

*Олександр БУКЕТ, Ольга ЛЕОНОВА, Денис ЧЕРНИШ*

## **ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ УЩІЛЬНЕННЯ ПАСИВНИХ ПЛІВОК ТИТАНУ**

*Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”  
пр. Перемоги, 37, м. Київ, 03056. E-mail: buket@xtf.kpi.ua*

*Oleksandr BUKET, Olga LEONOVA, Denys CHERNYSH*

## **ELECTROCHEMICAL COMPACTION OF PASSIVE TITANIUM FILMS**

*National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”  
37, Peremogy Ave., Kyiv, 03056, Ukraine. E-mail: buket@xtf.kpi.ua*

### **ABSTRACT**

Titanium and its alloys are becoming more widely used in engineering and chemical technology. Recently, new areas of the use of titanium in hemotronics and sensor technology have emerged. A feature of these industries is the measurement of weak currents that correspond to the current density near the nanoampere per square centimeter of the surface of the titanium. The corrosion that corresponds to such current densities is typical of titanium in most natural and many technological environments. At the same time, such currents of corrosion origin of their size are not acceptable for precision measuring systems. Therefore, it is necessary to develop new more effective methods for increasing the corrosion resistance of titanium.

The use of the known method of surface passivation anodizing is undesirable for the elements of electrical circuits. Increasing the transient resistance of thick oxide films after anodizing can have a bad effect on the functioning of measuring systems.

Previous studies allowed to reveal natural vibrational redox processes in the electrode-electrolyte system, which allow maintaining the optimal state of the oxidized surface to maintain a balance between the functionality of the electrodes and the magnitude of the corrosion currents. Therefore, it was proposed to use pulse-reversal polarization, which simulates the random natural or technological vibrations of the redox potential of the electrode electrolyte system and may contribute to the densification of thin passive films on titanium.

Determination of corrosion resistance of titanium is a complex task. The direct determination of corrosion losses by the gravimetry method makes it possible to obtain absolutely irrefutable results. However, the high corrosion resistance of titanium requires unacceptably large losses of time waiting to lose weight, which can determine the most accurate scales. Therefore, it used indirect estimates of corrosion resistance. A known method of polarization resistance has limitations associated with the lower limit of measuring the currents that arise in the polarization of electrodes at 10 ... 30 mV. Similar problems arise when polarized by a direct current, as in the polarization resistance indicator P5126, which is capable of measuring only up to 200 kOh for a two-electrode circuit.

It has been established that constant anode polarization at +4.0 V for 120 seconds causes the formation of a thick passive film that is yellow in color due to interference of light. The thickness of this film reaches 100 nm. This phenomenon was used as a marker of corrosion resistance. It is established that after pulse-reverse processing sharply increases the resistance to anodizing - the electrodes do not yellow. It is shown that after treatment with cathode (-0.050 V) and anode (+0.6 V) pulses duration of  $1 \cdot 10^{-5}$  s for 2...20 seconds, the titanium electrodes do not yellow after anodizing at + 3.0 ... 4.0 V. However, the last pulse-reversal mode contributes to increasing the corrosion resistance of the titanium without significantly thickening the passive film.

**KEY WORDS:** *titanium, corrosion, protection, passive film, compaction, electrochemical treatment, pulse-reversal mode.*

### **ВСТУП**

Титан та його сплави набувають все більшого поширення ув техніці та хімічній технології. Останнім часом з'явилися нові галузі застосування титану у хемотроніці та сенсорній техніці. Особливістю цих галузей є вимірювання слабких струмів, які відповідають густині струму близько наноампера на квадратний сантиметр поверхні титану. Корозія, яка відповідає таким густинам струму,

характерна для титану у більшості природних і багатьох технологічних середовищах. При цьому такі струми корозійного походження за своєю величиною неприпустимі для прецизійних вимірювальних систем. Також такі струми здатні протягом декількох місяців доростити пасивну плівку до товщини ~100 nm, внаслідок чого така плівка набуває інтерференційного забарвлення, що може бути неприпустимо, якщо деталь повинна мати поверхню з точно визначеними оптичними властивостями. Тому необхідно розробляти нові ефективніші методи підвищення корозійної тривкості титану, незважаючи на його й без того високий хімічний опір за існуючими класифікаціями.

Хімічний опір більшості металів, схильних до пасивації, підвищують такими загальновідомими методами, як активний анодний захист, що вимагає постійної або періодичної поляризації, або одно-разово піддають анодуванню з метою нарощування більш товстих і щільних пасивних плівок. Обидва методи непридатні для елементів хемотроніки і сенсорики, оскільки перший пов'язаний з поляризацією виробів за місцем їх встановлення, а другий – призводить до збільшення перехідного опору між конструкційними елементами. Зважаючи на потребу прецизійних вимірювань на рівні наноамперних густин струму, будь-яке збільшення перехідного опору між окремими фазами є неприпустимим.

Попередні дослідження [1, 2] виявили природні коливальні редокс-процеси у системі електрод–електроліт, які дають можливість утримувати оптимальний стан окисненої поверхні для підтримання балансу між функціональністю електродів, яка часто корелює із мінімізацією перехідного опору, і величиною струмів корозії, які необхідно максимально знижувати для мінімізації систематичної похибки вимірювань. Виявлено, що такі процеси при збільшенні їх частоти сприяють активації корисних функцій електродів при зниженні фонових струмів корозійної природи. Тому запропонували використовувати імпульсно-реверсну поляризацію, яка імітує випадкові природні або технологічні коливання редокс-потенціалу системи електрод–електроліт і може сприяти ущільненню та модифікації тонких пасивних плівок на титані.

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Пряме визначення корозійних втрат методом гравіметрії, не зважаючи на можливість одержувати абсолютно неспростовні результати, у даній роботі використовувати недоцільно внаслідок надто високої корозійної тривкості титану з загально технічної точки зору. Такий метод вимагав би неприпустимо великих витрат часу на очікування зміни маси, яку здатні визначити найточніші терези. Тому скористалися непрямими оцінками корозійної тривкості.

Відомий метод поляризаційного опору дозволяє реєструвати зміну корозійної тривкості металу й коректно її інтерпретувати, якщо протягом досліджень не відбувається суттєвих змін у подвійному електричному шарі [3]. У роботі використовували індикатор поляризаційного опору P5126, який був розроблений в КПІ ім. Ігоря Сікорського й має верхню межу вимірювань до 200 kOhm. Вимірювання виконували за двоелектродною схемою. Пару електродів з титану марки ВТ1-00 товщиною 0,1 mm й габаритами 40 × 4 mm занурювали у дослідний розчин і підключали до P5126, який видавав інформацію про середній для пари ідентичних електродів поляризаційний опір кожні 2min.

Корозійну тривкість титанових електродів підвищували імпульсно-реверсною поляризацією у розчинах 3 % NaCl та 6 m LiCl за класичною триелектродною схемою і з платиновим допоміжним електродом і хлоридсрібним електродом порівняння з допомогою потенціостата ПИ-50-1.1. Перший розчин імітує морську воду, а другий є гігроскопічним середовищем електроліту з високими осмотичними властивостями, яке застосовують у сенсорній техніці.

Збільшення корозійної тривкості титанових електродів аналізували також за стійкістю оптичних властивостей їх поверхні до стаціонарної анодної поляризації в обраних розчинах при збільшенні потенціалу під струмом.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З метою вибору оптимального способу імпульсно-реверсної поляризації електродів виконали серію експериментів, режими яких наведено у таблиці 1.

Одержана залежність поляризаційного опору електрохімічно оброблених титанових електродів подана на рис. 1 відносно осі категорій, яка демонструє номер режиму обробки відповідно до таблиці 1. Із рис. 1 видно, що поляризаційний опір, як характеристика опору системи проти перебігу електрохімічної реакції, очікувано зростає зі збільшенням частки анодної поляризації у режимі обробки (режими 4–7 на кривих 2 і 3, рис. 1). Вихід кривої 2 на плато при 200 kOhm пояснюється переповненням цифрового буфера індикатора і неможливістю відобразити результати вимірювань. Окрім цього, опір у 200 kOhm наближається до верхньої межі вимірювань індикатора P5126. Проте динаміка росту і випадкові відхилення вимірюваного опору, які для режиму № 5 траплялися навіть після тривалого часу вимірювань й проявляли себе на цифровому індикаторі значеннями менше 200 kOhm, дають змогу говорити про вірогідну екстраполяцію даних згідно з кривою 3. Вірність припущення щодо зростання

поляризаційного опору від режиму № 4 до режиму № 7 підтверджується інтерференційним пожовтінням поверхні титану після режиму № 7, що свідчить про утворення пасивних плівок товщиною близько 100nm.

Таблиця 1. Режими поляризації титанових електродів у 6 m LiCl  
Table 1. Polarization modes of titanium electrodes at 6 m LiCl

Параметри	Режими електрохімічної обробки						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Перший імпульс циклу, V	–	–	–0.05	–0.05	–0.05	0.60	–
Другий імпульс циклу, V	–2.00	–1.40	0.60	0.10	0.60	0.60	4.00
Тривалість імпульсу, s	60	60	1	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	120
Тривалість обробки, s	60	60	2	20	20	20	120
Примітки щодо стану поверхні після обробки	–	–	–	–	–	–	Жовта поверхня

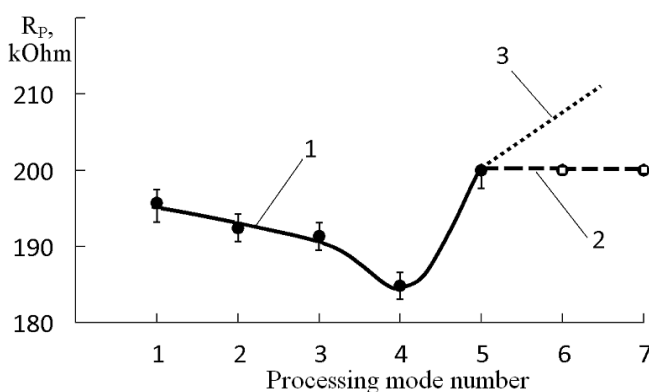


Рис. 1. Залежність поляризаційного опору електродів із полірованої титанової фольги у 6 m LiCl від режиму електрохімічної обробки при початковому опорі 149 kOhm:

1 – виміряна залежність; 2 – верхня межа вимірювання; 3 – прогнозована залежність. Режими обробки наведено у таблиці 1.

Fig. 1. The polarization resistance dependence of the polished titanium foil electrodes in 6 m LiCl from the electrochemical treatment modes by the initial resistance of 149 kOhm:

1 – measured dependence; 2 – upper measurement limit; 3 – predicted dependence.

Processing modes are given in Table 1.

Цікавими є результати рис. 1 для режимів зі стаціонарною катодною поляризацією, які показали досить високі значення опору. Це може здатися дивним, зважаючи на можливість утворення гідридів титану, які відрізняються високою провідністю. Проте нічого дивного у цьому немає, оскільки застосований прилад принципово відрізняє омичний опір середовища від поляризаційного опору процесу, який “підключений” паралельно до ємності подвійного електричного шару. Тоді підвищений опір вказує на гальмуючу функцію гідридів і частково відновлених оксидів титану на перебіг інших електродних процесів. Це робить бажаною таку обробку за потреби гальмувати корозію, якщо не зважати на нестійкість такого покриття. Тому тривалість і амплітуду катодних імпульсів варто суттєво знижувати.

Тривалість і амплітуду анодних імпульсів теж бажано знизити, але обладнання не дозволяє використовувати імпульси, коротші, ніж  $1 \cdot 10^{-5}$  s. Тому вибір оптимального режиму зупинили на мінімумі кривої з рис. 1.

Подальші дослідження вимагали усунути обмеження діапазону вимірювання хімічного опору титану, тому перейшли до оптичного методу. Для цього порівнювали колір поверхні титану до і після електрохімічної обробки. Після численних експериментів, здійснених у 3 %-му розчині NaCl, було встановлено, що режим тривалістю 1 min із послідовного чергування анодних (+1,0 V) і катодних (–0,1V) імпульсів по  $1 \cdot 10^{-5}$  s кожен дозволяє підвищити стійкість титанової поверхні до стаціонарної анодної поляризації (рис. 2). Як видно з рис. 2, обрана імпульсно-реверсна обробка не змінює оптичних властивостей поверхні титану, але після неї титан витримує анодну поляризацію до +5,0V, тоді як без неї жовтіє вже при +2,0 V. Варто відмітити, що після імпульсної обробки титан при +5,0 V набуває слабшого жовтого забарвлення, ніж непідготований титан після стаціонарної анодної поляризації при +2,0V.

Аналогічні дослідження виконані в 6 m LiCl, який використовують у сенсорній техніці, показали подібні результати (рис. 3). Титанові електроди після імпульсно-реверсної обробки витримують стаціонарну анодну поляризацію до +4,0 V, тоді як без обробки жовтіють вже при +3,0 V. Загалом, оцінюючи результати рис. 2 і рис. 3, а також додаткових не наведених дослідів, можна стверджувати, що збільшення концентрації хлориду у розчині призводить до нівелювання результатів обробок – у

концентрованих хлоридних розчинах захисний результат спостерігається тільки у режимів, наведених на вказаних рисунках.

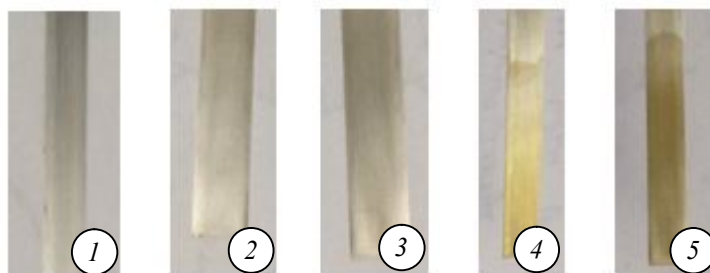


Рис. 2. Імпульсно-реверсна обробка у 3 % NaCl (2) підвищує стійкість оптичних властивостей поверхні титану (1) до стаціонарної (протягом 60 с) анодної поляризації: 3 – титан (2) після +3,0 В; 4 – титан (2) після +5,0 В; 5 – титан (1) після +2,0 В. 1 – початковий стан; 2 – після імпульсно-реверсної поляризації анодними +1,0 В і катодними -0,1 В імпульсами тривалістю кожен  $1 \cdot 10^{-5}$  с протягом 20 с.

Fig. 2. Pulse-reverse processing in 3% NaCl (2) increases the stability of the optical properties of the titanium surface (1) counter the stationary (within 60 s) anode polarization: 3 – titanium (2) after +3.0 V; 4 – titanium (2) after +5.0 V; 5 – titanium (1) after +2.0 V. 1 – initial state; 2 – after 20 seconds pulse-reverse polarization with anodic +1.0 and cathodic -0.1 V pulses (each pulses  $1 \cdot 10^{-5}$  s).

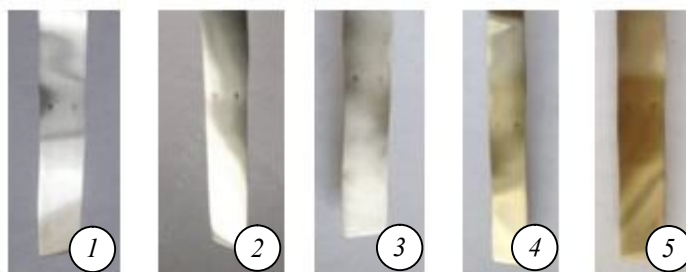


Рис. 3. Імпульсно-реверсна обробка у 6 м LiCl (2) підвищує стійкість оптичних властивостей поверхні титану (1) до стаціонарної (протягом 60 с) анодної поляризації: 3 – титан (2) після +3,0 В; 4 – титан (2) після +4,0 В; 5 – титан (1) після +3,0 В. 1 – початковий стан; 2 – після імпульсно-реверсної поляризації анодними +1,0 В і катодними -0,1 В імпульсами тривалістю кожен  $1 \cdot 10^{-5}$  с протягом 20 с.

Fig. 3. Pulse-reverse processing in 6 m LiCl increases the stability of the optical properties of the titanium surface (1) counter the stationary (within 60 s) anode polarization: 3 – titanium (2) after +3.0 V; 4 – titanium (2) after +4.0 V; 5 – titanium (1) after +3.0 V. 1 – initial state; 2 – after 20 seconds pulse-reverse polarization with anodic +1.0 and cathodic -0.1 V pulses (each pulses  $1 \cdot 10^{-5}$  s).

Уточнити властивості пасивних плівок при зміні тривалості імпульсно-реверсної обробки дає змогу СЕМ. Аналізували наявність пробоїв пасивної плівки, які мають затягуватися метатитановою кислотою. Остання, як відомо, може зв'язувати іони важких металів у малорозчинні метатитанати. Після обробки за режимом № 5 загальною тривалістю 2 і 120s, електроди промивали протягом хвилини розчином  $1 \cdot 10^{-3}$  М нітрату свинцю з  $1 \cdot 10^{-2}$  М полігексаметиленгуанідину (ПГМГ), який відіграв роль комплексоутворювача й знижував активність іонів свинцю в обмінних реакціях. Застосування комплексної солі пояснювали побоюваннями щодо можливості сорбції іонів свинцю не лише на місцях пробоїв, але й на поверхні діоксиду титану, оскільки широко відома здатність деяких нестехіометричних оксидів до обмінних реакцій [4]. Метатитанат свинцю повинен яскраво виділятися на фоні діоксиду титану на СЕМ-зображеннях. Як видно з рис. 4, збільшення тривалості обробки призводить до зменшення кількості пробоїв пасивної плівки. При цьому зменшується кількість міцно сорбованих глобул ПГМГ на поверхні оксидного шару, які залишають на знімку чорні штрихи, що не дають вторинних електронів. Хімічний аналіз у яскравих точках показує присутність до 10 % свинцю. У сірих зонах і на чорних штрихах аналіз показує 100 % титану, оскільки ні кисень, ні вуглець з азотом не здатні давати відчутний сигнал у застосованому СЕМ. Задовільного пояснення зміни сорбції ПГМГ від тривалості обробки режимом № 5 одержати не вдалося. Ймовірно, це пов'язано з більшим впливом підкладки титану через тонкі оксидні шари порівняно з товстішими.

Опосередковано підтвердити збільшення товщини шару діоксиду титану при переході від обробки 2 s до 120 s вдалося на електродах, які випадково погано відмили від солі з високим осмотичним коефіцієнтом. Якщо промивати зразки менше двох діб й змінювати воду рідше, ніж 20 разів, то

метатитанова кислота утримує електроліт, який далі при сушінні електродів сорбує вологу й прискорює корозію у місцях пробіів.

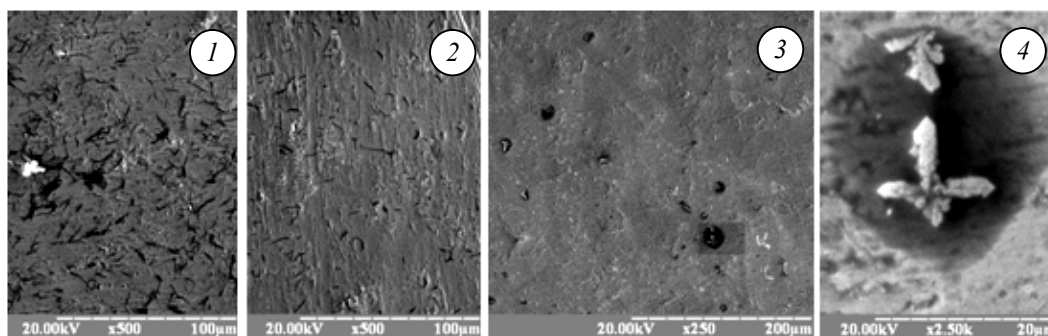


Рис. 4. СЕМ-зображення поверхні титану після імпульсно-реверсної обробки у 6 м LiCl анодними +0.60 В і катодними –0,050 В імпульсами тривалістю  $1 \cdot 10^{-5}$  с кожен протягом, с: 1, 3, 4 – 2; 2 – 120. 1, 2 – після промивання розчином комплексу свинцю(II) і ПГМГ; 3, 4 – після короткочасного промивання у дистильовані воді та корозії на повітрі протягом двох діб.

Fig. 4. SEM images of the titanium surface after a pulse-reverse processing in 6 m LiCl with anodic +0.60 V and cathodic -0,050 V pulses (each pulses  $1 \cdot 10^{-5}$  s) by duration: 1, 3, 4 – 2 s; 2 – 120 s. 1, 2 – after washing with the solution of the lead(II)-PGMG complex; 3, 4 – after short-term washing in distilled water and corrosion in air for two days.

На рис. 4(3) видно кристали хлориду літію, які виростили під час висушування у вакуумі (хімічний аналіз кристалу показав 6 % хлору). Очевидно, що вони росли, підтягуючи електроліт із темно-сірої зони корозійного ушкодження (рис. 4(4)), вкритої метатитановою кислотою (хімічний аналіз показав 0,12 % хлору). Центром цієї зони, вочевидь, є пробій пасивної плівки титану. Гелевидна метатитанова кислота в пробіі запасала електроліт під час поляризації у розчині LiCl. Після чого вона дегідратувала протягом доби й витіснила з себе гігроскопічний електроліт, який почав поглинати вологу з повітря й розвивати корозійний процес від центру в різні боки. На рис. 4 не показано, але на погано відмитих електродах, що поляризували 20 s і 120s, таких широких ушкоджень не спостерігали, що вказує на стійкішу й, вірогідно, товстішу пасивну плівку. Варто мати на увазі, що товстіша пасивна плівка означає більший перехідний омичний опір. Якісне промивання протягом 2 days з більш ніж 20-ти разовою зміною води повністю усуває такі ушкодження навіть у випадку режиму обробки протягом 2s.

## ВИСНОВКИ

Таким чином, можна стверджувати, що вдалося розробити оригінальний метод підвищення корозійної тривкості титану шляхом імпульсно-реверсної поляризації у водних розчинах електролітів анодними (+0,60 V) і катодними (–0.050 V) імпульсами тривалістю  $1 \cdot 10^{-5}$  s упродовж 2...20 s. Збільшення корозійної тривкості підтверджено зростанням поляризаційного опору електродів і їх здатністю витримувати без змін оптичних властивостей поверхні стаціонарну анодну поляризацію на 1...3 V вищу, ніж це можливо для титану без такої обробки. Варто наголосити, що збільшення поляризаційного опору не тотожне потовщенню пасивної плівки й зростанню перехідного омичного опору.

Ймовірно, запропонований метод викликає структурні зміни в тонких пасивних плівках титану, пов'язані з їх ущільненням, внаслідок чого зміна кінетики їх росту сприяє збільшенню хімічного опору матеріалу. Показово, що збільшення концентрації хлоридів у розчинах імпульсної і стаціонарної поляризації виявило тенденцію до нівелювання результатів запропонованого методу. Тобто, природа пасивних шарів кардинально не змінюється. СЕМ-зображення, у т.ч. наслідків корозії з тонкими локальними плівками розчинів хлоридів, підтвердили утворення тонких ущільнених пасивних шарів внаслідок застосування запропонованого методу до титанових електродів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Вплив корозії на приведенний опір амперометричного сенсора / О.І. Букет, О.В. Лінючева, А.В. Блуденко, О.В. Нагорний // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – Т. 50, № 5. – С. 81–86.
2. Influence of Corrosion on the Effective Resistance of Amperometric Sensor / O.I. Buket, O.V. Linyucheva, A.V. Bludenko, & O.V. Nahorni. Materials Science. 2015. **50**, No 5. P. 714–720.
3. Vasyliiev G., Brovchenko A., Herasymenko Y. Comparative assessment of corrosion behaviour of mild steels 3, 20 and 08KP in tap water. Chem. Chem. Technol. 2013. **7**. P. 477–482.
4. Chviruk V., Kushmiruk A. Behavior of manganese dioxide electrodes in system containing a solid protonic electrolyte // Russian Journal of Electrochemistry. 2000. Vol. 36, Iss. 5. P. 539–544.