

# **PRODUCTION OF THIN INTERFERENCE-COLORED OXIDE FILMS ON THE Ti6Al4V ALLOY USING THE METHOD OF ELECTROCHEMICAL OXYDATION IN SUCCINATE ELECTROLYTES**

Mukhina Yu.V., Smirnova O.L., Shevchenko G.S.,

Shkolnikova T.V., Pilipenko A.I.

*V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Svobody Sq. 4, 61022*

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",*

*Kharkiv, Kyrpychova str., 2, 61002*

The research data obtained for the specific features of the formation of thin interference-colored films on the Ti6Al4V alloy surface in succinic acid solutions have been given. A maximum film thickness for given conditions is defined by the voltage value independent of the electrolysis mode. The oxide film color is defined by the preset forming voltage value independent of the current density and the electrolyte concentration. The obtained data are explained by that the formation of oxide in galvanostatic mode occurs under the conditions of the availability of the constant potential gradient in the oxide film. An increase in the value of voltage applied to the cell will condition a proportional growth of a maximum thickness of the oxide film because it result in an increase of the amount of electricity passed through the cell and in an appropriate increase in the oxidized metal mass.

**Keywords:** anode polarization, electrochemical oxidation, oxide film, barrier layer.

# **ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННО-ОКРАШЕННЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СПЛАВЕ Ti6Al4V С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ В СУКЦИНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Мухина Ю.В., Смирнова О.Л., Шевченко Г.С.,

Школьникова Т.В., Пилипенко А.И.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков,*

*просп. Независимости 6, 61000*

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, ул. Кирпичева 2, 61002*

Основными потребителями титана и титановых сплавов являются авиа-, ракето-, судостроение и химическая промышленность, в которых эти материалы используются для изготовления ответственных изделий, сочетающих прекрасную удельную прочность, низкий вес и высокое сопротивление коррозии.

Еще одной важной областью использования титановых материалов является медицина, в которой титановые материалы используются для изготовления различного инструментария, зубных протезов, элементов суставов, нитей, сеток, пластин, изделий для челюстно-лицевой хирургии [1]. Благодаря наличию естественной оксидной пленки, титановые материалы обладают свойствами биоинертности и биосовместимости, при имплантации не вызывают аллергических реакций, быстро обрастают костно-мышечной тканью, структура которой остается неизменной на протяжении всей последующей жизни пациента [2].

Для изготовления механически нагруженных имплантатов широко используется титановый сплав Ti6Al4V, так как чистый титан пластичен и обладает недостаточной прочностью. К недостаткам титановых сплавов относится снижение коррозионной стойкости с увеличением количества легирующих элементов. Нежелательное следствие коррозии имплантатов заключается в возможности их поверхностного разрушения, сопровождающегося выкрашиванием частиц металла и образованием растворимых соединений ванадия и алюминия, которые оказывают токсическое действие на организм и могут вызвать протекание воспалительных процессов в тканях [3]. Естественные оксидные пленки имеют незначительную толщину (5–6 нм), поэтому для придания поверхности титановых материалов функциональных свойств используют формирование керамических, фосфатных или оксидных покрытий [4–7].

Оксидные пленки на титане получают несколькими методами: термическим и плазменным окислением [8, 9], комбинированным методом электрохимической и гидротермальной обработки [10], диффузионным [11], электрохимическим окислением (анодированием) [12–15]. Последний метод оксидирования является наиболее распространенным, поскольку позволяет получать однородные пленки заданной толщины и структуры на изделиях любой конфигурации.

### **1. Методика эксперимента**

Формирование оксидных пленок на поверхности титанового сплава Ti6Al4V методом электрохимического окисления производили в гальваностатическом режиме, используя источник питания Б5-49 [16]. Конечную напряжение на ячейке изменяли в диапазоне 10–100 В с шагом 10 В. Изменение значения напряжения на ячейке в процессе электролиза регистрировали мультиметром Keithley-2000.

Для оксидирования использовали прямоугольные образцы сплава размерами 70x20x5 мм. Образцы шлифовали лепестковым наждачным кругом для удаления грубых рисок и царапин. Шлифованные образцы обезжиривали водной суспензией карбоната натрия и промывали водой. Обезжиренные образцы травили в смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$  (3:1), промывали водопроводной и дистиллированной водой.

В качестве ячейки использовали стакан объемом 250 мл, изготовленный из химически стойкого стекла. Для предотвращения нагрева ячейки при электролизе ее размещали в кристаллизаторе объемом 5 л, заполненном водой. Электролиз проводили при температуре электролита 20 °С с использованием вспомогательного свинцового электрода. Сигналом окончания процесса служило срабатывание реле источника питания с работы в режиме постоянного тока в режим постоянного напряжения. Величина временного промежутка между началом электролиза и срабатыванием реле соответствовала

длительности формирования оксидной пленки. Толщина оксидной пленки рассчитывалась исходя из полученных кулонометрических данных.

Растворы для предварительной обработки образцов и электролиты готовили на дистиллированной воде с использованием реактивов квалификации «ч.д.а.».

## **2. Цель и задачи исследования**

Цель работы – исследование особенностей поведения сплава Ti6Al4V в условиях анодной поляризации в растворах янтарной кислоты.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить возможность формирования оксидных пленок на сплаве Ti6Al4V при электрохимическом окислении в растворах C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>;
- установить влияние режима электролиза (концентрации кислоты, плотности тока, конечного значения напряжения) на особенности формирования оксидных пленок.

## **3. Результаты эксперимента и их обсуждение**

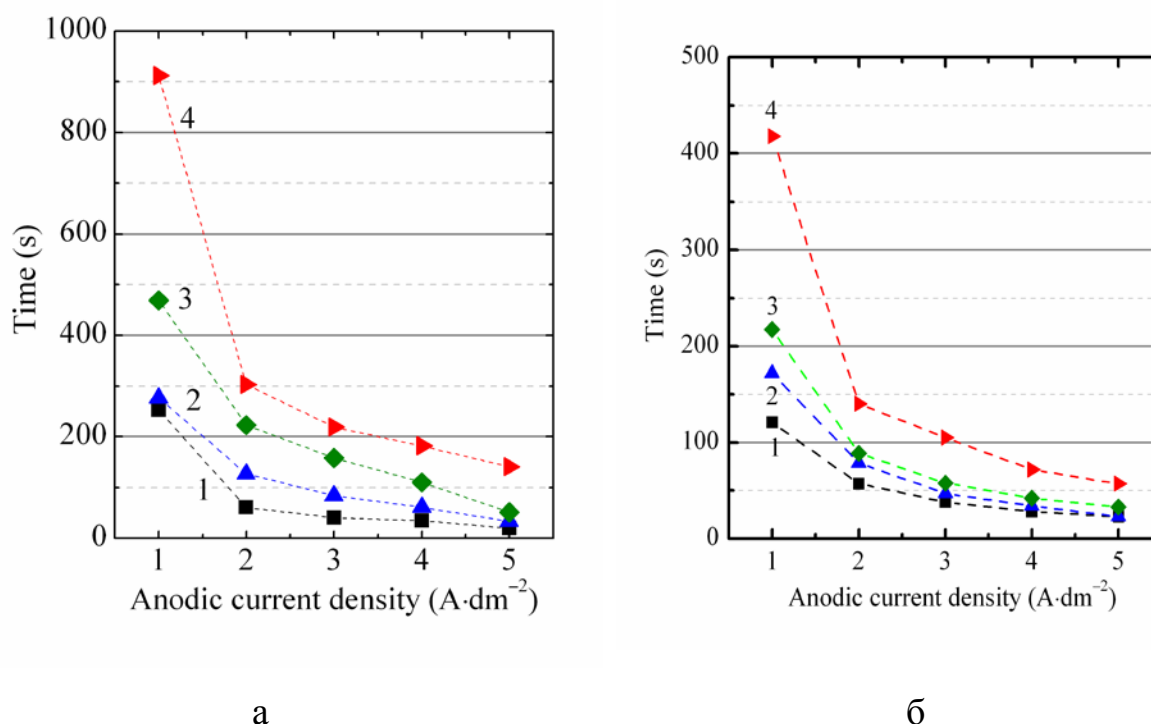
Электрохимическое окисление поверхности титановых материалов может происходить либо с образованием растворимых продуктов анодной реакции, либо приводить к формированию оксидного слоя [17–19].

Структура оксида, полученного во втором случае, в основном определяется взаимодействием компонентов электролита с полученной пленкой. Если окисление производить в электролите, который обладает слабым травящим действием по отношению к оксиду, то его результатом будет формирование плотного однородного слоя TiO<sub>2</sub> барьерного типа. При этом оксидированная поверхность приобретет окраску, обусловленную интерференцией света на границе раздела «металл-воздух», причем каждому ее цвету будет соответствовать пленка определенной толщины. В случае взаимодействия оксидного слоя с электролитом будут формироваться пленки с нерегулярной или регулярной пористостью. Толщина пленки барьерного типа,

полученной электрохимическим оксидированием, определяется величиной напряжения; пористость определяется типом электролита, режимом электролиза и составом сплава. В случае тонких интерференционно-окрашенных оксидных пленок главной причиной, которая вызывает коррозию, являются дефекты, нарушающие целостность оксида, так как коррозия титановых материалов с оксидным покрытием идеальной структуры должна быть минимальна из-за высокого омического сопротивления  $\text{TiO}_2$ . С этой точки зрения представляет интерес исследование процессов электрохимического окисления титанового сплава  $\text{Ti6Al4V}$  в растворах такого слабого электролита как янтарная кислота, константа диссоциации которой по первой ступени составляет  $K_{a1} = 7,4 \cdot 10^{-5}$ . Это должно обуславливать слабое травящее действие раствора по отношению к оксидной пленке и приводить к формированию оксидных слоев барьерного типа.

На рис. 1 приведены зависимости длительности электрохимического окисления поверхности сплава  $\text{Ti6Al4V}$ , полученные при электролизе в гальваностатическом режиме. Величины временных промежутков  $\tau$ , соответствующие длительности формирования оксида в стационарном режиме, указывают на сильную зависимость скорости формирования пленки от используемой плотности тока. Полученные зависимости условно можно разделить на два участка. В диапазоне  $j_a = 2-5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  скорость формирования оксида прямо пропорциональна величине плотности тока. При меньших значениях  $j_a$  (первая точка на рис. 1) линейный ход кривых не наблюдается из-за недостаточной плотности тока окисления титана. Уменьшение длительности электролиза при увеличении  $j_a$  объясняется тем, что скорость электрохимической реакции окисления возрастает при росте количества электричества, пропущенного через электрод за единицу времени. Поскольку увеличение плотности тока обусловлено ростом величины электрического тока, то скорость окисления сплава растет с увеличением  $j_a$ .

Следующим выводом, который можно сделать из представленных кривых, является то, что время формирования пленки зависит от конечного напряжения на ячейке. Увеличение конечного  $U$  приводит к возрастанию длительности стационарного роста оксидного слоя. Это указывает на то, что электрохимическое окисление в сукцинатных электролитах позволяет сформировать оксидные слои барьерного типа, толщина которых пропорциональна величине напряжения на ячейке.



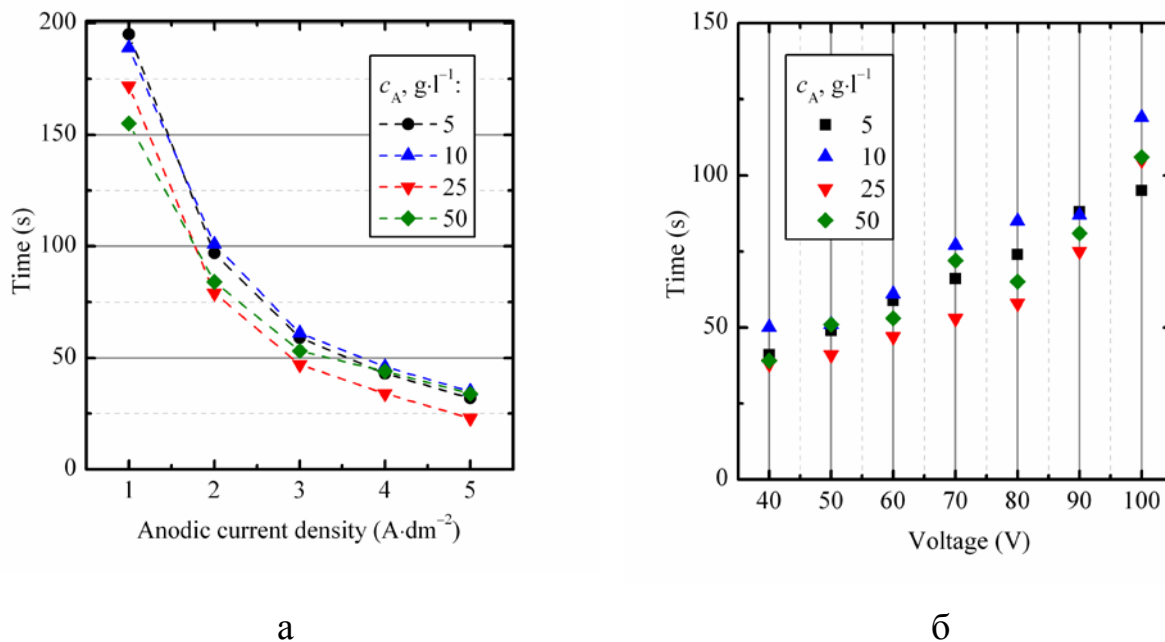
**Рис. 1.** Зависимость длительности гальваностатического электролиза при окислении сплава Ti6Al4V в сукцинатных электролитах. Конечное напряжение на ячейке, В: а – 5, б – 50

Дальнейшие исследования были направлены на выявление влияния концентрации электролита и напряжения на ячейке на длительность роста пленки при анодном окислении поверхности сплава. Полученные результаты позволили установить, изменение концентрации  $C_4H_6O_4$  в растворе в пределах

5–60 г/л не оказывает влияния на длительность роста пленки (рис. 2, а). Это указывает на то, что изменение концентрации янтарной кислоты не влияет на травящую способность электролита. Определяющее влияние на длительность формирования оксидного слоя при окислении в сукцинатном электролите имеет значение конечного напряжения на ячейке. Как видно из данных, приведенных на рис. 2, б, длительность формирования пленки прямо пропорциональна величине напряжения, что объясняется особенностями формирования оксида барьерного типа.

Действительно, движущей силой процесса анодирования является наличие значительной напряженности электрического поля в пленке при анодном окислении. Увеличение ее толщины прекращается при достижении градиента потенциала, который не может обеспечить перемещения ионов через оксид. При окислении металла в гальваностатическом режиме для поддержания заданной плотности тока необходима постоянная напряженность поля по толщине сформированной пленки. Если оксид образуется при  $j_a = \text{const}$ , напряжение на пленке должно линейно увеличиваться, то есть будет наблюдаться линейное уравнение типа  $x = ay$ , где  $x$  – толщина пленки,  $y$  – напряжение формовки,  $a$  – коэффициент пропорциональности (постоянная роста пленки). Величина  $a$  для титана изменяется в пределах 1,9–6,0 нм·В<sup>-1</sup> [20, 21].

Поэтому толщина пленки определяется лишь заданным напряжением. При увеличении толщины пленки происходит постепенное снижение градиента потенциала  $\Delta$  и ее формирование прекращается при достижении некоторого критического значения  $\Delta$ , не могущего обеспечить движения ионов в решетке оксида.

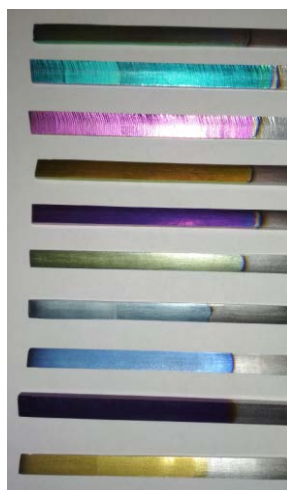


**Рис. 2.** Зависимость длительности гальваностатического электролиза при окислении сплава Ti6Al4V в сукцинатных электролитах.  
 а –  $U = 60$  В; б –  $j_a = 3$  А·дм<sup>-2</sup>

Выдвинутые предположения о формировании пленок барьерного типа подтверждаются фотографиями образцов после проведения оксидирования (рис. 3).

Анодное окисление приводит к образованию на поверхности сплава интерференционно-окрашенных пленок. Цвет окраски пленки определяется конечным напряжением на ячейке и не зависит от используемых плотности тока и концентрации электролита, что находится в соответствии с теорией электрохимического формирования барьерных оксидных пленок Девальда.





**Рис. 3.** Поверхность образцов, изготовленных из сплава Ti6Al4V, после окисления в гальваностатическом режиме

Кулонометрические данные, полученные в результате электролиза, позволили провести расчет толщины пленок (табл. 1). Полученные результаты указывают на то, что толщина полученных пленок находится в пределах 30–120 нм, что больше толщины естественного оксидного слоя в 5–20 раз. Выполненный расчет позволяет установить соответствие между значением напряжения на ячейке, толщиной и цветом оксида, что позволяет легко формировать нужную пленку не только для получения желаемого покрытия, но и использовать анодирование для маркировки изделий. Полученные результаты по формированию оксидных пленок в сукцинатных электролитах интересны с точки зрения электрохимической активности титановых имплантатов для прогнозирования их коррозионной стойкости в физиологической среде организма.

Оптимальной структурой должны обладать пленки барьерного типа, характеризующиеся однородностью состава и минимальной пористостью. Такие пленки должны обладать хорошими защитными свойствами из-за изолирующих свойства диоксида титана, который будет обеспечивать глубокую пассивацию поверхности имплантатов.

**Таблица 1.** Соответствие между значением напряжения, толщиной и цветом пленок, полученных на сплаве Ti6Al4V

$U$ , В	$\delta$ , мкм	Цвет
40	0,072	Светло-зеленый
50	0,090	Желтый
60	0,104	Золотистый
70	0,119	Розовый
80	0,151	Темно-малиновый
90	0,178	Светло-малиновый
100	0,215	Зеленый

#### **4. Выводы**

Показано, что анодная поляризация сплава Ti6Al4V в сукцинатных электролитах приводит к образованию на поверхности образцов тонких интерференционно-окрашенных оксидных пленок барьерного типа.

Скорость окисления сплава в диапазоне  $j_a = 2-5 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$  прямо пропорциональна плотности тока. Толщина пленки максимальной для данных условий толщины определяется значением напряжения на ячейке и не зависит от концентрации электролита и плотности тока электролиза.

Полученные результаты объясняются тем, что рост пленки происходит при наличии определенного градиента потенциала, который способствует миграции ионов через решетку оксида. Увеличение заданного значения  $U$  приводит к пропорциональному увеличению максимальной толщины оксида, которая определяет длительность электролиза.

#### **Литература**

- [1] A.M. Khorasani, M. Goldberg, E.H. Döeven, G. Littlefair, Journal of biomaterials and tissue engineering. 5 (2015) 593 – 619.
- [2] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li, Materials. 7 (2014) 1709 – 1800.

- [3] T. Hanawa, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 7 (2019) 170.
- [4] T.A. Abbas, J.M. Ahmad, *Journal of electron devices*. 17 (2013) 1413 – 1416.
- [5] A. Jemat, M. J. Ghazali, M. Razali, Y. Otsuka, *BioMed Research International*, 6 (2015) 1 – 11.
- [6] M.T. Mohammed, Z.A. Khan, A.N. Siddiqueeb, *Procedia Materials Science*. 6 (2014) 1610 – 1618.
- [7] 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, *Corrosion Science*. 100 (2015) 133 – 146.
- [8] A.A. John, S.K. Jaganathan, E. Supriyanto, A. Manikandan, *Current Science*. 111 (2006) 1003 – 1015.
- [9] M. Diefenbeck, T. Mückley, C. Schrader, J. Schmidt, S. Zankovych, J. Bossert, K.D. Jandt, M. Faucon, U. Finger, *Biomaterials*. 32 (2011) 8041 – 8047.
- [10] E.J. Park, Y.H. Song, M.J. Hwang, H.J. Song, Y.J. Park, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 15 (2015) 6133 – 6136.
- [11] M. Lubas, M. Sitarz, J.J. Jasinski, P. Jelen, L. Klita, P. Podsiad, J. Jasinski, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 133 (2014) 883 – 886.
- [12] E.T. Sul, E. Byon, A. Wennerberg, *International journal of oral & maxillofacial implants*. 23 (2008) 631 – 640.
- [13] Y.-T. Sul, C.B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson, *Medical Engineering & Physics*. 23 (2001) 329 – 346.
- [14] S. Tominaka, A. Ishihara, T. Nagai, K. Ota, *ACS Omega*, 2 (2017), 5209 – 5214.
- [15] M. Ivashchenko, O. Smirnova, S. Kyselova, S. Avina, A. Sincheskul, A. Pilipenko, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 5 (2018) 21 – 26.
- [16] A. Pilipenko, H. Pancheva, V. Deineka, R. Vorozhbiyan, M. Chyrkina, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 3 (2018) 33 – 38.
- [17] A. Pilipenko, A. Maizelis, H. Pancheva, Y. Zhelavska, *Chemistry and Chemical Technology*. 14 (2020) 221 – 226.
- [18] A. Pilipenko, O. Smirnova, S. Gura, O. Skorynina-Pohrebna, O. Khoroshev, T. Shkolnikova, *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 15 (2020) 1657 – 1666.
- [19] H. Pancheva, G. Reznichenko, N. Miroshnichenko, A. Sincheskul, A. Pilipenko, V. Loboichenko, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 4 (2017) 59 – 64.
- [20] G. Shevchenko, A. Pilipenko, T. Shkolnikova, S. Gura, O. Smirnova, 2020 IEEE 40<sup>th</sup> International Conference on Electronics and Nanotechnology, *ELNANO 2020 Proceedings*. 216 – 219.
- [21] A. Aladjem, *Journal of Material Science*. 8 (1973) 688 – 704.