
		7	5	5	10/10	30	2,5	9,00·10 ⁻³
	0,1% HF + 10% HCl	8	–	–	–	–	-5,2	11,0
		9	10	15	10/10	30	-5,1	1,3
		10	5	5	10/10	30	-5,8	0,07

Титановий сплав BT-8 є корозійно не стійким в середовищі 10% HCl і має негативний потенціал корозії -4,3 В, тоді як при дослідженні корозійної стійкості сплаву з ОКП потенціал корозії приймає додатне значення. Струм корозії титанового сплаву з захисним покриттям знижується в даному випадку на один порядок. Причому оксидокерамічне покриття, синтезоване в електроліті складу 10 г/л КОН + 15 г/л рідкого скла має кращі захисні властивості.

Дослідження в більш агресивному середовищі 10% HCl + 0,1% HF показали, що всі досліджувані системи мають від'ємні потенціали корозії. Однак, струми корозії на порядок менші для синтезованого титанового сплаву в електроліті 10 г/л КОН + 15 г/л рідкого скла порівняно з необробленим металом. Оксидокерамічне покриття, синтезоване в електроліті меншої концентрації луку та рідкого скла (режим синтезу № 10) має струм корозії в 18,5 разів нижчий порівняно з ОКП, синтезованим за режиму № 9. Це вказує на кращі захисні властивості даного оксидокерамічного покриття. Очевидно, що такі результати пов'язані зі складом отриманого захисного покриття [11].

Висновки

Розраховано температурні залежності енергії Гібса і ентальпії для можливих реакцій взаємодії в іскрових плазмових каналах електрохімічної системи титан-електроліт і встановлено пріоритетність реакцій з утворенням TiO₂, що підтверджено фазовим аналізом (11). Електрохімічними вимірюваннями показано, що ОКП підвищують корозійну тривкість цирконієвих та титанових сплавів на 1–3 порядки, а антикорозійний ефект покриттів збільшується з ростом агресивності корозійного середовища.

Исследовано термодинамику процесса синтеза оксидокерамического покрытия, синтезированного на титановой основе. Определено коррозионную стойкость плазмoeлектролитно синтезированных покрытий на циркониевом и титановом сплавах. Установлено, что токи коррозии для исследуемых покрытий снижаются на 1–3 порядка.

Ключевые слова: оксидокерамическое покрытие, синтез, плазмoeлектролитное оксидирование, титановый сплав, циркониевый сплав, коррозия, термодинамика.

The thermodynamics of the synthesis oksydokeramichnoho coating synthesized on a titanium base. Definitely corrosion resistant coatings on plazmoeletrolitno synthesized zirconium and alloys tynovomu. It was established that the current corrosion coatings studied ponyzhuyutsya 1–3 orders of magnitude.

Keywords: oksydokeramichne coating, synthesis, oxidation plazmoelektrolitne, titanium alloys, zirconium alloys, corrosion, thermodynamic.

1. *Клапків М. Д.* Створення конверсійних оксидокерамічних покриттів на цирконієвих та титанових сплавах / М. Д. Клапків, Н. Ю. Повстяна, Г. М. Никифорчин // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – № 2. – С. 117–124.
2. *Клапків М. Д.* Моделирование синтеза оксидокерамічних покриттів у розрядних каналах системи “метал–електроліт” // Там же. – 1999. – № 2. – С. 111–116.
3. *Клапків М. Д.* Спектральний аналіз електролітної плазми в умовах синтезу оксиду алюмінію / М. Д. Клапків, Г. М. Никифорчин, В. М. Посувайло // Там же. – 1994. – Т. 30, № 3. – С. 70–82.
4. *Klapkiv M. D.* Thermodynamic Analysis of Chemical Reaction During Synthesis of Oxide-Ceramics on Aluminium Alloys in Electrolyte Plasma / M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo // International Conference and Exhibition Micro Mat’97. 16–18 April, 1997, Berlin. – P. 1207–1210.
5. *Войтович Р. Ф.* Высокотемпературное окисление титана и его сплавов / Р. Ф. Войтович, Э. И. Головкин. – К.: Наук. думка, 1984. – 256 с.
6. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* / Справ. изд. – М: Наука, 1981. – Т. 4; Кн. 2. – 622 с.
7. <http://kinetics.nist.gov/janaf>.
8. *Руднев В. С.* Анодно-искровые слои на сплавах Al и Ti из фосфатно-ванадатного электролита, содержащего вольфрамат / В. С. Руднев, И. В. Лукиянчук, Д. Л. Богута и др. // Защ. металлов. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 220–223.
9. *Мерцало І. П.* Зносотривкість анодно-іскрового покриття на сплавах алюмінію / І. П. Мерцало, В. Т. Яворський, М. Д. Клапків, Р. С. Мардаревич // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 116–118.
10. *Руднев В. С.* О строении поверхности покрытий, формируемых анодно-искровым методом / В. С. Руднев, М. С. Васильева, И. В. Лукиянчук, В. Г. Кудрявый // Защ. металлов. – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 393–399.
11. *Клапків М. Д.* Фазовий склад плазмoeлектрохімічних оксидокерамічних покриттів / М. Д. Клапків, В. М. Посувайло, Б. Стельмахович и др. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. – 2006. – Т. 5. – С. 750–755.