

**Анікєєва П.С.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Пилипенко О.І.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## ВПЛИВ РЕЖИМУ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА ДИНАМІКУ ОКИСЛЕННЯ ПОВЕРХНІ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ Ti6Al4V У РОЗЧИНАХ ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ

*Представлені результати дослідження особливостей утворення оксидних плівок на сплаві Ti6Al4V у розчинах фосфатної кислоти. Формувальні залежності сплаву дозволили встановити, що утворення оксидних плівок при електрохімічному окисленні поверхні анода у розчинах  $H_3PO_4$  визначається величиною густини струму  $j_a$ . За  $j_a < 0,5 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$  задана напруга на комірці не досягається і суцільна оксидна плівка не утворюється; при використанні більших  $j_a$  на поверхні сплаву утворюються тонкі плівки, які за своєю природою відносяться до інтерференційно-забарвлених. Лінійна форма формувальних залежностей, отриманих за  $j_a = 1-5 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$ , вказує на утворення щільних малопористих плівок, які забезпечують пасивність сплаву у розчині електроліту. Тривалість електролізу, яка відповідає часу формування оксидної плівки максимальної для даних умов товщини, визначається величиною кінцевої напруги на комірці  $U$  і не залежить від густини струму, концентрації і природи електроліту.*

*Встановлена відповідність напруги кольору і товщині плівки в діапазоні  $U = 10-100 \text{ В}$ . Залежності тривалості формування плівки від анодної густини струму в діапазоні  $j_a = 1-5 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$  мають лінійний характер. При зниженні  $j_a$  до значень, менших за  $1 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$ , лінійність не спостерігається. Результати пояснюються тим, що формування оксиду у гальваностатичному режимі проходить в умовах наявності постійного градієнта потенціалу в оксидній плівці, який обумовлює пропорційне зростання максимальної товщини оксиду внаслідок збільшення кількості електрики і відповідного зростання маси окисленого металу.*

*Отримані дані пропонується використовувати при розробці ресурсозберігаючої технології електрохімічного окислення титанового сплаву Ti6Al4V з метою одержання плівок з ізолюючими властивостями для підвищення хімічної стійкості сплаву при використанні у розчинах електролітів*

**Ключові слова:** анодна поляризація, електрохімічне окислення, оксидна плівка, формувальна залежність, градієнт потенціалу, ресурсозберігаюча технологія, хімічна стійкість.

**Постановка проблеми.** Висока хімічна стійкість, доступність та технологічність титану і титанових сплавів обумовлюють широке використання матеріалів цього класу у різноманітних областях сучасної техніки. Особливістю чистого титану є пластичність і недостатня міцність при роботі в умовах механічного навантаження. У промисловості більше використання мають титанові сплави, оскільки легування цього металу іншими елементами дозволяє одержати матеріали з необхідними властивостями. До широко використовуваних титанових сплавів відноситься сплав марки Ti6Al4V (BT6), який має високу питому міцність, добре обробляється різанням і свердлінням. Цей сплав використовують для виготовлення відповідальних деталей, важливою вимогою до яких є забезпечення необхідної корозійної стійкості в умовах експлуатації.

Корозійна стійкість титанових сплавів може знижуватись при збільшенні числа легуючих елементів [1, 2]. Для її підвищення поверхню сплавів модифікують шляхом формування оксидних покриттів. Окислення дає змогу одержати плівки, товщина яких у сотні разів більша природних, що має забезпечити більш глибоку пасивацію і відповідно підвищити хімічну стійкість сплаву. Оксидні плівки на титані одержують декількома методами: термічним або плазмовим окисленням [3, 4], гідролітично-електрохімічним осадженням [5], дифузійним насиченням [6], електрохімічним окисленням [7–12]. Останній метод окислення, який іноді називають анодуванням, є найбільш розповсюдженим.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Електрохімічне окислення титану є темою значної кількості робіт [13–22]. Застосування

електрохімії дає можливість отримувати однорідні плівки з широким спектром властивостей. Наприклад, в роботах [13–15] досліджене окисдування титану в кислих розчинах для виявлення взаємозв'язку між режимом процесу і забарвленням плівок.

Стаття [16] присвячена встановленню впливу умов електролізу у сульфатному електроліті на структуру плівки. Показано, що забарвлення оксидного шару визначається товщиною та структурою оксиду [17]. Анодне окислення титану в суміші тартратної, оксалатної і сульфатної кислот для поверхневої модифікації запропоновано використовувати в [18]. У [19] проведено аналіз впливу напруги на забарвлення титанових зразків, оброблених в цитратно-карбонатному електроліті. Поверхнева модифікація титану шляхом окисдування в сульфатному електроліті досліджена в [20]. Дослідженню структури плівок  $\text{TiO}_2$ , отриманих в цитратно-сульфатному електроліті, присвячена робота [21].

Незважаючи на велику кількість експериментальних даних з електрохімічного окислення, наявні результати не містять інформації щодо впливу умов окисдування на товщину плівки і тривалість її формування у гальваностатичному режимі, яка є основним показником процесу. Тому проведення досліджень в даному напрямку є передумовою для розробки контрольованого способу отримання оксидних плівок із заданими властивостями.

**Постановка завдання.** Мета роботи – дослідження динаміки окислення сплаву  $\text{Ti6Al4V}$  у розчинах фосфатної кислоти для встановлення впливу режиму електролізу на формування оксидних плівок.

Виклад основного матеріалу дослідження. **Методика.** Дослідження проводили, використовуючи зразки у вигляді пластин зі сплаву розмірами  $70 \times 20 \times 5$  мм. Зразки шліфували наждачним кругом, знежирювали водною суспензією  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і травили у суміші  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  (3:1). Між операціями зразки промивали водопровідною і дистильованою водою. Окисдування проводили у гальваностатичному режимі, задаючи за допомогою джерела Б5-50 кінцеву напругу на комірці (10–100 В з кроком 10 В). Напругу на комірці вимірювали мультиметром Keithley-2000. Електроліз проводили у скляному хімічному стакані об'ємом 250 мл, який для виключення нагрівання струмом розміщували у кристалізаторі, заповненому водою. Допоміжним електродом служив свинець. Кислоти, використані для проведення дослідження, відповідали реактивам кваліфікації «ч.».

**Результати досліджень.** Динаміку окислення поверхні сплаву досліджували шляхом реєстрації залежностей напруги на електрохімічній комірці під час протікання електролізу (рис. 1). Як видно з рисунку, форма залежності обумовлюється анодною густиною струму  $j_a$ . За  $j_a$  в діапазоні  $0,2\text{--}0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  формувальні залежності нелінійні і часто не відтворюються. За  $j_a = 0,2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  задане значення напруги не досягається. Це обумовлене тим, що формування плівки складається з двох конкуруючих процесів – електрохімічного утворення плівки та конкуруючого процесу хімічного розчинення плівки у електроліті. Перший процес обумовлює збільшення товщини плівки, що приводить до зростання електричного опору електрода і відповідного збільшення падіння напруги на комірці. Поява горизонтального плато на залежності  $I$  (рис. 1) вказує на те, що процес проходить у стаціонарному режимі, коли швидкості формування і розчинення плівки однакові. Окислення за  $j_a = 0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  характеризується появою на формувальній залежності плато, що вірогідно свідчить про наявність гальмування процесу заповнення поверхні сплаву шаром оксиду.

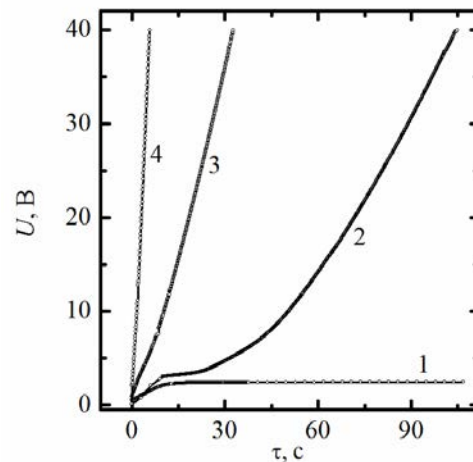


Рис. 1. Формувальні залежності, одержані на сплаві  $\text{Ti6Al4V}$  в умовах анодної поляризації у розчинах фосфатної кислоти.  $j_a, \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ : 0,2(1); 0,5(2); 1(3); 0,75(4); 2(5); 5(6).  $U = 40 \text{ В}$ ;  $c_A = 100 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$

При окисленні сплаву за  $j_a$  в діапазоні  $1\text{--}5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  формуються тонкі плівки з діелектричними властивостями, на що вказує лінійна залежність між напругою і тривалістю електролізу. Плівки, одержані в цих умовах, майже не мають пор, що відповідає великому значенню електричного опору і гарним захисним властивостям. Товщина і колір плівки, сформованої у гальваностатичному

режимі, визначається кінцевим значенням напруги на комірці. Відповідність формуючої напруги в діапазоні 10–100 В кольору і товщині плівки, розрахованої на у припущенні, що вона складається з діоксиду титану, наведена у табл. 1.

Таблиця 1

Відповідність напруги товщині і кольору оксидної плівки на сплаві Ti6Al4V

Напруга $U$ , В	Товщина плівки, мкм	Колір плівки
10	0,018	коричневий
20	0,034	синій
30	0,064	блакитний
40	0,072	світло-зелений
50	0,090	жовтий
60	0,104	золотавий
70	0,119	малиновий
80	0,151	темно-бірюзовий
90	0,178	світло-бірюзовий
100	0,215	зелений

Одержані залежності тривалості електролізу, які відповідають часу досягнення граничної для даних умов процесу товщини плівки, від густини струму мають характерну форму (рис. 2), яка зберігається для всього ряду кривих, одержаних на зразках, окисдованих у однакових умовах (криві 1–10). Як видно з рисунку, час, необхідний для досягнення граничної товщини оксиду, насамперед залежить від густини струму та істотно знижується при її зростанні. При послідовному підвищенні значення формуючої напруги спостерігається збільшення тривалості електролізу (криві від 1 до 10).

Експерименти, проведені в умовах зміни концентрації електроліту, показали, що підвищення вмісту фосфатної кислоти  $c_A$  у розчині викликає зменшення часу, необхідного для формування оксиду максимальної товщини (рис. 3). Така залежність спостерігається при зменшенні концентрації  $H_3PO_4$  до 10%. При подальшому зниженні  $c_A$  ця залежність не спостерігається.

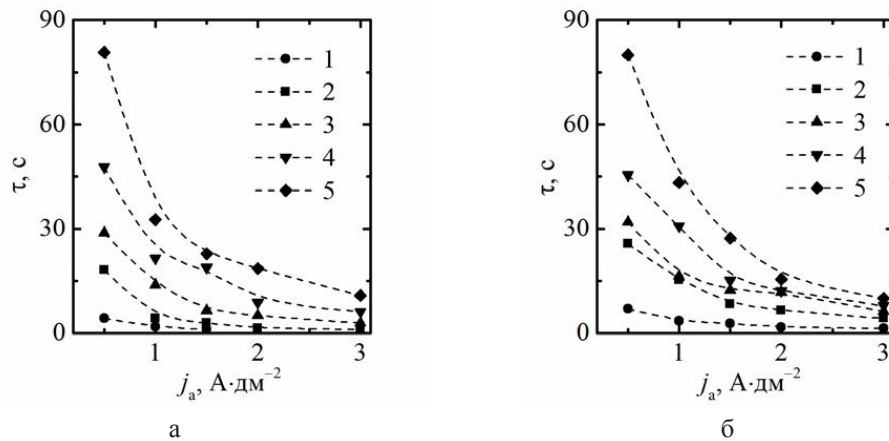


Рис. 2. Залежність тривалості формування оксидної плівки від густини струму у 85 % (а) і 42,5 % (б) розчинах фосфатної кислоти.  $U$ , В: 10(1); 30(2), 50(3), 70(4), 90(5)

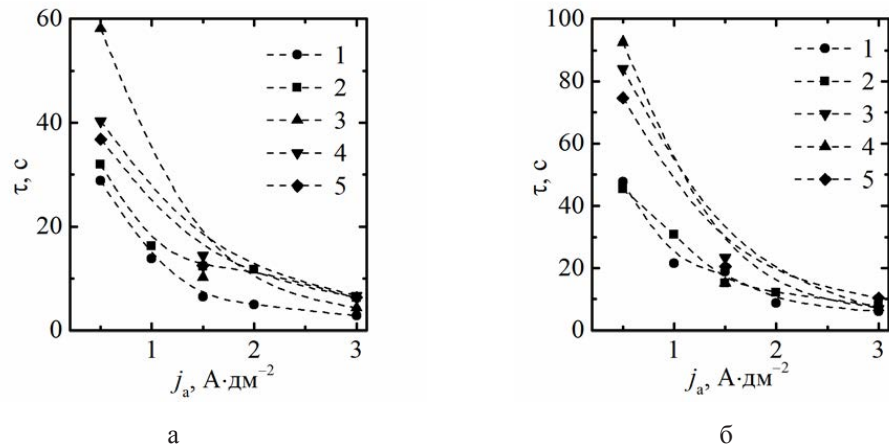


Рис. 3. Залежність тривалості формування оксидної плівки від густини струму.  $c_A$ , %: 85(1), 42,5(2), 21(3), 10(4), 5(5). а –  $U = 50$  В, б –  $U = 70$  В

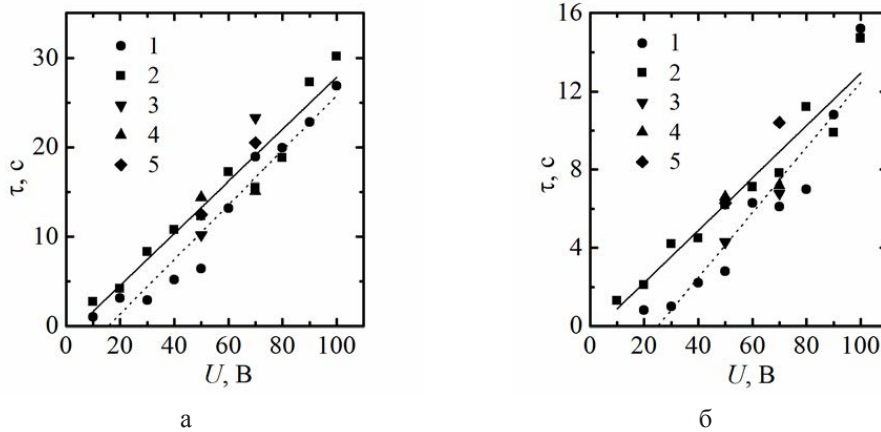


Рис. 4. Залежність тривалості формування оксидної плівки від формуючої напруги.  $c_A$ , %: 85(1), 42,5(2), 21(3), 10(4), 5(5).  $j_a$ ,  $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ : 1,5(а); 3(б)

Залежність тривалості формування оксидної плівки від формуючої напруги  $U$  для ряду однакових густин струму також має лінійний характер (рис. 4). Зростання величини кінцевої напруги на комірці обумовлює зростання тривалості формування оксидної плівки при електрохімічному окисненні сплаву, причому характер залежностей є незмінним для всіх досліджених розчинів фосфатної кислоти. Зміна концентрації фосфатної кислоти у розчині в межах 5–85% не впливає на зміну тривалості росту плівки, тобто гранична товщина плівки залежить насамперед від величини кінцевої напруги на комірці.

Анодне окислення титану описується рівнянням  $\text{Ti} - 4e + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+$ , яке є результатом складного процесу, однією зі стадій якого є іонізація титану з утворенням іонів  $\text{Ti}^{4+}$ . Під дією градієнта електричного поля ці іони мігрують крізь решітку оксиду. Зона, в якій відбувається зустріч іонів  $\text{Ti}^{4+}$  і кисню, точно не встановлена. Припускають, що утворення нового шару оксиду відбувається на зовнішній поверхні електрода. Дане твердження підтверджується тим, що при анодному окисненні оксидні плівки не завжди відповідають стехіометричному складу; звичайно вони збагачені киснем з боку контакту електрода з електролітом.

Рушійною силою процесу анодування є наявність значної напруженості електричного поля в плівці при анодному окисненні. Збільшення товщини плівки припиняється при досягненні градієнта потенціалу, який не може забезпечити переміщення іонів через оксид. При окисненні металу в гальваностатичному режимі для підтримки

заданої густини струму необхідна постійна напруженість поля за товщиною плівки. Якщо оксид утворюється при  $j_a = \text{const}$ , напруга на плівці має лінійно збільшуватися, тобто буде спостерігатися лінійне рівняння типу  $x = ay$ , де  $x$  – товщина плівки,  $y$  – напруга,  $a$  – коефіцієнт пропорційності (постійна росту плівки). Величина  $a$  для титану змінюється в межах  $1,9\text{--}6,0 \text{ нм} \cdot \text{В}^{-1}$ . Ця умова дотримується при окисдуванні сплаву (рис. 1) з лінійним ходом залежностей  $\tau = f(U)$ . Лінійність рівняння пояснює незалежність величини граничної товщини плівки від густини струму електролізу і концентрації електроліту. Дійсно, товщина плівки визначається лише заданою напругою. При збільшенні товщини плівки відбувається поступове зниження градієнта потенціалу і її формування припиняється при досягненні деякого критичного значення  $\Delta U$ , який не може забезпечити руху іонів в решітці оксиду.

**Висновки.** Досліджений процес електрохімічного окислення сплаву  $\text{Ti6Al4V}$  у розчинах фосфатної кислоти. Показано, що визначальний вплив на вид формувальної залежності має значення анодної густини струму. За  $j_a > 0,5 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$  залежності лінійні, що вказує на формування малопористих плівок. Гранична товщина плівки визначається величиною кінцевої напруги на комірці і не залежить від інших параметрів електролізу. Результати пояснюються тим, що формування плівки відбувається в умовах наявності градієнта потенціалу, величина якого для титану є сталою величиною. Збільшення кінцевого значення напруги приводить до пропорційного збільшення максимальної товщини оксиду.

**Список літератури:**

1. Adya N., Alam M., Ravindranath T., Mubeen A., Saluja B. Corrosion in titanium dental implants: literature review. *J. Indian Prosthodont. Soc.* 2005. Vol. 5. P. 126–131.
2. Mohammed M.T., Khan Z.A., Siddiquee A.N. Surface modifications of titanium materials for developing corrosion in human body environment: a review. *Proc. Mat. Sci.* 2014. P. 1610–1618.
3. John A.A., Jaganathan S.K., Supriyanto E., Manikandan A. Surface modification of titanium and its alloys for the enhancement of osseointegration in orthopaedics. *Curr. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 1003–1015.
4. Diefenbeck M., Mückley T., Schrader C., Schmidt J., Zankovych S., Bossert J., Jandt K. D., Faucon M., Finger U. The effect of plasma chemical oxidation of titanium alloy on bone-implant contact in rats. *Biomaterials.* 2011. Vol. 32. P. 8041–8047.
5. Park E.J., Song Y.H., Hwang M.J., Song H.J., Park Y.J. Surface characterization and osteoconductivity evaluation of micro/nano surface formed on titanium using anodic oxidation combined with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etching and hydrothermal treatment. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. Vol. 15. P. 6133–6136.
6. Lubas M., Sitarz M., Jasinski J.J., Jelen P., Klita L., Podsiad P., Jasinski J. Fabrication and characterization of oxygen-diffused titanium using spectroscopy method. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. Vol. 133. P. 883–886.
7. Sul Y.T., Johansson C.B., Jeong Y., Albrektsson T. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Med. Eng. Phys.* 2001. Vol. 23. P. 329–346.
8. Sul E.T., Byon E., Wennerberg A. Surface characteristics of electrochemically oxidized implants and acid-etched implants: surface chemistry, morphology, pore configurations, oxide thickness, crystal structure, and roughness. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants.* 2008. Vol. 23. P. 631–640.
9. Fojt J. Ti–6Al–4V alloy surface modification for medical applicatons. *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 262. P. 63–167.
10. Veiga C., Davim J.P., Loureiro A.J.R. Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2012. Vol. 32. P. 133–148.
11. Pilipenko A., Pancheva H., Deineka V., Vorozhbiyan R., Chyrkina M. Formation of oxide fuels on VT6 alloy in the conditions of anodial polarization in solutions H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2018, Vol. 3. P. 33–38.
12. Ivashchenko M., Smirnova O., Kyselova S., Avina S., Sincheskul A., Pilipenko A. Establishing the patterns in the formation of films on the alloy Ti6Al4V in carbonic acid solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2018. Vol. 5. P. 21–26.
13. Yan Z.M., Guo T.W., Pan H.B., Yu J.J. Influence of electrolyzing voltage on chromatics of anodizes titanium dentures. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. P. 3142–3145.
14. Diamanti M.V., Del Curto B., Masconale V., Passaro C., Pedefferri M.P. Anodic coloring of titanium and its alloy for jewels production. *Color Res. Appl.* 2012. Vol. 37. P. 384–390.
15. Gaul E. Coloring titanium and related metals by electrochemical oxidation. *J. Chem. Edu.* 1993. Vol. 70. P. 176–179.
16. Shibata T., Zhu Y.C. The effect of film formation conditions on the structure and composition of anodic oxide films on titanium. *Corrosion Sci.* 1995. Vol. 37. P. 253–270.
17. Diamanti M.V., Del Curto B., Pedefferri M.P. Interference colors of thin oxide layers on titanium. *Color Res. Appl.* 2007. Vol. 33. P. 221–228.
18. Lu J., Wei G., Yu Y., Zhao X., Dai Y. Enhanced corrosion resistance of TA2 titanium via anodic oxidation in mixed acid system. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 2763–2776.
19. Napoli G., Paura M., Vela T., Di Schino A. Coloring titanium alloys by anodic oxidation. *Metallurgija.* 2018. Vol. 57. P. 111–113.
20. Hamouda I.M., El-wassefy N.A., Marzook H.A., El-deen A.N., Habib A., El-awady G.Y. Micro-photographic analysis of titanium anodization to assess bio-activation. *Eur. J. Biotech. Biosci.* 2014. Vol. 1. P. 17–26.
21. Choudhary R.K., Sarkar P., Biswas A., Mishra P., Abraham G.J., Sastry P.U., Kain V. Structure, morphology and optical properties of TiO<sub>2</sub> films formed by anodizing in a mixed solution of citric acid and sulfamic acid. *J. Mater. Eng. Perf.* 2017. Vol. 26. P. 4001–4010.

**Anikeeva P.S., Pilipenko O.I. THE INFLUENCE OF THE ELECTROLYSIS MODE ON THE OXIDATION DURATION OF THE SURFACE OF TITANIUM ALLOY Ti6Al4V IN SOLUTIONS OF PHOSPHORIC ACID**

*The investigation data of the peculiarities of the formation of oxide films on the Ti6Al4V alloy in the solutions of phosphoric acid have been given. The forming dependences of an alloy allowed us to establish that the formation of oxide films during the electrochemical oxidation of the anode surface in phosphoric*

acid solutions is defined by the used current density  $j_a$ . At  $j_a < 0.5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  the preset voltage is not achieved on the cell and the continuous oxide film is not formed. The use of high  $j_a$  values results in the formation of thin interferentially tinted films.

The linear shape of forming dependences obtained at  $j_a = 1\text{--}5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  is indicative of the formation of dense films of a low porosity. The duration of electrolysis that corresponds to the formation time of the oxide film with a maximum thickness for the given conditions is defined by the value of terminal voltage on the cell  $U$  and it is not dependent on the current density, the electrolyte nature and its concentration. The correspondence of the voltage to the film color and its thickness was established in the range of  $U = 10\text{--}100 \text{ V}$ . The dependence of the duration of the film growth on the anode current density in the range of  $j_a = 1\text{--}5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  has a linear character. With the decrease in  $j_a < 1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  the linearity is not observed. The obtained results are explained by the fact that the formation of oxide in the galvanostatic mode occurs in the conditions of the availability of a constant potential gradient in the oxide film that conditions a proportional growth of oxide of a maximum thickness due to an increase in the amount of electric light and an appropriate increase in the oxidized metal mass.

We suggest using the obtained data for the development of the resource-saving technology of electrochemical oxidation of the titanium alloy Ti6Al4V in order to obtain the films with good insulating properties to improve the chemical resistance of alloy for the operation in electrolyte solutions.

**Key words:** anode polarization, electrochemical oxidation, oxide film, forming dependence, potential gradient, resource-saving technology, chemical resistance.