

ЧЕРНЯЕВА ЕЛЕНА ЮРЬЕВНА

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ
BT6 И BT6 ELI НА ИХ КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
И ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ**

**Специальность 05.17.03. – Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Иваново 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» на кафедре общей химии.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Амирханова Наиля Анваровна

Официальные оппоненты – доктор технических наук, доцент
Балмасов Анатолий Викторович

доктор технических наук, профессор
Саушкин Борис Петрович

Ведущее предприятие – ГОУ ВПО Казанский государственный
технологический университет

Защита состоится « 2 » марта 2009 г. в 10 часов в аудитории Г-205 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д-212.063.02 при ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУВПО ИГХТУ по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10

Автореферат разослан « ____ » _____ 2009 г.

Ученый секретарь совета
д.т.н., ст.н.с.



Гришина Е.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Созданные в последнее время материалы с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой (размер зерен 100 – 300 нм) являются весьма перспективными для применения в медицине и технике. В настоящее время преимущественно изучаются структурные модели данных материалов, эволюция при отжиге, исследуются физические свойства материалов с ультрамелкозернистой структурой. В то же время изменение структурно-фазового состояния в приповерхностных слоях может оказать существенное влияние на коррозионное поведение и высокоскоростное анодное растворение таких материалов. Однако, анодное растворение титановых сплавов с УМЗ структурой изучено недостаточно, а имеющиеся данные весьма противоречивы.

Изучение закономерностей анодного растворения титановых сплавов с УМЗ структурой необходимо для определения условий химической обработки, обеспечивающих повышение коррозионной устойчивости изделий из этих материалов, и разработке технологических режимов по их электрохимической обработке.

При использовании электрохимических методов обработки титановых сплавов в производственных условиях необходимо учитывать, что шламы (продукты анодного растворения) могут оказывать дестабилизирующее влияние на процесс обработки, а также представлять экологическую опасность. Проблема утилизации шламов на промышленных предприятиях решается вывозом шлама на металлургический передел или свалку. В связи с этим необходимо разработать пути утилизации титановых шламов.

Целью диссертационной работы является исследование влияния величины зерна титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI на их коррозионное поведение и высокоскоростное анодное растворение.

В соответствии с поставленной целью сформулированы следующие **задачи** исследования:

1. Исследовать влияние величины зерна титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI на коррозионное поведение в 1М HCl и растворе Рингера.
2. Подобрать условия, обеспечивающие повышение коррозионной стойкости сплавов с ультрамелкозернистой структурой методом химического полирования.
3. Исследовать влияние величины зерна титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI на высокоскоростное анодное растворение.
4. Показать влияние величины зерна сплава, природы и концентрации электролита на производительность процесса электрохимической обработке (скорость съема, выход по току), локализирующую способность электролита и качество обрабатываемой поверхности.

5. Исследовать динамику изменения состава и свойств электролитов, используемых при электрохимической обработке титановых сплавов.

6. Разработать технологические рекомендации по утилизации шламов, образующихся при ЭХО титановых сплавов.

Научная новизна. Впервые установлены закономерности по коррозионному поведению и высокоскоростному анодному растворению ультрамелкозернистых титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI в сравнении с крупнозернистыми структурами.

Исследовано влияние величины зерна и состава раствора на высокоскоростное анодное растворение титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI. Показано, что титановые сплавы с ультрамелкозернистой структурой растворяются при более отрицательных потенциалах, чем крупнозернистая структура.

Предложен новый состав электролита для ЭХО сплава ВТ6 и ВТ6 ELI с УМЗ структурой (патент РФ № 2192943), который позволяет повысить производительность и качество поверхности.

Практическая значимость. Определены условия химического полирования ультрамелкозернистых титановых сплавов обеспечивающие повышение коррозионной стойкости.

Определены условия, обеспечивающие высокую производительность и качество поверхности при ЭХО исследованных материалов.

Впервые разработаны рекомендации по утилизации титановых шламов в качестве пластифицирующей добавки в строительные смеси при строительстве промышленных объектов. Результаты по утилизации шламов, образующихся при ЭХО титановых сплавов испытаны и внедрены в ОАО «Уфимское Моторостроительное Производственное Объединение» (г. Уфа). Экономический эффект, полученный от внедрения в производство технологии утилизации шламов после электрохимической обработки деталей из титановых сплавов, составляет **303668,74** руб. в год.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований влияния величины зерна коррозионного поведения титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI в различных средах.

2. Разработанные условия химического полирования, обеспечивающие повышение коррозионной стойкости ультрамелкозернистых структур титановых сплавов.

3. Результаты исследований высокоскоростного анодного растворения сплавов с ультрамелкозернистой структурой в активирующих и пассивирующих электролитах в сравнении с их крупнозернистыми структурами.

4. Результаты исследования влияния величины зерна титановых сплавов на выходные параметры электрохимической обрабатываемости (производительность, коэффициент локализации, качество поверхности).

5. Технологические рекомендации по электрохимическому формообразованию импульсным током титановых сплавов с ультрамелкозернистой структурой.

6. Результаты исследования динамики изменения состава (концентрации ионов титана (IV), а также ионов раствора: хлорид, нитрат, нитрит) и свойств (электропроводности, pH) электролитов, используемых при ЭХО титановых сплавов.

7. Технологические рекомендации по утилизации титановых шламов после электрохимической обработки.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов базируется на использовании современных физико-химических методов исследования и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности. Исследования проводились на приборах, прошедших метрологическую аттестацию. Оценка погрешностей результатов исследований проводилась с использованием методов математической статистики.

Личный вклад автора. Автором лично получены, обработаны и систематизированы экспериментальные данные, приведённые в данной работе. Постановка задач исследования осуществлялась совместно с научным руководителем, обсуждение экспериментальных данных проводилось совместно с руководителем и соавторами публикаций.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Всероссийской научно-технической конференции «Современные электротехнологии в промышленности России» (г. Тула, 2003г.); IV Международной научно-практической конференции «Современные электрохимические технологии в машиностроении» (г. Иваново, 2003г.); Международной научно-практической конференции «Приоритет России XXI века: от биосферы и техносферы к ноосфере» (г. Пенза, 2004г.); Первой научно-технической конференции молодых специалистов, посвященной 80-летию ОАО «УМПО» (г. Уфа, 2005г.); X Международной конференции студентов и молодых ученых «Экологическая безопасность как ключевой фактор устойчивого развития» (г. Москва, 2006г.), V Международной научно-технической конференции «Материалы и технологии XXI века» (г. Пенза, 2007г.); IV Международная научно-техническая конференция, посвященная 75-летию УГАТУ и 450-летию добровольного вхождения Башкирии в состав России «Наука, образование, производство в решении экологических проблем» (г. Уфа, 2007г.); Мавлютовские чтения: Всероссийская молодежная научная конференция, посвященная 75-летию УГАТУ (г. Уфа, 2007 г.); I Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, 2008 г.).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 16 печатных работах, включающих 11 статей, в том числе 5 из них в журналах ВАК РФ, 5 тезисов докладов, 1 патент.

Структура работы. Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 8 таблиц, 94 рисунка, 3 приложения и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 119 источников, приложений.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы.

Глава первая представляет аналитический обзор литературы, который посвящен рассмотрению влияния пластических деформаций на закономерности коррозионного поведения и высокоскоростного анодного растворения металлов и сплавов. В ряде работ установлено, что деформация металлов и сплавов способствует уменьшению коррозионной стойкости и увеличению скорости растворения вследствие увеличения дефектов структуры, которые являются активными центрами растворения. В связи с этим рассмотрены методы повышения коррозионной стойкости металлов и сплавов методом химического полирования.

Для повышения производительности процесса и улучшения качества поверхности при электрохимической обработке используют нитрат-хлоридные смеси, в процессе длительной эксплуатации которых происходит изменение его свойств и состава за счет накопления растворимых и нерастворимых продуктов анодной обработки сплава. Продукты анодного растворения сплавов могут оказывать дестабилизирующее влияние на процесс обработки, а также быть вредными с точки зрения экологии.

На основании проведенного анализа сформулированы основные задачи, решаемые в диссертационной работе.

Во второй главе представлены объекты исследования (титановые сплавы ВТ6 и ВТ6 ELI), описаны методики и оборудование, используемые при решении поставленных задач. Дано обоснование выбора используемых электролитов и условий экспериментов, оценены погрешности измерений.

Величина зерна сплавов с крупнозернистой (КЗ) структурой равна 10 и 5 мкм (соответственно для ВТ6 и ВТ6 ELI). Величина зерна ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, полученная равноканальным угловым прессованием КЗ структуры, равна 0,6 мкм (для ВТ6 и ВТ6 ELI).

В третьей главе приведены результаты исследования коррозионного поведения и повышение коррозионной стойкости титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с КЗ и УМЗ структурами в хлорид содержащих электролитах (1М HCl (25°C) и раствор Рингера (37°C), который сходен по составу с плазмой крови (9 г NaCl, 0,2 г NaHCO₃, 0,2 г CaCl₂, 0,2 г KCl, вода до 1 л)). Установлено, что потенциалы без тока сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с УМЗ структурами в данных средах смещены в область более положительных значений (в пределах 0,06 – 0,17В), чем КЗ (крупнозернистой) структуры. Известно, что УМЗ структура обладает более высокой плотностью

дислокаций, высокоугловыми изменениями разориентировки границ зерен по сравнению с КЗ структурой, поэтому при растворении УМЗ структур титановых сплавов возможно происходит более быстрое обновление поверхностных слоев в области установления динамического равновесия, что и приводит к образованию более равномерных и устойчивых оксидных (гидридных) слоев в данной коррозионной среде.

Потенциодинамические поляризационные исследования титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с УМЗ и КЗ структурами в 1М HCl и растворе Рингера позволили выявить, что титановые сплавы с УМЗ структурой более электрохимически активны, чем сплавы с КЗ структурой. Данное обстоятельство возможно связано с тем, что в ходе равноканального углового прессования титановых сплавов происходят качественные изменения в характере распределения фаз по сравнению с исходным состоянием приводящее к уменьшению размеров зерен, на которых и происходит адсорбция ионов хлора, способствующая их активации. Данные поляризационных исследований согласуются с данными по скорости коррозии (табл. 1) для титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с УМЗ и КЗ структурами в 1М HCl и растворе Рингера, и показывают уменьшение коррозионной стойкости сплавов с УМЗ структурой по сравнению с КЗ структурой.

Таблица 1

Скорости коррозии титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с КЗ и УМЗ структурами

Электролит Сплав, структура	1М HCl (25°C)		раствор Рингера (37° C)	
	Плотности токов коррозии, i , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Скорость коррозии (мм/год)	Плотности токов коррозии, i , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Скорость коррозии (мм/год)
ВТ6				
КЗ структура	$1,12 \pm 0,01$	$0,036 \pm 0,001$	$1,29 \pm 0,01$	$0,131 \pm 0,001$
УМЗ структура	$2,41 \pm 0,01$	$0,077 \pm 0,001$	$2,45 \pm 0,01$	$0,179 \pm 0,001$
ВТ6 ELI				
КЗ структура	$5,50 \pm 0,01$	$0,023 \pm 0,001$	$1,62 \pm 0,01$	$0,035 \pm 0,001$
УМЗ структура	$10,50 \pm 0,01$	$0,043 \pm 0,001$	$2,69 \pm 0,01$	$0,078 \pm 0,001$

Обобщая результаты по коррозионным исследованиям можно выявить, что коррозионная активность УМЗ структуры, по сравнению с КЗ структурой, обусловлена, очевидно, несколькими причинами. Во-первых, сообщение металлу дополнительной энергии в процессе равноуглового прессования способствует переходу его в термодинамически неустойчивое состояние. Во-вторых, в связи с диссипативными процессами увеличивается число дефектов кристаллической решетки, которые, локализуясь, усиливают электрохимическую гетерогенность поверхности металла.

Исходя из вышеизложенного, показано, что для эффективного использования материалов с УМЗ структурой в хлоридных средах, необходимо повышение их

коррозионной стойкости. Одним из простых методов является химическое полирование. Исследование влияния структуры и химического полирования на повышение коррозионной стойкости титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с УМЗ структурами в 1М НСl и растворе Рингера проводилось в различных электролитах. Установлено, что для химического полирования сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с УМЗ структурами наиболее приемлем электролит, содержащий $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$. После химического полирования в растворе, содержащем 200-250 г/л $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и 60-80 г/л $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$, в течение 1-1,5 мин при температуре 80-90°C происходит смещение потенциалов коррозии в область положительных значений, а также снижение плотностей токов коррозии в 1М НСl: для ВТ6 УМЗ – в 1,7 раз, для ВТ6 ELI УМЗ – 6,2 раз; в растворе Рингера: для ВТ6 УМЗ – в 2,1 раз, для ВТ6 ELI УМЗ – 5,3 раз (рис. 1).

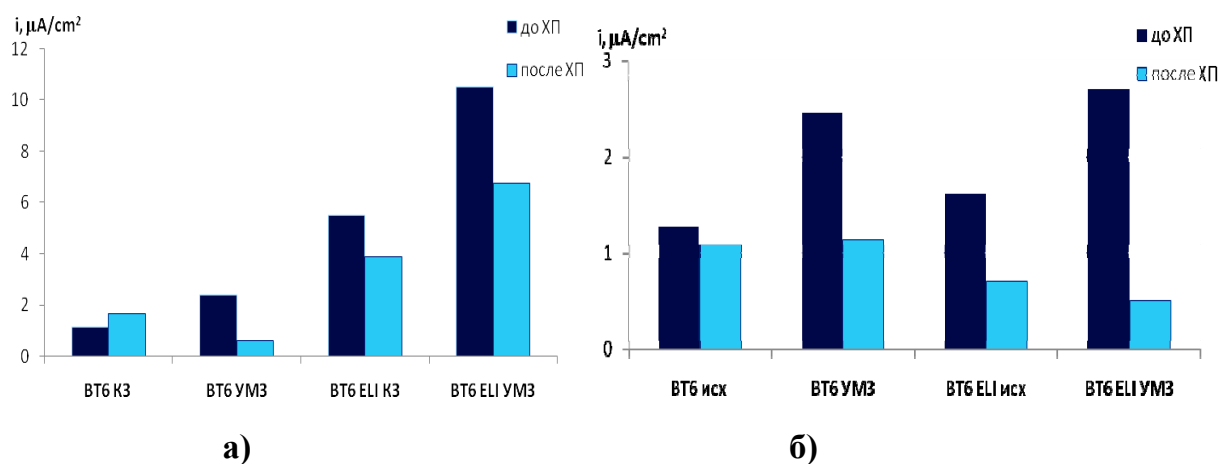


Рис. 1. Плотности токов коррозии титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с КЗ и УМЗ структурами до и после химического полирования в электролите, содержащем $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$: **а** - в 1М НСl (25°C); **б** - в растворе Рингера (37°C).

Очевидно, что пленки, образующиеся после химического полирования УМЗ структур, более устойчивы, вследствие пассивации, обусловленной образованием и ростом однородной оксидной пленки как по границам зерен и дефектам структур, так и в целом по поверхности.

В четвертой главе приведены исследования высокоскоростного анодного растворения титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI.

Проводились потенциодинамические поляризационные исследования в электролитах разной природы, результаты которых представлены на рис. 2.

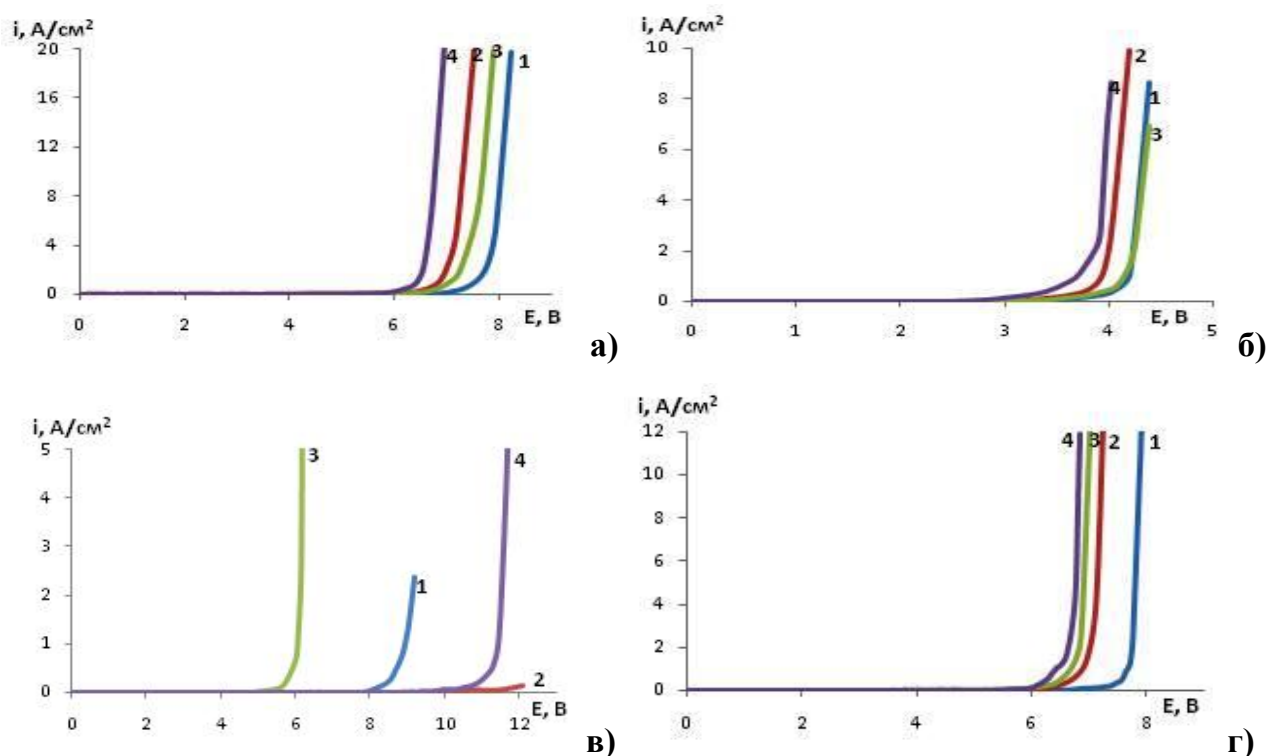


Рис. 2. Поляризационные потенциодинамические кривые титановых сплавов ВТ6 (1,2), ВТ6 ELI (3,4) с крупнозернистой (1,3) и УМЗ (2,4) структурами в электролитах: а - 15% NaCl, б – 5% KBr; в - 15% NaNO₃ + 3% NaCl, г - 15% NaNO₃ + 5% NaCl + 5% KBr (скорость вращения электрода 1000 об/мин и скорость развертки потенциала $5 \cdot 10^{-2}$ В/с).

Потенциодинамические поляризационные исследования показали, что высокоскоростное анодное растворение титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI происходит в области анодно-анионной активации и сплавы с УМЗ структурами ионизируются при более отрицательных значениях потенциалов начала области анодно-анионной активации по сравнению с КЗ структурой.

Изучалось влияние температуры (25 – 65°C) на высокоскоростное анодное растворение титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с КЗ и УМЗ структурами. Установлено, что вследствие большого количества дефектов по границам зерен, а также высокой плотности дислокаций, характерных для УМЗ структур, ионизация сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с УМЗ структурами в большинстве случаев происходит в области анодно-анионной активации при более отрицательных потенциалах, чем для КЗ структур, как при низких, так и при высоких температурах.

Сравнивая скорости съема (W), выходы по току (η), коэффициенты локализации ($K_{\text{лок}}$) и высоты микронеровностей (R_a), полученные в растворах электролитов разной природы для титановых сплавов с УМЗ структурой, можно сделать вывод, что наиболее эффективной основой электролита для ЭХО титановых сплавов является 15% NaNO₃ с добавками хлорида натрия и бромидка калия (табл. 2).

Влияние размера зерна на выходные параметры ЭХО
титановых сплавов BT6 и BT6 ELI

Электролиты	КЗ структура				УМЗ структура			
	W, мм/мин	η , %	K _{лок}	R _a , мкм	W, мм/мин	η , %	K _{лок}	R _a , мкм
Сплав BT6								
15% NaCl	0,43	75	1,04	0,96	0,37	73	1,01	1,24
15% NaNO ₃	0,74	84	1,26	1,43	0,65	82	1,12	1,35
15% NaNO ₃ + 3% NaCl	0,82	91	1,15	1,24	0,75	88	1,1	1,13
15% NaNO ₃ + 5% NaCl	0,94	95	1,12	0,68	0,84	98	1,04	0,57
15% NaNO ₃ + 7% NaCl	0,91	91	1,08	1,10	0,86	94	1,04	0,96
15%NaNO ₃ + 5%NaCl+1%KBr	0,96	94	1,10	0,34	0,88	96	1,07	0,30
15% NaNO ₃ + 5%NaCl+3%KBr	0,98	90	1,23	0,58	0,90	93	1,18	0,47
Сплав BT6 ELI								
15% NaCl	0,37	72	1,08	1,1	0,27	69	1,02	1,31
15% NaNO ₃	0,75	88	1,33	1,5	0,62	78	1,2	1,36
15% NaNO ₃ + 3% NaCl	0,82	84	1,15	1,09	0,70	90	1,08	0,92
15% NaNO ₃ + 5% NaCl	0,92	92	1,30	0,64	0,81	97	1,17	0,52
15% NaNO ₃ + 7% NaCl	0,88	90	1,12	0,98	0,77	95	1,09	0,85
15% NaNO ₃ + 5%NaCl+1%KBr	0,89	86	1,30	0,34	0,82	99	1,2	0,3
15% NaNO ₃ + 5%NaCl+3%KBr	1,04	89	1,27	0,65	0,91	92	1,2	0,56

На основании полученных данных (табл. 2) можно сделать вывод, что оптимальным электролитом для ЭХО титановых сплавов BT6 и BT6 ELI как с УМЗ, так и КЗ структурами является раствор 15% NaNO₃ + 5% NaCl + 1% KBr, в котором достигается сравнительно высокая скорость съема, выход по току, коэффициент локализации и минимальная высота микронеровностей.

Изучалось влияние органических добавок (трибутилфосфата, глицерина, «Грин юниклина») на ЭХО титановых сплавов с разными структурами в электролите 15% NaNO₃ + 5% NaCl + 1% KBr.

Установлено, что оптимальным электролитом для ЭХО титановых сплавов с УМЗ структурой является электролит следующего состава: 15% NaNO₃ + 5% NaCl + 1% KBr + 0,1% «Грин юниклина», в котором достигается сравнительно высокая скорость съема, выход по току, коэффициент локализации, наилучшее качество поверхности (табл. 3).

Таблица 3

Влияние размера зерна титановых сплавов на выходные параметры ЭХО при обработке в электролите 15% NaNO₃ + 5% NaCl + 1% KBr + 0,1% юниклина

Электролиты	КЗ структура					УМЗ структура				
	W, мм/мин	V, мм ³ /мин	η, %	K _{лок}	R _а , мкм	W, мм/мин	V, мм ³ /мин	η, %	K _{лок}	R _а , мкм
Сплав BT6	1,02	2,25	91	1,15	0,213	0,92	2,30	94	1,17	0,195
Сплав BT6 ELI	0,95	2,37	93	1,11	0,234	0,86	2,38	95	1,13	0,215

Вследствие флотации шлама облегчается процесс удаления шлама из электролита и повышается работоспособность рабочей среды при протекании большого количества электричества.

Исследование поверхностных пленок образуемых после ЭХО титанового сплава BT6 с УМЗ структурой рентгеноспектральным методом показало, что пленки состоят в основном из смеси оксидов TiO₂ (74 – 88%), Al₂O₃ (1,2 – 6,7%), V₂O₅ (6 – 4,8%) и основной соли TiOCl₂ (17,9 – 2,4%). Возможно, что оксиды более низких степеней окисления в основном располагаются со стороны слоя, обращенного к металлу, а оксиды, где металлы имеют максимальные степени окисления, располагаются во внешнем слое, обращенном к электролиту. На основании проведенных исследований, анализа литературных источников, а также согласно термодинамическим данным при достигаемых в процессе обработки потенциалах рассмотрен возможный механизм растворения сплавов. Установлено, что ионизация сплава идет равномерно в области анодно-анионной активации с образованием на поверхности пленки из оксидов металлов с устойчивыми степенями окисления (TiO₂, Al₂O₃, V₂O₅) и основной соли (TiOCl₂).

На основании полученных результатов для высокоскоростного анодного растворения титановых сплавов с УМЗ структурой с целью получения высоких скоростей растворения и точности обработки можно рекомендовать электролит состава 15% NaNO₃ + 5% NaCl + 1% KBr + 0,1% «Грин юниклин», где достигаются показатели, представленные в табл. 4 (здесь: U – напряжение, I – плотность тока, V_{эл} – скорость потока электролита, t_{эл} – температура электролита).

Таблица 4

Технологические условия проведения ЭХО титановых сплавов
BT6 и BT6 ELI с УМЗ структурой

Сплав	Режим обработки				Выходные параметры			
	U, В	I, А/см ²	V _{эл} , м/с	t _{эл} , °С	W, мм/мин	η, %	K _{лок}	R _а , мкм
BT6	14	52	20	20	0,92	94	1,17	0,195
BT6 ELI	14	50	20	20	0,86	95	1,13	0,215

В пятой главе приведены результаты исследований прорабатываемости различных электролитов при анодном растворении титановых сплавов. Показано, что в процессе ЭХО титанового сплава BT6 в растворах хлорида натрия происходит

уменьшение рН, а в электролитах на основе нитрата натрия наблюдается защелачивание электролита, что способствует стабилизации свойств электролита при большой величине съема. Установлено, что после ЭХО титановых сплавов электропроводность двух- и трехкомпонентных электролитов уменьшается в 1,22 раза и в 1,16 раз соответственно по сравнению с раствором 15% NaCl. Колебание электропроводности зависит от изменения кислотности раствора и оказывает значительное влияние на точность обработки. По мере прорабатываемости ($Q = 3$ А·ч/л) происходит уменьшение концентрации ионов NO_3^- вследствие катодного восстановления нитрат-ионов до нитрит-ионов, так концентрация ионов NO_2^- возрастает почти в 4 раза, однако, их содержание не превышает 3,3 мг/л. Концентрация хлоридов практически не изменяется при прорабатываемости электролитов при ЭХО титановых сплавов. Установлено, что продукты анодного растворения находятся как в твердой фазе (шламе), так и в растворе (электролите). Концентрация ионов титана по мере прорабатываемости закономерно увеличивается, как в растворе, так и в шламе, причем наибольшая концентрация Ti(IV) наблюдается после ЭХО титановых сплавов в трехкомпонентном электролите.

Определен рентгеноспектральным методом химический состав шламов. Показано, что отмывка шламов от соли требует большого количества воды и экономически нецелесообразна. Предложено ввести шлам после ЭХО титановых сплавов в строительные смеси. Изучение влияния введения шламов после ЭХО титановых сплавов на основные свойства цементной смеси (нормальную густоту и сроки схватывания) в количестве 3,5; 5,0; 7,0% не оказывает отрицательного влияния ни на технологические характеристики, ни на прочность цементных растворов и не превышают требований, нормируемых ГОСТ 5802-86. Изучение токсикологических свойств («Методическими указаниями» и ГОСТа 12.1.007-76) титановых шламов с добавлением их в строительные растворы показало, что по степени воздействия на организм титановые шламы относятся к мало опасным веществам - 4 класса.

На строительном участке г. Уфа ОАО «Уфимское Моторостроительное Производственное Объединение» (ОАО «УМПО») проводились производственные испытания использования шламов после электрохимической обработки титановых сплавов путем добавления в количестве 5% в строительные смеси цемента (табл. 5).

Таблица 5

Результаты производственных испытаний строительных смесей с добавлением шлама после ЭХО титановых сплавов на ОАО «УМПО»

№ состава	Содержание шлама, % от массы цемента в пересчете на сухое	Осадок конуса см	ВУС, %	Расслаиваемость, %	Плотность растворной смеси, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа		Плотность затвердевшего раствора, кг/м ³
						14 сут	28 сут	
1	-	8,0	97,5	3,1	2180	16,2	20,9	2221
2	5	8,1	97,4	2,0	2200	20,9	24,1	2186

Как следует из полученных результатов испытаний (табл. 4), опытная партия строительных растворов с добавкой шламов по показателям расслаиваемости, водоудерживающей способности (ВУС), средней плотности свежеприготовленного раствора соответствует качеству контрольного состава и соответствует требованиям ГОСТ 28013-98. Опытная партия растворов, содержащая добавку шламов в количестве 5 % в строительные смеси, характеризуется более высокими показателями прочности при сжатии затвердевших образцов, вследствие значительного ускорения процесса твердения строительных смесей.

Технологические рекомендации: Шламы после ЭХО титановых сплавов можно использовать в качестве неорганической пластифицирующей добавки при приготовлении строительных растворов и применять для кладки наружных и внутренних стен, перегородок и обычных штукатурок. Количество добавки шлама после ЭХО определяется технологическими свойствами растворов и устанавливается в пределах 3,5-7,5% в пересчете на сухое вещество от массы цемента. Плотность шлама, поступающего на дозирование, должна находиться в пределах 1150-1400 кг/м³.

В **Приложениях** приведены: технологические рекомендации по электрохимической обработке титановых сплавов с УМЗ структурой, акт использования и акт внедрения результатов кандидатской диссертационной работы. Расчет экономического эффекта, полученного от внедрения в производство технологии утилизации шламов после электрохимической обработки деталей из титановых сплавов, который составляет **303668,74** руб в год.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии с электролитами, содержащими хлориды (1М HCl и раствор Рингера), титановые сплавы BT6 и BT6 ELI с ультрамелкозернистыми структурами корродируют с большими скоростями, чем сплавы с крупнозернистой структурой, вследствие того, что дефекты структуры на границах зерен являются активными центрами растворения.

2. Показано, что химическое полирование титановых сплавов BT6 и BT6 ELI с ультрамелкозернистыми структурами в электролите 200-250 г/л NH₂OH·HCl и 60-80 г/л NH₄F·HF в течение 1-1,5 мин при температуре 80-90°C значительно повышает их коррозионную стойкость в хлоридсодержащих средах.

3. Выявлено, что вследствие большого количества дефектов по границам зерен, ионизация титановых сплавов BT6 и BT6 ELI с ультрамелкозернистыми структурами происходит при более отрицательных потенциалах, чем для крупнозернистых структур. Установлено, что наилучшее качество поверхности получено при электрохимической обработке в электролите 15% NaNO₃ + 5% NaCl + 1% KBr + 0,1% «Грин юниклина», где высоты микронеровности имеют наименьшие значения для ультрамелкозернистых структур ($R_a = 0,195$ мкм для BT6 и $R_a = 0,219$ мкм для BT6

ELL) (патент РФ №2192943). Вследствие флотации шлама в присутствии «Грин юниклин» облегчается процесс удаления шлама из электролита.

4. Исследования поверхностных пленок рентгеноспектральным методом показали, что при анодной поляризации титановых сплавов в растворах на основе хлорида и нитрата натрия, ионизация происходит с образованием оксидов металлов с устойчивыми степенями окисления (TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5) и основной соли (TiOCl_2). Предложен возможный механизм ионизации титановых сплавов.

5. Разработаны технологические рекомендации по ЭХО титановых сплавов с ультрамелкозернистой структурой в электролитах на основе 15% NaNO_3 .

6. Исследование прорабатываемости электролита в процессе ЭХО показало, что происходят изменения как основных свойств, так и состава электролитов по мере увеличения количества электричества. Концентрация ионов титана (IV) по мере прорабатываемости закономерно увеличивается.

7. Показано, что отмывка шламов от хлорида натрия требует большого количества воды и экономически нецелесообразна. Установлено, что введение шламов после электрохимической обработки титановых сплавов в строительные смеси в количестве 3,5-7,0% оказывают благоприятное действие на прочность, повышается водоудерживающая способность смесей, морозостойкость, понижается высолообразование. Показано, что строительный раствор с добавлением шлама после ЭХО титановых сплавов (5-7%) по степени воздействия на организм относится к мало опасным веществам (4 класс опасности).

8. На основании совокупности проведенных исследований и производственных испытаний для утилизации шламов после ЭХО титановых сплавов впервые разработаны технологические рекомендации приготовления строительных смесей на растворном узле при строительстве производственных объектов. Количество добавки шлама после ЭХО титановых сплавов определяется технологическими свойствами растворов и устанавливается в пределах 3,5-7,5% в пересчете на сухое вещество от массы цемента. Рассчитан экономический эффект, полученный от внедрения в производство технологии утилизации шламов после электрохимической обработки деталей из титановых сплавов, который составляет **303668,74** руб в год.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Пат. 2192943 Российская Федерация. МПК⁷ В 23 Н 3/08, С 25 F 3/04. Электролит для электрохимической размерной обработки. / Амирханова Н.А., Балянов А.Г., Квятковская А.С., Черняева Е.Ю.; заявл. 11.04.01 (заявка № 2001109814); опубл. 11.04.01, Бюл. № 32.
2. Амирханова Н.А. Электрохимическая обрабатываемость титановых сплавов/ Н.А. Амирханова, Е.Ю. Черняева, А.Г. Балянов // Всероссийская научно-техническая конференция “Современная электротехнология в промышленности России”. Тула: ТулГУ, 2003. – С. 75 - 82.

3. Амирханова Н.А. Исследование влияния интенсивных пластических деформаций на высокоскоростное анодное растворение различных материалов / Н.А. Амирханова, А.Г. Балянов, Ю.Б. Кутнякова, С.Л. Адашева, Р.Р. Хайдаров, Е.Ю. Черняева // IV Международный научно-практический семинар «Современные электрохимические технологии в машиностроении», г. Иваново, 2003. С. 5 - 15.
4. Саяпова В.В. Очистка электролита от шлама в процессе ЭХРО флотационным методом / В.В. Саяпова, Н.А. Амирханова, Е.Ю. Черняева // Международная научно-практическая конференция "Приоритет России XXI века: от биосферы и техносферы к ноосфере". Пенза:РИО ПГСХА, 2004. – С.126 - 128.
5. Черняева Е.Ю. Экологические проблемы электрохимической размерной обработки/ Е.Ю. Черняева, В.В. Саяпова // Первая научно-техническая конференция молодых специалистов, посвященная 80-летию ОАО «УМПО». Уфа: ОАО УМПО – 2005. – С.12-13.
6. Черняева Е.Ю. Электрохимическая размерная обработка титановых сплавов / Е.Ю. Черняева, В.В. Саяпова // Первая научно-техническая конференция молодых специалистов, посвященная 80-летию ОАО «УМПО». Уфа: ОАО УМПО – 2005. – С.13-14.
7. Саяпова В.В. Утилизация шламов после электрохимической размерной обработки / В.В. Саяпова, Е.Ю. Черняева // X международной конференции студентов и молодых ученых “Экологическая безопасность как ключевой фактор устойчивого развития”. М., 2006. – С. 14.
8. Амирханова Н.А. Влияние равноканального углового прессования на коррозионное поведение Ni, алюминиевых сплавов, титанового сплава ВТ 1-0 и УМЗ меди, полученной методом РКУП по различным маршрутам / Н.А.Амирханова, Р.З. Валиев, И.В. Александров, Р.К. Исламгалиев, Ю.Б. Кутнякова, С.Л. Адашева, А.Г. Балянов, А. Даутова, Р.Р. Хайдаров, Е.Ю. Черняева // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. - 2006. - Т. 7. - № 3 (16). - С.42.
9. Амирханова Н.А. Сравнение коррозионных свойств титанового сплава ВТ6 в крупнозернистом и УМЗ состоянии / Н.А.Амирханова, Е.Ю. Черняева, В.В. Саяпова // V Международная научно-техническая конференция "Материалы и технологии XXI века". Пенза, 2007. – С.28 - 30.
10. Амирханова Н.А. Исследование состава и определение класса опасности шламов после электрохимической обработки титановых сплавов / Н.А. Амирханова, В.В. Саяпова, Е.Ю. Черняева, Е.А. Смирнова, Л.И. Трубникова // Башкирский химический журнал. - 2007. - Т. 14. - № 4. – С. 95 – 97.
11. Амирханова Н.А. Утилизация шламов после электрохимической обработки титановых и нержавеющей сплавов при изготовлении строительных растворов / Н.А.Амирханова, В.В. Саяпова, Е.А. Смирнова, А.А. Оратовская, Е.Ю. Черняева //

- IV Международная научно-техническая конференция, посвященная 75-летию УГАТУ и 450-летию добровольного вхождения Башкирии в состав России «Наука, образование, производство в решении экологических проблем», Уфа, 2007. – С. 278 - 283.
12. Черняева Е.Ю. Влияние ультрамелкозернистой структуры на коррозионное поведение титанового сплава ВТ6 / Е.Ю. Черняева // Мавлютовские чтения: Всероссийская молодежная научная конференция, посвященная 75-летию УГАТУ: Сборник трудов, т. 5. - Уфа: УГАТУ, 2007. – С. 74.
 13. Амирханова Н.А. Использование шламов электрохимической обработки сплавов при производстве строительных растворов / Н.А.Амирханова, В.В. Саяпова, Е.Ю. Черняева, Е.А. Смирнова, Л.Ш. Галеева // Цемент и его применение. – 2007. - № 5. - С. 80-81.
 14. Амирханова Н.А. Утилизация шламов после электрохимической обработки титановых и коррозионно-стойких сплавов / Н.А.Амирханова, В.В. Саяпова, Е.Ю. Черняева, Е.А. Смирнова, А.А. Оратовская // Экология и промышленность России. – 2008. - № 4. – С. 8 – 9.
 15. Черняева Е.Ю. Исследование электрохимической обработки титановых сплавов с ультрамелкозернистой структурой / Е.Ю. Черняева, Н.А. Амирханова // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: Тез. докладов I Международной научной конференции. - Плес, 2008. - С. 17.
 16. Амирханова Н.А. Влияния термообработки и деформации титановых сплавов на высокоскоростное анодное растворение в гальваностатических условиях / Н.А. Амирханова, Е.Ю. Черняева, В.В. Саяпова // Металлообработка. – 2008. - № 4. – С. 14 - 18.