

Вера ШВЕЦ, Виктор ТАЛАШ, Юлия РУДЕНКО, Лидия ЮРЧУК

**ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ В РАСТВОРЕ 3% NaCl
КАРБИДА ТИТАНА TiC_x СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО И
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВОВ**

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680. E-mail: shtal@materials.kiev.ua*

Vera SHWETS, Victor TALASH, Julia RUDENKO, Lydia JURCHUK

**PECULIARITIES OF ANODE OXIDATION CARBIDE TITAN TiC_x
STOICHIOMETRY AND NONSTOICHIOMETRY COMPOUNDS
IN 3% NaCl SOLUTION**

*Frantsevichs Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine
3, Krzhyzhanovsky Str., Kyiv, 03680, Ukraine. E-mail: shtal@materials.kiev.ua*

ABSTRACT

The oxidation of titanium carbide TiC ($x = 0.7; 0.8; 1.0$) and titanium iodide in 3% NaCl solution imitating the sea water has been investigated in this work using method of anodic polarization curves. The compositions of the surfaces of the samples before and after anodic oxidation were determined by X-ray analysis and Auger-electron spectroscopy.

The kinetics, mechanisms and products of anodic oxidation of the samples were studied. It has been found that as a result of the oxidation of TiC_{0.7} and TiC_{1.0} on the surfaces of these compounds are formed loose deposits in the form of rutile TiO₂. Process of oxidation of TiC_{0.8} is accompanied by the formation of TiO₂ deposit in the form of brookite.

The highest rate of the anodic process is observed in the case of TiC_{0.8} due to the presence of a maximum number of incomplete Ti-C bonds. TiC_{1.0} samples show highest anode resistance due to the formation in the initial stage of a passivating film. After removing of loose deposits from the surfaces of all the compounds studied TiC_x revealed the presence of TiO and TiO₂ oxides in the form of anatase, and the amount of these oxides in TiC_{0.7} → TiC_{0.8} → TiC_{1.0} series decreases.

KEY WORDS: carbide titan TiC_x stoichiometry and nonstoichiometry compounds, corrosion and electrochemical properties, anode polarization curves, 3 % NaCl solution.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время карбид титана, как износ- и коррозионностойкий, твердый, химически инертный материал, востребован в различных областях для изготовления твердых сплавов, металллокерамического инструмента, жаропрочных изделий, защитных покрытий металлов [1, 2]. В [3-5] утверждается, что в соединении TiC_x существуют два типа связей в виде Ti – Ti и Ti – C, причем связь Ti-C значительно более прочная. По мнению авторов [5] именно этот факт и обеспечивает карбиду титана высокую коррозионную стойкость.

Исследование коррозионно-электрохимических свойств карбидов титана, а именно, процесса их окисления ранее осуществляли при анодной поляризации исключительно в кислотах [2, 5-14]. При этом наиболее часто используемыми средами для изучения указанных свойств являлись растворы серной кислоты [2, 7-13]. Из указанных литературных источников следует, что карбид титана во всех выше указанных средах проявляет высокую коррозионную стойкость. При этом в [10] показано, что TiO₂ в образующихся оксидных пленках может присутствовать в форме рутила, анатаза или брукита, имеющих различную структуру.

Анализ всех вышеуказанных публикаций показал, что коррозионно-электрохимические свойства нестехиометрических соединений TiC_x практически не изучены. В этой связи исследование коррозионно-электрохимического поведения стехиометрического и нестехиометрических составов TiC_x в растворе 3% NaCl, имитирующего морскую воду и биологически активные среды человеческого организма, в условиях анодной поляризации является весьма важным.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Компактные образцы TiC_x для исследований были получены из порошков соответствующих составов методом горячего прессования. Порошки TiC_x ($x = 0,7; 0,8$ и $1,0$) получали в специальной вакуумной печи при взаимодействии α -титана с особо чистым углеродом [14].

Фазовый состав исходных образцов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре японской фирмы Shimadzu XRD 6000 ($Cu K\alpha$ – излучение, Ni фильтр). Количественное содержание титана и углерода в исходных кристаллических фазах TiC_x оценивали по дифракционным данным с помощью компьютерной программы “Powder Cell”. Полученные образцы TiC_x были однофазными и имели поликристаллическую структуру.

Процесс окисления образцов TiC_x и йодидного титана изучали в растворе 3% NaCl методом получения анодных поляризационных кривых в потенциодинамическом режиме (скорость развертки 0,5 мВ/сек на импульсном потенциостате ПИ-50-1).

Фазовый состав поверхности всех образцов и состав поверхностных пленок после анодного окисления исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-4, а также методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) с помощью Оже-микросонда, укомплектованного энергодисперсионным анализатором EDX “INCA Penta FETx3”. Данные исследования применяли для идентификации кристаллических фаз на анодно-окисленной поверхности образцов $TiC_{0,7}$, $TiC_{0,8}$ и $TiC_{1,0}$.

Результаты исследования процесса окисления образцов йодидного титана и TiC_x ($x = 0,7; 0,8$ и $1,0$) в растворе 3% NaCl представлены на рисунке в виде анодных поляризационных потенциодинамических кривых [1-4].

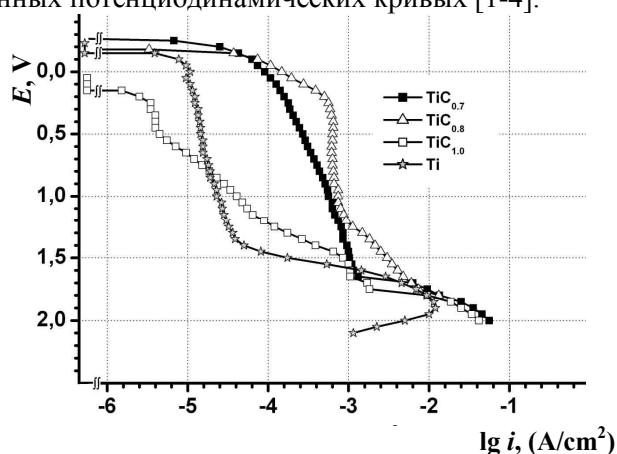


Рис. Анодные поляризационные кривые для йодидного титана (1), $TiC_{0,7}$ (2), $TiC_{0,8}$ (3) и $TiC_{1,0}$ (4) в растворе 3% NaCl.

Fig. Anodic polarization curves of Iodide titan (1), $TiC_{0,7}$ (2), $TiC_{0,8}$ (3) and $TiC_{1,0}$ (4) in 3 % NaCl solution.

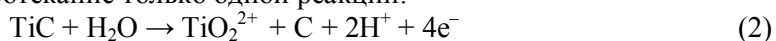
Как видно из хода кривой 1, йодидный титан как наиболее пассивирующийся металл, после незначительной области пассивности вблизи стационарного потенциала ($E_{ст.} = -0,23$ В) образует в начальной стадии анодного процесса [16] непродолжительную область активного растворения по реакции: $Ti \rightarrow Ti^{4+} + 4e^-$ (1)

Далее при более положительных значениях потенциала процесс окисления титана протекает со незначительным увеличением анодного тока вплоть до $E = 1,30$ В. Подобное замедление скорости окисления происходит, согласно [16], вследствие образования защитного слоя, состоящего из пленки TiO и TiO_2 . При потенциалах положительнее $E = 1,30$ В на окисленной поверхности протекает реакция восстановления ионов Cl^- до Cl_2 при этом электролит в конце эксперимента приобретает запах хлора.

Как видно из хода кривой анодного окисления нестехиометрического $TiC_{0,7}$, здесь процесс протекает более активно, чем на металлическом титане. Это связано с тем, что в $TiC_{0,7}$, кроме металлических связей $Ti-Ti$, появляются ионно-ковалентные связи $Ti-C$. Согласно [3-5, 17, 18] данный вид связи, по мнению большинства авторов, является более прочным, чем $Ti-Ti$, однако существуют и противоположные мнения.

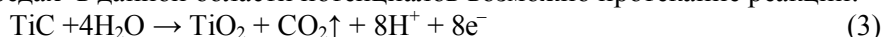
При этом в случае $TiC_{0,7}$ связи $Ti-C$ можно характеризовать как незавершенные. Существует также мнение [17, 18], что введение углерода в титан в количестве, характерном для области гомогенности TiC_x ($x = 0,5 \div 1,0$) [19], ослабляет также связь $Ti-Ti$. Вероятно, именно поэтому для $TiC_{0,7}$ область активного растворения (от $E_{ст.} = -0,265$ В до $E = 0,050$ В) значительно расширена в сравнении с Ti (кривая 1) и реакция (1) здесь происходит с большей скоростью.

Согласно [18] в активной области анодного процесса на поверхности образца TiC термодинамически возможно протекание только одной реакции:



Таким образом, возможно, что осуществление указанной реакции в сочетании с реакцией (1) также приводит к расширению активной области анодного процесса на образце TiC_{0,7} за счет возникновения ослабленных связей Ti-Ti и незавершенных связей Ti-C.

Далее, при потенциалах положительнее E = 0,05 В ход кривой 2 замедляется и на поверхности TiC_{0,7} образуется слой белой пены. Согласно термодинамическим расчетам [20] на TiC в нейтральных средах в данной области потенциалов возможно протекание реакции:



Образование пены, состоящей из мельчайших частиц TiO₂ с тетрагональной структурой рутила, имеющего белый цвет [20], подтверждает протекание на поверхности образца TiC_{0,7} реакции (3).

Положительнее E = 1,65 В (кривая 2) происходит резкое увеличение значений плотности тока, связанное с протеканием реакции выделения Cl₂, запах которого, как и в случае с металлическим титаном, приобретает рабочий раствор после эксперимента.

Анализ поверхности TiC_{0,7} после эксперимента показал образование на ней незначительного количества оксидов: TiO₂ на уровне следов с тетрагональной структурой анатаза и TiO, при этом содержание последнего значительно превосходит количество TiO₂.

Из хода кривой 3 следует, что при анодной поляризации нестехиометрического соединения TiC_{0,8} в области потенциалов от стационарного E_{ст} = - 0,18 В до E = 0,20 В процесс протекает по реакциям (1) и (2) очень активно с наиболее высокой скоростью в сравнении с йодидным титаном и TiC_{0,7}. Область активного растворения здесь самая продолжительная и завершается при наибольших значениях i_a.

Подобное поведение может быть результатом присутствия в TiC_{0,8} значительно большего числа незавершенных связей Ti-C в отличие от TiC_{0,7}. К тому же по данным РФА параметры решетки исходного TiC_{0,8} (a = 0,432 Å) резко отличаются от параметров TiC_{0,7} (a = 0,43162 Å) в сторону увеличения. Это делает возможным внедрение в решетку TiC_{0,8} большего количества атомов кислорода в сравнении с предыдущими случаями.

Далее, при потенциалах положительнее E = 0,20 В до E = 1,40 В процесс окисления TiC_{0,8} стабилизируется и протекает при постоянном значении плотности тока по реакции (3). Затем скорость окисления постепенно возрастает и при E = 1,65 В ход кривой 3 совпадает с ходом кривой 2. После проведения эксперимента раствор, как и в случае с Ti и TiC_{0,7}, имел запах хлора, а поверхность образца была покрыта бурым рыхлым осадком. Это подтверждает реализацию реакции (3), при которой на TiC_{0,8} образуются TiO₂ в виде брукита ромбической структуры – единственного из оксидов титана, имеющего подобную окраску [21], а также CO₂, разрыхляющего полученный осадок. Возникновение брукита по реакции (3), в отличие от рутила, образующегося при окислении TiC_{0,7} по такой же реакции, становится возможным вследствие увеличения параметров решетки TiC_{0,8}. Подобное увеличение делает возможным образование оксида титана, в котором оба атома кислорода наиболее удалены от атома титана, что характерно только для брукита [21]. Исследование поверхности TiC_{0,8} после эксперимента методами РФА и ЕДХ показало наличие оксидов TiO и TiO₂ (анатаза). Однако общее количество данных оксидов здесь меньше, чем в TiC_{0,7}, вследствие меньшего количества связей Ti-Ti. При этом содержание TiO значительно превосходит количество TiO₂.

Процесс окисления TiC_{1,0} представлен в виде анодной поляризационной кривой 4. Данное соединение вблизи стационарного потенциала (E_{ст} = 0,05 В) образует небольшую область пассивности, что связано с наличием в стехиометрическом TiC_{1,0} полностью завершенных сильных связей Ti-C. Из хода кривой 4 следует, что TiC_{1,0} после области пассивности имеет самую непродолжительную область активного растворения от E = 0,15 В до E = 0,25 В (реакции 1 и 2) среди всех исследованных в данной работе материалов. Положительнее E = 0,25 В скорость окисления резко замедляется и до E = 0,45 В протекает при постоянном значении i_a. При дальнейшей анодной поляризации окисление стехиометрического TiC_{1,0} осуществляется равномерно; скорость анодной реакции постепенно возрастает до E = 2,0 В.

После проведения эксперимента рабочий раствор имел запах хлора, а поверхность была покрыта незначительным количеством белого пенистого осадка, образованного частицами TiO₂ (рутила), что является следствием малоинтенсивного протекания реакции (3).

Анализ поверхности $TiC_{1,0}$ после анодного окисления методами РФА и EDX показал незначительное присутствие на ней оксидов TiO и TiO_2 (в виде анатаза), причем количество TiO_2 находилось на уровне едва заметных следов.

Следует отметить, что по мере увеличения содержания углерода в исследованных TiC_x количество TiO и TiO_2 в поверхностных пленках после анодного окисления уменьшается, что связано с уменьшением количества ослабленных связей $Ti-Ti$.

ВЫВОДЫ

Установлено, что в результате окисления $TiC_{0,7}$ и $TiC_{1,0}$ на поверхностях данных соединений образуются рыхлые осадки TiO_2 в виде рутила. Окисление $TiC_{0,8}$ сопровождается образованием осадка TiO_2 в виде брукита.

Наибольшая скорость анодного процесса наблюдается в случае $TiC_{0,8}$ из-за присутствия в нем максимального количества незавершенных связей $Ti-C$. Образцы $TiC_{1,0}$ показали самую высокую анодную стойкость за счет образования в его начальной стадии пассивирующей пленки. После удаления рыхлых осадков на поверхностях всех исследованных соединений TiC_x обнаружено присутствие оксидов TiO и TiO_2 в виде анатаза, причем количество этих оксидов в ряду $TiC_{0,7} \rightarrow TiC_{0,8} \rightarrow TiC_{1,0}$ убывает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ширяева Л.С., Гарбузова А.К., Палевский Г.В. Производство и применение карбида титана (оценка, тенденции, прогнозы) // Спб: Науч.-тех. ведомости ГПУ. – 2014. – № 2. – С. 100-108.
2. Chukwuma C. Onuocha, Georges J. Kipouros, Zoheir N. Farhat, Kevin P. Plucknen. The effect of metal binder content and carbide grain size on the aqueous corrosion behavior of TiC – 316L stainless steel cermets // Journal of refractory metals and hard materials. – 2014. – V. 44. – P. 129-141.
3. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. – Киев: Наукова думка. – 1973. – 276 с.
4. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Металлургия. – 1968. – 299 с.
5. Панчешная В.П., Княжева В.М., Клименко Ж.В., Антонова М.М. О взаимодействии карбида титана различного стехиометрического состава с водородом при катодной поляризации в кислых средах // Защита металлов. – 1980. – Т. 16, № 6. – С. 684-891.
6. Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии / под ред. академика Я.М.Колотыркина. – М., 1974. – Т. 3. – С. 56-83.
7. Фрейд М.Х., Лилин С.А. Применение диаграмм Пурбе для анализа коррозионного поведения карбида титана // Журнал прикладной химии. – 1979. – Т. 52, № 7. – С. 1541-1544.
8. Княжева В.М., Колотыркин Я.М., Бабич С.Г. Влияние избыточных фаз на коррозионное поведение нержавеющей сталей // Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 2. – С. 163-172.
9. Томашов Н.Д., Чукаловская Т.В., Медова И.Л., Егоров Ф.Ф. Коррозионное и анодное поведение карбида, нитрида и бориды титана в растворах серной и фосфорной кислот // Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 5. – С. 682-688.
10. Медова И.Л., Бандуркин В.В., Гитлевич А.Е. Коррозионные и электрохимические свойства некоторых тугоплавких поверхностных слоев // М. Тез. докл. конф. “Защита-92”. – 1992. – Т. 1. – С. 237-239.
11. Андреев Ю.Я., Левашов Е.А., Колобов. Коррозионная стойкость износостойких на основе карбида титана сплавов, полученных способом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в горячей серной кислоте // М.: Тез. докл. конф. “Защита-92”. – 1992. – Т. 1. – С. 198-200.
12. Андреев Ю.Я., Швейко А.Н., Левашов Е.А., Кисянин В.И. Коррозионно-электрохимическое поведение в серной кислоте карбида титана и сплавов $TiC-TiB_2$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и магнетронных покрытий из этих материалов // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 2. – С. 131-135.
13. Weicai Wan, Ji Xiong, Zhixing Guo, Guangbiao Dong, Chenghong Yi. Effect Cr_3C_2 addition on the corrosion of $Ti(C,N)$ -based cermets // Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – V. 31. – P. 179-186.
14. Linlin Lin, Jian Xu, Paul Minroc, Zong-Han Xie. Microstructure, mechanical and electrochemical properties of in situ synthesized TiC reinforced Ti_5Si_3 nanocomposite coating on $Ti-6Al-4V$ substrates // Electrochemical Acta. – 2014. – V. 115. – P. 86-95.
15. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. – Киев: Изд-во НАН УССР. – 1960. – 189 с.
16. Шатаев А.Д. Анодные процессы при электрохимической коррозии металлов. – Техника. – 1990. – 79 с.
17. Тотт Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир. – 194. – 290 с.
18. Томашов Н.Д., Чукаловская Т.В., Чеботарева Н.П., Кудрявцев В.И. Особенности анодного поведения карбида титана в 5н H_2SO_4 // Защита металлов. – 1989. – Т. 25, № 6. – С. 911-919.
19. Фромм Е.Ф., Гехард Е. Углерод в металлах. М.: Металлургия. – 1980. – 711 с.
20. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. II. – М.: Мир, 1974. – 775 с.
21. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. I. – М.: Мир, 1974. – 759 с.