

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.197:669.295.5'71

**КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ ТИТАН – АЛЮМИНИЙ**

Л. А. Фишгойт, Л. Л. Мешков

(кафедра общей химии)

Исследована кинетика электрохимического формирования анодных оксидных пленок на интерметаллических соединениях системы титан – алюминий, по составу отвечающих α_2 -Ti₃Al и γ -TiAl. Рассчитаны постоянные эмпирического уравнения Гюнтершюльце и Бетца роста оксидов в гальваностатическом и потенциостатическом режимах. Показано, что значения констант, найденные для различных режимов формирования оксида, хорошо коррелируют между собой. На сплавах титана, легированных алюминием до 50 ат.%, в результате электрохимического анодирования образуется гетерогенная смесь оксидов алюминия и титана, скорость роста которой может быть представлена в рамках основного кинетического уравнения

Сплавы системы титан – алюминий обладают целым рядом полезных свойств, в частности повышенными прочностными характеристиками в сочетании с низкой плотностью, а также высокой жаростойкостью и склонностью к пассивации [1]. Благодаря этим свойствам такие сплавы широко применяются в аэрокосмической, химической и нефтехимической промышленности.

Титан и алюминий обладают большим родством к кислороду и поэтому в окислительных средах всегда покрыты оксидными пленками, обеспечивающими их высокую коррозионную стойкость на воздухе и в растворах электролитов [2].

Легирование металлов различными элементами приводит к изменениям свойств оксидных пленок, а использо-

вание в качестве электродов сплавов значительно расширяет возможности получения оксидных пленок с заданными свойствами.

Электрохимические методы получения анодных оксидных пленок (АОП) позволяют экспериментально контролировать их толщину и основные свойства. Анализ литературы [3, 4] показывает, что свойства АОП зависят от многих факторов: состава подложки (металла или сплава), способа обработки поверхности, состава и температуры раствора электролита, режимов наложения электрического поля.

Данная работа посвящена изучению кинетики и механизма формирования анодных оксидных пленок на сплавах системы титан – алюминий и оценке на этой основе

их коррозионного поведения в кислых и нейтральных сульфатсодержащих средах.

Методика проведения эксперимента

Для исследования были использованы образцы чистого титана, а также сплавов Ti – 50 ат.% Al и Ti – 24 ат.% Al, представляющих собой интерметаллические соединения γ -TiAl и Ti_3Al (α_2). Сплавы были приготовлены из навесок чистых порошков титана и алюминия, которые спрессовывали и сплавляли в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Полученные слитки массой 10 ± 0.005 г подвергали гомогенизирующему отжигу при 920° . Время выдержки, необходимое для приведения структуры в равновесное состояние, составило 350 ч. Химический состав полученных соединений контролировали с помощью микрорентгеноспектрального анализа на приборе «Camebax microbeam». Контроль структуры осуществляли с помощью рентгенофазового анализа на приборе «ДРОН-4». Результаты анализов показали, что полученные сплавы по составу и структуре отвечают интерметаллическим соединениям γ -TiAl и Ti_3Al .

Электрохимические измерения проводили на установке, включающей потенциостат ПИ-50-1, программатор ПР-8, самописец ЛКД-4, а также стандартную трехэлектродную ячейку с объемом рабочего раствора 50 мл. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (полученные результаты пересчитывались на н.в.э.), вспомогательным электродом служила платиновая пластина. Перед проведением каждого опыта образцы шлифовали на наждачной бумаге и затем механически полировали до зеркального блеска порошковым оксидом алюминия с размером частиц до 1 мкм, после чего тщательно промывали дистиллированной водой. Раствор был приготовлен на дистиллированной воде из реактивов марки «х.ч.». Контроль pH раствора в электрохимической ячейке осуществляли во время опыта с помощью ионметра Р-273. Изменения pH по окончании опыта составляли < 0.05 и при дальнейшей оценке результатов не учитывались.

Гальваностатические и потенциостатические измерения проводили при плотностях тока $j = 0.1, 0.5, 1, 5$ и 10 мА/см² и потенциалах от 0 до 3 В в растворах 0.01 М H_2SO_4 и Na_2SO_4 .

При гальваностатическом оксидировании чистых металлов, образующих АОП в разбавленных растворах электролитов, толщина пленки растет в соответствии с реакциями



пропорционально прошедшему количеству электричества q , а коэффициент пропорциональности γ сопоставляется с величиной, вычисленной по закону Фарадея

$$\gamma = d\delta/dq = M(1 - \alpha) / \rho nF, \quad (1)$$

где M – молекулярная масса оксида (γ), ρ – плотность оксида (г/см³), δ – толщина АОП (нм), $(1 - \alpha)$ – выход по току реакции образования оксида, n – число электронов, участвующих в реакции образования оксида, F – число Фарадея (Кл).

В гальваностатических условиях формирования АОП потенциал ϕ (В) линейно возрастает с ростом заряда q (Кл). Частное от деления перенапряжения реакции оксидирования (разность между ϕ и равновесным потенциалом образования оксида ϕ_r) на толщину полученной АОП называют напряженностью электрического поля E (В/нм):

$$E = (\phi - \phi_r) / \delta. \quad (2)$$

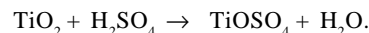
Зависимость E от плотности тока гальваностатического оксидирования общепринято выражать уравнением Гюнтершульце

$$j = j_0 \exp(BE), \quad (3)$$

где j_0 и B – константы. Из формулы (3) следует, что при изменении плотности тока на порядок E изменяется меньше чем на 10%. B – энергия переноса иона через оксидную пленку для образования новой ячейки оксидной фазы [5], j_0 характеризует ток, протекающий в системе в отсутствие поля. Объединение уравнений (1), (2), (3) позволяет получить выражение зависимости роста пленки от времени при постоянной плотности тока.

$$\gamma = d\delta/dt = (j_0 M / \rho_{ox} z F) \exp[B(\phi - \phi_r) / \delta]. \quad (4)$$

На рис. 1 приведены вольт-амперные зависимости Ti, Ti_3Al и TiAl в кислой и нейтральной средах. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с. Стационарные потенциалы устанавливали в течение 30–40 мин. Они составили 250 ± 10 и 300 ± 10 мВ для титана и для сплавов соответственно в кислоте и 500 ± 20 мВ для всех исследуемых образцов в соли. Величина стационарного потенциала зависит от состава исходной поверхности, т.е. воздушной оксидной пленки, и времени пребывания электрода в растворе электролита. В коррозионных средах (кислые растворы) $\phi_{стат}$ Ti/TiO₂ уменьшается, т.е. сдвигается в отрицательную сторону, так как воздушный оксид растворяется, например, для титана по реакции



В 0.01 М растворе H_2SO_4 на сплавах системы Ti–Al значение стационарного потенциала может находиться между значениями $\phi_{стат}$ Al/Al₂O₃ и $\phi_{стат}$ Ti/TiO₂ в случае образования на поверхности сплава воздушного оксида, состоящего из смеси TiO₂ + Al₂O₃ [6].

Если в среде, в которой находится электрод, наблюдается положительный рост стационарного потенциала, то оксид растет или стабилизируется, и ток в системе при этом уменьшается. Для стабилизации исходной поверхно-

сти перед включением развертки проводили выдержку электродов при 0 В в течение 30 мин. Вольт-амперные зависимости снимали в интервале от 0 до 3 В, т.е. в области пассивации, где формирование пленки протекает по указанным реакциям. На рис. 1 показано, что для титана и исследуемых сплавов различия в значениях токов пассивации находятся в пределах одного порядка, а область устойчивого пассивного состояния практически одинакова.

Кинетику формирования АОП в гальваностатическом режиме изучали при плотностях тока 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 и 10 мА/см² в 0.01 М растворе H₂SO₄ и Na₂SO₄. Из рис. 2 видно, что скорость роста потенциала со временем $d\phi/dt$ закономерно возрастает по мере увеличения содержания алюминия в сплаве как в кислой, так и в нейтральной средах. Обработка полученных результатов дает возможность с учетом основного кинетического уравнения (3) роста АОП получить константы j_0 , B , E , характеризующие АОП на сплавах.

Начальные изменения на полученных зависимостях (рис. 2) могут быть связаны с процессами, приводящими к снижению дефектности воздушной оксидной пленки сразу после включения тока. Далее наблюдаются протяженные линейные участки, по наклону которых при всех использованных j были найдены значения $d\phi/dt$. Участки зависимостей $\phi(t)$, где значения $d\phi/dt$ уменьшаются, т.е. скорость роста АОП снижается, можно связать с побочными процессами, например с выделением кислорода или растворением алюминиевой составляющей пленки в кислоте. Поэтому для дальнейших расчетов были использованы только значения $d\phi/dt$ начальных прямолинейных участков гальваностатических зависимостей, где выход по току реакции образования оксида максимально приближен к 100%. С учетом этих данных впоследствии было рассчитано изменение потенциала и толщины с количеством электричества: $d\phi/dQ(1-\alpha)$ и $d\delta/dQ(1-\alpha)$ соответственно. Величины выхода по току $(1-\alpha)$ для каждой из исследуемых плотностей тока были взяты из нашей предыдущей работы [4]. Из отношений

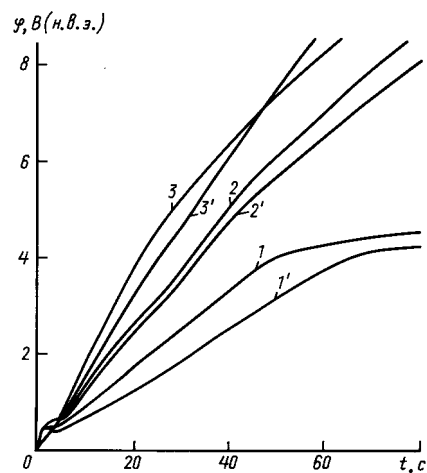


Рис. 2. Гальваностатические зависимости Ti (1), Ti₃Al (2) и TiAl (3) в 0.01 М H₂SO₄ и Ti (1'), Ti₃Al (2') и TiAl (3') в 0.01 М Na₂SO₄ при плотности тока $\phi = 0.5$ мА/см²

$$[d\phi/dQ(1-\alpha)]/[d\delta/dQ(1-\alpha)] = d\phi/d\delta = E$$

определяли дифференциальную напряженность поля при каждой плотности тока. Полученные значения E (В/см) имели расхождения меньше 20%, что согласуется с [2, 7]. Из наклона полученных зависимостей E от $\ln j$ (рис. 3) определяли величины констант B и j_0 . Последнюю находили пересечением полученной прямой с осью абсцисс. Для титана величина B составила 6.6–6.7 см/МВ, что хорошо согласуется с результатами работ [2, 7], где $B = 6.2–6.8$ см/МВ.

При потенциостатическом оксидировании после включения заданного потенциала ϕ ток резко возрастает, а затем спадает во времени в связи со снижением напряженности поля в АОП при увеличении ее толщины d (рис. 4). Если принять экспоненциальную зависимость между плотностью ионного тока j и напряженностью поля в АОП, то ее рост описывается уравнением (3). Логариф-

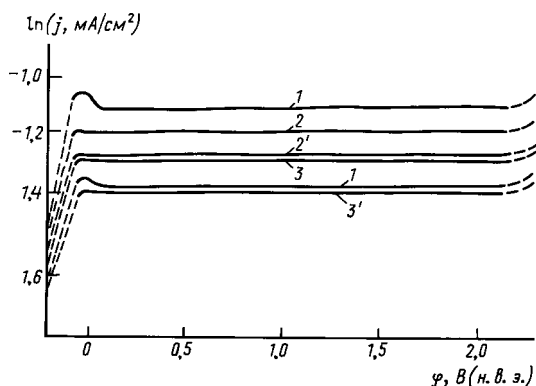


Рис. 1. Вольтамперные зависимости для Ti (1), Ti₃Al (2) и TiAl (3) в 0.01 М H₂SO₄ и Ti (1'), Ti₃Al (2') и TiAl (3') в 0.01 М Na₂SO₄

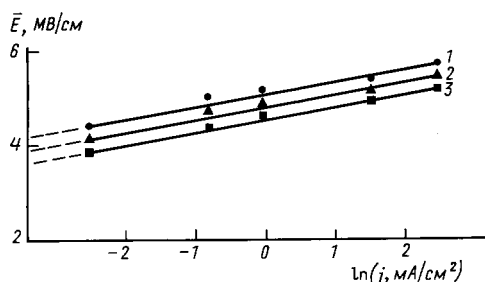


Рис. 3. Зависимость дифференциальной напряженности поля от логарифма плотности тока для Ti (1), Ti₃Al (2) и TiAl (3) в 0.01 М H₂SO₄

**Константы Гюнтершульце, определенные
гальваностатическим и потенциостатическим
методами**

Образец	Гальваностатический метод		Потенциостатический метод	
	B , см/МВ	j_0 , мА/см ²	B , см/МВ	j_0 , мА/см ²
Ti	6.6	$1.7 \cdot 10^{-12}$	6.7	$2.4 \cdot 10^{-12}$
Ti ₃ Al	6.5	$7.2 \cdot 10^{-14}$	6.63	$1.0 \cdot 10^{-13}$
TiAl	5.8	$5.0 \cdot 10^{-14}$	6.0	$1.1 \cdot 10^{-13}$

мирование этого уравнения с учетом (2) позволяет получить

$$\ln j = \ln j_0 + B(\phi - \phi_p)/\delta. \quad (5)$$

В работе [6] было показано, что при потенциале ϕ_1 в процессе формирования за время t_1 толщина анодного оксида δ_1 может быть выражена как

$$B(\phi_1 - \phi_p)/\delta_1 = K \ln t_1, \quad (6)$$

где константа $K = d \ln j / d \ln t$. Перестраивая полученные потенциостатические зависимости $j(t)$ при $\phi_1 = 3$ В в билогарфмических координатах, как показано на рис. 5, получили $K = 1$, как для титана, так и для сплавов. Подставляя полученные значения в уравнение (6) рассчитывали B , см/МВ, а затем из уравнения (5), определяли j_0 .

Константы Гюнтершульце, определенные двумя методами, представлены в таблице.

Значения, представленные в таблице, показывают хорошую корреляцию. Это свидетельствует о том, что кинетика формирования оксидной пленки на сплавах титана с алюминием (до 50 ат.% Al), представляющей собой гетерогенную смесь оксидов алюминия и титана, подчиняется уравнению Гюнтершульце и Бетца, следовательно, лимитирующей скоростью роста пленки стадией в изученных режимах формирования является движение катионов в АОП.

Формирование стабильной и плотной оксидной пленки на исследованных интерметаллидах происходит быстрее, чем на чистом титане, что указывает на их большую коррозионную стойкость в кислых и нейтральных сульфатсодержащих средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поварова К.Б., Марчукова И.Д., Браславская Г.С. // Металлы. 1994. №5. С. 148.
2. Кеше Г. Коррозия металлов. М., 1984.
3. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М., 1990. 16. С. 89.
4. Фишгойт Л.А., Давыдов А.Д., Мешков Л.Л. // Электрохимия. 1999. 35. С. 385.
5. Bojinov M., Kanazirski I., Girginov A. // Electrochimica Acta. 1996. 41. P. 2695.
6. Фишгойт Л.А., Давыдов А.Д., Камкин А.Н., Попов А.В., Мешков Л.Л. // Электрохимия. 1997. 33. С. 1202.
7. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Л., 1967.

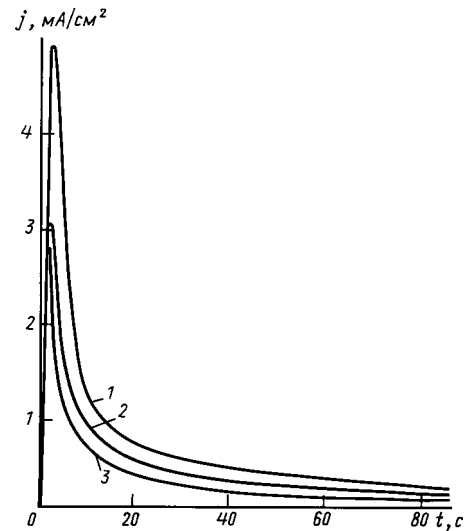


Рис. 4. Потенциостатические зависимости Ti (1), Ti₃Al (2) и TiAl (3) в 0.01 М Н₂SO₄ при потенциале 3 В

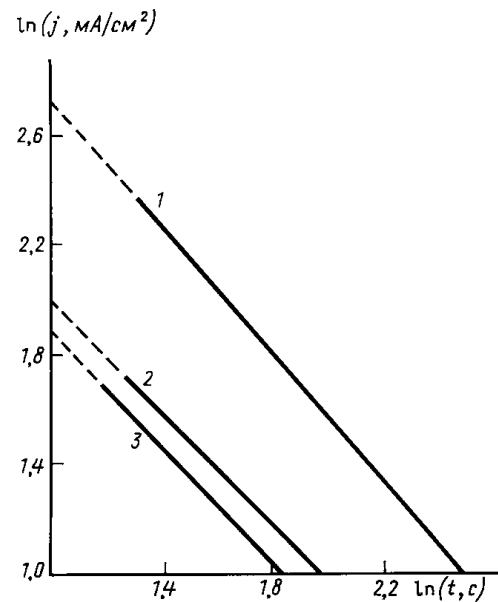


Рис. 5. Зависимость плотности тока от времени в билогарфмических координатах для Ti (1), Ti₃Al (2) и TiAl (3) в 0.01 М Н₂SO₄ при потенциале 3 В