

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Хіміко-технологічний факультет**

**Кафедра технології електрохімічних виробництв**

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ О.В. Лінючева

«\_\_» \_\_\_\_ 05 \_\_\_\_\_ 2018р.

**Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

**зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія**

**на тему: «Протикорозійний захист титану попередньою імпульсно-  
реверсною обробкою»**

Виконав:

студентка VI курсу, групи ХЕ-61м

Леонова Ольга Ігорівна \_\_\_\_\_

Керівник:

Доц., к.т.н.

Букет Олександр Іванович \_\_\_\_\_

Рецензент:

Доц., к.т.н.

Косогіна І.В. \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій магістерській  
дисертації немає запозичень з праць  
інших авторів без відповідних  
посилань.

Студент \_\_\_\_\_

Київ – 2018 року

**Національний технічний університет України**  
**«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**  
**Хіміко-технологічний факультет**

**Кафедра технології електрохімічних виробництв**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність (спеціалізація) – 161 Хімічні технології та інженерія (Енергоефективна технічна електрохімія та захист металів від корозії )

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ О.В.Лінючева

«\_\_»\_\_05\_\_\_\_\_ 2018 р.

**ЗАВДАННЯ**  
**на магістерську дисертацію студентці**  
**Леонівій Ользі Ігорівні**

1. Тема дисертації «Протикорозійний захист титану попередньою імпульсно-реверсною обробкою», науковий керівник дисертації Букет Олександр Іванович, доц., затверджені наказом по університету від «\_23\_»\_\_04\_\_\_\_\_ 2018р. №\_1208-с\_\_\_\_\_

2. Термін подання студентом дисертації \_\_\_\_\_

3. Об'єкт дослідження – процес утворення на поверхні титану оксидної пасивної плівки як продукту електрохімічної корозії самовільно або під дією спеціальних режимів поляризації.

4. Предмет дослідження – протикорозійні захисні властивості пасивної оксидної плівки на титані як функція режиму попередньої електрохімічної обробки.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

- оцінити придатність методів дослідження корозійної стійкості титану й обрати оптимальні з точки зору точності, адекватності оцінок та простоти виконання;
- дослідити роль електрохімічної обробки поверхні у формуванні оксидних плівок на титані;
- визначити вплив імпульсного режиму з реверсом та без нього на формування оксидних плівок титану;
- встановити оптимальний режим імпульсної обробки для одержання оксидних плівок мінімальної товщини й омичного опору при максимумі протикорозійного захисту;
- підтвердити протикорозійну стійкість розробленого режиму обробки методами, що не залежать від законів електрохімічної кінетики.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу – 18 рисунків.

7. Орієнтовний перелік публікацій – за результатами дисертації опубліковано тези доповідей та подано й прийнято до друку дві статті

9. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

#### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка

Студент

О.І. Леонова

Науковий керівник дисертації

О.І. Букет

## АНОТАЦІЯ

Протикорозійний захист титану попередньою імпульсно-реверсною обробкою / Леонова Ольга Ігорівна – Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», хіміко-технологічний факультет, група ХЕ-61м.

Магістерська дисертація освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр»: 73 с., 18 рис., 10 табл., 40 літературних джерел. Дисертація присвячена вивченню електрохімічних процесів, які проходять на поверхні титану марки VT1-00 при різних режимах імпульсно-реверсної поляризації у розчинах 6 m LiCl і 3% NaCl та встановлено оптимальний режим обробки для одержання оксидних плівок мінімальної товщини.

Проведені дослідження підтвердили запропонований спосіб підвищення стійкості до корозії титану шляхом електрохімічної імпульсної обробки. Доведено, що після такої обробки оптичні властивості поверхні титану не змінюються.

Показано, що тільки зниження тривалості імпульсів до  $1 \cdot 10^{-5}$  с дозволяє досягти захисного протикорозійного ефекту утворенням тонких і щільних оксидних плівок невидимих у видимому спектрі.

Встановлено, що протикорозійна стійкість ущільнених імпульсно-реверсною електрохімічною обробкою пасивних шарів титану зростає при збільшенні активності води розчину електроліту від 0.6 до ~1.0.

Ключові слова: діоксид титану, імпульсна обробка, протикорозійний захист, оптичні властивості титану, інтерференційні властивості діоксиду титану.

## ABSTRACT

Corrosion protection of titanium by a pre-impulse-reverse treatment / Leonova Olga Igorivna - Kyiv: National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute named after Igor Sikorsky", chemical-technological faculty, group XE-61M.

Master's thesis of educational qualification of "Master": 73 pp., 18 pp., 10 tables, 40 literary sources.

The dissertation is devoted to the study of electrochemical processes that occur on the surface of the titanium (BT1-00) at different modes of impulse-reversal polarization in solutions of 6 m LiCl and 3% NaCl, and the optimal treatment mode for obtaining oxide films of minimum thickness is established.

The conducted studies confirmed the proposed method for improving titanium corrosion resistance by electrochemical impulse treatment. It is proved that after such processing the optical properties of the titanium surface do not change.

It is shown that only a decrease in the duration of pulses to  $1 \cdot 10^{-5}$  s allows to achieve a protective corrosion effect by the formation of thin and dense oxide films invisible in the visible spectrum.

It has been established that anti-corrosion resistance of pulsed-reverse electrochemical treatment of passive layers of titanium is increased with increase of activity of water of electrolyte solution from 0.6 to  $\sim 1.0$ .

Key words: titanium dioxide, impulse treatment, anticorrosion protection, optical properties of titanium, interference properties of titanium dioxide.

## ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	12
1.1 Електрохімічні властивості титану .....	12
1.2 Пасивація титану .....	17
1.3 Корозійна стійкість титану в різних середовищах .....	18
1.4 Види корозії титану .....	21
1.5 Механізм корозійної стійкості.....	23
1.6 Способи підвищення корозійної стійкості титану в розчинах електролітів.....	24
1.7 Методи отримання пасивних плівок на титані .....	25
1.7.1 Хімічні методи .....	25
1.7.2 Фізичні методи .....	26
1.8 Пасивація шляхом попереднього окиснення або застосуванням зовнішнього струму. ....	33
1.9 Оптичні властивості оксидних плівок .....	33
РОЗДІЛ 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ.....	37
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....	40
РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	43
4.1 Визначення поляризаційного опору титанового електрода .....	43
4.2. Визначення корозійної стійкості титанових електродів за сумарним опором переносу заряду від металу в розчин .....	46
4.3. Результати СЕМ-мікроскопії поверхні титану .....	58
4.4. Результати вивчення імпедансу титанових електродів.....	60
5. ВИСНОВКИ.....	62
6. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ .....	63
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ .....	72

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Титан має дуже велику цінність у виробництві завдяки своїй високій стійкості до корозії в багатьох агресивних середовищах. Висока корозійна стійкість титану обумовлена присутністю захисних пасивуючих плівок на його поверхні, які складаються з оксидів різного складу. Тонкі плівки діоксиду титану володіють цілим набором чудових фізичних властивостей: висока діелектрична стала, механічна і хімічна стабільності, високі ізоляційні властивості. Також здавна було помічено, що титан має високі відбивні властивості, тому на сьогодні оптичні властивості титану використовують у промисловості. Діоксид титану має високе значення показника заломлення і коефіцієнта пропускання світла у видимому діапазоні. Це знайшло застосування у прецизійному обладнанні для точних вимірів, такому як конденсаційні гігрометри, в яких встановлені титанові дзеркальця на яких конденсується волога.

Також титан з ущільненою захисною плівкою має декоративне значення у місцях де поверхня має бути дзеркальною, але міцною і корозійностійкою.

Модифікування оксидних плівок титану, яке підвищує його корозійну стійкість представляє значний інтерес.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Роботу проводили в рамках вирішення науково-технічної проблеми створення єдиної теорії для електрохімічних систем всіх типів, яка має чітко визначати місце і роль процесів та мікро- і наноструктурованих електродних матеріалів одночасно у формуванні та функціонуванні цих матеріалів та упорядкованих поліфазних систем на їх основі. Дана дисертаційна робота визначає роль названих процесів і матеріалів у підвищенні корозійної стійкості вентильних металів, а саме – титану. Робота виконана за проектом НДР 2920-ф «Наукові основи та закономірності електрохімічних процесів формування упорядкованих нанорозмірних та мікрорівневих матеріалів хемотроніки»

Державного фонду фундаментальних досліджень Міністерства науки і освіти України (2016 р., номер державної реєстрації 0116U003761) у відповідності з Наказом МОН України від 25.02.2016 № 158 та Наказом НТУУ «КПІ» від 15.03. 2016 р. № 2-34 у рамках пріоритетного напрямку “Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави”, пріоритетного тематичного напрямку “Найважливіші проблеми хімії та розвитку хімічних технологій” у секції № 8 “Електрохімія та технічна електрохімія” піднапряму секції № 8.3 “Наукові основи процесів електрохімічного осадження металів і сплавів, електрокристалізації тощо”. Додаткові дослідження імпедансу електродів проводили за підтримки та на матеріально-технічній базі Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.И. Вернадського Національної Академії наук України, а СЕМ-мікроскопію – за підтримки та на матеріально-технічній базі Інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дослідження є розробка електрохімічного методу модифікації поверхні титану для підвищення його корозійної стійкості. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- оцінити придатність методів дослідження корозійної стійкості титану й обрати оптимальні з точки зору точності, адекватності оцінок та простоти виконання;
- дослідити роль електрохімічної обробки поверхні у формуванні оксидних плівок на титані;
- визначити вплив імпульсного режиму з реверсом та без нього на формування оксидних плівок титану;

- встановити оптимальний режим імпульсної обробки для одержання оксидних плівок мінімальної товщини й омичного опору при максимумі протикорозійного захисту;
- підтвердити протикорозійну стійкість розробленого режиму обробки методами, що не залежать від законів електрохімічної кінетики.

**Об'єкт дослідження** – процес утворення на поверхні титану оксидної пасивної плівки як продукту електрохімічної корозії самовільно або під дією спеціальних режимів поляризації.

**Предмет дослідження** – протикорозійні захисні властивості пасивної оксидної плівки на титані як функція режиму попередньої електрохімічної обробки.

**Методи дослідження.** У роботі використовували електрохімічні методи: хроновольтамперометрія, одержання спектрів електрохімічного імпедансу на електрохімічному модулі PGSTAT302N Metrohm Autolab 30; інтерферометрія в оптичному діапазоні, СЕМ-мікроскопія.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

- вперше запропоновано спосіб підвищення протикорозійної стійкості титану шляхом електрохімічної обробки послідовним чергуванням імпульсів анодної і катодної поляризації протягом близько 20 с;
- показано, що зниження тривалості імпульсів до  $1 \cdot 10^{-5}$  с сприяє одержанню тонших і щільніших пасивних плівок з кращим протикорозійним захистом при тому, що їх омичний опір знижується;
- виявлено, що оптимальна величина катодних імпульсів лежить близько -0.050 В, а анодних залежить від низки факторів, основним з яких є температура – її зниження змушує підвищувати амплітуду анодної поляризації від +0.60 В при 40 °С до +1.00 В при 16 °С;
- встановлено, що протикорозійна стійкість ущільнених імпульсно-реверсною електрохімічною обробкою пасивних шарів титану зростає

при збільшенні активності води розчину електроліту від 0.6 до ~1.0, що вірогідно пов'язано зі здатністю води зберігати свій фазовий стан в тонших шарах.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблений метод підвищення корозійної стійкості титану є найбільш придатним для забезпечення збереження оптичних властивостей титанової поверхні, що може бути використано, наприклад, при виготовленні робочих тіл дзеркальних гігрометрів або дзеркал в інших оптичних пристроїв призначених для функціонування в важких умовах з точки зору механічних навантажень та корозійної агресивності середовища.

**Особистий вклад пошукача.** Пошукачем виконаний комплекс досліджень процесів пасивації поверхні титану в різноманітних режимах електрохімічної обробки та дослідження властивостей модифікованої поверхні оптичними й електрохімічними методами, включаючи визначення електрохімічного імпедансу за допомогою Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України та СЕМ-знімки поверхні за підтримки Інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського". Також виконано первинну обробку експериментальних даних й оформлено їх у графічній формі. Пошукачем виконано пошук літератури за темою дисертації та оформлені результати роботи для їх публікації у вигляді тез доповідей і статей.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень представлені на конференціях «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів.» (м. Київ, 2018 р.) зі здійсненням стендової доповіді, опубліковано тези доповіді в рамках VIII міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 2017 р.), XIV міжнародній конференції «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів «Корозія-

2018» (м. Львів, 2018), XIII всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2018 р.), VII міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2018 р.),

**Публікації.** За результатами дисертації опубліковано тези доповідей та подано й прийнято до друку дві статті – одна до провідного фахового видання України (Фізико-хімічна механіка матеріалів, м. Львів), а друга – до колективної монографії за результатами роботи міжнародного товариства електрохіміків у м. Києві *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry*.

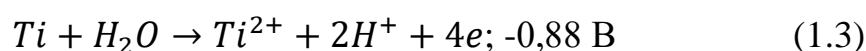
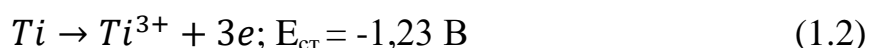
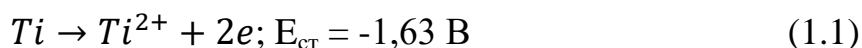
## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Електрохімічні властивості титану

Корозія металів у водних розчинах зумовлена електрохімічними процесами. Вивчення електрохімічної поведінки металів у розчинах електролітів дозволяє визначити загальні закономірності і виявити природу їх корозійної стійкості. Для титану характерна висока стійкість до корозії у більшості водних розчинів при порівняно високій хімічній активності, тому вивчення його електрохімічних характеристик представляє особливий інтерес.

Стандартний електродний потенціал є першим критерієм корозійної стійкості металу: чим він більш від'ємний, тим меншою корозійною стійкістю в інших рівних умовах володіє метал. Електрохімічні і термодинамічні розрахунки та експериментальне визначення електродного потенціалу титану показали, що як у алюмінію, магнію, заліза і деяких інших металів, він має необоротний характер.

Стандартний електродний потенціал металу є однією з його електрохімічних характеристик, яка визначає ступінь його електрохімічної стабільності. Стандартні електродні потенціали іонізації атомів титану для реакцій



Виходячи з цих даних, можна вважати, що титан термодинамічно досить нестійкий, так як потенціали іонізації атому титану більш від'ємні, ніж стандартний потенціал водневого електроду ( $E_{ст}(H_2) = 0$ ). Відповідно до цих значень потенціал титану має витіснити водень із води. Однак він не розчиняється не лише у воді, але й у розбавлених розчинах кислот. Причиною знаходження титану в цих умовах в пасивному стані є утворення

на його поверхні захисної плівки, нерозчинної у воді і розбавлених кислотах, що виключає прямий контакт між електролітом і металом. Склад цієї плівки змінюється залежно від зовнішніх умов.

За теоретичними даними, титан можна поставити поряд із магнієм та алюмінієм, а за експериментальними даними його електродний потенціал близький о кадмію та кобальту.

В хімічних сполуках титан проявляє валентність, яка дорівнює (II) і (III); однак найбільш характерними для титану є сполуки з валентністю (IV).

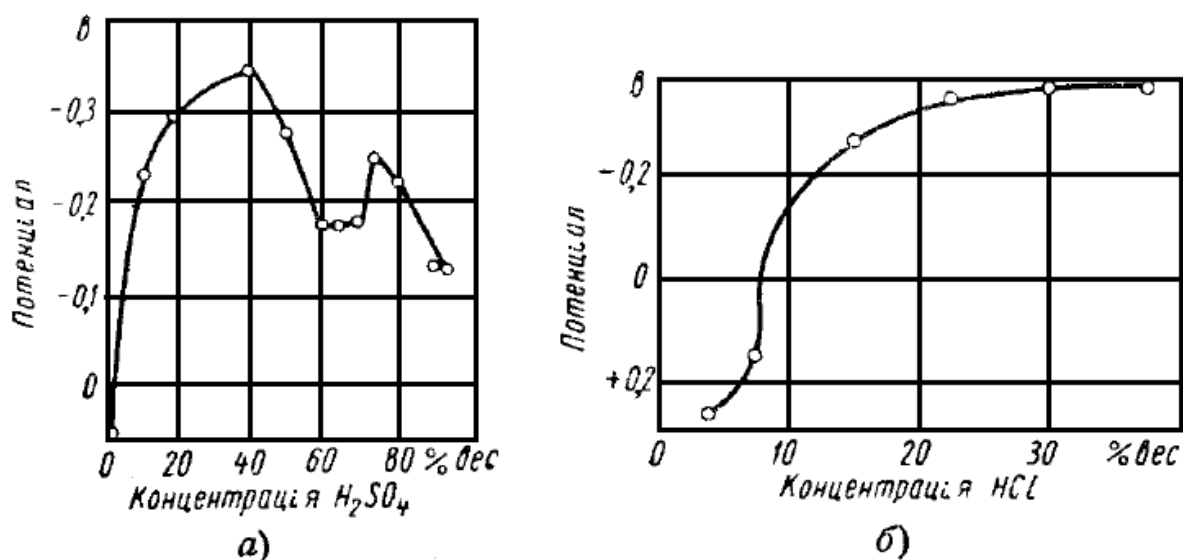


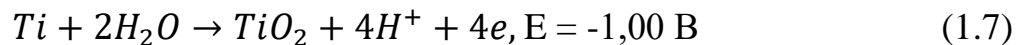
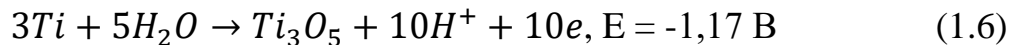
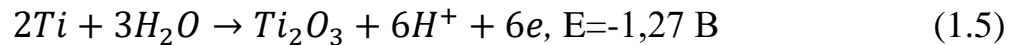
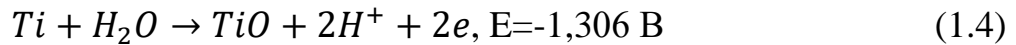
Рисунок 1.1 – Залежність електродного потенціалу титану від концентрації: а – сірчаної кислоти, б – соляної кислоти

Сполуки двовалентного титану у водних середовищах нестійкі, легко окислюються, переходячи в сполуки тривалентного, а далі і чотиривалентного титану. Іон тривалентного титану з легкістю утворює комплексні сполуки, є сильним відновником; у присутності кисню окислюється, переходячи в іон чотиривалентного титану, сполуки якого найбільш стійкі. Більшість солей чотиривалентного титану є похідними від іона титанілу  $TiO^{2+}$ , який також є комплексоутворювачем.

Найбільше значення мають кисневі сполуки титану, так як його висока корозійна стійкість забезпечується утворенням на поверхні захисних окисних

плівок. Кисень володіє надзвичайно високою здатністю до розчинення у  $\alpha$ -титані, при чому його розчинення супроводжується утворенням твердих розчинів впровадження.

Окиснення титану відбувається за реакціями:



На рисунку 1.1 представлені залежності стаціонарних потенціалів титану від концентрації сірчаної та соляної кислот.

Якщо розведені до 5%-вої концентрації розчини сірчаної та соляної кислот контактують з повітрям, то титан у таких розчинах має потенціал значно більш додатний, ніж потенціал водневого електрода. Тому корозія з водневою деполяризацією у цих умовах неможлива, метал знаходиться у пасивному стані. У кислотах концентрацій 10% і вище (за тих самих умов) титан знаходиться в активному стані, так як плівка починає руйнуватися, і потенціал його значно більш від'ємний, ніж потенціал водневого електроду. У цих умовах можлива корозія титану з водневою деполяризацією. З підвищенням концентрації (до 40%) соляної та сірчаної кислот потенціал титану зміщується у негативний бік, що свідчить про значне полегшення анодного процесу розчинення титану порівняно з катодним, що знову-таки пояснюється змінами в захисних властивостях плівки.

У сірчаній кислоті концентрацій 50-70% потенціал титану більш позитивний, ніж у 40%-вій кислоті, що пов'язано з уповільненням анодного процесу внаслідок настання пасивації після нетривалого корозійного розчинення.

Подальше збільшення концентрації кислоти до 70-80% викликає зсування потенціалу в негативний бік, так як у цих умовах титан не може пасивуватися. Більш позитивне значення потенціалів у кислоті цих

концентрації порівняно з потенціалами в 20-50%-вій  $H_2SO_4$  пояснюється появою нового катодного процесу - відновлення сірчаної кислоти до молекулярної сірки, а в сильно концентрованій кислоті (вище 90%) також і ускладненням анодного процесу розчинення титану унаслідок утворення на його поверхні оксидної плівки складу  $Ti_3O_5$

Потенціали титану в плавиковій кислоті, найбільш агресивної відносно цього металу, значно більш від'ємні, ніж у сірчаній і соляній кислотах, що можна пояснити більш ефективним розчиненням оксидних плівок іонами фтору.

На активній поверхні титану в умовах безперервної її зачистки у розчині, який контактує з повітрям, перебігає ряд електрохімічних реакцій . анодним процесом розчинення титану з реакція (1.2);

Катодними процесами є:

Воднева деполяризація



Киснева деполяризація



Так як потенціал титану має більш негативне значення, ніж потенціал водневого електроду, то киснева деполяризація здійснює незначний вплив на стаціонарний потенціал металу. В цих умовах стаціонарний потенціал буде визначатися кінетикою протікання анодного процесу розчинення металу за другою реакцією (1.2) і катодного процесу за реакціями (1.8 – 1.11) [1].

Серед оксидів титану найбільш вивченими є  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ , . Оксид  $TiO$  має основні властивості, тому легко розчиняється в кислотах, а саме у розведених сірчаній та соляній кислотах з виділенням водню і подальшому окисненні титану до три- і чотиривалентних іонів. У азотній кислоті  $TiO$  не розчиняється , але при кип'ятінні в ній переходить в титанову кислоту

( $\text{H}_4\text{TiO}_4$ ). При нагріванні на повітрі  $\text{TiO}$  стійкий о температури  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , вище якої швидко окислюється до  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}$  має гранецентровану решітку.

Оксид  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  має ромбодричну решітку, має основні властивості. Не розчиняється в сірчаній і соляній кислотах розведених і середніх концентрацій. У концентрованій сірчаній кислоті розчиняється, утворюючи фіолетовий розчин.

Вищий оксид титану  $\text{TiO}_2$  може існувати в трьох кристалографічних модифікаціях: рутил (тетрагональна решітка), анатаз (тетрагональна решітка з параметрами, відмінними від параметрів рутила), брукіт (ромбічна решітка). Оксид  $\text{TiO}_2$  має амфотерні властивості, хімічно дуже стійкий. Не розчиняється в розбавлених і холодних концентрованих кислотах (за винятком  $\text{HF}$ ). У гарячій концентрованій сірчаній кислоті  $\text{TiO}_2$  розчиняється, поступово перетворюючись на сірчаноокислу  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  або основну сірчаноокислу сіль  $\text{TiOSO}_4$ . Двоокис титану є напівпровідником n-типу (з електронною провідністю).

Водневі сполуки титану – гідриди утворюються на його поверхні при корозійному розчиненні титану в кислотах унаслідок взаємодії поверхні з воднем, що виділяється під час корозії. Гідрид титану має гранецентровану кубічну решітку. При поглинанні водню густина титану зменшується. Густина гідриду  $\text{TiH}_{1,62}$  приблизно на 13% менша за густину чистого титану.

У атмосфері азоту при дуже сильному нагріванні на титані утворюється тонкий шар його нітриду. Такий шар значно покращує антифрикційні властивості титану, тому азотування є одним із методів його поверхневого зміцнення.

Нітрид титану майже не розчинний у сірчаній та соляній кислотах за кімнатної температури і температурі кипіння за винятком киплячих розчинів концентрованої сірчаної кислоти. Висока хімічна стійкість нітридів титану дозволяє вважати, що азотування титану є методом не лише поверхневого зміцнення, але й підвищення його корозійної стійкості

## 1.2 Пасивація титану

Так як титан є термодинамічно нестійким металом, то його висока корозійна стійкість у ряді хімічних середовищ пояснюється його пасивним станом, який зумовлюється утворенням на поверхні титану пасивних плівок. Пасивний стан металу можна вважати стійким тільки у тому випадку, якщо він самовільно поновлюється, наприклад, після зовнішнього механічного руйнування захисної плівки.

Тип та ефективність утворюваної плівки залежать від середовища. На основі потенціальних кривих можна вважати, що перед пасивацією відбувається утворення адсорбційного шару, з якого далі утворюється пасивуючий оксидний шар. Він має низьку електронну провідність і тому повністю запобігає або уповільнює подальшу розчинність металу.

Теоретичні положення про корозійні властивості титану виникли на основі рівноважної діаграми  $Ti - TiO_2 - H_2O$ , побудованої за допомогою термодинамічних даних, а також на основі поляризаційних кривих, які характеризують кінетику корозії титану в водних розчинах. Виходячи із законів термодинаміки, при потенціалі нижче  $-1,75$  В корозія титану неможлива. При більш високому потенціалі є область існування стабільного іона  $Ti^{2+}$ , тобто титан переходить у розчин і починається корозія.

Так, наприклад, титан розчиняється при  $pH=0$  і від'ємному потенціалі нижче  $-0,3$  В, тоді як при підвищенні потенціалу приблизно до  $0,2$  В утворюється стабільний оксид титану. Якщо цей оксид не має пор і має низьку іонну провідність, то він може захистити метал від корозії. При  $pH$  більше 8 немає потенційної області, в якій може відбуватися корозія. При потенціалі більше, ніж  $1,5$  В, особливо при високих значеннях  $pH$ , корозійні властивості можуть бути різними. Оксидний шар може бути розчинений в сильно лужному середовищі [2].

### 1.3 Корозійна стійкість титану в різних середовищах

Титан стійкий у азотній кислоті в усьому інтервалі концентрацій при температурі до 100 °С. В умовах більш високих температур у присутності певних інгібіторів стійкість ще зберігається, проте в чистій азотній кислоті відбувається посилена корозія при максимальному вмісті близько 50%  $\text{HNO}_3$ . Титан стійкий у царській горілці за кімнатної температури і лише незначно кородує в її розчині.

Наявність іонів хлору в окислювальному розчині, наприклад у випадку  $\text{FeCl}_3$  або  $\text{CuCl}_2$  обумовлює не лише рівномірну корозію, а й точкову. В середовищах, які містять іони хлору, при наявності окисників титан не кородує, якщо мала концентрація іонів водню. До таких середовищ відносять розчини солей, у тому числі фізіологічні сольові розчини з  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{MgCl}_2$ , а також морську воду. У таких розчинах утворюється покриття з  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . В киплячому розчині морської води титан також не руйнується, хоча деякі концентровані розчини хлоридів, наприклад  $\text{AlCl}_3$  (>10%),  $\text{CaCl}_2$  (>30%) або  $\text{ZnCl}_2$  (>75%), за підвищеної температури можуть викликати корозію титану.

Титан стійкий у водних розчинах, що містять гіпохлорит натрію, двоокис хлору або хлор. Він стійкий навіть у середовищі вологого хрому або бромю, однак при вмісті вологи менше 0,01% титан реагує зі спалахом з обома елементами навіть з кімнатної температури, утворюючи хлорид і бромід титану.

В ґрунті з різним значенням рН корозії не відбувається. Зі слабким розчином лугу титан не реагує. Луги з більш високою концентрацією при нагріванні (наприклад 40%-вий розчин  $\text{NaOH}$  при 80°C) все ж таки роз'їдають метал.

Титан нестійкий у ряді без кисневих мінеральних кислот (плавикової, соляної, сірчаної, фосфорної) при підвищених концентрації і температурі. Титан помітно взаємодіє з деякими органічними кислотами – щавлевою, мурашиною, три хлороцтовою. Швидкість розчинення металу в цих

середовищах часто залежить від вмісту в них кисню повітря. В розчинах технічної концентрації швидкість розчинення металу можна знизити за допомогою добавок інгібіторів.

У розчинах соляної кислоти титан кородує з виділенням водню. При певних концентраціях кислоти і температурах, залежно від доступу кисню в корозійне середовище, титан може переходити з пасивного стану в активний. В розчинах соляної кислоти дуже низьких концентрацій титан здатний пасивуватися за рахунок утворення захисних гідридних плівок. Так при 60°C він стійкий в розчинах концентрацією не вище 3%, а при 100°C – не вище 0,5% HCl. Зі збільшенням концентрації і підвищенням температури соляної кислоти швидкість корозії титану збільшується.

Інтенсивність корозії титану в соляній кислоті можна зменшити шляхом додавання в розчин сповільнювачів корозії - окисників (азотна кислота, хромовая,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2$  та ін.), а також солей деяких металів (міді, заліза, платини і ін.) . При цьому потенціал нової системи титан - розчин набуває більш позитивного значення. У такому оксиді, як  $TiO_2$  число дефектів решітки на границі оксид - газ настільки мало, що досить незначної кількості кисню, щоб їх ліквідувати. Знову з'являються в процесі розчинення дефекти завдяки присутності кисню будуть усуватися, тобто процес пасивації переважатиме над процесом розчинення титану.

Дія добавок пояснюється їх адсорбцією на поверхні титану з наступною частковою хемосорбцією, що створює захисний шар, який обумовлює пасивність. Також встановлено, що присутність вільного хлору різко знижує швидкість корозії титану в соляній кислоті. Так, при безперервному насиченні хлором соляної кислоти титан стійкий при 20°C при всіх її концентраціях, при 60°C - до 20%-вої і при 90°C - до 10%-вої концентрації.

Титан інтенсивно кородує в плавиковій кислоті в усьому інтервалі концентрацій та в інших кислих середовищах, які містять іони фтору. Дію

цієї середовищ можна частково пригнітити введенням окислювальних добавок.

Незначна швидкість корозії титану в розведеній сірчаній кислоті, так само як і в соляній, вказує на утворення на поверхні титану захисної плівки. При додаванні у розчин сірчаної кислоти деяких солей значно уповільнюється процес корозії технічних марок титану. При пропусканні через розчин сірчаної кислоти вологого газоподібного хлору швидкість корозії титану різко уповільнюється.

Сухий газоподібний хлор викликає сильну корозію титану. При взаємодії титану з сухим хлором виникає небезпека займання хлориду; при наявності невеликої кількості води, навіть порядку 0,005%, корозії титану у хлорі припиняється.

Точкова корозія титану може з'являтися в розчині з хлоридами, наприклад у розчині з 75%  $ZnCl_2$ , 5%  $HCl$  і 1%  $FeCl_2$ . Схильність до утворення точкової корозії посилюється при наявності механічних пошкоджень і забрудненій поверхні. Забруднення металу можуть в окислювальних розчинах  $HCl$  при підвищеній температурі або концентрації  $HCl$  в тріщинах можуть призвести до прориву пасивуючого шару і внаслідок цього до точкової корозії.

Титан має високу корозійну стійкість в багатьох органічних середовищах. Титан стійкий в мурашиній кислоті майже всіх концентрацій (лише 30-50%-ва кислота за температури кипіння викликає його корозію), у розчинах оцтової кислоти будь-якої концентрації, в киплячій хлороцтовій кислоті. Титан стійкий у розчинах солянокислого аніліну, в киплячих розчинах хлор заміщених вуглеводнів, нікотинової кислоти, у процесах діазотування аніліну, спиртах та ін. Значна корозія титану та його сплавів спостерігається в киплячій лимонній кислоті, а також в щавлевій кислоті.

У розплавах титан поводить себе по-різному: в розплавленому хлористому натрії у присутності повітря піддається сильній корозії; при відсутності повітря або в атмосфері нейтрального газу корозія незначна.

У розплаві цинку титан піддається сильній корозії: при збільшенні температури швидкість корозії збільшується і при 600°C титан повністю розчиняється. У розплавленому вісмуті, олові, свинці при 300°C, калії та натрії при 600°C, розплавленій сірці при 240°C титан стійкий [4].

#### 1.4 Види корозії титану

*Контактна* (гальванічна) корозія спостерігається при зіткненні в корозійній середовищі двох різнорідних металів або сплавів. У цьому випадку вирішальну роль відіграє різниця потенціалів металів, що контактують в даному середовищі, а також співвідношення площ деталей цих двох металів. Поведінка титанових сплавів, що знаходяться в контакті з іншими металами, в першу чергу визначається корозійним середовищем. Слід розрізняти дві групи середовищ: середовища, де титан надійно пасивується і має високу корозійну стійкість (розчини нейтральних або майже нейтральних солей, природні води, атмосферні умови, азотна кислота та ін.), і середовища, в яких титанові сплави можуть бути в пасивному та активному стані (сірчана і соляна кислоти) або де титан взагалі не має корозійної стійкості (плавикова кислота, розчини фторидів).

У першій групі середовищ контакт з іншими металами і сплавами не впливає на корозію титанових сплавів, але швидкість корозії контактуючого металу може значно підвищуватися. Тому в таких середовищах особливу увагу слід приділяти забезпеченню необхідної корозійної стійкості металу або сплаву, який контактуватиме з титаном. Для зменшення корозії металів, що контактують з титаном до необхідного рівня необхідно встановлювати, де це можливо, ізолюючі прокладки.

У другій групі середовищ контакт з іншими металами може чинити сильний вплив на швидкість корозії як титану, так і контактуючого металу в залежності від природи середовища і металу.

Розглянемо деякі фактичні дані для кількісної оцінки посилення корозії контактуючих з титаном металів і сплавів в середовищах першої групи.

Найбільш вивчена контактна корозія в морській воді і водному 3%-ому розчині NaCl. Незалежно від контактуючого металу титан в 3%-ому розчині NaCl і морській воді при природній аерації залишається в пасивному стані і практично не кородує. Однак в деяких випадках титан може наводнюватися, і це вимагає обережності і перевірок для уникнення водневої крихкості. Ступінь посилення корозії (перший важливий фактор) визначається пасивним природним потенціалом металу або сплаву в даному середовищі, тобто різницею потенціалів титану і контактуючого металу. У 3%-ому розчині NaCl різниця потенціалів між титаном, з одного боку, і Zn, Cd, Mg, Fe, Al і Cu - з іншого, досить велика, тому швидкість корозії цих металів в контакті з Ti помітно збільшується: Zn, Cd і Al в 5-60 разів; Fe і Cu в меншій мірі, а корозія магнію збільшується в 3 рази навіть при впливі водопровідної води. На корозійну поведінку Ni, Cr, Ag і корозійностійкої сталі аустенітного класу контакт з титаном в 3%-ому розчині NaCl практично не діє за рахунок близькості потенціалів.

Другим важливим фактором, який визначає швидкість контактної корозії, є співвідношення контактуючих з розчином площ анода і катода 1:10 і 10:1. Ці дані свідчать про те, як сильно прискорюється контактна корозія при збільшенні відносної площі катода (титана).

Третім важливим фактором при контактній корозії є посилення особливих видів корозії, які слід вимірювати за глибиною корозійних уражень.

Для зменшення впливу контакту з титаном на корозію спряжених з ним металів можна застосовувати метод протекторного захисту.

*Щілинна корозія і пітинг.* Довгий час на основі ранніх досліджень вважалося, що титан не схильний до щілинної та пітингової корозії у морській воді та інших нейтральних розчинах. Перші випадки незначної щілинної корозії титану і його сплавів у морській воді було виявлено в 1965 році [5]. Широке використання титану в хімічній промисловості, на електростанціях і в опріснювальних установках морського базування и в

суднобудуванні показало, що в деяких умовах титанові сплави можуть мати явно виражену щілинну корозію і пітинг [4]. Встановлено, що основними факторами появи цих видів корозії є висока концентрація хлоридів, високі температури і кислотність розчинів. Унаслідок сильної щілинної корозії спостерігають випадки виходу з ладу титанових теплообмінників, які працюють при контакті з гарячою морською водою, систем трубопроводів.

### 1.5 Механізм корозійної стійкості

Висока корозійна стійкість титану в лужних, кислотних і нейтральних розчинах, природних умовах пояснюється наявністю на його поверхні пасивуючої оксидної плівки, скла якої залежить від умов оточуючого середовища.

В сірчаній, соляній, фосфорній, плавиковій кислотах пасивний стан титан зберігається лише в розведених розчинах, оскільки захисна оксидна плівка, яка складається з нижчих оксидів титану, розчинна в цих середовищах. Оксидна плівка з вищого найбільш стійкого оксиду  $TiO_2$  в цих середовищах без зовнішньої анодної поляризації утворюватися не може.

Корозійне розчинення титану в кислоті починається після розчинення оксидної плівки (складу  $TiO$ ), що утворюється на повітрі. Анодним процесом корозійного розчинення титану є друга реакція (1).

Основним катодним процесом є воднева деполяризація за реакцією (2) для кислого середовища. Роль кисневої деполяризації незначна, так як стаціонарний потенціал титану в активному стані значно більш від'ємний, ніж потенціал водневого електрода. В концентрованій сірчаній кислоті, окрім водневої деполяризації з'являється новий катодний процес – відновлення сірчаної кислоти до молекулярної сірки і сірководню.

Корозійне розчинення титану в кислотах, що супроводжується виділенням водню, як правило, уповільнюється у часі, унаслідок утворення захисного шару гідриду титану. Ця сполука має меншу швидкість розчинення в кислотах, ніж металічний титан.

Таким чином, захисні шари на титані можуть складатися з оксидів, а також із гідридів або складних композицій, коли поряд із гідридом присутній оксид [1].

### **1.6 Способи підвищення корозійної стійкості титану в розчинах електролітів**

Залежність швидкості корозії від потенціалу показує, що корозійна стійкість титану може бути підвищена зміщенням його потенціалу як в негативний так і в позитивний бік.

Зміщення потенціалу в негативний бік, окрім зовнішньої катодної поляризації (катодний захист), може досягатися введенням у корозійне середовище катодних інгібіторів, які підвищують перенапругу водню на титані. Цей метод захисту, широко застосовують, наприклад, для залізних і сталевих конструкцій, але він не є ефективним для титану. При катодній поляризації титану в кислотних розчинах швидкість його корозії, хоча і знижується, але досягається це накладанням катодного струму дуже високої щільності. Крім того, слід враховувати, що при катодній поляризації йде інтенсивне поглинання водню, що значно погіршує механічні властивості титану і сприяє його корозійному розтріскуванню. Тому захист титану катодною поляризацією має обмежене застосування.

Протикорозійний захист титану зсувом потенціалу в позитивну сторону є набагато більш ефективним. При цьому титан може бути переведений в пасивний стан, якщо його стаціонарний потенціал стане більш позитивним, ніж водневий потенціал. Таким способом швидкість корозії титану може бути знижена в декілька сотень разів. Пасивний стан титану у результаті зміщення його потенціалу в позитивний бік можна досягти:

- 1) Анодною поляризацією зовнішнім струмом (анодний захист);

2) Контакт з більш електропозитивним металом або осадженням на поверхні титану пористого покриття більш електропозитивного металу;

3) Легування титану більш благородним металом з низькою перенапругою водню;

4) Введенням в корозійне середовище окисників;

5) Введенням в корозійне середовище катіонів благородних металів.

Усі ці способи підвищення корозійної стійкості титану базуються на його здатності легко пасивуватися при впливі зовнішнього або внутрішнього (корозійного) анодного струму.

Анодна характеристика самого титану, тобто спроможність його до анодного розчинення або пасивуванню, залишається при цьому незмінною.

а) металами, більш схильними до пасивації, ніж титан; при цьому гальмування анодного процесу буде здійснюватися шляхом утворення на поверхні титану пасивних плівок, більш стійких, ніж плівка на чистому титані;

б) металами, які термодинамічно більш стабільні, ніж титан; при цьому гальмування анодного процесу буде здійснюватися підвищенням зв'язку енергії між різнорідними атомами сплаву, а також між атомами та електронами в сплаві.

Для підвищення корозійної стійкості титану можуть бути також використані інгібітори, при специфічній адсорбції яких на поверхні титану буде підвищуватися перенапруга реакції його анодного розчинення.

## **1.7 Методи отримання пасивних плівок на титані**

### **1.7.1 Хімічні методи**

У роботі [6] для отримання плівок діоксиду титану з бактерицидними властивостями використовували процес плазмо-стимульованого хімічного осадження з парової фази. Процес осадження проводили в пластинчатому

високочастотному реакторі. У якості джерела титану використовували рідкий  $TiCl_4$ . Пари  $TiCl_4$ , які приносив аргон, надходили в активну хону реактора і змішувалися з киснем. Високочастотна потужність змінювалась в межах 20-300 Вт. У результаті було отримано високоякісний  $TiO_2$ , про що свідчать результати вимірювань оптичних властивостей плівок. Результати даної роботи показали, що методом радіочастотного плазмо-стимулюючого хімічного осадження з парової фази можна отримувати покриття з високими фотокаталітичними властивостями, які обумовлюють їх бактерицидну активність. Бактерицидність плівок збільшувалась з ростом індексу заломлення, і найкращі результати було отримано для плівок, оптичні параметри яких наближаються до параметрів  $TiO_2$  стехіометричного складу.

Фотокаталітичні плівки діоксиду титану також отримують золь-гель методом. Виміри проводили при кімнатній температурі в трьохелектродній електрохімічній комірниці з кварцевим вікном для опромінення. Опромінення проводили 150 Вт ксеновою дуговою лампою з системою фокусуєчою лінзою. Для виключення перегрівання зразків інфрачервоним світлом, світловий промінь перед опроміненням зразків пропускали через УФ фільтр. Встановлено, що суміш анатазу з рутилом проявляє кращі фотокаталітичні властивості, ніж чистий анатаз. [7, 8].

### 1.7.2 Фізичні методи

Основна частина фізичних методів отримання плівок діоксиду титану це процеси, в яких використовують магнетрони різної конструкції і різного електричного дугового заряду[9].

Діоксид титану — один з небагатьох фотокаталізаторів, які не завдають шкоду навколишньому середовищу. Крім цього, він має низку інших цікавих та привабливих властивостей для використання в промисловості.

Діоксид титану — один з небагатьох фотокаталізаторів, які не завдають шкоду навколишньому середовищу. Крім цього, він має низку інших цікавих та привабливих властивостей для використання в промисловості [21,22].

Перевагою магнетронного методу є висока швидкість осадження (до декількох мкм/хв), висока чистота і гарна адгезія отриманих покриттів за рахунок бомбардування півки іонами плазми, можливість управління властивостями покриттів, низька тепловий і радіаційний вплив на оброблювану поверхню

Існує метод високочастотного магнетронного розпилення, особливістю якого є суворий контроль параметрів процесу осадження і висока чистота реагентів, що використовуються Ar (99,9995%) і O<sub>2</sub> (99,9995%) при вихідному остаточному тиску  $2 \cdot 10^{-6}$  Па.

Були вивчені умови для утворення однофазних плівок зі структурою рутилу і анатазу при різних параметрах процесу осадження - температура підложки, повний тиск Ar і парціальний тиск добавок кисню. На початку температура підложки змінювалася від кімнатної до 600 ° С при фіксованому тиску Ar 0,1 Па. Однофазний рутил з'являвся при 600 ° С. Далі, тиск Ar змінювали з 0,1 до 1 Па при фіксованій температурі підкладки 325 ° С. При цьому анатаз був домінуючою фазою в суміші анатаз-рутил при 1 Па. Нарешті, в потік аргону вводили добавки кисню при фіксованій температурі підложки 325 ° С і тиску Ar 0,25 Па. При цьому отримували однофазний анатаз. Виміряні в роботі значення ширини забороненої зони для плівок рутилу і анатазу вище, ніж для масивних матеріалів. Це пов'язано з наявністю викривлень кристалічної решітки, пов'язаних з наявністю внутрішніх напружень у плівках [10].

Серед різних методів отримання покриттів на основі хімічних сполук металів з неметалами особливий інтерес представляє конденсація потоків плазми, що генерується вакуумним дуговим розрядом, в присутності хімічно активних газів. Таким методом, зокрема, отримують нітриди, карбіди і оксиди перехідних металів, що застосовуються для зміцнення деталей різного призначення. До переваг цього методу слід віднести високу швидкість осадження покриттів і можливість керування властивостями

конденсатів в широких межах. Метод і його різновиди широко застосовується при отриманні плівок діоксиду титану [9].

Для отримання вакуумно-дугових покриттів, що не містять в своєму складі макрочасток, використовують різного роду електромагнітні фільтри [11,12].

У таких пристроях проводять поворот плазмового струменя за допомогою електричних і магнітних полів. При цьому конструкція системи вибирається таким чином, щоб забезпечити оптичну непрозорість тримача підложки щодо поверхні катода. В цьому випадку макрочастинки, що рухаються по прямолінійних траєкторіях, не проходять на вихід пристрою.

Фотокаталізатори на основі діоксиду титану також отримують легуванням  $TiO_2$  перехідними металами або іншими речовинами [13]. Легування іонами рідкоземельних металів (лантаноїдами) також може збільшити активність фотокаталізатора на основі  $TiO_2$ . Було показано, що легування іонами лантаноїдів призводить до збільшення площі поверхні, пористості, адсорбційної здатності фотокаталізатора на основі  $TiO_2$ , пригнічує швидкість електронно-діркової рекомбінації у ході фотокаталітичної реакції [14]. Крім того, іони лантану, впроваджені в  $TiO_2$ , сприяють активізації хімічної і фізичної адсорбції органічних сполук на кристалічній поверхні каталізатора [15].

Мезопористі тонкі плівки діоксиду титану отримували методом мікродугового плазмового оксидування титанової пластини. Для збільшення фотокаталітичної активності плівок в електролітичній розчин  $H_2SO_4$  були додані іони лантану різної концентрації. Підвищення фотокаталітичної активності може бути результатом збільшення мезопористості, що породжує більшу кількість реакційних центрів поглинання і розкладання забруднень. Поліпшенню фотокаталітичної активності також сприяють і спотворення кристалічної решітки діоксиду. Однак такий спосіб отримання не є практично застосовним у випадках, коли плівку легованого лантаном  $TiO_2$  потрібно отримувати на матеріалах (підкладках), відмінних від титану [16].

Одним із найбільш перспективних способів поверхневого зміцнення є метод мікродугового оксидування (МДО), який дозволяє отримувати на деталях керамічні покриття, що відрізняються високими ізоляційними, механічними, електро- і теплофізичними характеристиками і експлуатаційними властивостями, що зумовило широке використання цих покриттів в машинобудуванні, нафтогазовидобувної промисловості, на транспорті, в приладобудуванні, радіоелектроніці, авіаційній, космічній та інших галузях.

У машинобудуванні найбільш часто МДО-покриття наносяться на пари тертя, підшипники ковзання, зубчасті передачі, поршні, циліндри, торцеві ущільнення для двигунів внутрішнього згорання, верстатів і машин різного призначення в суднобудуванні, авіаційної промисловості, деталі для сільськогосподарської техніки та ін. Зміцнення деталей циліндропоршневої групи дає підвищення зносостійкості в 10-15 разів, зниження механічних витрат на 40-50% маси, матеріаломісткості та теплонавантаженості, підвищення ККД на 2-15%.

Сутність МДО полягає в тому, що під дією високої напруги, що прикладається між деталлю, що знаходиться в електроліті і електродом, на поверхні деталі виникають мігруючі точкові мікродугові розряди, під термічним, плазмохімічним і гідродинамічним впливом яких поверхневий шар деталі переробляється в керамічне покриття, міцно зчеплене з основою [17].

Метод МДО дозволяє отримувати покриття, стійкі в атмосферних умовах і в різних корозійних середовищах - хімічно агресивних розчинах, парах, морській воді та ін. Так як МДО-покриття являє собою кераміку складного складу, то корозійна стійкість матеріалу покриття може бути досить велика. Захист від корозії металу-основи можна забезпечити товщиною покриття і регулюванням кількості і будови пор. Додатковий захист надає просочення пор інертним матеріалом (найчастіше фторопластом).

Однак існуючі технології нанесення найчастіше не забезпечують отримання необхідної якості покриттів порошкових сумішей із різнорідних матеріалів [18,19]. Відсутність алгоритмів розрахунку підбору дисперсних порошоків (фракційного складу) і технологічних режимів нанесення покриття для рівномірного розподілу компонентів суміші і покритті, а також складність взаємодії різнорідних частинок в плазмі мікророзрядів стримують застосування МДО-покриттів. Проблема підвищення однорідності розподілу компонентів покриттів має велике значення в багатьох областях практичного застосування МДО технології, включаючи виробу медичного призначення (внутрішньокісткові імплантати). Матеріалом основи частіше за все слугують титан або нержавіючі сталі; вони стабільні і безпечні для живого організму, а захисну роль і біосумісність виконує гідроксиапатит (ГА), необхідний для швидкої і кращої приживлюваності як найбільш близький за своїм складом до мінерального компоненту кісткової тканини.

Застосовувані і нині склади керамік з ГА, які використовують в імплантології, мають прекрасну біосумісність; здатністю розсмоктуватися в кістковій тканині, активно стимулюючи при цьому кісткоутворення. Тому приживлення і біосумісність імплантатів з кістковою тканиною може бути досягнута комплексним вирішенням проблеми впровадження ГА до складу покриття імплантату.

Одним з факторів, що стримує застосування гідроксиапатиту (ГА) в якості матеріалу, відповідального за біосумісність з кістковою тканиною, є його дисперсність, яка призводить до нерівномірності формування структури покриття, пористості, зниження міцності. Інший фактор - електрохімічна стійкість матеріалу покриття імплантатів, оскільки середовище організму проявляє високу корозійну активність. До того ж існують причини, що прискорюють корозійний процес. У разі дентальних імплантатів це метаболізм бактерій в ротовій порожнині і присутність фторидів, що входять до складу зубних паст. Крім того, виділення похідних ферментуючих карбогідратів. таких як молочна, оцтова та інші кислоти, і наявність слідів

фтористоводневої кислоти в ротовій порожнині може бути причиною руйнування оксидного шару на поверхні титану.

Корозійна стійкість істотно залежить від складу електроліту, який у випадку титана визначає процеси його пасивації і депасивації. Для того щоб виключити вплив цих процесів, були проведені дослідження процесу активного розчинення титану в водному розчині 10%-ї плавикової і 10%-ї сірчаної кислот при температурах у діапазоні 293-348 К.

При обробці методом МДО у результаті місцевої високоенергетичної дії на поверхні виробу формується шар, який включає в себе як елементи металу, який оксидують, так і елементи електроліту. Властивості таких шрів відрізняються від властивостей звичайних анодних плівок. Подальшою обробкою поверхневої структури (заповненням пор біоактивними і біоінертними композитами) можна сформувати композиційне покриття, яке має перспективу практичного використання в імплантаційній хірургії [20].

У плівці титану, оксидованого за температури  $T = 723$  К (рисунок 1.2, крива 1) переважала фаза  $TiO_2$  орторомбічної модифікації, крім того, на дифрактограмі присутній відгук  $TiO$  моноклінної модифікації. У плівці, отриманій після осадження лантану (рисунок 1.2, крива 2), були виявлені наступні оксидні фази титану і лантану: оксид  $TiO_2$  зі структурою рутилу і оксид  $La_2O_3$  кубічної модифікації. У процесі термічного оксидування досліджуваної системи в її фазовому складі відбувалися такі зміни. При температурі  $T = 723$  К (рисунок 1.2, крива 3) сформувалася фаза складного оксиду  $La_2(Ti_2O_7)$  орторомбічної модифікації, також на дифрактограмі спостерігається рефлекс фази  $TiO_2$  зі структурою рутилу.

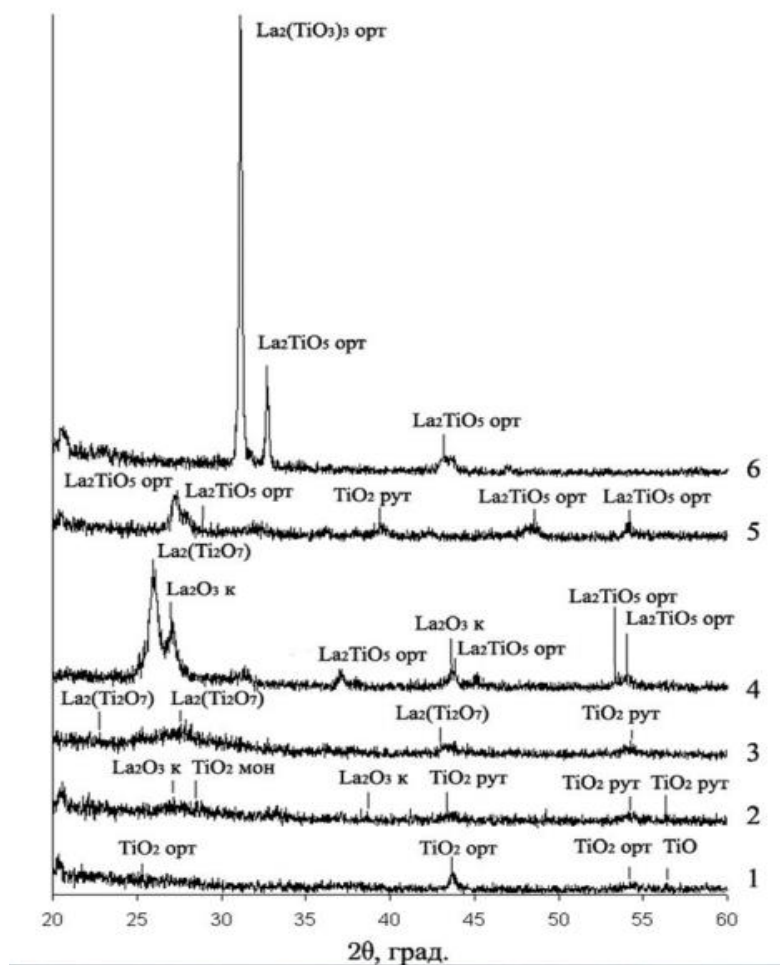


Рисунок 1.2 – дифрактограми плівок  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_2$ , легованих La, після магнітронного розпилення, термічного оксидування при різних температурах та імпульсної фотонної обробки [16]

При підвищенні температури оксидування до  $T = 873\text{K}$  (рисунок 1.2, крива 4) поряд з уже сформованою фазою  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  орторомбічної модифікації, формується фаза складного оксиду  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  орторомбічної модифікації, на дифрактограмі присутній відгук фази оксиду  $\text{La}_2\text{O}_3$  кубічної модифікації. При подальшому збільшенні температури до  $T = 1023\text{K}$  (рисунок 1.2, крива 5) в системі спостерігається наявність фази складного оксиду  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  орторомбічної модифікації, фази діоксиду титану  $\text{TiO}_2$  зі структурою рутилу. На рисунку 1.2 (крива 6) на дифрактограмі виявлені фази титанату лантану  $\text{La}_2(\text{TiO}_3)_3$  орторомбічної модифікації і складного оксиду  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  орторомбічної модифікації [16].

## **1.8 Пасивація шляхом попереднього окиснення або застосуванням зовнішнього струму.**

Якщо немає можливості додати в агресивне середовище окислювальні інгібітори, то корозію можна уповільнити шляхом попереднього окиснення. Завдяки анодному пасивуючому шару титан на відміну від не окисненого зразка не піддається впливу сірчаної кислоти з концентрацією до 40% при 35°C. у соляній кислоті такий шар не покращує корозійну стійкість, так як він швидко розчиняється.

Захисна дія продовжується до тих пір, поки оксидний шар не буде видалений агресивним середовищем. Наприклад у концентрованій сірчаній кислоті корозія уповільнюється шляхом попереднього анодного окиснення в 10%-вій хромовій кислоті при 90°C упродовж 10 хвилин. Посилена корозія починається через 65 хвилин з тією ж швидкістю, що й у не окислених зразків. У плавиковій кислоті уповільнення корозії шляхом анодного окиснення неможливе, так як оксидний шар у ній швидко розчиняється.

При анодній пасивації за допомогою зовнішнього струму оксидний пасивний шар в процесі корозійного впливу оновлюється і на границі титан - розчин підтримується достатньо високий потенціал [2].

## **1.9 Оптичні властивості оксидних плівок**

Теорія оптичних шаруватих середовищ широко застосовується при проектуванні селективних покриттів в сонячній енергетиці, в об'єктах авіаційної і космічної техніки, при проектуванні оптичних фільтрів і антивідбивних поверхонь [25-28]. Так, наприклад, за допомогою тонких плівок створюються покриття, що просвітлюють, які зменшують відображення поверхні матеріалу для обраного діапазону довжин хвиль або, навпаки, збільшують його відбивну здатність. При певних умовах багат шарова система може служити фільтром, який пропускає або відображає виділені ділянки спектра [27]. Вимірюючи оптичні властивості

багатошарових систем, можна контролювати товщину плівок з високою точністю [25]. При визначенні температури за випромінюванням становить інтерес зміна оптичних властивостей матеріалів при їх взаємодії з окислювальними середовищами [29, 30]. Як відомо, при нагріванні в окислювальному середовищі на поверхні титану, починає рости напівпрозора оксидна плівка і оптичні властивості системи "оксидна плівка-титан" істотно змінюються [31]. Схема процесу взаємодії падаючої хвилі з системою «оксидна плівка – метал» зображена на рисунку 1.3.

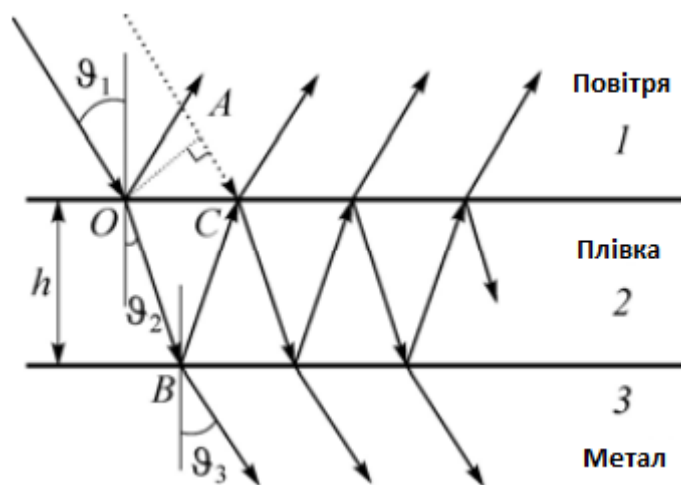


Рисунок 1.3 - Схематичне зображення системи «оксидна плівка – метал» у повітряному середовищі.  $\vartheta_1$  і  $\vartheta_2$  – кути падіння і заломлення при переході випромінювання із зовнішнього середовища в оксидну плівку,  $\vartheta_3$  – кут заломлення при переході з оксидної плівки в метал.

При падінні плоскої монохроматичної хвилі з повітря на тонку напівпрозору пластину (оксидну плівку) в результаті багаторазових заломлень і відображень в системі "оксидна плівка-метал" відбувається просторове розділення цієї хвилі на безліч хвиль, які відображаються в навколишній простір (рисунок 1.3). Ці хвилі мають ту ж частоту, що і падаюча хвиля, і поширюються паралельно одна одній [28]

### 1.10 Поляризація прямокутними імпульсами

Одним із найбільш поширених методів досліджень корозійних процесів на практиці є метод поляризації електродів переривчастим струмом. Цей

метод дозволяє виключити із величин вимірюваних потенціалів падіння напруги, що виникає між електродом порівняння і досліджуваним металом .

Електричні процеси, що протікають на електроді за вказаних умов поляризації, можна пояснити за допомогою еквівалентної схеми. На рисунку 1 представлено спрощену еквівалентну схему досліджуваного електроду в електролітичному середовищі , де  $C$  – ємність подвійного електричного шару;  $P$  - поляризаційний опір, тобто величина обернена швидкості електрохімічної реакції;  $r_1$  – омичний опір між електродом порівняння і поверхнею досліджуваного металу;  $r_2$  – омичний опір корозійного середовища

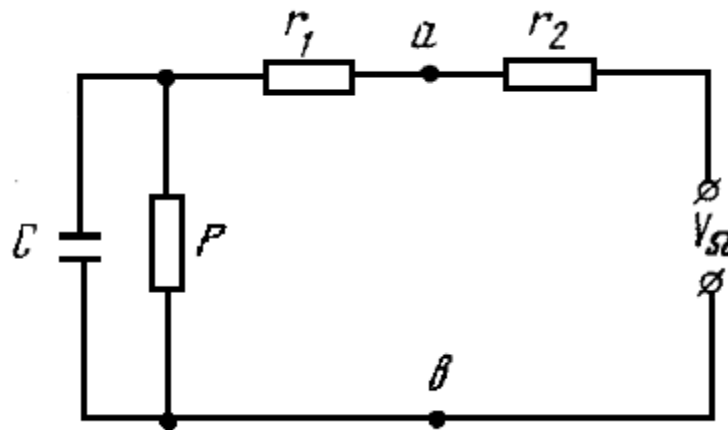


Рисунок 1.3 – Еквівалентна схема металічного електроду в електроліті комірки. Якщо припустити, що ємність подвійного електричного шару  $C$  не залежить від потенціалу електроду, а поляризаційний опір  $P$  залишається постійним, то при подачі на електрод імпульсу напругою  $V$  з крутим переднім фронтом ( від джерела поляризації з низьким внутрішнім опором) істинний потенціал електроду буде змінюватися у часі за кривою 1 (рисунок 1.3), що описується рівнянням

$$E_{\tau_e} = V \cdot \left( \frac{P}{P+R} - e^{-\frac{\tau \cdot (R+P)}{R \cdot P \cdot C}} \right) \quad (1.12)$$

$E_{\tau_e}$  – потенціал електроду у момент часу  $\tau$ ;  $R = r_1 + r_2$ . Із рівняння (1.12) видно, що час зарядження подвійного шару до потенціалу  $E_0$  тим більший, чим більше постійна часу  $RC$ . Оскільки потенціал електроду вимірюється в точках  $a$  і  $b$  (рисунок 1.2), потенціал, що фіксується у ході експерименту

змінюється у часі за рівнянням (1.13) (рисунок 2) і завжди включає в себе падіння напруги  $E_r = i \cdot r_1$ .

Якщо після повного розрядження подвійного шару до потенціалу  $E_0$  вимкнути поляризуючий струм, то  $i r_1$  зникає зі швидкістю, яка визначається крутизною заднього фронту імпульсу, а потенціал електрода змінюється у часі від  $E_0$  за кривою 3, яка описується рівнянням

$$E_{\tau_e} = E_0 e^{-\frac{\tau}{RC}} \quad (1.13)$$

За умови , що опір джерела поляризації при вимкненні струму стає нескінченно великим).

Із аналізу рівнянь (1.12) і (1.13) видно, що для правильного вимірювання потенціалу електрохімічної системи з виключенням омичної складової необхідні наступні умови.

1) Поляризацію слід проводити переривчастим струмом з такою частотою, щоб довжина імпульсу струму була значно більшою часу заряду даної електрохімічної системи.

2) Інтервал часу між імпульсами струму має бути меншим постійної часу розряду електроду, тобто

$$\Delta\tau_{зар} > \Delta\tau_{розр} \quad (1.14)$$

Особливо жорсткими є вимоги до крутизни заднього фронту імпульсу, оскільки ця крутизна визначає точність вимірювання  $E_0$  [3].

## РОЗДІЛ 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Визначення швидкості корозії на рівні менше 1 мкм/рік являє собою складну технічну задачу. Загально визнаний абсолютний метод визначення швидкості корозії – гравіметрія, – має такий недолік, як зростання тривалості аналізу зі збільшенням ефективності досліджуваних методів захисту від корозії. Оцінку придатності гравіметричного методу аналізу до проведення досліджень у даній роботі проводили з огляду на той факт, що для повільної корозії титану має бути характерним приріст маси, оскільки його окиснення перебігає з утворенням міцно зчепленого з основою діоксиду титану за реакцією, загальний результат якої відображає рівняння



Нехтуючи явищами гідратації діоксиду титану, з огляду на їх перебіг лише на поверхні, можна з урахуванням закону Фарадея подати приріст маси через втрату товщини металу й накопичення кисню оксидом за рівнянням

$$\Delta m < \frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ см/рік} \cdot 4.5 \text{ г/см}^3 \cdot 32 \text{ г/моль}}{48 \text{ г/моль}} = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ г/(рік} \cdot \text{см}^2) = 0.3 \text{ мг/(рік} \cdot \text{см}^2), \quad (2.2)$$

де  $1 \cdot 10^{-4}$  см/рік – швидкість корозії; 4.5 г/см<sup>3</sup> і 48 г/моль – густина і молярна маса титану; 32 г/моль – молярна маса O<sub>2</sub> [25]. Таким чином, приріст маси титанових зразків за досліджуваної швидкості корозії становитиме менше 0.3 мг на кв.см за рік, що є неприйнятно малою величиною.

Варто також провести оцінку придатності гравіметрії як додаткового дослідження при визначенні змін оптичних властивостей поверхні титану. Оскільки діоксид титану є напівпровідником з дуже низькою, майже близькою до діелектриків, електропровідністю [19], то його шари тонше чверті довжини фіолетових хвиль видимого спектру повинні бути не лише

прозорими, але й безбарвними. Тобто плівки до  $380/4=95$  нм не повинні помітно впливати на оптичні властивості поверхні титану. Оскільки товщина захисної пасивної плівки на титані становить зазвичай кілька нанометрів [25], то критичним є нарощування близько 90 нм діоксиду титану, вага якого у перерахунку на кисень становитиме

$$\Delta m < \frac{9 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot 4.2 \text{ г/см}^3 \cdot 32 \text{ г/моль}}{80 \text{ г/моль}} = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2 = 1.5 \text{ мкг/см}^2, \quad (2.3)$$

де  $4.2 \text{ г/см}^3$  і  $80 \text{ г/моль}$  – густина і молярна маса рутилу. У такому разі при корозії менше 1 мкм/рік помітних оптичних змін з приростом маси  $1.5 \text{ мкг/см}^2$  варто чекати протягом

$$\tau > \frac{9 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot 4.2 \text{ г/см}^3 \cdot 48 \text{ г/моль}}{80 \text{ г/моль} \cdot 4.5 \text{ г/см}^3 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ см/рік}} = 0.050 \text{ року} \approx 18 \text{ діб}. \quad (2.4)$$

Інакше кажучи помітні оптичні зміни корозія менше 1 мкм/рік може викликати у титану вже за три тижні.

Таким чином, використовувати гравіметрію у даній роботі немає сенсу. Тому при визначенні швидкості корозії та корозійної стійкості використовували прямі вимірювання товщини плівки продуктів корозії за інтерференцією видимого світла. Також придатним має бути оцінка зміни корозійної стійкості за величиною поляризаційного опору досліджуваної поверхні титану. З огляду на рівняння 2.1 очікувана густина струму корозії має становити

$$i < \frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ см/рік} \cdot 4.5 \text{ г/см}^3 \cdot 4 \cdot 26.8 \text{ А} \cdot \text{год/моль} - \text{екв}}{48 \text{ г/моль} \cdot 365 \cdot 24 \text{ год/рік}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2. \quad (2.5)$$

Така густина струму на електроді площею  $1 \text{ см}^2$  при поляризації до 30 мВ має відповідати поляризаційному опору

$$R_p = 0.030V / 1 \cdot 10^{-7} A = 300000 \text{ Ом} . \quad (2.6)$$

Отже, застосовувати індикатори поляризаційного опору типу P5126, раніше розроблений на кафедрі технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського [34], немає сенсу, оскільки його верхня межа вимірювання становить 200 кОм. Тому вимірювати поляризаційний опір варто спробувати з допомогою безпосереднього зняття поляризаційних кривих при невеликій поляризації.

### РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для дослідів було використано титанову (BT1-00) фольгу  $40 \times 5 \times 0,1$  мм. Перед початком дослідів кожен зразок було зачищено шліфувальним папером, знежирено пастою на основі кальцинованої соди, промито проточною і дистильованою водою, висушено.

Досліди з поляризацією титанових електродів проводили за стандартною триелектродною схемою, наведеною на рисунку 3.1. Робочий титановий електрод 2 поляризували по відношенню до хлорсрібного електрода порівняння 6 з застосуванням платинового допоміжного електрода 3, який відділено від основного електроліту скляною пористою діафрагмою 7. У такій комірці проводили як зняття вольтамперограм, так і стаціонарну поляризаційну та імпульсну обробку електродів.

Дослідження проводили в розчинах 5 m LiCl та 3% NaCl. Електроди з'єднували струмовідводами з відповідними контактами потенціостату ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8 та двокоординатним потенціометром ПДА 1-01.

Всі потенціали в роботі наведені відносно нормального водневого електроду (н.в.е.).

Всі розчини готували з використанням дистильованої води. В роботі використовували хімічні речовини кваліфікації "хч" та "чда".

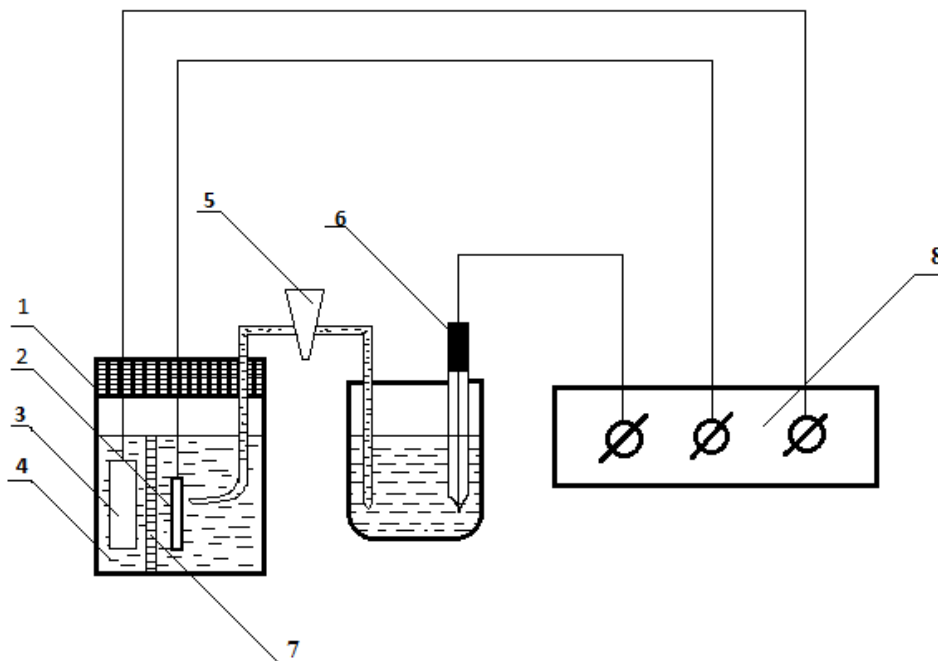


Рисунок 3.1 – Триелектродна комірка для контрольованої поляризації титанових електродів: 1 - кришка комірки, 2 – робочий титановий електрод, 3 - платиновий допоміжний електрод, 4 – розчин електроліту, 5 – капіляр Лугіна, 6 – хлорсрібний електрод порівняння, 7 – скляна пориста діафрагма, 8 – джерело живлення

Після поляризації титанові електроди промивали і висушували фільтрувальним папером. Фіксували результат цифровою фотокамерою при денному світлі, далі відправляли у камеру-обскуру для отримання фотознімків у монохромному світлі різних кольорів.

Інтерферометричні оптичні дослідження виконували у камері-обскурі (рисунок 3.2), яка із середини оклеювалася білим папером для кращого розсіювання світла діодів. Застосовували діоди синього (440 нм), зеленого (550 нм) і червоного 640 нм монохромного світла.

Знімки робили цифровою фотокамерою через спеціальний лючок над місцем розміщення дослідних зразків.

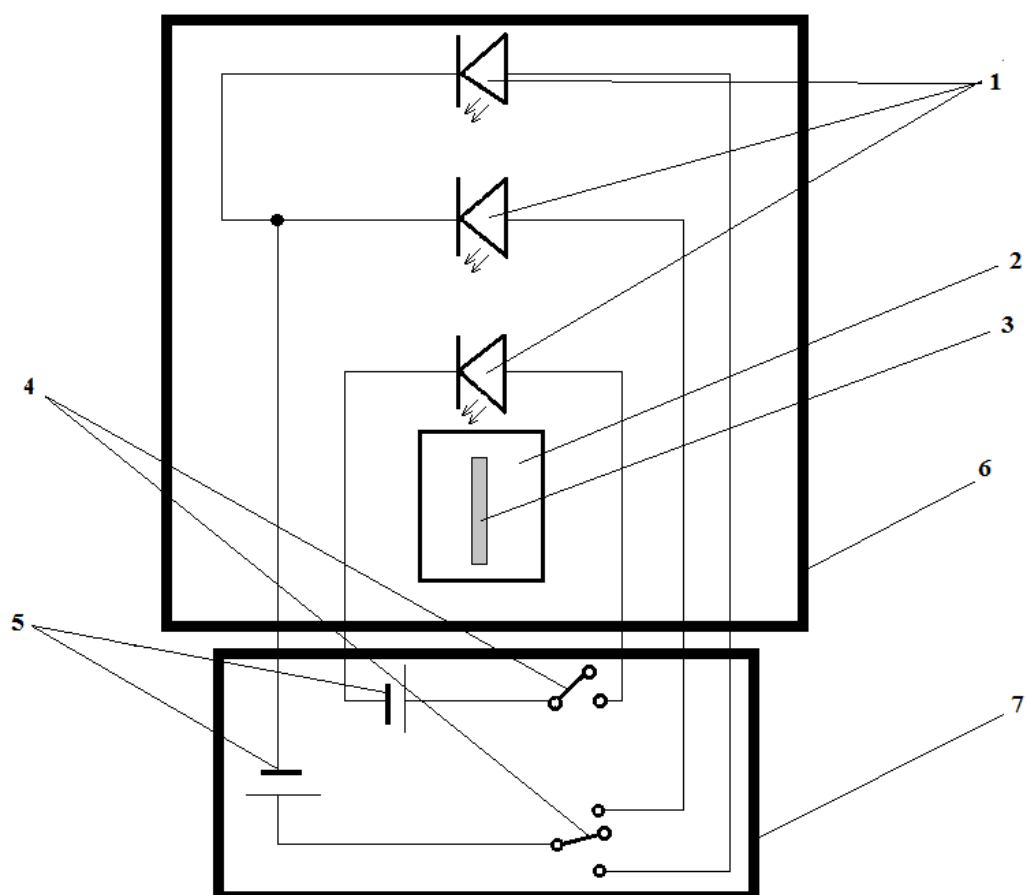


Рисунок 3.2 – Камера-обскура для інтерферометрії: 1 – світлодіоди; 2 – столик для зразків; 3 – дослідний титановий зразок; 4 – перемикачі; 5 – елементи живлення; 6,7 – корпуси системи живлення і камери-обскури.

## РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

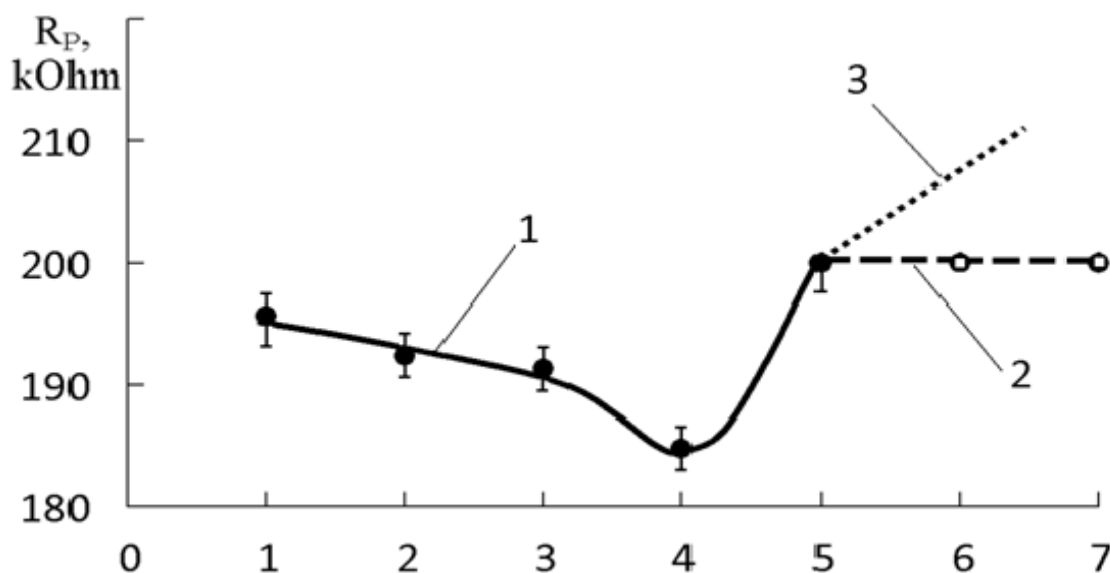
### 4.1 Визначення поляризаційного опору титанового електрода

Виходячи з постановки задачі виконали серію експериментів, метою яких було встановлення впливу різноманітних способів електрохімічної обробки поверхні титану на його корозійну стійкість. Оскільки стійкість титану в багатьох розчинах електролітів переважає десятибальну шкалу, а також враховуючи розрахунки технічної доцільності методів дослідження, виконані у розділі 2, прийняли рішення оцінювати хімічний опір титану за двома основними параметрами – за здатністю титану зберігати незмінними оптичні властивості своєї поверхні та за величиною поляризаційного опору.

Поява інтерференційного забарвлення оксидних плівок на металах відповідає певним умовам, а саме: достатньо високий омичний опір плівки, за яким вона має наближатися до діелектриків (умова прозорості), та товщина плівки більше 95 нм, що відповідає чверті довжини хвилі фіолетового світла (довжина хвилі 380 нм), гасіння якого надає плівці світло-жовтого забарвлення [17].

Таким чином, запропоновано оцінювати зміну корозійної стійкості титанового електрода після електрохімічної обробки за його здатністю витримувати вищу чи нижчу анодну поляризацію без зміни забарвлення поверхні.

Підготовку титану виконували за дослідною схемою, поданою на рисунку 2.1. Результати електрохімічної обробки (рисунок 4.1) реєстрували за величиною поляризаційного опору з допомогою приладу P5126 [35]. Таким способом вдалося чітко встановити різке зростання поляризаційного опору



	Режими обробки						
	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta E_1, \text{В}$	-	-	-0.05	-0.05	-0.05	0.6	-
$\Delta E_2, \text{В}$	-2	-1.4	0.6	0.1	0.6	0.6	4
$\tau_{\text{imp}}, \text{с}$	60	60	1	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	120
$\tau_{\text{treat}}, \text{с}$	60	60	2	20	20	20	120
N.B.	H <sub>2</sub> (gas)	H <sub>2</sub> (gas)					yellow

Рисунок 4.1 – Вплив режиму електрохімічної підготовки поверхні титанового електроду з полірованого ВТ1-00 на його поляризаційний опір, визначений приладом P5126: 1 – експериментальні дані; 2 – межа вимірювання приладу P5126; 3 – орієнтовна очікувана крива за межами вимірювання P5126.

Розчин – 5 m LiCl. Поляризаційний опір титанової фольги до електрохімічної обробки але після знежирення пастою із кальцинованої соди становив 150 кОм [35].

титанових зразків після імпульсно-реверсної обробки певного режиму. Як видно з рисунку 4.1, практично будь-яка електрохімічна обробка помітно збільшує поляризаційний опір зразків із титанової фольги на 35...45 кОм, початкове значення якого становило близько 150 кОм. Дещо неочікуваним результатом був той факт, що стаціонарна катодна поляризація будь-яким потенціалом викликає зростання поляризаційного опору, хоча за відомими теоретичними положеннями й діаграмами Пурбе за таких умов на титані має утворюватися гідрид титану, провідність якого висока. Вірогідно, очікування спиралися на хибну думку щодо можливої кореляції між омичним опором плівки та її поляризаційним опором, що не є обов'язковим явищем. Тим більше, що використаний прилад P5126 здатен чітко розрізняти омичні опори будь-якого походження від поляризаційного, походження якого має чітку електрохімічну природу й пов'язане з перебігом відносно повільних електрохімічних реакцій.

За даними рисунку 4.1 вдалося встановити високу чутливість поверхні титану до електрохімічної обробки – навіть два послідовних імпульси катодної (-0.05 В) і анодної (+0.6 В) поляризації по 1 с кожен вже викликають зростання поляризаційного опору майже на третину. Проте чергування імпульсів короткої тривалості при меншій амплітуді анодної складової може дати не настільки значне зростання поляризаційного опору. Так після обробки чергуванням катодних (-0.05 В) і анодних (+0.1 В) імпульсів тривалістю по  $1 \cdot 10^{-5}$  с протягом 20 с спостерігається зростання поляризаційного опору лише на чверть. Збільшення амплітуди анодної поляризації останнього режиму до +0.6 В різко збільшує поляризаційний опір електрода до величини близько 200 кОм, яка є верхньою межею вимірювання. Будь-які інші варіації режимів обробки викликали ще більш значне зростання як поляризаційного, так і омичного (очевидно, при стаціонарній анодній поляризації) опорів, що виходило за межі вимірювання використаного приладу P5126.

Таким чином, після встановлення корисного, з точки зору мети роботи, впливу імпульсної поляризації на стан поверхні титанової фольги, довелося перейти до інших варіантів визначення корозійної стійкості електрохімічно оброблених електродів.

#### **4.2. Визначення корозійної стійкості титанових електродів за сумарним опором переносу заряду від металу в розчин**

Як відомо [33], найбільш поширеним і надійним способом захисту від корозії є створення на поверхні захищуваного об'єкту спеціально сформованих шарів діелектриків якомога щільнішої структури, які мають чинити омичний опір проходженню струму корозії та дифузійно-міграційний опір проникненню іонів з розчину та деполаризаторів корозійного процесу. З цього слідує, що захисна оксидна плівка титану потенційно є ідеальним протикорозійним захисним шаром, оскільки діоксид титану відрізняється досить високим питомим опором, близьким до діелектриків, а також досить щільною структурою.

Оскільки корозія перебігає з переносом заряду через всю суму опорів у замкненому електричному колі від анодної до катодної ділянки на поверхні металу, то при інших рівних умовах в цю суму щонайменше один раз входить опір переносу заряду через пасивну оксидну плівку з напівпровідниковими властивостями та поляризаційний опір перебігу електрохімічної напівреакції на ній. З огляду на вище сказане можна обґрунтовано стверджувати, що вимірювання чистого поляризаційного опору не є самоціллю у випадку титану вкритого шаром його діоксиду. Оскільки навіть омичний опір пасивних шарів буде відігравати позитивну роль в захисті від корозії, то має сенс проводити вимірювання суми поляризаційного і омичного опорів поверхні титану. Такий висновок є дуже корисним, оскільки визначення поляризаційного опору за поляризаційними кривими не дозволяє розрізнити омичний опір пасивного оксидного шару і

поляризаційний опір його поверхні до перебігу електрохімічних складових корозійного процесу.

Критерієм корозійної стійкості має виступати результат порівняння відповідних сум опорів для титану до і після електрохімічної протикорозійної обробки. Зважаючи на потребу кількісного доказу коректності такого критерію можна стверджувати, що з огляду на вище наведені пояснення можна дати наступні уточнення для аналізу поляризаційних кривих:

- коректний аналіз можливий за умови наявності таких кривих до порівняння, які не мають перегинів на відстані хоча б 100 мВ від стаціонарного потенціалу в обидва боки;
- очевидно вищий протикорозійний захист забезпечує те пасивне покриття, яке збільшує нахил кривої біля стаціонарного потенціалу порівняно з титаном після іншого виду обробки;
- оскільки сума відповідних опорів титанових електродів знижує струми біля стаціонарного потенціалу до величин нижче  $1 \cdot 10^{-7}$  А, що наближається до нижньої межі вимірювання струму, тому, з огляду на потребу вимірювати не лише поляризаційний, але й омичний опір, ширину зняття поляризаційної кривої варто розширити з 10...30 мВ до 100...200 мВ в катодний і анодний бік.

Паралельно з одержанням поляризаційних кривих також проводили фотографування зовнішнього вигляду титанових зразків після спеціальної електрохімічної обробки, метою якої було збільшення корозійної стійкості. Фотографування проводилося у видимому світлі та у камері-обскурі, яка була оснащена діодами монохромного світла, як показано на рисунку 2.2.

Порівняння поляризаційних кривих на титані до і після імпульсно-реверсної обробки ( рисунок 4.2) показує суттєве зростання хімічного опору поверхні титану приблизно на кілька раз. Проте оптичні дослідження не показують ніяких змін в межах інтерференції видимого світла як сонячного, так і монохромного (рисунок 4.3).

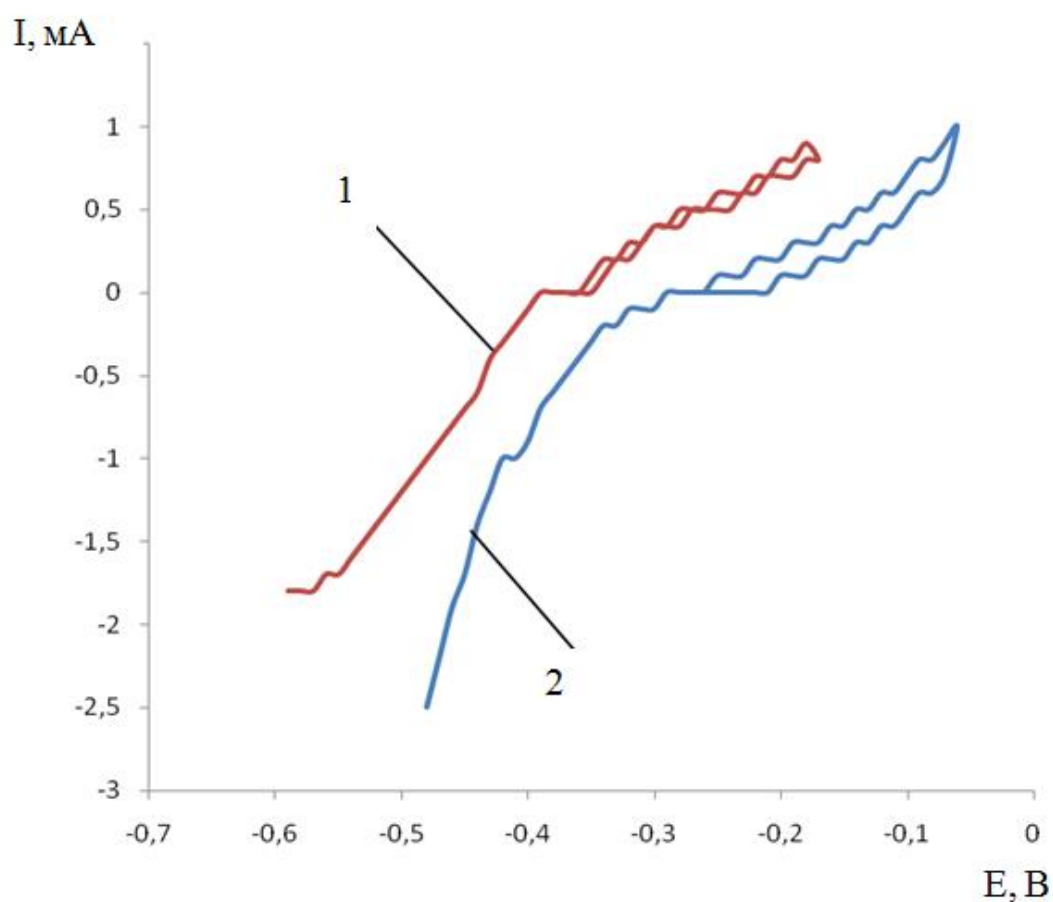


Рисунок 4.2 – Порівняння поляризаційних кривих одержаних на титані після імпульсно-реверсної обробки (2) та лише після знежирення (1).

Імпульсно-реверсна обробка анодними (+0.6 В) і катодними (-0.05 В) імпульсами тривалістю  $1 \cdot 10^{-5}$  с протягом 20 с.

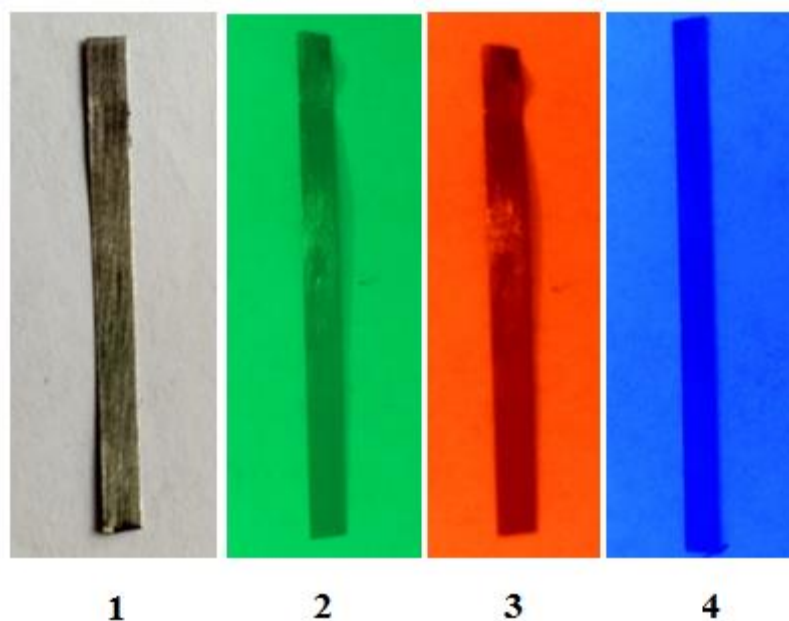


Рисунок 4.3 – Інтерферометрія поверхні титану після імпульсно-реверсної електрохімічної поляризації проведена у денному (1) та монохромному світлі (2-5): 2 – 550 нм; 3 – 640 нм; 4 – 440 нм.

Збільшення анодних імпульсів до +1.0 В не призводить до помітних змін в поляризаційних кривих та на результати оптичних досліджень.

Аналогічні дослідження провели для режиму обробки зі збільшеною амплітудою катодного імпульсу, які з одного боку (рисунок 4.4) показали зростання хімічного опору титану, а з іншого (рисунок 4.5) – появу деякої легкої зміни оптичних властивостей поверхні, яку практично неможливо зафіксувати звичайною фотокамерою у видимому білому світлі, але чітко помітно в монохромному синьому світлі з довжиною хвилі 440 нм. Отже, можна чітко вказати на потребу мінімізації амплітуди катодної поляризації у відповідному імпульсі.

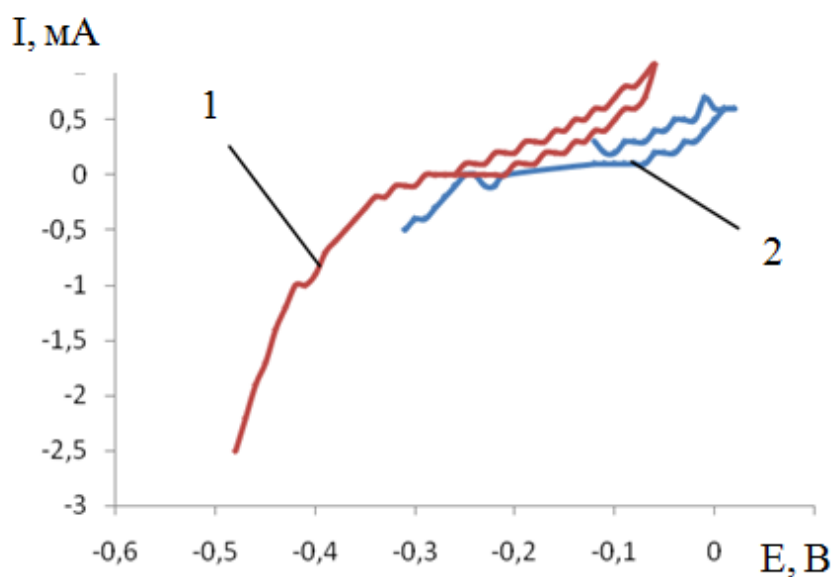


Рисунок 4.4 – Вплив величини катодної поляризації на хід поляризаційних кривих на титані після імпульсно-реверсної обробки імпульсами тривалістю  $1 \cdot 10^{-5}$  с протягом 20 с з анодними імпульсами +0.6 В. Катодні імпульси, В: 1 – -0.050; 2 – -0.60.

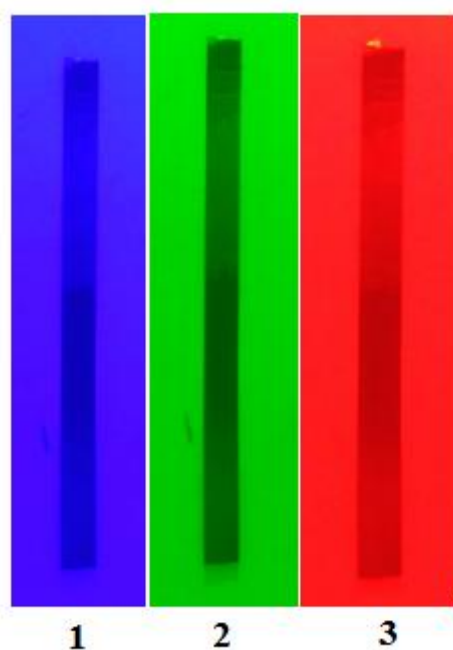


Рисунок 4.5 – Інтерферометрія поверхні титану після імпульсно-реверсної електрохімічної поляризації режимом +0.6 В/ -0.6 В/  $1 \cdot 10^{-5}$  с/20 с проведена у монохромному світлі: 1 – 440 нм; 3 – 550 нм; 4 – 640 нм.

Очевидною видається потреба проаналізувати наслідки впливу режиму з анодними імпульсами та наступним періодом релаксації, замість катодних імпульсів. Поляризаційні криві суттєво не відрізняються від попередніх режимів (рисунок 4.6), проте абсолютно неочікувано в монохромному зеленому світлі 550 нм чітко проявилася відмінність зони електрохімічної обробки від зони, яка обробці не піддавалася (рисунок 4.7). Цей результат чітко вказує на потребу в наявності катодних імпульсів близько  $-0.050$  В.

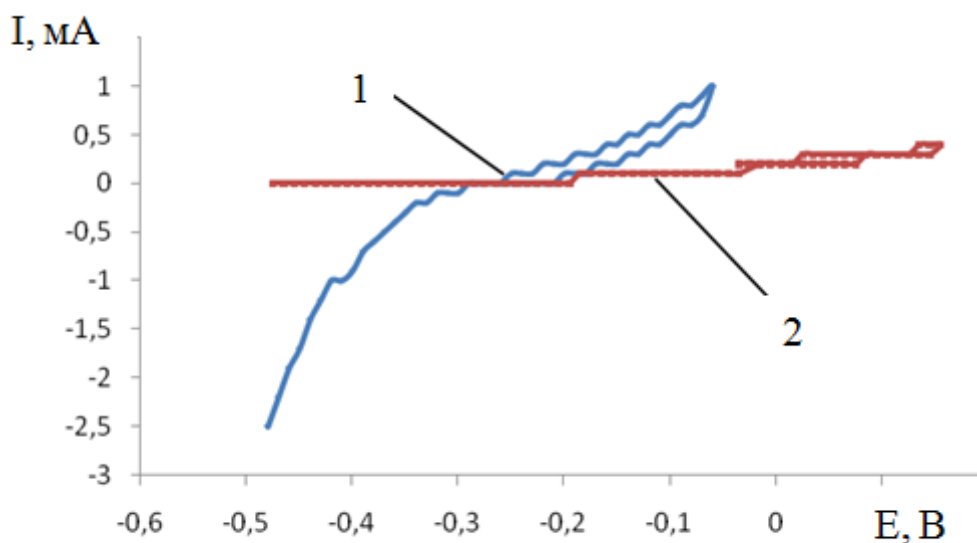


Рисунок 4.6 – Вплив заміни катодного імпульсу  $-0.050$  В (1) на релаксацію при  $0.0$  В (2) на хід поляризації титану після імпульсно-реверсної обробки імпульсами тривалістю  $1 \cdot 10^{-5}$  с протягом 20 с з анодною амплітудою  $+0.6$  В.

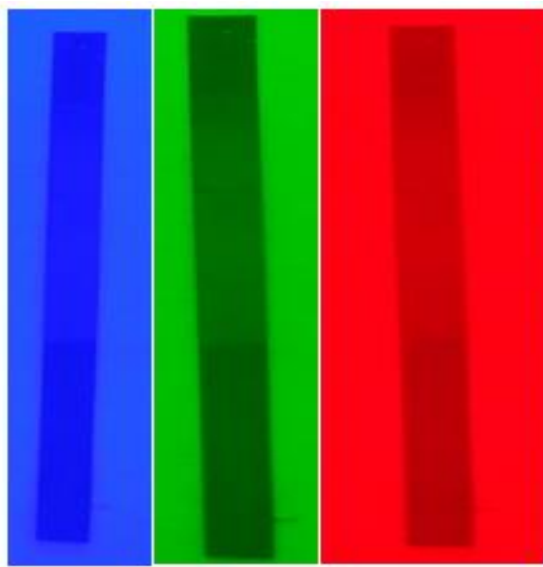


Рисунок 4.7 – Інтерферометрія поверхні титану після імпульсно-реверсної електрохімічної поляризації режимом  $+0.6\text{ В} / 0.0\text{ В} / 1 \cdot 10^{-5}\text{ с} / 20\text{ с}$  проведена у монохромному світлі: 1 – 440 нм; 3 – 550 нм; 4 – 640 нм.

Провели також аналіз впливу тривалості імпульсів на результат електрохімічної обробки. Анодний ( $+0.6\text{ В}$ ) і катодний ( $-0.05\text{ В}$ ) імпульси задавали тривалістю  $1 \cdot 10^{-2}$  до  $1 \cdot 10^{-5}\text{ с}$  і встановили, що зниження тривалості імпульсів сприяє збільшенню відповідної суми опорів, що визначають хімічний опір поверхні титану (рисунок 4.8). Це збільшення видається не надто значним. Тому визначення збільшення корозійної стійкості вирішили показати на зростанні стійкості до анодної поляризації, яка викликає зміну оптичних властивостей поверхні. Досліди показали (рисунок 4.9), що зачищена й знежирена содовою пастою поверхня титану під дією стаціонарної анодної поляризації набуває помітних оптичних змін при потенціалі від  $2.0$  до  $3.0\text{ В}$  у залежності від складу розчину: зниження активності води (близько  $0.6$ ) у  $5 \dots 6\text{ м LiCl}$  сприяє підвищенню стійкості титану, порівняно з  $3\% \text{ NaCl}$  (активність води близько  $1.0$ ). Імпульсна поляризація оптимальним режимом підвищує стійкість поверхні титану до анодної поляризації (рисунок 4.10), завдяки чому електроди витримують стаціонарну анодну поляризацію від  $4.0\text{ В}$  до  $5.0\text{ В}$ , причому, збільшення

активності води при обробці корелює зі збільшенням стійкості до анодної поляризації.

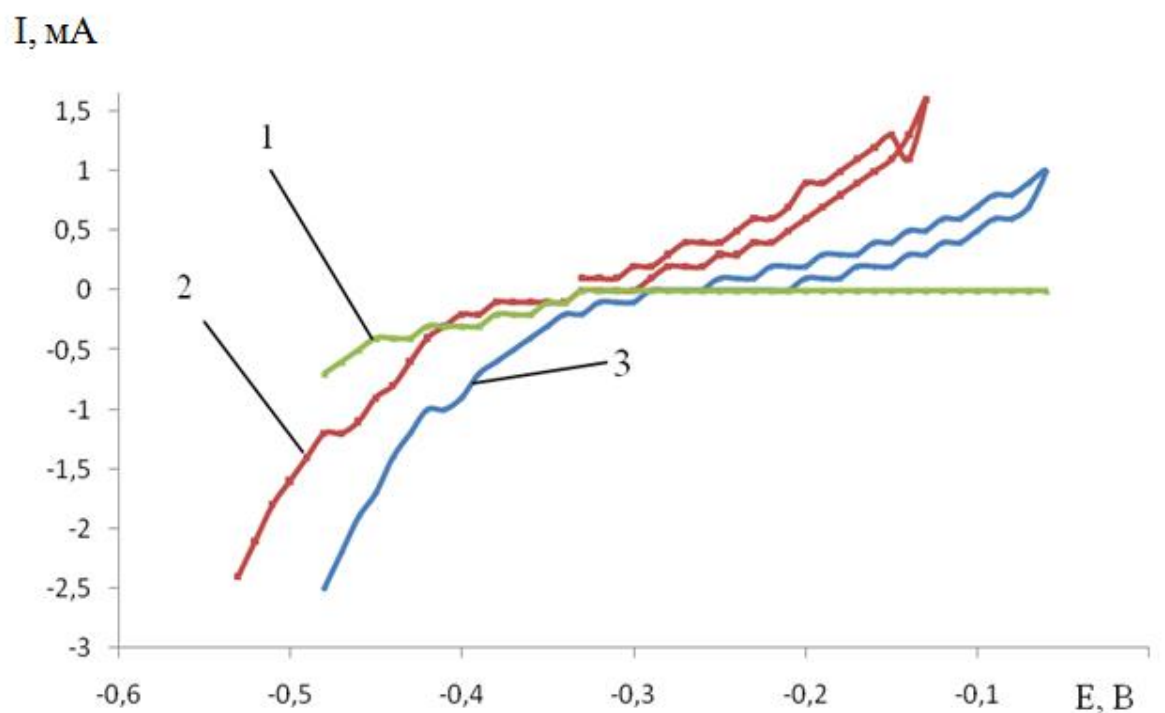


Рисунок 4.8 – Вплив тривалості імпульсів та загальної тривалості обробки на поляризацію титанових електродів після імпульсно-реверсної поляризації з анодною +0.6 В і катодною -0.05 В амплітудою: 1 – імпульси  $1 \cdot 10^{-3}$  с протягом 120 с; 2 – імпульси  $1 \cdot 10^{-2}$  с протягом 20 с; 3 – імпульси  $1 \cdot 10^{-5}$  с протягом 20 с.

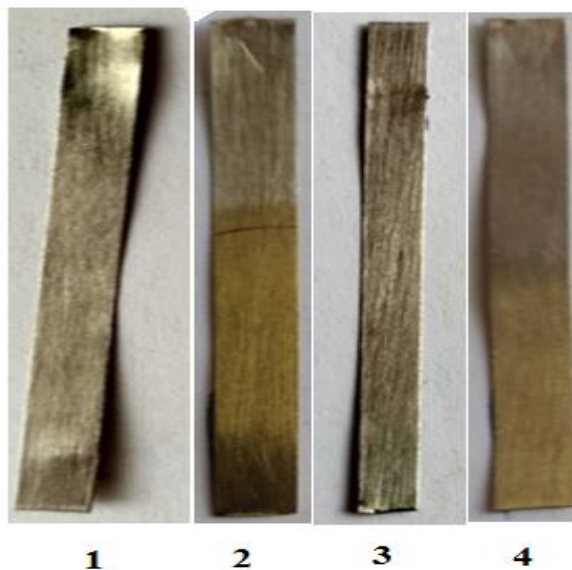


Рисунок 4.9 – Інтерференційне забарвлення поверхні знежиреного титану після стаціонарної анодної поляризації у розчині 3 % NaCl (1,2) і 5 м LiCl (3,4) протягом 120 с анодним потенціалом, В: 1,3 – 2; 2,3 – 3.

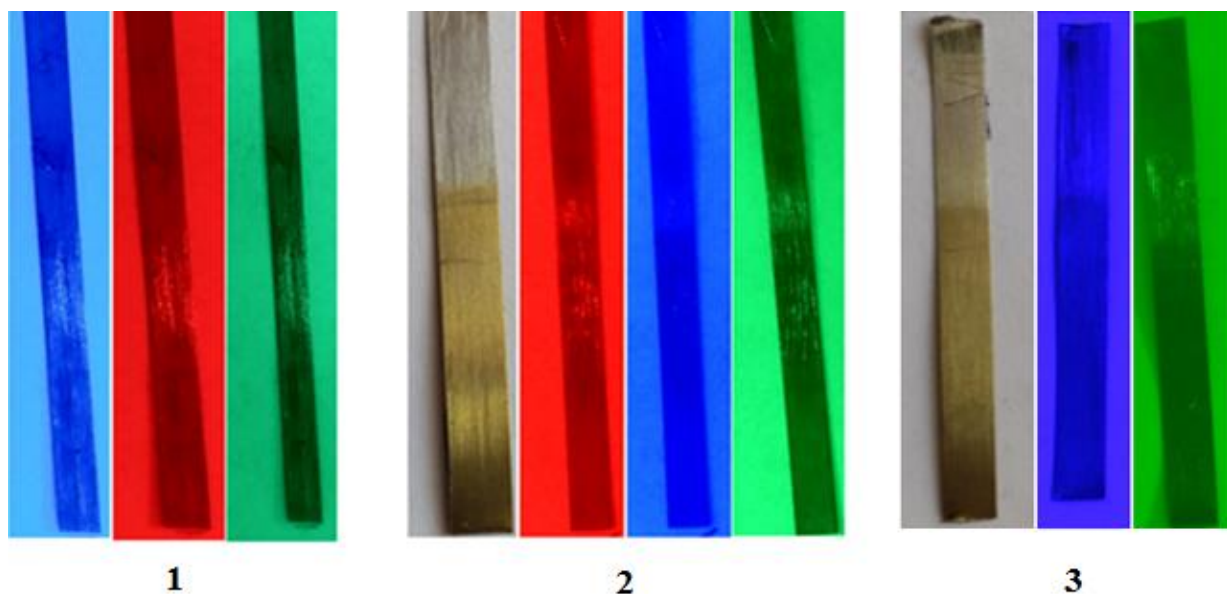


Рисунок 4.10 – Інтерферометричне підтвердження у монохромному світлі зростання стійкості титану після імпульсно-реверсної поляризації режимом  $+0.6 \text{ В} / -0.05 \text{ В} / 1 \cdot 10^{-5} \text{ с} / 20 \text{ с}$  до анодної поляризації: 1 – у 5 м LiCl при 3 В; 2 – у 5 м LiCl при 5 В; 3 – у 3 % NaCl при 5 В.

За одержаними результатами показали, що оптимальним режимом електрохімічної обробки є анодні імпульси тривалістю  $1 \cdot 10^{-5} \text{ с}$  з катодною

поляризацією  $-0.050$  В та анодною від  $+0.6$  В до  $+1.0$  В. Необхідна величина анодного імпульсу іноді змінювалася й імпульсу  $+0.6$  В було недостатньо, а  $+1.0$  В вистачало для досягнення бажаного ефекту. Аналіз великого масиву даних дозволив звернути увагу на кореляцію такого результату з температурою розчину і електродів. Спеціально поставили експеримент, у якому в термостатуючу сорочку триелектродної комірки подавали проточну воду, внаслідок чого температура розчину комірки становила близько  $16$  °С. Або подавали воду з температурою  $45...50$  °С, внаслідок чого температура розчину у комірці становила близько  $40$  °С. Одержані результати показали, що при  $16$  °С імпульсно-реверсний режим підвищує стійкість до анодної поляризації лише при анодних імпульсах  $+1.0$  В, тоді як при  $40$  °С достатньо  $+0.6$  В. При цьому абсолютно неочікуваним є той факт, що зміна температури розчину на більше ніж  $20$  °С як при імпульсно-реверсній обробці, так і при одержанні поляризаційних кривих не змінила їх вигляду (рисунок 4.11).

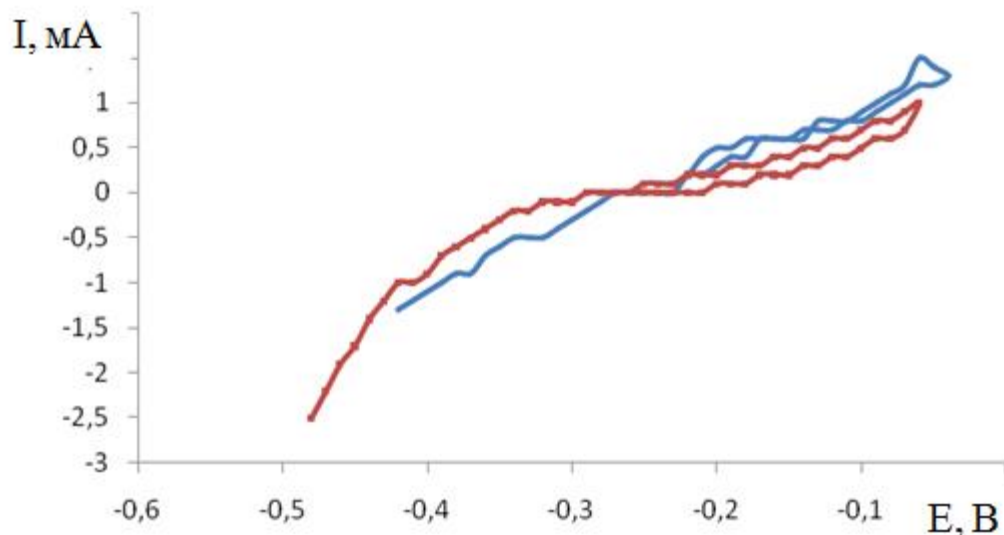


Рисунок 4.11 – Вплив температури імпульсно-реверсної обробки титану обраним режимом на вольтамперограми за тієї самої температури, °С:

1 –  $16$ ; 2 –  $40$ .

Додаткові дослідження показали, що імпульсно-реверсна обробка протягом 2 с не завжди достатньо підвищує корозійну стійкість. Тривалість обробки 20 с спрацьовує завжди. А після такої обробки протягом 120 с титанова поверхня хоч і не виявляє ніяких оптичних змін і витримує ту ж само стаціонарну анодну поляризацію, проте різко зростає вище розглядає сумарний опір, величина якого навіть не дозволяє реєструвати струм при анодній поляризації (рисунок 4.12). Тобто, обробляти імпульсами більше 20 с не завжди може бути доцільно, адже при рівній фактичній корозійній стійкості росте сумарний перехідний опір для струму на поверхні. Оскільки причиною може бути просте потовщення оксидних шарів, це може мати негативний наслідок для оптичних властивостей поверхні, адже лишається ще трішки потовщити покриття корозією й воно стане видиме внаслідок інтерференції.

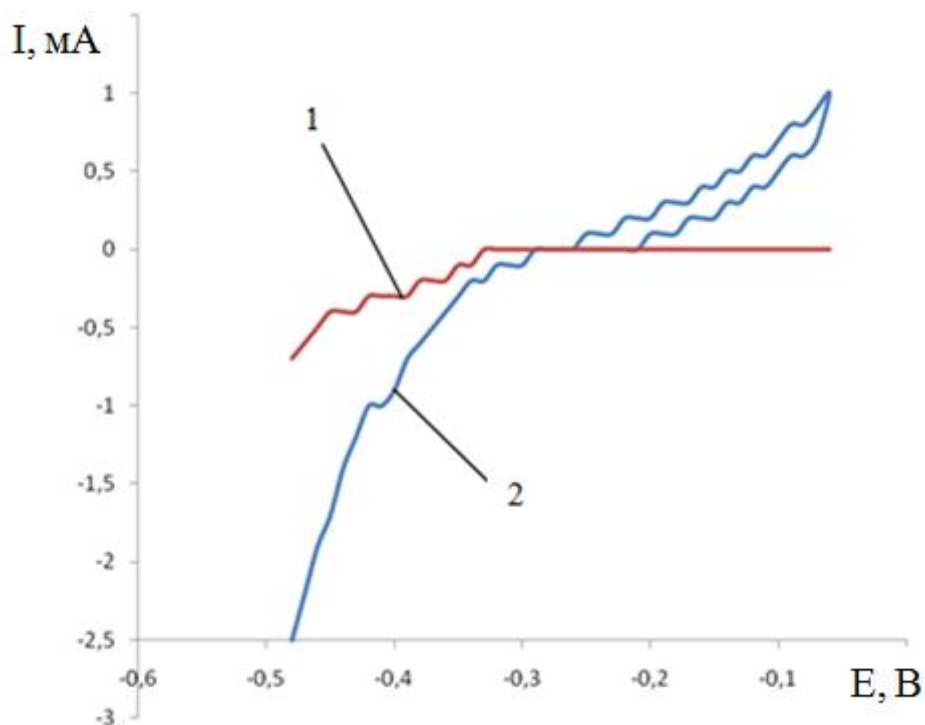


Рисунок 4.12 – Вплив тривалості обробки імпульсами анодними (+0.6 V) і катодними (-0.05 V) по  $1 \cdot 10^{-5}$  с кожен на хід поляризаційних кривих. Тривалість обробки, с: 1 – 120; 2 – 20.

За комплексом одержаних результатів необхідно дійти висновку стосовно причини підвищення корозійної стійкості поверхні титану під дією імпульсно-реверсної обробки. Повторно відмітимо наступні особливості:

- загалом, захисний ефект досягається лише при зниженні тривалості імпульсів до щонайменше  $1 \cdot 10^{-5}$  с;
- зі збільшенням температури необхідно знижувати поляризацію анодного імпульсу для досягнення підвищеної стійкості після імпульсно-реверсної обробки (якщо не знизити, то може з'явитися оптична зміна помітна в синьому чи зеленому монохромному світлі);
- збільшення активності води сприяє посиленню захисного ефекту.

Розглядаючи вище наведені дані й повторно відмічені особливості можна дійти наступного висновку:

- вплив температури й активності води однозначно можна пояснити умовами транспорту іонів, які полегшуються з підвищенням температури і збільшенням активності води;
- підвищення температури полегшує проникнення іонів в пори між гідратованими глобулами діоксиду титану;
- збільшення активності води дозволяє їй зберігати свої властивості як фази в тонших шарах, що дозволяє іонам проникати у тонші пори без деструкції гідратних оболонок;
- коливальні рухи вимагають менших витрат енергії, що використовується також при збиранні-розбиранні механічних пристроїв, де період розкачування заклинених деталей пропорційний їх масі;
- можна прогнозувати, що подальше скорочення періоду коливань при імпульсно-реверсній обробці може сприяти ще кращому посиленню протикорозійних властивостей.

### 4.3. Результати СЕМ-мікроскопії поверхні титану

Зроблені у попередньому підрозділі висновки базуються на опосередкованих результатах, тому варто їх перевірити, використовуючи прямі дослідження, наприклад, шляхом оцінки вигляду поверхні на СЕМ-знімках.

СЕМ-мікроскопія дозволяє провести пряму оцінку товщини оксидного покриття. Фактично її проводили задля виявлення структури поверхні, проте були також виявлені локальні пробої пасивного шару, які затягувала метатитанова кислота як перший продукт корозії, яка надалі втрачала воду й перетворювалася в  $TiO_2$ .

Досліди з СЕМ проводили лише після обробки протягом 2 с і 120 с, оскільки кількість зразків для СЕМ була жорстко лімітована. Інтерпретації одержаних даних допоміг випадок, внаслідок якого дослідні зразки погано відмили від солі з високим осмотичним коефіцієнтом ( $LiCl$ ). Якщо промивати зразки менше двох діб й змінювати воду рідше ніж 20 раз, то метатитанова кислота утримує електроліт, який далі при сушінні електродів сорбує вологу й прискорює корозію в місцях пробойів. На рисунку 4.13(3) видно кристали хлориду літію, які виростили при висушуванні у вакуумі (хімічний аналіз по кристалу показав 6 % хлору). Очевидно, що вони росли підтягуючи електроліт з темно-сірої зони корозійного ушкодження (рисунку 4.13(4)), вкритої метатитановою кислотою (хімічний аналіз показав 0.12 % хлору). Центром цієї зони вочевидь є пробой пасивної плівки титану. Гелеподібна метатитанова кислота в пробойі запасала електроліт при поляризації у розчині  $LiCl$ . Після чого вона дегідратувала протягом доби й витісняла з себе гігроскопічний електроліт, який почав поглинати вологу з повітря й розвивати корозійний процес від центру в сторони. На рисунку 4.13 також видно, що після 120 с імпульсно-реверсної обробки на поверхні вже не спостерігається таких широких ушкоджень, як після 2 с, що вказує на більш стійку й вірогідно товщу пасивну плівку. Варто мати на увазі, що товща

пасивна плівка означає більший перехідний омичний опір. Додаткові дослідження виконані на кафедрі ТЕХВ, які не входять до даної роботи, показали, що якісне промивання протягом 2 діб з більше ніж 20-ти разовою зміною води повністю усуває такі ушкодження навіть у випадку режиму обробки протягом 2 с.

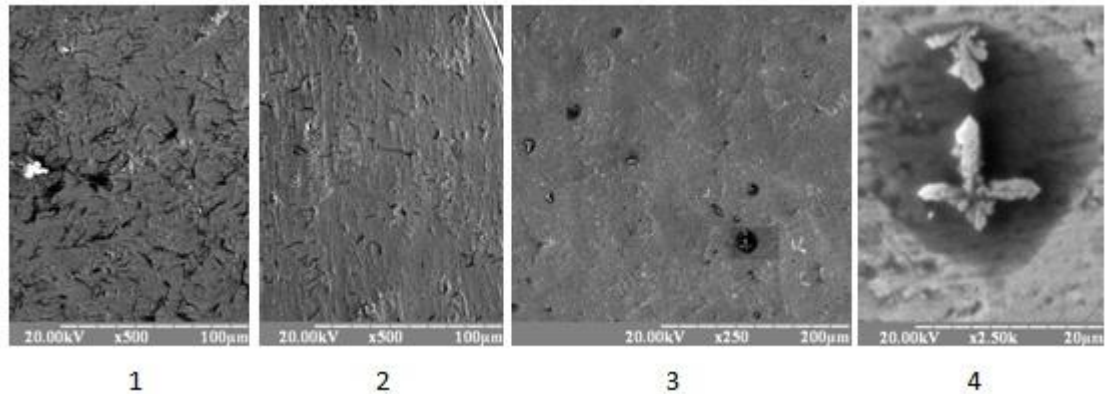


Рисунок 4.13 – СЕМ-знімки поверхні титану після імпульсно-реверсної обробки у 6 m LiCl анодними +0.60 В і катодними –0.050 В імпульсами тривалістю  $1 \cdot 10^{-5}$  с кожен протягом, с: 1, 3, 4 – 2; 2 – 120.

1, 2 – після тривалого промивання; 3, 4 – після короткочасного промивання в дистильовані воді та корозії на повітрі протягом двох діб.

До рисунку 4.13 необхідно дати додаткове пояснення, яке не відноситься до результатів даної роботи стосовно зображень п. 1 і п.2. Наявні на них чорні штрихи – це залишки полімерних органічних молекул, а яскраві білі плями – метатитанат свинцю, які використовувалися у досліджах, що не відносяться до даної роботи. Вказані зображення давали інформацію також для інших робіт, що виконувалися на кафедрі ТЕХВ, і лише інформація щодо товщини і корозійної стійкості, одержана з цих знімків, відноситься до даної роботи.

Таким чином, можна стверджувати, що вдалося розробити оригінальний метод підвищення корозійної стійкості титану шляхом імпульсно-реверсної поляризації у водних розчинах електролітів анодними (+0.60 В) і катодними (–0.050 В) імпульсами тривалістю  $1 \cdot 10^{-5}$  с протягом

приблизно 20 с. Вірогідно, 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 нівелювати результати запропонованого метода. Тобто, природа пасивних шарів кардинально не змінюється. СЕМ-знімки, у т.ч. наслідків корозії з тонкими локальними плівками розчинів хлоридів, підтвердили утворення тонких ущільнених пасивних шарів внаслідок застосування запропонованого методу до титанових електродів.

#### **4.4. Результати вивчення імпедансу титанових електродів**

Вище зроблені висновки стосовно механізму впливу імпульсного режиму на поверхню титану, одержали підтвердження за результатами дослідження імпедансу електродів після електрохімічної обробки, які пройшли або не пройшли сушіння. На рисунку 4.14 наведено залежність реактивного опору електродів від його активної складової. Обидва електроди були перед дослідом зачищені пастою із води й кальцинованої соди, після чого піддавалися імпульсно-реверсній обробці протягом 20 с з анодними (+0.6 В) і катодними (+0.05 В) імпульсами тривалістю по  $1 \cdot 10^{-5}$  с. Далі один зразок промивали 10 раз дистильованою водою і сушили на повітрі протягом доби, а другий лишали в тому ж самому розчині 5 m LiCl, у якому зразки проходили обробку і в якому вони через добу проходили дослідження імпедансу.

Як видно з рисунку 4.14, електрод, який піддавався імпульсно-реверсній поляризації й сушився на повітрі, різко відрізняється від "гідратованого" за величиною активного опору. Зважаючи на природу наведеного на рисунку 4.14 активного опору, можна одержаний результат інтерпретувати як розкриття в оксидному шарі пор внаслідок втрати води гідратованими шарами при сушінні. Внаслідок цього зростає доступність

більшої площі істинної поверхні у глибині пор. Оскільки результати СЕМ і поляризаційних кривих вказують на обмежену товщину оксидного шару, то майже пропорційне зростання реактивної складової по мірі збільшення активного опору для кривої 1 на рисунку 4.14, при тому, що в гідратованому стані оксидне покриття чинить більший опір поступальному руху іонів ніж коливальному (п. 2 рисунок 4.14), можна вважати остаточним доказом того утворення при імпульсно-реверсній поляризації тонкого шару гідратованих глобул діоксиду титану, пори між якими закриті гідратованою формою оксиду (або гелізованим розчином) й більш доступні для коливального, ніж для поступального руху іонів. Все це чітко вкладається в концепцію підвищення корозійної стійкості поверхні завдяки ущільненню відносно тонких плівок оксидів.

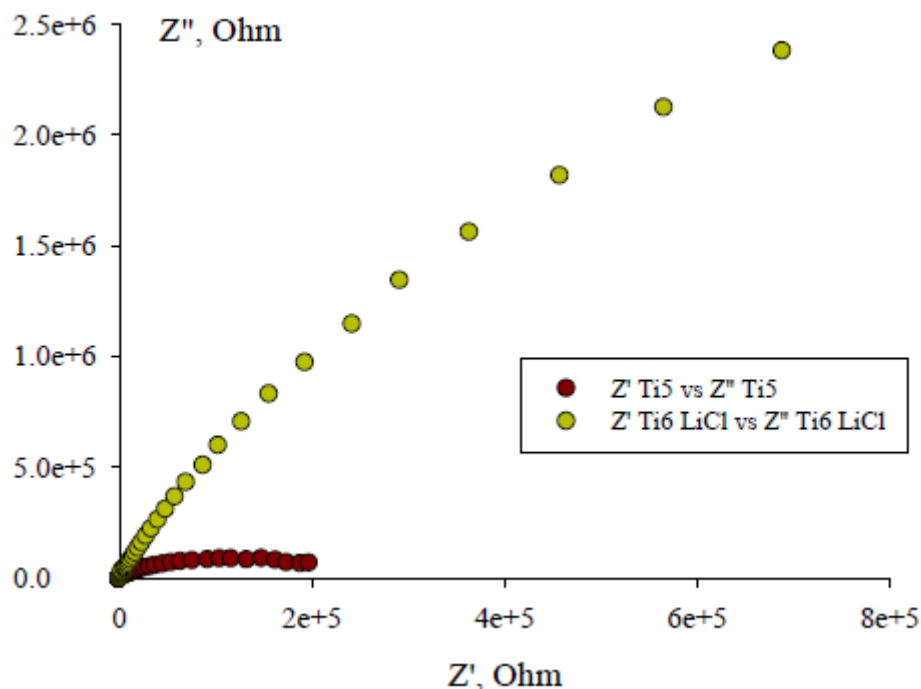


Рисунок 4.14 – Електрохімічний імпеданс титанових електродів після імпульсно-реверсної обробки у залежності від стану поверхні: 1 – дегідратована сушінням на повітрі протягом доби; 2 – гідратована, що перебувала добу у дослідному розчині.

Попередня обробка у 5 m LiCl анодними +0.6 В і катодними –0.05 В імпульсами по  $1 \cdot 10^{-5}$  с кожен протягом 20 с.

## 5. ВИСНОВКИ

1. Вперше запропоновано спосіб підвищення протикорозійної стійкості титану шляхом електрохімічної обробки послідовним чергуванням імпульсів анодної і катодної поляризації протягом близько 20 с. Після запропонованої обробки оптичні властивості поверхні титану не змінюються, причому така поверхня витримує на кілька вольт вищу стаціонарну анодну поляризацію без видимих змін навіть у монохромному світлі видимого спектру порівняно з необробленим титаном.

2. Показано, що заміна запропонованого імпульсу катодної поляризації при –0.05 В на збільшену за амплітудою чи релаксацію при 0.0 В веде до появи оптичних змін вже одразу після такої обробки;

3. Встановлено, що зниження температури обробки до 16 °С і нижче вимагає збільшення амплітуди анодної поляризації з +0.60 В до +1.0 В без погіршення оптичних властивостей поверхні.

4. Показано, що лише зниження тривалості імпульсів до  $1 \cdot 10^{-5}$  с дозволяє досягти захисного протикорозійного ефекту утворенням тонких і щільних оксидних плівок невидимих у видимому спектрі. Вірогідно подальше їх скорочення сприятиме підвищенню стійкості. При цьому, загальна тривалість обробки має оптимум при 20 с, оскільки коротша обробка дає занадто тонкі плівки з заниженим опором, а довша не виправдано збільшує товщину покриття, яке у процесі корозії не має дорости до 90...95 нм.

5. Встановлено, що протикорозійна стійкість ущільнених імпульсно-реверсною електрохімічною обробкою пасивних шарів титану зростає при збільшенні активності води розчину електроліту від 0.6 до ~1.0, що вірогідно пов'язано зі здатністю води зберігати свій фазовий стан в тонших шарах й

забезпечувати глибший доступ іонів у шар  $TiO_2$  без руйнування гідратних оболонок.

## 6. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ

Перед виведенням стартап-проекту на ринок необхідно провести детальний аналіз задля визначення загальної можливості його ринкового впровадження та напрямів розвитку цього проекту. Аналіз передбачає визначення ринкових перспектив проекту, фінансовий аналіз та аналіз ризиків, заходи з просування пропозиції для інвесторів. Етапи розробки стартап-проекту, а саме, зміст ідеї, напрямки застосування, вигоди для користувача наведено у таблиці 6.1.

*Таблиця 6.1 – Опис ідеї стартап-проекту*

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Розробка електрохімічного методу модифікації поверхні титану для підвищення його корозійної стійкості.	Тестування корозійної стійкості плівок діоксиду титану.	Знижені витрати на матеріал покриття

Таблиця 6.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№	Техніко-економічні характеристики ідеї	товари/концепції конкурентів			W	S
		Мій проект	Конкурент1	Конкурент2		
1.	Ефективність	Модифікація поверхні титану для підвищення його корозійної стійкості імпульсним методом	Модифікація оксидного шару шляхом нарощування товстої оксидної плівки	-		Придатність плівки для роботи в прецизійній електроніці
2.	Продуктивність	Використання модифікованої плівки умовах високої вологості	Використання нарощеного шару в корозійному середовищі	-	-	-

Примітка: W - слабка сторона, N - нейтральна сторона, S - сильна сторона.

Таблиця 6.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1	Розробка електрохімічного методу модифікації поверхні титану для підвищення його корозійної стійкості.	Обробка зразків імпульсно-реверсною поляризацією	Технологія наявна	Авторам частково доступно, для повної доступності необхідні інвестиції
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Реалізувати задум можливо. Авторами можлива реалізація технологій ідеї, для повної реалізації необхідні інвестиції.				

Таблиця 6.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	відсутні
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	Залежить від зразка
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	стагнує
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Інвестиції
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	ГОСТ
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	60

Таблиця 6.5 – Фактори загроз

№	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Відсутність інвестицій	За відсутності інвестицій, відсутня можливість реалізації всіх задумок	Заміна технології на більш прості або поступове розвинення продукції на основі власних досягнень
2	Недостача складових частин системи або можлива руйнація її деталей	Сповільнення запланованого виробництва або зменшення продуктивності	Дотримання та реалізація вибраного плану, організація виробництва згідно з потребами, щоденний контроль за обладнанням та щомісячний кап.огляд
3	Наявність конкурентів	Втрата частини споживачів	Розроблення більш цікавих та ефективних технологій, заохочення споживачів унікальними розробками, цінними( споживачів високого рівня) або зміна складових частин в сторону більш вигідних цін,замінюючи існуюче іншим але за умови, що інтерес до продукції не пропаде
4	Зупинка роботи в незапланован	Збій планового графіку, зменшення виробництва,	Чіткий контроль (з боку дирекції) процесу, врахування всіх можливих

	ий момент	невиконання плану, невипуск продукції вчасно, втрата клієнтів	загроз, усунення можливих конфліктів на стадії їх найпершого розвитку
--	-----------	--	---

Таблиця 6.6 – Фактори можливостей

№	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Розробка систем більшої ефективності	Спрямовання сил та можливостей на вдосконалення продукції для покращення характеристик	При вдалій розробці технології, при задовільному результаті тестової продукції, компанія організовує випуск нової колекції
2.	Підлаштування під клієнта	Окрім стандартної продукції, що була визначена компанією, вноситься можливість розробити продукцію під ідею клієнта	Організація окремої ділянки виробництва, яка налаштована на реалізацію унікальних замовлень. Підписання договорів, контрактів та збільшення сектору споживачів
3.	Вихід на міжнародний рівень	Представлення, виставки за кордоном та пошук потенційних замовників, для розширення зони торгівлі	Організація ярмарок, виставок, семінарів, лекцій за кордоном, що представлятимуть продукцію компанії, тим самим заохочуючи нових клієнтів та розширюючи свої можливості
4.	Завоювання	Розширення свого ринку	Досягнувши успіху,

територій виробництв а конкурентів	та зменшення конкуренції	скупляти акції конкурентів, та поглинати їх своїм виробництвом
5. Розробка нового модернізова ного матеріалу	Зі зростанням потреб, а також можливостей вдосконалювати свою технологію	Відслідковувати тенденції розвитку всіх сфер нашого виробництва, а також суміжних галузей. Аналізувати новинки та тримати свою продукцію на рівні зі світовим розвитком

Таблиця 6.7 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції:  - чиста	Такий тип конкуренції пояснюється тим, що пряма конкуренція даного продукту з даними можливостями відсутня	На ринку положення компанії сприятливе, оскільки продукція на даний момент є унікальною. Для більшого закріплення на ринку можливе покращення зручності керування продукцією

2. За рівнем конкурентної	Оскільки прилад є	З часом розростатись і розбудовуватись, шукати
------------------------------	----------------------	---

боротьби - світова	інноваційним, то виробник – лідер та має можливість налагодити виробництва по усьому світу	виходи на закордонний ринок, співпрацювати з іншими компаніями та вдосконалювати рекламу власного продукту
3. За галузевою ознакою внутрішньогалузева	Реалізація продукції охоплює лише специфічний напрямок роботи	Необхідно вдосконалювати продукцію згідно потреб та можливостей, попиту та постійно модернізувати продукцію.
4. За видами товарів: -товарно-видова	Оскільки конкуренцію складають різні види генераторів	Проводити розробки, інновації, розробку реклами та слідкувати за конкурентами
5. За характером конкурентних переваг - нецінова	Конкурентними перевагами є ефективність та продуктивність системи	Використовувати найкращі матеріали і випускати сертифіковану продукцію високої якості, вказати і правильно піднести покупцю можливості, що повністю відповідають вартості.
6. За інтенсивністю - марочна	Існує багато відомих виробників.	Вдосконалення якості продукції та функції. Що відрізняються від

		конкурентів, рекламувати продукцію.
--	--	-------------------------------------

Таблиця 6.8 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1	Передові технології продукції	Запропонування абсолютно нових матеріалів для реалізації нових можливостей
2	Відсутність прямих конкурентів	Не існує прямого аналогу продукту на ринку

Таблиця 6.9 – SWOT-аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: передові технології продукції, відсутність прямих конкурентів, універсальність та ефективність	Слабкі сторони: ціна, необхідність постійної реклами та вдосконалення технології
Можливості: Розробка нових, модернізованих технологій виробництва, вихід на міжнародний вихід збуту, купівля активів, розробка нових матеріалів, виготовлення інших (модернізованих існуючих та нових суміжних) видів продукції, розробка багатофункціональної продукції.	Загрози: Вихід на ринок сильного конкурентоспроможного суперника з меншою ціновою політикою, політична, відсутність інвестицій, економічна криза в країні.

Таблиця 6.10 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
	Організація семінарів, виставок, презентацій для зацікавлення, заохочення інвесторів	У разі правильного та успішного представлення продуктів можливе переконання та залучення інвесторів	1-2 місяці
	Оцінка цільової аудиторії та можливого попиту. Оцінка наявних та необхідних технологічних параметрів. Визначення необхідної кількості тестових партій .	Ймовірність достатньо велика, оскільки було проведено чітку оцінку факторів що впливають на попит та затребуваності продукції.	До 3 місяців
	Посилення різної рекламної/маркетингової сфери для популяризації продукту	У разі успіху (привернення уваги цільової аудиторії) 90% прибуткового виробництва за рахунок достатнього попиту	2-3 місяці на рекламу та пів року на виготовлення першої партії конкретної тестової продукції

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Томашев Н.Д., Альтовский Р.М. «Коррозия и защита титана. – М.: Машгиз, 1963. – 168с. Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы. Москва 1963
2. Цвиккер У. «Титан и его сплавы» перевод с нем. Под редакцией докторов техн. наук О.П. Елютина, С.Г. Глазунова, Москва «Металлургия», 1979 г., 509 с.
3. Ю.Н. Михайловский «Применение импульсных методов поляризации для исследования процессов коррозии металлов», 1978. стр 328
4. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы, М., «Машиностроение», 1967. стр.468.
5. Голубев А.И., Улановский И.Б., Коровин Ю.М.//Коррозия металлов и сплавов. М.: Metallurgy, 1965. С. 351-358.
6. Szymanowski H., Sobczyk A., Gazicki-Lipman M., Jakubowski W., Klimek L. Plasma enhanced CVD deposition of titanium oxide for biomedical applications//Surface & Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 1036-1040
7. Zhao H., Jiang D., Zhang S., Catterall K., John R. Development of a direct photo electrochemical method for rapid determination of chemical oxygen demand//Analytical Chemistry. – 2003. – Vol. 76. – P. 155-160.
8. Zhao H., Zhang S., John R. Characterization of photoelectrocatalytic processes at nanoporous TiO<sub>2</sub> film electrodes – Photocatalytic oxidation of glucose//J. Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107. – P. 12774-12780.
9. Хороших В.М., Белоус В.А. Пленки диоксида титана для фотокатализа и медицины. – 2009. С 223-238.
10. Miao L., Jin P., Kaneko K., Teraida A., Nabatova-Gabaind N., Tanemura S. Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by rf magnetron sputtering//Applied Surface Science. – 2003. – Vol. 212- 213. – P. 255-263.

11. Martin P.J., Bendavid A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition// *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 394. – P. 1-15.
12. Фокин М. Н. Титан и его сплавы в химической промышленности : справочное пособие / М. Н. Фокин, Ю. С. Рускол, А. В. Мосолов. - Ленинград: Химия, 1978.
13. Taya B.K., Zhao Z.W., Chua D.H.C. Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique//*Materials Science and Engineering*. – 2006. – Vol. R 52. – P. 1-48.
14. Katoh M., Aihara H., Horikawa T., Tomida T. // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 298. P. 805—809.
15. Liqiang J., Xiaojun S., Baifu X., et al. // *J. Solid Chem.* 2004. V. 177. P. 3375—3382.
16. Ranjit K. T., Willner I., Bossmann S. H., et al. // *J. Catal.* 2001. V. 204. P. 305—313.
17. Герасименко Ю.В., Логачева В.А., Бабушкин Е.В., Ховив А.М. Структура и оптические свойства пленок диоксида титана, легированных лантаном. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, том 12, с. 348-354
18. Кузнецов Ю.А. Комбинированная технология получения керамических покрытий // *Сварочное производство*. 2005. № 6. С. 37-39
19. Кулик А.Я., Борисов Ю.С., Мнухин А.С. и др. Газометрическое напыление композиционных материалов. Л. Машиностроение, 1985. 197 с.
20. Иванов В.С. Композиционные антифрикционные материалы. М.: Наука, 1981. 248с.
21. Kalganova S.G., Lyasnikov V.N. Scientific basis for the creation of modern dental implants with a bioactive coating // *New in dentistry*. 1999. №2. P. 12-14.
22. A. Valeev, *Opt. Spektrosk.*, 15: 269 (1963).

23. S. K. Deb, R. Ellingson, S. Ferrere, A. J. Frank, B. A. Gregg, A. J. Nozik, N. Park, and G. Schlichthorl, World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion (July 6—10, 1998, Vienna), p. 6.
24. Д. В. Сиделёв, Ю.С. Подаруева Исследование фазового состава тонких пленок диоксида титана, полученных среднечастотным дуальным магнетронным распылением
25. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 4. – М.: Большая Российская энцикл., 1995. – 639 с.
26. Dakka A., Lafaitb J., Abd-Lefdila M., Sellab C. Optical study of titanium dioxide thin films prepared by R.F. sputtering // M.J. CONDENSED MATTER. – 1999. – v. 2. - №1. – p. 153 – 156.
27. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 855 с
28. Zhang Z.M. Nano/microscale heat transfer. N.Y.: McGraw-Hill, 2007. 479 p.
29. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
30. Кузнецова Е.Г. Электрохимические свойства окисных пленок на титане при высоких окисных потенциалах / Е.Г. Кузнецова, Т.Н. Борисов, В.И. Веселовский // Электрохимия. – 1968. – Т. 4. – № 2. – С. 167–175.
31. Macleod H.A. Thin film optical filters. 3rd ed. Bristol: Institute of Physics, 2001. 641 p.
32. Modest M.F. Radiative heat transfer. 2nd ed. N.Y.: Academic Press, 2003. 822 p.
33. Iuchi T., Furukawa T., Wada S. Emissivity modeling of metals during the growth of oxide film and comparison of the model with experimental results // Applied Optics. 2003. Vol. 42, No. 13. P. 2317–2326.
34. Свет Д.Я. Оптические методы измерения истинных температур. М.: Наука, 1982. 295 с.

35. Букет О.І., Леонова О.І., Підвищення поляризаційного опору титану коливальною поляризацією // Збірка праць. – м. Харків: Ексклюзив, 2018. – 96 стор.
36. Справочник по электрохимии : [под ред. А. М. Сухотина]. – Л. : Химия, 1981. – 488 с.
37. Аверков Е.И. Свойства теплового излучения титана и его промышленных сплавов // Сиб. физ.-тех. журнал. 1991. Вып. 1. С. 3–16.
38. Русин С.П. Измерение оптических свойств системы «оксидная пленка – металл» в процессе роста пленки: компьютерное моделирование // Теплофизика и аэромеханика. 2012, том 19, № 5
39. Никольский К.К. Защита от коррозии подземных металлических сооружений связи : Справочник. – М.: Радио и связь, 1991. – 264.: ил.
40. G. Vasyliiev, A. Brovchenko, Y. Herasymenko, Comparative assessment of corrosion behaviour of mild steels 3, 20 and 08KP in tap water, Chem. Chem. Technol. 7 (2013) 477–482