НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 3, с. 261–265

УДК 544.461:546.82

ОСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТЬ МИКРОЧАСТИЦ ТИТАНА

© 2020 г. А. Ф. Дресвянников[1, *], М. Е. Колпаков[1], Е. А. Ермолаева[1]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

**e-mail: alfedr@kstu.ru*

Поступила в редакцию 19.09.2018 г.
После доработки 16.09.2019 г.
Принята к публикации 01.10.2019 г.

Получена биметаллическая система Fe–Ti в водном растворе путем восстановления ионов Fe(III) на частицах металлического титана. Методами растровой электронной микроскопии и оже-спектроскопии исследованы морфология и элементный состав поверхности (приповерхностной области) частиц. Обнаружено, что образец состоит из агрегатов разных размеров в диапазоне от единиц до нескольких сотен микрометров, которые в свою очередь представляют собой агломераты из более мелких частиц размером около 100 нм, а также массивных сплошных частиц неправильной формы. Рентгенофазовый анализ продемонстрировал наличие в образцах металлических фаз α-Fe и α-Ti.

Ключевые слова: ионы железа, водный раствор, частицы титана, оже-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X2003001X

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы обладают превосходной коррозионной стойкостью и механической прочностью [1]. Устойчивость титана к коррозии объясняется наличием естественной оксидной пленки, которая образуется на его поверхности на воздухе или в другой кислородсодержащей среде [2]. Наличие пассивной пленки, которая в большинстве случаев эффективно защищает металлический титан от окислителей, осложняет возможное использование титана в качестве восстановителя. Чистый титан является термодинамически реакционноспособным металлом, характеризуемым отрицательным стандартным окислительно-восстановительным потенциалом (E_0(Ti(II)/Ti) = –1.628 В) [3]. Оксидные слои на частицах титана более неоднородны, нежели таковые у объемного образца. При этом необходимо учитывать лапласово давление поверхности частиц, которое оказывает влияние на механические напряжения поверхностных слоев, что, соответственно, отражается на состоянии оксидной пленки. Частицы титана имеют более дефектную по сравнению с объемным металлом оксидную пленку, что является предпосылкой его повышенной химической активности.

Разрушению поверхностной оксидной пленки в водных растворах способствует присутствие галогенид-ионов, которые уменьшают ее защитную функцию, нарушая стабильность и целостность [4]. Активирующее влияние галогенид-ионов в растворах отмечено в работах по исследованию коррозионного поведения титана [5–7]. Оно проявляется в локальном разрушении пассивного поверхностного слоя и характеризуется резким увеличением плотности тока растворения при достижении определенного значения потенциала.

В некоторых работах показано [8, 9], что местами локальных разрушений являются участки с частичными включениями (например, Al, S, Fe) и дефектами поверхностного слоя, образовавшимися при механическом воздействии. Отмечается [10] взрывоподобное увеличение скорости активации Ti, вызываемое повышением температуры поверхности электрода до некоторого значения, при котором имеет место резкое увеличение скорости растворения металла.

Железо традиционно электролитически осаждают из водных растворов на основе солей Fe(II) [11]. Однако такой подход отличается высокими затратами энергии, а ионы Fe(II) в электролитах склонны к окислению, что приводит к накоплению значительного количества Fe(III) и продуктов гидролиза. Труднорастворимые соединения Fe(III) вследствие высокой адсорбционной способности включаются в электролитический осадок и ухудшают его физико-химические свойства [11].

В этой связи более предпочтительным представляется процесс восстановления ионов Fe(III) металлическим титаном в водных растворах в присутствии галогенид-ионов с формированием

дисперсных полиметаллических систем на основе железа и титана [12].

Целью настоящей работы является осаждение железа на поверхность частиц титана в водном растворе, определение состава поверхностных слоев и объема частиц полученных образцов физико-химическими методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с образцами частиц титана марки ПТМ-1 (чистота не менее 99.0%), со средним размером ~50 мкм. В качестве реагентов использовали $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и HF квалификации "ч. д. а.". В водный раствор хлорида железа(III) (при температуре 25°C) добавляли расчетное количество титанового порошка (мольное соотношение Ti : Fe составляло 1.5 : 1) при непрерывном перемешивании (~250 об./мин). Полученный осадок отделяли от раствора, промывали бидистиллированной водой и этанолом, сушили при 80°C [13].

Оже-спектры получали с использованием спектрометра JAMP 9510F (JEOL, Япония). Условия проведения исследований: сверхвысокий вакуум (не хуже 1×10^{-9} мм рт. ст.), ток электронного пучка 1×10^{-9} А, ускоряющее напряжение 10 кВ. Выбор зон поверхности частиц для проведения элементного анализа проводился по растровым электронно-микроскопическим изображениям.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D2 PHAZER (Bruker) методом порошка с использованием монохроматизированного CoK_α-излучения и высокоскоростного полупроводникового линейного детектора LYNXEYE. Режим работы рентгеновской трубки – напряжение 30 кВ, ток 10 мА. При расшифровке дифрактограмм использовали базу данных PDF-4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс восстановления ионов Fe(III) частицами металлического титана в присутствии HF сопровождается переходом бурой окраски раствора в бесцветную с голубым оттенком и появлением магнитного осадка. Окисление титана сопровождается восстановлением доноров протонов (водородная деполяризация), а также окислителя – ионов Fe(III) [12].

Оксидную пленку можно представить как сложную многослойную структуру, состав которой зависит от условий окружающей среды. Так, в работе [14] предложена трехслойная модель поверхностной пленки с различными типами оксидов титана: внутренний слой состоит из TiO, промежуточный – Ti_2O_3, наружный – TiO_2.

Присутствие фторид-ионов в растворе способствует дестабилизации пассивной оксидной пленки, в значительной мере активируя поверхность титана [15]

$$TiO_2 + 6F^- + 4H_3O^+ \rightarrow TiF_6^{2-} + 6H_2O.$$

TiO_2 непрерывно растворяется в галогенидсодержащем растворе, хотя его растворимость очень низка в чистой воде [16]. На деструкцию пленки влияет pH раствора: чем ниже эта величина, тем больше коррозионное повреждение металла [17]. Наличие большого количества ионов гидроксония может ускорить растворение TiO_2

$$TiO_2 + 2H_3O^+ \rightarrow TiO^{2+} + 3H_2O.$$

На начальном этапе растворение титана, инициированное фторид- и хлорид-ионами, может быть объяснено специфической адсорбцией анионов. Оксидная пленка вследствие адсорбции указанных анионов становится более дефектной. Молекулы воды могут транспортироваться через пассивную пленку [18], чему способствует коррозионное воздействие хлорид- и фторид-ионов, и взаимодействовать с металлическим титаном с выделением водорода; при этом в качестве промежуточного соединения образуется элементный водород H. Соответственно, металлический титан, водород и интермедиат H могут рассматриваться в качестве возможных восстановителей в реакционной системе Ti–Fe(III).

Известно также, что температура раствора оказывает существенное влияние на скорость коррозии титана. При относительно высокой температуре (>65°C) могут происходить изменение структуры и перекристаллизация оксидной пленки, что в свою очередь может привести к образованию открытых каналов по границам зерен пленки и растворению металла подложки [19].

Вследствие большой экзотермичности редокспроцесса взаимодействия частиц титана с раствором $FeCl_3$, при достаточно малых средних размерах и достижении высоких скоростей превращения, имеет место саморазогрев реакционной смеси вплоть до кипения [12].

Многообразие и сложность процессов, протекающих в водных растворах с участием металлического титана и соединений на его поверхности, не позволяют говорить о законченности термодинамических исследований этих процессов. Один из предложенных механизмов процесса растворения титана в растворе плавиковой кислоты включает ряд последовательных стадий [20]:

$$Ti^0 \leftrightarrow Ti^{3+}_{ads} + 3e^-, \quad Ti^{3+}_{ads} \leftrightarrow Ti^{4+}_{ads} + e^-,$$
$$Ti^{4+}_{ads} \rightarrow Ti^{4+}_{sol}, \quad Ti^{3+}_{ads} \rightarrow Ti^{4+}_{sol} + e^-.$$

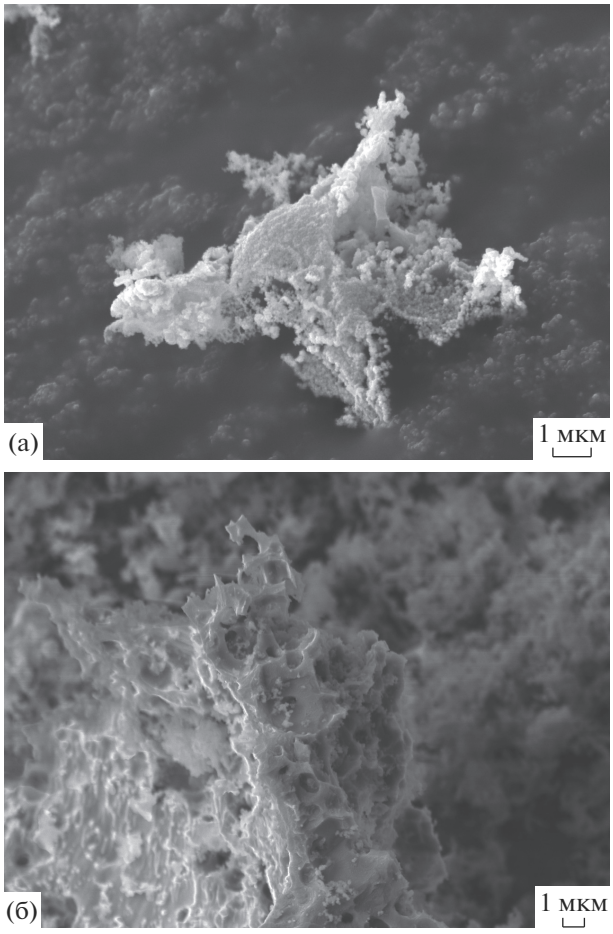

Рис. 1. Изображение во вторичных электронах частиц полиметаллической системы Fe–Ti.

Восстановление ионов Fe(III) также состоит из последовательных стадий, возможность протекания которых подтверждается теоретически [13]

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+};\ \ Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0.$$

Сюда же можно отнести реакцию

$$Fe^{2+} + e^- \rightarrow Fe^+.$$

В брутто-форме данный процесс можно представить в виде реакции обмена

$$Fe^{3+} + Ti^0 \rightarrow Fe^0 + Ti^{3+}\left(Ti^{4+}\right).$$

Одновременно с осаждением железа имеет место сопряженное выделение водорода

$$H_3O^+ + e \rightarrow 1/2\,H_2 + H_2O.$$

При детальном исследовании осадка обнаружено, что образец Fe–Ti состоит из частиц разной формы:

– в виде “хлопьев” разных размеров от единиц до нескольких сотен микрометров, которые в свою очередь представляют собой “агломераты” из более мелких частиц диаметром порядка 100 нм (рис. 1а);

– в виде массивных частиц неправильной формы (рис. 1б).

По результатам локального анализа, представленным на рис. 2, можно констатировать, что элементный состав поверхности и объема частиц исследуемого образца (S, C, Ti, O, Fe) не зависит от их формы. Появление оже-пика углерода на поверхности частиц объясняется использованием углеродного скотча для крепления образца. Оже-пик серы обусловлен адсорбцией из воздуха

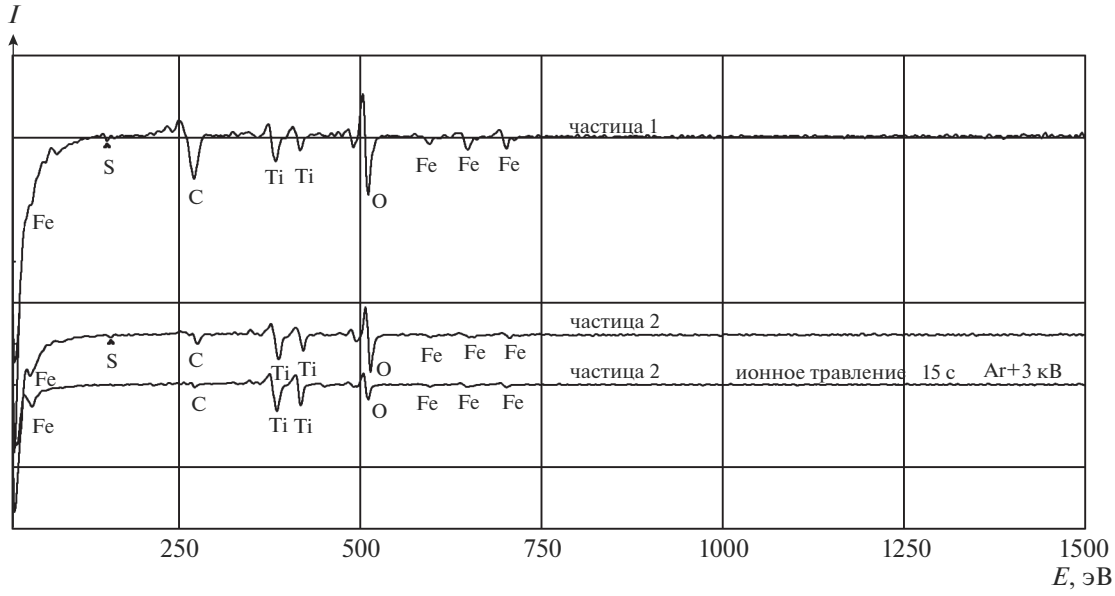

Рис. 2. Результаты локального анализа частиц Fe–Ti методом оже-спектроскопии.

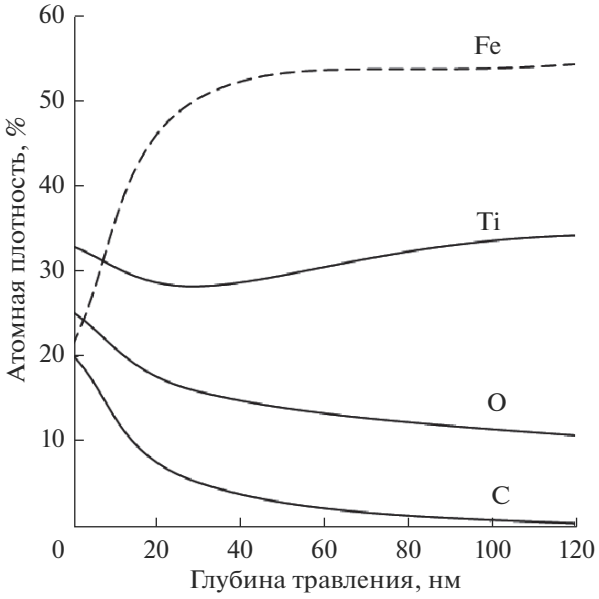

Рис. 3. Распределение элементов в приповерхностном слое частиц по результатам локального анализа методом оже-спектроскопии.

на поверхности частиц серосодержащих соединений (SO_2, H_2S). Оже-пик кислорода связан с оксидной пленкой на частицах титана. Сера и углерод присутствуют исключительно на поверхности частиц и удаляются через 15 с ионного травления (Ar^+, 3 кВ).

Анализ профиля глубины методом оже-спектроскопии указывает на тот факт (рис. 3), что кислород присутствует как на поверхности, так и в объеме сформированных частиц. Это связано с наличием островков фаз оксидов титана и железа.

Вместе с тем фазовый состав полученной высокодисперсной системы Fe–Ti (рис. 4) свидетельствует о наличии в образце преимущественно металлических фаз: α-Fe (a = 0.28664 нм) и α-Ti (a = 0.29505, c = 0.46826 нм); размеры области когерентного рассеяния – 23.5 и 57.0 нм соответственно. Их совокупность может быть охарактеризована как механическая смесь кристаллитов соответствующего состава. При этом можно отметить практическое отсутствие кристаллических кислородсодержащих фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ осаждения элементного железа на поверхность микрочастиц титана в водном растворе хлорида железа(III) в присутствии плавиковой кислоты.

Методами растровой электронной микроскопии и оже-электронной спектроскопии исследованы морфология и элементный состав поверхности (приповерхностной области) частиц порошка, а также фазовый состав металлической системы Fe–Ti. Обнаружено, что образец состоит из частиц разной топологии: агрегатов в виде “хлопьев” разных размеров – от единиц до нескольких

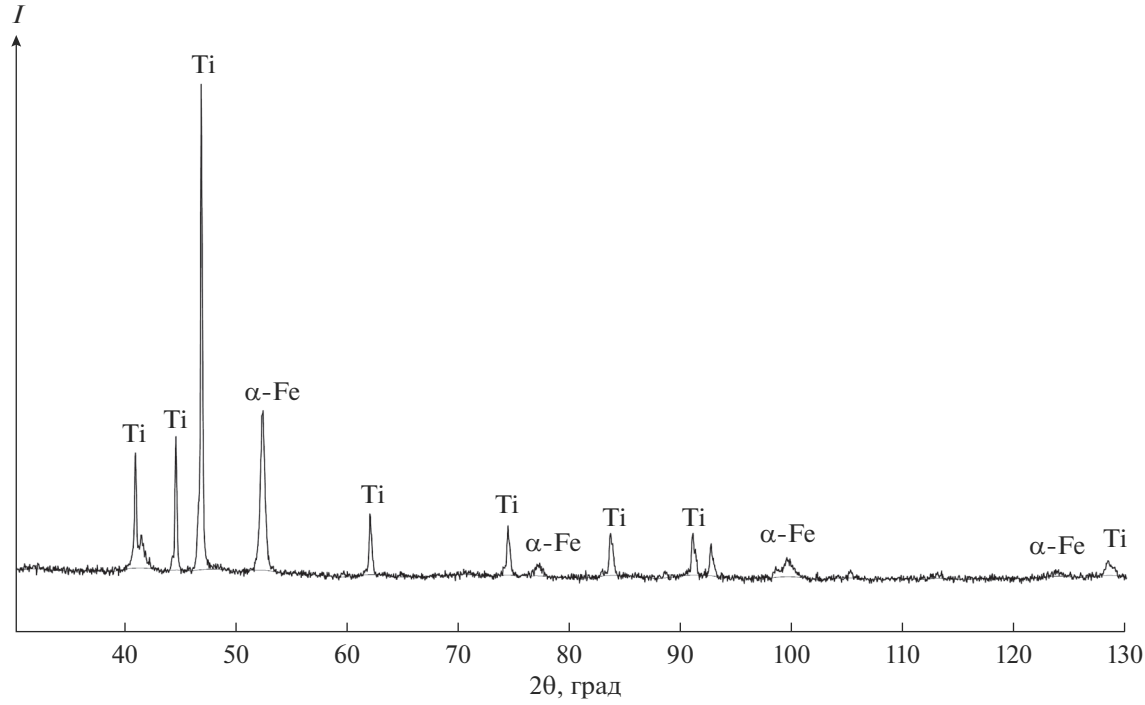

Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца Fe–Ti.

сотен микрометров, которые в свою очередь представляют собой агломераты из более мелких частиц размером порядка 100 нм, а также массивных сплошных частиц неправильной формы. По результатам элементного анализа установлено, что на поверхности частиц присутствуют S, C, Ti, O, Fe, тогда как в объеме – преимущественно Ti, O, Fe. Рентгенофазовый анализ продемонстрировал наличие в образцах металлических фаз α-Fe и α-Ti.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 17-13-01274, на оборудовании ЦКП "Наноматериалы и нанотехнологии" ФГБОУ ВО "КНИТУ".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Polmear I., StJohn D., Nie J.-F., Qian M.* Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals. Elsevier Ltd., 2017. 544 p.
2. *Alves A.C., Wenger F., Ponthiaux P., Celis J.-P., Pinto A.M., Rocha L.A., Fernandes J.C.S.* Corrosion Mechanisms in Titanium Oxide-Based Films Produced by Anodic Treatment // Electrochim. Acta. 2017. V. 234. P. 16–27. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.011
3. *Сухотин А.М.* Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. 488 с.
4. *Wilhelmsen W., Grande A.P.* The Influence of Hydrofluoric Acid and Fluoride Ion on the Corrosion and Passive Behaviour of Titanium // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. № 10. P. 1469–1474. https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85088-0
5. *Munirathinam B., Narayanan R., Neelakantan L.* Electrochemical and Semiconducting Properties of Thin Passive Film Formed on Titanium in Chloride Medium at Various pH Conditions // Thin Solid Films. 2016. V. 598. P. 260–270. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.025
6. *Baehre D., Ernst A., Weibhaar K., Natter H., Stolpe M., Busch R.* Electrochemical Dissolution Behavior of Titanium and Titanium-Based Alloys in Different Electrolytes // Procedia CIRP. 2016. V. 42. P. 137–142. https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.208
7. *Hu P., Song R., Li X.-J., Deng J., Chen Z.-Y., Li Q.-W., Wang K.-S., Cao W.-C., Liu D.-X., Yu H.-L.* Influence of Concentrations of Chloride Ions on Electrochemical Corrosion Behavior of Titanium-Zirconium-Molybdenum Alloy // J. Alloys Compd. 2017. V. 708. P. 367–372. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.025
8. *Garfias-Mesias L.F., Alodan M., James P.I., Smyri W.H.* Determination of Precursor Sites for Pitting Corrosion of Polycrystalline Titanium by Using Different Techniques // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. № 6. P. 2005–2010. https://doi.org/10.1149/1.1838590
9. *Huo S., Meng X.* The States of Bromide on Titanium Surface Prior to Pit Initiation // Corros. Sci. 1990. V. 31. P. 281–286. https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90120-T
10. *Дикусар А.И., Давыдов А.Д., Молин А.Н., Энгельгардт Г.Р.* Возникновение термокинетической неустойчивости при анодной активации титана // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 963–967.
11. Электролитическое осаждение железа / Под ред. Зайдмана Г.Н. Кишинев: Штиинца, 1990. 195 с.
12. *Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е.* Формирование, фазовый и элементный состав микро- и наноразмерных частиц системы Fe–Ti // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 737–740.
13. *Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е.* Псевдотопохимический синтез железа(0) в водных растворах с использованием дисперсного титана // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 5. С. 869–871.
14. *McCafferty E., Wightman J.P.* An X-ray Photoelectron Spectroscopy Sputter Profile Study of the Native Air-Formed Oxide Film on Titanium // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 143. № 1–4. P. 92–100. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00927-1
15. *Park H., Choi W.* Effects of TiO_2 Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 13. P. 4086–4093. https://doi.org/10.1021/jp036735i
16. *Jiang Z., Dai X., Norby T., Middleton H.* Investigation of Pitting Resistance of Titanium Based on a Modified Point Defect Model // Corros. Sci. 2011. V. 53. № 2. P. 815–821. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.015
17. *Wang Z.B., Hu H.X., Zheng Y.G.* Determination and Explanation of the pH-Related Critical Fluoride Concentration of Pure Titanium in Acidic Solutions Using Electrochemical Methods // Electrochim. Acta. 2015. V. 170. № 10. P. 300–310. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.165
18. *Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ермолаева Е.А.* Формирование дисперсной системы Fe–Al–Cr в водных растворах и ее физические свойства // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 1. С. 19–24.
19. *He X., Noel J.J., Shoesmith D.W.* Temperature Dependence of Crevice Corrosion Initiation on Titanium Grade-2 // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 9. P. B440–B449. https://doi.org/10.1149/1.1499501
20. *Fasmin F., Praveen B.V.S., Ramanathanz S.* A Kinetic Model for the Anodic Dissolution of Ti in HF in the Active and Passive Regions // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 9. P. H604–H610. https://doi.org/10.1149/2.0251509jes