

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова
Кораблебудівний навчально-науковий інститут

Кафедра матеріалознавства і технології металів

«Допущений до захисту»

Завідувач кафедри

д.т.н, проф. Дубовий О.М.

«11» 06 2025 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
на здобуття ступеня вищої освіти «бакалавр»
(потрібне залишити)

на тему:
«АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЇ АНОДУВАННЯ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ»

Виконав студент групи 4131м

Карбін К.Ю.
(підпис)

Керівник роботи:

канд. техн. наук, доцент

(посада, науковий ступень, вчене звання)

Карпеченко А.А.
(підпис)

Миколаїв – 2025 р.

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ КОРАБЛЕБУДУВАННЯ
ІМЕНІ АДМІРАЛА МАКАРОВА

Інститут, факультет: Кораблебудівний науково-навчальний інститут
Кафедра: Матеріалознавства і технології металів
Освітньо-кваліфікаційний рівень: Бакалавр
Напрямок підготовки: G8 Матеріалознавство
(шифр і назва)

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Гарант освітньої програми
к.т.н., доцент Лебедева Н.Ю.

« » 2025 р.

ЗАВДАННЯ
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Карабіну Кирилу Юрійовичу

1. Тема проекту (роботи): «Аналіз технології анодування титанових сплавів»

Керівник проекту (роботи): Карпеченко Антон Анатолійович, к.т.н., доцент
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від "26" 05 2025р. №401-уч

2. Строк подання студентом проекту (роботи): "10" 06 2025 року.

3. Вихідні дані до проекту (роботи): Креслення гальванічної ванни.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): 1. Стан, перспективи розвитку процесу анодування; 2. Аналіз мікроструктури та експлуатаційних властивостей анодованого шару титанового сплаву; 3. Розробка технологічних рекомендацій щодо анодування титанових сплавів; 4. Розробка заходів щодо охорони праці та охорони навколишнього середовища при анодуванні титанових сплавів; 5. Загальні висновки по роботі; 6. Список використаної літератури.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): Креслення гальванічної ванни (1). Плакати: титульна сторінка (1); мета та завдання дипломної роботи (1); результати дослідження мікроструктури анодованого шару титанового сплаву ВТ6 (1), результати дослідження декоративних властивостей анодованого шару титанового сплаву ВТ6 (1), технологічна схема анодування титанових сплавів (1), Можливі дефекти при анодуванні і способи їх усунення (1), Загальні висновки по роботі (1).

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

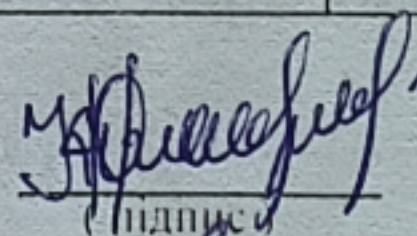
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Карпеченко А.А. доцент	01.04.2025	01.04.2025
2	Карпеченко А.А. доцент	07.04.2025	07.04.2025
3	Карпеченко А.А. доцент	15.04.2025	15.04.2025
4	Карпеченко А.А. доцент	01.05.2025	01.05.2025

7. Дата видачі завдання: “01” 04 2025 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

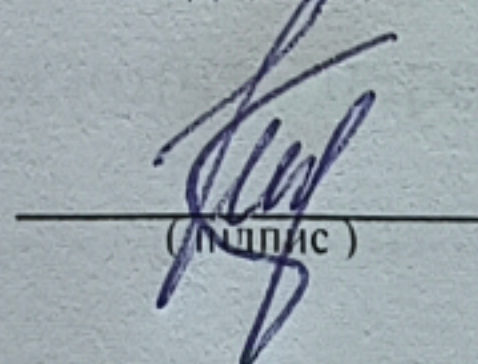
№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Стан, перспективи розвитку процесу анодування	01.05.2025	Виконано
2	Аналіз мікроструктури та експлуатаційних властивостей анодованого шару титанового сплаву	15.05.2025	Виконано
3	Розробка технологічних рекомендацій щодо анодування титанових сплавів	01.06.2025	Виконано
4	Розробка заходів щодо охорони праці та охорони навколишнього середовища при анодуванні титанових сплавів	15.06.2025	Виконано
5	Загальні висновки по роботі	15.06.2025	Виконано
6	Список використаної літератури	15.06.2025	Виконано

Студент


(підпис)

Карабін К.Ю.
(прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи)


(підпис)

Карпеченко А.А.
(прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова
Кораблебудівний навчально-науковий інститут

Кафедра матеріалознавства і технології металів

«Допущений до захисту»

Завідувач кафедри

_____ д.т.н, проф. Дубовий О.М.

«___» _____ 2025 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
на здобуття ступеня вищої освіти «бакалавр»
(потрібне залишити)

на тему:
«АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЇ АНОДУВАННЯ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ»

Виконав: студент групи 4131м

_____ ***Карабін К.Ю.***

(підпис)

Керівник роботи:

канд. техн. наук, доцент

(посада, науковий ступень, вчене звання)

_____ ***Карпеченко А.А.***

(підпис)

Миколаїв – 2025 р.

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ КОРАБЛЕБУДУВАННЯ
ІМЕНІ АДМІРАЛА МАКАРОВА

Інститут, факультет: Кораблебудівний науково-навчальний інститут
Кафедра: Матеріалознавства і технології металів
Освітньо-кваліфікаційний рівень: Бакалавр
Напрямок підготовки: G8 Матеріалознавство
(шифр і назва)

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Гарант освітньої програми
к.т.н., доцент Лебедєва Н.Ю.

«_____» _____ 2025 р.

ЗАВДАННЯ
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ
Карабіну Кирилу Юрійовичу

1. Тема проекту (роботи): **«Аналіз технології анодування титанових сплавів»**

Керівник проекту (роботи): **Карпеченко Антон Анатолійович, к.т.н., доцент**
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “26” 05 2025р. №401-уч

2. Строк подання студентом проекту (роботи): “10” 06 2025 року.

3. Вихідні дані до проекту (роботи): Креслення гальванічної ванни.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): 1. Стан, перспективи розвитку процесу анодування; 2. Аналіз мікроструктури та експлуатаційних властивостей анодованого шару титанового сплаву; 3. Розробка технологічних рекомендацій щодо анодування титанових сплавів; 4. Розробка заходів щодо охорони праці та охорони навколишнього середовища при анодуванні титанових сплавів; 5. Загальні висновки по роботі; 6. Список використаної літератури.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): Креслення гальванічної ванни (1). Плакати: титульна сторінка (1); мета та завдання дипломної роботи (1); результати дослідження мікроструктури анодованого шару титанового сплаву ВТ6 (1), результати дослідження декоративних властивостей анодованого шару титанового сплаву ВТ6 (1), технологічна схема анодування титанових сплавів (1), Можливі дефекти при анодуванні і способи їх усунення (1), Загальні висновки по роботі (1).

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Карпеченко А.А. доцент	01.04.2025	01.04.2025
2	Карпеченко А.А. доцент	07.04.2025	07.04.2025
3	Карпеченко А.А. доцент	15.04.2025	15.04.2025
4	Карпеченко А.А. доцент	01.05.2025	01.05.2025

7. Дата видачі завдання: “01” 04 2025 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Стан, перспективи розвитку процесу анодування	01.05.2025	Виконано
2	Аналіз мікроструктури та експлуатаційних властивостей анодованого шару титанового сплаву	15.05.2025	Виконано
3	Розробка технологічних рекомендацій щодо анодування титанових сплавів	01.06.2025	Виконано
4	Розробка заходів щодо охорони праці та охорони навколишнього середовища при анодуванні титанових сплавів	15.06.2025	Виконано
5	Загальні висновки по роботі	15.06.2025	Виконано
6	Список використаної літератури	15.06.2025	Виконано

Студент _____ **Карабін К.Ю.**
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи) _____ **Карпеченко А.А.**
(підпис) (прізвище та ініціали)

ЗМІСТ

ЗМІСТ	3
АНОТАЦІЯ	5
ABSTRACT	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1 СТАН, ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ПРОЦЕСУ АНОДУВАННЯ	8
1.1 Анодування у водних розчинах електролітів	8
1.2 Анодування у розплавах солей	12
1.3 Анодування у газовій плазмі.....	13
1.4 Плазмово-електролітичне анодування	16
1.5 Порівняльний аналіз методів анодування	21
1.6 Постановка задачі дипломної роботи	21
РОЗДІЛ 2 АНАЛІЗ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АНОДОВАНОГО ШАРУ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ ...	23
2.1 Дослідження впливу технологічних параметрів анодування на мікроструктуру та склад оксидного шару	23
2.2 Дослідження впливу технологічних параметрів на фазовий склад оксидного шару	28
2.3 Дослідження впливу технологічних параметрів на декоративні властивості оксидного шару	29
2.4 Висновки.....	30
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕКОМЕНДАЦІЙ ЩОДО АНОДУВАННЯ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ	32
3.1 Кольорове декоративне анодування титанових сплавів	32

3.2 Техніко-економічне обґрунтування анодування титанових сплавів.....	32
3.3 Матеріали та обладнання, яке використовується при анодуванні титанових сплавів.....	33
3.4 Технологічна схема анодування титану	35
3.5 Підготовка поверхні виробів до анодуванню.....	36
3.6 Анодування	37
3.7 Можливі дефекти при анодуванні і способи їх усунення	41
3.8 Висновки.....	42
РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА ЗАХОДІВ ЩОДО ОХОРОНИ ПРАЦІ ТА ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИ АНОДУВАННІ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ	43
4.1 Загальні відомості з охорони праці в гальванічних приміщеннях	43
4.2 Безпека праці на підготовчих операціях	46
4.3 Безпека праці при анодуванні.....	49
4.4 Безпека праці при плазмовому анодуванні	50
4.5 Безпека праці при роботі з газовими балонами	51
4.6 Знешкодження концентрованих гальванічних розчинів	53
4.7 Надання першої допомоги	55
4.8 Висновки.....	56
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ	57
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	59

АНОТАЦІЯ

Дипломна робота містить: 60 аркушів, 4 розділів, 7 рисунків, 8 таблиці, 1 креслення, 10 плакатів, 21 джерело інформації.

Об'єкт дослідження – оксидні анодні покриття на титанових сплавах.

Мета дипломної роботи – аналіз технології та розробка технологічних рекомендацій щодо процесу анодування титанових сплавів.

Методи дослідження – растрова електронна металографія та рентгенофазовий аналіз.

У дослідженні проаналізовано вплив технологічних параметрів анодування на мікроструктуру, фазовий склад та експлуатаційні властивості оксидного шару титанового сплаву ВТ6. Анодування проводилося в середовищі 0,3М ортофосфорної кислоти (H_3PO_4) при щільності струму 10 та 15 mA/cm^2 протягом 15 – 90 хвилин.

Результати показали, що шари, отримані при нижчій щільності струму (10 mA/cm^2), мають рівномірну пористість із середнім розміром пор 0,6–0,8 μm , тоді як при щільності 15 mA/cm^2 спостерігається менший розмір пор і більш гетерогенна морфологія. Встановлено, що збільшення тривалості анодування призводить до підвищення концентрації фосфору в оксидному шарі (до 7 – 7,8 % мас.), що впливає на його товщину (0,6 – 0,8 μm) та шорсткість поверхні (R_a 0,05 – 0,1 μm).

Результати дослідження можуть бути корисними для оптимізації анодування титанових сплавів у медичних та промислових застосуваннях.

Ключові слова: ТИТАНОВІ СПЛАВИ, АНОДУВАННЯ, ТЕХНОЛОГІЧНІ РЕЖИМИ, ФАЗОВИЙ СКЛАД, ДЕКОРАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ.

ABSTRACT

The diploma thesis consists of 60 pages, 4 chapters, 7 figures, 8 tables, 1 drawing, 10 posters, and 21 references.

Research Object: Oxide anodic coatings on titanium alloys.

Thesis Objective: Analysis of the technology and development of technological recommendations for the anodizing process of titanium alloys.

Research Methods: Scanning electron metallography and X-ray phase analysis.

Study Summary: The research analyzed the influence of anodizing process parameters on the microstructure, phase composition, and operational properties of the oxide layer on the VT6 titanium alloy. Anodizing was performed in a 0.3M phosphoric acid (H_3PO_4) solution at current densities of 10 and 15 mA/cm² for 15 – 90 minutes.

The results showed that layers formed at a lower current density (10 mA/cm²) exhibited uniform porosity with an average pore size of 0.6 – 0.8 μm , whereas at 15 mA/cm², smaller pore sizes and more heterogeneous morphology were observed. It was found that increasing the anodizing duration led to a higher phosphorus concentration in the oxide layer (up to 7 – 7.8 wt.%), affecting its thickness (0.6 – 0.8 μm) and surface roughness (R_a 0.05 – 0.1 μm).

The study's findings may be useful for optimizing the anodizing of titanium alloys in medical and industrial applications.

Keywords: TITANIUM ALLOYS, ANODIZING, PROCESS PARAMETERS, PHASE COMPOSITION, DECORATIVE PROPERTIES.

ВСТУП

Рівень розвитку машинобудування на початку XXI століття характеризується підвищеною інтенсивністю режимів експлуатації машин і механізмів. Зміна та ускладнення умов роботи вузлів і агрегатів вимагає постійного вдосконалення технології їх виготовлення із забезпеченням достатньої надійності та довговічності. Експлуатаційні властивості деталей та механізмів, а також ресурс їх роботи, визначаються переважно фізико-механічними властивостями поверхні. В даний час проводяться інтенсивні дослідження по створенню нових функціональних матеріалів, зокрема пористих оксидів перехідних металів, серед яких особливий інтерес представляє діоксид титану.

Це обумовлено рядом його функціональних властивостей, таких як змочуваність, біологічна сумісність, сенсорні і оптичні властивості, фото каталітична активність. Дані властивості відкривають перспективу практичного використання діоксиду титану в якості електродного матеріалу каталітично активних мембран, фотокаталізаторів окислювальних процесів, фотоелектричних перетворювачів. Одним з методів його отримання є анодне оксидування, за допомогою якого на поверхні металевого титану можна сформувати шар діоксиду титану, що представляє собою масив мікротрубок, орієнтованих перпендикулярно підкладці. Така структура поверхневого шару діоксиду титану викликає великий інтерес із-за поєднання геометричних характеристик з унікальними функціональними властивостями.

Таким чином, розробка технологічних рекомендацій і модернізація обладнання щодо процесу анодування, є актуальним завданням.

Мета роботи – аналіз технології та розробка технологічних рекомендацій щодо процесу анодування титанових сплавів.

РОЗДІЛ 1 СТАН, ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ПРОЦЕСУ АНОДУВАННЯ

Анодування - отримання оксидів на поверхні металів і напівпровідників при анодній поляризації в кисневмісних середовищах з іонною провідністю. За рахунок утворення анодного оксиду змінюються поверхневі властивості матеріалу: твердість, електричний опір, термостійкість, зносостійкість, каталітична активність та ін. Широко поширена технологія анодування алюмінію, титану, танталу, ніобію, кремнію, германію, арсеніду галію. Зазвичай анодування проводять на постійному струмі в гальваностатичному або потенціостатичному режимі [22].

Залежно від виду кисневмісного середовища, що заповнює міжелектродний простір, розрізняють анодування: у водних розчинах електролітів, у розплавах солей, у газовій плазмі, плазово-електролітичне [8].

1.1 Анодування у водних розчинах електролітів

Анодування у водних розчинах електролітів найбільш поширений і універсальний спосіб, легко піддається автоматизації. Площа виробів, що одночасно піддаються анодуванню, визначається тільки місткістю ванни і потужністю джерела струму і досягає 100 м² і більше. В якості електролітів застосовують водні розчини кислот або лугів. Основне призначення оксидів, отриманих цим методом - захист металевих виробів від корозії, декоративне оздоблення, зміцнення поверхні, застосування в якості діелектрика конденсаторів, основи для фотографічного шару, напівпровідникових переходів, підшару для лаків і фарб і ін.

В електролітах, що не пептифізують або майже не пептифізують оксид (борна кислота, бура, нітрати, фосфати, бікарбонати), отримують

тонкі щільні (товщиною до 1 мкм) оксиди. В електролітах, слабо пептифізують оксид (кислоти: хромові, сірчані, щавлеві, фосфорні; сульфати, галун), отримують оксиди товщиною до 250 мкм [8].

На основі даних електронної мікроскопії встановлено, що анодні оксиди складаються з двох шарів: прилеглого до металу суцільного тонкого шару, званого бар'єрним, і зовнішнього пористого сильно-гідратованого шару значної товщини (100 мкм і більше). На цій основі було створено так звані фізико-геометричні уявлення (рис. 1.1) про ідеальну модель пористої анодної плівки [17].

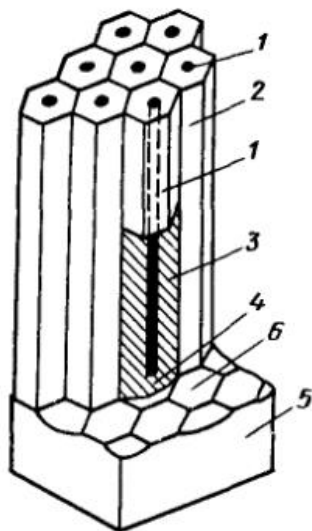


Рисунок 1.1 - Схема моделі анодних плівок:

1 - пора; 2 – оксидна комірка; 3 – стінка оксидної комірки; 4 - безпористий оксидний шар бар'єрного типу; 5 – відбитки основ оксидних комірок на поверхні підкладки; 6 – підкладка [17]

Згідно висловлених припущень, зростання анодної плівки зводиться до зростання бар'єрного шару. Внаслідок взаємної дифузії іонів під плівкою утворюється новий шар оксиду. Новоутворена плівка взаємодіє з електролітом і частково розчиняється. При цьому вважається, що на металі спочатку утворюється безпористий бар'єрний оксидний шар. Його

початком служать лінзоподібні мікрокомірки, що зростаються в процесі окислення металу в суцільний шар оксиду. Анодний оксид являє собою щільно упаковані комірки, які спрямовані перпендикулярно до поверхні металу паралельні одна одній. Пори виникають у центрі комірок у вигляді циліндричних каналів. Їх основою служить безпористий бар'єрний шар. Зростання анодного оксиду відбувається під бар'єрним шаром за рахунок видовження пор комірок від підтравлюючої дії електроліту. Напівсферична форма дна зростаючої комірки при цьому зберігається [22].

Застосування нових методів аналізу дозволило виявити складність складу оксиду. Зокрема, було встановлено, що до складу оксиду входить значна кількість аніонів електроліту. З урахуванням цих даних була розроблена колоїдно-електрохімічна теорія, яка розглядає фазові (завтовшки понад 1 мкм) анодні оксиди як колоїдні утворення специфічної (орієнтованої) структури і властивостей, а також показує вплив дії на них аніонів електроліту (рис. 1.2) [17].

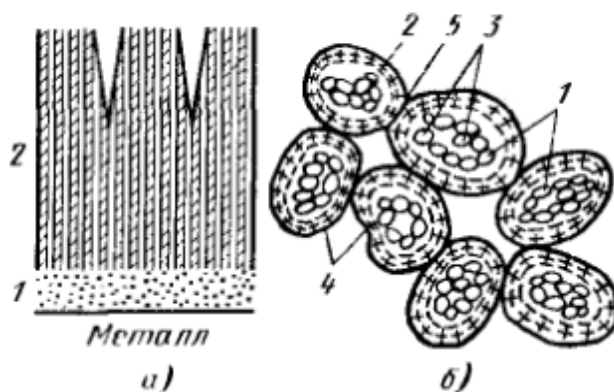


Рисунок 1.2 – Спрощена схема будови анодного оксиду:

a – наявність двох шарів оксиду: 1 – бар'єрного; 2 – зовнішнього пористого; *б* – вид оксиду зверху: 1 – моноіони; 2 – полііони; 3 – субмікропори (між точками зіткнення моноіонів); 4 – міцели, що складають оксид; 5 – мікропори (між міцелами) [17]

За цією теорією анодний оксид являє собою орієнтований електричним полем гелю оксиду металу. Частинки гелю розташовані перпендикулярно до поверхні металу. Пори розташовуються між волокнистими частинками оксиду і заповнені електролітом. Аніони електроліту адсорбуються на зовнішній поверхні міцел орієнтованого гелю, доставляють їм необхідну для гідратації воду і перешкоджають злиттю часток в суцільний безпористий шар.

В електролітах, що сильно пептизують оксид алюмінію (хлориди, фториди та ін.), анодний оксид не виникає; відбувається травлення металу.

Для отримання оксидів товщиною 150...250 мкм зазвичай потрібне охолодження електроліту і виробу. Фарбуванням в анілінових барвниках отримують оксиди різноманітної кольорової гами, але з малою кольоростійкістю. Кольоростійкі покриття отримують: а) анодуванням в дво- і трикомпонентних електролітах, що містять ароматичні сульфокислоти і сірчану кислоту; б) в розчинах неорганічних солей реакцій подвійного обміну - осадженням в порах оксиду кольорового неорганічного з'єднання; в) в розчинах неорганічних солей з використанням змінного струму. Непрозорі захисно-декоративні емаль-покриття мають товщину в декілька десятків мікрометрів, мають високу твердість і гарну адгезію. Їх отримують в електролітах на основі хромової і щавлевої кислот і їх солей [9].

Установка для анодування складається з ванни, що заповнена водним розчином електроліту або розплавом солей, в яку поміщені два електроди: катод і анод – виріб, що окислюється.

У практиці велике значення має товстошарове анодування, в розвиток якого вніс великий вклад радянський вчений Н. Д. Томашов. Часто застосовується режим товстошарового анодування: концентрація сірчаної кислоти 200 г/л; щільність струму 2,5...5 А/дм²; напруга

15...120 В; температура електроліту – 4°C; тривалість анодування 240 хв; товщина покриття до 175 мкм.

У радіоелектронній промисловості анодування у водних розчинах електролітів широко застосовується при виробництві конденсаторів (електролітичних, оксидно-напівпровідникових, оксидно-металевих). Електролітичні конденсатори мають високе значення питомого заряду до 6000 мкКл/см³. Анодовані алюмінієві дроти при рівному опорі з мідними коштують в 2 рази дешевше і при цьому у 2 рази легше. Оксидна ізоляція може бути використана в діапазоні температур від -70 до +300 ° С [8].

1.2 Анодування у розплавах солей

Розплави солей можуть слугувати середовищем для проведення анодування. Оксиди, отримані в розплавах солей, мають специфічні властивості. У ряді випадків вони мають високі мікротвердість і корозійну стійкість. З огляду на те, що плівки мають значну товщину і стабільні за параметрами, цим способом можливе виготовлення діелектриків високовольтних прецизійних конденсаторів. У розплавах солей, зокрема, отримані оксиди на залізі і міді з високими електрофізичними параметрами. Ряд особливостей оксидів викликаний меншим вкоріненням в них аніонів електроліту і більш високими температурами, що поліпшують умови для взаємної дифузії іонів в оксиді. Можливість формування оксидів в розплавах солей, які містять кисень, є хорошим підтвердженням універсальності викладеної вище плазмової теорії окислення [21].

До теперішнього часу апробовано застосування значної кількості розплавів солей. Так, наприклад, вивчена анодна поведінка алюмінію в розплавах KHSO_4 і NaHSO_4 . Електронографічними дослідженнями доведено двостадійність процесу. Утворений першим прилеглий до металу

тонкий шар оксиду має аморфну структуру; зовнішній - кристалічну. Вихід по струму на першій стадії близький до 100%; на другій - до 60%.

Багато розплавів солей мають високу електропровідність, що сприяє застосуванню їх для анодування. Анодування в розплавах солей застосовують для отримання оксидів підвищеної товщини і мікротвердості, зокрема, на міді і залізі.

При анодуванні алюмінію можна виділити первинний пасивний стан і стан оксидування. Виявлена також проміжна перехідна стадія. Первинний пасивний стан викликаний адсорбцією іонів O^{2-} на природній оксидній плівці, яка має електронну провідність. Причина виникнення перехідної стадії полягає в утворенні субоксидів алюмінію типу Al_2O . При високих потенціалах анодної поляризації відбувається виділення NO_2 і O_2 на аноді.

При анодуванні заліза зазначений стан первинної пасивності і стан перепасивації. Перше стан викликано утворенням Fe_3O_4 , стан перепасивації відбувається в результаті утворення Fe_2O_3 . При анодуванні міді спочатку утворюється плівка з закису міді, потім - з оксиду міді.

Корозійна стійкість оксидів на алюмінії, сформованих в розплаві $KNO_3 - NaNO_3$, значно вище корозійної стійкості оксидів, отриманих анодуванням у водних розчинах електролітів.

В якості електроліту зазвичай використовують розплави солей з температурою евтектики до $+400\text{ }^{\circ}C$. Цей метод застосовують для створення діелектриків високовольтних конденсаторів і електроізоляційних покриттів [10].

1.3 Анодування у газовій плазмі

Розрізняють анодування в плазмі тліючого розряду постійного струму і в плазмі високочастотного розряду.

Газовою плазмою називають сильно іонізоване газове середовище, що характеризується практично однаковою кількістю позитивно і негативно заряджених частинок. Плазму можна отримати термічною іонізацією речовини, фотоіонізацією (із застосуванням електромагнітного випромінювання), при бомбардуванні газу зарядженими частинками. Зазвичай в плазмі переважає безладний рух частинок. Розрізняють слабо, сильно і повністю іонізовану плазму. Іонізацію плазми характеризує параметр, який визначає ступінь іонізації газу: відношення кількості заряджених частинок до загальної кількості іонів та нейтральних атомів в одиниці об'єму [16].

Анодування ведуть під ковпаком вакуумної установки при зниженому тиску. Якщо джерелом негативно заряджених іонів кисню є плазма тліючого розряду постійного струму, то ланцюги запалювання розряду і формування оксиду зазвичай розділяють. Для цього в робочому об'ємі поміщають дві пари електродів. На два електроди, що призначені для розряду, подають напругу 500...1500 В. Ланцюг формування оксиду становить друга пара електродів: катод і анод. Ці електроди часто розміщують перпендикулярно до першої пари електродів в області позитивного стовпа тліючого розряду.

При анодуванні в плазмі високочастотного розряду робочий об'єм поміщають в контур високочастотного генератора. Під ковпаком вакуумної установки в цьому випадку міститься тільки катод і виріб, що окислюється - анод. Анодування в плазмі високочастотного розряду дозволяє отримувати більш товсті оксиди з однорідними по площі електрофізичними параметрами.

Анодування в газовій плазмі ведуть в середовищі кисню або атмосферного повітря, зазвичай при тиску 1...100 Па. Максимальні товщини оксидів досягають 800 нм [21].

Анодування в безелектродному високочастотному розряді має особливості, що впливають з умов протікання цього розряду. У порівнянні з окисненням в плазмі тліючого розряду постійного струму в високочастотному розряді можуть бути отримані великі швидкості окислення, товщина оксиду, рівномірність окислення по площі. Недоліком способу є використання більш складного обладнання, що викликано застосуванням порівняно потужного високочастотного генератора. Також спостерігається шкідливий вплив високочастотного опромінення на обслуговуючий персонал.

Високочастотні розряди в більшості випадків можуть горіти без електродів. При досить великій частоті і розмірах розрядної камери амплітуда коливань частинок в високочастотному розряді така, що більшість частинок не відчують зіткнень зі стінками розрядної камери або електродами. Значення вторинної електронної емісії в цьому випадку значно зменшується, так як навіть вибиті з електродів електрони не здатні підтримати розряд. У високочастотному розряді концентрація електронів, іонів, їх температура, напруженість поля, необхідного для пробію розрядного проміжку, залежать від частоти поля, розмірів розрядної камери, тиску і виду газу [20].

Анодування в газовій плазмі широко застосовують в мікроелектроніці, так як процес технологічно добре сумісний з іншими операціями інтегральної технології в єдиному вакуумному циклі, а також для отримання тонкоплівкових елементів з тунельним діелектриком (елементи Джозефсона, тріоди з металевою базою, оптоелектронні елементи), діелектриків конденсаторів, пасивації поверхні інтегральних схем і міжкомпонентної ізоляції [9, 20].

1.4 Плазмово-електролітичне анодування

Застосування великої щільності струму при анодуванні у водних розчинах електролітів і в плазмі дозволяє різко інтенсифікувати процес. Однак через невисокі електрофізичні параметри оксиди, отримані при таких режимах, знайшли обмежене застосування. Так, наприклад, при анодуванні алюмінію в гальваностатичному режимі при щільності струму $10...30 \text{ А/дм}^2$ у водному розчині щавлевої кислоти відзначається дефект типу «пригорання». Відзначено, що «пригорання» в першу чергу виникає в місцях з підвищеною щільністю струму і слабким ефектом охолодження від перемішування. Вимірюванням температури поверхні зразка встановлено, що цей дефект з'являється в місцях найбільшого підвищення температури [16].

Таким чином, одним з основних перешкод до отримання фазових оксидів у водних розчинах електролітів і в плазмі є загальне або локальне перевищення температури зразка вище допустимого рівня. Для отримання фазових оксидів значної товщини необхідна висока щільність плазми в прикордонному з металом шарі [8].

Щільна плазма поблизу металу при збереженні невисокої температури анода була отримана при розробленому на основі плазмової теорії анодування плазмово-електролітичному способі анодування.

Відкриттю плазмово-електролітичного анодування передувало встановлення наступних факторів.

1. З усіх плазмових методів анодування найбільш високі швидкості росту і значні товщини оксидів можуть бути отримані при анодуванні в дузі низького тиску. Для цього способу анодування характерні висока ступінь іонізації плазми та невеликі напруги, необхідні для підтримки розряду. Гарячі катоди швидко руйнуються в атмосфері кисню, тому до їх

матеріалу пред'являють особливі вимоги. Наприклад, відомо застосування прямоканального оксидного катода і покритого торієм іридієвого катода.

Недоліки методу анодування в дузі вельми істотні. Реактивно-розпилений матеріал катода забруднює оксид. Висока температура в зоні розряду призводить до значної зміни структури металу, що окислюється, або напівпровідника. У зв'язку з цими недоліками метод знайшов дуже обмежене застосування.

2. При анодуванні у водних розчинах електролітів при неглибокому зануренні анода в електроліт частина виробу, розташована ближче до границі поділу електроліт повітря, як правило, покривається більш товстою плівкою.

3. Виникнення тріщин оксиду перешкоджає застосуванню великої щільності струму (в гальваностатичному режимі більше 200 А/м^2). Встановлено також, що зі збільшенням щільності струму в ланцюзі формування падає вихід по струму за рахунок втрат на газовиділення. Газовиділення збільшується не пропорційно щільності струму в ланцюзі формування. При щільності струму в ланцюзі формування більше 100 А/м^2 цей процес різко інтенсифікується.

4. Присутність парів води в зоні розряду при плазмовому анодуванні збільшує швидкість окислення і товщину оксиду. Одна з можливих інтерпретацій явища полягає в тому, що при додаванні парів води збільшується кількість негативних іонів кисню. Електронографічно утворення гідроксиду при цьому не відзначалося.

5. Присутність в розрядному проміжку перекису водню при плазмовому анодуванні і додавання його в електроліт при анодуванні у водних розчинах сприяють збільшенню швидкості окислення і товщини оксиду. Відомо, що при плазмовому анодуванні в розрядному проміжку в основному утворюються однозарядні негативні іони кисню. При розкладанні перекису водню у великій кількості виділяється атомарний

кисень, іонізація якого пов'язана з меншими енергетичними затратами, ніж іонізація молекулярного кисню.

6. При наявності мікророзрядів локальна концентрація кислоти у водних розчинах електролітів збільшується (розглядається випадок кислих розчинів) і їх пари стають провідними. Різко знижується напруга, при якій можливе виникнення плазми іскрового розряду [20].

Особливістю плазмово-електролітичного анодування є те, що окиснюваний зразок - анод поміщають в електроліт, а катод розташовують над ним вище рівня електроліту. Між електродами запалюють електричний розряд за допомогою високої напруги. Ініціювання розряду можна здійснити різними методами, наприклад, поміщенням краплі електроліту в простір під катодом.

Можливо і інше розташування електродів: катод в електроліті, анод над електролітом. Але швидкість росту оксидної плівки і її товщина в цьому випадку, як правило, нижче [8].

Встановлено, що при неглибокому зануренні анода в електроліт для розряду характерні деякі особливості. Щільність утвореної плазми вище, ніж у випадку, коли обидва електроди розташовані в повітряному середовищі. Це відбувається внаслідок того, що рідина гальмує розширення каналу розряду. Розряд носить імпульсний характер. Частота повторення розрядних циклів залежить, зокрема, від прикладеної напруги, складу електроліту, відстані між електродами, глибини занурення анода в електроліт.

Кожен із циклів включає в себе три стадії: виникнення каналу провідності; явища, супутні виділення енергії в каналі провідності; розрив каналу провідності.

На останній стадії канал провідності перетворюється в газовий міхур, який під впливом тиску плазми, що перевищує гідростатичний, руйнується. Простір між електродами постійно заповнений парами

електроліту, в результаті чого електроди нагріваються незначно (при досліджених режимах менше, ніж до 80 °C).

Механізм плазмово-електролітичного анодування складний. Він містить елементи механізмів анодування в водних розчинах електролітів, плазмового анодування і, крім того, має свої характерні особливості. При неглибокому розташуванні анода в електроліті, значній відстані катода, низькому тиску в міжелектродному проміжку і великих значеннях напруги анодування за своїми характеристиками наближається до плазмового. При значній глибині розташування анода, невеликій відстані катод- електроліт і малих значеннях напруги процес аналогічний анодуванню у водних розчинах електролітів. З огляду на невисоку температуру анода в процесі анодування, можна зробити висновок, що ймовірність утворення термічних плівок значної товщини мала.

Експериментальна оцінка виходу по струму призводить до висновку про присутність двох механізмів окислення [9].

Вихід по струму при анодному окисленні в низькотемпературній кисневмісній плазмі не перевищує декількох відсотків. При анодуванні у водних розчинах електролітів вихід по струму близький до 100%. Вихід по струму для даного способу складає 40-70%, що свідчить на користь присутності обох механізмів окислення.

За рахунок присутності при анодуванні парів води і електроліту процес значно інтенсифікується. В цьому випадку слід зазначити високу стійкість плазми по відношенню до рекомбінації. Пояснити це можна в такий спосіб. При імпульсному характері електричного розряду після кожного припинення електричного розряду молекули води, що мають великий дипольний момент, притягуються до позитивних і негативних іонів розрядної плазми, утворюючи навколо них сольватні оболонки. Для сольватованих іонів або кластерів рекомбінація йде з меншою швидкістю, і в результаті плазма з кластерів може існувати більш тривалий час [16].

Наявність в міжелектродному проміжку частинок з високою енергією вносить свої особливості в механізм плазово-електролітичного анодування. Зокрема, електрони, вторгаючись в оксид, можуть відновлювати катіони алюмінію до дво- або однозарядних іонів або навіть до атомів. У загальному випадку це явище перешкоджає росту оксидної плівки.

При накладанні чималих напруг міжелектродний проміжок виявляється повністю заповненим парогазової сумішшю. При напрузі більше 400...500 В відбувається розбризкування електроліту, яке перешкоджає отриманню однорідних оксидів на великих площах. Такий режим, а також режим анодування при зниженому тиску і напрузі в декілька тисяч вольт придатний для отримання оксидів на невеликих площах. Оксид в цьому випадку формується дуже швидко (за десятки секунд), має значну товщину і мікротвердість.

При низькій напрузі і малих міжелектродних відстанях процес близький за своїми особливостями до електрохімічної обробки. Товстої оксидної плівки в цьому випадку не утворюється. Вона зривається з поверхні, так як рівновага сил, що підтримують її, порушено, наприклад, гідродинамічними ефектами.

В якості електролітів при плазово-електролітичному анодуванні застосовують водні розчини кислот і лугів. Склоподібні оксиди значної товщини (до 300 мкм) отримують за короткий проміжок часу (3...10 хв) без охолодження електроліту або виробів. Плазово-електролітичне анодування здійснюють при тиску від декількох тисяч до декількох сотень тисяч Паскаль. Напруга становить від декількох десятків до декількох тисяч вольт. Енергійне паровиділення при анодуванні сприяє охолодженню електродів і отриманню більш щільної плазми [8].

1.5 Порівняльний аналіз методів анодування

У табл. 1.1 наведені порівняльні характеристики методів анодування.

З приведених даних можна зробити висновок, що найбільш універсальним методом є анодування у водних розчинах, оскільки забезпечує достатню швидкість отримання оксиду при його високій товщині та мікротвердості.

Таблиця 1.1 – Порівняльні характеристики різних методів анодування [18]

Анодування	Товщин а оксиду, мкм	Швидкіст ь росту оксиду, мкм/хв	Робоче середови ще	Ефективніс ть формуванн я оксиду, %	Мікротвердіс ть оксиду	Разове завантажен ня обладнання, м ²
У водних розчинах електролітів	200	1	Розчини кислот та лугів	Близька до 100	1200	100
У розплавах солей	50	1	Розплави солей	Близька до 100	600	0,01
У плазмі	1	0,03	Повітря чи кисень	До 30	-	0,01
Плазмово- електролітич не	300	50	Пари кислот та лугів	30 - 60	600	0,01

1.6 Постановка задачі дипломної роботи

Виходячи з проведеного аналізу науково-технічної літератури стосовно сучасного стану та шляхів розвитку процесів анодування встановлено, що найбільш перспективним та універсальним є метод анодування у водних розчинах. Для аналізу та розробки технологічних рекомендацій щодо процесу анодування титанових сплавів необхідно вирішити наступні задачі:

1. Проаналізувати стан, перспективи розвитку та застосування процесу анодування.
2. Дослідити мікроструктуру та експлуатаційні властивості анодованих шарів титанових сплавів.
3. Розробити технологічні рекомендації щодо анодування титанових сплавів.
4. Розглянути питання охорони праці і охорони навколишнього середовища з урахуванням розроблених технологічних рекомендацій щодо анодування.

РОЗДІЛ 2 АНАЛІЗ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АНОДОВАНОГО ШАРУ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ

Титан і його сплави широко використовуються в якості біосумісних матеріалів у ортопедії та стоматології, що пояснюється їх хімічною інертністю в людському тілі, оптимальним співвідношення щільності та міцності, високою зносостійкістю та опором втоми.

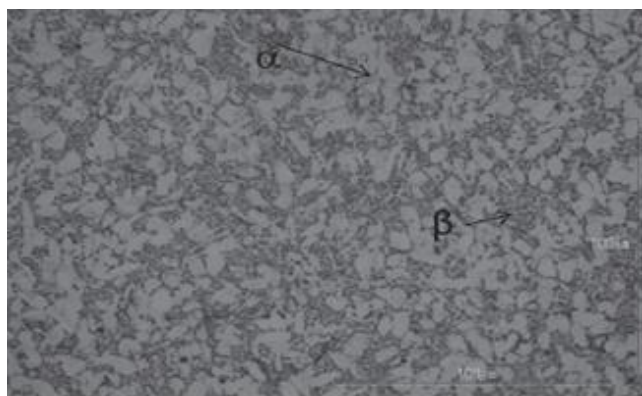
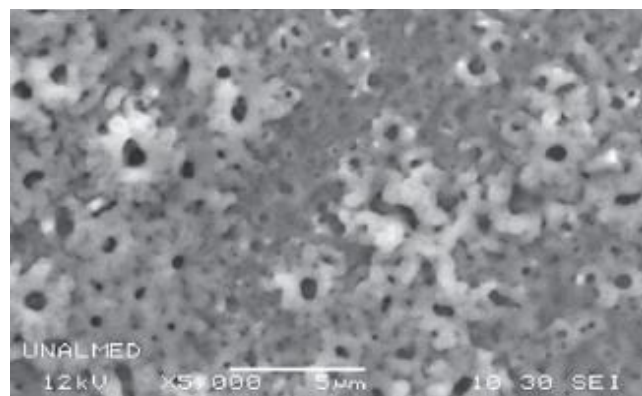
2.1 Дослідження впливу технологічних параметрів анодування на мікроструктуру та склад оксидного шару

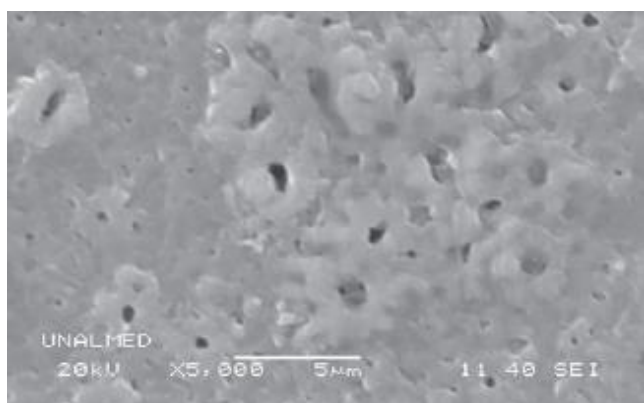
Для досліджень обрали один з найпоширеніших титанових деформованих сплавів ВТ 6, хімічний склад якого наведений у додатку А. Зразки мали дископодібну форму діаметром 14 мм, висотою 5 мм. Спочатку виконували обробку на шліфувальному папері з розміром від 600 до 1200 після чого проводили ультразвукове очищення у дистильованій воді. Остаточне полірування проводили з використанням суспензії оксиду алюмінію дисперсністю до 1 мкм. Електролітична ванна для процесу анодування складалася з аноду (сплав ВТ6) та титанової пластини в якості катода. Покриття були отримані анодуванням з щільністю струму 10 або 15 мА/см² в середовищі 0.3М ортофосфорної кислоти H₃PO₄ протягом 15, 45 та 90 хвилин при кімнатній температурі (табл. 2.1) [4].

Таблиця 2.1 – Параметри процесу анодування

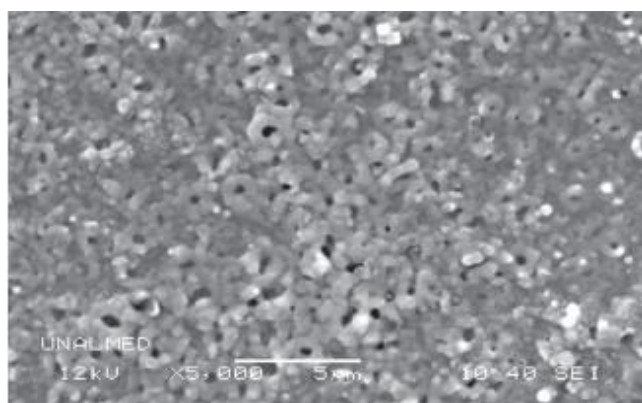
Номер зразку	Тривалість анодування, хв	Густина струму, мА/см ²
1	15	10
2	45	10
3	90	10
4	15	15
5	45	15
6	90	15
7	Не оброблений	

Мікроструктуру оксидного шару досліджували за допомогою оптичної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії. Товщину шару визначали за допомогою вимірювань на поперечних шліфах. Мікроструктура отриманих зразків приведена на рис. 2.[1].

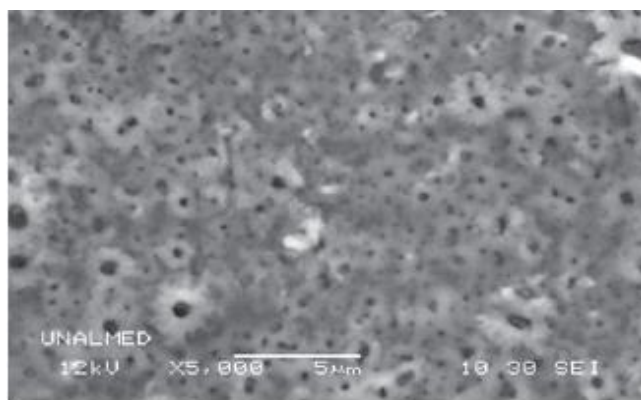
*a**б*



б



з



г

Рисунок 2.1 – Мікроструктура анодованого сплаву ВТ-6 у середовищі ортофосфорної кислоти (0,3М): ***а*** – необроблений зразок; ***б*** – 10мА/см², 15 хв; ***в*** - 10мА/см², 90 хв; ***з*** - 15мА/см², 15 хв; ***г*** - 15мА/см², 90 хв [1]

Необроблений зразок (рис. 2.1 а) має характерну для сплаву ВТ-6 мікроструктуру, що складається з α та β -фази. α -фаза – твердий розчин легуючих елементів в α -титані (гексагональна щільноупакована решітка), β -фаза – твердий розчин легуючих елементів в β -титані (об’ємноцентрована кубічна решітка) [7]. Існування β -фази пояснюється наявністю ванадія, який є β -стабілізатором та розширює область існування β -фази. Шари, отримані з більш низькою щільністю (10 мА/мм²) струму мають рівномірну пористість із середнім розміром пор від 0,6 до 0,8 мкм. Щодо шарів, отриманих з щільністю струму 15 мА/мм², то вони характеризуються більш гетерогенною морфологією з меншим розміром

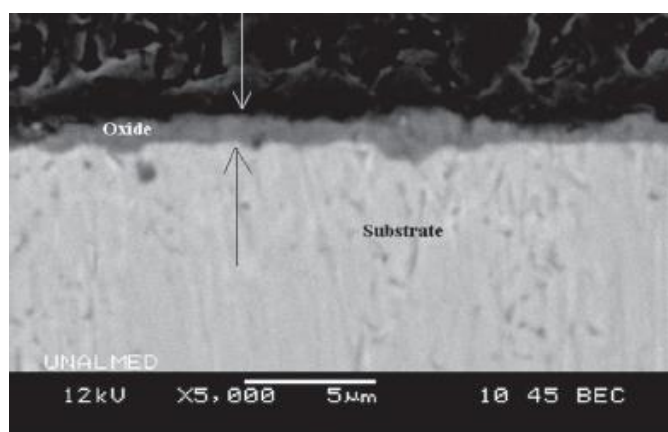
пор. Середній розмір пор та хімічний склад покриттів вказано у табл. 2.2 [3].

Таблиця 2.2 – Хімічний склад та середній розмір пор оксидних плівок

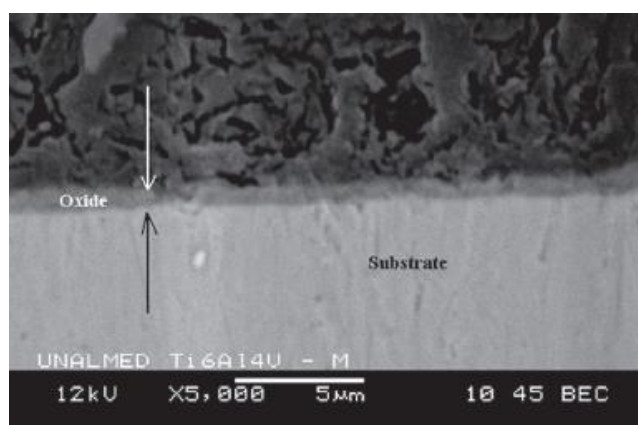
№ зразку	Хімічний склад оксидних шарів мол., %						Розмір пор, мкм
	O	Ti	Al	P	V	Ti/O	
1	68,17	21,11	2,7	7,16	0,84	3,25	0,74
2	68,30	20,61	2,29	7,85	0,93	3,38	0,55
3	68,23	20,89	1,97	7,21	1,69	3,27	0,43
4	59,80	28,44	3,11	7,35	1,29	2,18	0,48
5	63,71	24,79	3,22	7,2	1,06	2,66	0,49
6	68,16	20,38	2,63	7,82	0,87	3,38	0,37
7		87,73	9,52		2,76		

Під час анодування спостерігається вкорінення фосфорних іонів з електроліту до оксидного шару, чим пояснюється підвищення концентрації фосфору до 7-7,8 % мас. При чому при збільшенні тривалості анодування підвищується концентрація фосфору [1].

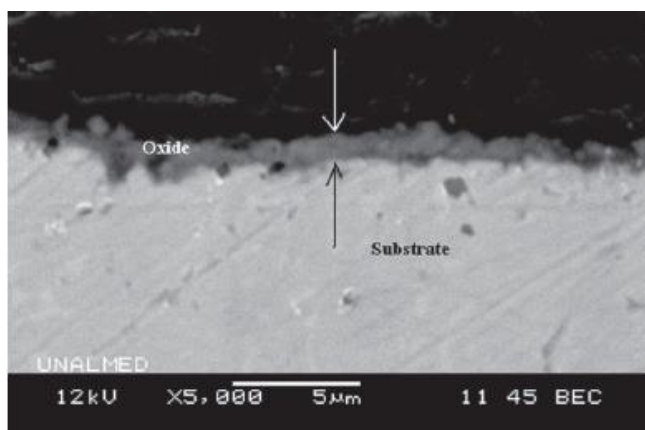
Мікроструктури поперечних шліфів показано на рис. 2.2.



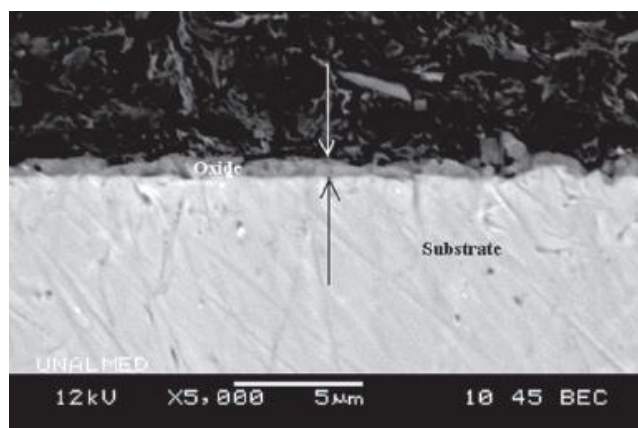
a



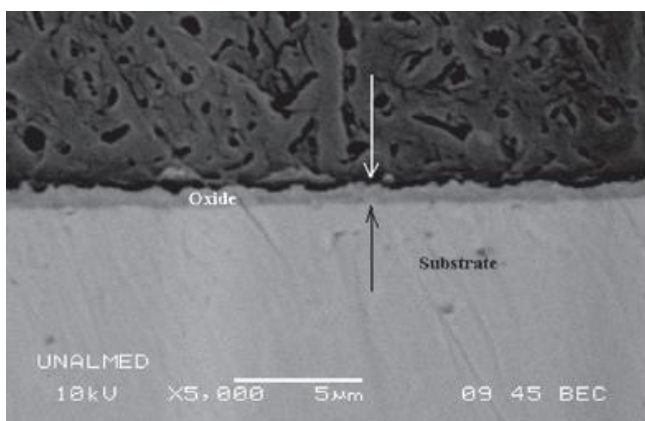
б



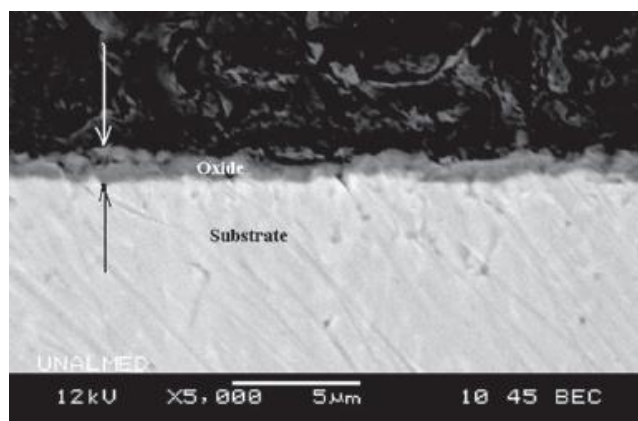
b



z



r



e

Рисунок 2.2 – Мікроструктура поперечних шліфів анодованих зразків сплаву VT6:

a - $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 15 хв; ***б*** - $15\text{mA}/\text{cm}^2$, 15 хв; ***в*** - $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 45 хв; ***z*** - $15\text{mA}/\text{cm}^2$, 45 хв;

r - $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 90 хв; ***e*** - $15\text{mA}/\text{cm}^2$, 90 хв [1].

Аналіз приведених мікроструктур свідчить про варіацію товщини оксидного шару в залежності від технологічних параметрів. Абсолютні значення середньої товщини та шорсткості поверхні окисдованих плівок приведені у табл. 2.3 [4, 6].

Таблиця 2.3 – Результати визначення середньої товщини оксидних шарів анодованого сплаву ВТ6

№ зразку	Шорсткість поверхні Ra, мкм	Середня товщина шару, мкм
1	0,07	0,81
2	0,09	0,87
3	0,1	0,55
4	0,05	0,67
5	0,05	0,71
6	0,05	0,59
7	0,02	-

Зі збільшенням щільності струму спостерігається зменшення товщини шару, що пояснюється з активізацією фосфорного осадження на анодовану поверхню. Фосфор інгібує розчинення оксиду і обмежує зростання оксидного шару.

2.2 Дослідження впливу технологічних параметрів на фазовий склад оксидного шару

Фазовий склад визначали за допомогою рентгеноструктурного аналізу у випромінюванні міді. Дифрактограми зразків приведені на рис. 2.3.

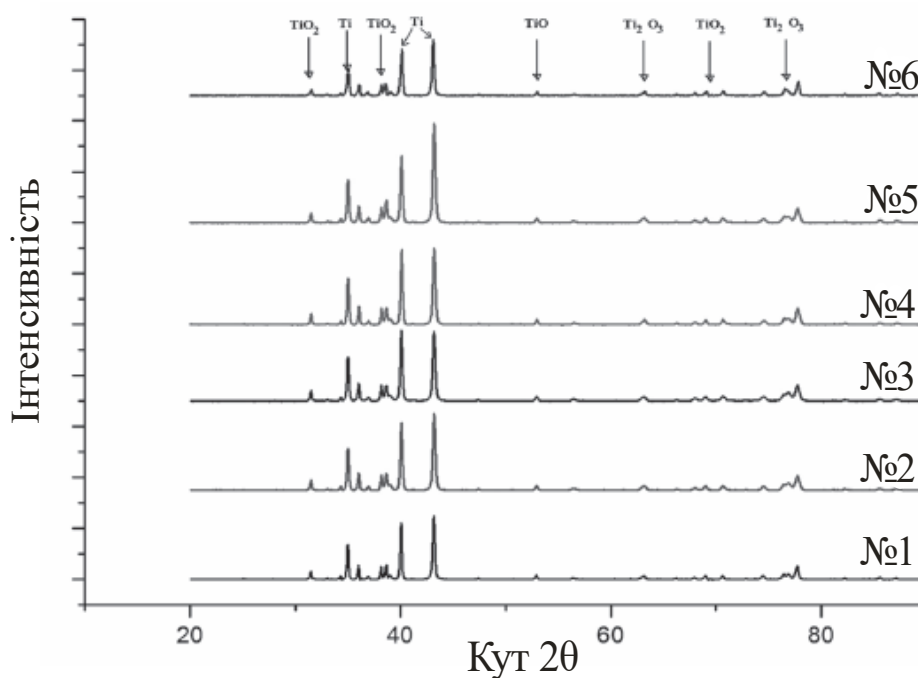


Рисунок 2.3 – Дифрактограми анодованих зразків [4]

Аналіз дифрактограм анодованих зразків при щільності струму 10 та 15 mA/cm^2 показав наявність фаз TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 . TiO_2 забезпечує щільність покриття та підвищує хімічну стабільність, адгезійну міцність та біосумісність матеріалу. TiO важко розчинний в кислотах та забезпечує високу корозійну стійкість. Ti_2O_3 більш щільний, має напівпровідникові властивості та може генерувати розкладання органічних молекул в CO_2 і H_2O [2].

2.3 Дослідження впливу технологічних параметрів на декоративні властивості оксидного шару

У залежності від напруги процесу, хімічного складу електроліту та складу титанового сплаву можна отримувати різних колір оксидних плівок. На рис 2.4 та табл. 2.4 наведено колір анодно-оксидного шару на сплаві ВТ6 для різної напруги процесу [5].

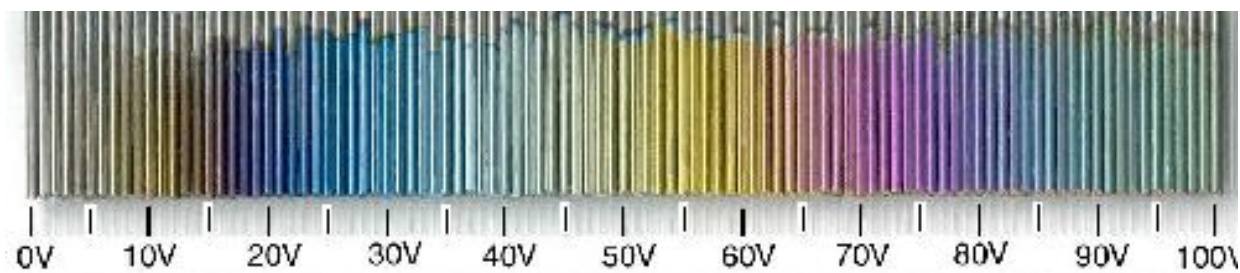


Рисунок 2.4 – Залежність кольору оксидного шару на титанових сплавах в залежності від напруги процесу

Таблиця 2.4 – Залежність кольору оксидної плівки від напруги процесу для сплаву ВТ6 (електроліт - H_3PO_4 , температура процесу – 20°C)

Напруга, В	Колір
10	Колір бронзи
20	Темно-синій
30	Блакитний
40	Світло-блакитний
50	Жовтуватий
60	Яскраво-жовтий
70	Пурпуровий
80	Світло-пурпуровий
90	Колір морської хвилі
100	Яскраво-зелений

Зі зниженням температури електроліту кольорова шкала зміщується в область більш високих напруг.

2.4 Висновки

1. Досліджено мікроструктуру анодованих шарів титанового сплаву ВТ6, отриманих на різних режимах (щільність струму $10\ldots 15 \text{ mA/cm}^2$, тривалість $15\ldots 90 \text{ хв}$) у розчині ортофосфорної кислоти. Шари, отримані з

більш низькою щільністю (10 мА/мм^2) струму мають рівномірну пористість із середнім розміром пор від 0,6 до 0,8 мкм. Щодо шарів, отриманих з щільністю струму 15 мА/мм^2 , то вони характеризуються більш гетерогенною морфологією з меншим розміром пор.

2. Встановлено, що під час анодування спостерігається вкорінення фосфорних іонів з електроліту до оксидного шару, чим пояснюється підвищення концентрації фосфору до 7-7,8 % мас. При чому при збільшенні тривалості анодування підвищується концентрація фосфору.

3. Встановлено, що товщина анодованого шару при відповідних режимах складає від 0,6 до 0,8 мкм, при цьому параметр шорсткості поверхні R_a коливається у діапазоні від 0,05 до 0,1 мкм. Зі збільшенням щільності струму спостерігається зменшення товщини шару, що пояснюється з активізацією фосфорного осадження на анодовану поверхню. Фосфор інгібує розчинення оксиду і обмежує зростання оксидного шару.

4. Досліджено фазовий склад оксидних шарів та встановлено вплив напруги процесу та температури електроліту (розчин ортофосфорної кислоти) на декоративні властивості, а саме колір оксидного шару сплаву ВТ6.

РОЗДІЛ 3 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕКОМЕНДАЦІЙ ЩОДО АНОДУВАННЯ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ

3.1 Кольорове декоративне анодування титанових сплавів

Призначення рекомендації

Розроблена рекомендація визначає групу титанових сплавів для декоративного анодування, послідовність технологічних операцій, режими підготовки поверхні, склади електролітів і режими анодування, що забезпечує отримання окисних плівок широкої гами.

3.2 Техніко-економічне обґрунтування анодування титанових сплавів

Кольорове декоративне анодування титанових сплавів дозволяє отримувати безпосередньо в процесі електролізу кольорові окисні плівки товщиною до 1000 мкм, що відносяться за своєю природою до інтерференційної-пофарбованої. Кольорове анодування титанових сплавів використовується для декоративного оздоблення виробів і окремих деталей, для маркування виробів з титанових сплавів.

Декоративне анодування збільшує корозійну стійкість виробів і забезпечує високу світлостійкість пофарбованої поверхні зі збереженням блиску вихідної поверхні. Декоративне анодування титанових сплавів дозволяє отримати різні інтерференційної-пофарбовані окисні плівки (коричнево-жовті, сині, голубі, різні відтінки жовтого кольору, включаючи рожевий, малиновий, а також різні відтінки зеленого кольору). Вирішальний вплив на кольоровість плівки надає напруга анодування і обраний сплав титану. Найбільшу колірну гамма і насичення тону можливо отримати на сплавах титану ВТ-20 (псевдо- α -сплав) і ВТ-6 ($\alpha + \beta$ -сплав).

На $\alpha + \beta$ -сплавах, що містить молібден (Mo) і хром (Cr), якість анодних плівок нижча [12].

На технічно чистому титані колірна гамма обмежена. Сплави, що містять марганець (Mn), ОТ4, ОТ4-1 не рекомендуються для декоративного анодування.

На титанових сплавах можна отримати і по-різному забарвлені ділянки поверхні. Це може бути досягнуто послідовним зануренням виробів в електроліт з відповідним зменшенням напруги. Можна використовувати і метод повторного анодування виробів при відповідній ізоляції поверхні. Процес анодування починається з більш високих напруг. Особливість такого фарбування в тому, що по-різному забарвлені ділянки поверхні можуть знаходитися поруч, не впливаючи один на одного [15].

3.3 Матеріали та обладнання, яке використовується при анодуванні титанових сплавів

Матеріали

Щавлева кислота	ч., ч.д.а.	ГОСТ 5873 – 68
Сірчана кислота, H_2SO_4 ,	ч., ч.д.а.	ГОСТ 4204 – 66
Сульфосаліцилова кислота	ч., ч.д.а.	ГОСТ 4478 – 68
Трилон Б (двонатрієва сіль етилен-діамінтетрауксусная кислота)	ч.	ГОСТ 10652 - 73
Азотна кислота	ч., ч.д.а.	ГОСТ 4461 – 67
Плавикова кислота	ч., ч.д.а.	ГОСТ 10484 - 63
Оцтова кислота (крижана)	х.ч.	ГОСТ 61 – 69
Ортофосфорна кислота		
Хромовий ангідрид, Cr_2O_3	ч., ч.д.а.	ГОСТ 3776 - 68
Сульфонол НП-3		ТУ 84-509-74
КМ-1		ТУ 38-10796-76

ч. – чиста; ч.д.а. – чиста для аналізу; х.ч. – хімічно чиста

Обладнання (ванни)

Призначення ванн	Матеріал
Обезжирювання (КМ-1, сульфанол)	Нержавіюча сталь X18H9T, титан
Обезжирювання в $C_2O_3 + H_2SO_4$	Нержавіюча сталь X18H9T облицьована всередині вініпластом
Промивка в проточній холодній воді	Нержавіюча сталь X18H9T
Промивка в гарячій воді	Нержавіюча сталь X18H9T
Травлення	Вуглецева сталь Ст.3 облицьована всередині вініпластом, поліетиленом або поліпропіленом
Анодування в сіркокислому і сульфосаліциловому електролітах	Свинець, вуглецева сталь Ст.3 облицьована всередині поліетиленом або поліпропіленом
Анодування в щавлевому електроліті	Вуглецева сталь Ст.3 облицьована всередині вініпластом, поліетиленом або поліпропіленом
Анодування в ортофосфорній кислоті	Нержавіюча сталь X18H9T облицьована всередині вініпластом

Всі гальванічні ванни, крім ванни для промивання в проточній холодній воді, мають бортові вентиляційні пристрої. Ванни для знежирення і промивання в гарячій воді нагрівають за допомогою електричних або парових нагрівачів. Ванни анодування охолоджуються циркуляцією холодної води через поліетиленовий або свинцевий змійовик, які розташовані всередині ванни [15].

При роботі в сіркокислому електроліті використовують свинцеві катоди, у щавлевокислому електроліті – вугільні, в ортофосфорному – з нержавіючої сталі. У разі застосування ванни виконаної з свинцю, корпус її служить катодом. Перемішування електроліту здійснюється механічний

шлях або барботированієм очищеним стисненим повітрям. Струмопідводи й штанги виготовляються з міді, місця контакту лужать, підвіски для кріплення деталей і контакти до них – з титану [12].

3.4 Технологічна схема анодування титану

На кольорове декоративне анодування надходять деталі після шліфування або полірування поверхні, а також після піскоструминної обробки. Залежно від стану поверхні і вимоги до кольору технологічна схема процесу декоративного анодування може трохи змінюватися. Схема процесу обробки деталей зі шліфованою поверхнею і після піскоструминної обробки включає наступні операції (рис. 3.1):

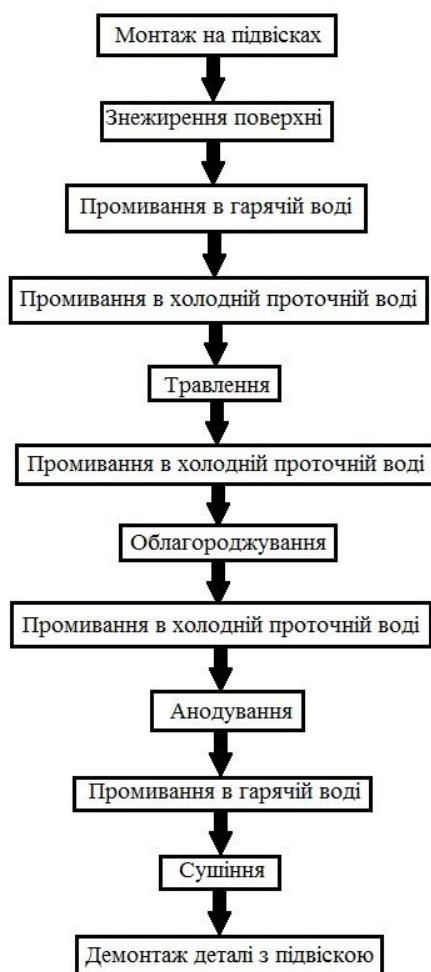


Рисунок 3.1 – Технологічна схема анодування титанових сплавів

Деталі з полірованою поверхнею очищають від залишків поліруючих паст і ретельно знежирюють, після чого вони, минаючи травлення, надходять на анодування [15].

3.5 Підготовка поверхні виробів до анодування

Деталі і вироби монтують на титанові підвіски і кріплять зажимами або болтами з титану, що забезпечує хороший контакт елементів конструкцій з мідними штангами.

Знежирення шліфованих і відпіскоструйних виробів проводять в 1% -ому розчині сульфанола НП-3 при температурі 40-50 °С протягом 1 – 2 хв. або в 1% -ому розчині КМ-1 70-80 °С, 1 – 2 хв.

Знежирення полірованих деталей проводять в суміші кислот:

10-75 г CrO_3 + 100 мл H_2SO_4 (питома вага 1,84), при кімнатній температурі, тривалість обробки до 1 хв.

Цей склад може бути також використаний для видалення з анодованих полірованих виробів захоплень від пальців і інших жирових плям.

Після знежирення деталі промивають, неодноразово занурюючи їх спочатку в гарячу (80-90 °С), потім в холодну воду. Заміна води – 1 об'єм на годину.

Травлення проводять у наступних розчинах:

1. 10% азотної кислоти (питома вага 1,34.) + 2% плавикової кислоти (40%);
2. 44% азотної кислоти (питома вага 1,34) + 10% плавикової кислоти (40%).

Температура розчину кімнатна. Тривалість травлення 1 – 2 хв.

Примітка: Перший розчин використовують лише для травлення титану і малолегованих титанових сплавів.

Облагороджування проводиться з метою видалення окисних шарів і сприяє отриманню яскравих і чистих тонів анодно-оксидних плівок. Облагороджування проводиться в розчинах наступного складу (мл/л): азотна кислота (питома вага 1,4.) 700 ± 50 ; фтористоводнева кислота (питома вага 1,13.) 200 ± 20 ; інше вода.

Режим обробки: температура розчину не вище $28\text{ }^{\circ}\text{C}$, час обробки від 30 с до 10 хв [15].

3.6 Анодування

Кольорові плівки на титані та його сплавах широкої колірної гами отримують при анодуванні в таких електролітах:

1. $150 - 180$ г/л сірчаної кислоти;
2. $40 - 80$ г/л щавлевої кислоти;
3. $80 - 100$ г/л сульфосаліцилової кислоти, $4 - 5$ г/л сірчаної кислоти, $0,1 - 1$ г/л трилону Б;
4. $45 - 55$ г/л ортофосфорної кислоти (питома вага 1,7).

Третій електроліт може бути використаний при необхідності поєднання процесу анодування титану і алюмінію.

Анодування проводять на наступному режимі:

а) температура електроліту $12 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$;

б) щільність струму:

- $0,2\text{ А/дм}^2$ при напрузі до 50 В ;

- $0,5\text{ А/дм}^2$ від 50 до 100 В ;

- $0,8\text{ А/дм}^2$ від 100 до 150 В .

с) Тривалість $1 - 5$ хвилин.

Процес анодного окислення проводиться при постійній щільності струму до досягнення необхідної напруги.

Вироби з титану і його сплавів у ванну анодування завантажують при мінімальній початковій напрузі, яка швидко (за 1 хв.) піднімається до напруги, яка відповідає обраному кольору. Процес анодування проводиться при перемішуванні і охолодженні електроліту. В процесі роботи електроліт не коригується.

Залежність кольору анодної плівки від напруги для полірованих і неpolірованих виробів з титанових сплавів наведено в табл. 3.1 і 3.2.

Примітка: Не допускається одночасно анодувати різні титанові сплави.

Після анодування деталі промивають спочатку в холодній проточній воді, а потім в гарячій воді. Заключна операція є сушіння сухим стисненим повітрям при температурі 60 – 90 °C [15].

Таблиця 3.1 – Характеристика анодних плівок, отриманих на полірованій поверхні титанових сплавів (8% H₂C₂O₄ + 2H₂O, температура кімнатна, витримка 2 хв)

Напруга, В	Групи декоративних титанових сплавів			
	I	II	III	IV
	BT20 BT6	BT14 BT15 BT16 BT3-1 4201	BT1-0 BT5-1	OT4 OT4-1
8	Світло-	Світло-	Світло-	Світло-
10	коричневий	коричневий	коричневий	коричневий
12	Коричневий	Коричневий	коричневий	Коричневий
15	Темно-	Темно-	Темно-	Темно-
20	коричневий	коричневий	коричневий	коричневий
25	Ліловий	Ліловий	ліловий	
30	Темно-синій	Темно-синій	Темно-синій	
35	Синій	Синій	синій	
40	Блакитний	Блакитний	блакитний	

45	Світло- блакитний	Світло-блакитний	Світло- блакитний	
50	Світло-салатовий	Світло-салатовий	Світло-салатовий	
55	Світло-жовтий			
60	Жовтий			
	Рожевий			
	Світло- малиновий			

Таблиця 3.2 – Характеристика анодних плівок, отриманих на шліфованих і відпіскоструйних поверхнях титанових сплавів

Напруга, В	Групи декоративних титанових сплавів			
	I	II	III	IV
	BT20 BT6	BT14 BT15 BT16 BT3-1 4201	BT1-0 BT5-1	OT4 OT4-1
8	Світло-	Світло-	Світло-	Світло-
10	коричневий	коричневий	коричневий	коричневий
12	Коричневий	Коричневий	Коричневий	Коричневий
15	Ліловий	Ліловий	Ліловий	Ліловий
20	Темно-синій	Темно-синій	Синій	Темно-синій
25	Синій	Синій	Світло-синій	Синій
30	Темно-блакитний	Темно-блакитний	Блакитний	Блакитний
35	Блакитний	Блакитний	Блідо-жовтий	Світло-
40	Світло-	Світло-	Світло-жовтий	блакитний
45	блакитний	блакитний	Жовтий	
50	Слабо виражений	Слабо виражений		
55	Світло-зелений	Світло-зелений		
60	Світло-жовтий	Світло-жовтий		
65	жовтий	жовтий		
70	Жовто-рожевий	Жовто-рожевий		
75	Світло-рожевий	Світло-рожевий		
80	Рожевий	Рожевий		
85	Рожево-	Рожево-		
87	малиновий	малиновий		
	Малиново-	Темно-бірюзовий		
	фіолетовий	Зеленувато-		
	бірюзовий	жовтий		
	Зелений			
	Жовто-зелений			
ПРИМІТКА: На BT1-0 при анодуванні вище 40В можливо нерівномірне фарбування.				

3.7 Можливі дефекти при анодуванні і способи їх усунення

Найбільш характерні дефекти і способи їх усунення приведені в табл. 3.

Таблиця 3.3 – Дефекти, які виявляються при кольоровому декоративному анодуванні

Дефекти	Причини виникнення дефектів	Засоби усунення дефектів
Невідповідність кольору і заданої напруги	Невірний вибір марки титанового сплаву	Уточнити марку сплаву, вибрати напругу, відповідно до бажаного кольору даного сплаву
	Відхилення у величині напруги або великі коливання напруги в процесі анодування	Посилити режим анодування і підтримувати постійну напругу протягом усього процесу
	Окиснення поверхні у процесі полірування	Строго дотримуватися режиму полірування
Різноманітність анодованої поверхні на полірованих виробах	Нерівномірність механічного полірування поверхні	Повторне полірування поверхні
Відсутність анодного покриття на окремих ділянках поверхні виробів	Недостатньо ретельно виконана операція знежирення поверхні	Ретельно знежирити виріб

Не якісні покриття знімають в розчинах наступного складу:

1. 75% об. оцтової кислоти (крижаний), 20% об. сірчаної кислоти (питома вага 1,84), 5% об. плавикової кислоти (40%). Температура кімнатна, тривалість від 2 до 15 хв.

2. 20% об. фосфорної кислоти (уд. вага 1,86), 0,1% об. хромовий ангідрид. Температура 90 – 100 °С, тривалість от 1 до 2 годин.

Повторне анодування здійснюється за схемою технологічного процесу, яку наведено на рис. 3.1. При необхідності перед анодуванням проводиться додаткова операція механічної поліровки поверхні виробу [11].

3.8 Висновки

Кольорове декоративне анодування титанових сплавів є перспективним методом для отримання високоякісних та естетичних покриттів. Для успішної реалізації процесу необхідно дотримуватися рекомендацій щодо вибору матеріалів, обладнання та технологічних параметрів, а також враховувати особливості конкретних сплавів.

РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА ЗАХОДІВ ЩОДО ОХОРОНИ ПРАЦІ ТА ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИ АНОДУВАННІ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ

4.1 Загальні відомості з охорони праці в гальванічних приміщеннях

Отримання анодно-оксидного покриття являє собою складний комплекс процесів з використанням обладнання різного призначення і шкідливими для здоров'я речовинами. Все різноманіття впливаючих на людину факторів можна узагальнити в три основні групи: 1) фізичні (рухаючися частини і обладнання; небезпека ураження електричним струмом, вплив ультразвуку, шум, вібрація, вплив мікроклімата, пожаро- і вибухобезпечність); 2) хімічні (вплив токсичних речовин); 3) психофізіологічні (нервово-психічні навантаження, особливості робочої пози і ритму праці та т. д.). Залежно від особливостей процесу кожний фактор може стати основним. Наприклад, в гальванічних цехах велику небезпеку представляють небагатоприятні параметри мікроклімату (підвищена вологість, температура, запиленість, загазованість).

Наукові і практичні вимоги безпеки праці відображені в системі стандартів безпеки праці (ССБТ) 1291. ССБТ – комплекс взаємопов'язаних стандартів, що містять вимоги, норми і правила, спрямовані на забезпечення безпеки, збереження здоров'я та працездатності людини в процесі праці [13].

ССБТ встановлює: 1) вимоги до організації робіт по забезпеченню безпеки праці та організаційно-методичні основи стандартизації в області безпеки праці; 2) вимоги і норми за видами небезпечних і шкідливих виробничих факторів; 3) вимоги безпеки до виробничого обладнання,

виробничі процеси, будівлі та споруди; 4) вимоги до засобів захисту працюючих.

Кожен, хто працює на ваннах покриттів, знежирення і травлення, на вакуумних установках повинен добре знати і строго виконувати вимоги інструкцій, а адміністрація цеху зобов'язана створити нормальні умови праці та забезпечити робоче місце всім необхідним для безпечного виконання роботи.

Формування оксидних плівок в гальванічних ваннах відбувається із застосуванням постійної і змінної напруги до декількох сотень вольт. Праця гальваніка пов'язана із застосуванням високопровідних електролітів. При анодуванні в плазмі для запалювання тліючого розряду використовують напругу порядку декількох кіловольт. Анодування в плазмі високочастотного розряду відбувається із застосуванням високочастотних електромагнітних полів, які шкідливо діють на організм людини.

Інструкції з безпеки праці повинні видаватися усім гальванікам під розписку. Керівництво цеху повинні своєчасно контролювати чітке виконання вимог безпеки праці відповідно до технологічного процесу. При дорученні нової (незнайомої) роботи повинен бути забезпечений інструктаж з безпеки праці.

Адміністрація, у разі отримання будь-ким з працюючих травми, до складання акта про нещасний випадок повинна вжити заходів до збереження обстановки, при якій стався нещасний випадок. У разі отримання травми або нездужання необхідно припинити роботу, сповістивши про це майстра або начальника цеху і звернутися в медпункт.

Для усунення потенційно небезпечних і шкідливих факторів гальванічного виробництва повинні бути прийняті відповідні технічні заходи безпеки праці. Так, для захисту від рухомих частин і устаткування слід застосовувати обмежувальні, захисні, запобіжні огороження.

Мікроклімат в приміщенні потрібно регулювати за допомогою опалення, вентиляції, кондиціонування і світлотехнічних засобів. Електробезпеку необхідно забезпечувати як за допомогою запобіжних пристроїв, так і засобів індивідуального захисту. У спеціальних випадках слід застосовувати шумо-захисні та віброзахисні засоби. Вплив хімічних факторів (пари, гази, аерозолі, рідини, тверді речовини) обмежується за допомогою правильного вибору вентиляційних і пилегазозахисних пристроїв і застосуванням засобів індивідуального захисту [18].

Психофізіологічні чинники зменшується в умовах правильного вибору мікроклімату, а також заходи, що створюють зручність при роботі.

Загальні вимоги до виробничих приміщень зводяться до того, що вони повинні забезпечувати вільне розміщення обладнання, згідно з виробничими нормами. Приміщення ділянок для анодування, як правило, відносяться до особливо небезпечних приміщень за ступенем небезпеки ураження електричним струмом (що створюється наявністю однієї з наступних умов, що створює особливу небезпеку: особливої вогнестійкості, хімічно активного середовища). Зважаючи на це підлоги приміщень не повинні вбирати розчини електролітів, а також повинні бути кислотолугостійкими і мати ухил для стоку рідини. Приміщення повинні мати ємності для зливу відходів або систем для знешкодження відходів. Злив відходів хімічного виробництва в каналізацію забороняється.

Хімічні реактиви слід зберігати в спеціально обладнаних місцях і з дотриманням усіх необхідних запобіжних заходів.

У приміщеннях повинні бути обладнані фонтанчики для обмивання шкіри і промивання очей [13].

4.2 Безпека праці на підготовчих операціях

Усі абразивні круги, а також обертові виступаючі кінці шпинделів і кріпильних деталей повинні бути огорожені сталевими захисними кожухами. Розташування та найбільші допустимі кути розкриття захисних кожухів для абразивних шліфувальних кругів встановлюють для конкретних випадків.

Роботу необхідно виконувати в спецодязі, що не заважає рухам і не має звисаючих кінців.

Всі зайві предмети на робочому місці повинні бути прибрані. Якщо підлога слизький або мокрий, то під ноги повинна бути покладена дерев'яна решітка.

Перед початком роботи повинні бути підготовлені індивідуальні засоби захисту.

Повинно бути перевірена справність верстатів, обладнання, інструменту, вентиляційної системи.

Під час роботи деталі при поліруванні слід підтримувати, користуючись рукавицями, серветками і спеціальними тримачами.

Не зберігати на робочому місці легкозаймистих речовин у великій кількості і в відкритому посуді.

Деталі у ванну опускати в спеціальних корзинах або на підвісці обережно без розбризкування.

Не проводити ніяких добавок хімікатів у ванну без дозволу майстра.

Не вживати їжу і не курити в приміщенні, де виконуються підготовчі операції.

Перед їжею і палінням (в спеціально відведених місцях) необхідно мити руки з милом і прополоскати ротову порожнину.

Зберігання розчинників допускається тільки в межах добової норми витрати речовини.

Застосування для промивання хлорованих вуглеводнів допускається тільки при наявності спеціальних установок, які виключають контакт робочих з парами розчинника.

При приготуванні травильних розчинів кислоту вводять у холодну воду (а не навпаки) невеликими порціями.

Розлита на підлогу кислота змивається холодною водою, а залишки нейтралізують кальцинованою содою, яку в свою чергу змивають водою. Пролиту на підлогу луг змивається водою.

Великі кількості пролитої на підлогу кислоти можна також засипати землею або піском, а потім прибрати лопатою [14].

Ряд хімічних речовин справляє негативний вплив на організм людини. З метою визначення можливості роботи при наявності парів, газів або аерозолів введено поняття гранично допустимих концентрацій (ГДК) шкідливих речовин в повітрі робочої зони. Під цим терміном розуміється концентрація шкідливих речовин, які при щоденній (крім вихідних днів) роботі протягом 8 годин або при іншій тривалості, але не більше 41 години на тиждень, протягом усього робочого стажу не можуть викликати захворювань або відхилень у стані здоров'я, які виявляються сучасними методами досліджень в процесі роботи або у віддалені терміни життя теперішнього і наступного поколінь. Під терміном «робоча зона» розуміють простір висотою до 2 м над рівнем підлоги або майданчика, на яких знаходяться місця постійного або тимчасового перебування працюючих.

За ступенем впливу на організм шкідливі речовини підрозділяються на чотири класи небезпеки: 1 – надзвичайно небезпечні; 2 – високонебезпечні; 3 – помірно небезпечні; 4 – малонебезпечні.

Клас небезпеки шкідливих речовин встановлюють залежно від норм і показників, зазначених у ГОСТ 12.1.007-76.

При одночасному вмісті в повітрі робочої зони декількох шкідливих речовин односпрямованої дії сума відношень фактичних концентрацій кожної з них ($C_1, C_2, \dots, C_n$) в повітрі приміщень до їх ПДК (ПДК₁, ПДК₂, ..., ПДК_n) не повинна перевищувати одиниці.

При одночасному вмісті в повітрі робочої зони декількох шкідливих речовин, що не володіють односпрямованою дією ПДК залишаються такими ж, як і при ізольованому впливі. Вміст шкідливих речовин в повітрі робочої зони не повинен перевищувати встановлених ПДК.

Час захисної дії коробок промислових протигазів значною мірою визначається концентрацією шкідливої речовини. В реальних умовах він коливається від 30 хв до десятків годин [14].

У деяких випадках доцільніше застосування фільтруючих протигазових респіраторів; їх маса значно менше, ніж маса протигазів; респіратори не захищають органи зору. Найбільш часто застосовують респіратор типу РПГ-67. Респіратор призначений для захисту органів дихання від впливу шкідливих газів і парів (крім особливо токсичних). Сумарна концентрація шкідливі паро-газоподібні речовин при використанні респіраторів не повинні перевищувати гранично допустимої концентрації більше ніж в 15 разів. Респіратор РПГ-67А призначений для захисту від парів органічних речовин, РПГ-67В – від сірчистих газів і сірководню, РПГ-67КД – від аміаку і сірководню, РПГ-67Г – від парів ртуті.

У процесі підготовчих операцій велику роль відіграють заходи з пожежної безпеки. З точки зору пожежної безпеки усі вогнебезпечні рідини ділять на два класи. До 1-го класу відносяться легкозаймисті рідини, що володіють температурою спалаху до 45 °С, 2-го класу – горючі рідини, що володіють температурою спалаху вище 45 °С. Температурою спалаху називається найменша температура горючої речовини (твердого

або рідкого), при якій створюється суміш газів або парів з повітрям, що спалахує при піднесенні полум'я [13].

4.3 Безпека праці при анодуванні

Ряд технологічних процесів анодування передбачає подачу на ванни постійної і змінної напруги до декількох сотень вольт. Зважаючи на це ванни повинні мати блокування, що передбачає неможливість підходу до ванни при ввімкненій напрузі.

Робота з розплавами солей: анодування в розплавах солей можна здійснювати тільки при наявності інтенсивної витяжної вентиляції. При анодуванні в розплавах солей у багатьох випадках необхідне застосування протигаза чи респіратора. При поганій роботі пристроїв, можливий викид з ванни розплаву солі (внаслідок місцевих перегрівів). При нагріванні водних розчинів, лугів також можливі викиди гарячого розчину з ванни.

Для зменшення небезпеки ураження електричним струмом рекомендується застосовувати електричні нагрівачі гальванічних ванн, розраховані на робочу напругу не вище 12 В. Це ж відноситься і до інших електричних приладів (лампи підсвічування, мішалки і т. д.) [13].

Для захисту від парів кислот в ванни рекомендується додавати піноутворювачі (у випадках, коли це допускається) або застосовувати поплавці зі спеціального матеріалу для закриття дзеркала ванни.

Штанги, підвіски і клеми потрібно чистити тільки мокрим способом (пил кольорових металів отруйний) і тільки при вимкненій напрузі.

Під час вилучення анодованих деталей необхідно зробити витримку для стікання електроліту в ванну. Для вилучення впалих у ванну деталей слід користуватися спеціальними пристосуваннями [14].

4.4 Безпека праці при плазмовому анодуванні

При анодуванні в плазмі високочастотного і надвисокочастотного полів необхідні спеціальні заходи для захисту від впливу електромагнітних полів.

Інтенсивність електромагнітного поля в діапазоні частот 0,06 – 300 МГц на робочих місцях оцінюється значеннями напруженості його складових – електричної і магнітної – в вольтах на метр і в амперах на метр.

Для захисту персоналу від впливу електромагнітних полів, інтенсивність яких перевищує гранично допустимі значення, застосовуються такі методи і засоби: зменшення напруженості електромагнітного поля в діапазоні частот 0,06 – 300 МГц і щільності потоку енергії в діапазоні частот 300 МГц – 300 ГГц за допомогою використання екранів і видалення робочого місця від джерела випромінювання; застосування засобів попередження сигналізацією, застосування засобів індивідуального захисту.

Гранично допустима щільність потоку енергії електромагнітного поля в діапазоні частот 300 МГц – 300 ГГц у всіх випадках не повинна перевищувати 10 Вт/м^2 . Якщо температура повітря в робочому приміщенні перевищує 28°C або є наявність рентгенівського випромінювання, то гранично допустима щільність потоку енергії електромагнітного поля зменшується до 1 Вт/м^2 .

Гранично допустиму щільність потоку енергії електромагнітного поля на робочих місцях і в місцях можливого перебування персоналу, пов'язаного професійно з впливом електромагнітного поля, встановлюють виходячи з допустимого значення енергетичного навантаження на організм і часу перебування в зоні опромінення.

Гранично допустиму щільність потоку енергії електромагнітного поля обчислюють за формулами наведеними в ГОСТ 12.1.006-76 [14].

4.5 Безпека праці при роботі з газовими балонами

Стиснений і зріджений газ застосовують для перемішування і охолодження електроліту при анодуванні у водних розчинах електролітів, для створення робочої атмосфери при плазмовому та плазмово-електролітичному анодуванні, для заправки холодильних установок і т. д.

Більшість газів надходить на виробництво в сталевих балонах в стисненому або зрідженому стані. У стисненому стані зберігається кисень, аргон, водень, гелій; в зрідженому – багатовуглеводні, хлор, фреони, аміак. Вміщені в балонах газу поділяють на:

- токсичні (хлор, аміак, сірководень);
- вибухонебезпечні та горючі (вуглеводні, водень, ацетилен);
- інертні (аргон, гелій, азот);
- підтримують горіння (кисень, хлор).

Газу в балонах містяться під великим тиском – до декількох десятків мегапаскалей. У зв'язку з цим балони слід перевіряти на відсутність пошкодження корпусу і вентилів. Вентилі балонів необхідно захищати запобіжними ковпаками.

Під час транспортування балони слід обережати від ударів і нагрівання.

Для установки балонів виділяють спеціальне приміщення або металеві будки. Розміщувати в одній будці балони з киснем і горючими газами забороняється. Забороняється також встановлювати в робочих приміщеннях балони з токсичними, горючими газами, і газами, які підтримують горіння. Відбір газу з балона можна робити тільки через редуктор.

Технологія плазмового та плазмово-електролітичного анодування передбачає використання вакуумних систем. Механічні вакуумні насоси зазвичай застосовують для досягнення тиску в кілька десятків паскалів. Для створення тиску в десятих частках паскалів і нижче служить дифузійні паромасляні насоси.

Деталі камер вакуумних систем при створенні розрідження відчують значні механічні навантаження. При роботі з вакуумними системами джерела небезпеки пов'язані з можливістю руйнування установок і поразки обслуговуючого персоналу осколками, що розлітаються, а також з можливістю отруєння шкідливими речовинами. Отруєння парами можливо при недотриманні правил відводу продуктів вихлопу установок. При руйнуванні камер плазмових електролітичних установок, що працюють при зниженому тиску, можливе ураження як парами, так і бризками їдких рідин.

Особливу небезпеку становить робота на установках, що мають скляні робочі камери. Таку ж небезпеку має експлуатація ртутних вакуумметрів і робота при вакуумі-перегонці.

Загальні правила з безпеки праці при роботі з вакуумними системами зводиться до наступного.

1. Всі роботи слід виконувати в захисних окулярах або масці.
2. Деталі й вузли, що представляють найбільшу небезпеку, повинні бути відокремлені від працюючого екранами з дрітної сітки або органічного скла для зменшення можливості ураження осколками при вибуху. З цією ж метою вакуумні-ексикатори і скляну посуду Дьюара обклеюють прозорою липкою поліетиленовою плівкою.
3. При одиничному виготовленні скляних деталей слід проводити їх ретельну термообробку для зняття внутрішніх напружень.
4. Скляні деталі на працюючій вакуумній установці забороняється обігрівати відкритим полум'ям.

Обслуговування установок плазмового анодування в тліючому розряді постійного струму пов'язано з використанням напруг вище 1000 В. Обслуговуючий персонал допускається до роботи з установками напругою вище 1000 В тільки після спеціального інструктажу. При зіткненні людини з струмо-провідними елементами установки, електричний струм, може викликати ураження шкірного покриву (електроопік) і внутрішніх органів (ураження серцевої, дихальної або нервової системи). У загальному випадку струм в 50 мА, що проходить через тіло людини, є вкрай небезпечним, а струм в 100 мА діючий на організм більше 1-2 с, смертельним [12].

4.6 Знешкодження концентрованих гальванічних розчинів

За типом забруднень стічних вод гальванічні виробництва підрозділяється на кислотно-лужні, хромовмісні, що містять солі важких металів і ціановмісні. При анодуванні в основному використовують перші три групи. Концентрація речовин у використаних електролітах в сотні разів перевершує концентрацію в розбавлених промивних водах. Використані концентровані електроліти збирають в спеціальні ємності і знешкоджують.

Розчини, що містять кислоти, луги та іони важких металів, нейтралізують реагентними, іонообмінними і електрохімічними методами. Реагентний метод полягає в тому, що концентрованому кислотному і лужному розчинах нейтралізує їх поступове розведення стічного лужні і кислотні розчини з промивних ванн. Для цього концентровані розчини подають зі збірок – накопичувачі на очисних установках невеликих доз.

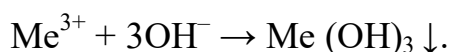
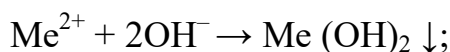
Нейтралізація кислих і лужних розчинів відбувається за схемою:



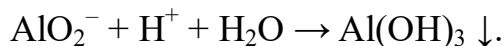
Кислоти нейтралізують додаванням лужних реагентів. Для нейтралізації кислих концентрованих розчинів часто використовують їдкий натр або 10%-вий розчин вапняного молока. Розчини лугів нейтралізують 10 – 20%-вими розчинами сірчаної або соляної кислоти. Тривалість процесу нейтралізації залежить від кислотності розчинів, концентрації застосованих реагентів, обсягу нейтралізованого розчину. Концентровані розчини вважаються знешкодженими після їх нейтралізації, т. е. при рН 8 ÷ 9. Попередня нейтралізації концентрованих розчинів є обов'язковим процесом для більшості технологій знешкодження відпрацьованих розчинів.

Збірники-накопичувачі зазвичай являють собою залізобетонні ємності, які покриті всередині діабазовою плиткою, гумою або шаром епоксидної смоли. З збірників-накопичувачів розчин надходить дозами в реактор, який часто виконують зі сталі з полівінілхлоридним покриттям.

При нейтралізації кислих розчинів іони важких металів у вигляді нерозчинних гідратів випадають в осад:



У лужних розчинах, що застосовуються для травлення, алюміній міститься у вигляді аніонів. При нейтралізації розчинів кислот утворюються гідрооксиди, що випадають в осад:



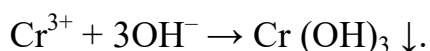
Деякі технології анодування і наповнення анодних оксидів передбачають застосування хромвмісних з'єднань. Зазвичай в стічних водах міститься шестивалентний хром, що знаходиться у вигляді іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Кислотність середовища зазвичай коливається в діапазоні від 2 до 6, а концентрація хрому (в перерахунку на шестивалентний хром) становить 20 – 600 мг/л. Хром-вмістні розчини відносяться до класу токсичних речовин. Хромвмістні розчини зазвичай знешкоджують

реагентними, електрохімічними, іонообмінними, мембранними і сорбційними методи.

Реагентний метод полягає в наступному. Знешкодження виконують в два етапи. На першому етапі шестивалентний хром відновлюється до тривалентного сульфідними реагентами-відновлювальниками ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Na_2SO_3 , NaHSO_3).

В процесі реакції кислотність розчину падає. Значення рН необхідно підтримувати в діапазоні 2,5 – 3,5, підкисляючи в потрібних випадках розчини 10 – 15% сірчаною кислотою.

На другому етапі гідроокис хрому осаджують в лужному середовищі, використовуючи соду або їдкий натр. Утворення гідроксиду хрому відбувається за такою реакцією:



Інший метод, який отримав широке застосування, є електрокоагуляційний метод. Метод заснований на тому принципі, що при електролізі зі сталевими електродами на аноді відбувається процес розчинення заліза з утворенням в кінцевому підсумку гідрату закису заліза. Далі гідрат закису заліза окислюється шестивалентним хром до гідрату окису заліза. Шестивалентний хром при цьому відновлюється до тривалентного, який з іонами гідрооксиду утворює гідроокис хрому [14].

4.7 Надання першої допомоги

У всіх випадках отруєння токсичними речовинами і при великих поверхнях опіку необхідно викликати лікаря або негайно направляти потерпілого в медпункт для надання медичної допомоги.

Дія електричного струму на організм людини може викликати параліч серця, ураження дихальних шляхів, скорочення м'язів. Крім того, можливі опіки тіла електричною дугою. Характер впливу визначається

силою струму, його частотою, тривалістю впливу, індивідуальними особливостями людини. На початковому етапі необхідно якомога швидше звільнити потерпілого від дії електричного струму. Для цього необхідно відключити мережу або відірвати потерпілого від струмо-провідних частин використовуючи гумові рукавички, сухий одяг або неструмопровідні предмети.

У разі, якщо потерпілий знаходиться в несвідомому стані, але зберігає стійке дихання і пульс, необхідно винести його на свіже повітря, дати понюхати нашатирний спирт, викликати лікаря.

Якщо потерпілий погано дихає, то слід робити штучне дихання і масаж серця.

Токи високої частоти (50 кГц і вище) не викликають ураження електричним струмом, але можуть служити причиною опіків. Тривале знаходження в полі струмів високої частоти викликає швидку стомлюваність і головний біль [14].

4.8 Висновки

Забезпечення безпеки праці та охорони навколишнього середовища при анодуванні титанових сплавів вимагає комплексного підходу, включаючи технічні заходи, використання засобів захисту та суворе дотримання інструкцій. Це дозволяє мінімізувати ризики для здоров'я персоналу та запобігти забрудненню довкілля.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ

1. Виходячи з проведеного аналізу науково-технічної літератури стосовно сучасного стану та шляхів розвитку процесів анодування встановлено, що найбільш перспективним та універсальним є метод анодування у водних розчинах.

2. Досліджено мікроструктуру анодованих шарів титанового сплаву ВТ6, отриманих на різних режимах (щільність струму $10\ldots 15 \text{ мА/см}^2$, тривалість $15\ldots 90 \text{ хв}$) у розчині ортофосфорної кислоти. Шари, отримані з більш низькою щільністю (10 мА/мм^2) струму мають рівномірну пористість із середнім розміром пор від $0,6$ до $0,8 \text{ мкм}$. Щодо шарів, отриманих з щільністю струму 15 мА/мм^2 , то вони характеризуються більш гетерогенною морфологією з меншим розміром пор.

3. Встановлено, що під час анодування спостерігається вкорінення фосфорних іонів з електроліту до оксидного шару, чим пояснюється підвищення концентрації фосфору до $7\text{--}7,8 \text{ \% мас.}$ При чому при збільшенні тривалості анодування підвищується концентрація фосфору.

4. Встановлено, що товщина анодованого шару при відповідних режимах складає від $0,6$ до $0,8 \text{ мкм}$, при цьому параметр шорсткості поверхні R_a коливається у діапазоні від $0,05$ до $0,1 \text{ мкм}$. Зі збільшенням щільності струму спостерігається зменшення товщини шару, що пояснюється з активізацією фосфорного осадження на анодовану поверхню. Фосфор інгібує розчинення оксиду і обмежує зростання оксидного шару.

5. Досліджено фазовий склад оксидних шарів та встановлено вплив напруги процесу та температури електроліту (розчин ортофосфорної кислоти) на декоративні властивості, а саме колір оксидного шару сплаву ВТ6.

6. Кольорове декоративне анодування титанових сплавів є перспективним методом для отримання високоякісних та естетичних покриттів. Для успішної реалізації процесу необхідно дотримуватися рекомендацій щодо вибору матеріалів, обладнання та технологічних параметрів, а також враховувати особливості конкретних сплавів.

7. Забезпечення безпеки праці та охорони навколишнього середовища при анодуванні титанових сплавів вимагає комплексного підходу, включаючи технічні заходи, використання засобів захисту та суворе дотримання інструкцій. Це дозволяє мінімізувати ризики для здоров'я персоналу та запобігти забрудненню довкілля.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Afshar, A. Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base solutions [Text] / A. Asfar, M. Vaezi // Surface and Coatings Technology. – 2004. - №186(3). – P.398–404.
2. Dong, H. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment [Text] / H. Dong, T. Bell // Wear. – 2000. - № 238(2). – P. 131 – 137.
3. Lee, K. The biocompatibility of HA thin films deposition on anodized titanium alloys [Text] / K. Lee, H. Choe, Y. Ko // Surface and Coatings Technology. – 2010. - № 205. – P. 267 – 270.
4. Narayanan, R. Phosphoric acid anodization of Ti–6Al–4V – Structural and corrosion aspects [Text] / R. Narayanan, S.K. Seshadri // Corrosion Science. – 2007. - № 49(2). – P. 542 – 558.
5. Simka, W. Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation [Text] / W. Simka, A. Sadkowski, M. Warczak // Electrochimica Acta. – 2011. - № 56. – P. 8962 – 8968.
6. Song, H. Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes [Text] / H. Song, S. Park, S. Jeong // Journal of Materials Processing Technology. – 2009. - № 209. – P. 864 – 870.
7. Yildiz, F. Wear and corrosion behaviour of various surface treated medical grade titanium alloy in biosimulated environment [Text] / F. Yildiz, F. Yetim, I. Efeoglu // Wear. – 2009. - № 267. – P. 695 – 701.
8. Averyanov, E. E. Plasma Anodizing in Radio Electronics [Text] / E. E. Averyanov. – Moscow: Radio i Svyaz, 1983. – 80 p.
9. Belensky, M. A. Electrodeposition of Metallic Coatings: A Handbook [Text] / M. A. Belensky, A. F. Ivanov. – Metallurgiya, 1985. – 288 p.

10. Vaisovskaya, K. M. Electroplated Coatings [Text] / K. M. Vaisovskaya. – Leningrad: Mashinostroenie, 1984. – 199 p.
11. Vyacheslavov, P. M. Control of Electrolytes and Coatings [Text] / P. M. Vyacheslavov, N. M. Shmeleva. – Mashinostroenie, 1985. — 96 p.
12. Dasoyan, M. A. Equipment for Electrolytic Coating Shops [Text] / M. A. Dasoyan, I. A. Palmskaya. – Mashinostroenie, 1979. — 287 p.
13. Dolin, P. A. Occupational Safety Handbook [Text] / P. A. Dolin. – Energoizdat, 1985. – 824 p.
14. Zakharov, L. N. Safety in Chemical Laboratories [Text] / L. N. Zakharov. – Leningrad: Khimiya, 1985. – 109 p.
15. Korotin, A. I. Technology of Electroplating Coatings [Text] / A. I. Korotin. – Vysshaya Shkola, 1984. – 200 p.
16. Labunov, V. A. Oxidation of Metals and Semiconductors in Low-Temperature Oxygen Plasma [Text] / V. A. Labunov, V. P. Parkhutnik. – Moscow: TsNII Elektronika, 1978. – 71 p.
17. Odinet, L. L. Physics of Oxide Films [Text] / L. L. Odinet, E. Ya. Khanina. – Petrozavodsk: Petrozavodsk State University Press, 1979. – Part 1. – 80 p.
18. Popilov, L. Ya. Electrophysical and Electrochemical Material Processing: A Handbook [Text] / L. Ya. Popilov. – Mashinostroenie, 1982. – 400 p.
19. Tareev, B. M. Oxide Insulation [Text] / B. M. Tareev, M. M. Lariev. – Energiya, 1975. – 208 p.
20. Fayzullin, F. F. Anodizing of Metals in Plasma [Text] / F. F. Fayzullin, E. E. Averyanov. – Kazan: Kazan State University Press, 1977. – 128 p.
21. Frantsevich, I. N. Anodic Oxide Coatings on Metals and Anodic Protection [Text] / I. N. Frantsevich. – Kiev: Naukova Dumka, 1985. – 278 p.