

ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – ВАРНА

инж. Деян Яношев Веселинов

Заглавие:

**ИЗСЛЕДВАНЕ ПРОЦЕСА НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНО
АНОДИРАНЕ НА ТИТАНОВА СПЛАВ Ti-6Al-7Nb**

АВТОРЕФЕРАТ

**на дисертация за получаване на образователна и
научна степен „доктор“**

**по докторска програма: „Технология на машиностроителните
материали“
към професионално направление: 5.1 „Машинно инженерство“**

Научен ръководител: проф. д.н. инж. Христо Костов Скулев

Рецензенти:

- 1.**
- 2.**

Варна, 2019 г.

Дисертационният труд е обсъден на в катедра „Материалознание и технология на материалите“ и е насочен за защита.

Докторантът работи в катедра „МТМ“

Автор: инж. Деян Яношев Веселинов

Заглавие: Изследване процеса на електрохимично анодиране на титанова сплав Ti-6Al-7Nb

ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – ВАРНА

инж. Деян Яношев Веселинов

**ИЗСЛЕДВАНЕ ПРОЦЕСА НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНО
АНОДИРАНЕ НА ТИТАНОВА СПЛАВ Ti-6Al-7Nb**

АВТОРЕФЕРАТ

**на дисертация за получаване на образователна и
научна степен „доктор“**

Варна, 2019 г.

I. ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Актуалност на проблема

Приложението на титан и титановите сплави се увеличава през последните години в редица различни направления и отрасли за производство на различни компоненти и детайли. Конкурентноспособността на титан и титановите сплави за различни приложения се основава до голяма степен на отлична комбинация от качества, които те предлагат. Известни от тях са съотношението между здравина и тегло, ниска плътност и високи температурни възможности. Наред с многото си предимства, обаче титановите сплави се характеризират с лоши трибологични свойства при плъзгащ контакт, висок и нестабилен коефициент на триене и силна склонност към задиране. В отговор на това възникват различни методи за модифициране на повърхностния слой на титана и неговите сплави и разширяване сферите на тяхното приложение включително в медицината.

Един от често използваните методи за повърхностна обработка е процесът на електрохимично анодиране. Същността на процеса е изграждане на оксиден слой по повърхността на титанов детайл. Процесът се нарича анодиране, защото формирането на оксиден слой се осъществява върху повърхността на детайла, свързан към анода на електрическата верига.

Сплавта Ti-6Al-7Nb е разработена да замени добре познатата сплав Ti-6Al-4V специално за биомедицинските приложения. Легираната с ниобий сплав показва подобрени механични характеристики, устойчивост на корозия и биосъвместимост. Ниобий проявява подобен на ванадий ефект в стабилизиращата фаза в двоичната система Ti-Nb, което е необходимо за осигуряване на двуфазна структура. За разлика от ванадий обаче, ниобий проявява инертност. Затова ниобий е използван, като бета стабилизиращ елемент за получаване на желаната микроструктура в сплавта Ti-6Al-7Nb. Макар че приложението на Ti-6Al-7Nb е насочено основно към медицината, се смята, че тази титанова сплав има потенциал да се използва в други отрасли. Това ни дава основание да смятаме, че изследванията на методи за обработка на титанова сплав Ti-6Al-7Nb е актуален проблем.

2. Проблем

За разлика от вече добре познатата сплав Ti-6Al-4V, приложението на Ti-6Al-7Nb е основно в областта на медицината. Разширяването на областите на употреба е свързано с изследване на механичните и якостни характеристики на материала.

Относно процеса на електрохимично анодиране, основен проблем се явява липсата на конкретни данни за влиянието на отделни технологични параметри при процеса върху качествата на анодирани детайли от титанова сплав Ti-6Al-7Nb. Няма достатъчно информация за взаимовръзката между технологичните параметри на режима на анодиране и качествените показатели на изделието.

3. Цели и задачи на изследването

Основната цел на дисертационния труд е да се разшири приложението на титанова сплав Ti-6Al-7Nb, като се изследва процеса на електрохимично анодиране на детайли от тази сплав и се остановят механично якостни характеристики.

Постигането на тази цел е свързано с решаване на следните основни задачи:

1. Изследване механизма на формиране на слой от титанов оксид при електрохимично анодиране.
2. Изследване влиянието и определяни значимостта на различни технологични параметри за получаване на анодиран оксиден слой.
3. Прилагане на планиран експеримент с цел определяне влиянието на значими технологични фактори върху свойствата и характеристиките на електрохимично анодиран оксиден слой.
4. Анализ и сбор на данни за интервали на изменение на параметри на електрохимично получени оксидни филми.
5. Моделиране механизма на формиране на слой от титанов оксид при електрохимично анодиране.

4. Обект и предмет на изследване

Обект и предмет на изследване е процеса на електрохимично анодиране на титанова сплав Ti-6Al-7Nb и анодирани при различни условия детайли.

За нуждите на експерименталното изследване е разработена станция за електрохимично анодиране с възможност за контролиране на електрическите параметри напрежение и ток. Приложеното напрежение може да се контролира в диапазона от 0V до 120V, с точност до 1V, а електрическият ток може да бъде ограничен от 0A до 1A, с точност до 0,1A.

5. Методи на изследване

Методите, чрез които са постигнати поставените задачи в дисертацията, включват:

- Планиране на експеримента с процедура за избор на броя и условията на провеждане на опитите, необходими и достатъчни за решаване на поставената задача с необходимата точност;
- Проектиране и изработване на система за мониторинг на електрическите параметри ток и заряд в електролитна клетка за електрохимично анодиране в електролит на сярна киселина на образци от Ti-6Al-7Nb.
- Провеждане на експериментални изследвания, идентификация и верифициране на направените математични модели с помощта на съвременни софтуерни продукти, отговарящи на целта и задачите.

6. Място на изследване

Изследванията, представени в дисертацията, са проведени на следните места:

- Технически Университет – Варна, България – кат. МТМ, лаборатории “Нови материали и нанотехнологии”;
- АО Research Institute, Давос, Швейцария;

7. Научна новост на изследването

Като научна новост може да се определят предложените:

1. Методика за мониторинг на измененията на електричните параметри ток и заряд в електрическата верига при процеса на анодиране на детайли от титанова сплав Ti-6Al-7Nb.

2. Компютърно симулационен модел на процеса на нарастване на титанов оксид при анодиране на Ti-6Al-7Nb в електролит на сярна киселина.

3. Разработени са математически модели за определяне степанта на влияние на технологичните параметри при електрохимично анодиране на Ti-6Al-7Nb;

4. Установено е влиянието на процеса електрохимично анодиране върху параметри за повърхностната грапавост и микротвърдост на Ti-6Al-7Nb.

8. Практическа полза на изследването

Основните практически приноси се отнасят до:

1. Разработената работна станция за електрохимично анодиране на Ti-6Al-7Nb е работоспособна и с висока надеждност.

2. Разработените технологии могат да бъдат използвани за цветно кодиране за различни детайли и възли с приложение в общото машиностроене, самолетостроене и медицината.

3. Разработените технологии могат да послужат при решаването на други конструкторски и технологични задачи, свързани с повърхностното обработване на титан и титанови сплави.

4. Предложените модели, симулации, постановки и експерименти могат да се използват при решаването на конкретни инженерни задачи.

9. Аprobация на изследването

Основните резултати от изследванията са докладвани и публикувани в следните научни форуми и издания:

- 1 доклад на конференция с международно участие „Унитех“, Габрово 2016 г., България, ISSN 1313-230X;
- 1 доклад в Годишник, Том II, ТУ Варна, 2016, ISSN:1311-896X;
- 1 доклад в Сборник Резюмета на проекти, ТУ Варна, 2017 ISSN:2603-3208;
- 1 доклад на Студентска научна сесия на ТУ Варна, 2018,
- 1 доклад по проект в помощ на докторанти, към ТУ Варна, 2018
- Работата е одобрявана периодично и като цяло на заседания на катедра „МТМ“ при МТФ на ТУ-Варна.

10. Публикации по дисертационния труд

Основните етапи от разработването на дисертационния труд са отразени в 5 публикации, списък на които е приложен в края на автореферата.

II. СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Глава 1: Литературен обзор

В прегледа на литературата са разгледани основните свойства и характеристики на титан и неговите сплави. Установено е влиянието на α и β стабилизиращите елементи върху структурата, свойствата и температурата на полиморфно превръщане.

В резултат на подробно проучване е установено, че сплавта Ti-6Al-7Nb, която се използва основно в медицината, се явява добра алтернатива на вече добре познатата титанова сплав Ti-6Al-4V.

Ниската повърхностна твърдост и лошите трибологични свойства ограничават използването на титановите сплави при изработване на детайли, работещи в условия на триене и контактни натоварвания. В отговор на това развитието на технологиите за повърхностно модифициране на металите и сплавите позволява внедряване на нови съвременни методи за получаване на модифицирани повърхностни слоеве с уникални свойства и отстраняване на тези недостатъци.

Литературното проучване показва, че процесът на електрохимично анодиране на титан и титанови сплави е често използван метод за финална обработка. Същността на процеса се състои в нарастване на оксиден филм по повърхността на титановите детайли. Ползите от анодирането на титан са разнообразни и увеличават областите на приложение на сплавите според нуждите на различните технологични сектори. В края на главата са направени изводи от литературното проучване и са формулирани целта и задачите на дисертационната работа.

Глава 2: Методики на изследванията

Изложените в тази глава методики на научното изследване са свързани с реализация на поставените цел и задачи на дисертационния труд. Тези методики представляват съвкупност от известни, широкоизползвани стандартни техники за оценка на качествата на получения, в следствие на електрохимично анодиране оксиден слой и анализиране на резултатите от тях.

Избраната методика за планиране на експеримента гарантира получаване на данни с висока истинност и реален резултат от изследването. Тя дава възможност за провеждане на реални експерименти и постигане на поставените задачи в дисертационната работа с достатъчен брой опити.

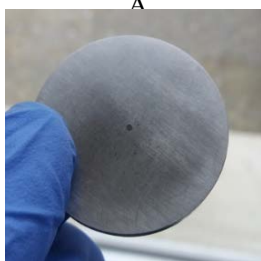
Резултатите от измерванията и изследванията се представят във вид на таблици, графики и снимков материал. Прави се анализ на получените резултати, като се дават оценки с препоръки в съответствие с приетите критерии и забелязаните тенденции.

Глава 3: Предварителни изследвания

Въз основа на направеният литературен обзор са направени предварителни експерименти, за установяване влиянието на технологични параметри върху процеса на електрохимично анодиране на титанова сплав Ti-6Al-7Nb.

1.1. Предварителни експерименти

Изменението на цветовете е използвано, като отправна точка в първия предварителен експеримент. Проведения експеримент включва описаните по долу компоненти и операции. Използваните образци за предварителен експеримент са от титанова сплав Ti-6Al-7Nb. Детайлите имат размери: диаметър - 34 мм и височина - 3мм. Електролит за процеса на анодиране е разтвор със тегловно съдържание на амониев сулфат до 10% и сярна киселина до 5%. Ваната за анодиране е пластмасов контейнер с вместимост 500ml. Катодът използван в този процес е графитен електрод, повит в кече за предотвратяване на директен дпоир между двата електрода. Електрическото захранване, използвано за процеса е с възможности за контролиране на ток в диапазон от 0 до 15 ампера и напрежение в диапазон от 0 до 20 волта. Електролита, енергоизточника, пластмасовият контейнер и електрода са част от оборудване за нанасяне на покрития, произведени от фирмата SIFCO ASC. Установката за експеримента е показана на фиг. 1.



експеримент



В резултат на проведените опити могат да се направят следните заключения:

- Цветовете на образците се изменят с нарастване на напрежението и не се променят с намаляването му.
- Възможностите за получаване на цветове, респективно дебелини на оксидния филм са ограничени от източника на напрежение.
- Действителните цветове на анодираните детайли могат да се наблюдават, едва след като повърхносите на образците са добре подсушени.
- Наблюдава се нееднородност на нюансите по повърхността на детайлите.

Получените резултати от предварителен експеримент 1 ясно показват, че възможностите за развитие на оксиден филм са пряко свързани с максималните стойности на подаваното напрежение от захранването. С цел постигане на анодирани слоеве с по-големи дебелини е проведен втори предварителен експеримент.

Вторият експеримент е проведен в две фази. Установката на първа фаза се състои в използвани три последователно свързани източника предоставящи възможност за контролиране на напрежението в рамките от 0 до 90V. Ваната за анодиране е заменена от полупрозрачен пластмасов контейнер с прозрачна стъклена бехерова чаша с вместимост 300 ml. Замяната е направена с цел осъществяване на директно наблюдение на анодирания детайл в процеса на анодиране.

Предварителната подготовка на детайлите за анодиране включва абразивно премахване на оксидния/анодирания филм с водна шкурка SMIRDEX P270,

изплакване с дестилирана вода и промиване с етилов спирт. Преминали предварителната обработка образците са анодирани при различни напрежения между 0 и 80 V. Времето за задържане на детайлите, в процеса на анодиране при различни напрежения е в диапазона 20 – 30 секунди.

Направени са следните наблюдения:

- С увеличаване на напрежението над 20V се получават различни цветови нюанси.
- Преминаващият ток, при напрежения по-високи от 60V рязко се увеличава, в следствие на което се наблюдава прегаряне на полученият анодиран слой.

Визуалните изменения получени в следствие на процеса са изобразени на фиг. 2.



Фиг. 2. Анодирани образци от Ti-6Al-7Nb при различни напрежения. Резултати от първа фаза на предварителен експеримент 2

Във втора фаза на експеримента трите последователни захранвания са заменени от трансформатор, с възможност на регулиране на напрежението до 220V. Към трансформатора са свързани прибори за измерване на протичащите ток и напрежение. Направени са нови образци с размери: диаметър - 12 mm и височина - 4 mm. Предварителната подготовка се състои в промиване с дестилирана вода и етилов спирт.

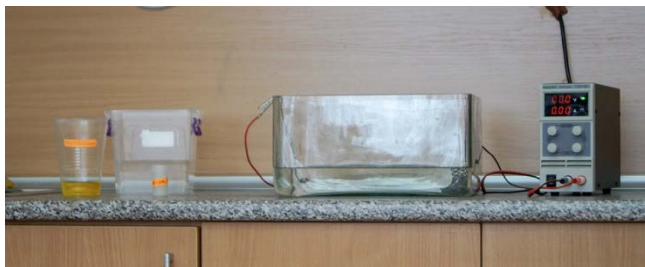
С новосформираната установка са извършени опити при условия и параметри сходни с тези от първа фаза на експеримента, като получените резултати не се различават значително. Наблюдавана закономерност по време на експеримента е, че с началото на прегарянето на слоя протичащият ток в електрическата верига рязко се увеличава и започва бурно отделяне на газ. Увеличаването на съпротивлението в процеса е възможно, като се увеличи разстоянието между електродите. Съответно е нужна по-голяма вана за анодиране. За постигането на тази цел е изработена самоделна вана от пластмаса. В тази вана електродите са отдалечени на приблизително разстояние 15-20 см един от друг, в следствие на което анодираният слой се развива без прегаряне до напрежения малко по-високи от 70V.

Известен факт е, че всеки електролит притежава специфично съпротивление. За увеличаване на съпротивлението, използваният електролит е разреден с добавяне на дестилирана вода. След направеното разреждане на разтвора са постигнати анодирани слоеве без прегаряне при напрежения до около 90V.

Направените наблюдения и обработените получени резултати при предварителни експерименти 1 и 2 дават основата за изграждане на подходяща станция за анодиране на титан и титанови сплави за провеждане на последващи експерименти.

В предварителен експеримент 3, изборът на енергоизточник е повлиян от нуждата за контролиране на параметрите напрежение и ток. Необходим е източник подаващ прав ток с възможностите за настройване на напрежението и ограничаване на максимално протичащ ток. За тази цел е избрано захранване модел KPS1203D. Енергоизточникът разполага с възможности за фино контролиране на напрежение в диапазон от 0 V до 120 V с точност до 0,1 V и ток от 0 до 3A с точност до 0,01.

Използваната ваната за анодиране е от прозрачно стъкло с размери 30 cm x 22 cm x 15 cm и вместимост 9,9 cm³. Тези характеристики позволяват регулирането на разстоянието между електродите и извършването на пряко наблюдение на протичащите в електролита процеси. Направен е електролит за експеримента - разтвор на сярна киселина с концентрация 1M. Отрицателният електрод в процеса представлява мрежа от чист титан с размери 16,5 cm x 5cm. Образците за анодиране са от титанова сплав Ti-6Al-7Nb. Общата установка на процеса е изобразена на фиг.3



Фиг. 3. Установка на предварителен експеримент 3

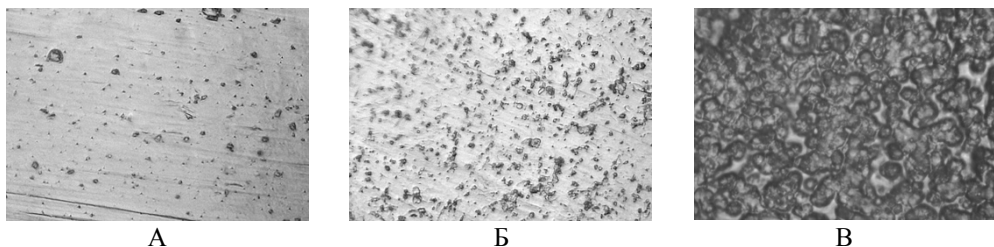
Образците за анодиране в предварителен експеримент 3 преминават предварително обезмасляване с цел отстраняване на мазнини по повърхността, за време 60 секунди в обезмаслител, след което са изплакнати в дестилирана вода.

Наблюденията и получените резултати, следствие на предварителен експеримент 3 са основание за отъждествяване на следните изводи:

- Употребата на подходящо захранване предоставя възможност за получаване на окиси при по-високи напрежения.
- Предварителната подготовка оказва значително влияние върху оптичните свойства на полученият на анодиран слой. Получените цветове при предварителните експерименти 1 и 2 изглеждат мътни и нееднородни в сравнение с тези получени при предварителният трети експеримент.
- При по-високи напрежения се наблюдава бурно отделяне на газ от повърхностите на анода. Локално, част от отделеният газ се възпламенява, като най-често това се случва на границата на електролита с въздуха.
- Наличието на замърсявания по-повърхността компроментира изграждането на оксидния слой при по-високи напрежения.

1.2. Оптичен анализ

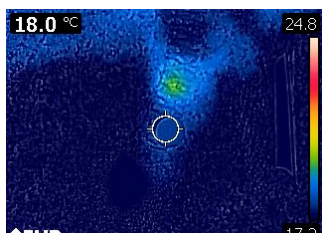
Направени са предварителни изследвания на повърхностите на електрохимично анодирани образци в електролит на сярна киселина. Посредством оптичен микроскоп с увеличение до 1000 пъти се наблюдават настъпилите изменения по повърхността на детайлите, при различните етапи в процеса анодиране. Сравнени са необработена повърхност, шлифувана с шкурки с едрина до P600, след разяждане и след анодиране. Направените наблюдения дават основание да се направи заключение, че електрохимичното анодиране влияе върху повърхностната грапавост на анодираните образци.(фиг.4)



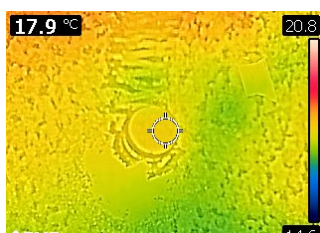
Фиг. 4. Повърхност на образец от титанова сплав Ti-6Al-7Nb: А – повърхност, шлифувана с шкурка Р600, Б – разядена (деоксидирана) повърхност, В – анодирана повърхност

1.3. Термичен анализ

Относно наблюденията на локални възпламенявания на газови мехури в електролита, по време на предварителните експерименти е направен термичен анализ с камера FLIR модел C2. Получените резултати показват, че тези възпламенявания не реализират значителна промяна на температурата в електролита.(фиг. 5)



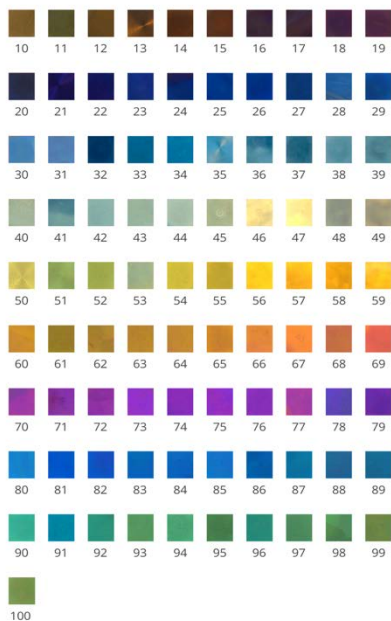
10



Фиг. 5. Изображения от термокамера FLIR модел C2 при анодиране на образец от титанова сплав Ti-6Al-7Nb при напрежение 90 V.

1.4. Цветове

Наблюдава се наличието на цветова гама, която се получава в следствие на процеса на анодиране. Този феномен се дължи на изградения оксиден слой върху титановата повърхност, който действа като дифракционна решетка. По този начин, в зависимост от дебелината на получения слой, се реализират различни цветове. Чрез контролиране на параметрите на процеса, този ефект може да се използва с декоративни, отличителни и маркетингови приложения. Направени са редица предварителни опити, при които са установявани зависимостите между приложеното напрежение и получените цветове при анодиране на титанова сплав Ti-6Al-7Nb в електролит на H_2SO_4 с концентрация 1M. Реализираните зависимости са показани



на фиг. 6.

Фиг. 6. Изменение на цветове, получени при анодиране с различно напрежение в електролитна клетка в електролит на 1M H_2SO_4

1.5. Изводи

Извършените предварителни експериментални процедури за процеса на електрохимично анодиране на титанови образци от Ti-6Al-7Nb дават основание да се формулират следните изводи:

1. Дефинирана е същността на процеса на електрохимично анодиране за титанов сплав Ti-6Al-7Nb в електролит на сярна киселина.

2. Извършени са експерименти с апаратура на SIFCO ASC., които доказват получаването на оксиден слой при напрежения до 20V.

3. С цел увеличаване на изследвания диапазон са свързани последователно три електрически източника и са извършени експерименти с възможност за подаване на напрежение до 80V. При тези експерименти подавания ток не е ограничаван. Установено е, че при подаване на напрежения по-високи от 60V, анодирания оксиден слой по повърхността на детайлите прегаря.

4. Създадена е работна станция за анодиране на детайли от Ti-6Al-7Nb, с възможности за контролиране на параметрите напрежение (от 0A до 120V, с точност до 1V) и ток (от 0A до 3A, с точност 0,1A).

5. Установено е изменението на цвятната гама на анодирани детайли от титанов сплав Ti-6Al-7Nb в електролит на сярна киселина, в диапазона от 10V до 100V.

Глава 4: Мониторинг на електрически параметри при процеса електрохимично анодиране на Ti-6Al-7Nb. Симулационен модел за растеж на оксидния слой

1. Мониторинг на електрически параметри при процеса на електрохимично анодиране на титанов сплав Ti-6Al-7Nb

1.1. Теоретични основи на методиката

Основните електрически параметри, които оказват влияние върху резултатите от анодирането са:

- Напрежение между анода и катода – напрежението приложено от захранващия източник - U [V],
- Ток през образца – I [A],
- Заряд на реакцията – Q [C],
- Плътност на тока в електролита – J [A/m²],
- Разстояние между електродите – L [m],
- Продължителност на реакцията - τ [sec].

Разстоянието между електродите – L , оказва влияние върху процеса, тъй като при изменението на L , се увеличава съпротивлението на електролита съгласно закона:

$$R = \frac{L}{\sigma \cdot S}$$

където σ е специфичната проводимост на електролита, зависеща от концентрацията на разтворените в него вещества, L е разстоянието между анода и катода, S площта на електродите.

Съгласно законите на Фарадей за електролизата, интензитетът на процеса анодиране зависи от заряда, който е въведен в електролита и реагира с него. Показател за това е отделената маса върху електродите, която се изчислява като:

$$m = k \cdot Q$$

където m е масата на отделените вещества върху електродите, т.е. масата на реагиралите елементи, Q е въведения заряд в разтвора, k е електричния еквивалент и се изразява като:

$$k = \frac{A}{F \cdot z}$$

където A е атомното тегло, z е валентността на реагиращите елементи в стопилката (в случая вода), а $F = 96,485 \text{ C/mol}$ е константа на Фарадей, показваща количеството заряд необходим за пренасяне на един килограм йони през разтвора.

Показател за интензитета на процеса анодиране и респективно за образуване на покритието от титанов диоксид, е заряда на реакцията. Известно е, че зарядът участващ в реакцията е пряко свързан с тока протичащ през изследвания детайл. Тъй като токът по време на анодирането не е постоянен за цялото време на реакцията, то за да се изчисли заряда въведен в разтвора трябва да се използва обобщения израз:

$$Q = \int_0^{\tau} i(t) dt$$

където $i(t)$ е моментната стойност на тока в електролита, а τ е продължителността на реакцията. Следователно, за да се намери заряда като основен параметър за формиране на покритие върху изследваната титаниева сплав, трябва да се направи мониторинг на тока през детайла за цялото време на процеса.

Като важен параметър за интензитета на процеса се явява и плътността на тока в електролита - J . Тъй като изследвания детайл реагира с цялата си околна повърхнина S , то зависимостта между тока през детайла и плътността на тока в електролита може да се изрази като:

$$I = \iint J d\vec{s}$$

където J е плътността на тока, S е околната повърхност на изследвания детайл, а I е токът през детайла в началото на процеса. Тази стойност на тока всъщност ще бъде максималното му ниво (I_m), тъй като с развитието на процеса и образуването на оксиден слой, токът във веригата намалява. Това е вследствие факта, че образуваното покритие е с по-голямо електрическо съпротивление в сравнение с електролита и фактически покритието се явява допълнително съпротивление в електрическата верига на електролитната клетка, което намалява тока през детайла.

От друга страна, за изотропна среда, каквато може да се счита електролита, плътността на тока може да се изрази като:

$$j = \sigma \cdot E = \sigma \cdot \frac{U}{L}$$

където σ е специфичната проводимост на електролита, E е интензитетът на електрическото поле, U е напрежението между анода и катода, а L е разстоянието между електродите. Тогава, токът във веригата (I_m) в момента на началото на реакцията ($t = 0$), т.е. преди образуването на оксидно покритие ще бъде:

$$I_m = j \cdot S = \sigma \cdot \frac{U}{L} \cdot S$$

Разбира се, практически не всички допускания от гореописаните са изпълнени и на практика измерената максимална стойност на тока се различава значително от теоретически очакваната. Това обаче, не променя стойността на главния параметър на процеса, а именно заряда на реакцията (Q), тъй като той се явява интегрална величина и не зависи от изменението на тока по време на анодирането, а само от средната му стойност и от границите на интегриране, т.е. от продължителността на процеса.

Важна особеност за точния мониторинг на процеса и коректно измерване е факта, че образецът лежи върху метална стойка от чист титан. Това означава, че токът в електролита се формира от два елемента: стойката от титан и изследвания образец. Те съставят анода на електролитната клетка. Следователно общия ток на процеса, който реално се измерва при мониторинга му [$i_{sh}(t)$] е сума от два тока: този, течащ през стойката [$i_0(t)$] и тока преминаващ през образца [$i_r(t)$]. Следователно, за да се осъществи мониторинг на анодирането на Ti-6Al-7Nb, е необходимо да се измери моментната стойност на тока през образца – $i_r(t)$ за времето на целия процес. Той се изразява като:

$$i_r(t) = i_{sh}(t) - i_0(t)$$

За изчислението на заряда, участващ в реакцията е необходимо да се намери тока $i_r(t)$ в достатъчно дълъг период от време така, че да се обхване целия процес на формиране на новото покритие, т.е. оксидния слой. Измервайки $i_r(t)$, могат да се установят няколко важни параметъра:

1. Общият заряд участващ в реакцията – Q_r ,
2. Максималната стойност на тока при започването на реакцията – I_m ,
3. Продължителност на процеса – τ .

Съгласно изразите (4.4) и (4.8), заряда на реакцията може да се изчисли като:

$$Q_r = \int_{t_1}^{t_2} i_{sh}(t) - i_0(t) dt = \int_{t_1}^{t_2} i_r(t) dt$$

където t_1 , и t_2 са моментите на началото и края на реакцията.

Максималната стойност на тока I_m се получава при най-интензивното протичане на реакцията, което както беше споменато по-горе и според източниците се очаква да бъде в началния момент на анодирането – $t = t_1$. След измерването на моментната стойност на тока $i_r(t)$, изменяща се по време на целия процес, може да се установи и I_m .

Продължителността на реакцията τ , представлява времеви интервал: $\tau = t_2 - t_1$, където t_1 е момента на начало на процеса, т.е. в момента на включване на захранващия източник, а t_2 е момента, в който стойността на тока на реакцията е спаднало до нивото на тока протичащ през електродите без детайл, т.е. тогава зарядът в електролита се обменя основно през стойката на детайла. Тъй като

реакцията практически не спира, поради периодичното отхвърляне на покритието върху обработвания детайл вследствие натрупаното механично напрежение в структурата му, то $t_2 \rightarrow \infty$. Тогава за практически край на реакцията може да се приеме моментът в който голяма част от покритието TiO_2 вече е формирано. Можем да приемем за край на реакцията момента, в който I_m е спаднал до 10% от стойността си, т.е:

$$i(t_2) = 0,1 I_m.$$

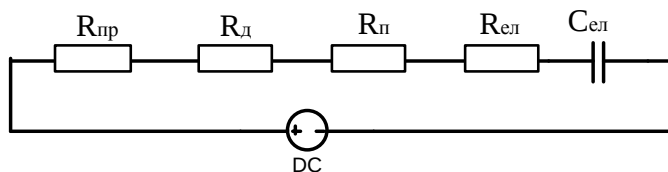
1.2. Електрическа схема и предварителни изчисления

Известна е конструкцията на електролитната клетка, която представлява метални електроди с електролит между тях. Електролитът, в зависимост от концентрацията на разтвора притежава определена диелектрична проницаемост. Следователно цялата конструкция в зависимост от качествата на елементите в нея ще проявява характеристиките на един кондензатор, чиито параметри определят неговия капацитет съгласно израза:

$$C = \varepsilon \frac{A}{L}$$

където ε е диелектричната проницаемост на електролита, A е площта на електродите, а L е разстоянието между тях.

С оглед направените до сега допускания, електрически процеса може да се представи чрез следната опростена заместваща електрическа схема показана на фиг.7.



Фиг. 7. Еквивалентна заместваща схема на свързване при анодиране на титаниева сплав Ti-6Al-7Nb

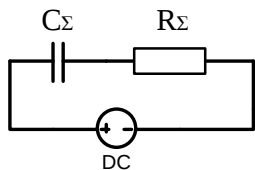
В схемата:

- $R_{пр}$ е преходното електрическо съпротивление между анода и детайла. Както беше споменато по-горе анода представлява мрежа от чист титан.
- R_d е електрическото съпротивление на детайла от титаниева сплав – Ti6Al7Nb.
- R_p е съпротивлението на създаденото покритие от TiO_2 ,
- $R_{ел}$ е съпротивлението на електролита,
- $C_{ел}$ е капацитетът на електролитната клетка.

Съпротивленията $R_{пр}$ и R_d са с много малка стойност, тъй като $R_{пр}$ е контактно съпротивление от порядъка на няколко $m\Omega$, а стойността на R_d се получава чрез израз (4.1) при специфична проводимост на Ti-6Al-7Nb - $\sigma_{сп} = 7,14 \cdot 10^5 \text{ s/m}$ и форма и размери на образеца. Тогава, $R_d = 74 \mu\Omega$.

За използваните работни разстояния между електродите при планирането на експеримента ($10 \div 20$ cm) и при специфична проводимост на 1M разтвор на сярна киселина $\sigma = 42,7$ S/m, което е ≈ 10 % тегловна концентрация на разтвора и използвайки израз (4.1), Rел се получава в границите ($21,4 \div 42,8$) Ω .

Установено е, че всички съпротивления от еквивалентната заместваща схема имат сравнително малка стойност. От друга страна съпротивлението на формираното покритие от титанов диоксид – Rп е със значително по-голяма стойност и проявява качествата на полупроводник. Стойността на дебелината на покритието δ се изчислява, като се има предвид факта, че всеки 1V приложено напрежение между анода и катода, формира покритие с дебелина $\delta = (1,3 \div 1,7)$ nm. За целта на предварителните изчисления се приема средна стойност за посочения интервал и диапазон на работното напрежение $U = (10 \div 100)$ V. Тогава, за размерите на образца при дебелина на покритието $\delta = 15 \div 150$ nm и специфично съпротивление на TiO_2 при температура 300 K - $\rho = 3,88$ M Ω m, ще се получи $R_p \approx 1,03$ k Ω . Това означава, че поради значително по-голямото съпротивление на формираното покритие върху детайла и спецификата на формираната микроструктура, то също притежава определена диелектрична проникваемост и проявява качествата на кондензатор в електрическата верига. Този кондензатор има значително по-голяма стойност от кондензатора на клетката, тъй като дебелината на покритието е от порядъка на нанометри. Имайки предвид горните допускания то еквивалентната електрическа схема придобива вида показан на фиг. 8.



Фиг. 8. Еквивалентна заместваща схема на конструкцията с електролизер - изследван образец.

В схемата на фиг.8 R_Σ отразява еквивалентното активно съпротивление на веригата, а C_Σ отразява еквивалентния кондензатор, чиито компоненти са: кондензатора на формираното покритие от TiO_2 и кондензатора на електролизера. При включването на захранването, върху показаната еквивалентна схема, всъщност се прилага въздействие от тип стъпална функция или функция на Хевисайд. Тогава, токът във веригата ще бъде от вида:

$$i(t) = \frac{U_s}{R_\Sigma} \exp\left(-\frac{t}{R_\Sigma C_\Sigma}\right)$$

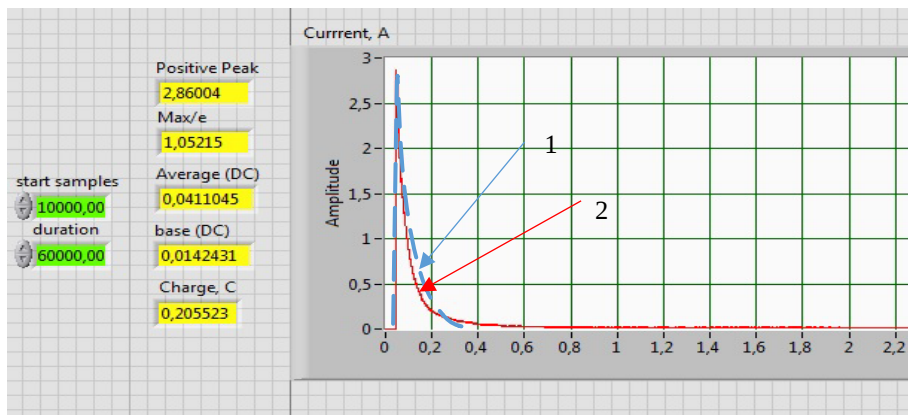
Поради влиянието на анода, върху който се поставя детайла и генерирания от него ток $i_0(t)$ и имайки предвид уравнения (4.8) и (4.10) измереният ток във веригата ще има вида:

$$i_{sh}(t) = i_0(t) + \frac{U_s}{R_3} \exp\left(-\frac{t}{R_3 C_\Pi}\right)$$

Създадена е измервателна система съобразно по-горе описаната методика. За визуализиране на измерванията е използван софтуер LabVIEW. Направени са

измервания и са получени резултати за електричните параметри при реално изпълнени процеси на електрохимично анодиране на детайли от Ti-6Al-7Nb.

Установено е, че теоритичния резултат от монитора на токовия параметър (фиг. 9) съответства на реално получения такъв при процеса на електрохимично анодиране на титанова сплав Ti-6Al-7Nb, като съответствието е в рамките на 97%. Това ни дава основание да смятаме, че новосъздадената методика е с достатъчна надеждност и работоспособност.



Фиг. 9. Резултати от измерване на времедиаграмата на тока на реакцията
1 – теоретичен модел, 2 – реално измерване

2. Модел за растеж на оксидния слой

2.1. Теоретичен модел за растеж

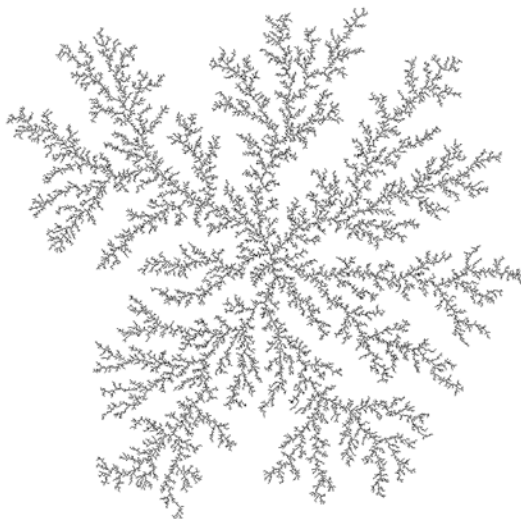
През последните години анодирането е широко използван процес за разстеж на оксидни слоеве върху титанови детайли. Известно е, че оксидните тънки слоеве получени в процеса на анодиране на титан могат да придобият различни структури. В литературата са упоменати порести и нанотуболарни слоеве, получени в следствие на електрохимично анодиране. Получаването на тези разновидни структури зависи от модифициране на условията, при които е проведен процеса. Известно е, че при електрохимично анодиране на титан и титанови сплави в електролит на сярна киселина, полученият оксиден слой е от порест тип.

При наблюдение на микроструктурни изображения получени от сканиращ електронен микроскоп (СЕМ) на анодирани титанови образци, е установено, че в действителност не се наблюдава точно определено разпределение на порестата структура в триизмерното пространство. Получените структури предполагат нарастване, реализирано в следствие движение на градивните частици на случаен принцип. С оглед на това, може да предложим следния теоретичен модел за формиране на оксиден слой: Първо, предполагаме, че при въвеждане на енергия в електролитната клетка, по повърхността на анодирания титанов детайл се формират центрове (зародиши), от които започва формирането на слоя. Приложеното в електролита електрично поле йонизира частиците, което води до хаотичното им

движение в посока към електродите. При контакт на йонизирана частица със зародиш от титановата повърхност, нейното движение се преустановява, тя прилепва и става част от формирания център. След това друга частица, като по този начин центровете нарастват. В резултат на това се образува силно пореста структура.

В природата, подобен начин на формиране на структури е често срещано явление. Това прави растежа на такива сложни структури интересна област на изследване за дълъг период от време. През годините са представени различни модели, за да се обяснят тези явления. Най-голямо внимание получава моделът на агрегация ограничена от дифузия (Diffusion Limited Aggregation).

Към настоящия момент има различни начини за компютърно симулиране на този процес. Най-често срещаната симулация започва с бяло изображение, в центъра на което се намира един черен пиксел. Нови точки се въвеждат по границите и произволно се придвижват в изображението. Когато точките са достатъчно близо до съществуващ черен пиксел, те прилепват и спират движението си. Пример за това е показан по-долу на фиг. 10.



Фиг. 10. Пример за симулация на DLA

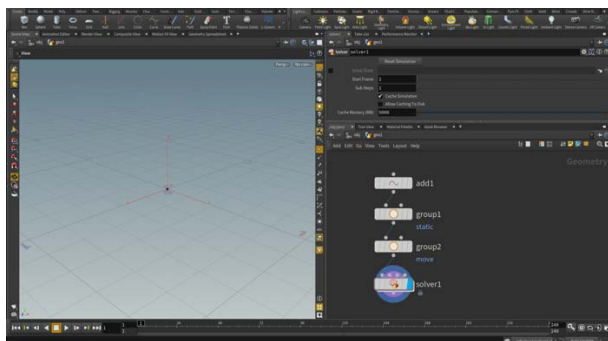
2.2. Симулационен модел за растеж на TiO_2 слой

Преобладаваща част от случаите използват двуизмерни модели за компютърни симулации на процеса. С цел по-добро графично представяне на предложения модел за нарастване на титанов оксиден слой в тази глава е използван 3D модел. За целта на изграждане на симулация за графично представяне на теоретичния модел е използван софтуерния продукт Houdini 16.0 на компанията SideFX. Използваната методика за симулация е представена от Мориц Швинд и може да бъде разгледана в детайли на онлайн ресурсната платформа Entagma.

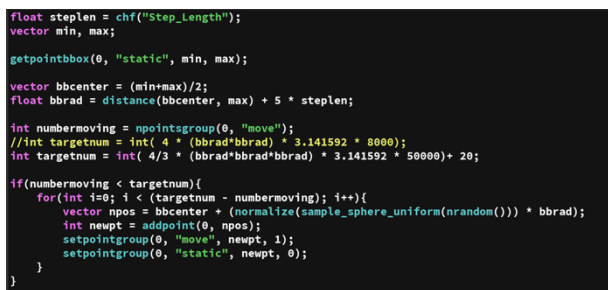
Основните стъпки за осъществяване на компютърната симулация може да опишем по следния начин:

Първо създаваме една точка, която представлява зародиш (начален център), от където започва симулацията. Това се осъществява чрез добавяне на възел (node) add. След това е необходимо да създадем две групи. Едната група ще съдържа статичните точки, а друга - динамичните (движещите се). В групата на статичните точки ще се съхраняват точките, които са влезли в контакт със зародиша и нарастналият клъстер. Това са точките, преустановили движението си. От тези точки се състои формиращия слой. Динамичните точки се намират в друга група, която служи за симулация на йонизирани частици. След като сме създали групите, преминаваме към създаването на следващата възлова точка - solver, където настройваме симулацията. (фиг. 11)

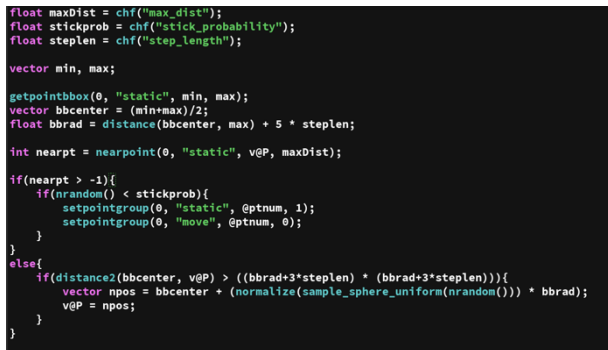
Във възела solver, първо създаваме pointwrangle, който служи за създаването на движещи се частици. В полето VEXpression трябва да въведем код за дефиниране на променливи, които ще използваме за симулацията (фиг. 12).



Фиг. 11. Начало на процеса на моделиране на DLA в софтуерна среда на SideFX Houdini. Възли: А – за добавяне на частица (зародиш), Б – група за статични частици, В – група за динамични частици, Г – solver за настройки на



Фиг. 12. Код за дефиниране на променливи. Въвежда се в полето VEXpression на първия създаден pointwrangle във възела solver



Фиг. 13. Код за дефиниране на променливи. Въвежда се в полето VEXpression на втория създаден pointwrangle във възела solver.

Следващата стъпка, която предприемаме е добавянето на втори pointwrangle. В този възел се настройва проверка за статични точки в близост до движещите се. Това се прави, като въведем кода, показан на фиг.13 в полето VEXpression на втория pointwrangle. Необходимо е да се създаде още един – трети pointwrangle, където се въвежда кода от фиг. 14.

```
vector vel = volumesamplev(1, 0, v@P);  
  
vector step = nrandom() * {2,2,2} - {1,1,1};  
float steplen = chf("Step_Length");  
  
v@P += step * steplen + vel;
```

Фиг. 14. Код за дефиниране на променливи. Въвежда се в полето VEXpression на третия създаден pointwrangle във възела solver.

Резултатът от предприетите действия до момента е нарастващ облак от точки със сферична форма. Това се дължи на факта, че се визуализират всички стаични и динамични точки от двете групи. Визуализира се съвкупността от точки събрани в централната част на получения сферичен облак. Това са статичните точките, които се намират в група static. Останалите точки са динамични, което се наблюдава при пускане на симулацията.

За да визуализираме само статичните точки трябва да добавим допълнителната връзка blast след връзката solver. В тази връзка трябва да зададем името на групата, която ще остане скрита за полето за визуализация.

До тук приключва изграждането на основния принцип за симулиране на процеса дифузионно лимитирана агрегация. Резултатите са произволно нарастващи дендритни струкури.

Обаче, за да визуализираме коректно предложения механизъм на изграждане на структурата на оксидния слой, е необходимо да се въведе вектор за скоростта на нарастване. Този вектор ще бъде добавен, към произволно генерираните точки. Това се осъществява чрез използването на обем и обемен оператор.

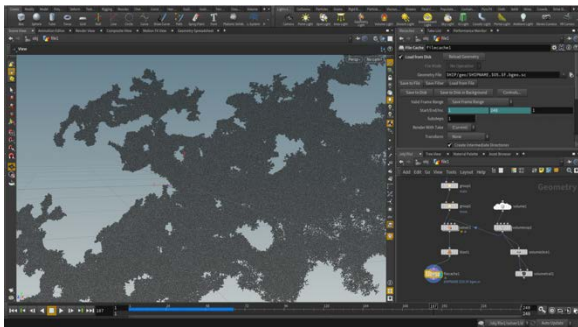
След като създадем обем (volume) и обемен оператор (volumeop), трябва да въведем настройки, които ще ни позволят да използваме необходимата информация от тези взаимовръзки. Необходимата информация, която трябва да се повълни за обема е наименование, вид – вектор, размер и резолюция. Настройването на обемен оператор изисква няколко допълнителни елемента.

Когато настроим взаимовръзките и зависимостите в обеменния оператор, предстои да направим връзка между оператора и възела solver. Това се осъществява посредством свързване на изхода на обеменния оператор с втория входа на оператора solver. След това, в solver трябва да добавим връзка между вход 2 и третия оператор pointwrangle. С това приключва предварителната настройка на компютърната симулация.

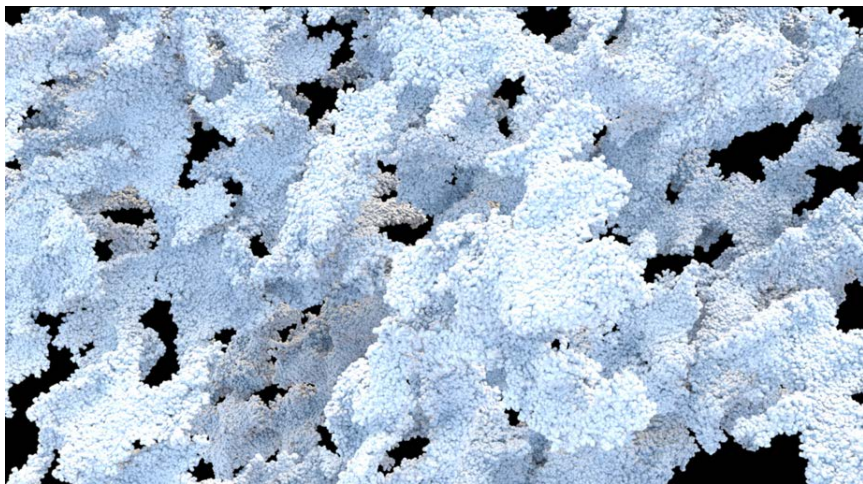
След като сме настроили всички взаимовръзки в системата може да стартираме симулация. Трябва да се отбележи, че една симулация изисква голяма процесорна мощ, продължително време и памет. Също така всяка една симулация произвежда индивидуален визуализиран резултат, тъй като процесът се основава на случайното движение на частиците, което е заложено в теоретичния модел.

Направените симулации показват, че наличието на оперативна памет (RAM) ограничава интервала на визуализираната симулация. Превишаването на максималната оперативна памет води до премахване на кеширани в паметта моменти от началото на времевата линия. Този резултат силно ограничава, възможността за пордочно разглеждане на симулационния модел за процеса на нарастване. За реализирането на възможност за разглеждане на пълния симулационен модел, най-добрия вариант е кеширане (запазване) на симулирания модел в отделни файлове на твърдия диск на компютъра. Това се осъществява чрез оператора file cache.

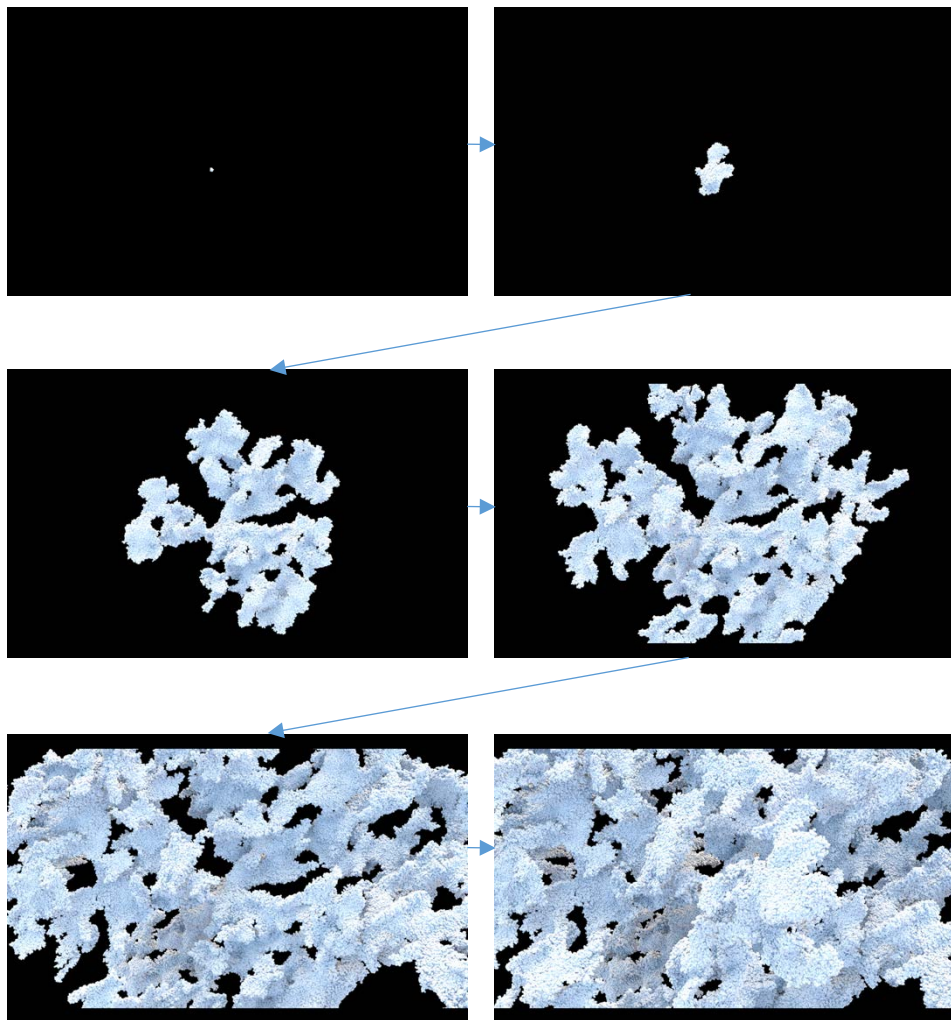
След кеширане в паметта на твърдия диск, всяка една симулация може да се зареди обратно в софтуера. (фиг.15) По този начин разглеждането на нарастването на модела се осъществява бързо, тъй като не се изисква допълнително процесорно пресмятане на симулацията. Някои параметри за визуализиране могат да бъдат променяни в последствие. Такива са например размер на частиците, цвят, среда. Пример за графично изображение на модел е показан на фиг. 16. Части от развитието на реализирана симулация са показани на фиг.17.



Фиг. 15. Модел за представяне на нарастващ титанов оксиден слой при процес на електрохимично анодиране в електролит на сярна киселина в софтуерна среда Houdini.

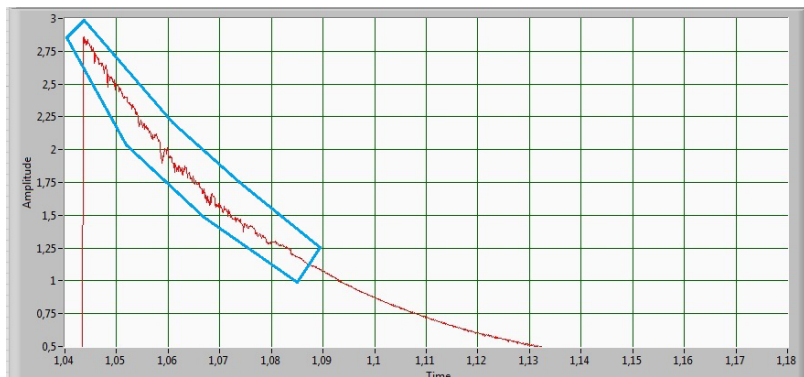


Фиг. 16. Рендер на симулационен модел за представяне на титанов оксиден слой



Фиг. 17. Графично представяне на нарастващ титанов оксиден слой при процес на електрохимично анодиране в електролит на сярна киселина

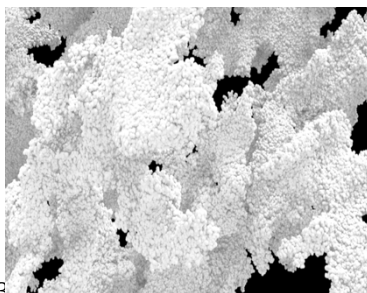
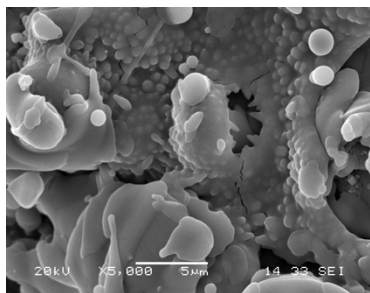
Предложеният модел за формиране на титанов оксиден слой, получен в следствие на анодиране на титанова сплав Ti-6Al-7Nb в електролитен разтвор на сярна



киселина, се основава на наблюдения на резултати получени в следствие на реални експерименти. При възпроизвеждане на направена симулация се наблюдава характерно неравномерно нарастване на формата, което е в унисон с направените изследвания за измененията на електрическия ток. На фиг. 18 са представени резултати за изменението на тока при формиране на оксидния филм.

Фиг. 18. Случайни смущения и флукутации, оказващи влияние върху тока по време на реакцията

Освен флукуациите, които се наблюдават при нарастване на слоя, в следствие на растежа се формират определени структури. Поради малките си размери, тези структури могат да се наблюдават единствено при високо микроскопско увеличение. Оптическите микроскопи са неподходящи за наблюдение на тези структури. Използвайки сканиращ електронен микроскоп може да наблюдаваме получената микроструктура на оксидния слой. Като разгледаме получените микроструктури от СЕМ се наблюдава идентичност между реалните резултати и симулациите, което дава основание да приемем предложенаия модел за нарастване на оксиден слой, получен при анодиране на титанова сплав Ti-6Al-7Nb в електролит на сярна киселина за достоверен. Сравнителна картина на изображение на микроструктурата на оксиден слой и структура получена в следствие на компютърния симулационен модел е полазана на фиг. 19.



А

Б

Фиг. 19. Сравнение на структури на: А – изображение от СЕМ на получен титанов оксид, Б – симулационен модел за формиране

3. Обобщения и изводи

1. Създадена е методика за мониторинг на измененията на електричните параметри ток и заряд в електрическата верига при процеса на анодиране на детайли от титанова сплав Ti-6Al-7Nb.

2. Създадена е методика за визуализация на процеса на нарастване на титанов оксид при анодиране на Ti-6Al-7Nb в електролит на сярна киселина. Разработената методика показва 97% достоверност на резултатите сравнени с реално анодирани детайли от Ti-6Al-7Nb.

Глава 5: Изследване влиянието на технологични параметри в процеса електрохимично анодиране на Ti-6Al-7Nb

5.1. Планиран експеримент

Известно е, че свойствата на титановите оксиди получени при процес на електрохимично анодиране могат да варират в доста широка гама чрез промяна на параметрите на процеса. В следствие на предварителните експерименти, описани в глава III, е осъществен експеримент изследващ влиянието на различни електрически потенциали, време и разстояние между електродите, върху процеса.

Константни фактори влияещи върху процеса са:

- концентрация на електролитния разтвор – 1M H₂SO₄,
- pH – 0,96
- температура на електролитния разтвор – 20,5 °C
- захранване – KPS 1203D – DC, 0-120V, 0-3A
- материал на катода – Ti (мрежа)

Образци използвани в експеримента са от титанова сплав Ti-6Al-7Nb имат еднакви размери ($\phi = 12 \text{ mm}$ $h = 4 \text{ mm}$) и преминават предварителна подготовка. Предварителната подготовка на образците се състои в два етапа на механична и химична обработка. Първо образците се обработват механично, като преминават шлифоване с шкурка с едрина на зърното 400 за време 45 секунди, последвано от шлифоване с шкурка с едрина 600 в продължение на 30 секунди. По този начин образците придобиват приблизително еднаква грапавост на повърхността.

След механичната обработка образците преминават химично обезмасляване и премахване на естествено образувания оксид на повърхността. Трябва да се отбележи, че премахването на замърсявания и деоксидиране на повърхностите на образците оказват значително влияние върху получените, при електрохимично анодиране филми.

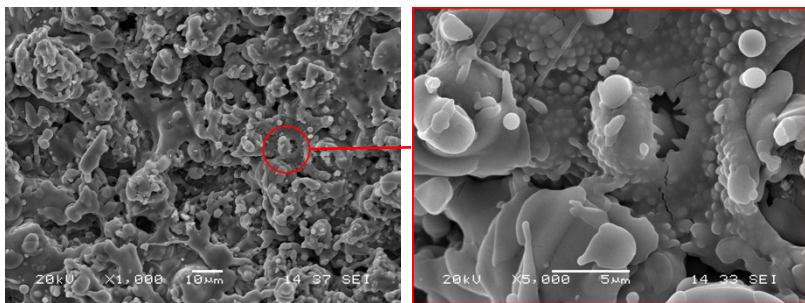
За планираният експеримент е избрана методика с три променливи фактора и 15 опита. Входните фактори са съответно X1 – напрежение (V), X2 – време (s) и X3 – разстояние между електродите (cm).

Обработката на данните от експеримента се извършва на разработена програма с програмен продукт „Microsoft Excel“ в съответствие с известни формули от математическата статистика.

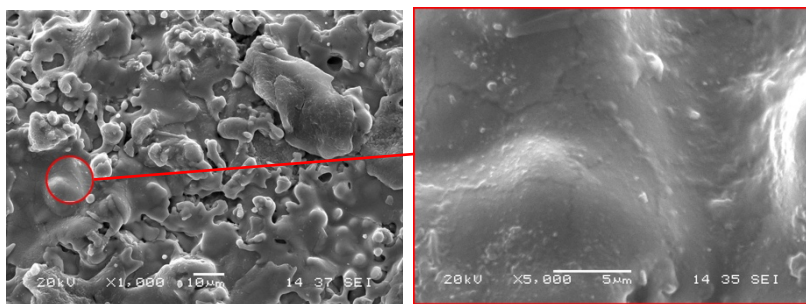
5.2. Изследване на микроструктура на електрохимично анодиран Ti-6Al-7Nb

Направените изследвания на процеса на електрохимично анодиране на титан показват, че параметрите на режима са пряко свързани с микроструктурата и механичните параметри на новоформираните оксидни слоеве върху титанова сплав Ti-6Al-7Nb. Изследваната микроструктура показва характерна нееднородност и порестост на електрохимично формираните оксидни слоеве. (фиг.20)

Анализа на микроструктурата сочи, че с увеличаване на напрежението от 10V до 100V оксидния слой се насища и придобива по-висока плътност (фиг. 21). Влиянието на времето и разстоянието между електродите, в изследвания интервал имат подобна тенденция. Наблюдават се пукнатини, които най-вероятно са получени в следствие на вътрешни напрежения при нарастването на слоя. С увеличаването на плътността на слоя, разстоянията между получените пукнатини намаляват.



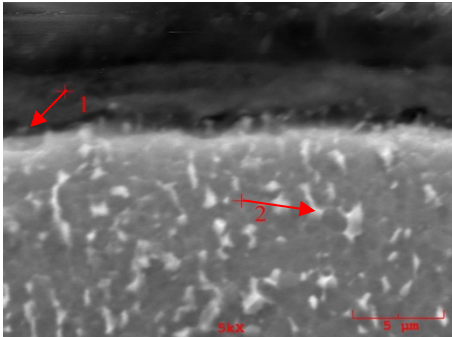
Фиг. 20. Изображения от СЕМ на анодирани образци от Ti-6Al-7Nb в електролит на H_2SO_4 при 10 V



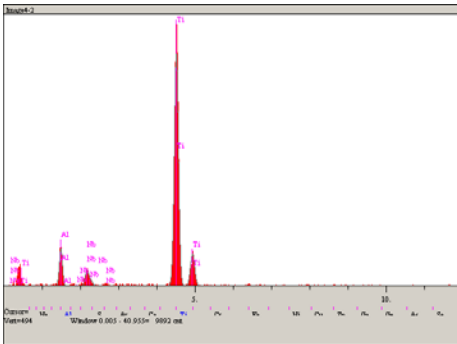
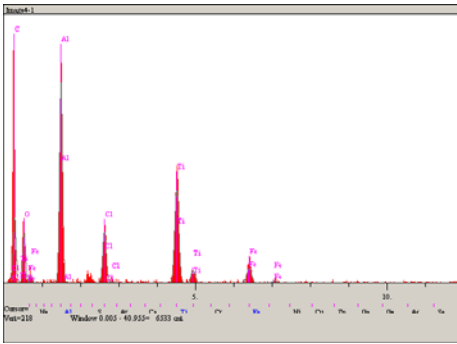
Фиг. 21. Изображения от СЕМ на анодирани образци от Ti-6Al-7Nb в електролит на H₂SO₄ при 100 V

5.3. Елементен анализ

За да се определи разпределението на отделните елементи в слоя е използван EDS анализ. Анализа на резултатите на анодирания слой за титановата сплав Ti-6Al-7Nb е проведен в различни точки и зони (фиг. 22).



Фиг. 22. Микроструктура и точки на изследване на електрохимично анодиран Ti-6Al-7Nb при напрежение 100V, време 90 секунди и разстояние между електродите 10cm.



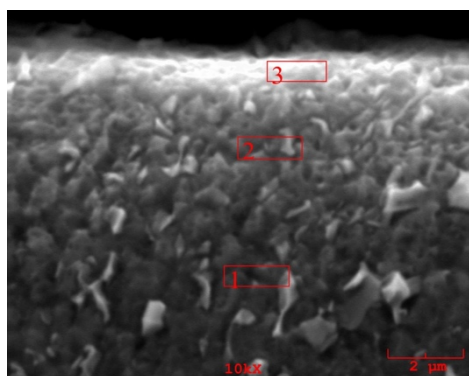
А **Б**
Фиг. 23. Разпределение на химичните елементи в А – точка 1 Б – точка 2

Таблица 1. Разпределение на химичните елементи в точка 1

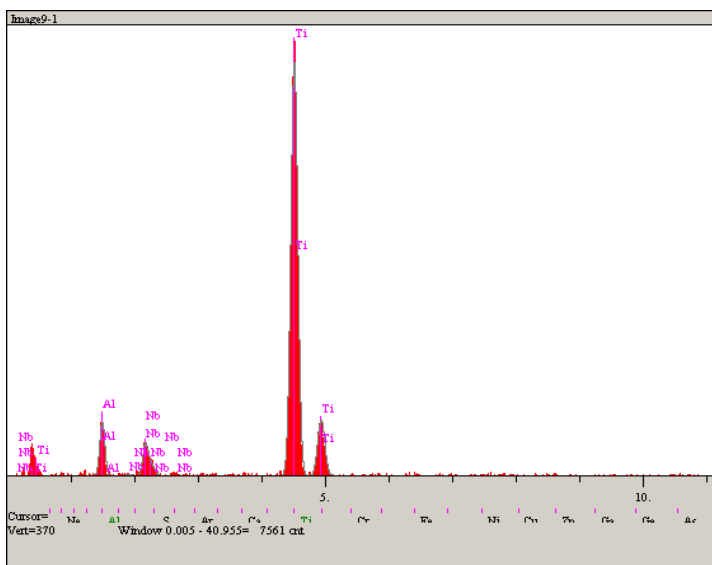
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	49.95	4.468	35.684	wt.%	
O	Ka	35.09	3.745	26.919	wt.%	
Al	Ka	162.46	8.058	15.908	wt.%	
Cl	Ka	48.7	4.412	4.544	wt.%	
Ti	Ka	103.38	6.428	13.005	wt.%	
Fe	Ka	19.65	2.802	3.94	wt.%	
				100	wt.%	Total

Таблица 2. Разпределение на химичните елементи в точка 2

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
Al	Ka	67.83	5.208	9.36	wt.%
Ti	Ka	578.54	15.209	84.466	wt.%
Nb	La	31.69	3.56	6.174	wt.%
				100	wt.% Total



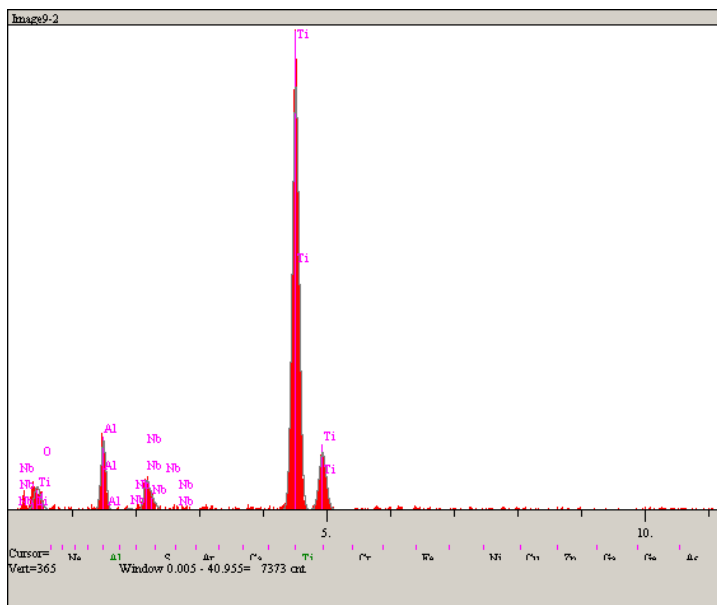
Фиг. 24. Микроструктура и зони на изследване на електрохимично анодиран Ti-6Al-7Nb при напрежение 100V, време 30 секунди и разстояние между електродите 10cm.



Фиг. 25. Разпределение на химичните елементи в зона 1

Таблица 3. Разпределение на химичните елементи в зона 1

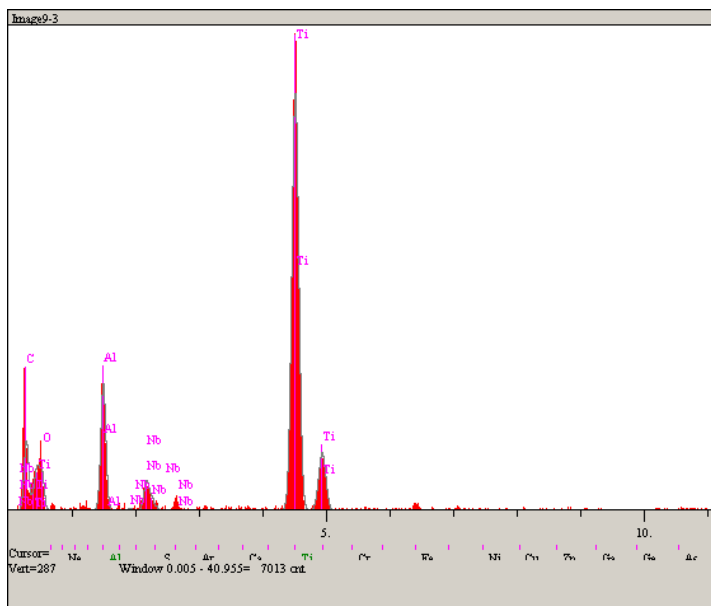
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
Al	Ka	44.57	4.22	13.435	7.779	wt.%
Ti	Ka	465.58	13.645	83.154	85.43	wt.%
Nb	La	28.13	3.354	3.411	6.801	wt.%



Фиг. 26. Разпределение на химичните елементи в зона 2

Таблица 4. Разпределение на химичните елементи в зона 2

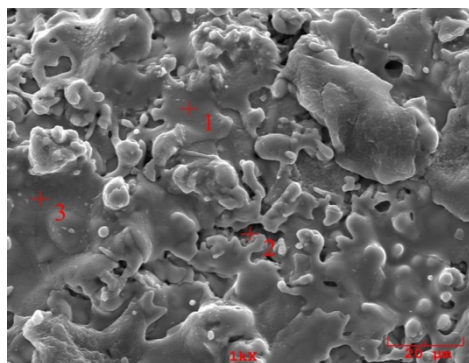
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
O	Ka	4.39	1.325	23.194	9.521	wt.%
Al	Ka	51.88	4.555	12.32	8.529	wt.%
Ti	Ka	436.99	13.219	62.099	76.262	wt.%
Nb	La	24.17	3.109	2.386	5.688	wt.%
				100	100	wt.%
						Total



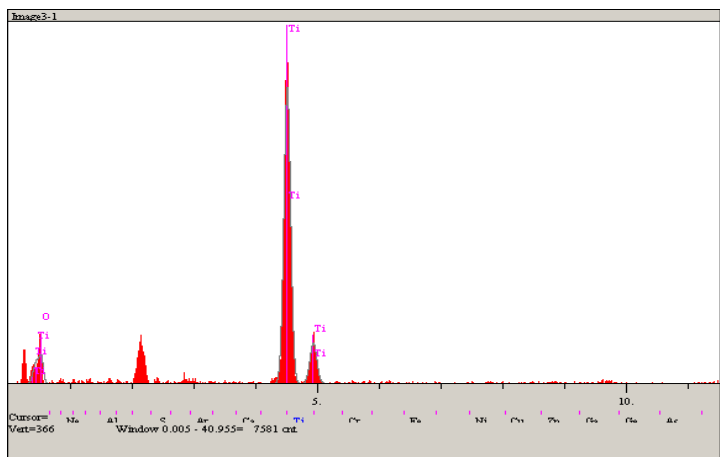
Фиг. 27. Разпределение на химичните елементи в зона 3

Таблица 5. Разпределение на химичните елементи в зона 3

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units
C	Ka	37.93	3.895	37.466	19.692	wt.%
O	Ka	18.23	2.7	32.698	22.893	wt.%
Al	Ka	74.57	5.461	7.349	8.677	wt.%
Ti	Ka	338.81	11.64	21.657	45.365	wt.%
Nb	La	17.95	2.679	0.83	3.373	wt.%



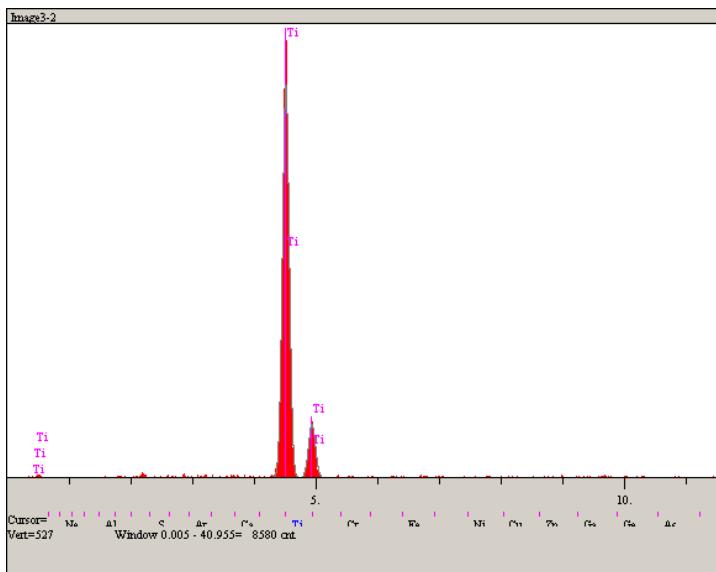
Фиг. 28. Микроструктура и точки на изследване на електрохимично анодиран Ti-6Al-7Nb при напрежение 100V, време 30 секунди и разстояние между електродите 10cm.



Фиг. 29. Разпределение на химичните елементи в точка 1

Таблица 6. Разпределение на химичните елементи в точка 1

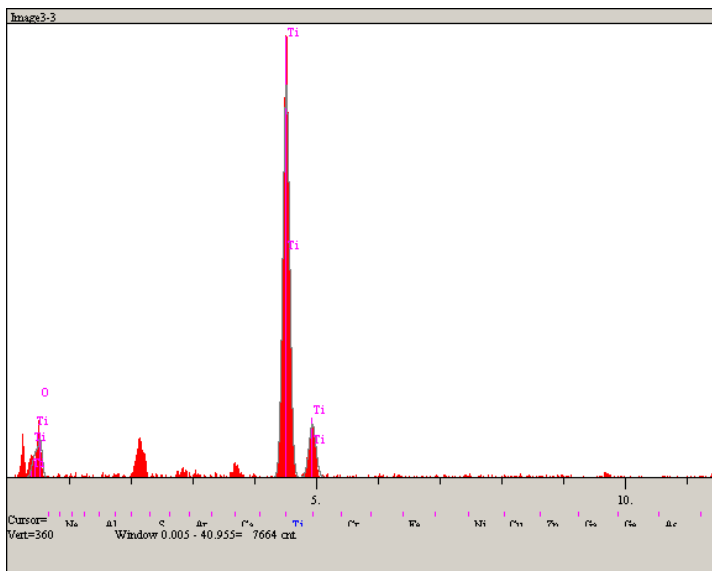
El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
O	Ka	23.31	3.052	62.984	36.254	wt.%	
Ti	Ka	409.81	12.799	37.016	63.746	wt.%	
				100	100	wt.%	Total



Фиг. 30. Разпределение на химичните елементи в точка 2

Таблица 7. Разпределение на химичните елементи в точка 2

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ti	Ka	624.76	15.804	100	100	wt.%	
				100	100	wt.%	Total



Фиг. 31. Разпределение на химичните елементи в точка 3

Таблица 8. Разпределение на химичните елементи в точка 3

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
O	Ka	24.71	3.144	63.25	36.519	wt.%	
Ti	Ka	427.65	13.078	36.75	63.481	wt.%	
				100	100	wt.%	Total

Разпределението на химичните елементи по повърхността и в дълбочина има голямо значение за качествата на обработените детайли. Анализът на резултатите показва, че на повърхността се наблюдава наличие на титан и кислород, които формират оксиден слой с размери до 200 nm. Близко до повърхността концентрацията на алфа и бета легиращите елементи в сплавта намалява. В дълбочина съдържанието на кислород намалява, а наличието на алуминий и ниобий се увеличава. Този ефект може да обясним с по-високата активност на титан.

5.4. Електричен заряд

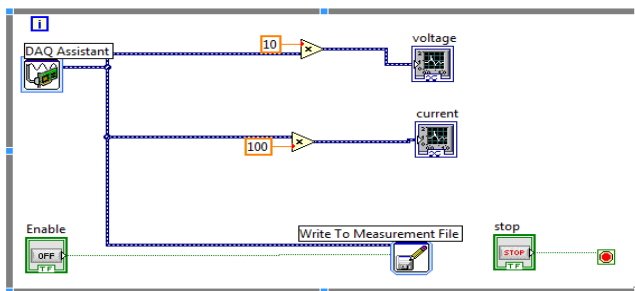
Направено е изследване за отчитане на въведения в системата електрически заряд, като е използвана схемата за мониторинг на процеса описана в Глава III на

настоящата работа.

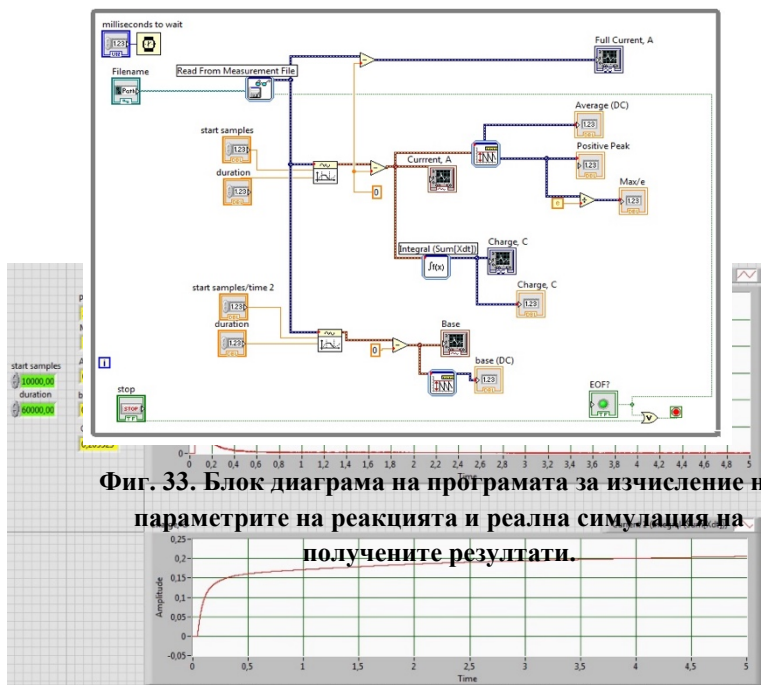
Получени са резултати на базата на пълния факторен експеримент с три вариращи фактора – X_1 , X_2 , X_3 съответно – напрежение (U_s), време за анодиране (t), разстояние между електродите (L).

Използван е оригиналният софтуер на производителя на измервателната система – LabVIEW. LabVIEW е графично ориентиран софтуер, чрез който могат да се реализират настоящите измервания и да се следят в реално време основните електрически величини на процеса (U_s , $i(t)$), както и да се изчислят важните параметри, които го характеризират (Q_r , t_r).

На фиг. 32, 33 и 34 са показани блок диаграмите и фронт панела на двете програми, които са използвани в настоящия експеримент, както и фронт панела за визуализация на получените резултати.



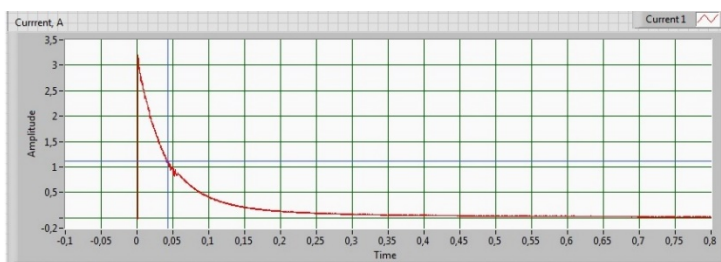
Фиг. 32. Блок диаграма на програмата за измерване тока и напрежението при анодирането в реално време



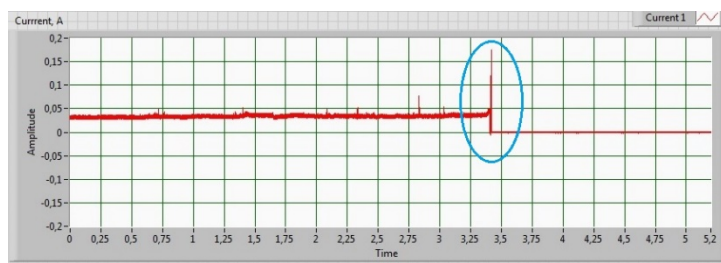
Фиг. 33. Блок диаграма на програмата за изчисление на параметрите на реакцията и реална симулация на получените резултати.

Фиг. 34. Фронт панел на програмата за визуализация на получения резултат от измерването. Горе е времедиаграмата на тока на реакцията, а на долната графика е въведеният заряд в разтвор с нарастване времето на реакцията.

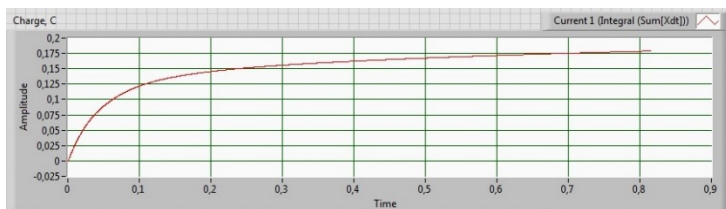
На фиг. 35 – 39 са показани някои от графиките за измерения ток на реакцията в различни етапи на процеса, За някои от по-важните моменти, процесът е разгледан в по-детайлно.



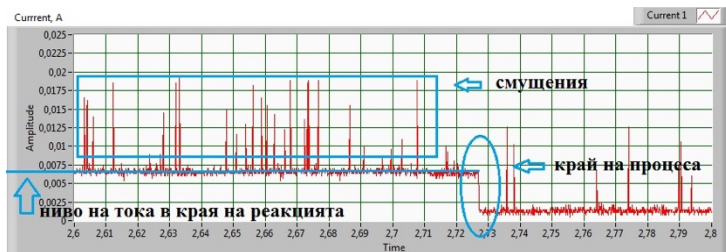
Фиг. 35 Изменение на общия ток на реакцията в началото на реакцията.



Фиг. 36. Край на процеса според планираното време на експеримента (изключване на захранващия източник).



Фиг. 37. Натрупване на заряда на реакцията във времето.



Фиг. 38. Случайни смущения и флуктуации оказващи влияние върху основния ток в началото на реакцията.

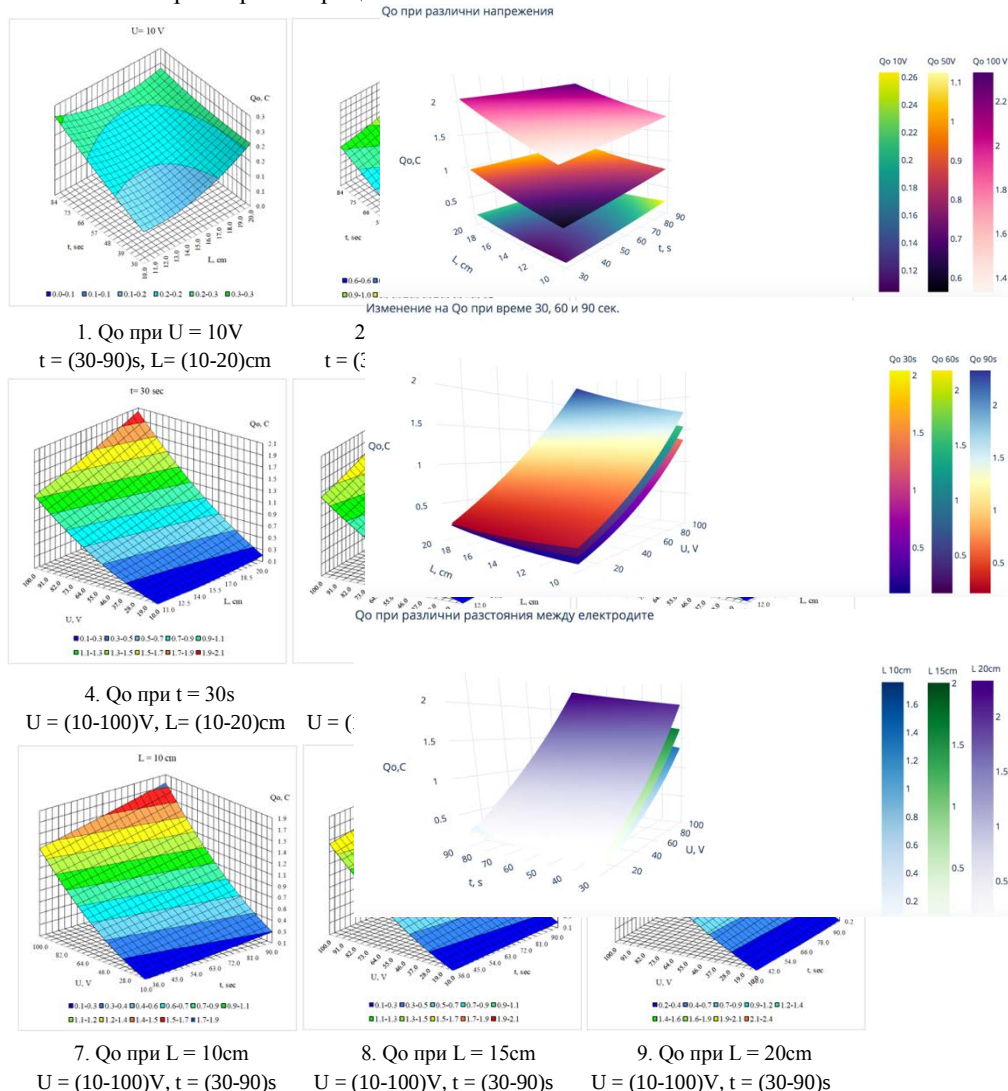


Фиг. 39. Смущения в края на реакцията. Нивото на тока в края на реакцията и момент на преустановяване на процеса.

Ясно може да се, наблюдава законът, по който се развива самия процес. (фиг.35) Той напълно отговаря на теоретично очаквания закон на изменение на тока, а именно експоненциална зависимост с отрицателен показател. Големината на импулса в началото на реакцията зависи от големината на приложеното напрежение. Графично може да се установи, както токът в края на реакцията, така и смущенията, които се наслагват върху работния ток (фиг. 37 и фиг. 39). Последните се явяват вследствие неравномерността на протичане на реакцията породена от грапавостта на

повърхностната структура на образеца, както и случайният принцип, по който се образуват и отделят газовите мехурчета на анода. Тяхното повърхностно налягане възпрепятства незабавното им отделяне и така създава електрически изолиран участък на една малка част от повърхността на образеца. Това довежда до наблюдаваните колебания в стойността на измервания ток.

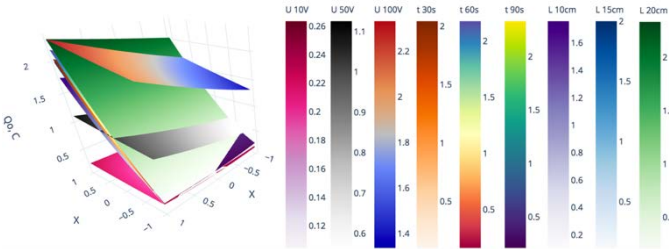
Направен е графичен анализ на зависимостите между електричния заряд и технологичните параметри на процеса.



Фиг. 40. Зависимости между електричния заряд (Qo) и технологичните параметри напрежение (U, V), време на анодиране (t, s) и разстояние между електродите в електролита (L, cm)

Фиг. 41 Интервали на изменение на количеството въведен заряд в системата при технологичните параметри напрежение (U, V), време на анодиране (t, s) и разстояние между електродите в електролита (L, cm)

Qo при X1, X2 и X3



Фиг. 42. Масив от данни за изменение на количеството въведен заряд при изменение на стойностите на технологичните параметри от -1 до +1

Таблица 9. Стойности и направления на изменение на електрическия заряд при електрохимично анодиране на Ti-6Al-7Nb

Qo, C							Trend
	-1		0		1		
X1	MIN= 0.10464884	MAX= 0.26355263	MIN= 0.56488158	MAX= 1.12561842	MIN= 1.33755263	MAX= 2.33224561	↗
X2	MIN= 0.10464884	MAX= 2.04367105	MIN= 0.15814138	MAX= 2.17961842	MIN= 0.21241737	MAX= 2.33224561	
X3	MIN= 0.10689035	MAX= 1.75867105	MIN= 0.11529167	MAX= 2.00252851	MIN= 0.20891704	MAX= 2.33224561	

При анализиране на резултатите е установено:

- Qo се изменя в интервала 0,105 C – 2,332 C.

Най-висока стойност на Qo е получена при режим: напрежение - 100V, време – 90 секунди и разстояние между електродите 20 cm

Минимална стойност на Qo е получена при напрежение 10V, време – 30 секунди и разстояние между електродите 11,5 cm.

С увеличаване на напрежението, времето и разстоянието между електродите количеството въведен в системата заряд се увеличава.

Най-значително влияние върху електрическия заряд оказва времето за анодиране.

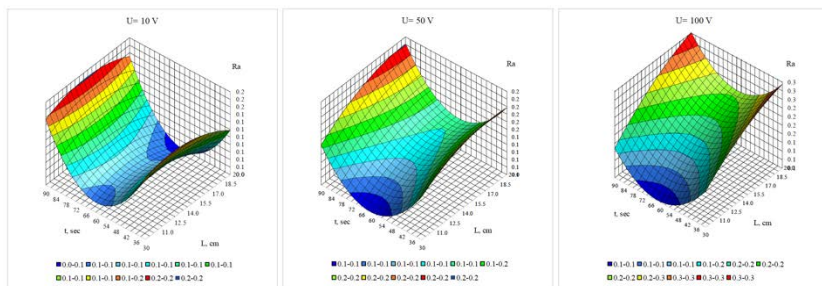
5.5. Грапавост

Повърхностната грапавост оказва съществено влияние върху функционалното предназначение на детайлите. По тази причина са разработени и утвърдени стандарти, които регламентират параметрите за оценка на грапавостта, числените им стойности и означаването на изискванията към грапавостта. Определя се, като първичния профил се се филтрира и се пресмята средната линия, която изобразява вълнообразността. Отклонението на действителната повърхнина от средната линия отговаря на грапавостта. Най-често използваните параметри за повърхностна грапавост са средна аритметична стойност на отклонение на измервания профил (Ra) и усреднено разстояние между най-високия връх и най-

ниската долина на измервания профил (Rz).

Параметрите за грапавост в настоящото изследване са измерени с контактен грапавомер Marsurf PS 10. Записаните стойности са усреднени от 3 замервания на профили с дължина 8mm. Зависимостите между технологичните параметри и стойностите на повърхностната грапавост Ra при анодиране на титанова сплав Ti-6Al-7Nb са показани на фиг. 43.

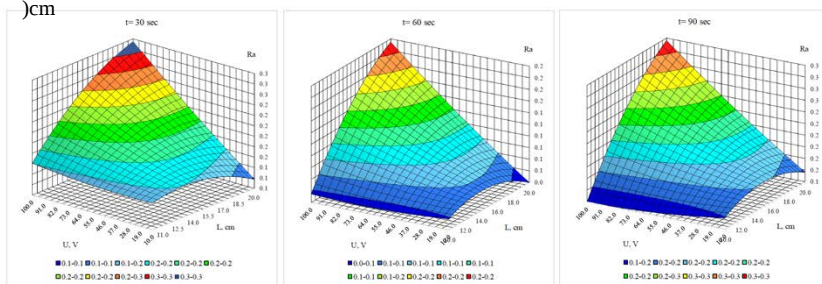
След като разгледаме отделните графики, може да определим повърхността, в която се изменят показателите за повърхностната грапавост при специфичните условия. За да придобием ясна представа за глобалното влияние за настъпващите изменения при конкретен параметър X_1 , X_2 и X_3 са направени сравнителни графики.



1. Ra при $U = 10V$
 $t = (30-90)s$, $L = (10-20)cm$

2. Ra при $U = 50V$
 $t = (30-90)s$, $L = (10-20)cm$

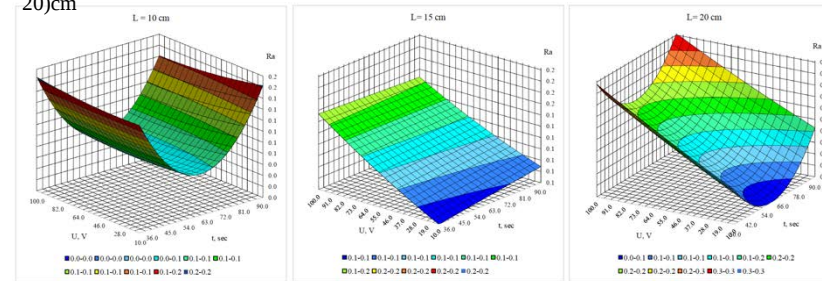
3. Ra при $U = 100V$
 $t = (30-90)s$, $L = (10-20)cm$



4. Ra при $t = 30s$
 $U = (10-100)V$, $L = (10-20)cm$

5. Ra при $t = 30s$
 $U = (10-100)V$, $L = (10-20)cm$

6. Ra при $t = 30s$
 $U = (10-100)V$, $L = (10-20)cm$



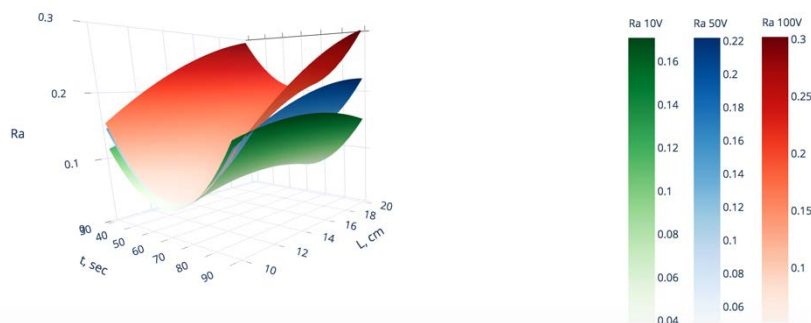
7. Ra при $L = 10cm$
 $U = (10-100)V$, $t = (30-90)s$

8. Ra при $L = 15cm$
 $U = (10-100)V$, $t = (30-90)s$

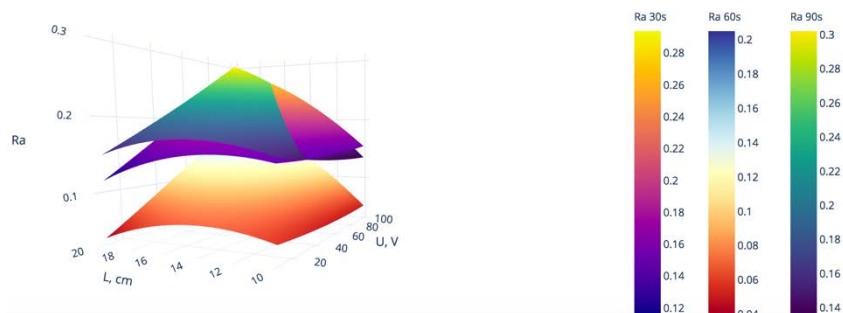
9. Ra при $L = 20cm$
 $U = (10-100)V$, $t = (30-90)s$

Фиг. 43. Зависимости между повърхностната грапавост (Ra) и технологичните параметри напрежение (U, V), време на анодиране (t, s) и разстояние между електродите в електролита

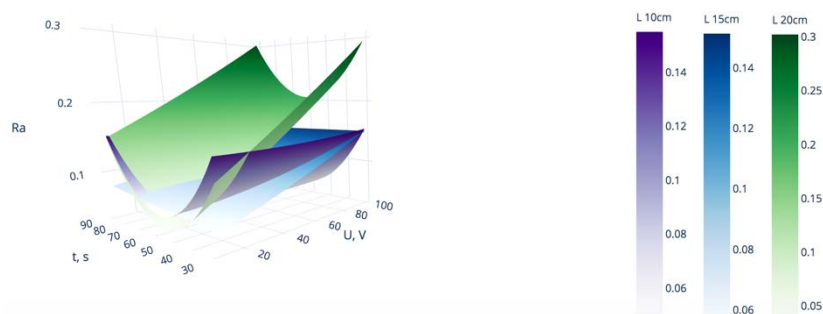
Изменение на Ra при различни напрежения



Изменение на Ra за време 30, 60 и 90 сек.

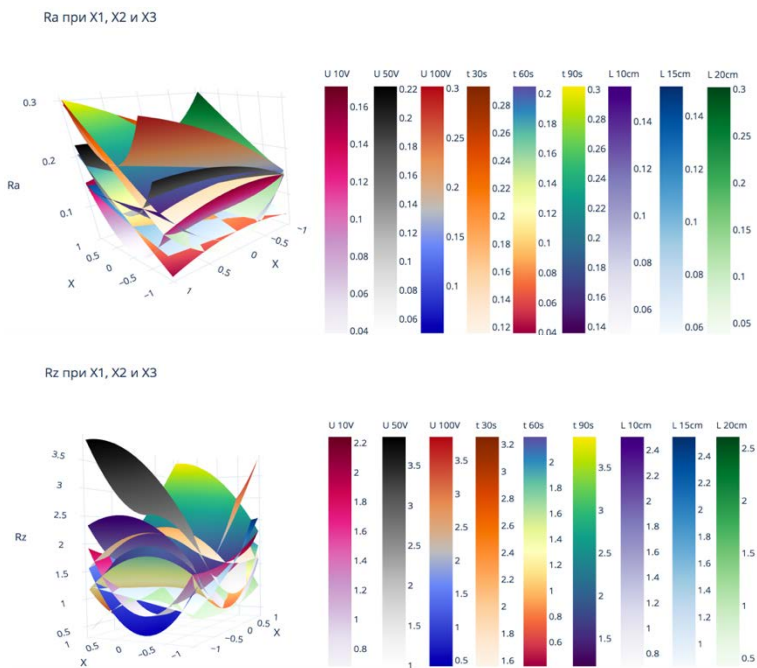


Ra при различни разстояния между електродите



Фиг. 44. Интервали на изменение на повърхностната грапавост (Ra) при технологичните параметри напрежение (U , V), време на анодиране (t , s) и разстояние между електродите в електролита (L , cm)

Сравнението на резултатите при отделните технологични параметри не дава цялостна визия за граничните изменения и оптимални параметри за постигането на определена повърхностна грапавост. На фиг. 45 са представени обединени съвкупности от резултати на изменение на повърхностната грапавост Ra и Rz.



Фиг. 45. Съвкупност от интервалите на изменение на повърхностната грапавост Ra и Rz при стойности на технологичните параметри от -1 до +1

Таблица 10. Стойности и направления на изменение на повърхностната грапавост при електрохимично анодиране на Ti-6Al-7Nb

Ra							Trend
-1		0		1			
X1	MIN= 0.03895808	MAX= 0.17106798	MIN= 0.05022588	MAX= 0.22200877	MIN= 0.05237146	MAX= 0.30222807	
X2	MIN= 0.11567982	MAX= 0.2938136	MIN= 0.03973465	MAX= 0.20500877	MIN= 0.1358136	MAX= 0.30222807	
X3	MIN= 0.05001904	MAX= 0.15501316	MIN= 0.05772917	MAX= 0.15138925	MIN= 0.03895808	MAX= 0.30222807	
Rz							Trend
-1		0		1			
X1	MIN= 0.41273342	MAX= 2.19830316	MIN= 0.70213158	MAX= 2.50556702	MIN= 0.99491965	MAX= 3.85892952	
X2	MIN= 1.17747368	MAX= 3.85892952	MIN= 0.42236404	MAX= 2.61209487	MIN= 1.55928947	MAX= 3.25729531	
X3	MIN= 0.68180868	MAX= 2.24380702	MIN= 0.83416667	MAX= 2.54376316	MIN= 0.41273342	MAX= 3.85595614	

Получените резултати от проведеното изследване за електрохимично анодиране на Ti-6Al-7Nb, показват влиянието на технологичните параметри на режима в границите на изследването върху стойностите на грапавините. В таблица 10 са изведени минималните и максимални получени стойности. Средните стойности са използвани за откриване на посоката на изменение на резултатите.

При анализиране на резултатите е установено:

- Ra се изменя в интервала $0,038\mu\text{m} - 0,302\mu\text{m}$.

Най-висока стойност на Ra е получена при режим: напрежение - 100V, време – 90 секунди и разстояние между електродите 20 cm

Минимална стойност на Ra е получена при напрежение 10V, време – 57 секунди и разстояние между електродите 20 cm.

- С увеличаване на напрежението Ra се увеличава.

- С увеличаване на времето за анодиране, между 30 и 57 секунди, Ra се понижава, а от 57 до 90 секунди се увеличава.

- С увеличаване разстоянието между електродите от 10 до 15 cm се наблюдава повишаване на Ra; от 15 до 20 cm Ra се понижава.

- Rz се изменя в интервала $0,105\mu\text{m} - 2,332\mu\text{m}$

Максимална стойност на Rz е получена при режим: напрежение - 100V, време – 30 секунди и разстояние между електродите 20 cm

Минимална стойност на Rz е получена при напрежение 10V, време – 57 секунди и разстояние между електродите 20 cm.

- С увеличаване на напрежението Rz се увеличава.

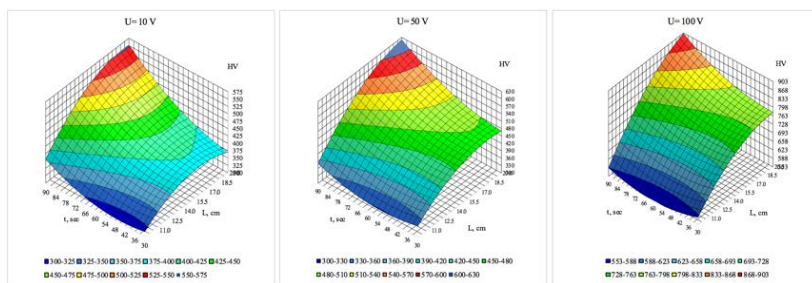
- С увеличаване на времето за анодиране, между 30 и 57 секунди, Rz се понижава, а от 57 до 90 секунди се увеличава.

- При ниско напрежение - 10V, с увеличаване разстоянието между електродите от 10 до 15 cm се наблюдава повишаване на Rz; от 15 до 20 cm Rz се понижава.

5.6. Микротвърдост

Изпитването на микротвърдост е метод за определяне на твърдостта или съпротивлението/устойчивостта на материала. Използва се, когато изпитваните проби са много малки, тънки, или трябва да бъдат измерени малки участъци в съставна проба или обшивка. Метода може да осигури точна и подробна информация за повърхностните характеристики на материали, които са многофазови, имат фина микроструктура, нехомогенни или склонни към напукване.

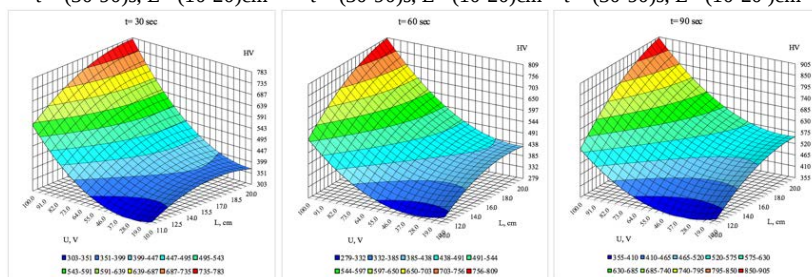
В настоящото изследване, микротвърдостта е измерена с дигитален микротърдомер HVS-1000 по метода Викерс. Направени са три проби на всеки образец и са взети средните стойности. Зависимостите между технологичните параметри и микротвърдост са показани на фиг. 46.



1. HV при U = 10V
t = (30-90)s, L = (10-20)cm

2. HV при U = 50 V
t = (30-90)s, L = (10-20)cm

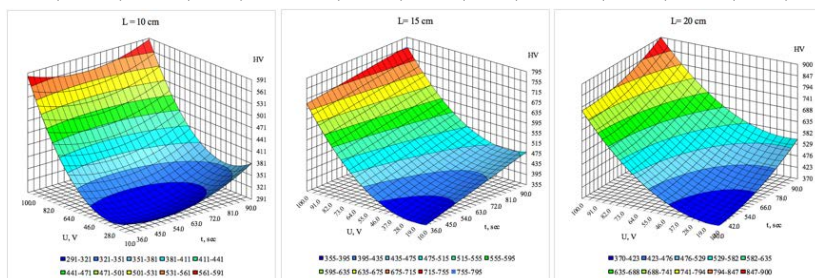
3. HV при U = 100V
t = (30-90)s, L = (10-20) cm



4. HV при t = 30s
U = (10-100)V, L = (10-20)cm

5. HV при t = 30s
U = (10-100)V L = (10-20)cm

6. HV при t = 30s
U = (10-100)V, L = (10-20)cm



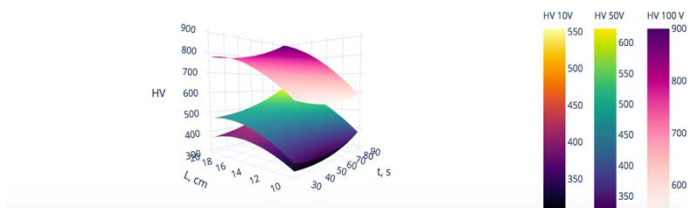
7. HV при L = 10cm
U = (10-100)V, t = (30-90)s

8. HV при L = 15cm
U = (10-100)V, t = (30-90)s

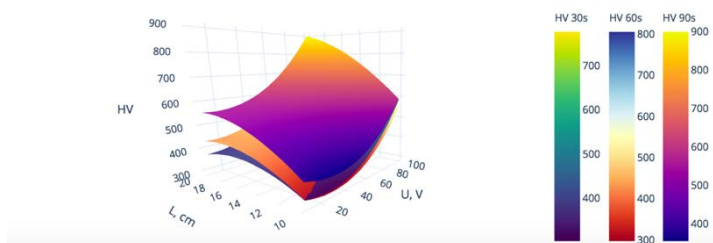
9. HV при L = 20cm
U = (10-100)V, t = (30-90)s

Фиг. 46. Зависимости между микротвърдост (HV) и технологичните параметри напрежение (U, V), време на анодиране (t, s) и разстояние между електродите в електролита

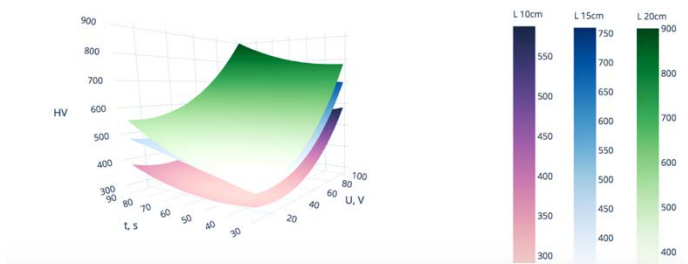
HV при различни напрежения



Изменение на HV при време 30, 60 и 90 сек.

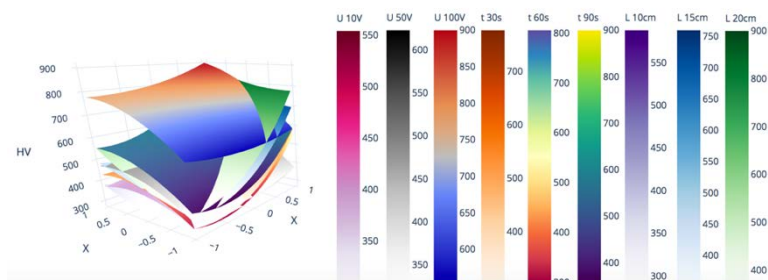


HV при различни разстояния между електродите



Фиг. 47. Интервали на изменение на повърхностната грапавост (R_z) при технологичните параметри напрежение (U , V), време на анодиране (t , s) и разстояние между електродите в електролита (L , cm)

Сравнителните графични анализи представени на фиг. 47 изобразяват стойностите на изменение за микротвърдост в интервалите за изменение $(-1,0; +1,0)$ при контролираните технологични параметри. На фиг. 48 е получен масив от данни за изменението на микротвърдостта при различните технологични параметри.



Фиг. 48. Съвкупност от интервалите на изменение на микротвърдост HV при стойности на технологичните параметри от -1 до +1

В таблица 11 са изведени минималните и максимални получени стойности, а усреднените стойности са използвани за откриване на посоката на изменение на резултатите.

Таблица 11. Стойности и направления на изменение на микротвърдост при електрохимично анодиране на Ti-6Al-7Nb

HV												Trend
	-1				0				1			
X1	MIN=	308	MAX=	554	MIN=	328	MAX=	623	MIN=	553	MAX=	900
X2	MIN=	303	MAX=	777	MIN=	297	MAX=	806	MIN=	355	MAX=	900
X3	MIN=	291	MAX=	588	MIN=	355	MAX=	760	MIN=	370	MAX=	900

Сравнителния анализ показва:

- Микротвърдостта се изменя в интервала 291 HV – 900 HV.
- Най-висока стойност на микротвърдост е получена при режим: напрежение - 100V, време – 90 секунди и разстояние между електродите 20 cm.

Минимална стойност на микротвърдост се получава при напрежение - 28V, време – 48 секунди и разстояние между електродите 10 cm.

С увеличаване на разстоянието между електродите микротвърдостта се увеличава.

При по-високите напрежения, интервала на експеримента микротвърдостта се увеличава значително.

С увеличаване на времето за анодиране, между 30 и 50 секунди, микротвърдостта се понижава, а от 50 до 90 секунди се увеличава.

При разстояние между електродите, микротвърдостта при напрежения от 10V до 23V се понижава; с повишаване на напрежението над 28V микротвърдостта се увеличава.

5.7. Обобщения и изводи

1. Формираната микроструктура в процеса на електрохимично анодиране се насища и придобива по-висока плътност с увеличаване на напрежението от 10V до 100V оксидния слой.

2. Наблюдават се микропукнатини, които най-вероятно са получени в следствие на вътрешни напрежения при нарастването на слоя.

3. Елементния анализ (EDS) показват наличие на титан и кислород, които формират оксиден слой с размери до 200 nm. Близко до повърхността концентрацията на алфа и бета легиращите елементи в сплавта намалява. В дълбочина съдържанието на кислород намалява, а наличието на алуминий и ниобий се увеличава. Този ефект може да обясним с по-високата активност на титан към кислород.

4. Направен е графичен анализ на зависимостите между електричния заряд и технологичните параметри напрежение (U, V), време на анодиране (t, s) и разстояние между електродите в електролита (L, cm). Създаден е масив от данни за изменение на количеството въведен заряд при изменение на стойностите на технологичните параметри от -1 до +1. Установени са екстремумите и влиянието на отделните технологични параметри.

5. Направен е графичен анализ на зависимостите между повърхностната грапавост (за параметрите Ra и Rz) и технологичните параметри напрежение (U, V), време на анодиране (t, s) и разстояние между електродите в електролита (L, cm). Създадени са масиви от данни за измененията на Ra и Rz при изменение на стойностите на технологичните параметри от -1 до +1. Установени са екстремумите и влиянието на отделните технологични параметри.

6. Направен е графичен анализ на зависимостите между микротвърдостта и технологичните параметри напрежение (U, V), време на анодиране (t, s) и разстояние между електродите в електролита (L, cm). Създадени са масиви от данни за измененията на микротвърдостта при изменение на стойностите на технологичните параметри от -1 до +1. Установени са екстремумите и влиянието на отделните технологични параметри.

ОСНОВНИ ИЗВОДИ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ ЗА ПРАКТИКАТА

Основни изводи

Основни изводи от извършената работа при разработване на дисертационния труд на тема “Изследване процеса на електрохимично анодиране на титанова сплав Ti-6Al-7Nb” могат да бъдат формулирани както следва:

1. Дефинирана е същността на процеса на електрохимично анодиране за титанова сплав Ti-6Al-7Nb в електролит на сярна киселина.

2. Извършени са предварителни експерименти и на база получените резултати е създадена работна станция за анодиране на детайли от Ti-6Al-7Nb, с възможности за контролиране на електрическите параметри напрежение и ток.

3. Създадена е методика за мониторинг на измененията на електричните параметри ток и заряд в електрическата верига при процеса на анодиране на детайли от титанова сплав Ti-6Al-7Nb.

4. Създадена е методика за визуализация на процеса на нарастване на титанов оксид при анодиране на Ti-6Al-7Nb в електролит на сярна киселина. Разработената методика показва 97% достоверност на резултатите сравнени с реално анодирани детайли от Ti-6Al-7Nb.

5. Установено е, че микроструктурата и механичните показатели на новоформираните оксидни слоеве върху титанова сплав Ti-6Al-7Nb са пряко свързани с параметрите на режима за електрохимично анодиране.

6. Потвърдено е, че електрохимично формираните микроструктури показват характерна нееднородност и порестост.

7. Установено е, че разпределението на химичните елементи по повърхността и в дълбочина показва формиране на оксиден слой в повърхността като непосредствено след него концентрацията на алфа и бета легиращите елементи в сплавта се увеличава.

8. Потвърдено е, че в началото на реакцията флукуациите на общия ток са със значително по-голяма амплитуда от тези в края на процеса, дължащо се на пониското съпротивление в електрическата верига при стартиране на процеса.

9. Разработени са методики за експериментално-статистическо изследване на взаимовръзката между технологичните параметри на процеса електрохимично анодиране на образци от Ti-6Al-7Nb. Получени са регресионите уравнения. Определено е влиянието на тези параметри върху заряда, повърхностната грапавост и микротвърдостта на анодираните детайли.

10. Установено е изменението на цветовата гама на анодирани детайли от титанова сплав Ti-6Al-7Nb в електролит на сярна киселина, в диапазона от 10V до 100V.

Предложения за практиката

Дисертационният труд е насочен към изследване влиянието на технологичните параметри на процеса електрохимично анодиране на титанова сплав Ti-6Al-7Nb. Направените изследвания по отношение на влиянието на технологичните параметри

и качеството на повърхнините след анодиране на реални детайли от Ti-6Al-7Nb, дават основание да смятаме, че:

1. Разработената работна станция за електрохимично анодиране на Ti-6Al-7Nb е работоспособна и с висока надеждност.
2. Разработените технологии могат да бъдат използвани за цветно кодиране за различни детайли и възли с приложение в общото машиностроене, самолетостроене и медицината.
3. Разработените технологии могат да послужат при решаването на други конструкторски и технологични задачи, свързани с повърхностното обработване на титан и титанови сплави.

ПРИНОСИ ПО ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

Настоящият дисертационен труд представлява завършен етап от теоретично-експериментално изследване на процеса електрохимично анодиране на титанова сплав Ti-6Al-7Nb. Приносите от разработената дисертационна работа могат да бъдат формулиране както следва:

Научно-приложни приноси

1. Предложена е методика за мониторинг на измененията на електричните параметри ток и заряд в електрическата верига при процеса на анодиране на детайли от титанова сплав Ti-6Al-7Nb.
2. Предложен е компютърно симулационен модел на процеса на нарастване на титанов оксид при анодиране на Ti-6Al-7Nb в електролит на сярна киселина. Резултатите от симулациите са сравнявани с данни и зависимости, получени в работата от експеримента. Установено е, че разработения модел, адекватно пресъздава процесите на нарастване на оксидния слой на реалния обект.
3. Предложена е методика, за изследване на експериментално-статистически взаимовръзката по отношение на значимостта на технологичните фактори напрежение, време и разстояние между електродите. Получени са регресионите уравнения и са установени екстремумите за параметрите заряд, повърхностна грапавост микротвърдост.
4. Доказано е, че параметрите на режима за електрохимично анодиране, напрежение, време и разстояние между електродите, пряко влияят върху микроструктурата, микротвърдост и грапавост на новоформираните оксидни слоеве върху титанова сплав Ti-6Al-7Nb.

Приложни приноси

1. Разработена е работна станция за електрохимично анодиране на детайли от титанова сплав Ti-6Al-7Nb.
2. Разработена е технология за анодиране титанови детайли от Ti-6Al-7Nb осъществяваща възможността за цветно кодиране за различни детайли и възли с приложение в общото машиностроене, самолетостроене и медицината.

3. Разработените технологии могат да послужат при решаването на конструкторски и технологични задачи, свързани с повърхностното обработване на титан и титанови сплави.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. H. Skulev, D. Veselinov, "Investigation of phase transformations of titanium alloys Ti811 and Ti64 during thermal treatment at various cooling rates in controllable nitrogen media", Proceedings, Volume III, Unitech 2016, Gabrovo, III-194 – III-198, ISSN:1313-230X

2. H. Skulev, G. Antonov, Y. Argirov, S. Kirov, D. Mincheva, D. Spassova, P. Stoyanov, G. Ruseva, D. Veselinov, R. Yankova, "Completion of applied science laboratory for the application of protective decorative coatings, new materials and nanolayers", Годишник, Том II, ТУ Варна, 2016, 91-92, ISSN:1311-896X

3. H. Skulev, N. Atanasov, S. Kirov, G. Antonov, Y. Argirov, Z. Tsoneva, T. Dovramadzhev, G. Ruseva, R. Yankova, D. Veselinov, "Anodizing titanium and titanium alloys with application in medicine", Сборник Резюмета на проекти финансирани от държавния бюджет, ТУ Варна, 2017, 35-36, ISSN:2603-3208

4. D. Veselinov, "Анодиране на титан и титанови сплави - обзор", Годишник на СНС, ТУ Варна, 2018

5. H. Skulev, D. Veselinov, "Investigation of light wave interference according to the thickness of the layer resulting from the electrochemical anodization of the titanium alloy", ТУ Варна, 2018, /прието за печат/.

Abstract

PhD Thesis Title: Investigation of the electrochemical anodization process of titanium alloy Ti-6Al-7Nb

Of the requirements for the Degree Doctor of Philosophy

By: Deyan Yanoshev Veselinov

The volume of the thesis is 164 pages with 86 figures and 15 tables including 191 sources.

In the thesis is examined the process of electrochemical anodizing of titanium alloy Ti-6Al-7Nb. The analysis in chapter 1 is concentrated in titanium, titanium alloys, methods for surface treatment and anodizing titanium alloys in general. The methods for conducting scientific studies are present in Chapter 2. Chapter 3 contains notes, comments and observations acquired during the preliminary experiments. A method for monitoring the electrical parameters - current and charge is developed in Chapter 4. There is a computer simulation model for the oxide growth during electrochemical anodizing of Ti-6Al-7Nb as well. Chapter 5 consists of study on the influence of technological parameters in the process of electrochemical anodizing of titanium alloy Ti-6Al-7Nb.

Аннотация к диссертации

Тема: Исследование процесса электрохимического анодирования титанового сплава Ti-6Al-7Nb

Для присуждения степени доктор (PhD)

Аспирант: инж. Деян Яношев Веселинов

Объём диссертации 164 страницы, на которых размещены 86 рисунков и 15 таблиц. При написании диссертации использовалось 191 источника.

Диссертации состоит из теоретической и практической частей. Первая глава представляет аналитический обзор литературы на титане, титановых сплавах, методах обработки поверхности и анодировании титановых сплавов в целом. Во Второй главе представлены Методы проведения научных исследований. Третья глава содержит примечания, комментарии и наблюдения, полученные в ходе предварительных экспериментов. Метод контроля электрических параметров - тока и заряда разработан в Четвертой главе. Существует также компьютерная имитационная модель роста оксидов при электрохимическом анодировании Ti-6Al-7Nb. Пятая глава состоит из исследования влияния технологических параметров в процессе электрохимического анодирования титанового сплава Ti-6Al-7Nb.