УДК 541.13;541.13.7;546.82

А.Б. БАЕШОВ, Н.С. ИВАНОВ, М.Ж. ЖУРИНОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПОЛЯРИЗОВАННОГО ТИТАНА В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

Рассмотрен процесс начального растворения предварительно поляризованного титана методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Изучено влияние скорости развертки потенциала, температуры электролита, концентрации серной кислоты. Исследовано влияние предварительной поляризации электрода постоянным и переменным токами (при различных плотностях тока) на величину стационарного потенциала и на изменение его с течением времени. Полученные данные позволяют объяснить механизм растворения титана при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Очевидно, что в анодном полупериоде происходит растворение титана, образование и утолщение оксидного слоя, а в катодном – выделение водорода, частичное восстановление оксидной поверхности и формирование пористой структуры.

Уникальные свойства титана, такие, как легкость и коррозионная устойчивость, способствовали широчайшему применению титана и его сплавов в различных отраслях промышленности, начиная с авиационной и заканчивая ядерной.

Титан является термодинамически активным металлом, однако склонен к пассивации и вследствие этого инертен во многих средах. Для применения титана в агрессивных средах в качестве конструкционного материала, необходимы сведения о его химической коррозии, которая стала предметом многочисленных исследований. Так, установлено[1], что титан устойчив в растворах: $FeCl_3$ концентрации до 30% и до 100°С, $CuCl_2$ – до 20% и 100°С, NaCl всех концентраций до 100°С в 100% хлоруксусной и дихлоруксной кислотах. Он устойчив в царской водке, растворах гипохлорита натрия до 100 °С. Характер зависимости скорости растворения титана от концентрации серной кислоты имеет сложный характер. Отмечается два максимума скорости растворения – при концентрациях 40% и 75 % [2-5]. Таким образом, титан может применяться для изготовления аппаратов, насосов и коммуникаций для работы с указанными веществами.

Что касается электрохимической коррозии титана и его растворения при действии различного вида поляризации, то этот вопрос также нашел отражение в ряде работ [6, 7]. В частности, в работах [8, 9] представлены результаты детального исследования механизмов анодного окисления титана для получения пористых наноструктурированных слоев оксида титана, характеризующихся воспроизводимыми геометрическими параметрами. Установлено, что как в гальваностатическом, так и в потенциостатическом режимах процесса анодного окисления титана, в нем можно выделить три характерных составляющих: 1 – формирование беспористого оксида, обуславливающее интенсивный рост напряжения или снижение силы тока, протекающего через электрохимическую цепь; 2 – зарождение пор в оксиде и, как следствие, спад напряжения или увеличение силы тока; 3 – рост пористого слоя, о котором свидетельствует отсутствие изменения электрофизического параметра процесса анодного окисления.

Установлено [8], что с увеличением приложенного напряжения беспористая структура поверхности титана преобразуется в пористую. При дальнейшем увеличении напряжения на поверхности оксида титана начинают образовываться отдельные нанообъекты, имеющие такие признаки, как дискретность, цилиндричность, полостность, трубкообразность. При увеличении напряжения анодирования выше некой критической, происходит формирование беспорядочной структуры.

В работе [10] рассмотрено действие промышленного переменного тока на титан с целью синтеза его диоксида. Экспериментальное изучение кинетики электрохимического окисления титана

показало, что скорость процесса определяется величиной плотности переменного тока (наиболее значимый фактор), зависит от состава, концентрации и температуры электролита. В работах [6, 7] показано, что при поляризации титановых электродов переменным током в кислых растворах, наблюдается их интенсивное растворение с образованием ионов титана (III).

Таким образом, в литературе широко освещены вопросы, посвященные химической и электрохимической коррозии титана, однако практически отсутствуют данные об электрохимическом растворении титана, поскольку, как отмечалось выше, анодная пассивность является непреодолимым барьером.

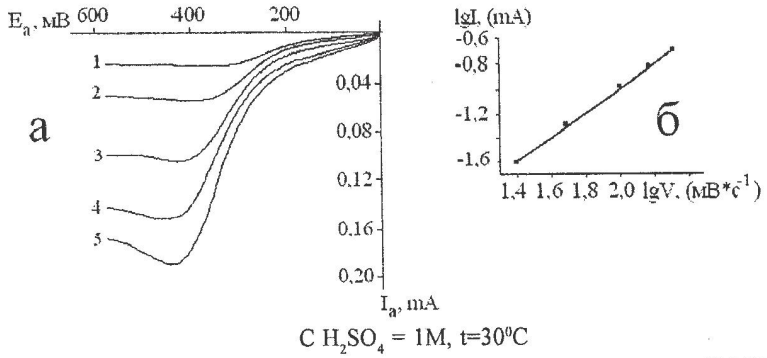
В данной работе рассмотрен процесс растворения титана после его предварительной поляризации постоянным и переменным токами в различных условиях в растворах серной кислоты. Поляризацию постоянным током проводили в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах в трехэлектродной ячейке с разделенными электродными пространствами. Рабочим электродом служил торец титановой проволоки (99,9%), вспомогательным – платиновый электрод, потенциалы приведены относительно х.с.э. сравнения в насыщенном хлориде калия. Электролиз переменным током проводили в ячейке объемом 50мл без разделения электродных пространств, рабочий электрод – титановый, вспомогательный – графит.

Как известно [11], на анодной поляризационной кривой титана присутствуют три области: начальная – интенсивного растворения, транспассивного состояния и выделения кислорода. Нами изучен процесс начального растворения титана, до перехода его в транспассивное состояние после предварительной поляризации электрода при 0 мВ в течение 1 минуты, для формирования на электроде одинаковой структуры.

Изучено влияние скорости развертки потенциала на величину пика тока окисления титана, и, как видно из рисунка 1а, с ее увеличением, наблюдается повышение пиков токов растворения титана. Угловой коэффициент зависимости $\lg I_p$ – lgV (рисунок 1б) равен 0,92, что свидетельствует о диффузионном контроле скорости процесса, связанном с диффузией растворившегося титана сквозь плотную оксидную пленку.

Как видно из рисунка 2, с повышением концентрации серной кислоты при постоянной ионной силе, величины максимумов токов электроокисления титана также возрастают. При этом происходит значительное смещение потенциала пика в сторону более отрицательных значений, что свидетельствует об облегчении процесса растворения. Подобная картина наблюдается и при увеличении температуры раствора. Реальная энергия активации при перенапряжениях 200, 250 и 300 мВ составила 16,394, 15,767 и 13,478 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о протекании процесса растворения титана в диффузионном режиме.

Далее исследовали влияние величины потенциала предварительной поляризации на анодное поведение титана. Как видно из рисунка 3, при смещении потенциала предварительной поляризации в сторону отрицательных значений происходит пропорциональное смещение потенциала пика окисления титана. Вместе с этим при потенциалах предварительной поляризации отрицательнее 0мВ, также наблюдается увеличение анодных максимумов. Отсюда можно сделать вывод, что на анодное растворение титана су-



C H_2SO_4 = 1M, t=30°C

Рис. 1. а – анодные поляризационные кривые титанового электрода при разных скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150; 5 – 200; б – зависимость логарифма пика тока электроокисления титана от логарифма скорости развертки потенциала

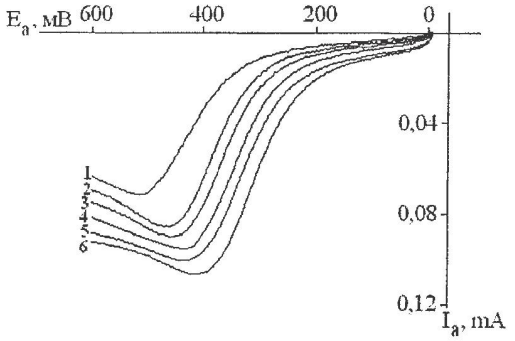


Рис. 2 – t=30°C, V=100 мВ/с
Анодные поляризационные кривые титанового электрода при разных концентрациях серной кислоты:
1 – 2M $(NH_4)_2SO_4$; 2 – 1,75M $(NH_4)_2SO_4$+0,25M H_2SO_4;
3 – 1,5M $(NH_4)_2SO_4$+0,5M H_2SO_4; 4 – 1,0 M $(NH_4)_2SO_4$+1,0M H_2SO_4;
5 – 0,5M $(NH_4)_2SO_4$+1,5M H_2SO_4; 6 – 2M H_2SO_4;

C H_2SO_4 = 1M, t=30°C, V=100 мВ/с

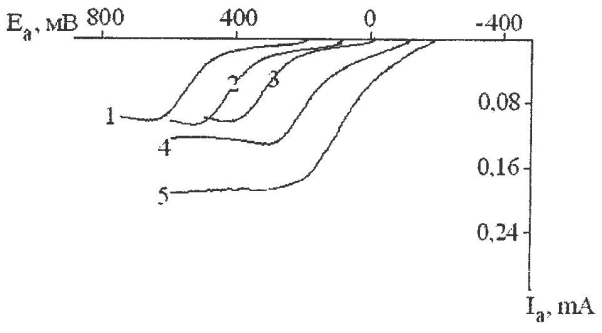


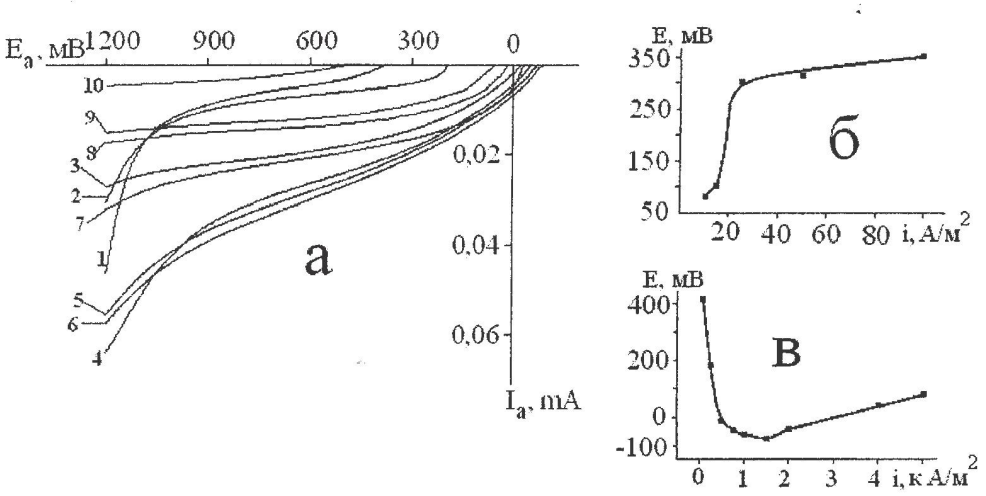
Рис. 3. Анодные поляризационные кривые титанового электрода при разных величинах потенциала его предварительной поляризации, мВ:
1 – +200; 2 – +100; 3 – 0; 4 – -200; 5 – -300

щественное влияние оказывает состояние поверхности электрода, что в свою очередь связано со строением, структурой, пористостью и толщиной пассивирующего слоя.

На рисунке 4а представлены анодные потенциодинамические поляризационные кривые титанового электрода после его предварительной поляризации промышленным переменным током в течение 1 минуты при различных плотностях тока в интервале 100 – 5000 А/м². Можно выделить три области плотностей тока (рисунок 4в): 1 – 100-750 А/м², когда на полярограмме происходит рост анодных токов и смещение величины стационарного потенциала титана в отрицательную сторону, 2 – 750-1500 А/м² – практически постоянные величины токов и потенциалов и 3 – 1500-5000 А/м² – происходит уменьшение анодных токов и смещение стационарного потенциала в положительную сторону. Такое поведение титана предположительно может быть объяснено следующим образом: в первой области происходит формирование оксидного слоя, состоящего из нестехиометрической двуокиси титана TiO_{2-x}, которая обладает полупроводниковыми свойствами и может иметь пористую структуру, что не препятствует диффузии электролита. Во второй области плотностей переменного тока происходит рост образовавшегося слоя и, наконец, в третьей области – образование слоя TiO_2 с беспорядочной структурой, являющегося диэлектриком, о чем свидетельствует спад анодных токов и смещение стационарного потенциала в анодном направлении. Следует отметить, что до плотности тока 1500 А/м² поверхность титанового электрода остается блестящей и лишь при ее высоких значениях – покрывается фиолетовой пленкой.

Также было исследовано влияние величины плотности постоянного тока при предварительной поляризации на дальнейшую величину стационарного потенциала титанового электрода и, как видно из рисунка 4б, на кривой наблюдается область резкого смещения потенциала в положительную сторону при плотностях тока до 25 А/м² и умеренного сдвига – при плотностях тока 25-100 А/м². Поверхность титанового электрода до 15 А/м² остается блестящей, от 15-50 А/м² желтой и выше 50 А/м² – фиолетовой. Отсюда следует, что при анодной поляризации на поверхности титана происходит формирование и рост непроводящего слоя TiO_2. Как видно из рисунка 4а, кривая 10, анодная потенциодинамическая поляризационная кривая титана после поляризации постоянным током при плотности тока 100 А/м², характеризуется минимальным анодным током окисления и максимальным положительным стационарным потенциалом.

Далее рассмотрено изменение величины стационарного потенциала титана со временем. Как видно из рисунка 5, кривая 1, стационарный потенциал неполяризованного электрода в растворе серной кислоты со временем смещается в сторону положительных значений, что свидетель-



C H_2SO_4 = 1M, t=30°C, V=100 мВ/с

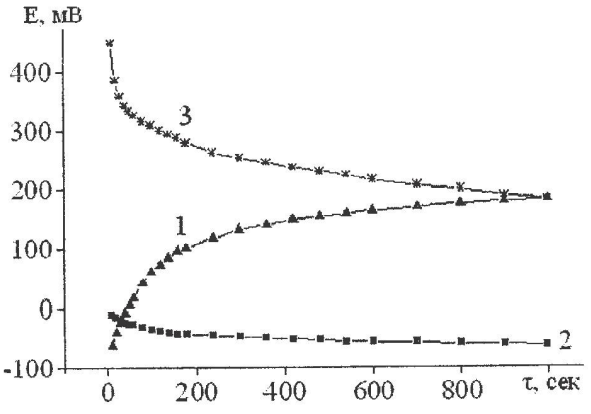
Рис. 4. а – анодные поляризационные кривые титанового электрода после предварительной поляризации его переменным током частотой 50 Гц при различных плотностях тока, А/м^2: 1 – 100; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 750; 5 – 1000; 6 – 1500; 7 – 2000; 8 – 4000; 9 – 5000; 10 – после предварительной поляризации постоянным током при 100 А/м^2; б – зависимость стационарного потенциала титанового электрода после поляризации постоянным током при различных плотностях тока; в – зависимость стационарного потенциала титанового электрода после предварительной поляризации переменным током при различных плотностях тока

ствует о росте оксидного слоя на поверхности титана, и практически не меняется по истечении 1000 с, достигая значения +191,3 мВ.

Стационарный потенциал титанового электрода после поляризации постоянным током (рис. 5 кривая 3), смещается в сторону отрицательных значений с потенциала +453,3 мВ до +191 мВ, это свидетельствует о прекращении роста оксидного слоя и о его стабилизации.

Стационарный потенциал электрода поляризованного промышленным переменным током (рис. 5 кривая 2) с небольшой скоростью смещается в сторону отрицательных значений. Это может служить дополнительным доказательством формирования на поверхности электрода оксидного слоя, обладающего пористой структурой.

Таким образом, нами рассмотрен процесс анодного растворения титана методом снятия циклических поляризационных кривых, изучено влияние на этот процесс скорости развертки потенциала, температуры электролита, концентрации серной кислоты. Исследовано влияние предварительной поляризации электрода постоянным и переменным токами (при различных плотностях тока) на величину стационарного потенциала и на изменение его с течением времени. Полученные данные позволяют объяснить механизм растворения титана при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Очевидно, что в анодном полупериоде происходит растворение титана, образование и утолщение оксидного слоя, а в катодном – выделение водорода, частичное восстановление оксидной поверхности и формирование пористой структуры. Все это в целом позволяет полагать, что при поляри-



C H_2SO_4 = 1M, t=30°C,

Ри. 5. Зависимость стационарного потенциала титанового электрода от времени при различных условиях: 1 – предварительно неполяризованный электрод; 2 – после предварительной поляризации переменным током при i=1000 А/м^2, τ =1мин; 3 – после предварительной поляризации постоянным током при i=50 А/м^2, τ=1мин

зации титанового электрода промышленным переменным током частотой 50 Гц, в анодном и катодном полупериодах переменного тока, протекают очень сложные электрохимические процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Клинов И.Я.* Коррозия химической аппаратуры. Коррозионностойкие материалы. Уч. пособие. - М.: Машиностроение, 1967. 462 с.

2. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные материалы. - М.: Металлургия, 1986. 359 с.

3. *Акшенцева Л.П.* Металлография коррозионностойких сталей и сплавов. - М.: Металлургия, 1991. 287 с.

4. *Ульянин Е.А.* Коррозионностойкие стали и сплавы: Справочник. - М.: Металургия, 1980. 208 с.

5. *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.* Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336 с.

6. *Баешов А.* Электрохимические процессы при поляризации промышленным переменным током. Мат. межд. научно-практич. конф. «Современное состояние и перспективы развития науки, образования в центральном Казахстане», Караганда, 2008. С. 200-205.

7. *Баешов А., Букетов Г.К., Рустембеков К.Т.* Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током // Термодинамика и кинетика технологических процессов: Сб. науч. труд. / Караганда, КарГУ, - 1992. - С. 66.

8. *Белов А.Н., Гаврилов С.А., Орлов И.Ю., Шевяков В.И.* Особенности формирования пористых наноструктур анодного оксида титана. Сб. трудов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007» 2007., Новосибирск С.354

9. *Петухов Д.И., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин Л. В., Третьяков Ю. Д.* Синтез и исследование свойств пленок пористого TO_2, полученных анодным окислением. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ №1(45) (2007) С. 65-69.

10. *Ханова Е. А., Коробочкин В. В.* Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. –№ 3. – С. 89-94.

11. *Васько А.Т., Ковач С.К.* Электрохимия тугоплавких металлов. – К.: Техника, 1983. - 160 с.

Резюме

Потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдістері арқылы алдынала поляризацияланған титанның алғашқы сәттердегі еру процестері қарастырылған. Потенциалдың берілу жылдамдығы, электролит температурасы, күкірт қышқылы концентрациясы әсерлері зерттелген. Алдынала тұрақты және айнымалы токтармен (әртүрлі ток тығыздықтарында) поляризацияланған электродтардың, стационарлы потенциалдың мәніне және олардың уақыт бойынша өзгерісіне әсерлері зерттелген. Бұл алынған мәліметтер, жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титан электродының еру механизмін түсіндіруге мүмкіншілік береді. Алынған мәліметтер, анод жартылый периодында титан еритіндігін, бетіндегі тотық қабатының біртіндеп қалыңдайтындығын, ал катод жартылай периодында-сутегінің бөлінетіндігін тотық қабатының тотықсыздануының орын алатындығын, нәтижесінде олардың кеуекті құрылымы қалыптасатындығы көрсетілген.

Summary

It was shown the process of initial dissolution beforehand polarized titanium by registration potentiodynamic polarization curves. Influence of current density on electrodes, concentrations and temperatures of the electrolyte. It has been explored influence to preliminary polarization of the electrode direct and alternating current (under different density of the current) on value of the stationary potential and on changing it in the course of time. It has been found data allow explaining the mechanism of the dissolution of titanium at polarization by sinusoidal alternating current of 50 Hz industrial frequency. Obviously, that in anode half-period the dissolution of titanium occurs, formation and increasing of oxide films, but in cathode - reduction of hydrogen, partial reconstruction of titanium's surface and shaping the porous structure.

Поступила 09.09.09