

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ Ti–Nb В КИСЛЫХ СРЕДАХ

© А. В. Семенча, Д. А. Стрекаловская, Л. П. Батунова*

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

* E-mail: lpbat@yandex.ru

Поступила в Редакцию 10 июня 2021 г.

После доработки 12 октября 2021 г.

Принята к публикации 17 ноября 2021 г.

Приведены результаты исследования анодного поведения сплавов Ti–Nb в деаэрированном 1 М растворе H₂SO₄ и определено влияние предварительной катодной обработки на скорость их анодного растворения. Показано, что анодное растворение сплавов в исходном воздушно-окисленном состоянии без обработки практически не зависит от соотношения компонентов в сплаве. Предварительная катодная обработка приводит к активации сплавов Ti–Nb, содержащих до 25 ат% Nb, и появлению высокой склонности к избирательному растворению титановой компоненты из матрицы сплава, изменению состава их приповерхностного слоя. Анодное растворение сплавов Ti–Nb, содержащих 30 ат% Nb и более, после катодной обработки протекает подобно анодному растворению чистого ниобия. Оксидные слои, формирующиеся на поверхности сплавов данного состава, характеризуются высокими защитными свойствами, тормозящими проникновение водорода в поверхностный слой сплавов.

Ключевые слова: коррозионная стойкость; сплавы Ti–Nb; анодное растворение; потенциал пассивации; предварительная катодная обработка; внедрение водорода в поверхностный слой; избирательное растворение титановой компоненты

DOI: 10.31857/S0044461821100042

Титан, титановые сплавы, тонкопленочные материалы на основе диоксида титана характеризуются целым комплексом функциональных свойств, которые позволяют использовать их как перспективные материалы для различных технических приложений. Однако в процессе коррозии титана в кислых средах или катодной поляризации может протекать процесс внедрения водорода в поверхностный слой и приводить к изменению его коррозионно-электрохимических, механических свойств и снижению эксплуатационных характеристик [1–3]. Ранее [4] при исследовании особенностей коррозионного поведения бинарных сплавов Ti–Nb, представляющих

непрерывный ряд твердых растворов, в 40%-ном растворе H₂SO₄, в котором Ti и Nb проявляют различную реакционную способность, было установлено, что при содержании ниобия 30 ат% и более сплавы Ti–Nb находятся в пассивном состоянии и растворяются с весьма незначительной скоростью, соответствующей скорости растворения чистого ниобия (стойкие сплавы). При уменьшении содержания ниобия в сплавах (сплавы, содержащие менее 30 ат% Nb) появляется высокая склонность к избирательному растворению титановой компоненты, приводящая к «обеститаниванию» поверхности сплавов Ti–Nb и формированию наноструктурированных поверхностных слоев, обо-

гашенных оксидами стойкого компонента — ниобия. Так, при объемном содержании Nb в сплаве 5 ат% содержание его в поверхностном слое в процессе коррозии может достигать порядка 90 ат%. Однако обогащение поверхностного слоя сплавов Ti–Nb оксидами ниобия не приводит к резкому торможению их скорости растворения, которое наблюдается, согласно правилу Таммана, для бинарных сплавов, образующих твердые растворы [5–7]. Это может быть связано с тем, что формирование поверхностного слоя в процессе коррозии протекает в неравновесных условиях, и на поверхности сплавов Ti–Nb образуются дефектные микрослои с искаженной кристаллической решеткой, не тормозящие растворение менее стойкого компонента титана.

Цель работы — исследование анодного поведения сплавов Ti–Nb в кислых средах в широком диапазоне составов и установление влияния предварительной катодной обработки на их свойства.

Экспериментальная часть

Сплавы Ti–Nb были изготовлены* сплавлением технически чистого титана марки ВТ1-0 (Березняковский титано-магниевого комбинат) с содержанием примесей (мас%): Fe ≤ 0.25, C ≤ 0.07, Si ≤ 0.1, N ≤ 0.04, O ≤ 0.2, H ≤ 0.01, прочие — 0.3 — и ниобия марки НБ-0 (ООО ВМЗ «Северный ниобий»), содержащего (мас%): N, O, C, ΣW, Mo ≤ 0.01; H ≤ 0.001; Si, Fe, Ti ≤ 0.005; Ta ≤ 0.1. В работе были исследованы сплавы Ti–Nb следующих составов [ат(мас)% Ti]: 95.0 (86.6), 90 (82.25), 85 (77.68), 80.0 (67.3), 75.0 (63.09), 70.0 (54.6), 65.0 (50.7), 60.0 (43.7), 55.0 (40.05), 50.0 (34.0), 45.0 (30.6), 40.0 (25.6), 35.0 (22.4), 30.0 (18.1), 25.0 (15.08), 20.0 (11.4), 15.0 (8.55), 10.0 (5.4), 5.0 (2.7) (остальное Nb).

Электрохимические исследования анодного поведения сплавов Ti–Nb проводили в деаэрированном 1 М растворе H₂SO₄ (ос.ч., АО «ЭКОС-1») при комнатной температуре с использованием потенциостата IPC-Pro M (Volta) с компьютерной системой регистрации и обработки данных в потенциостатическом режиме. Потенциалы выдерживали при каждом значении 30 мин. За это время ток успевал стабилизироваться во всех областях поляризации. Потенциалы измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения и пересчитывали по водородной шкале. Для приготовления рабочих растворов H₂SO₄ использовали бидистиллированную воду, полученную путем

повторной дистилляции дистиллированной воды с использованием лабораторной установки двойной перегонки воды, изготовленной из кварца, имеющую удельную электрическую проводимость, не превышающую 0.2 мСм·м⁻¹. Удаление растворенного кислорода из растворов до начала и в процессе опыта осуществляли барботажем растворов аргоном ВЧ с содержанием аргона 99.998% (АО АПК БЕЛИФФ ГАЗ), прошедшим дополнительную очистку от следов кислорода с использованием специальной установки, состоящей из колонок, содержащих медный катализатор и молекулярные ситы, при температуре 450°C. Содержание кислорода на выходе не превышало 1 ppm.

В качестве основных параметров, характеризующих анодное поведение Ti, Nb и сплавов Ti–Nb, использовали установившиеся значения потенциалов образцов в отсутствие внешней поляризации (потенциалы коррозии $E_{кор}$) и характеристики анодной потенциостатической поляризационной кривой: величину плотности анодного тока в максимуме в области активного растворения и потенциалы начала $E_{н.п}$ и полной $E_{п.п}$ пассивации. Исследования анодного поведения титана, ниобия и их сплавов проводили на воздушно-окисленных образцах в исходном состоянии и подвергнутых предварительной катодной обработке. Образцы предварительно шлифовали наждачной бумагой с убывающим размером зерна от 180 до 1200 grit, обезжировали в 95%-ном этиловом спирте Ферейн (ЗАО «Брынцалов А»), промывали проточной бидистиллированной водой и затем погружали в электролит для исследования. Предварительную катодную обработку осуществляли при потенциале на 0.75 В отрицательнее установившегося значения потенциала коррозии в течение 10 мин. Далее цепь размыкали и, не извлекая образец из раствора, определяли величину установившегося потенциала коррозии и (или) проводили последующие поляризационные измерения.

Обсуждение результатов

Измерение потенциалов коррозии Ti, Nb и сплавов Ti–Nb в деаэрированном 1 М растворе H₂SO₄ в исходном воздушно-окисленном состоянии и после предварительной катодной обработки показало, что стабилизация потенциалов коррозии $E_{кор}$ для всех исследуемых образцов происходит примерно через 40 мин после их погружения в раствор или размыкания цепи после катодной поляризации. Установившиеся значения потенциалов коррозии $E_{кор}$ титана и ниобия в исходном состоянии достаточно

* Сплавы Ti–Nb были изготовлены и обработаны в АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)».

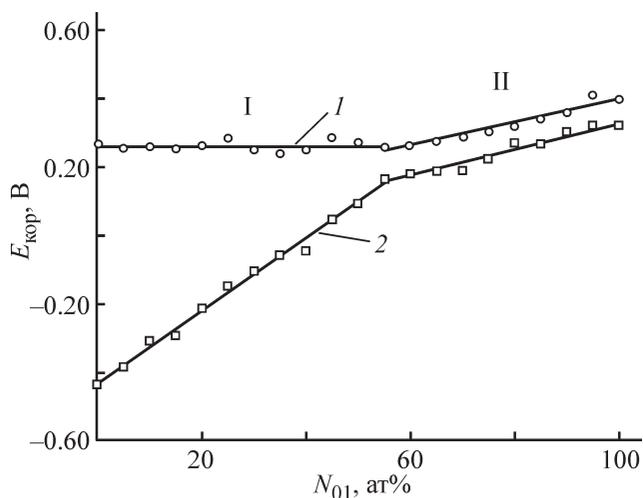


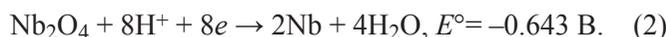
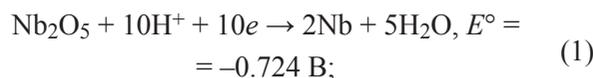
Рис. 1. Зависимость потенциалов коррозии $E_{\text{кор}}$ Ti, Nb и их сплавов в исходном воздушно-окисленном состоянии (1) и после предварительной катодной обработки (2) от содержания Nb в сплаве N_{01} в среде деаэрированного 1 М раствора H_2SO_4 .

близки (рис. 1, кривая 1), лежат в области положительных значений потенциалов и составляют 0.28 и 0.38 В соответственно.

В соответствии с диаграммой Пурбе* в данных условиях Ti и Nb находятся в устойчивом пассивном состоянии, которое обеспечивается за счет наличия на поверхности сплошных оксидных пленок с высокими защитными свойствами. Потенциалы $E_{\text{кор}}$ сплавов Ti–Nb в исходном состоянии определяются свойствами бинарных композиций оксидов титана и ниобия в поверхностном слое и лежат в узком интервале значений 0.28–0.38 В. Потенциалы $E_{\text{кор}}$ сплавов, содержащих до 55 ат% ниобия, практически совпадают с потенциалом коррозии $E_{\text{кор}}$ исходного титана (область I). Поведение данных сплавов в условиях самопроизвольной пассивации будет определяться титановой составляющей сплава. При дальнейшем повышении содержания Nb в сплавах наблюдается линейный рост потенциала $E_{\text{кор}}$ до значения, соответствующего потенциалу коррозии $E_{\text{кор}}$ исходного Nb (область II).

Предварительная катодная обработка титана, сопровождающаяся выделением водорода, приводит к нарушению его пассивного состояния и сдвигу потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$ в отрицательную сторону на 700 мВ до значения -0.43 В. Такое поведение Ti определяется характером процессов, протекающих

на поверхности титана при обработке. С одной стороны, полное восстановление оксидов титана возможно лишь при весьма отрицательных потенциалах, а с другой — водород может внедряться в поверхностный слой и образовывать гидридные фазы с прочносвязанными формами водорода различного нестехиометрического состава TiH_{2-x} (стандартный потенциал $E^\circ_{\text{TiH}_2} = -0.59$ В) [8]. Установившееся значение потенциала коррозии ниобия после предварительной катодной обработки примерно на 60 мВ отрицательнее, чем в исходном состоянии. Это свидетельствует о достаточно высокой стабильности в условиях предобработки оксидных пленок ниобия, формирующихся на воздухе, удалить которые также предварительной катодной обработкой в данных условиях не представляется возможным, поскольку потенциал катодной обработки положительнее равновесных потенциалов E_p образования оксидов ниобия(V, IV) (1) и (2) [9]:



В процессе катодной обработки может происходить частичное снижение валентности ниобия в его оксидных и гидроксидных соединениях. При этом тонкие пленки оксидов ниобия, присутствующие на поверхности, препятствуют проникновению водорода в объем металла к границе раздела Nb/Nb₂O₅(Nb₂O₄), способствуя удалению адсорбированных атомов водорода H_{ads} рекомбинацией или электрохимической десорбцией [10]. Таким образом, несмотря на то что ниобий и титан характеризуются близкими и достаточно высокими значениями энергии адсорбции атомов водорода M-H_{ads} и плотностью тока обмена реакции выделения водорода, на окисленной поверхности ниобия в отличие от титана водород адсорбируется с высокой степенью обратимости.

Потенциалы коррозии $E_{\text{кор}}$ сплавов Ti–Nb после предварительной катодной обработки по мере увеличения содержания ниобия в сплаве монотонно смещаются в положительную сторону, и при содержании ниобия в сплаве 55 ат% на зависимости $E_{\text{кор}} = f(c_{\text{Nb}})$ наблюдается перегиб, как и в случае сплавов, находящихся в исходном состоянии. Линейные участки (области I и II) могут быть аппроксимированы отрезками прямых, описываемых линейной функцией с коэффициентом $k = \Delta E_{\text{кор}} / \Delta c_{\text{Nb}}$. Коэффициент k для сплавов Ti–Nb, содержащих до 55 ат% Nb (область I) и более (область II), имеет значения 10.5 и

* Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions (English Ed.). Pergamon press, Oxford, 1966. P. 436–442.

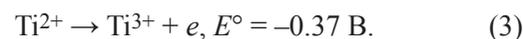
$5.0 \text{ мВ} \cdot (\text{ат}\%)^{-1}$ соответственно. Это свидетельствует о том, что в области I по мере увеличения содержания ниобия в сплавах Ti–Nb изменение $E_{\text{кор}}$ происходит интенсивнее, чем для сплавов на основе ниобия (область II), в которой данная зависимость выражена слабее ($\sim 50 \text{ мВ}$ смещения на $10 \text{ ат}\% \text{ Nb}$).

Механизм и последствия катодного внедрения водорода в поверхностный слой сплавов Ti–Nb можно оценить, исследуя особенности анодного растворения сплавов в широком интервале потенциалов. При потенциостатических исследованиях значения потенциалов не превышали $2\text{--}2.5 \text{ В}$. При более глубокой анодной поляризации на поверхности Ti могут формироваться интерференционно-окрашенные оксидные слои, которые по мере сдвига потенциала в анодную сторону могут изменять цвет от золотистого до голубого.

Анодные потенциостатические поляризационные кривые (рис. 2), полученные на титане и ниобии в деаэрированном 1 М растворе H_2SO_4 в исходном состоянии, по форме совпадают между собой, и на них отсутствует область активного растворения. При этом плотность тока пассивации титана несколько выше плотности тока пассивации ниобия ($j_{\text{пас}}^{\text{Ti}} > j_{\text{пас}}^{\text{Nb}}$). Это свидетельствует о том, что степень коррозионной устойчивости ниобия в средах, содержащих редокс-системы, несколько выше, чем титана.

Анодная потенциостатическая поляризационная кривая, полученная на титане после предварительной

катодной обработки (рис. 2, а, кривая 2), сдвигается в область более отрицательных значений потенциала по сравнению с поляризационной кривой, полученной на исходном титане, и появляется область активного растворения. Максимум анодного тока (потенциал начала пассивации $E_{\text{н.п}}$) наблюдается при потенциале -0.25 В , а потенциал полной пассивации $E_{\text{п.п}}$ практически совпадает с потенциалом коррозии $E_{\text{кор}}$ исходного титана. В области активного растворения титана, соответствующей интервалу потенциалов $-0.43\div 0.25 \text{ В}$, все гидриды титана термодинамически неустойчивы [8], и становится возможным процесс их анодного растворения с переходом в раствор ионов Ti^{2+} , окисляющихся впоследствии до Ti^{3+} :



Анализ раствора после электрохимических измерений показал наличие в нем ионов Ti^{3+} . Торможение анодного растворения титана в области потенциалов, соответствующих переходу в пассивное состояние, связано с образованием на поверхности оксидных фаз титана. Согласно [8], единственным оксидом, способным существовать вблизи потенциала начала пассивации, является гидратированный оксид титана(III) $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В области более положительных значений потенциала в интервале $-0.1\div 0.1 \text{ В}$ рост оксидной пленки связан с образованием гидратированного диоксида титана $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по реакции

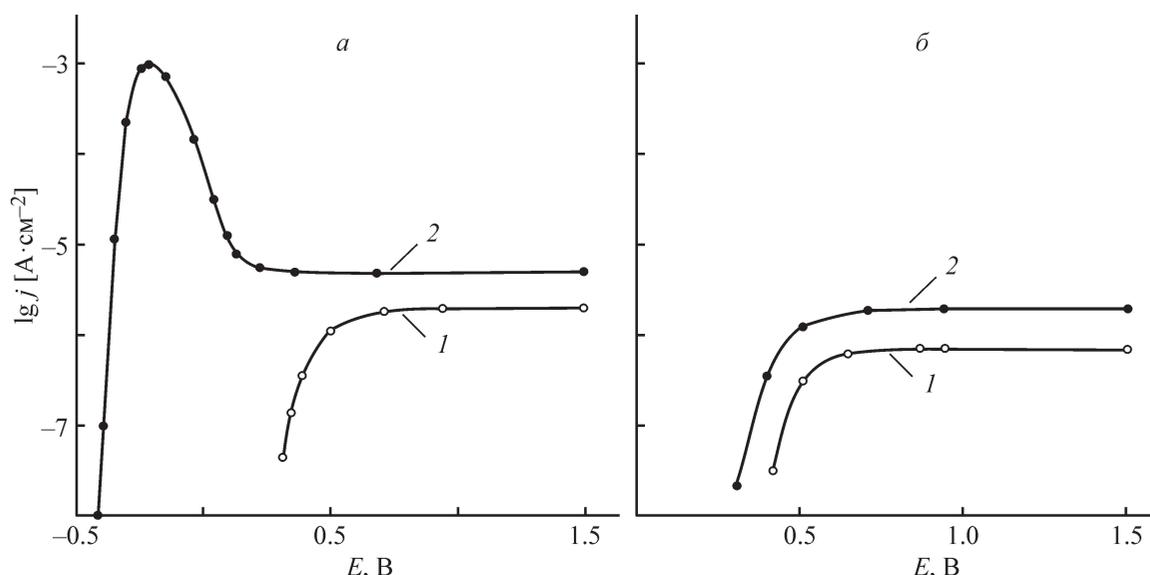
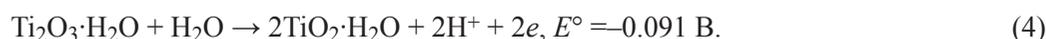


Рис. 2. Анодные потенциостатические поляризационные кривые, полученные на титане (а) и ниобии (б) в исходном состоянии (1) и после предварительной катодной обработки (2) в среде деаэрированного 1 М раствора H_2SO_4 .

Анодная потенциостатическая поляризационная кривая, полученная на ниобии в 1 М растворе H_2SO_4 после предварительной катодной обработки, практически полностью повторяет ход анодной поляризационной кривой ниобия в исходном воздушно-окисленном состоянии. Катодная обработка приводит лишь к некоторому увеличению плотности тока пассивации.

Анодные потенциостатические поляризационные кривые, полученные на сплавах Ti-Nb в широком интервале составов в исходном состоянии в деаэрированном в 1 М растворе H_2SO_4 , практически совпадают и не зависят от соотношения компонентов в сплаве (рис. 3). На поляризационных кривых отсутствует область активного растворения, и сплавы Ti-Nb в исходном воздушно-окисленном состоянии находятся в исследуемом растворе в пассивном состоянии. По мере увеличения содержания ниобия в сплаве плотность тока пассивации $j_{пас}$ монотонно снижается (вставка на рис. 3) до значений, соответствующих $j_{пас}$ ниобия.

Анодные потенциостатические поляризационные кривые, полученные на сплавах Ti-Nb, содержащих 25 ат% Nb и менее после предварительной катодной обработки (рис. 4, кривые 2-4), совпадают по форме с кривой, полученной на чистом титане после предобработки (кривая 1). На них наблюдается область активного растворения. Тафелевские коэффициенты b

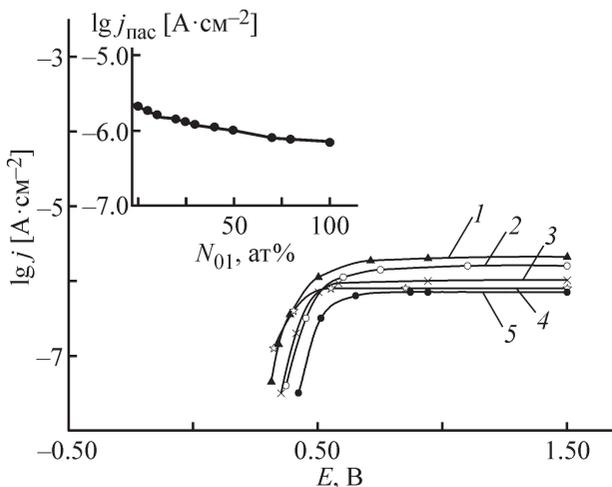


Рис. 3. Анодные потенциостатические поляризационные кривые, полученные на сплавах Ti-Nb в исходном состоянии, содержащих Nb (ат%): 0 (1, Ti), 10 (2), 50 (3), 70 (4), 100 (5, Nb), — в среде деаэрированного 1 М раствора H_2SO_4 .

На врезке — зависимость плотности тока пассивации $j_{пас}$ от содержания Nb в сплаве N_{01} в полулогарифмических координатах в среде деаэрированного 1 М раствора H_2SO_4 .

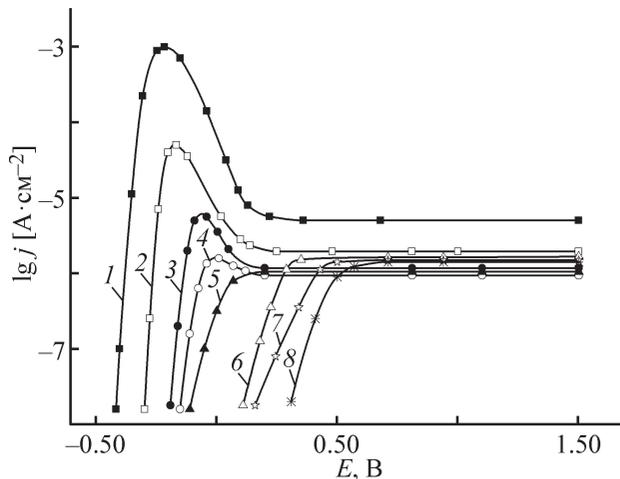


Рис. 4. Анодные потенциостатические поляризационные кривые, полученные на сплавах Ti-Nb после предварительной катодной обработки, содержащих Nb (ат%): 0 (1, Ti), 10 (2), 20 (3), 25 (4), 30 (5), 50 (6), 70 (7), 100 (8, Nb), — в среде деаэрированного 1 М раствора H_2SO_4 .

для начальных линейных участков поляризационных кривых составляют для сплавов Ti-10Nb и Ti-20Nb соответственно 0.023 и 0.021 В и практически совпадают в пределах экспериментальной погрешности с коэффициентом b для чистого титана (0.024 В). Это свидетельствует о том, что анодное растворение сплавов Ti-Nb определяется избирательным растворением титана из матрицы сплава, а ниобий в данном процессе не участвует и накапливается на поверхности. По мере увеличения содержания ниобия в сплавах наблюдается сужение области активно-пассивного перехода сплавов примерно на 0.3 В, сдвиг потенциала максимума тока в область более положительных значений и уменьшение плотности анодного тока в максимуме. Анодное растворение сплавов Ti-Nb, содержащих 30 ат% Nb и более (рис. 4, кривые 5-7), протекает подобно анодному растворению чистого ниобия. На поляризационных кривых отсутствует область активного растворения. Это свидетельствует о том, что на поверхности сплавов формируются слои оксидов ниобия с высокими защитными свойствами, тормозящими внедрение водорода в поверхностный слой сплавов в процессе предварительной катодной обработки.

Таким образом, сравнение электрохимической активности сплавов Ti-Nb после катодной обработки показало, что выделение водорода на поверхности сплавов, содержащих до 25 ат% Nb, сопровождается образованием гидридов титана и разрушением пассивной оксидной пленки. Их активное растворение

определяется избирательным растворением титановой компоненты из матрицы сплавов и формированием приповерхностных зон, обедненных титаном и обогащенных ниобием. При большем содержании Nb в сплавах оксидные слои тормозят проникновение водорода в объем сплавов, тем самым устраняют влияние катодной предобработки на их анодное поведение. Полученные результаты согласуются с данными коррозионного поведения сплавов Ti–Nb в 40%-ном растворе H₂SO₄ [4].

Выводы

Анодное поведение сплавов Ti–Nb в деаэрированном 1 М растворе H₂SO₄ в исходном состоянии практически не зависит от соотношения компонентов в сплаве вследствие их пассивации. Предварительная катодная обработка (или коррозия с водородной деполяризацией) сплавов Ti–Nb, содержащих до 25 ат% Nb, нарушает их пассивное состояние и приводит к появлению высокой склонности к избирательному растворению титановой компоненты из матрицы сплава, изменению состава их приповерхностного слоя. Анодное растворение сплавов Ti–Nb, содержащих 30 ат% Nb и более, протекает подобно анодному растворению чистого ниобия. Оксидные слои, формирующиеся на поверхности сплавов данного состава, характеризуются высокими защитными свойствами, тормозящими проникновение водорода в поверхностный слой сплавов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Семенча Александр Вячеславович, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2719-8726>

Стрекаловская Дарья Андреевна, инженер, НТК «Новые технологии и материалы», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9965-7966>

Батурова Людмила Петровна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4740-8228>

Список литературы

- [1] Бурнышов И. Н., Калюжный Д. Г. О катодном наводороживании титана // Хим. физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 2. С. 250–256.
- [2] Кузнецов В. Н., Лидер А. М., Пушилина Н. С., Тимченко Н. А. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава VT1-0 электролитическим методом и из газовой среды // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 9. С. 117–121 [Kudiyarov V. N., Lider A. M., Pushilina N. S., Timchenko N. A. Hydrogen accumulation and distribution during the saturation of a VT1-0 titanium alloy by an electrolytic method and from a gas atmosphere // Technical Phys. 2014. V. 59. N 9. P. 1378–1382. <https://doi.org/10.1134/s1063784214090151>].
- [3] Alekseeva E. L., Belyaev A. K., Pasmanik L. A., Tretiakov D. A., Yakovlev Y. A. A study of hydrogen cracking in metals by the acoustoelasticity method // AIP Conf. Proceedings. AIP Publ. LLC, 2017. V. 1915. N 1. P. 030001. <https://doi.org/10.1063/1.5017321>
- [4] Борщевский А. М., Батурова Л. П., Елизарова Е. П. Коррозионное поведение сплавов Ti–Nb в серной кислоте // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 10. С. 1706–1709 [Borshchevskii A. M., Baturova L. P., Elizarova E. P. Corrosion behavior of Ti–Nb alloys in sulfuric acid // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. N 10. P. 1858–1861. <https://doi.org/10.1134/S1070427209100218>].
- [5] Колотыркин Я. М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. С. 51–68.
- [6] Щербakov А. И. Теория растворения бинарных сплавов и правило Таммана // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 1. С. 34–39 [Shcherbakov A. I. Theory of dissolution of binary alloys and the Tamman rule // Protection Metals. 2005. V. 41. N 1. P. 30–35. <https://doi.org/10.1007/s11124-005-0004-5>].
- [7] Лепешинская В. Н., Скорчеллетти В. В., Монастырев В. П. Исследование изменения поверхностного состава сплавов системы Cu–Ni под влиянием агрессивной среды методом измерения работы выхода электрона // ЖПХ. 1965. Т. 38. № 7. С. 1556–1562.
- [8] Пассивность и коррозия металлов / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1971. С. 18–27.
- [9] Латимер В. Окислительное сосояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. С. 270–272.
- [10] Халдеев Г. В., Гогель В. К. Система ниобий–водород, ее физические и коррозионно-электрохимические свойства // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 7. С. 1057–1081 [Khaldeev G. V., Gogel V. K. Physical and corrosion-electrochemical properties of the niobium–hydrogen system // Russ. Chem. Rev. 1987. V. 56. N 7. P. 1057–1081. <https://doi.org/10.1070/RC1987v056n07ABEH003293>].