

Сьомкіна О.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Токайчук Т.М.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Пилипенко О.І.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

АНОДНІ ПРОЦЕСИ НА СПЛАВІ Ti6Al4V В СИСТЕМІ «(CH₂)₂(OH)₂-H₂O-NH₄F»

Представлені результати поляризаційного дослідження процесів анодного окислення сплаву Ti6Al4V у електролітах на основі етиленгліколю, води і фториду амонію. Отримані поляризаційні залежності дозволяють зробити висновок щодо визначального впливу складу робочого розчину на поведінку сплаву в умовах анодної поляризації. Так, величини густин анодного струму в дослідженому діапазоні потенціалів визначаються концентрацією фториду амонію і зростають при підвищенні $c(\text{NH}_4\text{F})$. Анодна поляризація сплаву за $c(\text{NH}_4\text{F}) = 0,5\text{--}2,5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ приводить до формування оксидних плівок бар'єрного типу з малою швидкістю розчинення у електроліті, що обумовлює пологий хід кривих із незначним зростанням густини струму у всьому діапазоні потенціалів. Швидкість електрохімічного окислення сплаву суттєво зростає при підвищенні $c(\text{NH}_4\text{F})$ до $5\text{--}10 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$, що пояснюється ростом швидкості хімічного розчинення оксиду в електроліті. Поляризаційні залежності, отримані в цих умовах, вказують на формування двошарової структури оксидної плівки з бар'єрною і пористою частинами.

Швидкість електрохімічного окислення сплаву в електроліті на основі етиленгліколю лімітується уповільненим протіканням дифузійних процесів відводу продуктів анодного розчинення сплаву. Форма поляризаційної залежності, отримана за $v_p = 1 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ відповідає типовій пасиваційній кривій титану. За $v_p \geq 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ поляризаційні залежності характеризуються появою ділянок дифузійного струму електрохімічного розчинення металу з уповільненим відводом продуктів анодного окиснення від поверхні електрода в об'єм електроліту.

Отримані результати можна використати при розробці режимів електрохімічного окислення сплаву Ti6Al4V з метою одержання функціональних оксидних плівок бар'єрного типу та оксидних плівок двошарової структури з регулярною пористістю.

Ключові слова: анодна поляризація, електрохімічне окислення, оксидна плівка, фторид-іони, активація, дифузійний контроль, пасивація.

Постановка проблеми. Титановий сплав марки Ti6Al4V використовується для виготовлення елементів конструкцій, вузлів і відповідальних деталей, які поєднують високу питому міцність зі значною корозійною стійкістю. Остання забезпечується утворенням надтонкої поверхневої оксидної плівки товщиною 5–9 нм, яка утворюється при контакті поверхні титану з киснем і обумовлює пасивацію сплаву при експлуатації у більшості середовищ. Порушення суцільності пасивної плівки внаслідок наявності у робочому середовищі іонів-активаторів або постійного механічного стирання може призвести до катастрофічно швидкого руйнування металу. Одним зі способів підвищення корозійної стійкості є поверхнева модифікація сплаву, яка полягає в електрохімічному одержанні більш товстих

оксидних шарів. При цьому товщина утворених плівок у десятки і сотні разів більша природних, що повинно сприяти більш глибокій пасивації сплаву і зменшенню швидкості його корозійного руйнування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Електрохімічне окислення титанових матеріалів полягає в анодній поляризації зразка у розчині відповідного електроліту. Накладання анодної поляризації в такому випадку аналогічне дії сильного хімічного окисника і полягає в іонізації титану з утворенням іонів Ti^{4+} , необхідних для формування оксидної плівки. Структура і товщина оксидної плівки, сформованої при електрохімічному окисненні, визначається в основному природою електроліту [1]. У випадку, якщо компоненти електроліту не взаємодіють із плівкою,

утворюється оксидний шар бар'єрного типу, який відповідає діоксиду титану модифікації рутил.

Товщина такого шару залежить лише від кінцевого значення напруги на комірці [2–5], тобто в усіх типах електролітів зі слабкою травлячою здатністю приводить до формування інтерференційно-забарвлених плівок однакового забарвлення. Введення в електроліт іонів-активаторів, наприклад фторид-іонів, обумовлює формування пористих оксидних плівок, однак характер їх дії залежить від природи електроліту [6]. У водних фторидвмісних електролітах відбувається сильне розтравлення оксидної плівки, і її структура характеризується нерівномірністю з чергуванням зон локального розчинення і суцільності плівки [7]. У органічних електролітах із додаванням невеликої кількості води можна одержати пористі плівки які характеризуються впорядкованою структурою з регулярним розташуванням пор визначеного діаметру [8].

Постановка завдання. *Мета роботи* – дослідження електродних процесів на робочому електроді зі сплаву Ti6Al4V в умовах анодної поляризації в електролітах на основі етиленгліколю.

Виклад основного матеріалу дослідження.

Методика. Дослідження проводили, використовуючи в якості робочих електродів зразки титанового сплаву, виготовлені зі стрижню діаметром 4 мм. Зразки шліфували на наждаковому крузі, знежирювали водною суспензією карбонату натрію і травили у суміші нітратної і фторидної кислот, взятих при об'ємному співвідношенні 3:1. Протравлені зразки спочатку промивали водопровідною водою, потім дистилатом і просушували.

Поляризаційні вимірювання проводили на потенціостаті MTech PGP-550M, використовуючи в якості комірки ємність об'ємом 100 мл, виготовлену з поліпропілену. Допоміжним електродом слугувала титанова пластина. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода ЭВЛ-1М1.

Розчини для попередньої підготовки зразків готували, використовуючи кислоти кваліфікації «х.ч.». Приготування електролітів для поляризаційних вимірювань проводили шляхом розчинення наважки фториду амонію кваліфікації «о.с.ч.» у визначеному об'ємі дистильованої води з наступним змішуванням одержаного розчину з необхідною кількістю етиленгліколю кваліфікації «ч.д.а.».

Результати досліджень. Поляризаційні залежності, наведені на рис. 1, дозволяють зробити висновок, що визначальний вплив на анодну

поведінку сплаву Ti6Al4V в умовах анодної поляризації має значення концентрації іонів фтору у розчині електроліту. Криві, одержані при значеннях $c(\text{NH}_4\text{F}) = 0,5\text{--}2 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$, характеризуються пологою формою з великим кутом нахилу (рис. 1, криві 1–3). Незначна величина густин струму, яка реалізується в системі, є наслідком незначної концентрації фторид-іонів, наявність яких необхідна для розчинення сформованої оксидної плівки. Утворення оксидної плівки на поверхні сплаву при анодній поляризації сплаву за цих умов обумовлює пасивацію металу, що гальмує ріст величини іонного струму при розгортці потенціалу у бік позитивних значень [9; 10].

Глибоку пасивацію титану обумовлює формування вже надтонких (10–20 нм) оксидних плівок, що стає зрозумілим, якщо взяти до уваги значення питомого електричного опору TiO_2 ($\rho = 10^{13} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) навіть за умов наявності деякої кількості дефектів, гідратації і впровадження компонентів електроліту до її складу. Фторид амонію не тільки забезпечує електропровідність розчину, але й обумовлює формування пористої структури оксидної плівки.

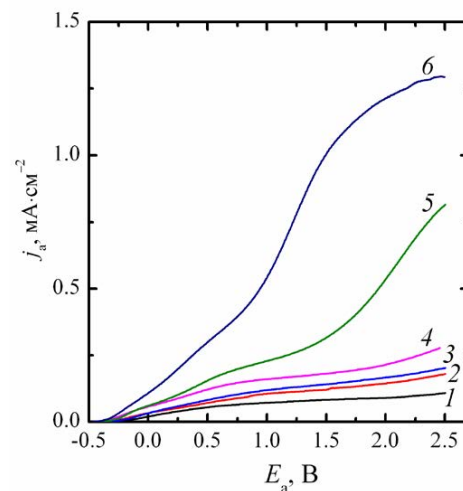


Рис. 1. Анодні поляризаційні залежності, одержані на сплаві Ti6Al4V в розчині 95 об. % $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$ + 5 об. % H_2O за швидкості розгортки потенціалу $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. $c(\text{NH}_4\text{F})$, $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$: 0,5(1); 1,0(2); 2,0(3); 2,5(4); 5,0(5); 10,0(6)

Активуєча дія фторид-іонів полягає у їх адсорбції, порушенні суцільності пасивної оксидної плівки і хімічній взаємодії з титаном із утворенням гексафтортитанової кислоти. Однак за $c(\text{NH}_4\text{F}) = 0,5\text{--}2 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ введеної кількості солі недостатньо для забезпечення швидкого розчинення плівки, і швидкість її формування є вищою за швидкість розчинення. Слід зазначити, що введення фториду амонію навіть у таких кількостях

здійснює активуючу дію на сплав, на що вказують від'ємні значення стаціонарних потенціалів зразків $E_{ст}$ на рівні приблизно $-0,48$ В, в той час як для титану у розчинах, які не містять активаторів, потенціал зміщений у область позитивних значень до величин близько $+(0,2-0,4)$ В.

Підвищення $c(\text{NH}_4\text{F})$ у розчині до $5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ і вище обумовлює зміну форми поляризаційних залежностей, яка проявляється у вигляді зростання струму за цих значень електродної поляризації та зміни ходу кривих. Особливо помітним вплив фториду амонію стає при вмісті 5 і $10 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$. Анодні залежності набувають характеру, який дозволяє виокремити на них окремі ділянки, що відповідають областям формування оксидної плівки бар'єрного типу (в області потенціалів до $1,25$ В) та початку формування плівки двошарової структури, яка складається з тонкого оксидного шару бар'єрного типу і більш товстого пористого шару. Підвищення вмісту фториду амонію закономірно призводить до зростання величини струму в системі внаслідок збільшення швидкості розчинення оксиду електролітом і викликаного цим процесом погіршення пасивуючих властивостей плівки.

Очевидно, що лімітуючою стадією процесу анодного окислення сплаву є дифузійний контроль, який полягає в існуванні граничної швидкості

дифузії фторид-іонів до поверхні аноду або уповільненому відводі продуктів хімічної взаємодії цих іонів з оксидною плівкою. Підтвердженням цього припущення є поляризаційні залежності, одержані в умовах різних значень швидкості розгортки потенціалу v_p у розчині з $c(\text{NH}_4\text{F}) = 10 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ (рис. 2).

Як видно з наведених залежностей, підвищення швидкості розгортки потенціалу обумовлює збільшення густини струму в області потенціалів, які відповідають формуванню двошарової оксидної плівки при $E_a = 1,5-2,5$ В. Цей ріст обумовлюється зменшенням товщини дифузійного шару при зростанні v_p і цілком знаходиться в межах теорії дифузійної перенапруги електродних процесів. Іншим спостереженням є вплив v_p на форму поляризаційних залежностей. Поляризаційна залежність, одержана за $v_p = 1 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (рис. 2, залежність 1), має форму, типову для металів, схильних до пасивації при накладанні анодної поляризації. При $v_p = 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ і вище (рис. 2, залежності 2 і 3) залежності набувають форми, типової для випадку електрохімічного розчинення металу з дифузійним контролем, швидкість якого обмежена відводом продуктів окиснення від поверхні електрода. Одержані поляризаційні залежності сплаву дозволяють зробити висновок щодо можливості формування оксидних плівок бар'єрного типу і двошарових пористих плівок шляхом зміни складу електроліту на основі етиленгліколю.

Висновки. Досліджена анодна поведінка титанового сплаву Ti6Al4V у розчинах етиленгліколю з додаванням води і фториду амонію. Показано, що визначальний вплив на вид поляризаційних залежностей, які характеризують електродні процеси на сплаві при анодній поляризації, має склад розчину: за $c(\text{NH}_4\text{F}) = 0,5-2,5 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ криві характеризуються пологим ходом із незначним зростанням густини струму у всьому діапазоні потенціалів при зростанні концентрації фторид-іонів.

Підвищення концентрації $c(\text{NH}_4\text{F})$ до $5-10 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ обумовлює різке підвищення анодних густин струму і змінює форму кривих, що пояснюється зростанням швидкості розчинення оксидної плівки в електроліті і обумовленою цим зміною структури оксидної плівки. Поляризаційні залежності, одержані в умовах зміни швидкості розгортки потенціалу, вказують на дифузійний контроль процесу анодного окислення сплаву.

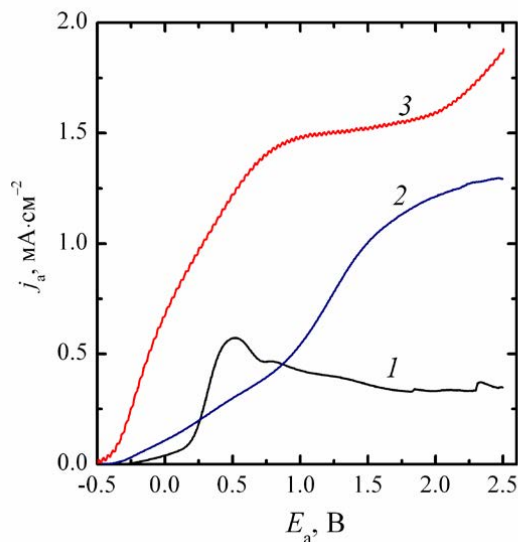


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності, одержані на сплаві Ti6Al4V в розчині 95 об. % $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ + 5 об. % H_2O + $10 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$. v_p , $\text{мВ}\cdot\text{с}^{-1}$: 1(1); 10(2); 100(3)

Список літератури:

1. Louarn G., Salou L., Hoornaert A., Layrolle P. Nanostructured surface coatings for titanium alloy implants. *Journal of materials research*. 2019. Vol. 34. P. 1892–1899.
2. Анікєєва П.С., Пилипенко О.І. Вплив режиму електролізу на динаміку окислення титанового сплаву Ti6Al4V у розчинах фосфатної кислоти. *Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019. Т. 30. С. 42–48.
3. Бухінік О.О., Пилипенко О.І. Дослідження ізолюючих властивостей оксидних плівок, одержаних на сплаві Ti6Al4V у цитратних електролітах, методом електрохімічного осадження міді. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019. Т. 30. С. 35–41.
4. Pilipenko A., Pancheva H., Deineka V., Vorozhbiyan R., Chyrkina M. Formation of oxide films on VT6 alloy in the conditions of anodical polarization in solutions H₂SO₄. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 3. P. 33–38.
5. 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.
6. Андрущенко О.О., Пилипенко О.І. Електрохімічне формування тонких інтерференційно-забарвлених оксидних плівок на сплаві Ti6Al4V в сульфатному електроліті. *Вісник Національного технічного університету «ХПИ», Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2019. № 1. С. 36–40.
7. Marques I.d.S.V., Barão V.A.R., Cristino da Cruz N., Yuan J.C.-C., Mesquita M.F., Ricomini-Filho A.P., Sukotjo C., Mathew M.T. Electrochemical behavior of bioactive coatings on cp-Ti surface for dental application. *Corrosion Science*. 2015. Vol. 1. P. 133–146.
8. Gugelmin B.S., Santos L.S., Ponte H.d.A., Marino C.E.B. Electrochemical stability and bioactivity evaluation of Ti6Al4V surface coated with thin oxide by EIS for biomedical applications. *Materials Research*. 2015. vol. 18. P. 602–607.
9. Pilipenko A., Pancheva H., Reznichenko G., Mirgorod O., Miroshnichenko N., Sincheskul A. The study of inhibiting structural material corrosion in water recycling systems by sodium hydroxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 2. P. 21–28.
10. Pancheva H., Reznichenko G., Miroshnichenko N., Sincheskul A., Pilipenko A., Loboichenko V. Study into the influence of concentration of ions of chlorine and temperature of circulated water on the corrosion carbon steel and cast iron. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 4. P. 59–64.

Semkina O.V., Tokaichuk T.M., Pilipenko O.I. ANODE PROCESSES ON THE Ti6Al4V ALLOY IN THE SYSTEM “(CH₂)₂(OH)₂-H₂O-NH₄F”

The results of a polarization study of the anodic oxidation of the Ti6Al4V alloy in electrolytes based on ethylene glycol, water, and ammonium fluoride are presented. The obtained polarization dependences allow us to conclude that the composition of the working solution determines the behavior of the alloy under conditions of anodic polarization. In particular, the values of the anode current densities in the studied potential range are determined by the concentration of ammonium fluoride and increase with increasing $c(\text{NH}_4\text{F})$.

Anodic polarization of the alloy at $c(\text{NH}_4\text{F}) = 0.5\text{--}2.5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-3}$ leads to the formation of barrier type oxide films with a low dissolution rate in the electrolyte, which leads to a gentle curve with a slight increase in current densities over the entire potential range. The rate of electrochemical oxidation of the alloy increases significantly with increasing $c(\text{NH}_4\text{F})$ to $5\text{--}10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-3}$, which is explained by an increase in the rate of chemical dissolution of oxide in the electrolyte. The polarization dependences obtained under these conditions indicate the formation of a two-layer structure of the oxide film with the barrier and porous parts. The rate of electrochemical oxidation of an alloy in an ethylene glycol-based electrolyte is limited by the slowed down diffusion processes of the removal of anode dissolution products to the alloy.

The shape of the polarization dependence obtained at $v_p = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ corresponds to a typical passivation curve of titanium. At $v_p \geq 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, the polarization dependences are characterized by the appearance of sections of the diffusion current of the electrochemical dissolution of the metal with a delayed removal of anodic oxidation products from the electrode surface into the electrolyte volume. The obtained results can be used in the development of electrochemical oxidation modes of the Ti6Al4V alloy in order to obtain functional oxide films of the barrier type and oxide films of a two-layer structure with regular porosity.

Key words: anodic polarization, electrochemical oxidation, oxide film, fluoride ions, activation, diffusion control, passivation.