

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.3.2/14>**Пилипенко О.І.**

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова

Смірнов О.О.

Національний науковий центр «Інститут судових експертиз імені Заслуженого професора М.С. Бокаріуса»

Зайцева І.С.

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова

Панайотова Т.Д.

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова

ПОВЕДІНКА ТИТАНУ VT1-0 В УМОВАХ АНОДНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ У СИСТЕМІ «ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ – ВОДА – HF – NH₄F»

Наведені результати дослідження поведінки титану марки VT1-0 в умовах анодної поляризації у фторидвмісних електролітах з використанням змішаного органічно-водного розчинника. Результати поляризаційних вимірювань показують, що поляризаційні залежності титану у вказаних електролітах характеризуються складною формою, що ускладнює їх інтерпретацію. Форма одержаних поляризаційних залежностей є відображенням складних процесів, що протікають на поверхні аноду – хімічної взаємодії з компонентами електроліту, електрохімічного розчинення під дією анодної поляризації та формування оксидних пасивуючих шарів значному зміщенні потенціалу титану у область позитивних значень. Тому особливості електрохімічної поведінки титану залежать від складу розчину. Анодні поляризаційні залежності, одержані у розчинах з різним співвідношенням етиленгліколь:вода, дозволяють зробити наступні висновки: 1) крива, одержана у розчині зі співвідношенням $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 50:50$ об. % має форму, характерну для поляризаційної кривої металу, схильного до пасивації при анодній поляризації; 2) підвищення об'ємної частки спирту в електроліті з 50 до 70 об. % обумовлює зниження густини струму у всьому діапазоні потенціалів анода до початку пасивації. Очевидно, що у даному випадку етиленгліколь виконує роль інгібуючої добавки, що уповільнює протікання електрохімічних процесів на поверхні титану; 3) починаючи зі співвідношення $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 70:50$ і далі на кривих спостерігається зсув потенціалу піку у область позитивних значень. Анодні поляризаційні залежності титанового електрода у змішаному органічно-водному електроліті в умовах зміни концентрації фториду амонію вказують, що поведінка титану в умовах поляризації характеризується наявністю областей, що відповідають розчиненню металу та формуванню поверхневих оксидних плівок в певних областях потенціалів, що мають визначені значення для кожної концентрації солі у розчині. Одержані результати являють інтерес для розробки технології електрохімічного формування оксидних покриттів функціонального призначення.

Ключові слова: оксидна плівка, пасивація, поляризаційна залежність, анодне розчинення, іоні-активатори, фториди, етиленгліколь.

Постановка проблеми. Електроліти на основі органічно-водних розчинників використовуються для електрохімічного одержання оксидних плівок різної структури на вентильних металах. Застосування змішаних розчинників обумовлене декількома причинами. По-перше, їх використання дозволяє істотно знизити травлячу дію електроліту на утворену на оксидну плівку. Органічна складова, яка входить до складу таких електролітів, має менше значення діелектричної сталої і тому

подавляє дисоціацію розчиненого електроліту або сприяє утворенню у розчині різних типів асоціатів. По-друге, органічні речовини, як правило, володіють поверхнево-активними властивостями, що сприяє кращому змочуванню поверхні електрода та у значній мірі виключає місцеве розтравлювання оксидної плівки внаслідок хімічної взаємодії з компонентами розчину. Сукупна дія першого та другого факторів приводить до того, що використання змішаних розчинників поруч

з введенням до складу електроліту іонів-активаторів дає змогу проводити електрохімічне формування оксидних плівок, які характеризуються впорядкованою пористістю [1]. Такі плівки знайшли використання у якості каталізаторів [2], матриці при одержанні наноструктур методами електрохімічного осадження [3], основи сенсорів [4] та функціонального покриття імплантатів медичного призначення [5, 6]. В останньому випадку наявність пористості дозволяє значно збільшити поверхню металу, що забезпечує більшу площу взаємодії і обумовлює надійний контакт оточуючих тканин з імплантатом. Незважаючи на велику кількість публікацій, присвяченій тематиці електрохімічного одержання оксидних плівок на вентильних металах, анодна поведінка титану і його сплавів у змішаних електролітах висвітлена явно недостатньо. Тому, зважаючи на перспективність електрохімічного формування оксидних плівок на титанових матеріалах, обраний напрямок досліджень є безумовно актуальним.

Метою дослідження є проведення поляризаційних досліджень технічного титану ВТ1-0 у фторидвмісних електролітах на основі змішаного розчинника.

Задачі дослідження були наступні: 1) провести поляризаційні дослідження впливу вмісту етиленгліколю та води у розчині на анодну поведінку титану марки ВТ1-0 у змішаному електроліті з додаванням фторидної кислоти і фториду амонію; 2) провести поляризаційні дослідження впливу вмісту фториду амонію на анодну поведінку титану марки ВТ1-0 у фторидвмісному електроліті з етиленгліколь-водним розчинником.

Методика проведення експерименту. Для проведення досліджень використовували зразки титану ВТ1-0 у вигляді прутків діаметром 4 мм і довжиною 100 мм. Зразки перед проведенням досліджень обробляли за стандартною методикою, яка включала шліфування, знежирення, промивання та сушку. У якості допоміжного електрода використовували титанову пластину; площа катоду в 10 разів перевищувала площу аноду. Поляризаційні вимірювання проводили у комірці, виготовленій з поліпропілену. Потенціали вимірювали відносно насиченого аргентумхлоридного електрода та перераховували в шкалу нормального водневого електрода. Для проведення електрохімічних досліджень використовували потенціостат-гальваностат МТех PGP-550М з програмним забезпеченням від розробника.

Результати дослідження. Результати поляризаційних досліджень анодної поведінки тита-

нового електрода у етиленгліколь-водних розчинах з додаванням фториду амонію наведені на рис. 1 і 2. Отримані дані показують, що поведінка титану ВТ1-0 у змішаних органічно-водних розчинах характеризується одночасним протіканням декількох процесів, що включають хімічне травлення титану внаслідок активації поверхні фторид-іонами за відсутності зовнішньої анодної поляризації, активним розчиненням титану за низьких значень поляризації, електрохімічними процесами формування пасивуючих шарів при значному зміщенні потенціалу титану у область позитивних значень [8].

Наочним відображенням вищевказаного є одержані криві, аналіз яких дозволяє зробити декілька важливих висновків. Наприклад, на рис. 1 показані поляризаційні залежності, одержані в умовах анодної поляризації зразків у розчинах з різним співвідношенням етиленгліколь:вода. Залежність, одержана при співвідношенні $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 50:50$ (рис. 1, залежність 1), має форму, характерну для поляризаційної кривої металу, схильного до пасивації при анодній поляризації.

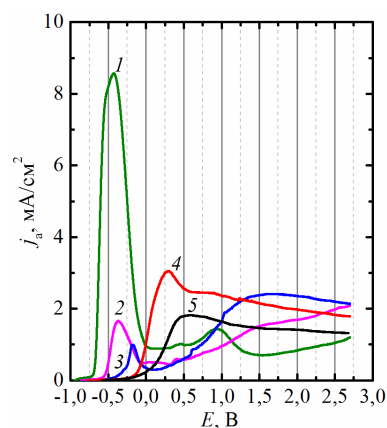


Рис. 1. Анодні поляризаційні залежності титану ВТ1-0 у етиленгліколь-водних електролітах.
 $c(HF) = 3,36 \text{ г/дм}^3$; $c(NH_4F) = 50 \text{ г/дм}^3$.
 $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O)$, об. %: 1 – 50:50;
 2 – 60:40; 3 – 70:30; 4 – 80:20; 5 – 90:10

На кривій можна виокремити ділянки, які відповідають області активного розчинення титану (від стаціонарного потенціалу до потенціалу піку, що відповідає потенціалу пасивації електрода) та область, яка характеризує пасивний стан металу. У цій області спостерігається спад густини струму до значень 0,8–1,4 mA/cm^2 . Слід відзначити, що виходу на стаціонарне значення густини струму не відбувається. На кривій помітний плавний підйом струму з виходом на максимум при потенціалі

приблизно +0,75 В з подальшим поступовим зниженням до 0,8 мА/см². Виділення кисню на зразках не відбувається, що свідчить про формування стійкого пасивного шару на поверхні титану; водночас значення густин струму у цій області пасивації мають істотні значення, обумовлені хімічними процесами розчинення пасивуючої плівки у електроліті [12].

Останнє спостереження дозволяє зробити висновок про те, що анодну обробка титану у етиленгліколь-водних розчинах можна розглядати як спосіб комбінованого травлення, що включає процеси електрохімічного розчинення та пасивації титану при поляризації і хімічне розчинення металу за її відсутності. Використання електрохімічних прийомів у даному випадку дозволяє регулювати товщину знятого металу, а хімічне розчинення – отримати розвинену поверхню зразків [7].

З наведеного рисунку видно, що збільшення частки спирту в електроліті з 50 до 70 об. % обумовлює зниження струму у діапазоні потенціалів електрода до початку пасивації. Очевидно, що у даному випадку етиленгліколь виконує роль інгібувальної добавки, що уповільнює протікання електрохімічних процесів на поверхні титану. Цікавим спостереженням є те, що при потенціалах, більш позитивних, ніж (+0,88)–(+1,17) В струм в області пасивного стану у цих розчинах вищий, ніж при співвідношенні $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 50:50$, тобто ефект інгібування зникає. Можливо, це пов'язане з адсорбцією етиленгліколю і покращенням змочуваності поверхні титану при підвищенні вмісту спирту, що обумовлює краще відведення продуктів анодних реакцій у об'єм електроліту. Починаючи зі співвідношення $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 70:50$ і далі на кривих спостерігається зсув потенціалу піку у область позитивних значень. Взагалі при зміні співвідношення від 50:50 до 80:10 потенціал початку пасивації зсувається від -0,430 до +0,288 В; при співвідношенні 90:10 максимуму струму не спостерігається.

Поляризаційні залежності, одержані на титановому електроді у електролітах з різною концентрацією фториду амонію (рис. 2), вказують, що поведінка досліджених зразків в умовах поляризації характеризується наявністю областей, що відповідають активному розчиненню та формуванню поверхневих пасивуючих плівок в областях потенціалів, що мають визначені значення для кожної концентрації фториду амонію у розчині. Поляризаційні залежності титану у етиленгліколь-водних фторидвмісних електролітах за умов варіювання концентрації фториду амонію харак-

теризуються наявністю піків різної форми, потенціал максимуму яких має різні значення; це саме відноситься і до діапазону потенціалів, що відповідають протяжності області піку.

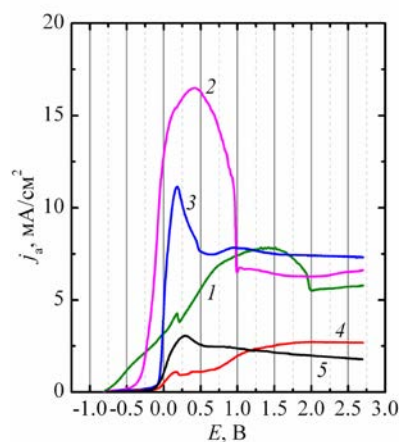


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності титану ВТ1-0 у етиленгліколь-водних електролітах.
 $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 80:20$ об. %;
 $c(NH_4F) = 3,36$ г/дм³. $c(NH_4F)$, г/дм³: 1 – 1;
 2 – 5; 3 – 10; 4 – 25; 5 – 50

Дослідні дані показують, що підвищення концентрації фториду амонію у розчині з 1 до 5 г/дм³ (рис. 1, залежності 1 і 2) обумовлює зростання густин струму у області потенціалів, що відповідає активному розчиненню титану; при цьому зміна вказаного параметру різко змінює форму кривої. Якщо для концентрації $c(NH_4F) = 1$ г/дм³ характерне поступове наростання струму у області активного розчинення при зміщенні потенціалу електрода у бік позитивних значень, то при підвищенні концентрації солі у п'ять разів область активного розчинення характеризується різким зростанням струму при анодній розгортці потенціалу, що свідчить про суттєве зменшення значення поляризаційного опору анодного процесу. Водночас густина струму в області, що відповідає формуванню пасивного шару на поверхні електрода, при підвищенні $c(NH_4F)$ змінюється від 5,68 до 6,55 мА/см², що не відповідає ефекту від впливу цього параметру у області активного розчинення.

Подальше підвищення концентрації солі викликає появу нових характерних особливостей ходу поляризаційних кривих. Наприклад, при $c(NH_4F) = 10$ г/дм³ область активного розчинення характеризується стрімким зростанням струму після досягнення потенціалу розкладання електроліту і закінчується гострим піком при потенціалі +0,188 В. Водночас глибокої пасивації електроду у даних умовах не відбувається, на що

вказують значення густин струму піку і стаціонарного стану (відповідно 11,14 і 7,42 мА/см²); очевидно, що даному значенню струму не відповідає утворення суцільної пасивуючої плівки, яка мала б перешкоджати протіканню електродних процесів за даних умов. Цікавим є те, що при підвищенні концентрації фториду амонію до 25 г/дм³ і вище відбувається гальмування електродних процесів при анодній поляризації титану (рис. 2, відповідно криві 4 і 5). При $c(\text{NH}_4\text{F}) = 25 \text{ г/дм}^3$ пік струму у області активного розчинення майже відсутній і має вироджену форму; в цілому взагалі можна сказати, що анодна поведінка титану у даному випадку описується як така, що не має чітко визначених зон активного розчинення і пасивації [8]. Поляризаційна крива при анодній розгортці потенціалу характеризується поступовим наростанням струму з утворенням двох хвиль і незначним перегином при $E = +0,161 \text{ В}$. Навпаки, при $c(\text{NH}_4\text{F}) = 50 \text{ г/дм}^3$ на кривій присутня область, яку можна ототожнити з областю активного розчинення і яка закінчується чітко вираженим максимумом при $E = +0,293 \text{ В}$. Подальше зміщення анодного потенціалу обумовлює поступове зниження струму, причому при потенціалі $+1,203 \text{ В}$ спостерігається інверсія струму для розчинів, що містять 25 і 50 г/дм³ фториду амонію.

Очевидно, складний характер поляризаційних залежностей, одержаних на титані VT1-0 при анодній поляризації у етиленгліколь-водних фторидвмісних електролітах, обумовлюється сукупністю хімічних та електрохімічних процесів, що протікають на поверхні титану в цій системі.

За відсутності зовнішньої поляризації поверхня титану піддається хімічному травленню завдяки наявності фторидвмісних компонентів – фторидної кислоти і фториду амонію [9, 10]. Накладання анодної поляризації приводить до протікання двох конкуруючих процесів – анодного травлення титану і формування пасивної плівки за механізмом, що відповідає електрохімічному окси-

дуванню титану. Водночас не можна виключати можливості хімічного розчинення оксиду за рахунок активуючої дії фторид-іонів.

Наявність цієї сукупності процесів обумовлює можливість проведення анодної обробки титану з формуванням високорозвиненої поверхні металу. Попередня безструмова витримка зразків дозволяє провести розвинення поверхні за рахунок хімічного травлення; застосування електрохімічних прийомів дає можливість подальшого проведення контрольованого процесу формування поверхневого шару металу, яка у електролітах з поверхнево-активними властивостями має забезпечити рівномірність обробки поверхні. Не слід виключати і можливості проведення процесу у режимі електрохімічного полірування за високих позитивних значень анодних потенціалів.

Висновки. Анодні поляризаційні залежності титану VT1-0 у фторидвмісних електролітах на основі змішаного розчинника на основі етиленгліколю і води характеризуються складною формою. Це пояснюється складністю процесів, які перебігають на електроді в умовах анодної поляризації та є відображення складних хімічних та електрохімічних процесів, що протікають в системі. Експериментальні дані показують, що зміна співвідношення спирту і води в електроліті неоднозначно впливає на поляризаційні залежності електрода. Зміна співвідношення $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O})$, об. % від 50:50 до 70:30 обумовлює зменшення густин струму при анодній поляризації; одержані криві є характерними для залежностей металу, схильного до пасивації. При підвищенні співвідношення до 90:10 крива вироджується. Підвищення концентрації фториду амонію від 1 до 10 г/л обумовлює підвищення струму піку на поляризаційних кривих, що пояснюється підвищенням концентрації іонів-активаторів у розчині. При підвищенні концентрації фториду амонію до 25 г/л і вище значення густин струму на кривих знижуються, що пояснюється сольовою пасивацією поверхні аноду.

Список літератури:

1. Yu T., Yin H., Zhou Y., Wang Y., Zhu H., Wang D. Electrochemical preparation of porous Ti–13Zr–13Nb alloy and its corrosion behavior in Ringer's solution. *Mat. Trans.* 2017. Vol. 58. P. 326–330.
2. Liu J., Yi J., Li S., Yu M., Xu Y. Fabrication and characterization of anodic oxide films on a Ti-10V-2Fe-3Al titanium alloy. *Int. J. Miner.* Vol. 16. P. 96–100.
3. Zeng H. C. Preparation and integration of nanostructured titanium dioxide. *Curr. Opin.* 2011. Vol. 1. P. 11–17.
4. Ramanavicius S., Jagminas A., Ramanavicius A. Gas sensors based on titanium oxides (review). *Coatings.* 2022, Vol. 12. 699.
5. Smirnova O., Nikonov A., Mukhina Y., Pylypenko O. Electrochemical formation of oxide films on the titanium alloy of Ti6Al4V in ethylene glycol-water electrolytes to produce bioinert coatings and increase the corrosion resistance of medical implants. *MSF.* 2021. Vol. 1038. P. 77–84.

6. Shevchenko G., Pilipenko A., Shkolnikova T., Gura S., Smirnova O. Production of nanosize interference-colored oxide films on the Ti6Al4V alloy surface using the method of electrochemical oxydation in succinate electrolytes. *2020 IEEE 40th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. 2020. P. 216–219.

7. Savvova O., Voronov G., Fesenko O., Smirnova O., Zhukov K., Pylypenko O. Using the electrochemical etching as a method for the preparation of the titanium surface to get anodic oxide films. *2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. 2022. P. 348–351.

8. Pilipenko A., Smirnova O., Gura S., Skorynina-Pohrebna O., Khoroshev O., Shkolnikova T. Studying the insulating properties of oxide films obtained on the Ti6Al4V alloy in tartaric acid solutions using the method of electrochemical decoration by copper. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2020. Vol. 15. P. 1657–1666.

9. Пилипенко О. І., Токайчук Т. М., Сьомкіна О. В., Смірнова О. Л., Панчева Г. М. Дослідження динаміки формування оксидних плівок на сплаві Ti6Al4V у електролітах на основі етиленгліколю. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2020. Т. 31. С. 213–216.

10. Savvova O. V., Zaitseva I. S., Smirnova O. L., Voronov G. K., Fesenko O. I., Pylypenko O. I. Electrochemical oxidation of Ti6Al4V titanium alloy in malic acid solutions. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2020. Т. 33. С. 221–225.

Pylypenko O.I., Smirnov O.O., Zaitseva I.S., Panayotova T.D. THE BEHAVIOR OF TITANIUM VT1-0 IN THE CONDITIONS OF ANODE POLARIZATION IN THE “ETHYLENE GLYCOL – WATER – HF – NH₄F” SYSTEM

The results of the study of the behavior of VT1-0 titanium under conditions of anodic polarization in fluoride-containing electrolytes using a mixed organic-aqueous solvent are presented. The results of polarization measurements show that the polarization dependences of titanium in the indicated electrolytes are characterized by a complex form, which complicates their interpretation. The shape of the obtained polarization dependences is a reflection of the complex processes taking place on the surface of the anode - chemical interaction with the components of the electrolyte, electrochemical dissolution under the action of anodic polarization and the formation of oxide passivating layers, a significant shift of the potential of titanium into the region of positive values. Therefore, the features of the electrochemical behavior of titanium depend on the composition of the solution. Anodic polarization dependences obtained in solutions with different ratios of ethylene glycol:water allow us to draw the following conclusions: 1) the curve obtained in a solution with a ratio of $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 50:50$ vol. % has a shape characteristic of the polarization curve of a metal prone to passivation during anodic polarization; 2) increasing the volume fraction of alcohol in the electrolyte from 50 to 70 vol. % causes a decrease in current densities in the entire range of anode potentials before the start of passivation. Obviously, in this case, ethylene glycol acts as an inhibitory additive that slows down the flow of electrochemical processes on the surface of titanium; 3) starting from the ratio $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 70:50$ and further on the curves, a shift of the peak potential to the region of positive values is observed. Anodic polarization dependences of a titanium electrode in a mixed organic-aqueous electrolyte under conditions of change in the concentration of ammonium fluoride indicate that the behavior of titanium under conditions of polarization is characterized by the presence of areas corresponding to the dissolution of the metal and the formation of surface oxide films in certain areas of potentials that have defined values for each concentration salt in solution. The obtained results are of interest for the development of the technology of electrochemical formation of functional oxide coatings.

Key words: oxide film, passivation, polarization dependence, anodic dissolution, activator ions, fluorides, ethylene glycol.