

ФАЗОВИЙ СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ МДО-ПОКРИТТІВ НА ТИТАНОВИХ СПЛАВАХ

Субботіна В. В., Соболев О. В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Анотація. У роботі досліджено структуру та властивості покриттів на титанових сплавах ПТ-3В і ВТ3-1, сформованих в електролітах різних типів (з додаванням KOH , NaAlO_2 , NaOH , $(\text{NaPO}_3)_6$, Na_2SiO_3) в анодно-катодному режимі методом мікродугового оксидування (МДО). Продемонстровано, що досягти високої твердості 9000-11000 МПа можливо за умови використання алюмінату натрію (NaAlO_2) як складової електроліту. Фазовий склад такого покриття містить анатаз, рутил і титанат алюмінію. Використання МДО-оброблення титанових сплавів дозволяє зменшити коефіцієнт сухого тертя в системі «ВТ3-1-СЧ20» до 0,1.

Ключові слова: титановий сплав, мікродугове оксидування (МДО), фазовий склад, товщина покриття, мікротвердість, коефіцієнт тертя.

Вступ

Різноманітність сфер застосування титанових сплавів пояснюється поєднанням у них таких властивостей, як мала щільність, висока питома міцність і корозійна стійкість [1]. Однак сплави на основі титану мають погані антифрикційні властивості, низьку зносостійкість і схильність до контактного захоплення під час терті [2, 3]. Одночасно відносно тонка природна окисна плівка на титані легко руйнується під час тертя. Коефіцієнт сухого тертя для пари титан-титан дорівнює 0,6 і близьким під час випробування в маслі і воді [4]. Ці особливості сплавів на основі титану роблять неможливим їх застосування в вузлах тертя машинобудівних конструкцій без спеціального оброблення поверхні [1].

Аналіз публікацій

Нині ведеться активне розроблення нових технологій оброблення титанових сплавів. Це газотермічне вакуумне напилення [5], анодування [6], термічне й хімічне оксидування [7], гальванотехнології [8], іонна імплантатія [9], вакуумно-дугове випаровування [10], мікродугове оксидування з метою отримання захисних покриттів і модифікованих шарів [11]. Одним з перспективних методів модифікування поверхні титанових сплавів є метод мікродугового оксидування (МДО), який дозволяє перетворити поверхневий шар титану і його сплавів на багатифункціональні покриття з унікальним поєднанням таких властивостей, як висока твердість, корозійна, ізоляційна зносо-

та теплостійкість [12]. Технологія МДО добре відпрацьована для алюмінієвих сплавів [13, 14]. Щодо титанових сплавів, то технологія МДО для них містить багато невизначеностей і потребує подальших досліджень.

Мета і постановка задачі

З метою підвищення механічних характеристик титанових сплавів необхідно встановити закономірності впливу режимів та складу електроліту під час МДО-процесу на фазовий склад, мікротвердість та трибологічні характеристики покриттів, отриманих методом мікродугового оксидування титанових сплавів ВТ-3-1 і ПТ-3В.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- з'ясувати вплив режимів МДО та складу електроліту на фазовий склад покриття;
- підібрати електроліт і режим мікродугового оксидування, які мають забезпечити найбільшу твердість МДО-покриттів;
- визначити вплив МДО-оброблення на коефіцієнт тертя поверхні титанових сплавів.

Фазовий склад і властивості МДО-покриттів

Хімічний склад досліджуваних сплавів наведено в табл. 1.

МДО-оброблення сплавів здійснювалося в лужному електроліті з додаванням алюмінату натрію (NaAlO_2), гексаметофосфату натрію $(\text{NaPO}_3)_6$ і рідкого скла (Na_2SiO_3 , $\rho \approx 1,4 \text{ г/см}^3$).

Склад електролітів, що використовувались, наведено в табл. 2.

Таблиця 1 – Хімічний склад сплавів ВТ-3-1 і ПТ-3В

Сплав	Домішки (мас., %)						
	Основа	Al	Cr	Mo	Si	Fe	V
ВТ3-1	Ti	5.5–7.0	0.8–2.5	2.0–3.0	0,15–0.4	0.2–0.7	–
ПТ-3В	Ti	3.5–5.0	–				1.2–2.5

Таблиця 2 – Склад електролітів

Номер типу електроліту	Компоненти електроліту, г/л				
	КОН	NaAlO ₂	NaOH	(NaPO ₃) ₆	Na ₂ SiO ₃
1	1–2	10–14	–	–	–
2	3–5	1–3	–	–	0,5–3
3	–	3–6	2,5	1–7	–
4	–	3	2,5	–	–
5	1–20	–	–	–	6–20

Для МДО-оброблення використовувалося джерело живлення конденсаторного типу, потужністю 40 кВт. Варіювалася щільність струму в межах 20 ... 100 А/дм², тривалість оброблення становила від 0,5 до 2 годин.

Товщина покриттів вимірювалася на віхровому товщинімірі ВТ-10 НЦ.

Рентгеноструктурні дослідження (якісний і кількісний фазовий аналіз) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому $K\alpha$ -Cu випромінюванні.

Мікротвердість визначали на приладі ПМТ-3.

Випробування на тертя та зношення здійснювалися на машині тертя СМЦ-2 за схемою диск-колодка.

Мікроструктура титанового сплаву ВТ3-1, що досліджується, наведена на рис. 1. Вона складається з α -фази (світлі кристали) та β -фази (темні кристали). Кристали α -фази мають лінзовидну форму. Така структура більш стійка до повзучості на відміну від сфероїдальної.

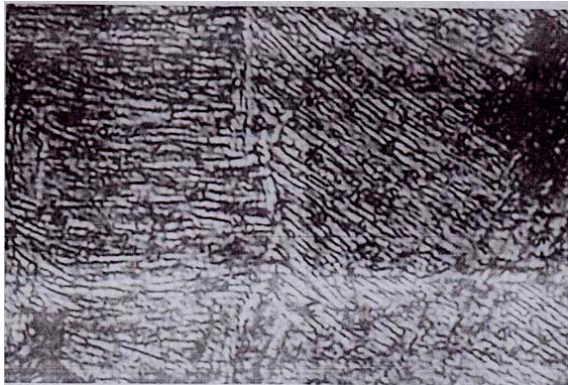


Рис. 1. Мікроструктура титанового сплаву ВТ3-1 у вихідному стані ($\times 360$).

На рис. 2 наведена мікроструктура сплаву ВТ3-1 після мікродугового оксидування. На його поверхні формується високощільне покриття, товщиною близько 100 мкм.

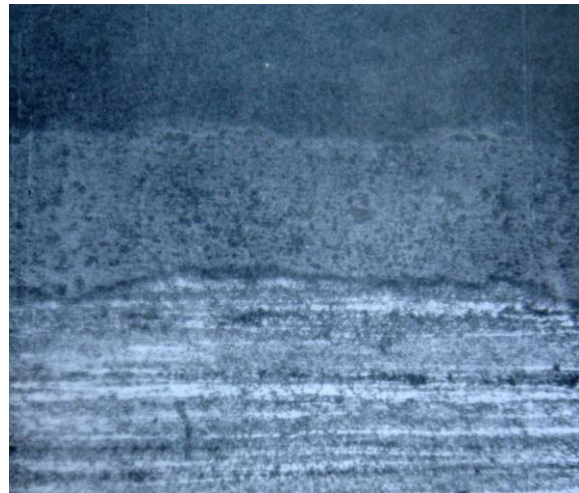


Рис. 2. Мікроструктура сплаву ВТ3-1 після оксидування методом МДО ($\times 200$).

Встановлено, що для всіх електролітів, що використовуються, забезпечується процес мікродугового оксидування, але візуально спостерігається істотна відмінність під час процесу в різних електролітах, що проявляється в щільності розрядів, їхній рухливості й потужності.

Аналіз отриманих результатів (табл. 3, 4) дозволяє встановити, що КОН підвищує здатність електроліту до оксидування, забезпечує лужність розчину й знижує гідроліз NaAlO₂. Визначено, що в разі відсутності КОН товщина покриття не перевищує 10 ... 20 мкм, NaAlO₂ здійснює постачання матеріалу для покриття, Na₂SiO₃ забезпечує оплавлення покриття: без Na₂SiO₃ покриття є порошкоподібним.

Таблиця 3 – МДО покриття на сплаві ВТ3-1

Серія	Електроліт	Режим МДО		h, мкм		Твердість, МПа
		τ, годин	ρ, А/дм ²	заг.	осн.	
1	1 г/л КОН + 12 г/л NaAlO ₂	1	40	110	70	5400
		2	20	90	60	5400
2	1,75 г/л КОН + 1 г/л Na ₂ SiO ₃ + 2 г/л NaAlO ₂	1	50	100	65	9000
		3	50	280	200	11000
3	2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂ + 3 г/л (NaPO ₃) ₆	1	25	50	20	4200
4	2,5 г/л NaOH + 6 г/л NaAlO ₂ + 7 г/л (NaPO ₃) ₆	2	45	73	40	4000
5	2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂	2	25	73	60	6650

Таблиця 4 – МДО-покриття на сплаві ПТ-3В

Серія	Електроліт	Режим МДО		h, мкм		Твердість, МПа
		τ, годин	ρ, А/дм ²	заг.	осн.	
1	1 г/л КОН + 14 г/л NaAlO ₂	2,5	50	210	160	7400
2	1 г/л КОН + 10 г/л NaAlO ₂	2,5	40	180	150	5700
3	3 г/л КОН + 3 г/л NaAlO ₂	0,5	100	160	90	4400
4	1,75 г/л КОН + 1 г/л Na ₂ SiO ₃ + 2 г/л NaAlO ₂	3	25	200	150	7500

Використання NaOH і (NaPO₃)₆ в електроліті не дало позитивного результату: твердість покриття не перевищує HV 6000 МПа.

Оксидування сплаву ВТ3-1 в електроліті, що містить склад 1,75 г/л КОН + 1 г/л Na₂SiO₃ + 2 г/л NaAlO₂, забезпечило отримання покриттів з твердістю 9000–11000 МПа.

Необхідно зазначити, що для формування покриття з високою твердістю (HV ≥ 7000 МПа) на титанових сплавах необхідно збільшувати в електроліті вміст алюмінату натрію.

Таким чином, проведені дослідження дозволяють зробити висновок про необхідність наявності в електроліті NaAlO₂ складової для отримання найбільшої твердості на сплавах ПТ-3В і ВТ3-1.

Розшифрування дифрактограми продемонструвало, що основними фазами покриття є фази TiO₂ – рутил, TiO₂ – анатаз, а також сполука Al₂TiO₅ – титанат алюмінію (рис. 3).

Фазовий склад зміцненого шару є однорідним за товщиною. Співвідношення між основними фазами залежить від тривалості оброблення. Так, за умов малих товщин основною фазою є титанат алюмінію (≈ 90 %). Збільшення товщини (часу оброблення) призводить до збільшення вмісту рутилу (≈ 40 %). У покриттях, що досліджуються, незалежно від часу оброблення вміст анатазу не перевищує 10 %. Додавання до електроліту рідкого скла (Na₂SiO₃) призводить до утворення муліту (3Al₂O₃·2SiO₂), що так само, як і у випадку з титаном алюмінію, призводить до

підвищення твердості покриття. Істотний вплив на кількісне співвідношення між фазами надає (NaPO₃)₆. Додавання до електроліту (NaPO₃)₆ сприяє утворенню рутильної фази й немономонно впливає на вміст титанату алюмінію.

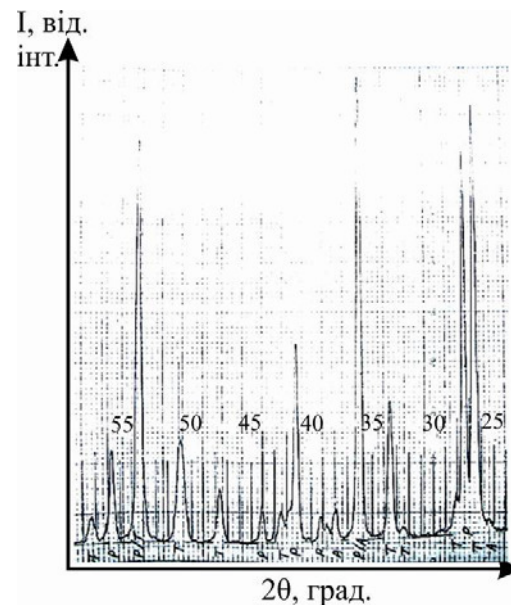


Рис. 3. Фрагмент дифрактограми сплаву ВТ3-1 (монохроматизоване K_α-Cu), А – анатаз, Р – рутил, Т – титанат алюмінію

Таким чином, встановлено, що МДО-технологія дозволяє формувати оксидні покриття різного фазового складу за допомогою зміни умов електролізу (склад електроліту, щільність струму, час оброблення).

Необхідно зазначити, що питомий об'єм окиснювачів, які утворюються, перевищує об'єм основи, на якій вони утворюються. Так, для TiO_2 $V_{ок} / V_{мет.} \approx 1,8$; для Al_2TiO_5 – 4,4; для мулиту – 13,9. Цей фактор сприяє утворенню суцільних покриттів.

Випробування на тертя та зношення здійснювалися на машині тертя СМЦ-2 за схемою диск-колодка. Основою для дослідження були МДО-покриття на сплаві ВТЗ-1, твердість яких була найбільшою.

Результати випробувань партії зразків наведені в табл. 5.

Результати досліджень зразків демонструють (табл. 5), що МДО-покриття позитивно впливає на антифрикційні властивості під час тертя в парі з сірим чавуном без мастила. Так, коефіцієнт тертя ВТЗ-1-СЧ20 дорівнює 0,5 у разі сухого тертя без МДО, а з МДО – $f = 0,1$.

Таблиця 5 – Результати випробувань на тертя

Пара тертя			Навантаження Р, кг									
Колодка	диск		20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
ВТЗ-1	СЧ20	$F_{тер}$, кг	10	14	18,8	22,4	–	–	–	–	–	–
Сухе тертя		f	0,5	0,47	0,46	0,45	–	–	–	–	–	–
ВТЗ-1 з покриттям МДО	СЧ20	$F_{тер}$, кг	3,6	6,4	7,2	8,8	10,8	12,3	14	15,2	17,2	19,2
Сухе тертя		f	0,2	0,16	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1	0,09	0,09	0,09

Висновки

1. Досліджена можливість електрохімічного оброблення титанових сплавів ВТЗ-1 та ПТ-3В методом мікродугового оксидування (МДО) з метою підвищення триботехнічних характеристик.

2. Визначено, що в електроліті, що містить їдкий калій, алюмінат натрію й рідке скло, формуються покриття гетерефазного складу (рутил, титанат алюмінію й муліт), що забезпечує більшу твердість (9–11 ГПа).

3. Найбільша твердість мають МДО-покриття, отримані в електролітах на основі $NaAlO_2$. Найбільший ефект підвищення твердості мають МДО-покриття на сплаві ВТЗ-1, в яких найбільший відносний вміст алюмінію.

4. Використання МДО-оброблення дозволяє знизити коефіцієнт тертя поверхні титанового сплаву ВТЗ-1 в процесі сухого тертя в 5 разів і досягти значення $f \approx 0,1$.

Література

1. Veiga C., Davim J. P., Loureiro A. Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Reviews on advanced materials science*. 2012. 32(2). P. 133–148.
2. Henriques V. A. R., Silva, C. R. M. Production of titanium alloys for medical implants by powder metallurgy. *Key engineering materials*. 2001. No. 189. P. 443–448.

3. Production of titanium alloys for advanced aerospace systems by powder metallurgy / Henriques V. A. R., Cairo C. A. A., Silva C. R. M., Bressiani J. C. *Materials research*. 2005. No. 84. P. 443–446.
4. Froes F. H., Eylon, D. Developments in titanium powder metallurgy. *Journal of metals*. 1980. No. 32. P. 47–54.
5. Zhou H., Li F., He B., Wang J., Sun B. Air plasma sprayed thermal barrier coatings on titanium alloy substrates / Zhou H., Li F., He B., Wang J., Sun B. *Surface and coatings technology*. 2007. P. 7360–7367.
6. Investigations of the antibacterial properties of an anodized titanium alloy / Gopal J., Muraleedharan P., George P., Khatak H. S. *Trends in biomaterials and artificial organs*. 2003. No. 17. 1. P. 13–18.
7. Formation of titanium oxide by thermal-electrochemical process on the blasted titanium alloys substrate / Radman R. D., Djuansjah J. R. P., Kadir M. R. A., Nur H., Hamzah E. *Advanced materials research*. 2013. No. 650. P. 12–17.
8. Galvanic corrosion behaviour of Ti and Ti_6Al_4V coupled to noble dental alloys / Sola C., Amorim A., Espias A., Capelo S., Fernandes J., Proenca L., Sanchez L., Fonseca I. *International journal of electrochemical science*. 2013. No. 8. 1. P. 406–420.
9. Surface modification of titanium and titanium alloys by ion implantation / Rautray T., Kwon T.-Y., Narayanan R., Kim K.-H. *Journal of biomedical materials research Part B Applied biomaterials*. 2010. No. 93(2). P. 581–91.

10. Patel A., Fiore D. On the modeling of vacuum arc remelting process in titanium alloys. *IOP Conference series: materials science and engineering*. 2016. 143. 1. P. 12–17.
11. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys / Wang Yi., Yu H., Chen C., Zhao Z. *Materials & Design*. 2015. 85. P. 640–652.
12. Rokosz K., Hryniewicz T., Raaen S. Development of plasma electrolytic oxidation for improved Ti₆Al₄V biomaterial surface properties. *The international journal of advanced manufacturing technology*. 2016. 85. P. 2425–2437.
13. Effect of electrolysis regimes on the structure and properties of coatings on aluminum alloys formed by anode-cathode micro arc oxidation / Belozarov V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T. A., Al-Qawabeha U. F., Al-Qawabah S. M. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2018. No. 1. 12 (91). P. 43–47.
14. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition / Belozarov V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T. A., Al-Qawabeha U. F., Al-Qawabah S. M. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2017. No. 5. 12 (89). P. 52–57.

References

1. Veiga C., Davim J. P., Loureiro A. Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Reviews on advanced materials science*. 2012. 32(2). P. 133–148.
2. Henriques V. A. R., Silva, C. R. M. Production of titanium alloys for medical implants by powder metallurgy. *Key engineering materials*. 2001. No. 189. P. 443–448.
3. Production of titanium alloys for advanced aerospace systems by powder metallurgy / Henriques V. A. R., Cairo C. A. A., Silva C. R. M., Bressiani J. C. *Materials research*. 2005. No. 84. P. 443–446.
4. Froes F. H., Eylon, D. Developments in titanium powder metallurgy. *Journal of metals*. 1980. No. 32. P. 47–54.
5. Zhou H., Li F., He B., Wang J., Sun B. Air plasma sprayed thermal barrier coatings on titanium alloy substrates / Zhou H., Li F., He B., Wang J., Sun B. *Surface and coatings technology*. 2007. P. 7360–7367.
6. Investigations of the antibacterial properties of an anodized titanium alloy / Gopal J., Muraleedharan P., George P., Khatak H. S. *Trends in biomaterials and artificial organs*. 2003. No. 17. 1. P. 13–18.
7. Formation of titanium oxide by thermal-electrochemical process on the blasted titanium alloys substrate / Radman R. D., Djuansjah J. R. P., Kadir M. R. A., Nur H., Hamzah E. *Advanced materials research*. 2013. No. 650. P. 12–17.
8. Galvanic corrosion behaviour of Ti and Ti₆Al₄V coupled to noble dental alloys / Sola C., Amorim A., Espias A., Capelo S., Fernandes J., Proenca L., Sanchez L., Fonseca I. *International journal of electrochemical science*. 2013. No. 8. 1. P. 406–420.
9. Surface modification of titanium and titanium alloys by ion implantation / Rautray T., Kwon T.-Y., Narayanan R., Kim K.-H. *Journal of biomedical materials research Part B Applied biomaterials*. 2010. No. 93(2). P. 581–91.
10. Patel A., Fiore D. On the modeling of vacuum arc remelting process in titanium alloys. *IOP Conference series: materials science and engineering*. 2016. 143. 1. P. 12–17.
11. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys / Wang Yi., Yu H., Chen C., Zhao Z. *Materials & Design*. 2015. 85. P. 640–652.
12. Rokosz K., Hryniewicz T., Raaen S. Development of plasma electrolytic oxidation for improved Ti₆Al₄V biomaterial surface properties. *The international journal of advanced manufacturing technology*. 2016. 85. P. 2425–2437.
13. Effect of electrolysis regimes on the structure and properties of coatings on aluminum alloys formed by anode-cathode micro arc oxidation / Belozarov V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T. A., Al-Qawabeha U. F., Al-Qawabah S. M. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2018. No. 1. 12 (91). P. 43–47.
14. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition / Belozarov V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T. A., Al-Qawabeha U. F., Al-Qawabah S. M. *Eastern-european journal of enterprise technologies*. 2017. No. 5. 12 (89). P. 52–57.

Субботіна Валерія Валеріївна, к. т. н., доцент, кафедри «Матеріалознавство», Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002, Україна, E-mail: subbotina.valeri@gmail.com тел. : 067-933-20-68;

Соболь Олег Валентинович, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри «Матеріалознавство», Національний технічний університет «Харківський політехнічний Інститут», вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002, Україна, E-mail: sool@kpi.kharkov.ua, тел.: 099-772-18-07.

Phase composition and properties of MAO coatings on titanium alloys

Abstract. Problem. MAO technology is well developed for aluminum alloys. As for titanium alloys, the MAO technology of surface hardening for them requires further research. **Goal.** In order to improve the mechanical characteristics of titanium alloys it is necessary to establish patterns of influence of regimes and electrolyte composition during MAO process on the phase composition, microhardness and tribological characteristics of coatings obtained by microarc oxidation of VT3-1 and PT-3V titanium alloys. **Methodology.** X-ray structural analysis (DRON-3) in radiation K_{α} -Cu, microhardness measurement (PMT-3) with 100 gr load, measurement of coating thickness (vortex thickness gauge BT-10NTs), tribological tests (SMC-2) was used. **Results.** The MAO treatment of the alloys was carried out in an alkaline electrolyte (KOH) with the addition of sodium aluminate (NaAlO_2), sodium hexametaphosphate ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) and water glass (Na_2SiO_3 , $\rho \approx 1.4 \text{ g/cm}^3$). A metallographic study of the cross section of titanium alloys with MAO coating made it possible to establish that the coating has a two-layer structure consisting of a technological (porous) and main (dense, base) layers. The results of X-ray diffraction analysis showed that the main phases of the coating are the phases TiO_2 – rutile, TiO_2 – anatase, as well as compounds Al_2TiO_5 – aluminum titanate. The specific volume of the formed oxides exceeds the volume of the titanium base on which it is formed. So, for TiO_2 $V_{\text{ox}}/V_{\text{met}} \approx 1.8$; for Al_2TiO_5 – 4.4; for mullite – 13.9. This factor contributes to the formation of continuous coatings. It was established that in order to achieve the highest hardness, the presence of the NaAlO_2 component in the electrolyte is necessary. This made it possible to achieve a hardness of 11000 MPa of MAO coating on VT3-1 alloy using an electrolyte of 1.75 g/L KOH + 1 g/L Na_2SiO_3 + 2 g/L NaAlO_2 . For the PT-3V alloy, the use of an electrolyte of a similar composition can achieve a hardness of 7500 MPa. It is shown that the use of MAO processing of titanium alloys allows to reduce the dry friction coefficient in the VT3-1 – SCh20 system to 0.1. **Originality.** The structure, phase composition and properties are determined by electrolysis conditions and coating thickness. **Practical value.** The results obtained are a recommendation for surface hardening of PT-3V and VT3-1 titanium alloys for their further use in friction elements.

Keywords: titanium alloy, microarc oxidation (MAO), phase composition, coating thickness, microhardness, coefficient of friction.

Subbotina Valeria, candidate of technical sciences, Department of Materials Science National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" Kirpichova str., 2, Kharkiv, Ukraine, 61002, E-mail: subbotina.valeri@gmail.com tel. 067-933-20-68

Sobol Oleg, Doctor of Physics and Mathematics Sciences, Professor, Department of Materials Science National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" Kirpichova str., 2, Kharkiv, Ukraine, 61002 E-mail: sool@kpi.kharkov.ua Contact tel.: 099-772-18-07

Фазовый состав и свойства МДО-покрытий на титановых сплавах

Аннотация. В работе исследованы структура и свойства покрытий на титановых сплавах ПТ-3В и ВТ3-1, сформированных в электролитах различных типов (с добавлением KOH, NaAlO_2 , NaOH, $(\text{NaPO}_3)_6$, Na_2SiO_3) при анодно-катодном режиме методом микродугового оксидирования (МДО). Показано, что достичь высокой твердости 9000–11000 МПа возможно при использовании алюмината натрия (NaAlO_2) в качестве составной электролита. Фазовый состав такого покрытия включает анатаз, рутил и титанат алюминия. Использование МДО-обработки титановых сплавов позволяет уменьшить коэффициент сухого трения в системе «ВТ3-1 - СЧ20» до 0,1.

Ключевые слова: титановый сплав, микродуговое оксидирование (МДО), фазовый состав, толщина покрытия, микротвердость, коэффициент трения.

Субботина Валерия Валериевна, к. т. н., доцент кафедры «Материаловедение» Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, 61002, Украина, E-mail: subbotina.valeri@gmail.com, тел.: 067-933-20-68;

Соболь Олег Валентинович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Материаловедение» Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, 61002, Украина, E-mail: sool@kpi.kharkov.ua