

Л.В. Урсуляк ⁽¹⁾, ст. преподаватель
Н.Н. Ускова ⁽²⁾, ст. научн. сотрудник, к.х.н.
Д.Б. Шахнин ⁽²⁾, ст. научн. сотрудник, к.х.н.
В.В. Малышев ⁽²⁾, профессор, д.т.н.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА С ВОЛЬФРАМОВЫМ ПОКРЫТИЕМ

⁽¹⁾ Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев,

⁽²⁾ Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев

Розглянуто можливість підвищення корозійної стійкості титану нанесенням гальванопокрыттів вольфраму з іонних розплавів.

Рассмотрена возможность повышения коррозионной стойкости титана посредством нанесения гальванопокрытий вольфрама из расплавов.

Введение. В связи с широким применением вольфрама в качестве компонентов коррозионностойких сталей и сплавов, покрытий на различных материалах, для поверхностного модифицирования металлов значительно возрос интерес к изучению коррозионно-электрохимического поведения вольфрама в агрессивных средах.

Анализ достижений. Для поверхностного модифицирования титана используют различные методы. Например, нанесение покрытий металлов платиновой группы повышает коррозионную стойкость титана в горячих растворах кислот на несколько порядков [1,2]. Однако применение такого способа защиты ограничено стоимостью благородных металлов. В работах [1,3,4] показана перспективность легирования титана молибденом. Однако для достижения высокой коррозионной стойкости уровень легирования должен быть не ниже 20...25 %. Успешно он достигается, например, поверхностным легированием титановых образцов вольфрамом методом диффузионного насыщения из твердофазных смесей с оксидным активатором в вакууме или атмосфере аргона при температуре 1100...1200 °C [5]. В работах [6-8] показано, что метод высокотемпературного электрометаллургического синтеза (ВЭС) из ионных расплавов позволяет снизить температуру легирования титана молибденом, вольфрамом и их карбидами до 800...900 °C и существенно сократить его продолжительность. При этом коррозионная стойкость образцов стали 3 и стали 45 в растворах хлорида натрия, горячих концентрированных и разбавленных растворах соляной, серной и фосфорной кислот значительно возрастает.

Постановка задачи. Целью настоящей работы является изучение электрохимического и коррозионного поведения титана с покрытием вольфрама, нанесенным методом ВЭС, в растворе серной кислоты.

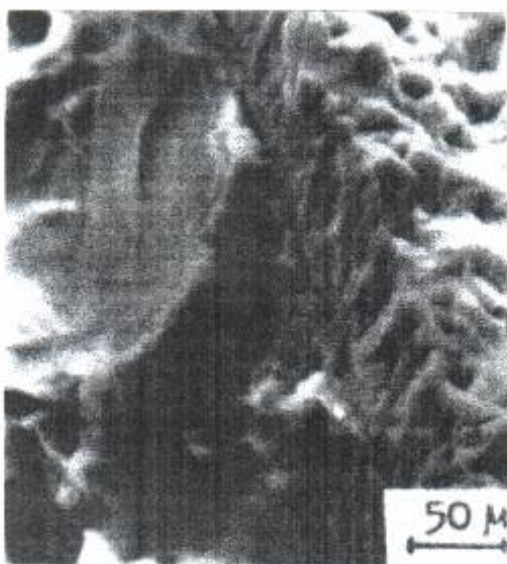
Основная часть исследований. Как конструкционный материал вольфрам не нашел широкого промышленного применения при обычной температуре по причине дефицитности и высокой стоимости [1,9], но весьма важен как легирующий компонент при нанесении покрытий.

Гальваническое осаждение вольфрама на титановые образцы марки ВТ 1-0 осуществляли методом ВЭС из расплавов 95 мол. % Na_2WO_4 - 5 мол. % WO_3 при температуре 850...900 °C и катодной плотности тока 0,04...0,12 А/см² в воздушной атмосфере. Максимальная толщина покрытия – 500 мкм.

Для успешного осуществления нанесения покрытия важным условием является то, что потенциал коррозии должен быть положительнее потенциала осаждения вольфрама ($-1,0 \dots -1,3$ В отн. $(O_2)Pt | Na_2WO_4 - 0,2 WO_3$ в исследуемом расплаве). Поэтому для оценки возможности нанесения покрытий вольфрама, хорошо сцепленных с основой, были измерены стационарные потенциалы титана в расплаве $Na_2WO_4 - 5$ мол. % WO_3 . Выявлено, что стационарные потенциалы титана не устанавливались в течение длительного времени и скачкообразно изменялись. По-видимому, это связано с растворением кислорода в поверхностном слое электрода. Изучение титановых образцов после потенциометрических измерений показало наличие оксидных фаз в слабо сцепленном поверхностном слое образцов. Рентгенофазовый анализ поверхностного слоя обнаруживает фазы Ti , TiO и TiO_2 .

Для получения сцепленных покрытий необходимо было устранение оксидных фаз титана. Поэтому перед осаждением вольфрама на титан последний подвергали никелированию из водных растворов или поверхностному азотированию в атмосфере азота, нагретого до температуры $600 \dots 700$ °С. Для никеля при температуре 900 °С стационарный потенциал в расплаве $Na_2WO_4 - 5$ мол % WO_3 составлял $-0,85 \dots -0,91$ В, что значительно положительнее потенциала осаждения вольфрама.

Микрофотография шлифа поперечного сечения титанового образца с покрытием вольфрама представлена на рис. 1. На сколах покрытых образцов (рис. 2) отчетливо наблюдается сплошность покрытий. Фазовый анализ поверхностного слоя образцов после нанесения покрытий показал наличие интенсивных линий вольфрама. Микротвердость вольфрама составляла $410 \dots 430$ кг/мм². Значения микротвердости слоев подложки, прилегающих к покрытию, возрастают, что свидетельствует о взаимной диффузии элементов покрытия и основы. Дополнительным доказательством наличия диффузионной зоны, обеспечивающей адгезию покрытия с основой, являются результаты анализа шлифов на рентгеновском микроанализаторе MS-46 «Самеса»: протяженность диффузионной зоны составляет $5 \dots 8$ мкм.



*Катодная плотность тока при осаждении покрытия - $0,06$ А/см²,
продолжительность осаждения - 1 ч*

Рисунок 1 – Микрофотография шлифа поперечного сечения образца азотированного титана с гальванопокрытием вольфрама (x 400)

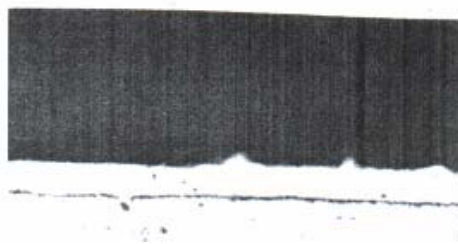


Рисунок 2 – Стереосканограмма скола образца титана с гальванопокрытием вольфрама (x 800, x 1600)

Коррозионные испытания проводили в растворе серной кислоты (9,5 м.д.) при температуре 70...80 °С, регистрируя во времени изменение потенциала и скорости коррозии. Скорость коррозии определяли фотоколориметрически (по количеству титана и вольфрама в растворе) [10]. Также изучали анодную и катодную поляризацию титана, вольфрама и титана с вольфрамовым покрытием при скорости развертки 50 мВ/с. Все потенциалы пересчитаны относительно нормального водородного электрода.

Потенциал коррозии титана с покрытием вольфрама существенно возрастает: от 0,59...0,61 до 0,26...0,31 В, переходя в пассивно-активную область титана (см. табл. 1), и всего лишь на 0,02...0,04 В не достигая потенциала коррозии вольфрама. Фотоколориметрический анализ раствора проводили через 5, 10, 15 и 30 ч испытаний. Средняя скорость растворения титана, рассчитанная за эти промежутки времени, для образца с покрытием постоянна и составляет 0,005...0,010 г/(м²·ч). Скорость же растворения титана при потенциале свободной коррозии равняется 19,1...19,3 г/(м²·ч). В результате нанесения покрытия скорость растворения титана снижается в 2000...4000 раз. Скорость растворения титана без покрытия при потенциале, устанавливаемом на образцах с вольфрамовым покрытием и равном 300...310 мВ, составляла 0,41...0,50 г/(м²·ч).

Таблица 1 – Изменение потенциалов коррозии титана, вольфрама и титана с вольфрамовым покрытием во времени

Время, ч	0	5	10	15	20
Потенциал коррозии, В:					
- титана	-0,58	-0,60	-0,63	-0,65	-0,67
- вольфрама	0,33	0,32	0,31	0,30	0,29
- титана с вольфрамовым покрытием, В	0,30	0,26	0,22	0,18	0,14

Средняя скорость коррозии вольфрама из покрытия с увеличением длительности коррозионных испытаний уменьшалась с 0,03...0,04 г/(м²·ч) в первые пять часов до 0,007...0,011 г/(м²·ч) через 30 ч. Подобное изменение средней скорости коррозии во времени было также обнаружено при изучении коррозионно-электрохимических свойств молтбдена в растворах серной и соляной кислот различной концентрации [11].

Согласно кривым анодной поляризации (рис. 3), потенциал свободной коррозии титана в условиях эксперимента составляет – 0,59...0,61 В. Он характеризуется областью активного растворения с относительно низким критическим потенциалом пассивации (-0,27...-0,29 В) и большим критическим током. Для образца вольфрама область активного растворения отсутствует, и он пассивен вплоть до потенциала перепассивации. Кривая анодной поляризации титана с вольфрамовым покрытием подобна кривой для вольфрамового образца и практически совпадает с ней при поляризации более 0,1 В. Потенциал образца с покрытием близок к потенциалу перепассивации вольфрама. Ано-

дный ток в пассивной и транспассивной областях обусловлен, в основном, окислением вольфрама.

Согласно катодным поляризационным кривым (рис. 4) эффективность катодных процессов на вольфрамовом образце и титане с покрытием из него значительно выше, чем на непокрытом титане.

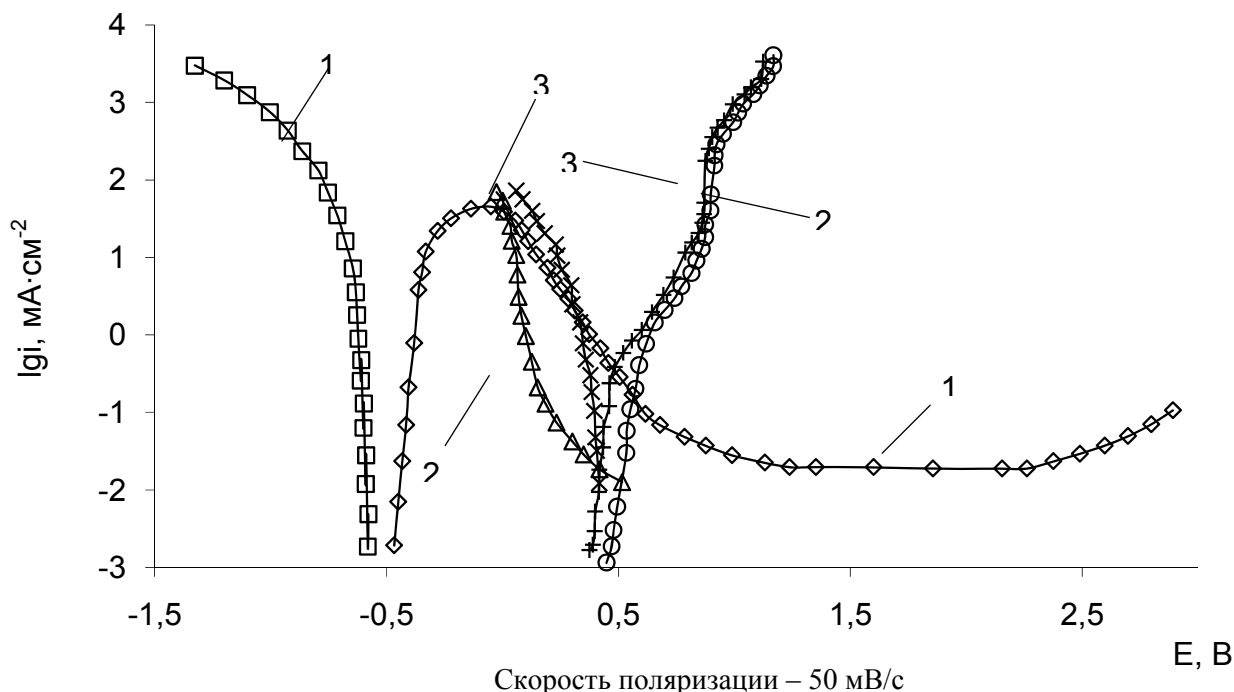


Рисунок 3 - Кривые $\lg i$ (мА см⁻²) – E (В отн. н.в.э.) анодной (1-3) и катодной (1*-3*) поляризации титана (1, 1*), вольфрама (2, 2*) и титана с вольфрамовым покрытием (3, 3*) в растворе серной кислоты (9,5 м.д.) при температуре 75 °С

Катодная кривая вольфрама пересекает анодную кривую практически в самом начале активно-пассивной области. Поэтому при соизмеримых площадях вольфрамовый катод не способен завершить пассивацию титанового анода. Катодная кривая вольфрамового покрытия пересекает анодную кривую титана в непосредственной близости от пассивной области. Поэтому покрытие как катод более эффективно.

Выводы

1. Гальваническое покрытие вольфрама переводит титан в пассивное состояние и уменьшает скорость его коррозии в серной кислоте (9,5 м.д.) при температуре 70...80 °С в 2000...4000 раз.

2. Анодное и катодное поведение образцов титана с покрытием вольфрама определяется электрохимическими свойствами вольфрама. Эффективность катодного процесса на покрытии выше, чем на самом вольфраме. Ее величина позволяет перевести титан в пассивное состояние и обеспечить электрохимическую защиту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н. Д. Коррозионная стойкость титана в растворах кислот / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, Л. П. Корниенко // Коррозионная стойкость титана в технологических средах химической промышленности. – М.: НИИ Тэхим, 1982. – С. 18-25.
2. Томашов Н. Д. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.

3. Щербаков А. И. О влиянии Mo, W, Ni на пассивируемость и устойчивость пассивного состояния титана / А. И. Щербаков, И. В. Касаткина, Н. Д. Томашов // Защита металлов. – 1990. – Т. 26. – № 6. – С. 992-996.
4. Щербаков А. И. Избирательное растворение Ti-Mo бинарных сплавов / А. И. Щербаков, В. Н. Дорофеева, Г. М. Плавник // Защита металлов. – 1992. – Т. 28. – № 3. – С. 364-368.
5. Электрохимическое и коррозионное поведение титана с молибденовым покрытием, нанесенным методом вакуумного напыления / А. В. Касаткин, Л. П. Корниенко, Г. П. Чернова, С. Г. Андрюшин // Защита металлов. – 1998. – Т. 34. – № 1. – С. 21-25.
6. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах / В.В. Малишев. – Київ: Видавництво Університету «Україна», 2004. – 326 с.
7. Электрохимическое изучение расплавов вольфрамат натрия – пиросульфат натрия и осаждение из них вольфрамовых покрытий / Н. Н. Ускова, С. Ю. Сарычев, В. Г. Глушаков, В. В. Малышев // Расплавы. – 2005. – № 5. – С. 48-54.
8. Малишев В.В. Механизмы электровосстановления и электроосаждение покрытий металлами VIA группы из ионных расплавов / В.В. Малышев // Физико-химия поверхности и защита металлов. – 2009. – Т. 45. – № 4. – С. 339-357.
9. Structure and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts / V. V. Malyshev, A. I. Gab, N. N. Uskova, V. V. Soloviev // International Symposium of Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard. Proceedings. Carry le Rouet, France, June 26-28, 2003. – P. 517-532.
10. Пономарев А. И. Анализ сплавов на основе ниобия, титана, хрома / А. И. Пономарев, Ю. И. Быковская, Л. И. Веселаго. – М.: Наука, 1979. – 149 с.
11. Нейман Н. С. К вопросу о коррозионно-электрохимических свойствах молибдена в кислых средах / Н. С. Нейман, Я. М. Колотыркин, В. М. Княжева // Доклады АН СССР. – 1974. – Т. 216. – № 6. – С. 1331-1334.

Стаття надійшла до редакції 14.03.2011 р.
Рецензент, проф. О.А. Крупа