

АНОДНА ПОВЕДІНКА ТИТАНОВОГО СПЛАВУ Ti4Al6V У СИСТЕМІ «ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ–ВОДА–HF–NH₄F»

Пилипенко О.І.¹, Саввова О.В.¹, Воронов Г.К.¹, Фесенко О.І.¹, Зайцева І.С.¹

¹Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова,
Oleksiy.Pylypenko@kname.edu.ua

1. Вступ

Дослідження анодної поведінки титанового сплаву Ti4Al6V у змішаних органічно-водних електролітах цікаве перш за все з точки зору встановлення типу електродних реакцій, які протікають на поверхні електроду за анодної поляризації. У випадку титану такими реакціями є розчинення металу, утворення оксидних плівок або їх паралельне протікання [1–3]. Окислення аніонів або компонентів розчину на титані при анодній поляризації зазвичай протікає з незначним виходом за струмом і є побічним процесом. Для забезпечення активного розчинення титану необхідним є використання таких електролітів в яких оксидна плівка не формується або відбувається порушення пасивності вже утвореної оксидної плівки при адсорбції іонів-активаторів [4–6].

У електролітах, що слабо взаємодіють з оксидною плівкою при накладанні анодної поляризації відбувається окислення поверхневого шару металу з утворенням пасивуючих оксидних плівок [7–10]; введення до таких електролітів іонів-активаторів обумовлює формування оксидних плівок, що містять пористу складову [11]. Можливим є підбір таких електролітів, в яких при анодній поляризації буде відбуватись одночасне електрохімічне розчинення титану, формування на його поверхні оксидної плівки з її наступним травленням у розчині; в цьому випадку травлення проходить по змішаному хімічно-електрохімічному механізму.

Такі електроліти є перспективними з точки зору заміни хімічних розчинів травлення титану оскільки дозволяють виключити з процесу обробки використання досить концентрованих розчинів кислот та уникнути виділення токсичних сполук та кислотних аерозолів у повітря робочої зони.

2. Методика експерименту

Дослідження анодної поведінки сплаву проводили поляризаційним методом при накладанні на робочий електрод анодної поляризації з розгорткою потенціалу електроду від стаціонарного у бік позитивних значень. Одержані анодні поляризаційні залежності дозволяли провести оцінку анодної поведінки зразків матеріалів, визначити межі активного або пасивного стану зразків (за наявності), перепасивації, потенціал виділення кисню, діапазони густин струму для забезпечення режимів активного електрохімічного травлення металу або режимів електрохімічного полірування. Для проведення поляризаційних вимірювань використовували потенціостат-гальваностат MTech PGP-550 М с програмним забезпеченням від розробника.

Поляризаційні вимірювання проводили у трьохелектродній комірці з поліпропілену об'ємом 100 см³ за кімнатної температури. У якості допоміжного електроду використовували леговану хромо-нікелеву сталь марки X18Ni10T. Відношення площ робочого і допоміжного електродів $S_p:S_d$ складало 1:100. Потенціали робочого електроду вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електроду порівняння. Одержані значення потенціалів перераховували у шкалі нормального водневого електроду.

3. Експериментальні результати

Поляризаційні залежності, одержані на титановому сплаві у етиленгліколь-водних розчинах з додаванням фториду амонію наведені на рис. 1. Як видно з наведених даних, поляризаційні залежності сплаву у досліджених розчинах характеризуються складною формою, яка є відображенням електродних процесів, що протікають на поверхні електроду. Поляризаційна залежність, одержана на сплаві у розчині зі співвідношенням

$V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 50:50$ об. % (рис. 1, а, крива 1) має форму, характерну для металу, схильного до утворення пасивних шарів за зовнішньої анодної поляризації. Поляризація сплаву приводить до формування кривої з чітко вираженими областями активного стану (від стаціонарного значення потенціалу до потенціалу, що відповідає потенціалу початку пасивації $-0,305$ В, переходу до пасивного стану (закінчення при $E = +0,502$ В) та стану, що відповідає існуванню поверхневої плівки з ізолюючими властивостями [12]. Область перехідного стану на кривій супроводжується появою численних осциляцій потенціалу, що вказує на нестабільність поверхневого шару електрода, який утворюється за даних умов.

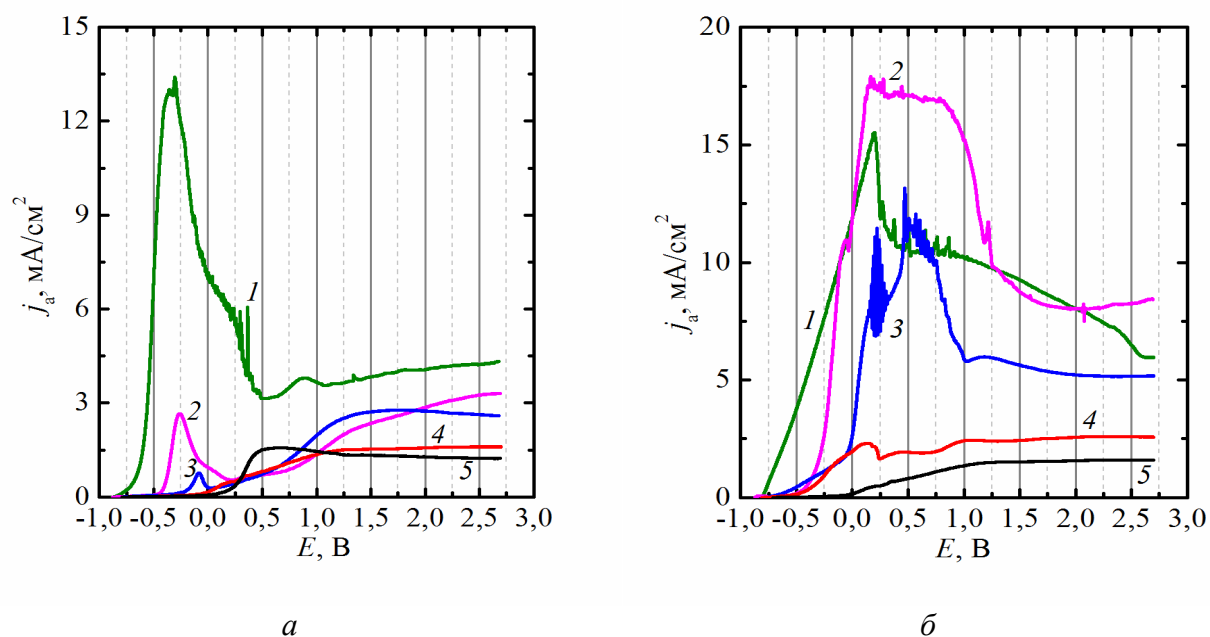


Рис. 1 Анодні поляризаційні залежності сплаву Ti_4Al_6V у етиленгліколь-водних електролітах: а – $c(HF) = 3,36$ г/дм³; $c(NH_4F) = 50$ г/дм³. $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O)$, об. %: 1 – 50:50; 2 – 60:40; 3 – 70:30; 4 – 80:20; 5 – 90:10; б – $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 80:20$ об. %; $c(HF) = 3,36$ г/дм³. $c(NH_4F)$, г/дм³: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 25; 5 – 50

Наявність значної кількості активуючих іонів у розчині викликає те, що на поверхні сплаву при формуванні пасивної плівки, яка за даних умов складається з діоксиду титану, протікають два конкуруючі процеси. Перший з них – утворення оксиду, товщина якого має зростати в умовах розгортки потенціалу у бік позитивних значень внаслідок збільшення кількості пропущеної електрики через анод; зменшенню товщини оксиду має сприяти його хімічна взаємодія з компонентами електроліту, яка приводить до утворення розчинної сполуки чотиривалентного титану $H_2[TiF_6]$. Очевидно, що хімічна взаємодія оксиду з компонентами електроліту не відбувається рівномірно по всій поверхні плівки. Якби це було так, на кривій мало би спостерігатись плавне підвищення струму, обумовлене зменшення товщини пасивного шару. Наявність осциляцій потенціалу вказує на те, що адсорбція фторид-іонів на плівці відбувається точково з утворенням окремих пор у плівці або областей місцевого розтравлювання. Саме ця місцева хімічна дія і обумовлює різкі зміни струму при розгортці потенціалу, які відображають суттєве збільшення активної площі зразка при розтравлюванні пасивного шару.

Перехід до пасивного стану у електроліті зі $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 50:50$ об. % супроводжується появою деякого мінімуму струму ($E = 0,495–0,601$ В) з подальшим плавним максимумом при $E = +0,886$ В, що поряд з загальною нестабільністю пасивного стану (поступовим зростанням густини струму від $3,14$ до $4,3$ мА/см²) вказує на протікання паралельних процесів утворення і руйнування пасивної плівки.

Значний вплив на анодну поведінку сплаву має співвідношення спирт:вода у розчині. При підвищенні $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O)$ від 50:50 до 70:30 об. % (рис. 1, а, криві 1–3) відбувається різке зниження густини струму у всьому діапазоні потенціалів електрода. Особливо цей вплив позначається у області потенціалів кривих, що відповідають активному розчиненню сплаву – при зростанні співвідношення спирт:вода з 50:50 до 70:30 густина струму піку, яка відповідає початку пасивації, знижується з 13,45 до 0,79 mA/cm^2 . Водночас на кривих зникають осциляції потенціалу, що вказує на уповільнення процесів місцевої хімічної взаємодії з електролітом. Цей ефект обумовлений підвищенням вмісту спирту у розчині, який маючи поверхнево-активні властивості, викликає зниження агресивності фторид-іонів у розчині за рахунок забезпечення гарного змочування поверхні анода і витіснення води з прианодного шару електроліту.

Навпаки, значення потенціалу електрода, що відповідає початку пасивації, при зростанні співвідношення $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O)$ зміщується у область більш позитивних потенціалів (з $-0,298$ до $-0,088$ В), що вказує на ускладнення пасивації при збільшенні частки спирту у електроліті. Після формування пасивного шару на кривих спостерігається мінімум струму за яким спостерігається поступове підвищення струму при збільшенні анодного потенціалу з виходом на плато (при $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 70:30$). При потенціалі близько $+1,92$ В на кривих, що отримані при співвідношенні спирт:вода 60:40 і 70:30 (рис. 1, а, криві 3 і 4) спостерігається інверсія струму – тобто анодна густина струму у електроліті з меншою часткою спирту стає більшою за аналогічний показник у електроліті зі співвідношенням 70:30.

Підвищення співвідношення $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O)$ до 80:20 і вище обумовлює суттєву зміну ходу залежностей (рис. 1, а, криві 4 і 5). На кривих зникають області, характерні для активного розчинення, пасивації і пасивності металу. При $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 80:20$ крива характеризується поступовим зростанням струму при досягненні потенціалу розкладання електроліту з виходом на майже горизонтальне плато при досягненні $E = +1,166$ В. При $V(C_2H_4(OH)_2):V(H_2O) = 90:10$ крива характеризується наявністю плавного плато з наступним поступовим зниженням струму до виходу на горизонтальне плато (рис. 1, а, крива 5). Осциляції струму за цих співвідношень спирт:вода відсутні, що вказує на усунення процесів місцевого руйнування пасивного шару.

Подальші дослідження були спрямовані на виявлення впливу концентрації солі у електроліті на поведінку сплаву в умовах анодної поляризації у етиленгліколь-водних електролітах. Результати проведених поляризаційних вимірювань наведені на рис. 1, б. Як видно з наведених даних, при концентраціях фториду амонію на рівні $1-5$ $г/дм^3$ накладання анодної поляризації обумовлює появу поляризаційних залежностей з чіткими ділянками, що відповідають активному розчиненню титану, області активно-пасивного стану і квазістаціонарному стану пасивації сплаву. Звертає на себе увагу той факт, що величини струмів у області активного стану, піку, пасивності, потенціали пасивації жодним чином не залежать від концентрації фториду амонію у електроліті.

Якщо вважати, що швидкість розчинення титану і пасивної плівки, сформованої на його поверхні внаслідок можливого анодного окислення, підкоряється закономірностям хімічної кінетики, то слід очікувати підвищення густини струму піку і густини струму квазістаціонарного стану при зростанні концентрації солі у розчині. Однак експериментальні дані показують, що у дійсності це не спостерігається, що вказує на більш складний характер змішаної хімічної та електрохімічної взаємодії поверхні електрода з компонентами розчину. У деяких випадках осциляції потенціалу за даних концентрацій мають впорядкований характер і можуть бути віднесені до хімічних автоколивальних процесів з електрохімічною генерацією.

Одержані дані вказують на те, що використання змішаних електролітів дозволяє проводити анодну обробку сплаву, однак для встановлення кількісних залежностей необхідно проведення додаткових досліджень з визначення впливу показників стаціонарного електролізу на характеристики модифікованої поверхні.

Суттєву різницю з вищеописаними мають поляризаційні залежності, одержані за $c(\text{NH}_4\text{F}) = 25\text{--}50 \text{ г/дм}^3$. Такі криві мають вироджену форму порівняно з кривими, одержаними при низькому солемісті у електроліті. Поляризаційну залежність, одержана на сплаві VT6 у етиленгліколь-водному електроліті з $c(\text{NH}_4\text{F}) = 25 \text{ г/дм}^3$ лише умовно можна віднести до залежності металу, схильного до пасивації при анодній поляризації. Хоча на кривій можна виділити ділянки активного розчинення, максимум струму з наступним спаданням j_a , пасивації аноду у всьому діапазоні потенціалів не спостерігається. Залежність одержана при $c(\text{NH}_4\text{F}) = 50 \text{ г/дм}^3$ взагалі характеризується наявністю поступового наростання струму при розгортці потенціалу від стаціонарного значення до $E = +1,1 \text{ В}$ з наступним виходом на майже горизонтальне плато. Взагалі єдиним однозначним висновком, який можна зробити з кривих 4 і 5 рис. 1, б є однозначне уповільнення протікання електродних процесів за даних значень концентрації фториду амонію. Можливо, це пов'язане з особливостями іонної взаємодії фторидної кислоти з її сіллю у такому складному розчиннику, як суміш етиленгліколю і води, однак без додаткових досліджень зробити однозначний висновок щодо природи цих ефектів не можна.

4. Висновки

Проведені поляризаційні дослідження титанового сплаву Ti4Al6V в системі на основі змішаного органічно-водного розчинника. Одержані експериментальні результати дозволили встановити, що характер анодної поведінки сплаву за умов поляризації визначається складом електроліту. Поляризаційні залежності сплаву у розчинах з різним співвідношенням спирт:вода мають складну форму. Поляризаційна залежність, одержана на сплаві у розчині зі співвідношенням $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O}) = 50:50 \text{ об. \%}$ характерна для металу, схильного до утворення пасивних шарів за зовнішньої анодної поляризації. Пасивація у електроліті з $V(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2):V(\text{H}_2\text{O}) = 50:50 \text{ об. \%}$ супроводжується появою мінімуму струму з подальшим плавним максимумом при, що поряд з загальною нестабільністю пасивного стану вказує на протікання паралельних процесів утворення і руйнування пасивної плівки. При $c(\text{NH}_4\text{F}) = 1\text{--}5 \text{ г/дм}^3$ накладання анодної поляризації обумовлює появу поляризаційних залежностей с чіткими ділянками, що відповідають активному розчиненню титану, області активно-пасивного стану і квазістаціонарному стану пасивації сплаву. Значення струмів у області активного стану, піку, пасивності, потенціали пасивації жодним чином не залежать від концентрації фториду амонію у електроліті.

1. Ossowska T., Olive J.-M., Zieliński A., Wojtowicz A. Effect of double thermal and electrochemical oxidation on titanium alloys for medical applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – vol. 563, iss. 15. – P. 150340.

2. Diamanti M. V., Curto B. D., Pedferri M.P. Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications // *J. App. Biomat. Biomech.* – 2011. – vol. 9, iss. 1. – P. 55–69.

3. Pedferri M.P. Titanium anodic oxidation: a powerful technique for tailoring surfaces properties for biomedical applications // *TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition.* – 2015. – P. 515–520.

4. Zahran R., Leal J. I. R., Valverde M. A. R., Vélchez M. A. C. Effect of hydrofluoric acid etching time on titanium topography, chemistry, wettability and cell adhesion // *LoS One.* – 2016. – vol. 11, no. 11. – e0165296.

5. Nádaí L., Katona B., Terdik A., Bognár E. Chemical etching of titanium samples // *Period. Polytech. Mech. Eng.* – 2013. – vol. 57, iss. 2 – P. 53–57.

6. Martikan A., Struharnansky J., Stancekova D., Czan A., Hatala M. Influence of chemical etching on surface micro-geometry of titanium implants // *Manufact. Tech.* – vol. 15, iss. 4 – P. 601–604.

7. Pilipenko A., Pancheva A., Deineka V., Vorozhbiyan R., Chyrkina M. Formation of oxide films on VT6 alloy in the conditions of anodical polarization in solutions H_2SO_4 // *EEJET.* – 2018. – vol. 3, no. 6. – P. 33–38.

8. 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 // EEJET. – 2018. – vol. 5, no. 6. – P. 21–26.
9. Smirnova O., Vovk A., Nikonov A., Zhytomyrskiy A., Mukhin Z., Pilipenko A. Production of nanosize interference-colored oxide films on the Ti6Al4V alloy surface using the method of electrochemical oxydation in succinate eletrolytes // ELNANO 2020 – Proceedings. – 2020. – P. 216–219.
10. Pilipenko A., Maizelis A., Pancheva H., Zhelavska Y. Electrochemical oxidation of VT6 titanium alloy in oxalic acid solutions // Chem. Chem. Technol. – 2020. – vol. 14, no. 2. – P. 221–226.
11. Smirnova O., Pilipenko A., Nikonov A., Mukhina Yu. 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 // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1038. – P. 77–84.
12. Pylypenko O., Smirnova O., Skorynina-Pohrebna O., Khoroshev O. Studying the insulating properties of oxide films obtained on the Ti6Al4V alloy in tartaric acid solutions using the method of electrochemical decoration by copper. – Chem. Chem. Tech. – 2021. – vol. 15, no. 4. – P. 526–535.

МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ КАЛІЙ ТИТАНАТУ З ІЛЬМЕНІТУ

Писаренко С.В.^{1,2}, Камінський О.М.¹, Денисюк Р.О.¹, Чигиринець О.Е.²

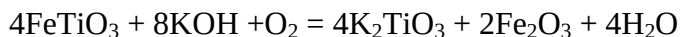
¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, alexkamin@ukr.net

²Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

На сьогодні відомо декілька основних способів вилуговування ільменіту, які в залежності від реагента-вилуговувача поділяють на кислотні та лужні. Серед кислотних способів вилуговування найбільш поширеними є хлоридний та сульфатний методи обробки ільменітового концентрату [1]. Для повного вилучення титану з ільменіту кислотними методами необхідна надлишкова кількість відповідної кислоти та довготривале нагрівання [2].

Останнім часом все більшого поширення набувають процеси лужного вилучення титану з руд. Суть такого процесу вилуговування полягає в тому, що титанвмісну сировину піддають термічній обробці калій або натрій гідроксидами. Так, авторами [3,4] було експериментально встановлено, що для утворення K_2TiO_3 оптимальними умовами проходження процесу лужного вилуговування є температура 453 К та мольне співвідношення компонентів $FeTiO_3 : KOH$ (1:2). За цих умов між ільменітом та калій гідроксидом відбувається хімічна взаємодія на повітрі:



З метою вивчення кінетичних характеристик процесів вилуговування ільменіту калій та натрій гідроксидами побудовано кінетичні криві.

На рисунку 1 зображено залежність ступеня вилучення титану(IV) від часу контакту ільменіту з калій гідроксидом за температури 453 К. Встановлено, що за перші 30 хвилин взаємодії вихідних речовин ступінь вилучення досягає майже 50 %. Максимальний ступінь вилучення титану(IV) 86,13% встановлюється після 3 годин нагріву та при подальшому нагріванні більше не змінюється.