

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНОВОМУ СПЛАВІ $Ti6Al4V$ У ФТОРИДВМІСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

Пилипенко О. І., Зайцева І. С., Булавіна Д. А., Апалькова В. Є.

*Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова,
Харків, вул. Чорноглазівська, 17, 61002*

1 Вступ

Метод анодування (електрохімічного оксидування) використовується для зміни поверхневих властивостей (модифікування) металів, які відносяться до групи вентильних. Відомо, що до них можна віднести Al, Mg, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та W. Оксидні плівки на цих металах в природних умовах утворюються самочинно. Тому, незважаючи на від'ємні значення електродних потенціалів, вони пасивуються та мають високу корозійну стійкість у окислювальних середовищах. Товщина природних оксидів вкрай мала і зазвичай не перевищує декількох нм [1]. Для отримання штучних оксидних плівок використовуються різні методи, серед яких найбільшого розповсюдження набув метод анодування. Анодування полягає у одержанні оксидних плівок під час електролізу в гальванічній ванні. Оброблювану деталь при цьому підключають як анод. Анодна поляризація виступає у ролі окиснювача і обумовлює формування на поверхні виробу оксидного шару. Електрохімічне оксидування приваблює з точки зору можливості отримання однорідного покриття на виробках будь-якої конфігурації. Витрати на проведення оксидування незначні, а сам процес не вимагає складного апаратурного оснащення [2].

2 Огляд літератури

Анодування дає можливість одержувати плівки з різною пористістю. Пористість плівки насамперед залежить від складу електроліту. Наприклад, додаванням до складу електроліту іонів-активаторів (насамперед іонів F^-) дозволяє сформувати оксиди з різною пористістю.

Якщо оксидна плівка використовується для модифікації поверхні медичних імплантів, перевагою анодування також є отримання рівномірного покриття з біоактивними та біоінертними властивостями. Анодування у електролітах зі змішаним розчинником дозволяє формувати двошарові плівки з тонкою бар'єрною складовою та потовщеною пористою частиною. Такі плівки поруч з гарними пасивуючими властивостями мають високорозвинену поверхню, яка забезпечує значну площу поверхні імплантату з оточуючою тканиною.

Корозія імплантів в умовах динамічних навантажень небезпечна тим, що може протікати з поверхневим викришуванням металевих часток. У випадку титанових сплавів, легованих алюмінієм та ванадієм, утворення розчинних продуктів корозії небажане внаслідок токсичної дії сполук цих металів на організм людини. У цілому процеси корозійного руйнування імплантів можуть стати причиною появи запальних процесів у тканинах [3]. Покращити корозійну стійкість та надати функціональних властивостей можна шляхом формування на поверхні імплантів штучного оксидного шару. Для цієї мети використовується ряд методів, серед яких можна відзначити наступні: 1) термічне оксидування [4], окислення у плазмі [5], електрохімічно-гідротермічне осадження [6], дифузійне насичення поверхневого шару киснем [7], анодування [8, 9]. Перевагами останнього методу є можливість одержання плівок певної товщини та структури на виробках будь-якої конфігурації з використанням нескладного обладнання [10, 11].

Аналіз наявних літературних джерел дозволяє зробити невтішний висновок щодо відсутності систематичної інформації з впливу умов електролізу (концентрації електроліту, густини струму) на динаміку процесу електрохімічного формування плівок [12, 13]. Без таких даних розробка технологічного процесу є неможливою. Тому вставлення впливу параметрів електролізу на динаміки оксидування є актуальною технічною задачею.

3 Методика експерименту

Анодування зразків сплаву марки Ti6Al4V виконували у гальваностатичному режимі, використовуючи джерело живлення В5-49. Динаміку утворення оксидних плівок досліджували шляхом аналізу формувальних залежностей типу $U = f(\tau)$. Зміну напруги на комірці під час анодування вимірювали мультиметром UTM161C. Комірка для оксидування – ємність з поліпропілену ($V = 100 \text{ см}^3$). Допоміжний електрод – титанова пластина. Співвідношення $S_k:S_a = 1:20$. Підготовку електродів проводили за стандартною методикою, яка включала знежирення та хімічне травлення зразків.

4 Результати експерименту та їх обговорення

Пористі оксидні плівки отримують за наявності в електроліті активуючих іонів. Вважають, що роль іонів-активаторів полягає в їх адсорбції на утвореній оксидній плівці з наступним витісненням з неї атома кисню, що приводить до утворення пори. Іншим можливою причиною утворення пори є адсорбція іона-активатора на поверхні металу з утворенням точки або області, де під час подальшого електролізу не оксидний шар не утворюється. Найбільш розповсюдженими прикладом іонів-активаторів є фторид-іони, але їх роль можуть виконувати й інші іони, а за певних умов навіть іони SO_4^{2-} та NO_3^- . Одержання пористих плівок можна проводити у водних електролітах або електролітах зі змішаним водно-органічним розчинником.

Найбільш інформативним методом дослідження процесів анодування є аналіз кінетичних залежностей, побудованих у координатах $U = f(\tau)$. Експериментальні дані показують, що процес анодування в електроліті з розчинником з суміші етиленгліколю і води, складається з декількох етапів (рис. 1). Вид кінетичних залежностей визначаються складом електроліту та анодною густиною струму [15, 16].

В електролітах з об'ємним співвідношенням органічної і водної складових 50:50 електроліз за $j_a = 0,8\text{--}2,0 \text{ мА/см}^2$ формувальна залежність

типова для утворення двошарової плівки. Залежність містить три ділянки, наявність яких можна пояснити наступним чином. У початковий момент електролізу на поверхні титану формується практично безпориистий оксидний шар бар'єрного типу та спостерігається різке підвищення напруги на комірці. На сформованому шарі відбувається адсорбція фторид-іонів, яка викликає порушення суцільності оксиду.

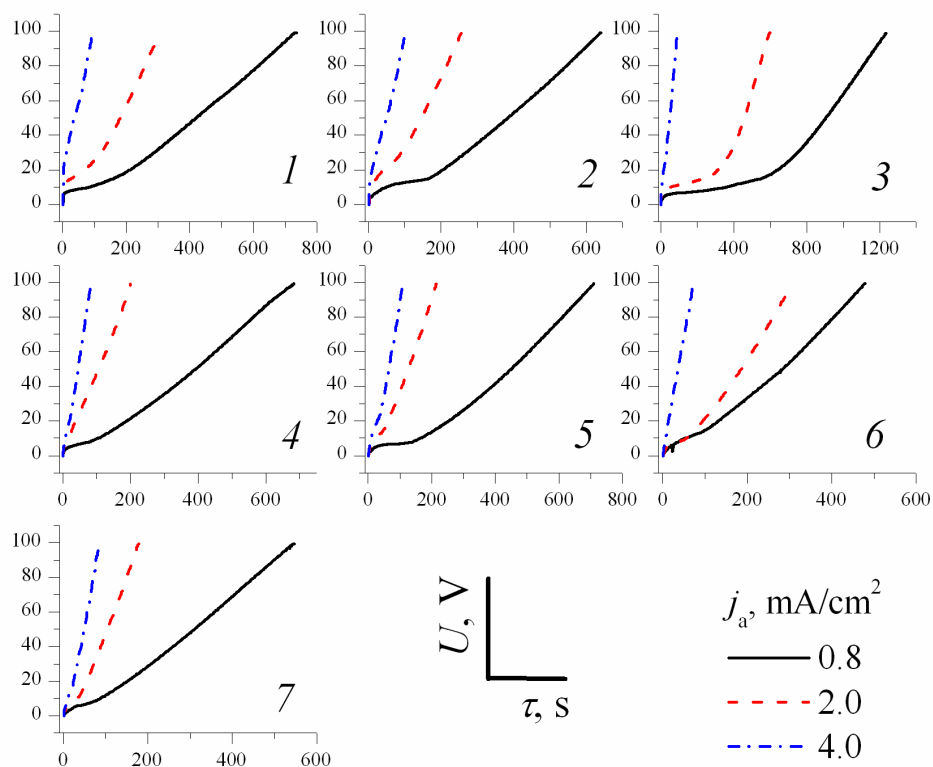


Рисунок 1 – Формувальні залежності анодування Ti6Al4V у електролітах зі змішаним розчинником. $V(H_2O):V((CH_2)_2(OH)_2) = 75:25$. $c(NH_4F)$, г/л: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,5; 4 – 5,0; 5 – 10,0; 6 – 25,0; 7 – 40,0

Це приводить до зниження швидкості наростання напруги з появою максимуму або плато на кривій. Процес оксидування на цьому не закінчується. Подальший електроліз приводить до поступового наростання напруги на комірці, яке обумовлене поступовим збільшенням товщини пористої частини оксиду. Врешті-решт електроліз закінчується досягненням заданого значення напруги. Підвищення густини струму

анодування до 4 mA/cm^2 обумовлює зникнення плато на кривих. Результат пояснюється переважанням швидкості електрохімічного утворення оксидної плівки над швидкістю її хімічного травлення, що не дозволяє зафіксувати момент затримки напруги на формувальних залежностях.

За об'ємного співвідношення води до етиленгліколю $V(\text{H}_2\text{O}):V((\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2) = 25:75$ утворення плато на формувальних кривих у всьому дослідженому діапазоні анодних густин струму спостерігається в окремих випадках та не підкоряється жодній закономірності.

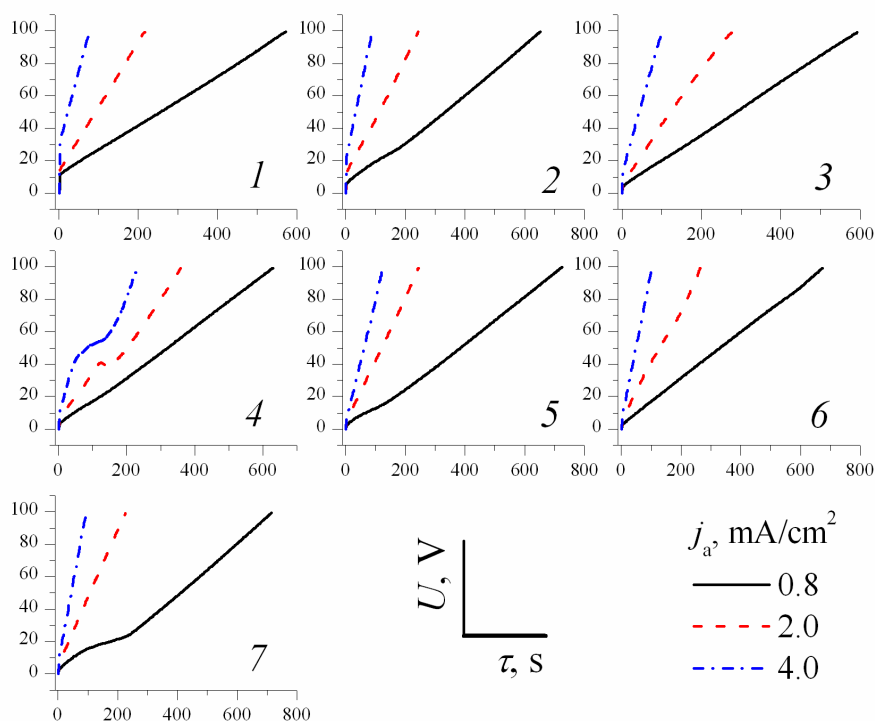


Рисунок 2 – Формувальні залежності анодування Ti6Al4V у електролітах зі змішаним розчинником. $V(\text{H}_2\text{O}):V((\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2) = 50:50$.
 $c(\text{NH}_4\text{F})$, г/л: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,5; 4 – 5,0; 5 – 10,0; 6 – 25,0; 7 – 40,0

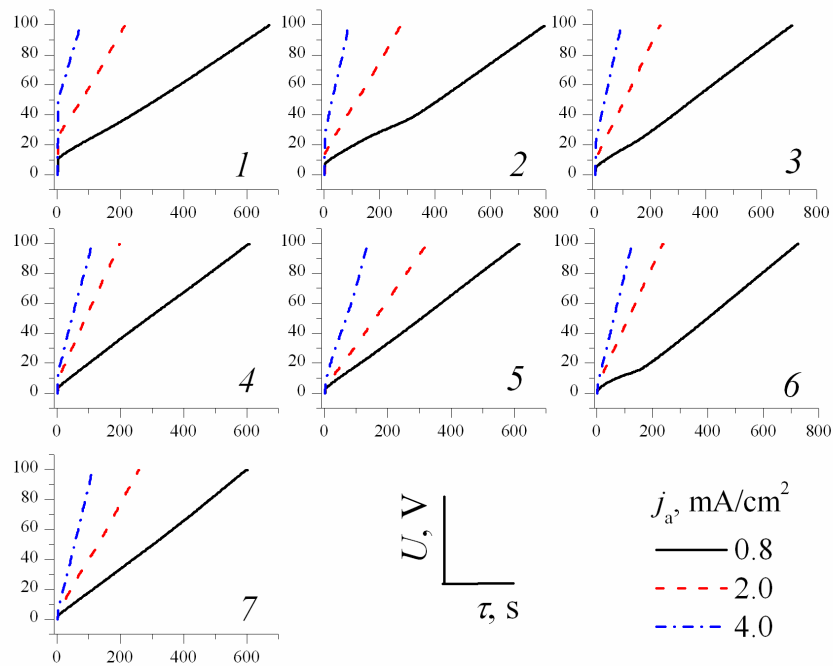


Рисунок 3 – Формувальні залежності анодування Ті6Аl4V у електролітах зі змішаним розчинником. $V(H_2O):V((CH_2)_2(OH)_2) = 25:75$.
 $c(NH_4F)$, г/л: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,5; 4 – 5,0; 5 – 10,0; 6 – 25,0; 7 – 40,0

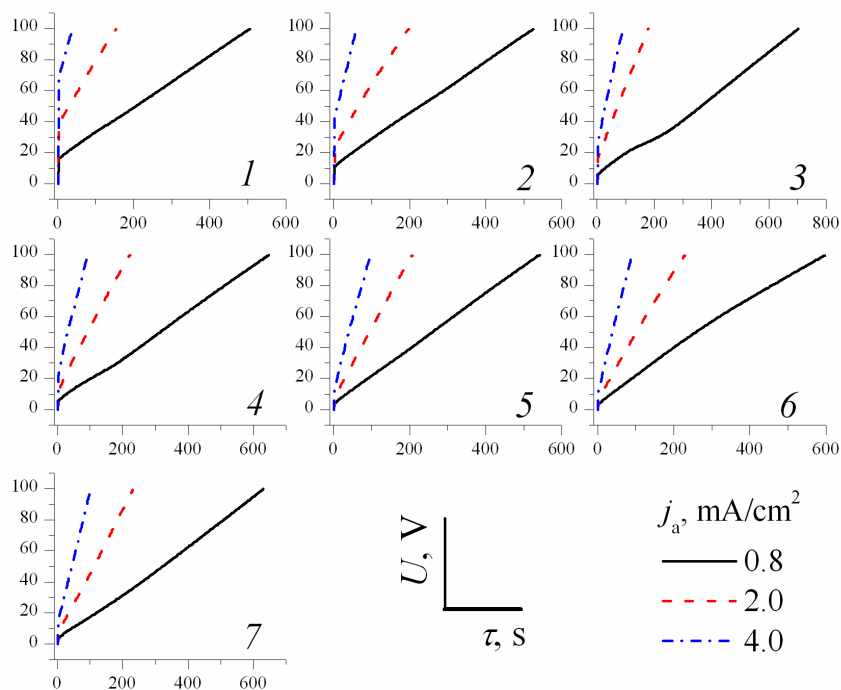


Рисунок 4 – Формувальні залежності анодування Ті6Аl4V у електролітах зі змішаним розчинником. $V(H_2O):V((CH_2)_2(OH)_2) = 20:80$.
 $c(NH_4F)$, г/л: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,5; 4 – 5,0; 5 – 10,0; 6 – 25,0; 7 – 40,0

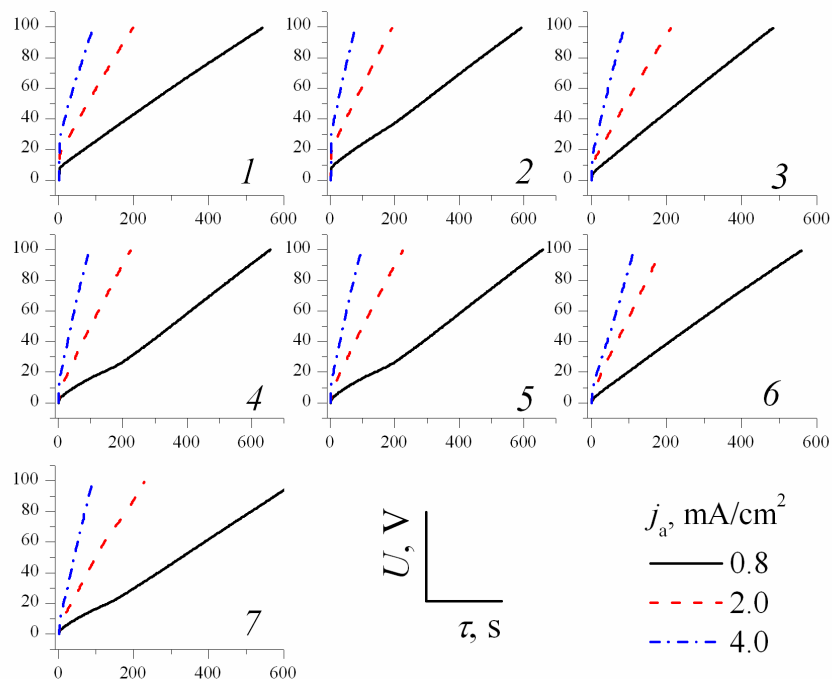


Рисунок 5 – Формувальні залежності анодування Ti6Al4V у електролітах зі змішаним розчинником. $V(H_2O):V((CH_2)_2(OH)_2) = 10:90$.
 $c(NH_4F)$, г/л: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,5; 4 – 5,0; 5 – 10,0; 6 – 25,0; 7 – 40,0

За зменшення об'ємного співвідношення води до етиленгліколю частота плато на залежностях з'являється більш рідко (рис. 2–5). Можливо, дане спостереження пов'язане з тим, що підвищення вмісту етиленгліколю у розчині впливає на активність іонів фтору. Діелектрична стала спирту нижча, ніж у води (відповідно 37,0 і 80,4). Тому в етиленгліколі електростатична взаємодія катіонів та аніонів у молекулі солі послаблена менше, ніж у воді. Внаслідок цього у змішаному розчиннику активність іонів може бути нижчою, ніж у водному розчині. Це обумовить зниження агресивності електроліту до сформованого оксиду [17]. Саме тому зі зменшенням вмісту води на кривих відмічається зникнення ділянки, яка відповідає утворенню пористих оксидних плівок. Анодування у електролітах зі змішаним етиленгліколь-водним розчинником з добавкою амоній фториду приводить до формування оксидних плівок з двошаровою структурою. Залежно від умов електролізу такі плівки можуть бути

безбарвними або відноситись до інтерференційно-забарвлених. Їхніми перевагами перед плівками діелектричного типу є високорозвинена структура, яка забезпечує гарну адгезію до такого покриття [18]. Після додаткової обробки подібні плівки можна використовувати як самостійне покриття або як підшар у подальшій обробці титанового сплаву.

5 Висновки

Анодування сплаву Ti6Al4V у фторидвмісних електролітах зі змішаним розчинником дає змогу сформувати двошарові оксидні плівки. Формувальні залежності, типові для випадку утворення двошарових плівок, спостерігаються за об'ємного співвідношення «спирт – вода» і анодній густині струму 0,8 мА/см². Підвищення вмісту спирту та густини струму зменшує вірогідність появи плато, яке відповідає утворенню пористої плівки.

Література

- [1] A.M. Khorasani, M. Goldberg, E.H. Doeven, G. Littlefair, Titanium in biomedical applications – properties and fabrication: a review, J. Biomat. Tiss. Eng. 5(8) (2015), pp. 593–619.
- [2] A. Ossowska, A. Zieliński, J.-M. Olive, A. Wojtowicz, P. Szweda, Influence of Two-Stage Anodization on Properties of the Oxide Coatings on the Ti–13Nb–13Zr Alloy, Coatings, 10 (2020), 707.
- [3] H. Garg, G. Bedi, A. Garg, Implant Surface Modifications: a Review, J. Clin. Diagn. Res. 6(2) (2012), pp. 319–324.
- [4] T. Hanawa, Titanium-Tissue Interface Reaction and Its Control With Surface Treatment, Front. Bioengin. Biotech. 7 (2019), 31380361.
- [5] S.Y. Sarvadii, A.K. Gatin, V.A. Kharitonov, N.V. Dokhlikova, S.A. Ozerin, M.V. Grishin, B.R. Shub, Oxidation of Thin Titanium Films: Determination of the Chemical Composition of the Oxide and the Oxygen Diffusion Factor, Crystals 10 (2020) 117.
- [6] M. Diefenbeck, T. Mückley, C. Schrader, J. Schmidt, S. Zankovych, J. Bossert, K.D. Jandt, M. Faucon, U. Finger, The Effect of Plasma Chemical Oxidation of Titanium Alloy on Bone-Implant Contact in Rats, Biomat. 32 (2011) 8041–8047.
- [7] E.J. Park, Y.H. Song, M.J. Hwang, H.J. Song, Y.J., Surface Characterization and Osteoconductivity Evaluation of Micro/Nano Surface Formed on Titanium Using Anodic Oxidation Combined with H₂O₂ Etching and Hydrothermal Treatment, J. Nanosci. Nanotech. 15 (2015), pp. 6133–6136.

- [8] M. Lubas, M. Sitarz, J.J. Jasinski, P. Jelen, L. Klita, P. Podsiad, J. Jasinski, Fabrication and characterization of oxygen – Diffused titanium using spectroscopy method, *Spectr. Acta A: Mol. Biomol. Spectr.* 133 (2014), pp. 883–886.
- [9] A. Jemat, M.J. Ghazali, M. Razali, Y. Otsuka, Surface Modifications and Their Effects on Titanium Dental Implants, *BioMed Res. Int.* 6 (2015), pp. 1–11.
- [10] M.T. Mohammed, Z.A. Khan, A.N. Siddiqueeb, Surface Modifications of Titanium Materials for Developing Corrosion in Human Body Environment: a Review, *Proc. Mat. Sci.* 6 (2014), pp. 1610–1618.
- [11] I.S.V. Marques, V.A.R. Barão, N.C. Cruz, J.C.-C. Yuan, M.F. Mesquita, A.P. Ricomini-Filho, C. Sukotjo, M.T. Mathew, Electrochemical Behavior of Bioactive Coatings on Cp-Ti Surface for Dental Application, *Corr. Sci.* 100 (2015), pp. 133–146.
- [12] A.A. John, S.K. Jaganathan, E. Supriyanto, A. Manikandan, Manikandan, Surface Modification of Titanium and its Alloys for the Enhancement of Osseointegration in Orthopedics, *Curr. Sci.* 111 (2006), pp. 1003–1015.
- [13] E.T. Sul, E. Byon, A. Wennerberg, Surface Characteristics of Electrochemically Oxidized Implants and Acid-Etched Implants: Surface Chemistry, Morphology, Pore Configurations, Oxide Thickness, Crystal Structure, and Roughness, *Int. J. Oral & Maxillofacial Impl.* 23 (2008), pp. 631–640.
- [14] M. Ivashchenko, O. Smirnova, S. Kyselova, S. Avina, A. Sincheskul, A. Pilipenko, Establishing the Patterns in the Formation of Films on the Alloy Ti6Al4V in Carbonic Acid Solutions, *EEJET.* 5 (2018), pp. 21–26.
- [15] A.C. Alvesa, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.-P. Celis, A.M. Pinto, L.A. Rocha, J.C.S. Fernandes, Corrosion Mechanisms in Titanium Oxide-Based Films Produced by Anodic Treatment, *Electrochim. Acta* 234 (2017), pp. 16–27.
- [16] A. Pilipenko, A. Maizelis, H. Pancheva, Y. Zhelavska, Electrochemical Oxidation of VT6 Titanium Alloy in Oxalic Acid Solutions, *Chem. Chem. Tech.*, 14 (2020), pp. 221–226.
- [17] H. Pancheva, V. Deineka, R. Vorozhbiyan, M. Chyrkina, A. Pilipenko, Formation of Oxide Films on VT6 Alloy in the Conditions of Anodic Polarization in Solutions H₂SO₄, *EEJET*, 3 (2018), pp. 33–38.
- [18] O. Rodríguez-Martínez, L.M. Martínez, M. Videa, Electropolishing and Anodization of Titanium in Water/Ethylene Glycol Baths for the Production of TiO₂ Nanotubes, *J. Nanopart. Res.*, 22 (2020), 119.