

УДК 66.088

С.В. Сибилева<sup>1</sup>, Л.С. Козлова<sup>1</sup>**ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ  
НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ  
ПЛАЗМЕННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-3-10

Рассмотрены технологии получения покрытий на титановых сплавах плазменным электролитическим оксидированием и классифицированы по свойствам покрытий: биокерамические, защитные, износостойкие, каталитические. Приведены составы электролитов, параметры процесса и свойства получаемых покрытий. Определены способы повышения биосовместимости, декоративности, микротвердости и коррозионной стойкости ПЭО-покрытий. Выявлены технологии ПЭО, позволяющие получать покрытия на титановых сплавах с лучшими характеристиками: микротвердость 780 HV, напряжение пробоя 1200 В, коэффициент трения 0,06, пористость 0%, шероховатость поверхности  $R_a=0,29$  мкм, ток коррозии  $1,8 \cdot 10^{-10}$  А/см<sup>2</sup>, поляризационное сопротивление  $2,2 \cdot 10^8$  Ом·см<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** титановые сплавы, плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО), микродуговое оксидирование, микротвердость, напряжение пробоя, коэффициент трения, пористость, шероховатость поверхности, ток коррозии, поляризационное сопротивление.

*The technologies of applying coatings on titanium alloys by plasma-electrolytic oxidation is examined and classified according to the properties of coatings: bioceramic, protective, wear-resistant, catalytic. The compositions of electrolytes, the process parameters and properties of the producing coatings are given. The ways to improve the biocompatibility, decorative, microhardness and corrosion resistance of PEO coatings are defined. PEO technologies are identified which allow to obtain coatings on titanium alloys with the best properties: hardness 780 HV, breakdown voltage 1200 V, coefficient of friction 0,06, porosity 0%, surface roughness  $R_a=0,29$  μm, corrosion current  $1,8 \cdot 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>, polarization resistance of  $2,2 \cdot 10^8$  Ω·cm<sup>2</sup>.*

**Keywords:** titanium alloys, plasma electrolytic oxidation (PEO), microarc oxidation, microhardness, breakdown voltage, coefficient of friction, porosity, surface roughness, corrosion current, polarization resistance.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Материалы играют очень важную роль в современном мире. Внедрение новых материалов и технологий их переработки способствует развитию различных отраслей промышленности. Стоит отметить, что в настоящее время особое внимание уделяется развитию экологически безопасных производств – так называемых «зеленых» технологий [1, 2].

В свою очередь, плазменно-электролитическое (или микродуговое) оксидирование (ПЭО, МДО) относится к экологически безопасным процессам, так как позволяет проводить обработку в электролитах с низкой концентрацией неагрессивных компонентов, а также отсутствует необходимость тщательной предварительной подготовки поверхности перед обработкой и применения холодильного оборудования. Данный вид обработки относится к электрохимическим процессам и отличается от традиционного анодного оксидирования [3] наличием электрических разрядов на обрабатываемой поверхности, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на структуру и

свойства получаемых оксидных покрытий. Кроме того, процесс ведется при более высоких напряжениях – до 1000 В, причем чаще используется не постоянный, а переменный и импульсный токи.

Наиболее полно процесс ПЭО исследован для вентильных металлов и их сплавов (алюминий, магний [4–6], титан, тантал, ниобий, цирконий и т. п.). Процесс ПЭО позволяет получать многофункциональные покрытия с уникальным комплексом свойств, в том числе износостойкие, коррозионностойкие, теплостойкие, электроизоляционные и декоративные. Поэтому область применения данных покрытий достаточно широка: медицина, авиа-, судо-, приборо-, автомобилестроение и другие отрасли промышленности.

В данном обзоре рассмотрены технологии получения покрытий плазменным электролитическим оксидированием на титане и его сплавах. Способы классифицированы по свойствам получаемых покрытий, однако следует отметить, что данное разделение условно, так как покрытия зачастую являются многофункциональными.

К *первой группе* относятся технологии получения биокерамических покрытий.

Титан и его сплавы широко применяют в медицине благодаря хорошей биосовместимости и высокой прочности, однако для повышения биосовместимости требуется нанесение специальных покрытий на титановый материал. Для этих целей на поверхности методом ПЭО получают покрытия гидроксиапатита. Химический состав гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  подобен составу костной ткани, поэтому костная ткань может образовывать прочную химическую связь с имплантатом и не вызывать отторжения.

При добавлении в раствор наночастиц серебра или оксида серебра получают покрытия с антибактериальными свойствами [7–10].

В изобретении Shanghai Institute of Ceramics (Китай) [7] для получения покрытий на титановом имплантате применяется ПЭО с использованием ультразвука. Данным методом получают пористое антибактериальное покрытие, содержащее элементы Ca, P, Ag, которые повышают биологическую активность и коррозионную стойкость. Характеристики получаемого покрытия: толщина 50–85 мкм, диаметр пор 4–25 мкм, пористость 20–30%, прочность сцепления с подложкой 23–40 МПа.

С использованием других разработок получают нанопористые покрытия оксида титана с включением следующих элементов: магния [11, 12]; кремния [13]; цинка [14]; цинка и церия [15].

В патенте упомянутого ранее института Shanghai Institute of Ceramics (Китай) [11] описан способ получения нанопористого покрытия оксида титана с включением магния, который значительно увеличивает биосовместимость материала. В электролите, содержащий один или несколько из следующих компонентов: ацетат кальция, гидроксид натрия/калия, фосфорная/азотная/уксусная кислота, – добавляют растворимую соль магния (ацетат/хлорид/нитрат и др.). Нанесение таких покрытий позволяет увеличить адсорбцию белков и разрастание новой костной ткани, образуя прочную связь с имплантатом, что способствует снижению срока реабилитации пациентов. Характеристики получаемого покрытия: толщина 2–150 мкм, диаметр пор – менее 20 мкм, состав – анатаз или анатаз+рутил.

Получение композиционного покрытия  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$  описано в заявке Korea University Research and Business Foundation (Корея) [16]. Оксид циркония вводится для увеличения прочности покрытия.

По технологии, разработанной Dalian University of Technology (Китай), в качестве биоматериала получают нанопористую пленку диоксида титана в результате ПЭО в растворе, содержащем тетраборат натрия [17]. Применение данного электролита и определенного режима процесса позволяют получать покрытие, обладающее превосход-

ной смачиваемостью и устойчивостью к разрушению. Установлено, что образующийся диоксид титана – рутил.

Ко *второй группе* относятся технологии получения защитных, электроизоляционных и декоративных покрытий методом ПЭО.

По разработанной Институтом химии ДВО РАН [18] технологии в условиях микродугового разряда в гальваностатическом режиме получают плотные матовые защитные покрытия толщиной 8–20 мкм. Ванадаты щелочных металлов (гипо-, пиро-, мета-) или фториды ванадия добавляют с целью окрашивания пленки (от светлого до черного). Наличие в составе электролита гексаметафосфата натрия и метаванадата натрия (аммония) обеспечивает в ходе оксидирования при указанных параметрах образование оксидов ванадия  $\text{V}_2\text{O}_4$  и  $\text{V}_4\text{O}_9$  и концентрирование их в поверхностном слое формирующейся пленки. Данный способ может применяться также в химической технологии для изготовления катализаторов химических процессов на металлических носителях.

Другой способ нанесения защитно-декоративных покрытий черного цвета [19] включает микродуговое оксидирование (МДО) в электролите, содержащем дигидрофосфат натрия 20–60 г/л и цитрат железа (III) 2–25 г/л, в импульсном анодном или анодно-катодном режиме с частотой следования импульсов тока 50–2500 Гц и длительностью 50–1000 мкс при плотности анодного тока 70–300 А/дм<sup>2</sup>, катодного тока 50–120 А/дм<sup>2</sup>. Получаемое керамическое покрытие состоит по крайней мере из двух слоев – функционального верхнего и внутреннего, при этом внутренний слой имеет толщину 5–10 мкм, а функциональный верхний слой: 10–40 мкм и содержит от 10 до 50% (по массе) железа. Покрытия обладают улучшенной коррозионной стойкостью, износостойкостью и термостойкостью.

Университетом South China University of Technology (Китай) [20] также запатентован способ получения покрытий черного цвета для защиты титановых сплавов от окисления при повышенных температурах. МДО проводят в электролите, содержащем 5–20 г/л солей (фосфаты, силикаты, алюминаты, сульфаты), 5–30 г/л порошка алюминия и <15 г/л редкоземельных элементов, при напряжении 300–600 В и продолжительности 5–30 мин. Получаемое покрытие толщиной 2–300 мкм обладает низкой пористостью и шероховатостью, превосходными защитными свойствами (защита от окисления до 750°C), коррозионной стойкостью и износостойкостью.

Пензенским государственным университетом [21] запатентован способ МДО в режиме переменного тока в комбинированном электролите, содержащем 80–120 г/л силиката натрия, 5–10 г/л фосфата натрия и 5–15 г/л гидроксида натрия, продолжительностью 5–80 мин при плотности тока

5–30 А/дм<sup>2</sup> и напряжении 120–220 В. Согласно предлагаемому способу силикат натрия в указанных пределах позволяет увеличить скорость роста покрытия, гидроксид натрия увеличивает микротвердость и снижает пористость покрытия, фосфат натрия снижает пористость покрытия. Регулировать скорость роста оксидного слоя, его пористость и микротвердость можно путем изменения параметров МДО: продолжительности обработки, плотности и напряжения электрического тока, концентрации компонентов электролита.

В другом документе [22] описан аналогичный способ МДО в режиме постоянного тока в комбинированном электролите, содержащем 80–120 г/л силиката натрия, 2–10 г/л хромата натрия и 2–10 г/л гидроксида натрия, продолжительностью 10–90 мин при плотности тока 5–25 А/дм<sup>2</sup> и напряжении 120–500 В. Введение хромата натрия увеличивает коррозионную стойкость изделий.

Институтом химии ДВО РАН запатентован электролитический способ нанесения покрытий [23], который включает обработку при переменной анодно-катодной поляризации изделия с длительностью импульсов 0,0033–0,1 с и эффективной плотности тока 1–30 А/дм<sup>2</sup> в электролите, содержащем ортофосфат натрия 12-водный (20–120 г/л), тетраборат натрия 10-водный (10–80 г/л), вольфрамат натрия 2-водный (1–12 г/л). Получаемое по данной технологии покрытие плотное, с низкой пористостью, имеет высокую адгезию к металлу, слабо смачивается водой, но является липофильным, что проявляется в самопроизвольном растекании масла по поверхности, что в свою очередь обеспечивает его высокую адгезию к лакам и краскам. Покрытие обладает высокой коррозионной стойкостью, прочностью, пластичностью и термоциклической устойчивостью.

Разработанная во ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» [24] технология заключается в способе электролитического нанесения анодных покрытий с использованием устройства, снабженного электродом и пористым экраном, через который подается жидкий электролит. Процесс осуществляется следующим образом: электролит подается через пористый экран с расходом 4–8 л/мин, в процессе нанесения покрытия устройство перемещают по обрабатываемой поверхности и в зоне контакта инструмента с обрабатываемой поверхностью придают ему возвратно-поступательное и/или вращательное движение с линейной скоростью 10–50 м/мин при давлении 5–30 г/см<sup>2</sup>. МДО проводят при напряжении 200–250 В и плотности тока 1,0–3,0 А/дм<sup>2</sup>. Свойства получаемых покрытий: удельное электросопротивление  $1,1–20,6 \cdot 10^2$  Ом·м, напряжение пробоя 300–1200 В.

В другом патенте ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» [25] описан способ нанесения защитных покрытий с помощью МДО при повышенном давлении. Микродуговое окисление поверх-

ности производят в гальваностатическом режиме в слабощелочном электролите на основе ортофосфата натрия при гидростатическом давлении от 1,1 до 100 ат (0,11–10 МПа) в автоклавах с использованием при формировании покрытий порошка титана марки ВТ1-0 с размером фракции 3–300 нм и массовой долей в электролите 5,5–12,0%. Получаемые по данному способу покрытия имеют следующие характеристики: толщина 5–19 мкм, микротвердость 2,5–5 ГПа, пористость 0,8–2,5%, шероховатость  $R_a=0,29–1,6$  мкм, электросопротивление 8–10,1 кОм·см. Эффективность процесса объясняется снижением энергозатрат, возможностью обрабатывать детали сложной геометрической формы, снижением пористости покрытия и, следовательно, увеличением коррозионной стойкости и электроизоляционных свойств.

Способ нанесения покрытий на титан и его сплавы при повышенном давлении описан также в патенте [26]. На первом этапе проводят микродуговое окисление для получения пористого покрытия в электролите на основе ортофосфата натрия при избыточном давлении в газовой части объема герметичного сосуда >105 ат (10,5 МПа) путем введения газов, продолжительность процесса 15–100 мин при плотности тока 0,510 А/дм<sup>2</sup> и напряжении до 400 В. На втором этапе в электролит вводят катодный модификатор в виде порошка оксида рутения с размером фракции 20–40 нм (что соизмеримо с порами, полученными на первом этапе обработки), при этом МДО ведут при давлении 1–2 ат (0,1–0,2 МПа) в течение 15–30 мин. Данный вид обработки позволяет увеличить коррозионную стойкость путем получения плотного покрытия с порами, в которых находится порошок оксида рутения.

Еще один способ получения покрытий в два этапа описан в патенте [27]. Первый этап включает обработку в электролите, содержащем 15 г/л ортофосфата натрия, 20–30 г/л силиката натрия, 3% (по массе) нанопорошка оксида титана TiO<sub>2</sub> с размером частиц <0,05 мкм. Параметры процесса: pH=10–11, плотность тока 3,5–5,0 А/дм<sup>2</sup>, напряжение на ванне 320 В, продолжительность 10 мин. В результате получают покрытие толщиной 20 мкм. Второй этап – катодная обработка в кислотном электролите-расплаве с осаждением металлического титана в порах оксидного покрытия. По данной технологии образуется монолитное, прочно сцепленное с основной нанокompозитное покрытие, обладающее микротвердостью 780 HV, коэффициентом трения 0,06.

По технологии, разработанной Пензенским государственным университетом, при формировании покрытий в качестве твердофазных ингредиентов используют также различные порошки: керамические, полимерные, металлические, стекловидные, керамико-металлические, керамико-полимерные, керамико-стекловидные [28]. Мик-

родуговое оксидирование проводят при плотности тока 5–35 А/дм<sup>2</sup>, напряжении 400–650 В, продолжительности 5–80 мин в щелочном (силикат натрия 20–30 г/л, ортофосфат натрия 1–5 г/л, метаалюминат натрия 1–5 г/л) или в кислотном электролите (борная кислота 40–50 г/л, тетраборат натрия 2–10 г/л) с добавлением 0,5–5% (по массе) порошка с размером частиц не более 5 мкм. Способ позволяет расширить область применения процесса МДО путем получения покрытий нового типа.

В патенте [29] описан способ получения коррозионностойких магнитоактивных кобальтсодержащих покрытий. Плазменное электролитическое оксидирование титановой подложки проводят в электролите, содержащем 10–15 г/л фосфата натрия, 1,0–1,5 г/л наночастиц кобальта и 0,1–0,2 г/л додецилсульфата натрия, в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,05–0,2 А/см<sup>2</sup> в течение 10–20 мин. Для повышения коррозионной стойкости и срока службы полученных ПЭО-покрытий на них наносят защитный гидрофобный слой методом центрифугирования в водной суспензии, содержащей 55–60% (по массе) ультрадисперсного политетрафторэтилена (ПТФЭ) и 8,0–8,5% от массы сухого ПТФЭ продукта обработки смеси моно- и диалкилфенолов оксида этилена, затем проводят отжиг при 360–370°C в течение 10–15 мин.

Еще один способ получения супергидрофобных покрытий на титане описан в патенте [30]. По данной технологии ПЭО проводят в монополярном режиме в электролите с содержанием 10–20 г/л ортофосфата натрия в течение 1–2 мин при возрастающем напряжении до 250–300 В, затем в течение 10–15 мин при напряжении 250–300 В. В результате обработки формируется покрытие толщиной до 20 мкм с однородным беспористым плотным внутренним слоем и внешним слоем, имеющим глубокие узкие (диаметром до 1 мкм) поры. На обработанную поверхность путем осаждения смачивающей пленки наносят дисперсию, включающую Аэросил и фторорганический гидрофобный агент. Характеристики получаемых покрытий: поляризационное сопротивление  $R_p=(1,3\div 2,4)\cdot 10^7$  Ом·см<sup>2</sup>, ток коррозии

$I_k=(1,4\div 2,8)\cdot 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>, потенциал свободной коррозии  $E_k=0,068-0,166$  В.

Разработан способ ПЭО [31] металлической поверхности в электролите, содержащем растворимые соли органических и неорганических кислот, с получением слоя оксидной керамики и последующим нанесением ПТФЭ с термической обработкой полученного покрытия, при этом ПЭО осуществляют в биполярном режиме. ПТФЭ наносят с помощью электрофореза из его водной дисперсии, дополнительно содержащей додецилсульфат натрия и ОП-10, при напряжении 40–300 В в течение 25–75 с, а термообработку осуществляют при температуре 300–310°C в течение 10–15 мин. Данный способ позволяет улучшить качество наносимых покрытий, повысить их износ- и коррозионную стойкость.

Авторами работы [32] рассмотрено влияние состава электролита на морфологию, рост, состав и коррозионную стойкость оксидной ПЭО-пленки на титане в зависимости от состава электролита: СС (8,5 г/л CaCO<sub>3</sub>, 4 г/л KOH), NC (8,5 г/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4 г/л KOH), NA (10 г/л NaAlO<sub>2</sub>, 4 г/л KOH), NKF (10 г/л NaAlO<sub>2</sub>, 2 г/л KOH, 2 г/л NaF), NF (10 г/л NaAlO<sub>2</sub>, 4 г/л NaF). Установлено, что лучшей защитой от коррозии обладают покрытия, полученные в электролите NA. Характеристики получаемого покрытия: поляризационное сопротивление  $R_p=1,4\cdot 10^6$  Ом·см<sup>2</sup>, ток коррозии  $I_k=1,4\cdot 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>, потенциал коррозии  $E_k=-0,19$  В.

В работе [33] исследовали влияние параметров ПЭО на свойства получаемого покрытия. Установлено, что в биполярном режиме получают более плотные и коррозионностойкие покрытия. На рис. 1 представлены изображения поперечных срезов покрытий на сплаве Ti-6-4, полученных в монополярном и биполярном режимах.

К следующей группе относятся технологии получения износостойких, антифрикционных покрытий методом ПЭО.

Запатентованный [34] электролит для МДО титана и его сплавов для изготовления узлов трения и деталей, работающих на износ, содержит 3–10 г/л алюмината натрия, 0,5–6 г/л персульфата аммония, 5–25 г/л водорастворимого сульфата.

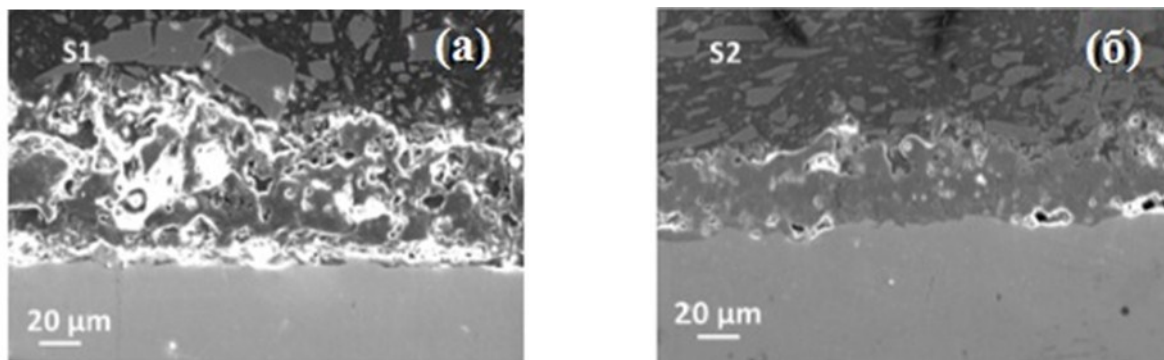


Рис. 1. Изображения (СЭМ) поперечных срезов покрытий на сплаве Ti-6-4, полученных в монополярном (а) и биполярном режимах (б)

Процесс проводят при напряжении 150–300 В и плотности тока 15–40 А/дм<sup>2</sup>, температуре электролита 10–35°C, продолжительности 5–10 мин. Установлено, что образующееся покрытие серого цвета состоит из рутила и двойного оксида  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  ( $Al_2TiO_5$ ). В начале процесса оксидирования при низких напряжениях происходит образование пленки рутила благодаря наличию в электролите ионов  $SO_4^{2-}$ , которые способствуют переориентации структуры анатаза в рутил. Наличие в составе электролита алюмината натрия приводит к образованию оксида алюминия, входящего в состав покрытия. Вследствие окислительных свойств присутствующего в электролите персульфата аммония происходит повышение плотности тока на аноде, что обеспечивает протекание термодимической реакции взаимодействия рутила с оксидом алюминия с образованием двойного оксида  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ . Кроме того, присутствие в составе электролита персульфата аммония способствует увеличению скорости окисления легирующих добавок (Mo, V) и образованию более качественного покрытия (уменьшение пористости, дефектов). Рутил  $TiO_2$  и двойной оксид  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  обеспечивают повышенную износостойкость покрытия.

Китайским университетом University of Shanghai for Science and Technology запатентован [35] способ получения износостойких покрытий на титановых сплавах, который включает МДО в растворе, содержащем 3 г/л КОН, 5 г/л  $Na_2SiO_3$ , 3 г/л NaF, 1 г/л  $Na_2B_4O_7$ , 3 г/л ТЭА. Процесс проводится при плотности тока 3–5 А/дм<sup>2</sup>, температуре электролита <60°C, продолжительности 5–30 мин. Характеристики получаемого покрытия: толщина 10–40 мкм, микротвердость  $\geq 700$  HV.

Авторами работы [36] рассмотрено влияние температуры процесса ПЭО титанового сплава в электролите, содержащем 0,15 моль/л  $K_2Al_2O_4$ , 0,02 моль/л  $Na_3PO_4$  и 0,015 моль/л NaOH. Установлено, что менее пористые и более износостойкие покрытия получают при более низких температурах.

Получение и свойства оксидной пленки, формируемой на титановом сплаве Ti-6-4 при ПЭО в водных растворах алюминат-, фосфат-, силикат- и сульфат-ионов, рассмотрено в работе [37]. Установлено, что в алюминатно-фосфатном электролите образуется сплошное, плотное покрытие, которое состоит в основном из двойного оксида  $Al_2TiO_5$  и рутила  $TiO_2$ . Характеристики покрытия: толщина 50–60 мкм, твердость 575 кг/мм<sup>2</sup>, высокая адгезия и низкая износостойкость ( $3,4 \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>/(м·Н)), высокий коэффициент трения ( $\mu=0,6–0,7$ ) к стальному контртелу. У более мягкой рутил-анатазной пленки толщиной 7 мкм, полученной в фосфатном электролите, коэффициент трения составляет  $\mu=0,18$ . Коррозионная стойкость пленки определялась в растворе NaCl, в котором ток коррозии был на 1,5 порядка ниже,

чем у необработанной подложки. Благодаря высокой химической устойчивости к серной кислоте, покрытия, полученные в силикатно-алюминатном электролите, обладают более высокой коррозионной стойкостью в этой среде.

В работе [38] установлен технологический режим проведения ПЭО сплава ВТ6 в щелочном растворе, содержащем 40 г/л  $NaAlO_2$ , позволяющий получать композиционное покрытие, состоящее из двойного оксида  $TiAl_2O_5$  с наличием в нем высокотемпературной модификации оксида алюминия  $\alpha-Al_2O_3$ . Средняя скорость роста покрытия на сплаве ВТ6 при плотности тока 15 А/дм<sup>2</sup> составляет 1,3 мкм/мин, ПЭО проводили до толщины покрытия ~60 мкм. Данное покрытие более чем в 6 раз увеличивает износостойкость титанового сплава: при нагрузке 10 Н средняя скорость износа покрытия составляет  $8,8 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(м·Н), в то время как для сплава –  $5,3 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/(м·Н).

В работе [39] исследованы свойства керамического ПЭО-покрытия, полученного в биполярном режиме в электролите, содержащем 20 г/л  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ , 10 г/л  $(NaPO_3)_6$ , 4 г/л  $NaAlO_2$ . Получаемые покрытия состоят из рутила, небольшого количества анатаза и оксида кремния. Характеристики покрытия: твердость 8,5 ГПа, модуль упругости 87,4 ГПа, адгезионная прочность 70 МПа, коэффициент трения к стальному контртелу  $\mu=0,2–0,3$ .

В работе [40] покрытие на титановом сплаве Ti-6-4 получают в электролите, содержащем 10 г/л  $Na_2SiO_3$ , 4 г/л  $Na_2CO_3$  и 5 г/л динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, при напряжении 470 В, частоте 800 Гц, продолжительности обработки 30 мин, температуре 50°C. Получаемые покрытия состоят из рутила и анатаза. Установлено, что коэффициент трения к стальному контртелу неполированного покрытия составляет  $\mu=0,4–0,5$ , а полированного  $\mu=0,2$ , что объясняется низкой шероховатостью поверхности и высоким содержанием рутила в покрытии.

В еще одну группу можно выделить технологии получения каталитически активных слоев на титане и его сплавах методом ПЭО.

Катализатор дожига дизельной сажи получают путем нанесения каталитически активного состава на подложку из титана либо его сплава, обработанную путем ПЭО в электролите, содержащем 0,02–0,1 моль/л  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  и 0,04–0,06 моль/л NaOH, в монополярном гальваностатическом режиме при плотности анодного тока 0,05–0,3 А/см<sup>2</sup> в течение 5–30 мин, температуре <30°C при конечном напряжении формирования 280–300 В [41]. Толщина получаемого покрытия составляет 10–25 мкм и состоит из оксида титана в модификациях рутил и анатаз, при этом кремний присутствует в виде аморфного кремнезема  $SiO_2$ .

Разработанный Харьковским политехническим институтом способ [42] формирования каталитически активных слоев на титане и его спла-

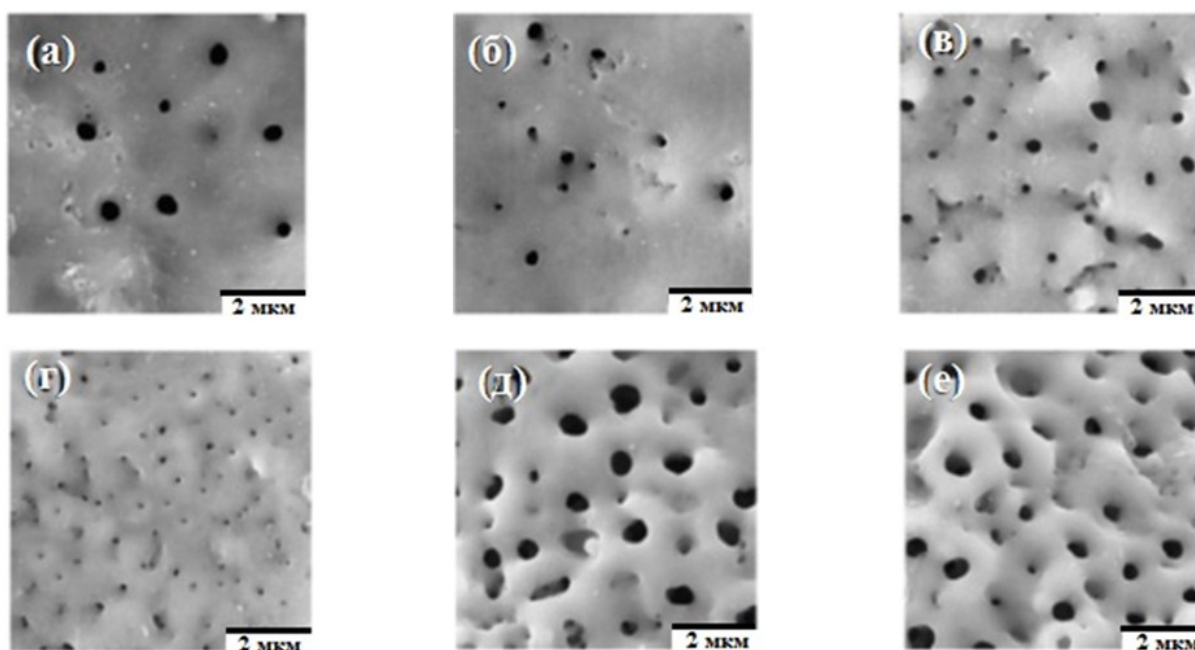


Рис. 2. Изображения (СЭМ) покрытий на титане, полученных при плазменном электролитическом оксидировании при различных напряжениях и частоте: 300 В, 50 Гц (а); 300 В, 500 Гц (б); 400 В, 50 Гц (в); 400 В, 500 Гц (г); 500 В, 50 Гц (д); 500 В, 500 Гц (е)

вах, предназначенных для окисления углеводов, включает МДО в гальваностатическом режиме при напряжении 100–150 В и плотности тока 0,5–4 А/дм<sup>2</sup>, температуре электролита 20–25°C, продолжительности 30–60 мин. Состав электролита: 35–350 г/л дифосфата щелочного металла, 20–100 г/л цитрата щелочного металла, 15–90 г/л соединения переходного металла (кобальт, никель, железо). Пленки получают толщиной до 300 мкм с высокой адгезией к поверхности металла.

В работе [43] исследовано влияние напряжения и частоты на пористость покрытия, получаемого на титане в электролите, содержащем 10 г/л Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O. На рис. 2 представлены изображения покрытий, полученных при различных параметрах процесса ПЭО. Установлено, что размер пор уменьшается с увеличением частоты и наибольшей каталитической активностью обладают покрытия, полученные при частоте 500 Гц.

### Выводы

Основные направления российских и зарубежных разработок относятся к способам ПЭО, применяемым для получения износостойких, коррозионностойких, теплоустойких, электроизоляционных, биосовместимых и декоративных покрытий на титановых сплавах.

В результате проведенного анализа охраняемых документов и научно-технической документации в области технологий получения покрытий на титановых сплавах плазменным электролитическим оксидированием (ПЭО) выявлено следующее.

Повышение биосовместимости покрытий до-

стигается введением в электролит ионов кальция и фосфат-ионов для получения гидроксиапатита.

Повышение декоративности покрытия (окрашивание пленки) достигается введением в электролит ванадатов щелочных металлов (гипо-, пиро-, мета-) или фторидов ванадия.

Повышение микротвердости и износостойкости покрытий достигается введением в электролит следующих компонентов: гидроксида натрия, алюмината натрия, силиката натрия, твердофазных ингредиентов в виде порошков.

Повышение коррозионной стойкости достигается за счет:

- снижения пористости путем добавления в электролит различных металлических (титан, алюминий, редкоземельные элементы и др.) и неметаллических порошков (оксид титана, оксид рутения, полиэтилен, полиамиды, стекло, фтористый углерод и др.), а также фосфата и хромата натрия;
- снижения пористости путем изменения параметров проведения процесса – уменьшения температуры электролита, проведения процесса в биполярном режиме, увеличения частоты следования импульсов;
- придания поверхности гидрофобных свойств.

В исследованной области выявлены технологии ПЭО, позволяющие получать покрытия на титановых сплавах с лучшими характеристиками:

- ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» – микротвердость 780 НВ, коэффициент трения 0,06 и пористость 0% [27]; шероховатость поверхности  $R_a=0,29$  [25] и  $R_a=0,32$  мкм [27]; напряжение пробоя 1200 В [24];

– Институт химии ДВО РАН – ток коррозии  $1,8 \cdot 10^{-10}$  А/см<sup>2</sup>, поляризационное сопротивление  $2,2 \cdot 10^8$  Ом·см<sup>2</sup> [31].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.1. «Эко-

логически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [44].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // Вопросы материаловедения. 2006. №1. С. 64–67.
2. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. матер. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
3. Захарова Л.В. Анодно-оксидное покрытие – защита титановых сплавов от горячесолевого коррозии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №10. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.08.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-2-2.
4. Козлов И.А., Дуюнова В.А. Влияние наполнения в растворе натриевого жидкого стекла на электрохимические свойства плазменного электролитического покрытия на сплаве ВМЛ20 // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 61–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-61-66.
5. Козлов И.А., Павловская Т.Г., Волков И.А. Влияние поляризующего тока на свойства плазменного электролитического покрытия для магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr // Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 7–12.
6. Гнеденков С.В., Сидорова М.В., Синебрюхов С.Л., Антипов В.В., Бузник В.М., Волкова Е.Ф., Сергиенко В.И. Строение и свойства покрытий, полученных методом плазменного электролитического оксидирования на авиационных магниевых сплавах // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S2. С. 36–45.
7. Preparation method of ultrasonic microarc oxidation silver-carrying antibiotic bioactive coating on magnesium and titanium surface: pat. 101899700 CN; publ. 01.12.10.
8. Method of preparing hydroxyl apatite bioceramic film by plasma micro-arc oxidization method: pat. 101054708 CN; publ. 17.10.07.
9. Preparation method of active antibacterial composite coating on surface of titanium and titanium alloy medical instrument: pat. 102677125 CN; publ. 19.09.12.
10. Manufacturing method for antibacterial titanium implant and antibacterial titanium implant by the same: pat. 20140090962 KR; publ. 18.07.14.
11. Preparation method and application of magnesium-doped porous nano titanium oxide coating: pat. 101928974 CN; publ. 29.12.10.
12. Method of preparing magnesium-doped hydroxyapatite/titania active film on surface of medical titanium alloy: pat. 102747403 CN; publ. 24.10.12.
13. Silicon doping porous nanometer titanium oxide coating and preparation method thereof: pat. 102049064 CN; publ. 11.05.11.
14. Zinc-doped porous nano-titanium oxide coating and its preparation method: pat. 102371005 CN; publ. 13.08.10.
15. Artificial tooth root or joint material and microarc oxidation preparation method thereof: pat. 102090982 CN; publ. 28. 09.11.
16. Method for preparing bio materials using coating of hydroxyapatite/zirconia compo-sites and bio materials prepared therefrom: pat. 20120002225 KR; publ. 05.01.12.
17. Preparation process of pleated hole-slot shaped titanium dioxide thin film with super wetting ability: pat. 102605411 CN; publ. 25.07.12.
18. Способ микродугового получения защитных пленок на поверхности металлов и их сплавов: пат. 2061107 Рос. Федерация; опубл. 27.05.96.
19. Электролит для получения черного керамического покрытия на вентильных металлах и их сплавах, способ его получения и покрытие, полученное данным способом: пат. 2285066 Рос. Федерация; опубл. 10.10.06.
20. Preparation method of black high-temperature oxidation resistant coating positioned on surface of titanium alloy: pat. 103060881 CN; publ. 03.07.13.
21. Способ получения покрытий: пат. 2238351 Рос. Федерация; опубл. 20.10.04.
22. Способ получения покрытий: пат. 2238352 Рос. Федерация; опубл. 20.10.04.
23. Способ плазменно-электролитического оксидирования вентильных металлов и их сплавов: пат. 2263163 Рос. Федерация; опубл. 27.10.05.
24. Электролитический способ нанесения защитных покрытий на поверхность металлов и сплавов: пат. 2294987 Рос. Федерация; опубл. 10.03.07.
25. Электролитический способ нанесения защитных электроизоляционных покрытий: пат. 2367727 Рос. Федерация; опубл. 20.09.09.
26. Способ нанесения покрытий на титан и его сплавы методом электроискрового легирования в водных растворах при повышенных давлениях: пат. 2476627 Рос. Федерация; опубл. 27.02.13.
27. Способ получения нанокompозитных покрытий: пат. 2471021 Рос. Федерация; опубл. 27.12.12.
28. Способ получения покрытий: пат. 2250937 Рос. Федерация; опубл. 27.04.05.
29. Способ получения магнитоактивных покрытий на титане и его сплавах: пат. 2478738 Рос. Федерация; опубл. 10.04.13.

30. Способ получения супергидрофобных защитных покрытий на титане и его сплавах: пат. 2441945 Рос. Федерация; опубл. 10.02.12.
31. Способ получения защитных полимерсодержащих покрытий на металлах и сплавах: пат. 2569259 Рос. Федерация; опубл. 20.11.15.
32. Shokouhfar M., Dehghanian C., Baradaran A. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by Plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. P. 2617–2624.
33. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti–6Al–4V alloy by plasma electrolytic oxidation // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 134. P. 484–492.
34. Электролит для микродугового оксидирования титана и его сплавов: пат. 1788793 Рос. Федерация; опубл. 27.05.96.
35. Microarc oxidation solution of titanium alloy wear-resistant coating and application thereof: пат. 102199785 CN; pub. 28.09.11.
36. Habazaki H., Tsunekawa S., Tsuji E., Nakayama T. Formation and characterization of wear-resistant PEO coatings formed on titanium alloy at different electrolyte temperatures // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 259. P. 711–718.
37. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti6Al4V alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 130. P. 195–206.
38. Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Гладкова А.А. Износостойкие покрытия на титановом сплаве ВТ6, получаемые методом плазменно-электролитического оксидирования // *Цветные металлы*. 2016. №2. С. 80–84.
39. Wang Y.M., Jiang B.L., Lei T.Q., Guo L.X. Microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V in Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> system solution: Microstructure, mechanical and tribological properties // *Surface & Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 82–89.
40. Chen Fei, Zhou Hai, Chen Chen, Xia Yangjian. Study on the tribological performance of ceramic coatings on titanium alloy surfaces obtained through microarc oxidation // *Progress in Organic Coatings*. 2009. Vol. 64. P. 264–267.
41. Способ получения катализатора дожига дизельной сажи: пат. 2455069 Рос. Федерация; опубл. 10.07.12.
42. Способ формирования каталитически активных слоев на титане и его сплавах: пат. 69127 UA; опубл. 25.04.12.
43. Bayati M.R., Moshfegh A.Z., Golestani-Fard F. Effect of electrical parameters on morphology, chemical composition, and photoactivity of the nano-porous titania layers synthesized by pulse-microarc oxidation // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. P. 2760–2766.
44. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГИЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.