

УДК 541.135:620.193:669.295

Ускова Н.Н.

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Украины

Габ А.И.

Открытый международный университет развития человека «Украина»

Малышев В.В.

Инженерно-технологический институт

Открытого международного университета развития человека «Украина»,

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Украины

Бинг Ли

Восточно-Китайский университет науки и технологии

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТИТАНА НАНЕСЕНИЕМ ВОЛЬФРАМОВЫХ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ ИЗ ВОЛЬФРАМАТНО-ПИРОСУЛЬФАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Рассмотрена возможность повышения коррозионной стойкости титана посредством нанесения гальванопокрытий вольфрама из расплавов. Методами потенциометрии, вольтамперометрии, потенцио- и гальваностатического электролиза изучено электрохимическое поведение вольфраматно-пиросульфатных расплавов. Показано, что в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ можно реализовать многоэлектронные равновесия и процессы с участием дивольфрамат-ионов. Гальваническое покрытие вольфрамом титана переводит титан в пассивное состояние и уменьшает скорость его коррозии в H_2SO_4 (9,5 м.д.) при 70–80°C в 200–4 000 раз. Анодное и катодное поведение образцов титана с вольфрамовым покрытием определяется электрохимическими свойствами вольфрама. Эффективность катодного процесса на покрытии выше, чем на самом вольфраме, что позволяет перевести титан в пассивное состояние и обеспечить электрохимическую защиту.

Ключевые слова: вольфрам, электролиз, расплав, покрытие, коррозия.

Постановка проблемы. 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. Для поверхностного модифицирования титана используют различные методы. Например, нанесение покрытий металлов платиновой группы повышает коррозионную стойкость титана в горячих растворах кислот на несколько порядков. Однако применение такого способа защиты ограничено стоимостью благородных металлов.

Анализ последних исследований и публикаций. В работах [1, с. 1997; 2, с. 123] показана перспективность легирования титана молибде-

ном. Однако для достижения высокой коррозионной стойкости уровень легирования должен быть не ниже 20–25%. Успешно он достигается, например, поверхностным легированием титановых образцов молибденом методом вакуумного напыления [3, с. 23]. В [4, с. 350] показано, что метод высокотемпературного электрометаллургического синтеза (далее – ВЭС) из ионных расплавов позволяет снизить температуру легирования титана молибденом, вольфрамом и их карбидами до 800–900°C и существенно сократить продолжительность процесса.

Возможность электроосаждения различных типов структур вольфрама из вольфраматных расплавов определяется регулированием их кислотно-основных свойств [4, с. 347; 5, с. 1425; 6, с. 351]. Как конструкционный материал, вольфрам не

нашел широкого промышленного применения по причине дефицитности, но весьма важен как легирующий компонент при нанесении покрытий.

Постановка задачи. Изучить влияние кислотной добавки пиросульфата натрия на образование электроактивных частиц в вольфраматном расплаве, состав и структуру катодных осадков, электрохимическое и коррозионное поведение титана с вольфрамовым покрытием.

Изложение основного материала исследования. Методом потенциометрии в равновесных условиях изучена ЭДС следующих ячеек:



где x – мольная доля $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в этом расплаве.

Методика потенциометрических исследований и устройство платино-кислородного электрода сравнения описаны в [4, с. 312]. Анализ и оценку кинетических параметров электродного процесса проводили по теории стационарных и нестационарных электродных процессов [7, с. 349; 8, с. 8].

Экспериментальный ход зависимости потенциала платино-кислородного электрода от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (рис. 1а) можно объяснить развиваемой нами ионной моделью строения вольфраматного расплава. Как известно, в вольфраматном расплаве существует равновесие:



с константой равновесия $K = [\text{WO}_4^{2-}]^2/[\text{O}^{2-}][\text{W}_2\text{O}_7^{2-}]$.

При добавлении акцепторов кислородных ионов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ к расплаву вольфрамата натрия возможна реакция:



Вероятность протекания этой реакции подтверждается термодинамическим расчетом ее свободной энергии Гиббса. Используя справочные данные [9, с. 412], рассчитали ΔG при температуре 1 173 К, которая составила - 55,82 кДж/моль.

Уравнение зависимости потенциала платино-кислородного электрода от концентрации пиросульфата натрия имеет вид:

$$\begin{aligned} E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} &= E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{K \cdot n\text{S}_2\text{O}_7^{2-}}{(1 - 2n\text{S}_2\text{O}_7^{2-})^2} = \\ &= E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{n\text{S}_2\text{O}_7^{2-}}{(1 - 2n\text{S}_2\text{O}_7^{2-})^2} \end{aligned} \quad (5)$$

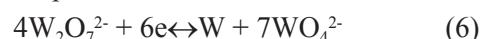
Согласно (5), предлогарифмический коэффициент зависимости $E(\text{O}^{2-}/\text{O}_2) - \lg(n\text{S}_2\text{O}_7^{2-})/(1-2n\text{S}_2\text{O}_7^{2-})^2$ должен составить 0,116 В при температуре 1 173 К. Экспериментальные данные пока-

зывают, что в исследуемом диапазоне концентраций пиросульфата натрия предлогарифмический коэффициент составляет 0,112–0,121 В (рис. 1а). Из этого следует, что в данной области концентраций пиросульфата натрия возможно протекание реакции (4).

Сопоставление колебательных ИК-спектров и диффракционных рентгеновских спектров индивидуальных плавок солей Na_2WO_4 , $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и смеси Na_2WO_4 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ подтверждает появление дивольфрамат-ионов в вольфраматном расплаве при добавлении в него пиросульфата натрия.

Значение константы равновесия K определяли решением уравнения (5), взятого для двух значений $E(\text{O}^{2-}/\text{O}_2)$ для стехиометрического Na_2WO_4 и расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 1$ мол.% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Решая эту систему, получили, что $K = 10^{9,7}$; $E^*(\text{O}^{2-}/\text{O}_2) = -1,061$ В; $n\text{O}^{2-} = 10^{-4,85}$. Полученные результаты согласуются с данными работ [4, с. 341; 5, с. 1427; 6, с. 352].

Выражение для потенциала вольфрамового электрода (ЭДС цепи (2)), согласно нашей модели ионного состава расплава, может быть записано следующим образом:



Количество электронов, приходящееся на одну электроактивную частицу, вычисленное из предлогарифмического коэффициента зависимости $dE/d\lg C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7)$ (рис. 1б), равно 1,5. Этому значению количества электронов соответствует электродная реакция (6).

На графиках стационарных и нестационарных вольтамперных зависимостей вольфраматного расплава, содержащего пиросульфат натрия, наблюдалась волна восстановления при потенциалах - (1,1-1,2) В (рис. 2). Процесс восстановления протекает в одну стадию. Увеличение скорости поляризации до 10 В/с не позволяет обнаружить стадийность процесса. Продуктом электролиза расплава при потенциалах - 1,2 В является металлический вольфрам.

Зависимость тока пика от концентрации пиросульфата натрия при различных скоростях поляризации носит прямо пропорциональный характер. Значения $i_p/V^{1/2}$ остаются практически постоянными в интервале скоростей поляризации 0,05–2 В/с (рис. 3). Значение кинетической константы i_p/nFC для стационарных волн составляет (0,74–0,91) · 10⁻⁴ см/с и соизмеримо со значениями для диффузионной доставки реагирующих веществ к поверхности электрода. Пропорциональная зависимость $i_p - C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7)$, постоянство

значений $i_p/V^{1/2}$ в широком диапазоне скоростей поляризации и значение i_p/nFC дают возможность говорить о лимитировании электродного процесса диффузией электроактивных частиц к поверхности электрода.

Пиросульфат натрия, как акцептор кислородных ионов, смещает равновесие (3) влево. Концентрация электроактивных частиц $W_2O_7^{2-}$ в расплаве повышается, при этом их восстановление происходит при потенциалах - (1,1–1,2) В, что положительнее, чем восстановление вольфрамат-ионов при - (1,8–2,0) В. Суммарный электродный процесс имеет вид (4).

Для выяснения характера стадии переноса заряда (4) и определения количества электронов,

участвующих в электродном процессе, стационарные вольтамперные зависимости проанализировали в полулогарифмической системе координат $E - \lg(i_d - i)$. Наклон зависимости $E - \lg(i_d - i)$ для исследуемых концентраций пиросульфата натрия составляет 36–42 мВ, а значение $n = 5,6 - 6,2$. Теоретическое значение наклона для шестиэлектронной обратимой реакции равно 39 мВ. Близость значений экспериментального и теоретического наклона свидетельствует об обратимом характере стадии переноса заряда (6), который подтверждается также следующими экспериментальными данными: потенциал выделения и потенциал полуволны не зависят от скорости поляризации вплоть до 0,2–0,5 В/с, концентрационная зависимость потенциала равновесия

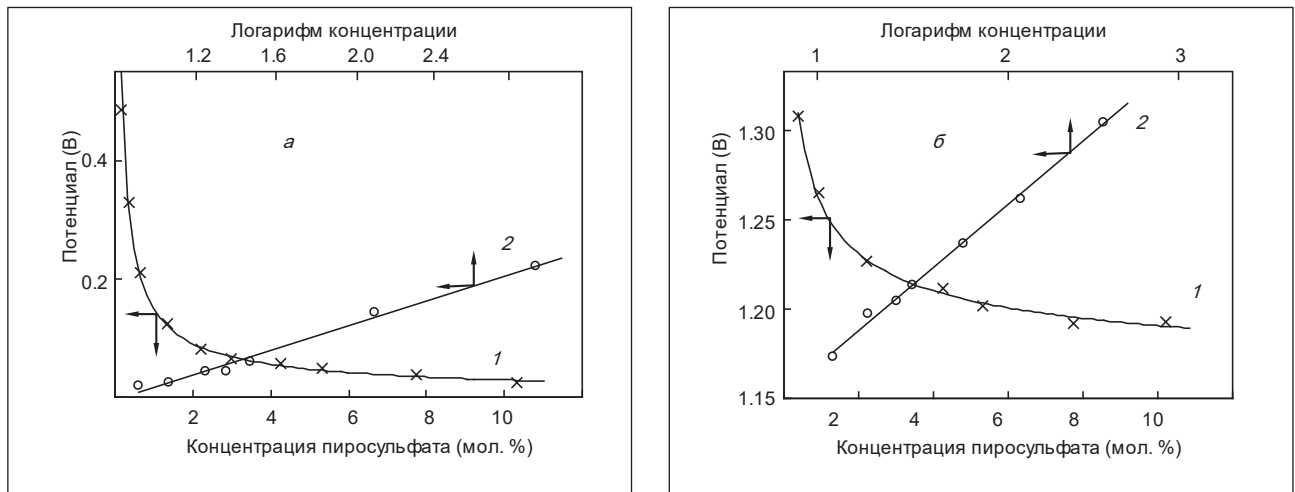


Рис. 1. Зависимость потенциала платино-кислородного (а) и вольфрамового (б) электродов от концентрации $Na_2S_2O_7$ (1) и ее анализ в логарифмических координатах (2) в расплаве вольфрамата натрия

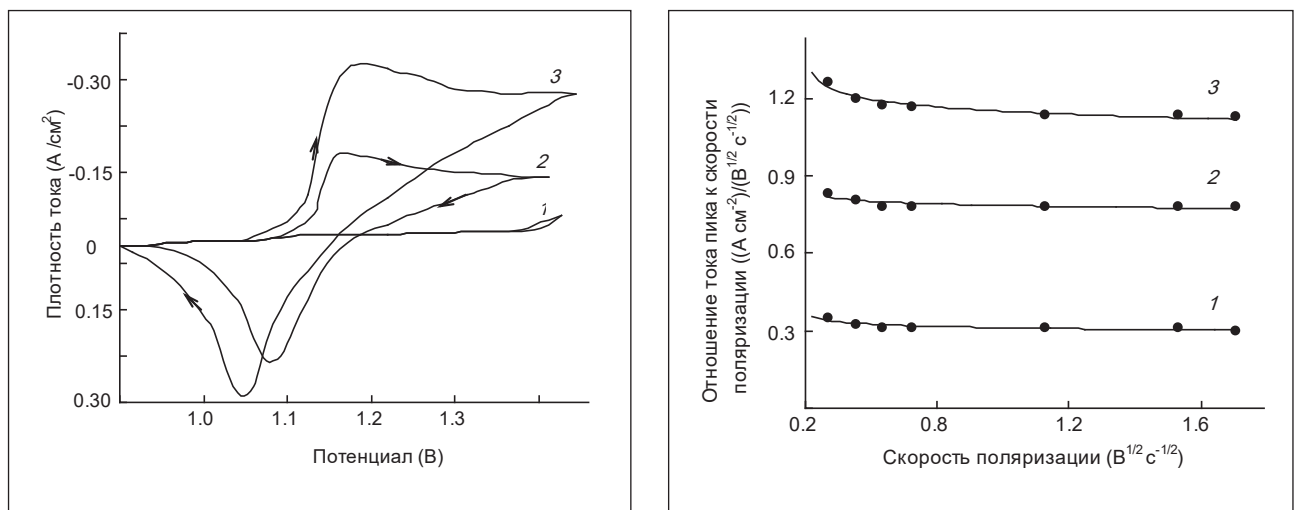


Рис. 2. Вольтамперные зависимости вольфрамового расплава при $C(Na_2S_2O_7) \cdot 10^4$, равной 0 (1), 3 (2) или 22,5 (3) моль/см³ при $T = 1173$ К, катод – серебро, скорость поляризации 0,5 В/с

Рис. 3. Зависимость отношения тока пика к скорости поляризации от скорости поляризации для процесса электровосстановления вольфрамсодержащих анионов при $C(Na_2S_2O_7) \cdot 10^4$: 6 (1); 24 (2); 30 (3) моль/см³ и $T = 1173$ К

(6) описывается уравнением Нернста. Количество электронов, участвующих в электродном процессе, определено также из полуширины пиков нестационарных вольтамперных зависимостей по критерию Мацуды-Аябе. Для разных скоростей поляризации (0,04–0,2 В/с), значение $n = 5,8–6,1$.

Увеличение скорости поляризации более чем на 0,5 В/с приводит к переходу от обратимого электродного процесса к квазиобратимому. Это подтверждается также отклонением зависимости $i_p - V^{1/2}$ от прямолинейной и зависимостью потенциала пика и полупика от скорости поляризации.

Вольфраматно-пиросульфатный расплав был использован для электроосаждения вольфрамовых покрытий. Оптимальная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ составляла 2,5–15,0 мол.%. Сплошные покрытия образуются при температурах 800–975°C и плотностях тока до 0,15 А/см². Толщина покрытий на графите, меди, никеле, сталях достигает 150 мкм. Микротвердость покрытия составляет 360–420 кг/мм².

Таблица 1

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

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

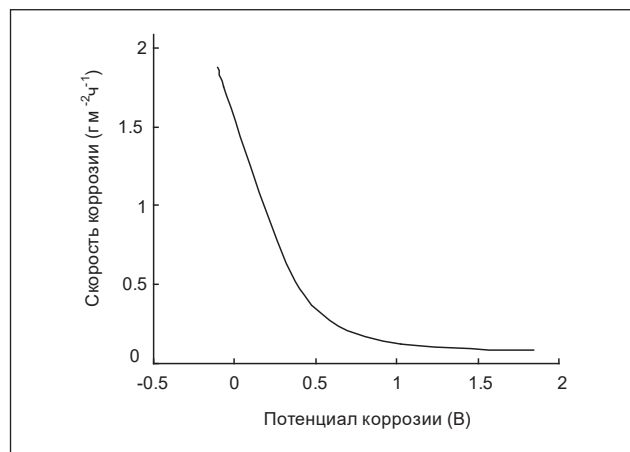


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии титана ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) от потенциала коррозии (В)

Для успешного осуществления нанесения покрытия важным условием является то, что потенциал коррозии должен быть положительнее потенциала осаждения вольфрама. Для этого были измерены стационарные потенциалы титана в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 15$ мол.% WO_3 . Стационарные потенциалы титана не устанавливались в течение длительного времени. По-видимому, это связано с растворением кислорода в поверхностном слое электрода. Изучение титановых образцов после потенциометрических исследований показало наличие оксидных фаз в слабо сцепленном поверхностном слое образцов.

Для получения сцепленных покрытий необходимо было устранить оксидные фазы титана. Поэтому перед осаждением вольфрама на титан последний подвергался никелированию из водных растворов или поверхностному азотированию в атмосфере нагретого до 600–700°C азота.

На микрофотографиях шлифов поперечного сечения азотированного титанового образца с покрытием вольфрама и на сколах этих образцов отчетливо наблюдалось отсутствие непокрытых участков. Фазовый анализ поверхностного слоя образцов после нанесения покрытий показал наличие интенсивных линий вольфрама. Микротвердость вольфрама составляла 4,0–4,2 ГПа. Значения микротвердости прилегающих к покрытию слоев подложки возрастают, что свидетельствует о взаимной диффузии элементов покрытия и основы. Дополнительным доказательством наличия диффузионной зоны, обеспечивающей адгезию покрытия с основой, явля-

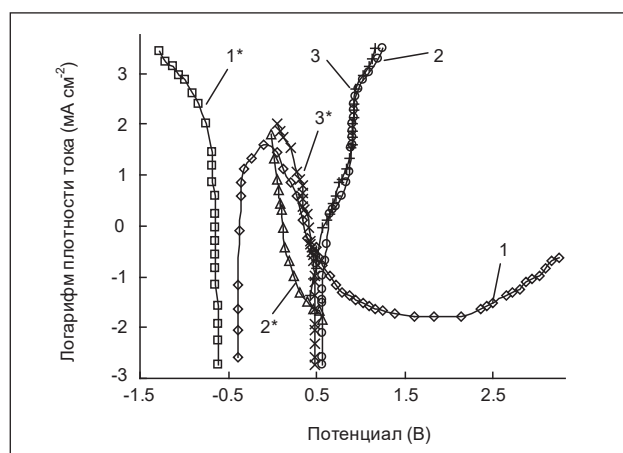


Рис. 5. Зависимости логарифма плотности тока ($\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$) от потенциала (В относительно н. в. э.) для анодной (1–3) и катодной (1*–3*) поляризации титана (1, 1*), вольфрама (2, 2*) и титана с вольфрамовым покрытием (3, 3*) в растворе серной кислоты (9,5 м. д.) при 75°C. Скорость поляризации – 50 мВ/с

ются результаты анализа шлифов на рентгеновском микроанализаторе MS-46 «Самеса». Концентрационные кривые распределения титана и вольфрама аналогичны. Они плавно изменяются от максимума до минимума (фона) в противоположных направлениях, свидетельствуя о наличии диффузионной зоны между покрытием и основой. Протяженность диффузионной зоны составляет 5–8 мкм.

Коррозионные испытания образцов титана, вольфрама и титана с вольфрамовым покрытием проводили в растворе серной кислоты (9,5 м. д.) при 70–80°C, регистрируя во времени изменение потенциала и скорости коррозии (рис. 4). Скорость коррозии определяли фотоколориметрически (по количеству титана и вольфрама в растворе). Также изучали анодную и катодную поляризацию титана, вольфрама и титана с вольфрамовым покрытием при скорости развертки 50 мВ/с (рис. 5). Все потенциалы пересчитаны относительно нормального водородного электрода.

Потенциал коррозии титана с покрытием вольфрама существенно возрастает с $- (0,59-0,61)$ В 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. Средняя скорость растворения титана для образца с покрытием постоянна и составляет 0,005–0,01 г/(м²·ч). Скорость растворения титана при потенциале свободной коррозии равнялась 19,1–19,3 г/(м²·ч). В результате нанесения покрытия скорость растворения титана уменьшается в 2 000–4 000 раз. Скорость растворения титана без покрытия при потенциале, устанавливаемом на образцах с вольфрамовым покрытием (0,30–0,31 В), составляла 0,41–0,50 г/(м²·ч) (рис. 4). Средняя скорость коррозии вольфрамового покрытия с увеличением длительности коррозионных испытаний уменьшалась с 0,03–0,04 г/(м²·ч) в первые 5 ч до 0,007–0,011 г/(м²·ч) через 20 ч.

Согласно кривым анодной поляризации (рис. 5), потенциал свободной коррозии титана в усло-

виях эксперимента составляет $- (0,59\pm 0,61)$ В. Он характеризуется областью активного растворения с относительно низким критическим потенциалом пассивации $- (0,27\pm 0,29)$ В) и большим критическим током (10–100 А/см²). 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 потенциале более 0,8 В. Потенциал образца с покрытием близок к потенциалу перепассивации вольфрама. Анодный ток в пассивной и транспассивной областях обусловлен, в основном, окислением вольфрама до оксидных соединений W(VI).

Согласно катодным поляризационным кривым (рис. 5), плотности тока катодных процессов на вольфрамовом образце и титане с покрытием из него значительно выше, чем на непокрытом титане. Катодная кривая вольфрама пересекает анодную кривую практически в самом начале активно-пассивной области.

Поэтому при соизмеримых площадях электродов вольфрамовое покрытие на титане не позволяет завершить пассивацию титанового анода. Катодная кривая вольфрамового покрытия пересекает анодную кривую титана в непосредственной близости от пассивной области. Поэтому покрытие более эффективно как катод.

Выводы. 1. В равновесных и неравновесных условиях в расплаве Na₂WO₄-Na₂S₂O₇ можно реализовать многоэлектронные равновесия и процессы с участием дивольфрамат-ионов.

2. Гальваническое покрытие вольфрамом титана переводит титан в пассивное состояние и уменьшает скорость его коррозии.

3. Эффективность катодного процесса на покрытии выше, чем на самом вольфраме, что позволяет перевести титан в пассивное состояние и обеспечить электрохимическую защиту.

Список литературы:

1. Schiff N., Grosgeat B., Lissac M., Dalard F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials*. 2002. Vol. 23. Iss. 9. P. 1995–2002.
2. Mabileau G., Bourdon S., Joly-Guillou M.L., Filmon R. Influence of fluoride, hydrogen peroxide, and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium. *Acta Biomaterialia*. 2006. Vol. 2. Iss. 1. P. 121–129.
3. Касаткин А.В., Корниенко Л.П., Чернова Г.П., Андрияшин С.Г. Электрохимическое и коррозионное поведение титана с молибденовым покрытием, нанесенным методом вакуумного напыления. *Защита металлов*. 1998. Т. 34. № 1. С. 21–25.
4. Малышев В.В. Механизмы электровосстановления и электроосаждение покрытий металлов VIA группы из ионных расплавов. *Физико-химия поверхности и защита металлов*. 2009. Т. 45. № 4. С. 339–357.
5. Kuznetsov S.A. Electrochemistry of Refractory Metals in Molten Salts: Application for the Creation of New and Functional Materials. *Pure Appl. Chem*. 2009. Vol. 81. № 8. P. 1423–1439.

6. Malyshev V. Electrodeposition of different types of tungsten cathode deposits from ionic melts. *Materials Science*. 2011. Vol. 47. № 3. P. 345–354.
7. *Fundamentals of Electrochemistry* / V.S. Bagotsky, ed. New York: J. Wiley & Sons, 2005. 752 p.
8. Bier A. *Electrochemistry Theory and Practice*. Hach Company, 2011. 13 p.
9. Chase M.W., Curnutt J.L., Hu A.T., Prophet H. JANAF Thermodynamical Tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1974. Vol. 3. № 2. P. 311–480.

ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ТИТАНУ НАНЕСЕННЯМ ВОЛЬФРАМОВИХ ГАЛЬВАНОПОКРИТТІВ ІЗ ВОЛЬФРАМАТНО-ПРОСУЛЬФАТНИХ РОЗПЛАВІВ

Розглянуто можливість підвищення корозійної стійкості титану за допомогою нанесення гальванопокриття вольфраму з розплавів. Методами потенціометрії, вольтамперометрії, потенціо- і гальваностатичного електролізу вивчено електрохімічну поведінку вольфраматно-піросульфатних розплавів. Показано, що в розплаві $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ можна реалізувати багатоелектронні рівноваги і процеси за участю дивольфрамат-іонів. Гальванічне покриття вольфрамом титану переводить титан у пасивний стан і зменшує швидкість його корозії в H_2SO_4 (9,5 м.ч.) при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ в 2 000–4 000 разів. Анодна і катодна поведінка зразків титану з покриттям вольфрамом визначається електрохімічними властивостями вольфраму. Ефективність катодного процесу на покритті вище, ніж на самому вольфрамі, що дає змогу перевести титан у пасивний стан і забезпечити електрохімічний захист.

Ключові слова: вольфрам, електроліз, розплав, покриття, корозія.

INCREASING OF TITANIUM CORROSION RESISTANCE BY TUNGSTEN COATINGS DEPOSITION FROM TUNGSTATE-PYROSULFATE MELTS

The possibility of increasing the corrosion resistance of titanium by applying tungsten electroplating from melts is considered. The electrochemical behavior of tungstate-pyrosulfate melts has been studied by potentiometry, voltammetry, potenti- and galvanostatic electrolysis. It is shown that many-electron equilibria and processes involving di-tungstate ions can be realized in the melt $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. The galvanic coating with tungsten titanium transforms titanium into a passive state and reduces the rate of its corrosion in H_2SO_4 (9.5 ppm) at $70\text{--}80^\circ\text{C}$ in 2 000–4 000 times. The anodic and cathodic behavior of titanium-coated samples with tungsten is determined by the electrochemical properties of tungsten. The efficiency of the cathodic process on the coating is higher than on the tungsten itself, which makes it possible to transfer the titanium into a passive state and provide electrochemical protection.

Key words: tungsten, electrolysis, melt, coating, corrosion.