

**Для цитирования:**

Комиссарова М.Р., Кусманов С.А., Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Парфенюк В.И. Влияние состава электролита на поверхностные свойства титанового сплава ВТ6 при анодной электролитно-плазменной цементации. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 100–105.

**For citation:**

Komissarova M.R., Kusmanov S.A., Belkin P.N., Dyakov I.G., Parfenyuk V.I. Effect of electrolyte composition on surface properties of alpha- and beta-titanium alloy after its plasma electrolytic carburizing. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 100–105.

УДК 621.785.52

**М.Р. Комиссарова, С.А. Кусманов, П.Н. Белкин, И.Г. Дьяков, В.И. Парфенюк**

Мария Романовна Комиссарова, Павел Николаевич Белкин, Илья Геннадьевич Дьяков

Кафедра общей и теоретической физики, Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, ул. 1 Мая, 14, Кострома, Российская Федерация, 156961

E-mail: mariya.komissarova.93@mail.ru, belkinp@yandex.ru, igdyakov@mail.ru

Сергей Александрович Кусманов (✉), Владимир Иванович Парфенюк

Кафедра химии, Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, ул. 1 Мая, 14, Кострома, Российская Федерация, 156961

E-mail: sakusmanov@yandex.ru (✉), vip@isc-ras.ru

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ПРИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ**

*Показана возможность повышения сопротивления поверхности титанового сплава ВТ6 коррозии и износу с помощью анодной электролитно-плазменной цементации. Выявлено влияние состава электролита на характер диффузионного насыщения и окисления поверхности, которые определяют способность поверхности к сопротивлению коррозии и износу. Коррозионная стойкость цементованного титанового сплава связана с образованием защитного оксидного слоя, а повышение износостойкости вызвано прирабатываемостью оксидного слоя и твердостью диффузионного подслоя.*

**Ключевые слова:** титановый сплав ВТ6, электролитно-плазменная обработка, микротвердость, сопротивление коррозии, износостойкость

UDC 621.785.52

**M.R. Komissarova, S.A. Kusmanov, P.N. Belkin, I.G. Dyakov, V.I. Parfenyuk**

Mariya R. Komissarova, Pavel N. Belkin, Ilya G. Dyakov

Department of General and Theoretical Physics, Nekrasov Kostroma State University, 1 May st., 14, Kostroma, 156961, Russia

E-mail: mariya.komissarova.93@mail.ru, belkinp@yandex.ru, igdyakov@mail.ru

Sergei A. Kusmanov (✉), Vladimir I. Parfenyuk

Department of Chemistry, Nekrasov Kostroma State University, 1 May st., 14, Kostroma, 156961, Russia

E-mail: sakusmanov@yandex.ru (✉), vip@isc-ras.ru (✉)

## EFFECT OF ELECTROLYTE COMPOSITION ON SURFACE PROPERTIES OF $\alpha$ - AND $\beta$ -TITANIUM ALLOY AFTER ITS PLASMA ELECTROLYTIC CARBURIZING

*This study is devoted to enhance of wear and corrosion resistance of titanium alloy using plasma electrolytic carburizing in different electrolytes. An X-ray diffractometer and an optical microscope were used to characterize the phase composition of the modified layer and its surface morphology. The hardness of the treated and untreated samples was measured using a microhardness tester. The wear of the samples was measured using ball-disk friction under lubricated and dry testing conditions. The effects of electrolyte composition on corrosion resistance of the PEC samples were examined by means of potentiodynamic polarization in a solution of sodium sulfate. Anode carburizing of VT6 titanium alloy in electrolytes containing ammonium chloride, acetone, glycerol, sucrose, and ethylene glycol results in formation of surface layer with  $TiO_2$  (rutile) and solid solution of carbon in titanium. The solid solution formation is confirmed by increase in the micro hardness of diffusion layer. Maximal micro hardness of carburized titanium alloy (450 HV) is reached in the glycerol-based electrolyte after treatment at 900 °C during 5 min. Similar value of micro hardness is observed for the carburizing in acetone-based electrolyte, the lower one for electrolyte containing sucrose. The minimal micro hardness is obtained using the ethylene glycol-based solution. This series of electrolytes are corresponded to their saturation ability. The positive effect of the oxide layer on the corrosion resistance of the material in Ringer's solution is shown. The most decrease in the corrosion current density (2.5 times) and shift of corrosion potential to positive direction from  $-0.277$  V to  $-0.118$  V were established for carburizing in the acetone-based electrolyte owing to protective action of oxide layer. The shift of corrosion potential and reduction of corrosion current density are observed after carburizing in electrolytes containing glycerol or ethylene glycol in a lesser degree. The use of sucrose-based electrolyte leads to increase in the corrosion current density. The results of wear lubricant testing show that wear resistance of titanium samples enhances after carburizing in all electrolytes. The most diminishment of weight loss after testing from 28 mg to 0.3 mg is measured for treatment in electrolyte containing ethylene glycol. Similar value of weight loss is obtained for the carburizing in sucrose-based electrolyte (0.5 mg) and electrolytes containing glycerol (0.9 mg) or acetone (0.7 mg). No correlation between the wear rate and surface micro hardness was found. We can suppose that increase in the wear resistance is associated not only with hardness of diffusive sub-layer but also with good running-in of external layer enriched by titanium oxide.*

**Key words:** alpha- and beta-titanium alloy, plasma electrolytic treatment, micro hardness, wear and corrosion resistance

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется значительный интерес к методам химико-термической обработки титановых сплавов, поверхностные свойства которых могут быть улучшены оксидированием, цементацией и азотированием [1]. Электролитно-плазменная цементация имеет свои преимущества, прежде всего, высокую скорость обработки и низкую стоимость.

Показано, что катодная цементация титана с помощью импульсного тока приводит к повышению коррозионной стойкости. Цементация выполнялась в электролите, содержащем 1100 г/л глицерина при 600 В (коэффициент заполнения 40%) в течение 10-60 мин [2]. Аналогичные ре-

зультаты получены при катодной цементации сплава Ti-48Al-2Cr-2Nb с применением прямоугольных импульсов разных частот и коэффициентов заполнения в глицериновом электролите [3]. Плотность тока коррозии цементованных образцов составила 0,1 мА/см<sup>2</sup> при частоте 1000 Гц и коэффициенте заполнения 10%, что ниже, чем 0,68 мА/см<sup>2</sup> у необработанного образца.

Анодная цементация титанового сплава BT2-0 в сахарозном электролите приводит к образованию оксидного слоя ( $TiO_2$  – рутит), выявляемого рентгеновским анализом, и раствора углерода в титане, подтверждаемого изменением размера кристаллической решетки [4]. В этом случае поверхностная микротвердость образцов, цемен-

тованных при 800 °С в течение 5 мин и закаливаемых в электролите, достигает 280 HV. Коэффициент трения образцов, обработанных при 750 °С, снижается от 0,46 у необработанного образца до 0,15 у цементованного при наличии смазки. Интенсивность изнашивания цементованного титанового сплава уменьшается на 2 порядка. Кроме того, анодная цементация способствует снижению поверхностной шероховатости за счет анодного растворения. Повышение температуры цементации до 800-900 °С с последующим охлаждением в электролите способствует снижению плотности тока коррозии в растворе Рингера до минимальных значений, характерных для образцов, охлаждаемых на воздухе [5].

В большинстве публикаций для цементации титана и его сплавов используется глицерин. Между тем, известны другие недорогие компоненты, позволяющие проводить эффективную цементацию малоуглеродистых сталей [6]. Поэтому целью данной работы является изучение возможности анодной цементации титана в электролитах, содержащих ацетон, сахарозу и этиленгликоль.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анодной ЭПЦ подвергались цилиндрические образцы из титанового сплава ВТ6 высотой 15 мм и диаметром 10 мм. Цементация проводилась в водном электролите на основе хлорида аммония (10 мас.%) с добавлением одного из органических компонентов: ацетон, глицерин, сахароза или этиленгликоль (все по 10 мас.%). Обработка образцов осуществлялась в цилиндрической осесимметричной рабочей камере с продольным обтеканием образцов-анодов электролитом. Продолжительность обработки составляла 5 мин, температура – 900 °С. После насыщения образцы охлаждались в электролите (закалка), а затем промывались водой и сушились.

Металлографический анализ осуществлялся с помощью оптического металлографического микроскопа МЕТАМ РВ-21 после шлифования, полирования и травления образцов в растворе плавиковой кислоты (5%) в глицерине в течение 1 мин.

Рентгеновский анализ фазового состава поверхности выполнялся на рентгеновском дифрактометре ARL X'tra (излучение Cu-K $\alpha$ ).

Микротвердость измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке 50 г.

Коррозионные испытания титановых образцов проводили с помощью потенциостат-гальваностата ICP-Pro в трехэлектродной ячейке при скорости сканирования 1 мВ/с. В качестве

противоэлектрода использовался графитовый, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Площадь контакта образца с коррозионной средой (0,1 н раствор сульфата натрия) составляла 0,312 см<sup>2</sup>. Непосредственно перед коррозионными испытаниями образцы выдерживались в электролите в течение 2,5 ч для установления постоянного значения коррозионного потенциала.

Массовый износ оценивался на трибометре по схеме «шарик-по-дису» со смазкой «Литол-24» и при ее отсутствии (сухое трение). Нормальная нагрузка составляла 105 Н, скорость скольжения 0,144 м/с, путь трения 100 м с шариком-контртелом из стали ШХ15 диаметром 9 мм.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе анодной обработки в водных электролитах происходит окисление поверхности образца и образование оксидного слоя. По данным рентгеновского анализа после цементации во всех исследуемых электролитах на поверхности титанового сплава образуется рутил (рис. 1). Следует отметить наиболее высокую интенсивность пиков рутила на дифрактограмме после обработки в электролитах с ацетоном и глицерином, что говорит об интенсивном окислении материала анода.

Образование оксидного слоя может происходить как химическим, так и электрохимическим путем:

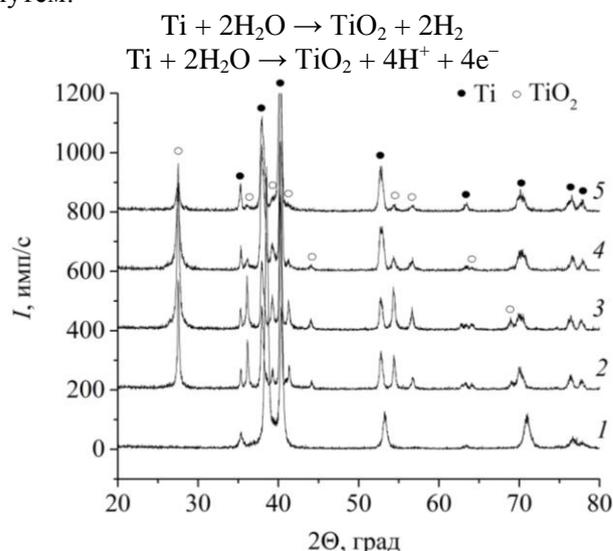


Рис. 1. Дифрактограмма поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 до (1) и после анодной электролитно-плазменной цементации в электролитах с ацетоном (2), глицерином (3), сахарозой (4) и этиленгликолем (5)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of surface layer of titanium alloy VT6 before (1) and after anode plasma electrolytic carburizing in electrolytes with acetone (2), glycerol (3), sucrose (4), and ethylene glycol (5)

Результаты металлографического анализа показали образование диффузионного слоя на поверхности образцов (рис. 2). Ввиду отсутствия других фаз, кроме рутила, диффузионный слой представляет собой твердый раствор углерода в исходной структуре.

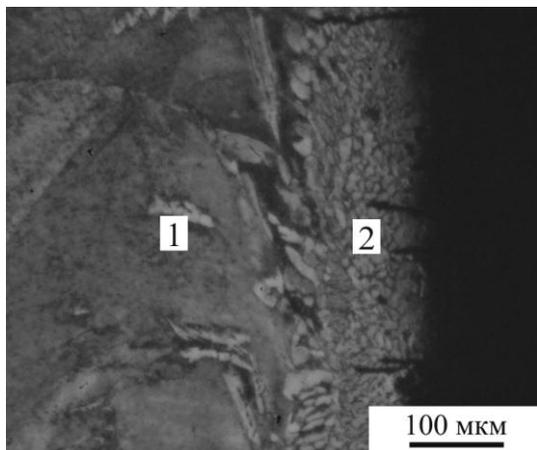


Рис. 2. Микроструктура поверхностного слоя титанового сплава VT6 после анодной электролитно-плазменной цементации в глицериновом электролите: 1 – исходная структура, 2 – диффузионный слой

Fig. 2. Typical cross-sectional morphology of titanium alloy VT6 after anode plasma electrolytic carburizing in glycerol-based electrolyte: 1 – initial structure, 2 – diffusion layer

Образование твердого раствора способствует уплотнению кристаллической структуры и повышению микротвердости в поверхностном слое (рис. 3). Микротвердость диффузионного слоя в определенной степени коррелирует с интенсивностью диффузии углерода, которая определяется насыщающим потенциалом парогазовой оболочки. Наибольшее упрочнение происходит при цементации в глицериновом электролите, далее по мере снижения насыщающей способности идут ацетоновый, сахарозный и этиленгликолевый электролиты. Аналогичные данные о насыщающей способности электролитов были ранее получены для цементации стали [7], что свидетельствует об общих закономерностях транспорта углерода из насыщающей среды в структуру стали и титанового сплава.

Результаты коррозионных испытаний образцов в растворе сульфата натрия показали смещение потенциала коррозии в более положительную область после цементации во всех электролитах (табл. 1), что указывает на некоторую тенденцию к повышению коррозионной стойкости за счет образования оксидного слоя, как это было установлено для анодной цементации технического титана [5].

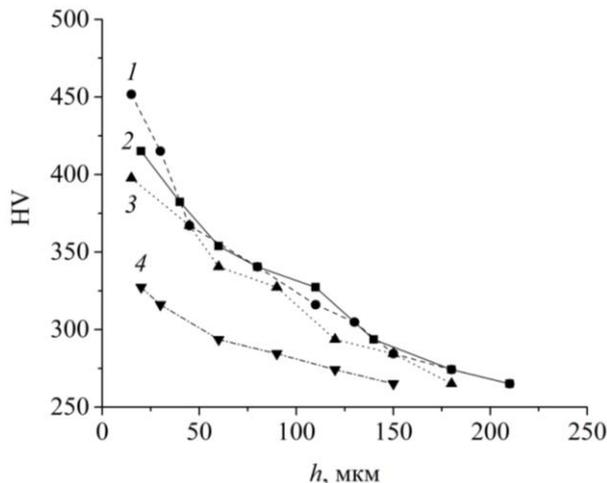


Рис. 3. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава VT6 после анодной электролитно-плазменной цементации в электролитах с глицерином (1), ацетоном (2), сахарозой (3) и этиленгликолем (4)

Fig. 3. Micro hardness distribution in the surface layer after anode plasma electrolytic carburizing of titanium alloy VT6 in electrolytes with glycerol (1), acetone (2), sucrose (3), and ethylene glycol (4)

Таблица 1

**Коррозионные характеристики титанового сплава VT6 после анодной электролитно-плазменной цементации**

**Table 1. Corrosion parameters of titanium alloy VT6 after electrolyte-plasma cementation**

Компонент электролита	$E_{корр}$ , мВ	$j_{корр}$ , мкА/см <sup>2</sup>
Ацетон	-118	0,21
Глицерин	-182	0,38
Сахароза	-234	0,93
Этиленгликоль	-220	0,32
К	-277	0,54

Примечания:  $j_{корр}$  – плотность тока коррозии,  $E_{корр}$  – потенциал коррозии, К – контрольный образец  
Notes:  $j_{corr}$  is corrosion current density,  $E_{corr}$  is corrosion potential, K is untreated sample

Наибольшее сопротивление коррозии наблюдается после цементации в ацетоновом электролите, далее по мере снижения сопротивления коррозии идут образцы, цементованные в глицериновом, этиленгликолевом и сахарозном электролитах. Значение плотности тока коррозии практически коррелирует с потенциалом коррозии и снижается после цементации в электролите с ацетоном, глицерином и этиленгликолем, а после цементации в сахарозном электролите она повышается, что не позволяет рекомендовать электролит на основе сахарозы для повышения сопротивления коррозии.

Трибологические испытания во всех случаях показали снижение массового износа на два порядка величины при трении со смазкой и его повышение при сухом трении (табл. 2).

Таблица 2

**Массовый износ титанового сплава VT6 после анодной электролитно-плазменной цементации**  
**Table 2. Weight loss of carburized titanium alloy VT6 after its wear testing**

Компонент электролита	$\Delta m_{см}$ , г	$\Delta m_{сух}$ , г
Ацетон	0,0007	0,0162
Глицерин	0,0009	0,0169
Сахароза	0,0005	0,0153
Этиленгликоль	0,0003	0,0124
К	0,0280	0,0123

Примечания:  $\Delta m_{см}$  – убыль массы образца при трении со смазкой,  $\Delta m_{сух}$  – убыль массы образца при сухом трении, К – контрольный образец

Notes:  $\Delta m_{см}$  is weight loss of sample for lubricant friction,  $\Delta m_{сух}$  is weight loss of sample for dry friction, K is untreated sample

Можно предположить, что заполнение пор оксидного слоя смазкой, которое обеспечивает прирабатываемость поверхности при контакте с контртелом, совместно с воздействием подслоя с повышенной твердостью способствуют повышению износостойкости при трении со смазкой. В случае испытаний при сухом трении воздействие шарика-контртела приводит к разрушению оксидного слоя. В данном случае убыль массы образца при трении пропорциональна интенсивности окисления, согласно данным рентгеновского анализа (рис. 1), и, соответственно, толщине оксидного слоя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A.** Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. P. 2192–2207. DOI:10.1016/j.surfcoat.2004.07.115.
2. **Aliofkhazraei M., Rouhaghdam A.S.** Neural networks prediction of different frequencies effects on corrosion resistance obtained from pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburizing. *Mater. Lett.* 2008. V. 62. P. 2192–2195.
3. **Aliofkhazraei M., Sabour Rouhaghdam A., Shahrabi T.** Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburizing for corrosion protection of  $\alpha$ -TiAl alloy. Part 1. Effect of frequency and duty cycle. *J. Alloys Comp.* 2008. V. 460. P. 614–618. DOI:10.1016/j.jallcom.2007.06.007.
4. **Komissarova M.R., Dyakov I.G., Gladii Yu.P.** Effect of Regimes of Anode Plasma Electrolytic Carburizing on Tribological Properties of Commercial Pure Titanium. *Mat. Sci. Forum.* 2016. V. 844. P. 133–140. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.844.133.
5. **Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N., Gracheva L.A., Belkin V.S.** Plasma Electrolytic Modification of the VT1–0 Titanium Alloy Surface. *J. Surf. Inv. X-ray Synchr. Neutr. Tech.* 2015. V. 9. N 1. P. 98–104.

## ВЫВОДЫ

Анодная цементация титанового сплава VT6 в электролитах на основе хлорида аммония с добавлением ацетона, глицерина, сахарозы или этиленгликоля приводит к образованию поверхностного слоя, включающего диоксид титана (рутил) и твердый раствор углерода. Образование твердого раствора подтверждается увеличением микротвердости диффузионного слоя. Максимальная микротвердость цементованного титана достигается в электролите с глицерином, примерно такая же с ацетоном, меньшая с сахарозой и наименьшая с этиленгликолем. Указанный ряд соответствует насыщающей способности электролитов.

Показано положительное влияние оксидного слоя на сопротивление материала коррозии в растворе Рингера. Наибольшее снижение плотности тока коррозии (в 2,5 раза) и смещение потенциала коррозии в положительную область было установлено после цементации в ацетоновом электролите.

Трибологические испытания показали снижение массового износа образцов при трении со смазкой от 0,028 г у контрольного образца до 0,0003–0,0009 г после цементации в исследуемых электролитах, вызванное совместным действием оксидного слоя и подслоя с повышенной твердостью.

*Источники финансирования: работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (контракт № 15-19-20027) Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.*

## REFERENCES

1. **Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A.** Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. P. 2192–2207. DOI:10.1016/j.surfcoat.2004.07.115.
2. **Aliofkhazraei M., Rouhaghdam A.S.** Neural networks prediction of different frequencies effects on corrosion resistance obtained from pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburizing. *Mater. Lett.* 2008. V. 62. P. 2192–2195. DOI:10.1016/j.matlet.2007.11.052.
3. **Aliofkhazraei M., Sabour Rouhaghdam A., Shahrabi T.** Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburizing for corrosion protection of  $\alpha$ -TiAl alloy. Part 1. Effect of frequency and duty cycle. *J. Alloys Comp.* 2008. V. 460. P. 614–618. DOI:10.1016/j.jallcom.2007.06.007.
4. **Komissarova M.R., Dyakov I.G., Gladii Yu.P.** Effect of Regimes of Anode Plasma Electrolytic Carburizing on Tribological Properties of Commercial Pure Titanium. *Mat. Sci. Forum.* 2016. V. 844. P. 133–140. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.844.133.
5. **Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N., Gracheva L.A., Belkin V.S.** Plasma Electrolytic Modification of the VT1–0

6. **Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhirov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R.** Influence of Oxide Layer on Carbon Diffusion during Anode Plasma Electrolytic Carburizing. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2014. V. 50. N 2. P. 223–229. DOI:10.1134/S2070205114020099.
7. **Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н.** Влияние углеродсодержащих компонентов электролита на характеристики электрохимико-термической цементации. *Вопросы материаловедения.* 2009. Т. 60. № 4. С. 7–14.
- Titanium Alloy Surface. *J. Surf. Inv. X-ray Synchr. Neutr. Tech.* 2015. V. 9. N 1. P. 98–104.
6. **Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhirov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R.** Influence of Oxide Layer on Carbon Diffusion during Anode Plasma Electrolytic Carburizing. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2014. V. 50. N 2. P. 223–229. DOI:10.1134/S2070205114020099.
7. **Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N.** Effect of carbon-containing compounds of electrolyte on characteristics of plasma electrolytic carburising. *Voprosy materialovedeniya.* 2009. V. 60. N 4. P. 7–14 (in Russian).

*Поступила в редакцию 27.05.2016  
Принята к опубликованию 05.08.2016*

*Received 27.05.2016  
Accepted 05.08.2016*