

PACS numbers: 81.16.Pr, 81.65.Mq, 81.65.Rv, 82.45.Bb, 82.45.Yz, 87.85.jj, 87.85.Rs

Одержання оксидних покриттів на титановому стопі Ti_6Al_4V методом електрохімічного окиснення у розчинах сукцинатної кислоти

О. І. Пилипенко

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

Представлено результати дослідження особливостей формування тонких інтерференційно-зabarвлених оксидних плівок на стопі Ti_6Al_4V у водних розчинах сукцинатної кислоти. За результатами досліджень одержано кінетичні залежності, які показують зміну напруги на комірці під час електролізу й уможливають відстежити динаміку утворення оксидного шару на стопі. Встановлено, що характер зміни напруги на комірці, який відповідає формувальній залежності електроокиснення стопу, залежить від концентрації кислоти у розчині та величини анодної густини струму. За концентрації кислоти на рівні 0,5–5 г/дм³ та густини струму j_a у 0,8–1,5 мА/см² суцільна оксидна плівка не утворюється і задане значення напруги на комірці не досягається, що зумовлено утворенням оксидів титану проміжних ступенів окиснення. Підвищення j_a до значень у 2 мА/см² та вище за одночасного збільшення концентрації кислоти понад 5 г/дм³ зумовлює лінійний хід кінетичних залежностей, що вказує на утворення суцільних оксидних плівок на поверхні стопу; для розчинів з більш низькою концентрацією спостерігається часткове руйнування плівки. Одержані дані підтверджуються результатами електрохімічних мірянь, які дали змогу встановити наявність на поляризаційних кривих площадок, які відповідають утворенню проміжних оксидів. Дані, одержані за результатами проведення експериментів з оксидування стопу у стаціонарному гальваностатичному режимі, вказують на те, що швидкість окиснення металу за $j_a > 2$ мА/см² лінійно пропорційна густині струму. Максимальна величина товщини оксидної плівки, одержаної за даних умов, визначається досягнутим значенням напруги на комірці та не залежить від інших параметрів електролізу (густини струму та концентрації електроліту). Кулонометричні дані, одержані при електролізі, уможливили провести розрахунок товщини одержаних плівок і встановити відповідність між цією характеристикою та значенням напруги на комірці. Товщина оде-

ржаних плівок змінюється у діапазоні 72–215 нм, що на два порядки більше за товщину плівок природнього походження. Колір забарвлення оксидної плівки визначається заданим значенням напруги формування та не залежить від густини струму і концентрації карбонової кислоти. Одержані дані пояснюються тим, що формування оксидних плівок у гальваностатичному режимі проходить за умов наявності постійного градієнту потенціалу в оксиді. Підвищення величини прикладеної до комірки напруги зумовлює пропорційне зростання максимальної товщини оксиду, оскільки приводить до збільшення пропущеної через ланцюг кількості електрики та відповідного зростання маси окисненого металу. Одержані дані дають змогу стверджувати, що вибір режимів анодного окиснення стопу для розробки технології електрохімічного оксидування титанових імплантатів має ґрунтуватися на результатах дослідження функціональних властивостей одержаних покриттів.

The research data relating to the peculiarities of formation of the thin interference-coloured oxide films on the $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy in amber acid water solutions are presented. The research done results in kinetic dependences, which show the changes in the cell voltage during the electrolysis and which allow us to track the dynamics of formation of the oxide layer on the alloy. As established, the pattern of change in the cell voltage behaviour, which corresponds to that of forming dependence of the alloy electrooxidation, depends on the acid concentration in the solution and on the anode current-density value. For the acid concentration of 0.5 to 5 g/dm³ and the current density j_a of 0.8 to 1.5 mA/cm², the continuous oxide film is not formed on the alloy surface and the specified cell voltage value is not attained, and this is conditioned by the formation of titanium oxides at intermediate oxidation levels. An increase in j_a up to the values of 2 mA/cm² and higher with simultaneous increase in the acid concentration exceeding 5 g/dm³ conditions a linear behaviour of kinetic dependences, and it is indicative of formation of the continuous oxide films on the alloy surface; concurrently, a partial film destruction is observed for the solutions of a lower concentration. The obtained data are confirmed by electrochemical-measurement data that enables the establishment of the availability of the areas on polarization curves, which correspond to the formation of intermediate oxides. The experimental data obtained for the alloy oxidation in the stationary galvanostatic mode indicate that the alloy oxidation rate at $j_a > 2$ mA/cm² is linearly proportional to the current density. A maximum thickness value of the oxide film obtained for the given conditions is determined by attained cell voltage value, and it is not dependent on other electrolysis parameters (current density and concentration). The coulometric data obtained during the electrolysis enable both the calculation of the thickness of obtained films and the establishment of the correspondence between this parameter and the cell voltage value. The thickness of obtained films is varied in the range of 72 to 215 nm that is two orders of magnitude higher than the film thickness of natural origin. The oxide film-tinting colour is determined by the specified value of formation voltage, and it is not dependent on the current density and the carbon acid concentration. The obtained data are explained by the formation of oxide films in galvanostatic mode occurring in the presence of

the constant potential gradient in the oxide. An increase in the value of voltage applied to the cell conditions a proportional growth in a maximum oxide thickness due to an increase in the amount of energy passed through the cell and an appropriate increase in the mass of oxidized metal. The obtained data allow us to assert that the choice of the modes for the anodic oxidation of alloy required for the development of the technology of the electrochemical oxidation of titanium implants should be based on the research data about the functional properties of obtained coatings.

Ключові слова: електрохімічне оксидування, імплантат, оксидна плівка, діоксид титану, бар'єрний шар, поверхнєве модифікування, біосумісне покриття.

Key words: electrochemical oxidation, implant, oxide film, titanium dioxide, barrier layer, surface modification, biocompatible coating.

(Отримано 5 березня 2021 р.)

1. ВСТУП

Титан і стопи на його основі є одними з найзатребуваніших матеріалів сучасної техніки. Таке пов'язано з унікальним поєднанням їхніх властивостей, які включають корозійну стійкість, високу питому міцність, низьку густину, можливість механічного оброблення. Для виготовлення механічно навантажених деталей, наприклад медичних імплантатів, використовують титанові стопи, зокрема стоп Ti_6Al_4V , зі сприятливим поєднанням міцнісних характеристик і технологічних властивостей [1]. Чистий титан для цього є непридатним, що виключає його використання під час роботи в умовах змінних механічних навантажень. Але при використанні титанових стопів іноді виникає проблема, пов'язана з корозійною стійкістю виробів. Як правило, корозійна стійкість титанових стопів є нижчою, ніж чистого титану, і може зменшуватися зі збільшенням кількості леґувальних елементів. Небезпека корозії стопу Ti_6Al_4V полягає у можливості поверхневого руйнування виробу з утворенням металевих частинок, що можуть викликати запальні процеси у тканинах; небажаним є утворення розчинних сполук Ванадію, які є токсичними для організму людини [2, 3].

Для підвищення корозійної стійкості імплантатів з титанових стопів використовується метода електрохімічного оксидування, яка полягає у анодному окисненні поверхні металу з одержанням оксидного покриття, яке складається з TiO_2 . Структура оксидних покриттів, одержаних електрохімічним оксидуванням, насамперед, залежить від складу електроліту. У електролітах, що не містять йонів-активаторів, можна одержати тонкі оксидні шари діе-

лектричного типу, які за своєю структурою відносяться до інтерференційно-забарвлених плівок бар'єрного типу [4–6]. У електролітах, що містять йони-активатори (наприклад йони Флуору), анодування приводить до утворення двошарових оксидних плівок з тонкою бар'єрною та потовщеною пористою складовими. У випадку медичних імплантатів більш широке використання знайшли плівки першого типу, які завдяки наявності шару діоксиду титану надають поверхні властивостей біоінертності та біосумісності [7, 8], а також уможливають проводити маркування виробів. З цієї точки зору актуальною є розробка процесів електрохімічного оксидування у неагресивних нетоксичних електролітах зі слабкою щалівною дією щодо діоксиду титану, наприклад у водних розчинах сукцинатної кислоти, яка характеризується низьким значенням константи дисоціації та має погано розчиняти сформований шар TiO_2 .

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Формування оксидних плівок на титановому стопі Ti_6Al_4V методом електрохімічного окиснення проводили у гальваностатичному режимі, використовуючи джерело живлення Б5-49. Значення кінцевої напруги на комірці змінювали у діапазоні 10–100 В з кроком у 10 В. Зміну величини падіння напруги на комірці у процесі електролізу реєстрували мультиметром Keithley-2000.

Для оксидування використовували зразки стопу прямокутної форми з розмірами $70 \times 20 \times 5$ мм. Зразки шліфували пелюстковими наждачними кругами з послідовним зменшенням зерна абразиву для видалення грубих рисок, задирок і подряпин. Шліфовані зразки знежирювали водною суспензією карбонату натрію та промивали водою. Знежирені зразки щавили у суміші HNO_3 і HF за об'ємного співвідношення компонентів $V_1:V_2 = 3:1$, промивали водопровідною та дистильованою водою, просушували.

Електролізу проводили у комірці у вигляді стакану об'ємом у 250 мл, виготовленого з хемічно стійкого скла. Для уникнення нагріву комірки під час електролізу її розміщували у кристалізаторі об'ємом у 5 л, який заповнювали водою. Електролізу проводили за температури у $20^\circ C$ з використанням допоміжної олив'яної електроди, яка слугувала катодою. Сигналом закінчення процесу формування плівки служило спрацьовування реле джерела живлення, яке переключало прилад з роботи у режимі постійного струму в режим постійної напруги. Величина часового проміжку між початком електролізу та спрацьовуванням реле відповідала тривалості формування оксидної плівки. Товщину оксидних плівок розраховували методом кулонометрії.

Поляризаційні міряння проводили, використовуючи потенціос-

тат-гальваностат марки MТech PGP-550S з програмним забезпеченням від розробника. Поляризаційні міряння проводили у електрохімічній комірці з розділеним катодним і анодним просторами з олив'яною допоміжною електродою. Електродні потенціали вимірювали за допомогою насиченої хлоридсрібної електроди порівняння марки ЭВЛ-1М1, яку розміщували в окремій місткості та з'єднували з коміркою за допомогою двоплечового електролітичного ключа з капіляром Лугіна.

Розчини для попереднього оброблення зразків, щавлення, електроліти для оксидування готували на дистильованій воді з використанням реактивів кваліфікації «ч.д.а.».

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результатом електрохімічного окиснення поверхні титану є утворення розчинних продуктів анодної реакції або формування пасивних шарів у вигляді оксидних плівок [9, 10].

Структура оксиду, одержаного у другому випадку, визначається характером взаємодії компонентів розчину з одержаною плівкою. Якщо оксидування проводиться у електроліті, який має слабку щалівну дію щодо оксиду, то результатом є формування щільної однорідної плівки бар'єрного типу, яка за жорстких умов окиснення (напруга на комірці $U > 8$ В) складається з TiO₂. Внаслідок інтерференції світла на роздільчій межі металу з повітрям оксидована поверхня забарвлена, причому кожному її кольору відповідає певна товщина плівки. За взаємодії оксидного шару з компонентами розчину утворюються пористі плівки з нерегулярним або регулярним розташуванням пор [11, 12]. Товщина плівок бар'єрного типу, одержаних методом електрохімічного оксидування, визначається кінцевим значенням напруги на комірці, пористість — природою електроліту, електричними параметрами електролізу та складом стопу.

Основною причиною, що викликає корозію титану з тонкими інтерференційно-забарвленими оксидними плівками, є дефекти, що порушують цілісність оксиду. Корозія титанових матеріалів з оксидним покриттям із ідеальною структурою має бути мінімальною внаслідок малої електропровідності TiO₂, який у вигляді суцільного шару здатен сформувати ізоляційну плівку зі значним омичним опором [13]. З цієї точки зору представляє інтерес дослідження процесів електрохімічного окиснення титанових стопів у розчинах слабких електролітів, таких як сукцинатна кислота, константа дисоціації якої за першим ступенем K_{a1} складає $7,4 \cdot 10^{-5}$. Розчини цієї кислоти мають мати слабку щалівну дію щодо оксидної плівки, що уможливить одержання щільних оксидних плівок бар'єрного типу з метою забезпечення глибокої

пассивації титану.

Найбільш інформативною з точки зору дослідження динаміки формування оксидних плівок і прогнозування їхніх властивостей за анодного окиснення є аналіза кінетичних залежностей $U-f(t)$, які відображають динаміку зміни напруги на електрохімічній комірці у процесі електролізу. За анодного окиснення з утворенням поверхневої оксидної плівки майже все падіння напруги на комірці зосереджене у оксидному шарі, який має значний омичний опір. Дослідження залежностей типу $U-f(t)$ є зручним інструментом, який уможливорює за характером зміни напруги у часі зробити висновки щодо структури та властивостей оксидних плівок, наявності електричних пробоїв, структури та характеру

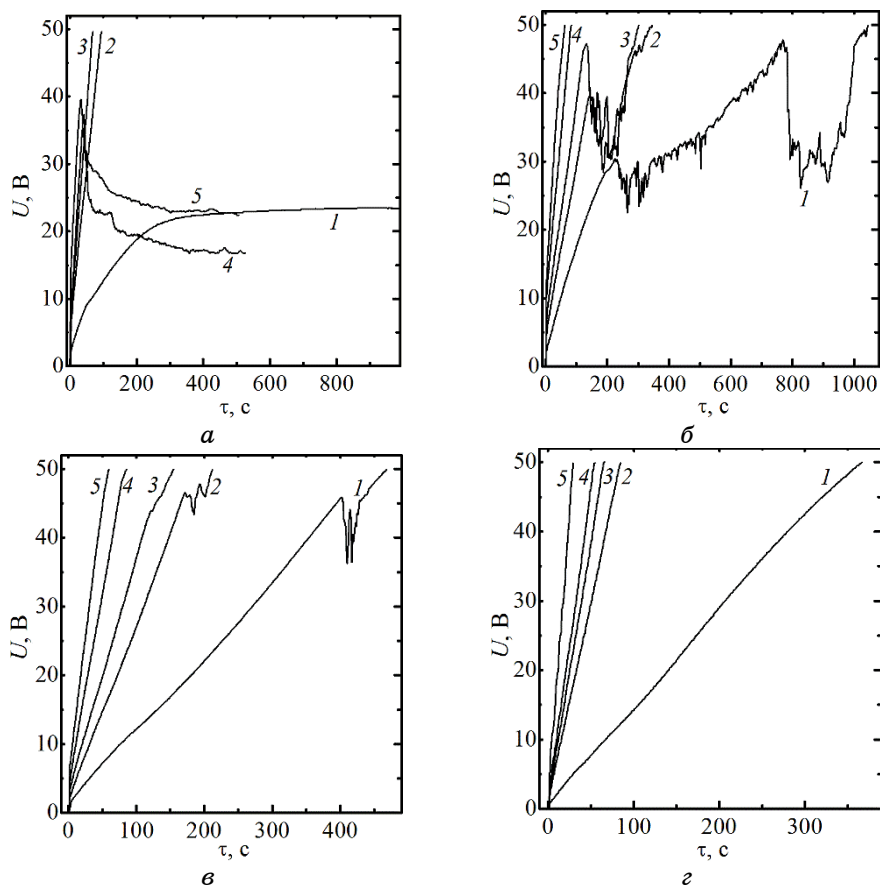
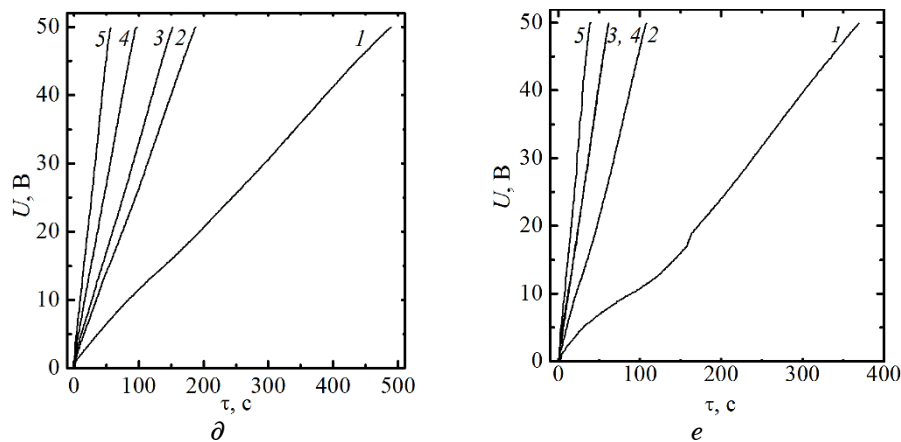


Рис. 1. Кінетичні залежності анодного окиснення ступу Ti_6Al_4V у розчинах сукцинатної кислоти. Кінцеве значення напруги $U = 50$ В. j_a , mA/cm^2 : 1 — 0,8, 2 — 2,0, 3 — 2,8, 4 — 4,0, 5 — 6,0. c_A , $г/дм^3$: а — 0,5, б — 1, в — 5, г — 10, д — 25, ж — 50.¹



Продовження Рис. 1.

окремих зон багат шарових оксидів.

На рисунку 1 наведено кінетичні залежності, одержані за електрохімічного окиснення поверхні стопу Ti_6Al_4V у розчинах з різною концентрацією сукцинатної кислоти. Одержані дані вказують на те, що, залежно від умов електролізу, процес окиснення стопу має особливості, які знаходять своє відображення у характері зміни напруги на комірці. Найбільш часто вони проявляються за низьких концентрацій кислоти ($c_A = 0,5-5$ г/дм³) і є наслідком особливостей природи електроліту та фізико-хімічних процесів, що перебігають на поверхні стопу з утворенням плівки. У розчинах з низькою концентрацією кислоти за анодних густин струму $j_a = 0,8-1,5$ мА/см² суцільна оксидна плівка на поверхні стопу не формується, а задане значення напруги на комірці не досягається. Це пояснюється тим, що за низьких j_a утворюються оксидні плівки, які відповідають проміжним ступеням окиснення титану й утворюють напівпровідникові оксиди складу $Ti_2O_3 \cdot 3-4TiO_2$, які за більш позитивних значень потенціалів окиснюються до TiO_2 .

Крім того, за низьких j_a плівка не є щільною, сильно гідратована та має незначний електричний опір; тому вихід на задане значення напруги на комірці не спостерігається (рис. 1, а, залежність 1). Підвищення j_a до 2-2,8 мА/см² при одночасному зростанні c_A приводить до утворення щільної оксидної плівки з властивостями, близькими до діелектричних; на таке вказує лінійний хід залежностей $U-f(t)$, одержаних за цих умов (рис. 1, а, залежності 2 та 3). Однак подальше підвищення густини струму окиснення до 4-6 мА/см² викликає появу нового ефекту, який проявляється у вигляді пониження напруги на комірці з досягнен-

ням значення $U = 40$ В і викликаний місцевим порушенням суцільності оксидного шару внаслідок надто швидкого збільшення його товщини з одночасним впливом недостатньої електропровідності розчину, яка зумовлює нерівномірний розподіл електричного поля всередині плівки й утворення значних внутрішніх напружень.

За концентрації кислоти $c_A = 1-5$ г/дм³ стохастичні процеси під час формування оксидних плівок спостерігаються за $j_a = 0,8-2,8$ мА/см², і у всіх випадках на комірці досягається задане значення напруги. Пасивний шар, сформований за цих умов, є двошаровим і складається з тонкої бар'єрної складової та потовщеної гідратованої складової на зовнішній поверхні оксиду (рис. 1, б, в). З підвищенням j_a до 4 мА/см² та вище спостерігається лінійна залежність наростання напруги на комірці, пропорційна тривалості електролізу. Це вказує на утворення ненапружених щільних оксидних плівок з гарними пасивувальними властивостями [14-16]. Така ж ситуація спостерігається і за подальшого зростання концентрації кислоти у розчині (рис. 1, г-ж), що зумовлено підвищенням електропровідності розчину, яка дає змогу сформувати рівномірний оксидний шар на всій поверхні. Слід відзначити, що час, необхідний для виходу на задане кінцеве значення напруги на комірці відповідає тривалості формування оксиду максимально можливої для даних умов електролізу товщини.

Вказані результати доповнюються даними поляризаційних міряннь, проведених на стопі в умовах анодної розгортки потенціалу (рис. 2). Одержані результати вказують на те, що за анодної по-

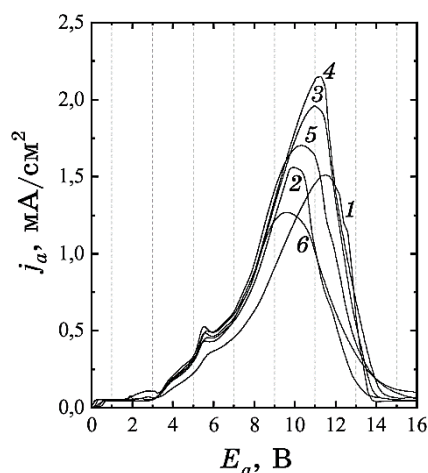


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності, одержані на стопі Ti_6Al_4V у сукцинатних електролітах. $v_p = 10$ мВ/с. c_A , г/дм³: 0,5 (1), 1(2), 5 (3), 10 (4), 25 (5), 50 (6).²

ляризації на стопі реалізуються незначні густини струму, що відповідають процесам окиснення поверхні електроди з утворенням змішаних оксидних плівок дво- та тривалентного Титану, які мають достатньо гарні пасивувальні властивості, на що вказує значна величина електродної поляризації. У області потенціалів на рівні 5–6 В на кривих з'являється максимум, що відповідає закінченню формування плівки нижчих оксидів титану (рис. 2). З подальшим підвищенням потенціалу електроди відбувається доокиснення сформованого шару до TiO_2 , якому відповідає поява короткого плато. Причиною цього є дифузійні обмеження, які виникають з утворенням діоксиду титану, зумовлені тим, що доокиснення проходить за твердофазним механізмом, однією зі стадій якого є перенесення йонів Титану з об'єму оксиду на його поверхню. Внаслідок того, що сформований оксидний шар має малу товщину, цей процес відбувається достатньо швидко, а на кривих спостерігається підйом струму.

Зазначимо, що термін «потенціал» у даному випадку вживати некоректно, оскільки його значення, наведені на рис. 2, є термодинамічно неймовірними. Одержані значення характеризують падіння напруги в зразку, яка практично повністю зосереджена у оксидному шарі; другу за істотністю частку вносить падіння напруги у електроліті, зумовлене незначною електропровідністю розчинів сукцинатної кислоти, особливо сильно розведених (рис. 2, крива 1).

Подальше підвищення напруги на комірці приводить до появи максимуму струму, який відповідає струму пасивації електроди, викликаній початком оксидування стопу у потенціостатичному режимі з утворенням щільного шару діоксиду титану. Пасивація за цих умов є дуже стійкою; з підвищенням напруги на комірці до 150 В пробій плівки не спостерігається; так само на поверхні електроди не спостерігається і виділення кисню. Значення густини струму пасивації лежить у межах 0,08–0,18 mA/cm^2 . На практиці це не означає, що з досягненням 10–11 В формування оксиду на стопі закінчується — навіть такі незначні струми пасивного стану забезпечують пропорційне збільшення товщини оксиду через послідовне підвищення U . Ці струми відповідають йонним струмам міграції Ti^{4+} до роздільної межі фаз, де вони вступають у реакцію з кисневмісними частинками.

Величина струму пасивації залежить від концентрації електроліту, що зумовлено залежністю електропровідності розчину від значення аналітичної концентрації кислоти у ньому. Поляризаційна залежність, яка відповідає концентрації кислоти $c_A = 0,5$ $г/дм^3$, розташовується нижче інших кривих, що пояснюється значним падінням напруги у розчині електроліту, яке становить істотну частку від загального падіння напруги на комірці.

Одержані результати підтверджуються даними з окисдування стопу, одержаними у стаціонарних умовах.

На рисунку 3 наведено залежності тривалості окиснення стопу Ti_6Al_4V , одержані за електролізу у гальваностатичному режимі. Часові проміжки τ відповідають тривалості формування оксиду граничної товщини та вказують на те, що їхня величина залежить від робочої j_a . На одержаних залежностях умовно можна виділити дві ділянки: у діапазоні $j_a = 2-5$ мА/см² швидкість формування оксиду прямо пропорційна величині густини струму (рис. 3). За менших значень j_a (перша точка залежностей на рис. 3) лінійний хід кривих порушується внаслідок недостатнього значення густини струму окиснення, що приводить до утворення змішаних оксидних плівок із проміжними ступенями окиснення титану. Зменшення граничної тривалості електролізу до виходу на задане значення напруги з підвищенням j_a пояснюється тим, що швидкість електрохімічної реакції окиснення поверхні стопу

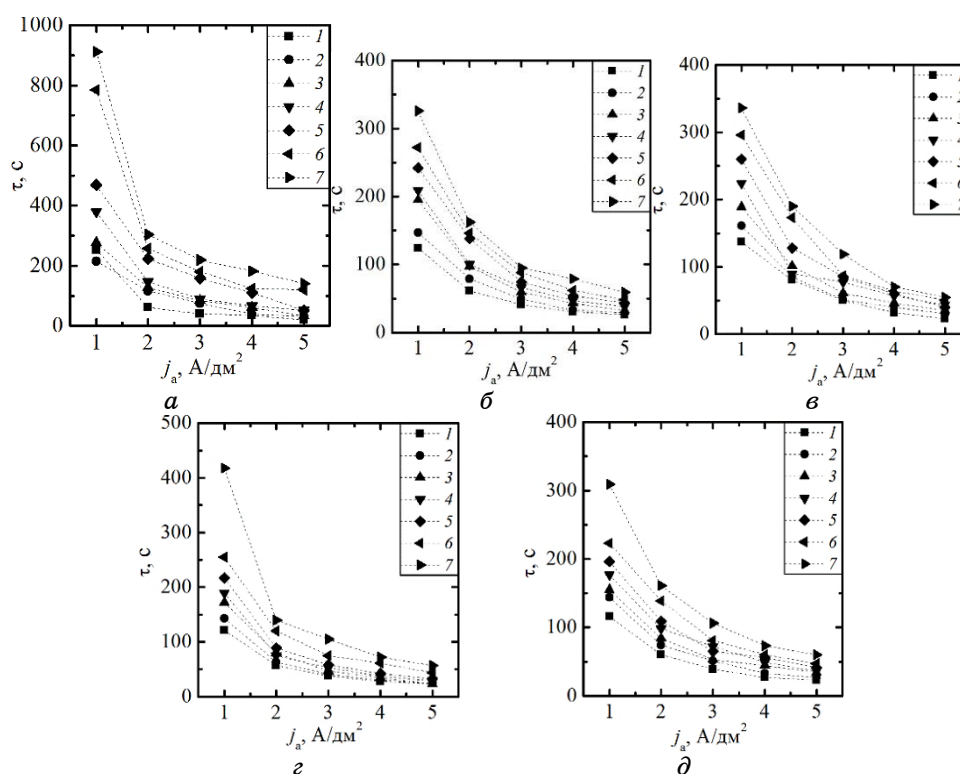


Рис. 3. Залежності тривалості формування оксидної плівки за окиснення стопу Ti_6Al_4V у гальваностатичному режимі в розчинах сукцинатної кислоти. c_A , г/дм³: а — 5, б — 10, в — 25, г — 50, д — 60.³

зростає пропорційно величині струму, що зумовлює еквівалентне зростання питомої кількості металу за однаковий часовий проміжок. Оскільки підвищення густини струму зумовлено величиною електричного струму, то цілком закономірно, що швидкість окиснення стопу росте зі збільшенням j_a . Це підтверджується експериментальними даними, згідно з якими вихід за струмом утворення оксиду за окиснення титанових матеріалів у електролітах зі слабкою правлячою дією щодо TiO_2 близький до 100%; анодне окиснення аніонів електроліту, молекули розчинника або виділення кисню у помітних кількостях за оксидування не спостерігаються [17, 18].

Це вказує на те, що джерелом кисню є молекули води, здатні дисоціювати на поверхні аноди з утворенням йонів O^{2-} , які одразу вступають у реакцію з йонами Ti^{4+} на поверхні оксиду.

Наступним висновком, який можна зробити з представлених залежностей, є те, що тривалість формування плівки залежить від кінцевої напруги на комірці. Підвищення величини кінцевої U приводить до збільшення тривалості процесу стаціонарного формування оксидного шару (рис. 3). Це вказує на те, що електрохімічне окиснення стопу у сукцинатних електролітах дає змогу одержати оксидні плівки бар'єрного типу, товщина яких пропорційна значенню напруги на комірці внаслідок необхідності забезпечення постійної напруженості електричного поля у оксиді.

Подальші дослідження дали змогу виявити вплив концентрації електроліту та напруги на комірці на тривалість утворення оксидної плівки максимальної товщини. Одержані результати показують, що зміна концентрації сукцинатної кислоти у розчині в межах 5–60 г/дм³ майже не впливає на тривалість росту плівки (рис. 4). Це свідчить про те, що зміна концентрації кислоти у розчині не впливає на її щалівну здатність щодо сформованого оксиду.

Визначальним чинником, що впливає на тривалість формування оксидного шару максимальної товщини, у даному випадку є величина кінцевої напруги на комірці. Як видно з даних, наведених на рис. 5, тривалість формування пропорційно залежить від значення напруги. Це додатково підтверджує, що анодне окиснення стопу за цих умов приводить до утворення щільних бар'єрних оксидних плівок з властивостями, близькими до діелектричних. Відхилення від лінійного ходу залежностей спостерігаються під час використання електролітів з $c_A < 5$ г/дм³, що пояснюється недостатньою електропровідністю розчинів, падіння напруги в яких складає істотну частку від загального на комірці.

Рушійною силою процесу, яка зумовлює формування рівномірного оксиду за анодного окиснення стопу, є наявність значної напруженості (градієнту потенціалу) електричного поля у оксид-

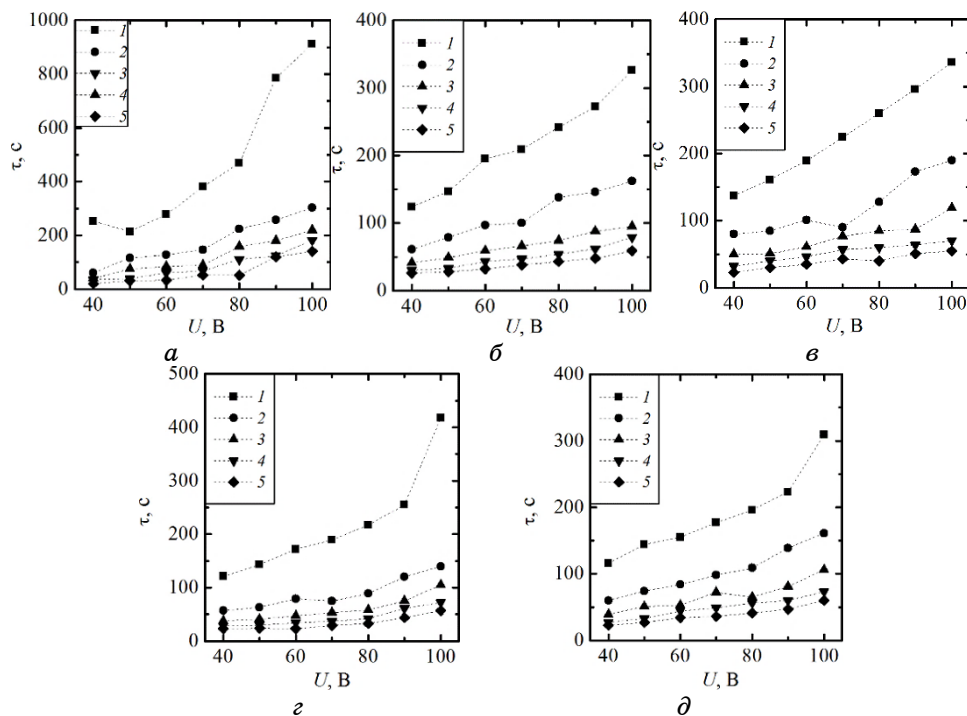


Рис. 4. Залежності тривалості формування оксидної плівки за анодного окиснення ступу Ti_6Al_4V у сукцинатних електролітах від кінцевого значення напруги на комірці. c_A , г/дм³: а — 5, б — 10, в — 25, г — 50, д — 60.⁴

ній плівці, яка має зберігати постійне значення впродовж всього процесу [19]. Збільшення товщини оксидної плівки переривається з досягненням градієнту потенціалу, який не може забезпечити проходження йонів Титану крізь ґратницю оксиду до роздільної межі з електролітом, на якій відбувається формування нового шару [20].

Під час окиснення металу у гальваностатичному режимі для підтримки заданої густини струму необхідна постійна напруженість поля по товщині сформованої плівки. Якщо оксид утворюється в умовах $j_a = \text{const}$, падіння напруги у плівці має лінійно збільшуватись і має спостерігатися пропорційна залежність між його значенням і товщиною плівки типу $\delta = aU$, де δ — товщина сформованої плівки, U — падіння напруги у плівці, a — коефіцієнт пропорційності чи то постійна росту плівки, що для титану змінюється в межах $1,9\text{--}6,0 \text{ нм}\cdot\text{В}^{-1}$ [21, 22]. Це пояснює, чому товщина оксидних плівок бар'єрного типу визначається лише досягнутим значенням напруги на комірці. Дійсно, за сталого зна-

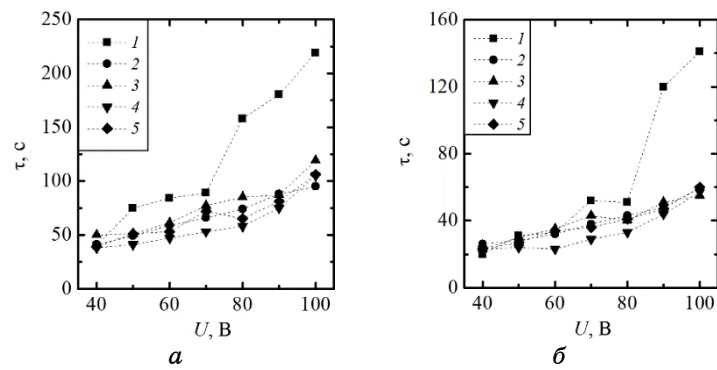


Рис. 5. Залежності тривалості формування оксидної плівки для стопу Ti_6Al_4V у сукцинатних електролітах. j_a , mA/cm^2 : а — 3, б — 5.⁵

чення напруги на комірці, із збільшенням товщини плівки буде спостерігатися поступове пониження напруженості поля E ($E = U/\delta$) у оксиді. Формування плівки припиниться з досягненням деякого критичного мінімального значення напруженості, яке унеможливить йонам Титану мати достатню енергію для подолання енергетичного бар'єру під час руху у ґратниці оксиду до роздільчої межі з електролітом.

Анодне оксидування у сукцинатних електролітах приводить до утворення на поверхні стопу забарвлених плівок. Колір плівки визначається величиною кінцевої напруги на комірці та не залежить від значень густини струму і концентрації електроліту, що знаходиться у відповідності з Девальдовою теорією електрохімічного формування бар'єрних оксидних плівок.

Колір плівки є зручним наочним інструментом для визначення товщини оксидного покриття та може використовуватися для маркування окремих партій деталей у масовому виробництві (див. рис. 6).

Одержані кулонометричні дані дали змогу провести розрахунок товщин оксидних плівок (табл.). Результати розрахунку показують, що товщина одержаних плівок знаходиться у межах 30–120 нм, що приблизно на 2 порядки більше за товщину природнього оксиду. Виконані розрахунки уможливають встановити відповідність між значенням напруги на комірці, товщиною та кольором оксидного покриття, що дає можливість формувати плівки із заданими властивостями.

Одержані результати з формування оксидних плівок у сукцинатних електролітах цікаві, насамперед, з точки зору регулювання електрохімічної активності титанових імплантатів для прогнозування їхньої корозійної стійкості у фізіологічному середовищі організму людини.



Рис. 6. Імпланти зі ступу Ti_6Al_4V з оксидним покриттям, одержаним методом електрохімічного оксидування: *а, б* — з'єднувальні пластини, *в* — накладка, *г* — малогомілкова кістка.⁶

ТАБЛИЦЯ. Відповідність між напругою, товщиною і кольором плівок.⁷

Напруга U , В	Колір плівки	Товщина плівки δ , мкм
40	світло-зелений	72
50	жовтий	90
60	золотистий	104
70	малиновий	119
80	темно-бірюзовий	151
90	світло-бірюзовий	178
100	зелений	215

Оптимальну структуру матимуть плівки бар'єрного типу, що характеризуються однорідністю складу та мінімальною пористістю. Такі плівки матимуть хороші захисні властивості, зумовлені ізолювальними властивостями діоксиду титану, який забезпечує глибоку пасивацію поверхні імплантатів.

4. ВИСНОВКИ

Показано, що анодне окиснення стопу Ti₆Al₄V у сукцинатних електролітах приводить до утворення на поверхні зразків інтерференційно-забарвлених оксидних плівок бар'єрного типу. Швидкість окиснення у діапазоні густини струму j_a 2–5 мА/см² прямо пропорційна величині j_a . Величина максимальної для даних умов товщини плівки визначається значенням напруги на комірці та не залежить від концентрації електроліту та густини струму електролізу. Одержані результати пояснюються тим, що утворення плівок відбувається за наявності певного градієнту потенціалу, який забезпечує міграцію йонів через ґратницю оксиду. Збільшення заданого значення напруги приводить до пропорційного збільшення максимальної товщини оксиду, яка зумовлює тривалість стаціонарної електролізу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, and Y. Li, *Materials*, **7**, Iss. 3: 1709 (2014); <https://doi.org/10.3390/ma7031709>
2. J. Fojt, *Appl. Surf. Sci.*, **262**: 163 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.012>
3. G. M. Rodriguez, J. Bowen, M. Zelzerc, and A. Stamboulis, *RSC Adv.*, **10**: 17642 (2020); <https://doi.org/10.1039/C9RA11000C>
4. S. Cometa, M. A. Bonifacio, M. Mattioli-Belmonte, L. Sabbatini, and E. D. Giglio, *Coatings*, **9**: 268 (2019); <https://doi.org/10.3390/coatings9040268>
5. A. M. Khorasani, M. Goldberg, E. H. Doeven, and G. Littlefair, *J. Biomater. Tiss. Eng.*, **5**: 593 (2015); <https://doi.org/10.1166/jbte.2015.1361>
6. M. Khadiri, M. Elyaagoubi, R. Idouhli, Y. Koumya, O. Zakir, J. Benzakour, A. Benyaich, A. Abouelfida, and A. Outzourhit, *Adv. Mat. Sci. Eng.*, **2020**: 5769071 (2020); <https://doi.org/10.1155/2020/5769071>
7. B. S. Gugelmin, L. S. Santos, H. d. A. Ponte, and C. E. B. Marino, *Mat. Res.*, **18**, No. 3: 602 (2015); <https://doi.org/10.1590/1516-1439.201514>
8. G. Louarn, L. Salou, A. Hoornaert, and P. Layrolle, *J. Mat. Res.*, **34**, Iss. 11: 1892 (2019); <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.39>
9. J. Liu, J. Liu, S. Attarilar, C. Wang, M. Tamaddon, C. Yang, K. Xie, J. Yao, L. Wang, C. Liu, and Y. Tang, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, (2020); <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.576969>
10. M. Jin, S. Yao, L.-N. Wang, Y. Qiao, and A. A. Volinsky, *Surf. Coat. Tech.*, **304**: 459 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.038>

11. S. Kavitha, R. S. Nivedita, A. John, and M. Lakshmi, *AIP Conference Proceedings*, **2082**: 050007 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5093867>
12. V. A. Nebol'sin, B. A. Spiridonov, A. I. Dunaev, and E. V. Bogdanovich, *Inorg. Mat.*, **53**: 595 (2017); <https://doi.org/10.1134/S0020168517060139>
13. M. T. Mohammed, Z. A. Khan, and A. N. Siddiqueeb, *Proc. Mat. Sci.*, **6**: 1610 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.144>
14. M. Ivashchenko, O. Smirnova, S. Kyselova, S. Avina, A. Sincheskul, and A. Pilipenko, *EEJET*, **5**, No. 6: 21 (2018); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.143793>
15. M. V. Diamanti, M. Ormellese, and M.-P. Pedefferri, *J. Exp. Nanosci.*, **10**, Iss. 17: 1285 (2015); <https://doi.org/10.1080/17458080.2014.999261>
16. A. Pilipenko, H. Pancheva, V. Deineka, R. Vorozhbiyan, and M. Chyrkina, *EEJET*, **3**, No. 6: 33 (2018); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.132521>
17. A. Pilipenko, A. Maizelis, H. Pancheva, and Y. Zhelavska, *Chem. Chem. Tech.*, **14**: 221 (2020); <https://doi.org/10.23939/chcht14.02.221>
18. A. A. Al-Swayih, *Orient. J. Chem.*, **32**, No. 6: 2841 (2016); <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/320602>
19. J. Lu, G. Wei, Yu. Yu, X. Zhao, and Yi. Dai, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **12**: 2763 (2017); <http://www.electrochemsci.org/papers/vol12/120402763.pdf>
20. A. Pilipenko, O. Smirnova, S. Gura, O. Skorynina-Pohrebna, O. Khoroshev, and T. Shkolnikova, T., *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, **15**: 1657 (2020).
21. A. Aladjem, *J. Mat. Sci.*, **8**: 688 (1973); <https://doi.org/10.1007/BF00561225>
22. Z. J. Liu, X. Zhong, J. Walton, and G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, Iss. 3: E75 (2016); <https://doi.org/10.1149/2.0181603jes>

*O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv,
17, Marshal Bazhanov Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Kinetic dependences of anodic oxidation of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy in succinate acid solutions. Final voltage value $U = 50$ V. j_a , mA/sm²: 1—0.8; 2—2.0; 3—2.8; 4—4.0; 5—6.0. c_A , g/L: a—0.5; b—1; c—5; d—10; e—25; f—50.

² **Fig. 2.** Anodic polarization dependences obtained for the $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy in succinate electrolytes. $v_p = 10$ mV/s. c_A , g/L: 0.5 (1); 1 (2); 5 (3); 10 (4); 25 (5); 50 (6).

³ **Fig. 3.** Dependences of duration of formation of the oxide film during oxidation of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy in the galvanostatic mode in solutions of succinate acid. c_A , g/L: a—5; b—10; c—25; d—50; e—60.

⁴ **Fig. 4.** Dependences of duration of formation of the oxide film during anodic oxidation of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy in succinate electrolytes on the final value of the cell voltage. c_A , g/L: a—5; b—10; c—25; d—50; e—60.

⁵ **Fig. 5.** Dependences of duration of formation of the oxide film for $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy in succinate electrolytes. j_a , mA/sm²: a—3; b—5.

⁶ **Fig. 6.** Implants made of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy with an oxide coating obtained by electrochemical oxidation: a, b—connecting plates; c—pad; d—fibula.

⁷ **TABLE.** Correspondence between voltage, thickness, and colour of films.