

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»**

Подразделение кафедра Электро-и нанотехнологии

ОТЧЕТ

по теме:

«Микродуговое оксидирование титана и титановых сплавов»

Вид практики	Производственная
Тип практики	преддипломная практика
Курс	4
Направление подготовки /специальность	15.03.01 «Машиностроение»
Ф.И.О. обучающего	<u>Ильин Николай Игоревич</u>
Место прохождения практики	<u>ОНИЛ-4, ТулГУ, г.Тула</u>
Период прохождения практики	с 26 января по 08 января 2022г.

Руководитель практики от подразделения

Профессор Волгин Владимир Минович

(подпись)

г. Тула

2022 г.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых экологически чистых технологий нанесения высокоэффективных и надежных покрытий для защиты и упрочнения металлических изделий, бесспорно, является сегодня одной из самых актуальных задач современной науки и техники в связи с ростом жесткости условий эксплуатации, агрессивности применяемых технологических сред и соответственным повышением требований к конструкционным материалам.

Микродуговое оксидирование (МДО) - сравнительно новый вид поверхностной обработки и упрочнения главным образом металлически материалов, берущий свое начало от традиционного анодирования, и соответственно относится к электрохимическим процессам. Микродуговое оксидирование позволяет получать многофункциональные керамикоподобные покрытия с уникальным комплексом свойств, в том числе износостойкие, коррозионностойкие, теплостойкие, электроизоляционные и декоративные покрытия. Отличительной особенностью микродугового оксидирования является участие в процессе формирования покрытия поверхностных микрозарядов, оказывающих весьма существенное и специфическое воздействие на формирующееся покрытие, в результате которого состав и структура получаемых оксидных слоев существенно отличаются, а свойства значительно повышается по сравнению с обычными анодными пленками. Другими положительными отличительными чертами процесса МДО являются его экологичность, а также отсутствие необходимости тщательной предварительной подготовки поверхности в начале технологической цепочки и применения холодильного оборудования для получения относительно толстых покрытий. Технология микродугового оксидирования довольно хорошо отработана только для группы вентильных металлов (т.е. металлов, на которых оксидные пленки, сформированные электрохимическим путем, обладают униполярной или асимметричной проводимостью в системе металл-оксид-электролит – МОЭ, причем положительный потенциал на металле, на котором образована анодная оксидная пленка - АОП, соответствует запирающему или обратному направлению, аналогичному полупроводниковому вентилю) и их сплавов, прежде всего алюминиевых. МДО-покрытия находят все более широкое применение в самых различных областях – от производства товаров бытового назначения и медицины до приборостроения и аэрокосмической промышленности.[13]

**СВОЙСТВА ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ И ИХ
ПРИМЕНЕНИЕ**

СВОЙСТВА ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Титан — относится к вентильным металлам.

Вентильными металлами принято называть металлы, оксиды которых образуют пленки такие, что их проводимость в противоположных направлениях сильно различается (это и есть «вентильное» свойство). Типичные представители — алюминий, тантал, титан, ниобий. [3]

Титан и его сплавы обладают следующими свойствами:

✓ коррозионная стойкость

При обычной температуре покрывается защитной пассивирующей пленкой оксида TiO_2 , благодаря этому коррозионностойкий в большинстве сред (кроме щелочной).

Сплавы титана устойчивы к перекиси водорода, формальдегиду, бензину. Коррозия на титане не выявлена после многократных кипячений и обработки в автоклаве, выдержки в течение нескольких месяцев в 3%-ном растворе хлорамина, 96°этиловом спирте и растворе сулемы. У титановых сплавов выявили точечную коррозию только после выдерживания их в 10%-ной спиртовой настойке йода в течение нескольких дней.

✓ прочность

Еще одно положительное свойство титана и его сплавов — высокая усталостная прочность по отношению к знакопеременным нагрузкам. Это особенно важно при производстве внутрикостных фиксаторов, а также внутренних и наружных протезов, которые переменным нагрузкам подвергаются постоянно.

✓ обработка

Чистый титан — достаточно пластичный металл, который поддается всем видам механической обработки: шлифованию, сверлению, фрезерованию и резке. Кроме этого, титан — немагнитный материал. Это очень ценное свойство. Благодаря ему, во время лечения больных, у которых в теле есть титановые конструкции, можно использовать физиотерапию. Все эти качества делают данный металл очень перспективным в медицинской сфере.

✓ биологическая инертность

Самым важным выводом, который вынесли после многолетних исследований, стало то, что титан — инертный металл по отношению к биологическим средам. Титановые конструкции отлично переносятся организмом человека и обрастают мышечной и костной тканью. Титан практически не корродирует в нашем теле, структура окружающих тканей не изменяется на протяжении многих лет. Химической индифферентностью титан превосходит все нержавеющие стали и широко применяемый сплав на

кобальтовой основе («виталлиум»). Также ценно, что в технически чистом титане примесей намного меньше, чем в других сплавах, используемых в медицине. [7]

ПРИМЕНЕНИЕ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Благодаря своим свойствам титан и его сплавы нашли широкое применение.

Медиков в титане привлекает инертность по отношению к живым тканям, сочетающаяся с коррозионной стойкостью, высокими механическими качествами, доступностью и износостойкостью. Все эти достоинства обеспечили активный интерес к титану и проведение многочисленных клинических испытаний.

Имеется длинный список возможностей для использования титана:

- * Он имеет низкую плотность и вызывает раздражение у людей.
- * Это доказано, чтобы быть сильным.
- * Он очень устойчив к окислению.
- * Титан не является магнитным и нетоксичным.
- * У него легкая масса.
- * Он менее подвержен аллергии по сравнению с другими металлами.
- * Это менее жесткий и простой в использовании.

Два отрицательных момента титанового имплантата:

- * Это может привести к аллергическим симптомам, хотя исследователи считают, что пациенты не имеют аллергии на титан, но имеют аллергию на примеси в титане, которые включают никель, хром, а также кадмий.
- * Поскольку титан хорош в металлических категориях, он является дорогостоящим металлом, и не многие люди могут себе это позволить.

Чтобы выяснить, есть ли у человека аллергия на титан или нет, перед операцией проводится тест. Но, как правило, организм человека хорошо переносит конструкции из титанового сплава. Уже много лет такие сплавы применяются в медицине.

Титановые сплавы очень прочные, способны выдерживать большую нагрузку (например, протез тазобедренного сустава из титанового сплава способен выдерживать усилие до трёх тысяч кг). Они прочнее, чем хром, никель, нержавеющей стали. При стерилизации медицинских инструментов спиртом, обжиганием, парами формалина и т.д. поверхности титановых сплавов не разрушаются. Высокая пластичность титановых сплавов позволяет получать из них проволочную сетку и фольгу. Проволочная сетка

применяется для пластики мягких тканей. Подшивается такая сетка атравматической иглой с титановой нитью. Титановая мононить иногда используется в офтальмологии.

В стоматологии применение титановых сплавов также оказалось очень успешным. Титановые сплавы легко соединяются с фарфором и композиционными цементами. Из них делают литые каркасы зубных протезов, стоматологические мосты и коронки. Титановые каркасы легко облицовываются керамикой. Такие протезы долговечны и служат 10-15 лет. Врачи широко используют самую передовую технологию для изготовления зубных протезов - титановые имплантаты. Титановый корень вживляется в челюсть, после чего на него наращивают верхнюю часть зуба.

Титановые конструкции (имплантаты, внутрикостные фиксаторы, наружные и внутренние протезы) абсолютно безопасны для костей и мышц. Протезы, изготовленные из титановых сплавов, очень прочны и износостойки, хотя все время выдерживают большие нагрузки. Вспомните, титан в 2-4 раза прочнее железа и в 6-12 раз прочнее алюминия.

Инструменты из титановых сплавов, отличаются биологической инертностью, высокой коррозионной стойкостью прочностью и пластичностью.

Во Всесоюзном научно-исследовательском институте хирургической аппаратуры и инструментов, чтобы увеличить твердость металла, износостойкость и снизить коэффициент трения, проводились химико-термическая и термическая обработка (то есть альфирование и азотирование). При помощи анодирования на изделиях получили цветную пленку разных оттенков (лиловую, зеленую, фиолетовую, золотую). Все образцы подвергли стерилизации через автоклав при 180 °С. После каждого цикла изучали изменение цвета покрытия и появление пятен коррозии. Самой прочной и коррозионностойкой пленкой оказалась оксидная пленка золотистого, лилового и фиолетового цветов.

Титановые медицинские инструменты легче изделий из стали на 20–30%, при этом они более удобны и долговечны, а также обладают лучшей коррозионной стойкостью. Сотрудники Всесоюзного научно-исследовательского института на основе полученных сведений разработали и изготовили опытные наборы инструментов из титановых сплавов для стоматологии, оториноларингологии и общей хирургии. В комплект для общей хирургии вошли кровоостанавливающие зажимы, пластинчатые пинцеты и двухсторонние крючки, V-образный проволочный крючок, скальпель со съемными лезвиями, печеночные зеркала и другие изделия — итого 27 наименований (масса всех инструментов — 1,59 килограмма).

В ЛОР-комплект для оториноларингологических операций вошли трахеотомический расширитель с пружиной, ранорасширитель «Ли́ра», ушной пинцет, трахеотомический крючок, ушные воронки и тампонные щипцы (общая масса — 235 грамма).

Комплект стоматологических инструментов прошел все испытания в Центральном научно-исследовательском институте стоматологии.

В настоящий момент переломы костей часто лечат при помощи металлического остеосинтеза. Для него используют стержни, которые и обеспечивают неподвижность осколков, способствуя процессу консолидации перелома. Но у многих пациентов в дальнейшем возникают различные осложнения, связанные с применением конструкций из нержавеющей стали. Неоднородность стали, как химическая, так и структурная, часто становится причиной разрушения фиксаторов, а это приводит к переломам всей конструкции. Костная ткань повреждается продуктами коррозии, наблюдаются явления электропроводности и ионизации. Ионы железа начинают взаимодействовать с физиологическими солями организма, что вызывает воспаление и острую боль. Поэтому даже самая высококачественная нержавеющая сталь не является лучшим материалом для остеосинтеза.

Использование для изготовления костных фиксаторов титана позволило избежать описанных выше осложнений благодаря биологической нейтральности данного металла. Таким образом, титановые конструкции можно использовать для длительного (или даже постоянного) нахождения в организме человека. Это особенно важно, если остеосинтез проводят пожилым людям, ведь использование титана способно избавить пациента от операции для удаления фиксатора.

Благодаря титану можно применять конструкции сложной конфигурации при лечении околоуставных переломов.

От конкурирующих металлов титан выгодно отличается биологической инертностью и ценными механическими свойствами. Титановый стержень диаметром в 10 мм обладает такой прочностью на разрыв, как стержень из железа диаметром в 14 мм. Титан — это такой конструкционный материал, который позволяет сделать изделие прочнее, сохранив при этом его размеры, либо же получить выигрыш в весе до 40% без потери прочности и уменьшить объем конструкции. Поэтому для внутренних протезов титан остается лучшим металлом. Наиболее эффективным является применение титана в артропластике бедра.

При изготовлении зубных пластмассовых протезов для того, чтобы получить косметический эффект, в отечественной стоматологии используют

белое кристаллическое вещество, являющееся двуокисью титана. Но для зубных протезов можно применять как соединения титана с кислородом, так и конструкционный титан — это биологически инертный, прочный, достаточно легкий и хорошо поддающийся обработке металл.

Клиникой челюстно-лицевой хирургии под руководством доцента К. И. Татаринцева (Запорожье) был предложен новый метод лечения переломов нижней челюсти при помощи П-образных скоб из титана ВТ1-00. Разжимные ножки данных скобок обеспечивают надежное закрепление в правильном положении всех обломков челюсти. [6]

Наночастицы оксида титана вызвали большой интерес благодаря своей химической стабильности и низкой токсичности. NPS оксида титана не токсичны *in vitro* и *in vivo*. Благодаря этим свойствам титана подходит для использования в медицинских имплантатах. Специально разработанный оксид титана NP с контролируемой пористостью и составом идеально подходит для адсорбции белка и улучшает прикрепление имплантатов к тканям. Нанесение этих наночастиц оксида титана в виде пленки на медицинские имплантаты облегчает приклеивание имплантата к окружающей ткани. Свойство титана связывать кости связано с наличием поверхностных гидроксильных групп, которые могут быть усилены путем включения в титан легирующих агентов, таких как Ca, Mg и F. Было показано, что NPS оксида титана обладают многообещающей антибактериальной, противогрибковой и противоопухолевой активностью. Наночастицы диоксида титана были включены в различные полимерные пластыри. Эти пластыри показали хорошую антибактериальную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. [5]

Титан и его сплавы используются в костной хирургии с 1940-х годов. Среди всех металлических биоматериалов титановые сплавы обладают лучшей биотолерантностью, хорошей устойчивостью к щелевой коррозии и коррозии под напряжением в хлоридной среде, парамагнитными свойствами, высокой усталостной прочностью и самым низким модулем Юнга. Склонность к автоассивации в жидкости тела является одной из наиболее важных особенностей титана и его сплавов.1-3 Кроме того, эти материалы характеризуются более низкой плотностью, чем у сплавов с матрицей железа или кобальта, что является ценным преимуществом материалов, используемых при аллопластике. Титановые сплавы используются для изготовления эндопротезирования суставов, элементов для соединения переломов костей и зубных имплантатов.4-6 Титан существует в одной из двух аллотропных форм, а или b, с температурой фазового превращения 883 С.7 Температура

превращения может быть изменена путем добавления легирующих элементов. Такие элементы, как Al, O и N, стабилизируют фазу а за счет повышения температуры бета-перехода, а сплавы бета-титана стабилизируются изоморфными и эвтектоидными стабилизаторами, такими как Mo, V, Nb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu. В зависимости от по типу и количеству фазовых стабилизаторов структуры сплавов подразделяются на три основные категории: альфа (a), альфа плюс бета (a + b) и бета (b) фаза.⁸ Титановые сплавы обладают высокой прочностью на растяжение, модулями упругости и усталостной прочностью. Необходимо, чтобы механические свойства сплавов, используемых для производства биоматериалов, были близки к свойствам элементов, которые они заменяют, и не содержали токсичных элементов; таким образом, составы этих сплавов постоянно меняются и развиваются.⁹⁻¹² Одним из самых популярных сплавов, используемых в медицине, является Ti-6Al-4V. Однако сплав обладает плохими трибологическими свойствами и более высоким модулем Юнга (110 ГПа), чем у кости (10– 64 ГПа).^{13–15} Анализ тканей, взятых вблизи Имплантаты Ti-6Al-4V показали высокое содержание металлических элементов (в виде их оксидов), в первую очередь ванадия и титана.³ Металлический ванадий термодинамически нестабилен в условиях, соответствующих тканевой среде. Термодинамическая нестабильность может объяснить более низкую коррозионную стойкость сплава Ti-6Al-4V по сравнению с чистым титаном ¹⁶. Кроме того, ванадий является канцерогенным.^{17,18} Оксид ванадия (V₂O₅) проявляет относительно хорошую растворимость и высокую токсичность в живых организмах. Алюминий (Al) имеет хорошо документированные токсические эффекты в сыворотке крови или моче пациентов, которые имеют тотальное эндопротезирование тазобедренного сустава в составе титановый сплав.^{19,20} Кроме того, алюминий имеет причинно-следственной связи с нейротоксичностью и сенильной деменцией альцгеймеровского болезнь Альцгеймера типа.²¹⁻²³ все более строгие требования что долгосрочная имплантаты должны встретиться и рост сомнений в отношении цитотоксичности титановых сплавов, содержащих Ванадий внесли свой вклад в растущее число исследований титановых сплавов, не содержащих ванадия. Среди исследованных сплавов наиболее перспективными типами металлических биоматериалов являются следующие: ^{7,24–26} титан–алюминий–ниобий, титан–ниобий, титан–ниобий–цирконий, титан– ниобий–тантал–цирконий, титан–молибден, титан–молибден–цирконий–железо и титан–молибден–цирконий–алюминий. Эти сплавы характеризуются лучшей

биосовместимостью, чем сплавы, содержащие ванадий. Они также имеют более низкий модуль Юнга [14]

Титан и его сплавы широко используются в качестве материалов при изготовлении зубных и ортопедических имплантатов, что объясняется их высокой механической прочностью, химической устойчивостью и биосовместимостью. Биосовместимость титана тесно связано со свойствами поверхностного оксидного слоя, его морфологией и составом. С целью увеличения биосовместимости имплантатов применяются различные методы, способствующие модификации пленки оксида титана на поверхности, а также увеличению шероховатости поверхности. Одним из методов нанесения оксидных покрытий является микродуговое оксидирование (МДО). Сущность процесса МДО заключается в следующем. При наложении положительного потенциала на образец из титана, на поверхности образуется пленка диоксида титана TiO_2 . Когда подаваемое напряжение возрастает до некоторого критического значения, возникает пробой диэлектрического слоя TiO_2 и образуется микродуга. В момент пробоя диэлектрической пленки происходит взаимодействие титана с электролитом и образуется новый слой TiO_2 . Этот новообразованный слой является пористым и крепко сцепленным с основой, что, несомненно, повышает биосовместимость.

Для выполнения исследований процесса МДО в стабильном режиме разработан и изготовлен специальный источник питания, параметры которого обеспечивают возможность подбора режимов обработки для оксидирования различных сплавов титана. В разработанном источнике питания применен гальваностатический анодно-катодный режим с участием бестоковой паузы в жестком режиме. Жесткость разряда (через время чисто электрохимического и микродугового воздействия на материал, а также через действующие значения токов, которые определяют температуру в разряде) влияет на такие конечные характеристики МДО-покрытий, как твердость, пористость, пробойное напряжение и т.д. Эти режимы определяются выходными параметрами источников питания для МДО, влияющими на начало и окончание микродугового разряда в каждом полупериоде. При жестком режиме начальная разность потенциалов, заведомо больше критической, что обеспечивает принудительное начало пробоя. Источник выполнен в виде двух последовательно включенных однофазных полууправляемых выпрямительных мостов на диодах и тиристорах с цифровой системой управления. Такая схема позволяет получить биполярные импульсы технологического напряжения с регулируемой

длительностью в диапазоне 1-10 мс и амплитудой до 520 В положительной и отрицательной полярности.

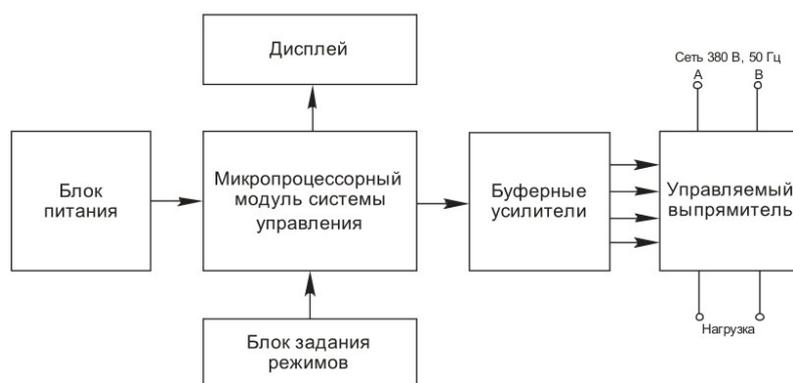


Рис.1 Блок-схема источника питания для МДО

Микропроцессорный модуль управления, выполненный на процессоре Atmel Atmega 16, формирует импульсы для управления тиристорами моста, а также формирует стробирующий импульс в момент перехода фазного напряжения фазы через ноль. С помощью разработанного источника питания подготовлены образцы для исследования влияния режимов МДО на микроструктуру, пористость и коррозионный потенциал сформированных оксидных слоев.

В качестве образцов для исследований использовали пластины из титана VT1-0. Образцы перед МДО предварительно зачищали шлифовальной бумагой зернистостью P800, обезжировали и промывали дистиллированной водой. Режимы МДО образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы МДО образцов

№ обр.	Электролит	Время МДО, мин	Температура электролита, °С	Длительность анодного импульса τ_a , мс	Длительность катодного импульса τ_k , мс
1	Na ₄ P ₂ O ₇ (1%)	2	50	6,0	1,0
2	Na ₄ P ₂ O ₇ (1%)	4	65	5,5	1,0
3	H ₃ PO ₄ (1%)	3	55	6,0	1,0

Все указанные режимы МДО обеспечили ровное протекание процесса без резких повышений рабочего тока. Плотность тока при обработке образцов составляла, 0,2...0,4 А/см². Визуально полученные покрытия имели гладкую однотонную структуру. На рисунке 2 представлены фотографии поверхности образцов после МДО, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. [11]

* для ходовой части автомобилей: АТ6, ВТ3-1, ВТ5-1, ВТ6, ВТ8, ВТ14, ВТ15, ВТ16 — сплавы средней и высокой прочности;

* для деталей двигателей: ВТ3-1, ВТ8, ВТ14, ВТ15, ВТ16, ВТ18, СТ-1, СТ-4 — марки высокопрочных и жаропрочных титановых сплавов. Институтом титана интенсивно проводятся работы по исследованию деталей автомобилей и двигателей. После окончания этих работ можно будет начать широкое внедрение сплавов титана в автомобилестроение. При этом значительно увеличится мощность и надежность автомобиля. Будет возможно сокращение числа предприятий по изготовлению запчастей, что благотворно отразится на экономической ситуации. В скором будущем могут быть созданы принципиально новые легкие конструкции автомобилей, которые будут обладать высокой мощностью и маневренностью. [6]

Применение титана в других областях машиностроения:

Изготовление ручных перфораторов с титановыми деталями значительно облегчает вес. Наиболее подходящими являются титановые сплавы марок ВТ-5, ОТ4. Эксплуатация перфоратора показала, что использование титана в ручных бурильных устройствах не только технически, но и экономически выгодно. Замена некоторых деталей титановыми позволила уменьшить вес перфоратора от 32 до 20 кг. Такой перфоратор очень удобен в работе, имеет высокую прочность и хорошую коррозионную стойкость. Это существенное преимущество, т.к. их эксплуатация на рудниках цветной металлургии связана с наличием влажной и агрессивной среды. [6]

Изобретатели Э.С. Атрощенко, В.С. Скачков, И.А. Казанцев запатентовали изобретение, которое относится к области обработки поверхностей изделий и может быть использовано в машиностроении и других отраслях промышленности. Способ включает микродуговое оксидирование изделий из алюминия, титана, циркония и их сплавов в режиме переменного тока в комбинированном электролите на основе силиката натрия - 80...120 г/л, фосфата натрия - 5...10 г/л и гидроксида натрия - 5...15 г/л, продолжительностью 5...80 минут при плотности тока 5...30 А/дм² и напряжении 120...220 В. Технический результат: способ позволяет увеличить скорость роста оксидного слоя, снизить его пористость, повысить поверхностную микротвердость и расширить область применения используемых материалов. [9]

Титан и его сплавы применяются также в пищевой и лёгкой промышленности:

Последние несколько лет заводы лёгкой и пищевой промышленности интенсивно осваивают производство различных машин и аппаратов из титановых сплавов. Это различное красильно-отделочное оборудование, упаковочно-расфасовочные автоматические линии, центрифуги с титановыми сепараторами и многое-многое другое. В скором будущем титан будет применяться не только в изготовлении кухонных приборов и бытовой техники, но и при производстве сувенирных изделий.

Новейшие технологии в пищевой индустрии нуждаются в использовании альтернативных конструкционных материалов, смены и усовершенствования морально устаревших агрегатов. Специфика современного пищевого оборудования требует многочисленных остродефицитных материалов, цветных металлов, нержавеющей стали и др. Потребность в них очень трудно удовлетворить. Машины и оборудование обычно изготавливают из малолегированных сталей, которые в условиях действия агрессивных пищевых сред имеют малую прочность. Это приводит к значительному уменьшению эксплуатационной стойкости оборудования, увеличению материальных затрат на ремонт. Защита от коррозии металлов в пищевой индустрии имеет первоочередное значение.

Технология приготовления пищевых продуктов представляет собой сложный биохимический процесс. Весьма строги санитарно-гигиенические требования к оборудованию. Несоблюдение требований может привести к значительным потерям ценных продуктов питания или изменению их качества. В свете этих проблем титан представляет собой едва ли не идеальный материал, отвечающий всем требованиям.

К изделиям, изготовленным из титановых сплавов и прошедшим многочисленные испытания, следует также отнести диски разрезающие шоколад; колеса турбодувок для перекачки сатураторного газа; головки молоко-разливочных автоматов из прессованного титанового порошка; солодовенные сита в пивоваренной промышленности и многое другое.

Все производства в пищевой промышленности, используют громадное количество жидких средств, требующих транспортировки, фильтрации и перекачки. Ранее были широко распространены стеклянные трубопроводы, изготовленные на винозаводе «Виноградный». Они гигиеничны, удобны, но не всегда удовлетворяют требованиям эксплуатации. Из-за колебаний температуры они разрушаются, требуют более частой очистки, так как покрываются осадками. Но индустрия не стоит на месте, из титана были изготовлены многокилометровые трубопроводы, очень экономичные,

не требующие никакого ухода при многолетнем использовании. Правда, это довольно дорогостоящее оборудование, однако его высокая стоимость окупается большим сроком службы, надежностью, а также биологической инертностью материала, из которого оно изготовлено.

Увеличение производительности жидкостных сепараторов для разделения многофазных систем (фруктовых соков, дрожжевой суспензии, вина, питательных сред в медицинской промышленности) напрямую связано с увеличением скорости вращения барабана и его диаметром. При возрастании центробежных сил в деталях может возникнуть напряжение, способное привести к разрушению. Так как титан обладает удельным весом вдвое меньшим, чем сталь и более высоким запасом прочности, его использование для производства таких сепараторов намного целесообразнее. Особенно это актуально при производстве крахмала, где жидкие среды имеют высокую коррозионную активность.

Титан в авиации:

Благодаря высоким эксплуатационным качествам: износостойкости, высокой удельной прочности, титановые сплавы широко применяются в современной авиации. Возможность усовершенствовать конструкцию летательных аппаратов, облегчить вес, увеличить надёжность ответственных узлов. Благодаря таким материалам появилась возможность обеспечить более длительную надёжную работу современных авиадвигателей. Уникальные свойства титановых сплавов обусловлены сбалансированным составом и особой технологией обработки. Добавка ниобия и алюминия в титановые сплавы способствует измельчению зерна, за счет выделения частиц ниобий-алюминий $NbAl_3$, являющихся центром кристаллизации. Максимальный эффект измельчения зерна наблюдается в присутствии 0,6–0,8% ниобия, при этом оптимизируются механические свойства. Подобные материалы характеризуются точностью химического состава, тщательность изготовления и обработки, отсутствие примесей.

Авиация стала первой отраслью, которая по достоинству оценила замечательные качества титановых сплавов. Создание летательных аппаратов, рассчитанных на сверхзвуковые скорости, потребовало применение материалов нового поколения. Температура на поверхности обшивки планера при сверхзвуковых скоростях превосходит уровень термостойкости алюминиевых и магниевых сплавов. Титановые сплавы пригодны для изготовления обшивки планера с расчетной скоростью 4000 км/ч. Повышенные рабочие температуры характерны и для авиадвигателей. Так при увеличении тяги двигателя на 10–15% температура газовой струи

повышается на 50 °С. Из титана изготавливаются лонжероны, детали шасси, балки, шпангоуты, что даёт выигрыш вес 30–40%. Применение титановых сплавов подняло авиастроение на новый уровень. Это объясняется его высокими прочностными характеристиками при небольшом удельном весе. Так, из титановых сплавов производят каркасные детали, также их используют в оформлении обшивки, двигателя, воздухозаборников. Кроме того, применение титановых сплавов в авиации связано с выпуском топливных баков, которые испытывают чрезмерные нагрузки в широком диапазоне температур.

Применение титана в других сферах:

Химическая и перерабатывающая отрасль, опреснение морской воды, гальванотехника, чёрная и цветная металлургия, пищевая отрасль, целлюлозно-бумажная, строительная лесотехническая отрасль, фармацевтика, медицина, приборостроение, авиация, морское судостроение, металлообработка, автомобилестроение, электротехника, сельскохозяйственное машиностроение, геологоразведка, ракетостроение, морское судостроение, автомобилестроение, геологоразведка, электротехника, приборостроение, криогенная техника, архитектура. [6]

ПРОЦЕСС МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ (МДО)

Микродуговое оксидирование – это электрохимический процесс модификации (окисления) поверхности вентильных металлов и их сплавов (например, сплавы Al, Mg, Ti и др.) в электролитной плазме с целью получения оксидных слоев (покрытий) [10]. Процесс этот берет свое начало от анодирования, однако проводится при большем напряжении, за счет чего происходят микродуговые разряды в точках пробоя барьерного слоя на поверхности. В области пробоя резко повышаются температура и давление, часть металла переходит в раствор, где присутствует в виде ионов. Другая часть расплавленного металла взаимодействует с компонентами электролита и формирует МДО-покрытие. Благодаря этому покрытие формируется не только на поверхности, но и вовнутрь изделия. Помимо этого, высокие температуры в зоне пробоя приводят к формированию градиентного переходного слоя на границе металл-покрытие. Этот слой обеспечивает прочное сцепление МДО-покрытия с подложкой, что в свою очередь обеспечивает адгезию полимерных покрытий наносимых на поверхность

детали. Технология МДО реализуется на оборудовании аналогичном гальваническому оборудованию. Аппаратурное оформление для МДО ближе всего к процессу анодирования алюминия. Их принципиальные различия состоят в используемых источниках питания и электролитах, являющихся собственными разработками. Это отличает технологию не только от анодирования и гальваники как таковой, но и от МДО реализуемого на других предприятиях.

Основными техническими характеристиками МДО-технологии являются: высокая производительность; применение надежных источников питания, позволяющих получать покрытие за более короткое время и с меньшими энергозатратами (0,12 кВт/м² по сравнению с МДО других организаций); возможность покрытия сложнопрофильных деталей; возможность получения покрытия различного функционального назначения; высокая скорость формирования покрытия – от 1 до 1,5 мкм/мин; экологическая безопасность.

Основными преимуществами микродуговых покрытий являются:

- * возможность создания сверхпрочных покрытий, уступающих по прочности только алмазам
- * возможность нанесения покрытий на внешних и внутренних поверхностях деталей любой конфигурации
- * возможность получения разных цветов покрытий без дополнительной покраски
- * отсутствие необходимости в предварительной обработке поверхностей
- * высокое сопротивление коррозионной усталости (высокий предел выносливости). [8]

Титановые сплавы широко применяются в аэрокосмической и других областях промышленности, что связано с их высокими удельными характеристиками. Однако существуют области, где применение этих сплавов ограничено их невысокой твердостью и износостойкостью. В связи с этим актуальной является задача поверхностного упрочнения титановых сплавов. Перспективным методом поверхностного упрочнения является микродуговое оксидирование (МДО). Упрочнение металлов при МДО происходит за счет образования на поверхности металла покрытия, которое состоит из оксида металла подложки и оксидов химических элементов, входящих в состав электролита. Важной задачей, особенно при получении покрытий различной цветовой гаммы и покрытий с высокой излучающей способностью, является качественное и количественное определение их химического состава. В процессе формирования МДО-покрытия большую

роль играют плазмохимические и термические процессы, в результате которых на поверхности образуются сложные химические соединения.

При получении на поверхности изделий, выполненных титановых сплавов, черных покрытий в электролите, в состав которого входят гексаметафосфат натрия и метаванадат натрия или аммония, результаты рентгенофазового анализа показали, что в них содержатся оксиды ванадия V_4O_9 и V_2O_4 . На основании количественных анализов следует, что внешний слой покрытия преимущественно состоит из V_4O_9 и V_2O_4 с включением оксидов фосфора и незначительным включением оксидов алюминия. Слой покрытия, прилегающий к металлу, состоит из собственного оксида обрабатываемого металла. Механизм образования черных пленок со слоистой структурой схематически можно представить следующим образом. Первоначально в доискровой области обработки идет окисление металла с образованием собственного оксида. При достижении определенной толщины пленки появляются искровые разряды. Далее, при достижении определенного напряжения на аноде, механизм образования покрытия претерпевает изменение. Внешне это проявляется в изменении характера искрения на аноде и появлении на серо-белой первичной пленке черных точек зародышей фаз оксидов ванадия. При дальнейшем ведении процесса оксидирования черные участки разрастаются, покрывая всю поверхность пленки. При этом напряжение на аноде остается примерно постоянным. В этот период возникают условия для преимущественного роста пленки за счет оксидов ванадия, что можно объяснить возникновением трудностей в диффузии ионов металла подложки во внешнюю часть растущей пленки за счет формирования объемных зарядов в пленке и образованием микроплазменных разрядов в пространстве между областью объемных зарядов и электролитом, т. е. в поверхностной части растущей пленки, что приводит к ее дальнейшему росту за счет элементов электролита, причем преимущественно за счет оксидов ванадия. При обработке титана в электролите, содержащем алюминат, сульфат, тетраборат натрия и борат алюминия, образуется эмалевидная пленка, плотная белого цвета, состоящая из рутила TiO_2 , шпинели $Al_2 \times TiO_5$ и корунда $\alpha-Al_2O_3$. При нанесении покрытия на титановые сплавы в электролите, содержащем фосфат натрия и иодат калия, локальное повышение температуры (до 2800–3000 °С) в момент искрения, приводит к переплавке продуктов оксидирования.

Адсорбированные в начальный период анодирования (до 100 В) ионы под воздействием высокого напряжения (400–500 В) и температуры образуют соединения с двуокисью титана типа фосфидов или P_2O_5 , о чем свидетельствует наличие на всех рентгенограммах обширной аморфной

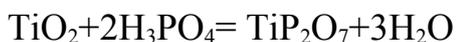
фазы, которую на основании данных ОЖЕ-спектроскопии необходимо отнести к соединениям типа фосфидов или P_2O_5 . Фосфорный ангидрид образует с двуокисью титана дифосфат титана по реакции



Кроме того, при сплавлении TiO_2 с фосфатом натрия происходит образование комплексного соединения триортофосфатодититаната натрия:



Эти соединения улучшают электрофизические свойства оксидных пленок. В работе авторы, исследуя фазовый состав покрытий, формируемых на титане в фосфатном электролите, пришли к выводу, что появление рутильной фазы связано с возникновением интенсивных микродуг на поверхности анода при высоких потенциалах формирования. Это подтверждает тот факт, что температурный фактор является одним из основных при формировании соответствующих структур при МДО-процессе; при более низких потенциалах формирования в составе покрытий обнаружены TiO_2 (анатаз), TiP_2O_7 , $NaTi_2(PO_4)_3$ и аморфная фаза. Образование TiP_2O_7 на аноднополяризованном электроде из титана возможно в результате взаимодействия оксида титана с ортофосфорной кислотой или с фосфорным ангидридом при воздействии высоких температур:



На аноде температурный режим для протекания указанных реакций реализуется в зонах пробоя. Синтез триортофосфатодититаната натрия $NaTi_2(PO_4)_3$ характерен для гидротермальных процессов с системе $TiO_2 - NaHPO_4 - H_2O$. Обнаруженные рентгеноаморфные фазы в покрытии, по предположениям авторов, состоят из стеклофаз, формируемых в системе $Na_2O - P_2O_5 - TiO_2$. Таким образом, несмотря на большое количество исследований элементного состава МДО-покрытий, количественное соотношение соединений, входящих в покрытие, исследовано недостаточно. Поэтому в работе проведены экспериментальные исследования по определению количественного соотношения химических соединений, входящих в МДО-покрытия, при различных технологических режимах обработки на титановых сплавах. [12]

ЗАЧЕМ ОКСИДИРОВАТЬ ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ

Оксидирование титана – это преднамеренное окисление поверхностного слоя металлических изделий, введение его в пассивное состояние. Полученные в результате оксидирования титана пленки позволяют:

- * повысить химическую стойкость металла
- * изменить окраску его поверхности, придавая декоративность
- * повысить адсорбционную способность поверхности для последующего нанесения лакокрасочных покрытий.

Титан и его сплавы отличаются низкой износостойкостью, что затрудняет их применение для деталей, работающих в условиях фрикционного износа. В резьбовых соединениях наблюдается задиранье и наволакивание металла.

Титан недостаточно устойчив в некоторых химических средах (растворы серной, соляной, фосфорной кислот). Для устранения этих недостатков рекомендуется применять оксидные покрытия. Тонкие оксидные пленки улучшают фрикционные свойства, повышают химическую стойкость металла, изменяют окраску его поверхности. Пленки повышенной толщины обладают хорошей адсорбционной способностью.

Оксидирование проводится анодной обработкой деталей в растворах серной, щавелевой, фосфорной, хромовой кислот или их смесей, иногда с добавками других компонентов. Оксидные пленки черного цвета, повышающие стойкость титана в 40 %-ной H_2SO_4 , могут быть получены анодной обработкой его в 18 %-ном растворе H_2SO_4 по следующему режиму: температура электролита 80 °С, плотность тока 0,5 А/дм², продолжительность обработки до 8 ч. Толщина получаемых при этом пленок около 2,5 мкм. Оксидные пленки толщиной около 1 мкм получают при электролизе в течение 2 ч при 100 °С и плотности тока 1 А/ дм².

Фрикционные свойства титановых деталей улучшаются, если на их поверхность нанесены оксидные пленки толщиной 0,2-0,3 мкм. Такие покрытия формируются в 5 %-ном растворе щавелевой кислоты. Электролиз ведут при 18-25 °С в течение 60 мин. Анодную плотность тока в начале процесса устанавливают I - 1,5 А/дм² и поддерживают постоянной в течение 5-10 мин, напряжение на ванне за это время повышается до 100-120 В. В дальнейшем плотность тока понижается до 0,2-0,3 А/дм². При эксплуатации в отсутствие смазки лучшие результаты показывают оксидные пленки, полученные при указанных условиях, за исключением температуры, которая

должна быть понижена до 6-8 °С. Использование коллоидно-графитовой смазки еще больше повышает износостойкость оксидированной поверхности. Для получения оксидных пленок толщиной 20-40 мкм предложен электролит, содержащий (г/л) 350-400 H₂SO₄ и 60-65 HCl. Анодную обработку ведут при 40-50 °С; плотность тока ступенчато повышают через каждые 2-3 мин на 0,5 А/дм² до напряжения пробоя, после которого устанавливается плотность тока 2-4 А/дм², при которой продолжают электролиз до получения пленки требуемой толщины. Цвет оксидных пленок зависит от состава титанового сплава и условий его анодирования.

При обработке сплава ВТ-5 в 15 %-ном растворе H₂SO₄ с повышением температуры и напряжения на ванне окраска формируемых пленок изменяется от светло-коричневой до фиолетовой. Увеличение продолжительности электролиза также сказывается на окраске пленок. Меньшая зависимость окраски оксидных пленок от температуры электролита была выявлена для процесса оксидирования титана в растворе, содержащем (г/л) 140 CrO₃ и 4 H₃SO₃. Цвет пленки в данном случае изменялся с продолжительностью электролиза при постоянном напряжении или с величиной приложенного напряжения.

Так, при обработке титана ВТ1-0 в течение 15 мин и повышении напряжения от 5 до 50 В цвет пленки сначала был бледно-коричневый, затем синевато-фиолетовый и потом золотисто-желтый. При постоянном напряжении 50 В и увеличении продолжительности электролиза от 1 до 15 мин цвет пленки изменялся от светло-голубого до золотисто-желтого. Оксидирование в хромово-борном электролите указанного состава ведут при 95-100 °С, напряжении 50-60 В в течение 2 ч. На титане ВТ-1 формируются оксидные пленки темно-коричневого цвета, на сплаве ОТ4-1 - черного цвета. Для получения на титане и его сплавах равномерно окрашенной пленки, отличающейся стойкостью против коррозии, предложено вести анодирование в разбавленном растворе гидроксида натрия при анодной плотности тока не выше 2,5 А/дм².

Электрохимическое оксидирование резьбовых деталей из титановых сплавов можно проводить в импульсном режиме, когда постоянный ток подается на ванну импульсами, чередующимися с перерывами тока.

В зависимости от соотношения продолжительности периодов подачи и перерыва тока изменяются толщина и свойства формирующихся пленок. Для обработки сплавов ВТЗ-1, ВТ20, ВТ5-Л применяется электролит, содержащий 200-210 мл/л серной кислоты (плотность 1,84) и 10-20 мл/л фосфорной кислоты (плотность 1,7) при анодной плотности тока в импульсе 5-10 А/дм², длительности импульса 0,2 с, длительности перерыва тока 0,8 с,

частоте 60 импульсов в секунду. Напряжение на ванне в процессе электролиза повышается от 70-80 В до 150-160 В. В течение 30-40 мин на титановых сплавах формируются пленки, толщиной 5-6 мкм. [1]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном отчете раскрыта тема «Микродуговое оксидирование титана и титановых сплавов» в соответствии с произведенным ранее подбором литературы рекомендованным кафедрой «Электро- и нанотехнологии».

Проштудированы интернет-ресурсы для поиска научно-технической информации.

В отчете я перечислил свойства титана и его сплавов, описал сферы их применения в различных областях науки и техники. Также я описал процесс микродугового оксидирования.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Жуков Сергей Владимирович - Исследование процессов и разработка технологии формирования многофункциональных покрытий методом микродугового оксидирования на титановых сплавах в приборостроении: автореферат дис. кандидата технических наук : 05.11.14

2. Шаталов В.К., Лысенко А.Л.

Закономерности роста оксидных пленок при микродуговом оксидировании титановых сплавов: Учебное пособие / Под ред. В.К. Шаталова. — М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. — 100 с. ISBN 978-5-7038-3336-0.

3. Николай Козин

«Электрохимия фотонных кристаллов» публикация в журнале «Коммерсантъ Наука» №45, октябрь 2018 года;

4. Ю. Г. Алексеев, В. С. Нисс, А. Э. Паршутто

«Исследование характеристик биосовместимых оксидных покрытий, формируемых на титане».

Научно-технологический парк БНТУ «ПОЛИТЕХНИК», Минск, Беларусь.

5. Sudtha Murthy, ... Chee Chin Fei, in Metal Oxide Powder Technologies, 2020.

6. <https://auremo.org/reference/titan>

7. <https://al-dental.ru/metodiki/>

8. <https://integral-russia.ru/2018/04/29/>

9. Патент RU2238351C1 Изобретатель [Э.С. Атрощенко \(RU\)](#), [Э.С. Атрощенко](#), [В.С. Скачков \(RU\)](#), [В.С. Скачков](#), [И.А. Казанцев \(RU\)](#), [И.А. Казанцев](#).

10. И. А. Казанцев, А. О. Кривенков, А. Е. Розен, С. Н. Чугунов

«Износостойкость композиционных материалов на основе титана, Полученных микродуговым оксидированием».

Публикация в журнале «Технические науки. Машиностроение и машиноведение» №1, 2008 год

11. Ю. Г. Алексеев, В. С. Нисс, А. Э. Паршутто
«Исследование характеристик биосовместимых оксидных покрытий, формируемых на титане». Научно-технологический парк БНТУ «ПОЛИТЕХНИК», Минск, Беларусь.

12. 3.4 А. Е. Михеев, А. В. Гирн, Д. В. Орлова, Е. В. Вахтеев, Т. В. Трушкина «Влияние технологических параметров на элементный состав микродугового оксидирования покрытий на алюминиевых и титановых сплавах». Публикация в Вестнике Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева, с.161-168.

13. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. - Микродуговое оксидирование (обзор)

14. RSC Advances

Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys

Agnieszka Krzakala, Alicja Kazek-Kesik and Wojciech Simka*

In this work, a review of the literature concerning the surface modification of implants composed of titanium and titanium alloys by plasma electrochemical oxidation (PEO), also known as micro-arc oxidation (MAO), is presented. The application of this process allows for the formation of oxide layers with different porosities on implants. Moreover, it is possible to enrich these oxide layers with species contained in solutions used for anodising, yielding suitable surface chemical properties. Anodising titanium implants in solutions containing compounds of calcium and phosphorous leads to the formation of bioactive layers and significantly reduces the time required for the osseointegration of implant to bone. Studies of the PEO process with respect to titanium implants have been conducted by a large number of research centres, and their results have been applied to the production of a new generation of titanium implants.

Перевод

Применение плазменного электролитического окисления для формирования биоактивной поверхности титана и его сплавов

Агнешка Крзакала, Алисия Казек-Кесик и Войцех Симка*

В этой работе представлен обзор литературы, касающейся модификации поверхности имплантатов из титана и титановых сплавов методом плазменного электрохимического окисления (ПЭО), также известного как микродуговое окисление (МАО). Применение этого процесса

позволяет формировать оксидные слои с различной пористостью на имплантатах. Кроме того, можно обогатить эти оксидные слои видами содержащихся в растворах, используемых для анодирования, придавая поверхности подходящие химические свойства. Анодирование титановых имплантатов в растворах, содержащих соединения кальция и фосфора, приводит к образованию биоактивных слоев и значительно сокращает время, необходимое для остеоинтеграции имплантата с костью. Исследования процесса ПЭО в отношении титановых имплантатов были проведены большим количеством исследовательских центров, и их результаты были применены для производства титановых имплантатов нового поколения.