

УДК 541.135:620.193:669.295

В.В. Малишев^(1,2), професор, д.т.н.Н.М. Ускова⁽¹⁾, ст. науковий співробітник, к.х.н.О.С. Подиман⁽¹⁾, інженерГ.Ф. Нікуліна⁽²⁾, доцент, к.х.н.В.Г. Глушаков⁽¹⁾, інженерБ. Лі⁽³⁾, професор

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ВОЛЬФРАМОВИХ ПОКРИТТІВ ІЗ ВОЛЬФРАМАТНО-ПІРОСУЛЬФАТНИХ РОЗПЛАВІВ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНУ І КОРОЗІЙНУ ПОВЕДІНКУ ТИТАНУ

⁽¹⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ

⁽²⁾ Університет «Україна», м. Київ

⁽³⁾ Східно-Китайський університет науки і технологій, м. Шанхай, КНР

Рассмотрена возможность повышения коррозионной стойкости титана пос-редством нанесения гальванопокрытий вольфрама из расплавов. Методами по-тенциометрии, вольтамперометрии, потенцио- и гальваностатического электролиза изучено электрохимическое поведение вольфраматно-пиро-сульфатных расплавов. Показано, что в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ можно реализовать многоэлект-ронные равновесия и процессы с участием дивольфрамат-ионов. Установлено, что эффективность катодного процесса на покрытии выше, чем на самом вольфраме, что позволяет перевести титан в пассивное состояние и обеспечить электрохимическую защиту.

Ключевые слова: вольфрам, электролиз, расплав, покрытие, коррозия

Розглянуто можливість підвищення корозійної стійкості титану за допомогою нанесення гальванопок-риття вольфраму з розплавів. Методами потенціометрії, вольтамперометрії, потенціо- та гальвано-статичного електролізу вивчено електро-хімічну поведінку вольфраматно-піросульфатних розплавів. Показано, що в розплаві $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ можна реалізувати багатоелектронні рівноваги та процеси за участю дивольфрамат-іонів. Встановлено, що ефективність катодного процесу на покритті вище, ніж на самому вольфрамі, що дає змогу привести титан до пасивного стану та забезпечити електрохіміч-ний захист.

Ключові слова: вольфрам, електролиз, розплав, покриття, корозія

The possibility to increase titanium corrosion resistance by tungsten galvanic coatings deposition from melts was investigated. Methods of potentiometry, voltammetry, potentiostatic and galvanostatic electrolysis were used to study the electrochemical behaviour of tungstate-pyrosulphate melts. It was shown that, in $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ melt, multi-electron equilibria and processes can be implemented involving ditungstate ions. It is determined that effectiveness of the cathodic process at the coating surface is higher than at the tungsten by itself which allows to passivate titanium and to provide electrochemical protection.

Key words: tungsten, electrolysis, melt, coating, corrosion

Вступ. У зв'язку з широким застосуванням вольфраму як компонента корозійностійких ста-лей і сплавів, покриттів на різних матеріалах, а також для поверхневого модифікування металів, значно зростає інтерес до вивчення корозійно-електро-хімічної поведінки даного металу в аг-ресивних середовищах.

Аналіз досягнень. Для поверхневого моди-фікування титану використовують різні методи. Наприклад, нанесення покриттів металів плати-нової групи підвищує корозійну стійкість титану в гарячих розчинах кислот на кілька порядків [1,2]. Проте застосування такого способу захис-ту обмежено вартістю благородних металів. У

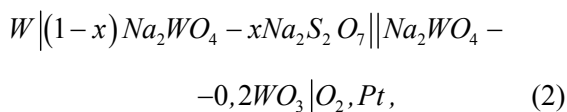
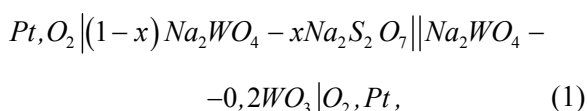
роботах [1,3,4] показана перспективність легу-вання титану молібденом, але для досягнення значної корозійної стійкості рівень легування повинен бути не нижче 20...25 %. Його успішно досягають, наприклад, поверхневим легуванням титанових зразків молібденом з використанням метода вакуумного напилення [5]. В роботах [6-8] показано, що метод високотемпературного електрометалургійного синтезу (ВЕС) з іонних розплавів дозволяє познизити температуру легу-вання титану молібденом, вольфрамом та їх кар-бїдами до 1073...1173 К і суттєво скоротити тривалість процесу. При цьому корозійна стій-кість зразків сталі 3 та сталі 45 у розчинах хло-риду натрію, гарячих концентрованих і розведе-них розчинах соляної, сірчаної та фосфорної ки-слот значно зростає.

Можливість електроосадження вольфраму з вольфраматних розплавів визначається регулюванням їх кислотно-лужних властивостей [6,9-13]. Для змінювання зазначених властивостей вольфраматного розплаву раніше застосовували різні акцептори кисневих іонів: катіони лужних і лужноземельних металів, аніони PO_3^- , молекули MoO_3 , WO_3 , CO_2 і B_2O_3 [6,7]. Показано, що кислотно-лужні властивості розплавів, які містять зазначені акцептори кисневих іонів, впливають на склад електрохімічно-активних частинок, протікання електродних процесів і склад катодних продуктів. Можливість електроосадження різних типів структур катодних осадів з іонних розплавів показана у роботах [14-17].

Вольфрам не знайшов широкого промислового застосування як конструкційний матеріал з причини дефіцитності [1,8-10,18], але є вельми важливим легуючим компонентом під час нанесення покриттів.

Постановка завдання. Метою роботи є вивчення впливу кислотного додавання піросульфату натрію на утворення електроактивних частинок у вольфраматному розплаві, склад і структуру катодних осадів; а також вивчення електрохімічної та корозійної поведінки титану з покриттям вольфраму, нанесеним методом ВЕС, у розведених розчинах сірчані кислоти.

Матеріали та методика досліджень. Для вивчення змінювання активності компонентів у цьому розплаві методом потенціометрії за рівноважних умов вивчено ЕРС наступних осередків:



де x – мольна частка $Na_2S_2O_7$ у цьому розплаві.

Методику потенціометричних вимірювань та устрій платино-кисневого електрода порівняння описано у роботах [6,7]. ЕРС ланцюгів (1) і (2) вимірювали в інтервалі концентрацій піросульфату натрію 0...10 мол. %. Дослідження виконували у трьохелектродному кварцовому осередку за температури 1173 К. Методом дослідження було обрано вольтамперометрію з одиничним та циклічним розгорненням потенціалу. Платиновий тигель служив анодом і контейнером для розплаву. Як індикаторні електро-

ди використовували срібні та вольфрамові дроти діаметром 1,0 мм, а як електрод порівняння – напівелемент $Na_2WO_4 \cdot xNa_2S_2O_7 \left| O_2, Pt \right.$. Аналіз та оцінку кінетичних параметрів електродного процесу здійснювали з позиції теорії стаціонарних і нестаціонарних електродних процесів [18-20].

Гальванічне осадження вольфраму на титанові зразки марки ВТ 1-0 виконували методом ВЕС з розплавів 85 мол. % Na_2WO_4 – 15 мол. % $Na_2S_2O_7$ за температури 1073...1248 К і катодної щільності струму 0,04...0,15 А/см² на повітрі. Максимальна товщина покриття складала 500 мкм.

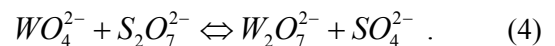
Результати та їх обговорення.

Електрохімічне вивчення розплавів вольфрамат натрію-піросульфату натрію та електроосадження із них вольфрамових покриттів. Експериментальний хід залежності платино-кисневого електрода (рис. 1,а) можна пояснити розвитком нами іонної моделі будови вольфраматних розплавів. Як відомо, у чистому вольфраматному розплаві існує рівновага:



з константою $K = [WO_4^{2-}]^2 / [O^{2-}][W_2O_7^{2-}]$.

Під час додавання акцепторів кисневих іонів $Na_2S_2O_7$ до розплаву вольфраму натрію є можливим перебіг реакції:



Ймовірність протікання реакції (4) підтверджується термодинамічним розрахунком її вільної енергії ΔG . Використовуючи довідкові дані [21,22], одержали значення ΔG за температури 1173 К, яке складає -55,82 кДж/моль. Позначивши частку всіх «учасників» рівноваги (3) через « n » та беручи до уваги іонний баланс за вольфрамом: $nWO_4^{2-} + 2nW_2O_7^{2-} = 1$ можна вивести рівняння залежності потенціалу платино-кисневого електрода від концентрації піросульфату натрію. В розплавах, до яких вводять піросульфат натрію, утворюються іони $W_2O_7^{2-}$ за реакцією (4). В цьому разі, кількість грам-іонів $n(W_2O_7^{2-})$ дорівнює кількості доданих молей $n(S_2O_7^{2-})$. Відповідно, мольно-долеві концентрації іонів вольфраму та дівольфраму визначаються таким чином:

$$[WO_4^{2-}] = 1 - n[S_2O_7^{2-}]; \quad (5)$$

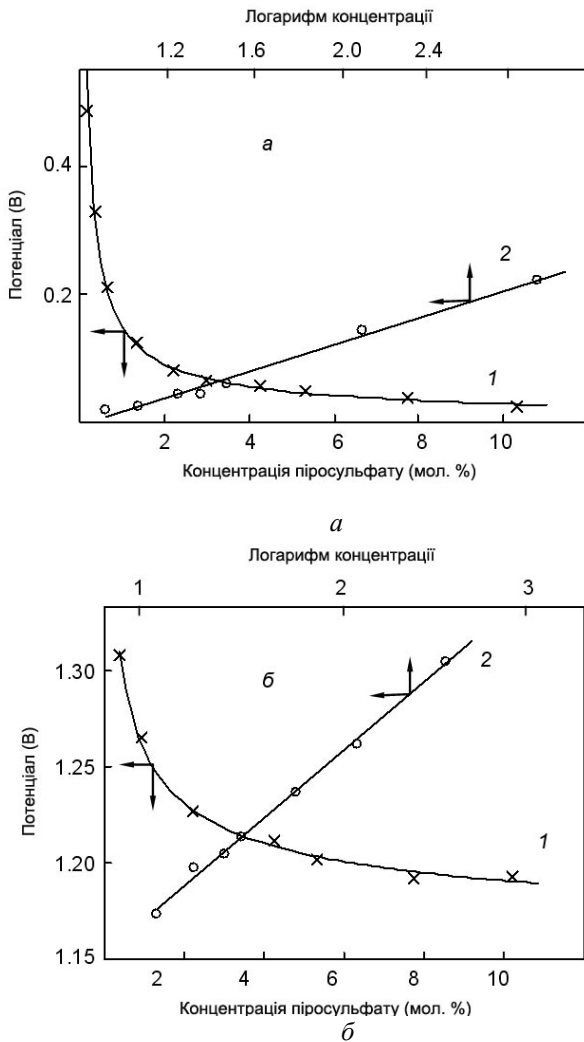
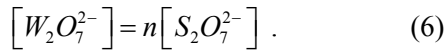


Рисунок 1 – Залежність потенціалу платино-кисневого (а) та вольфрамового (б) електродів від концентрації $Na_2S_2O_7$ (1) та її аналіз у логарифмічних координатах (2) у розплаві вольфраму натрію

Таке припущення надалі буде підтверджено прямо пропорційним характером залежності струму піка електровідновлення іонів $W_2O_7^{2-}$ від концентрації $S_2O_7^{2-}$.

Опускаючи математичні перетворення, одержують:

$$E_{O_2^-} = E^+ - \frac{27RT}{2F} \cdot \lg \frac{K \cdot nS_2O_7^{2-}}{(1 - 2nS_2O_7^{2-})^2} = E^+ - \frac{27RT}{2F} \cdot \lg \left[\frac{nS_2O_7^{2-}}{(1 - 2nS_2O_7^{2-})^2} \right] \quad (7)$$

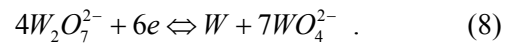
Відповідно до рівняння (7), коефіцієнт перед логарифмом для співвідношення у дужках повинен складати 0,116 В за температури 1173 К. Експериментальні дані, одержані із залежностей

$E(O_2^-/O_2) = C(Na_2S_2O_7)$ показують, що у досліджуваному діапазоні концентрацій піросульфату натрію коефіцієнт перед логарифмом становить 0,112...0,121 В (рис. 1,а), що свідчить про можливість перебігу реакції (4) у даній області концентрацій піросульфату натрію.

Зіставлення коливальних ІК-спектрів і дифракційних рентгенівських спектрів індивідуальних плавів солей Na_2WO_4 , $Na_2W_2O_7$, $Na_2S_2O_7$ та суміші Na_2WO_4 - $Na_2S_2O_7$ підтверджує появу дівольфрама-іонів у вольфрама-іонних розплавах за додаванням піросульфату натрію.

Значення константи рівноваги K визначали вирішенням рівняння (8), взятого для двох значень $E(O_2^-/O_2)$ для стехіометричного Na_2WO_4 та розплаву Na_2WO_4 -1 мол. % $Na_2S_2O_7$. Вирішуючи зазначену систему одержують, що $K = 10^{9,7}$; $E(O_2^-/O_2) = -1,061$ В; $nO_2^- = 10^{-4,85}$. Одержані результати узгоджуються з даними робіт [6,7].

Кількість електронів, яка припадає на одну електроактивну частинку, що обчислено з коефіцієнта перед логарифмом залежності $dE/d \lg C(Na_2S_2O_7)$ (рис. 1,б), дорівнює 1,5. Цьому значенню кількості електронів відповідає електродна реакція:



На графіках стаціонарних і нестаціонарних вольтамперних залежностей вольфрама-іонних розплавів, що містять піросульфат натрію, спостерігали хвилю відновлення за потенціалів, що складають -1,1...1,2 В (рис. 2). Значення граничних струмів є пропорційними не загальній концентрації вольфраму в розплаві, а концентрації доданого піросульфату натрію. Процес відновлення протікає в одну стадію. Збільшення швидкості поляризації до 10 В/с не дозволяє виявити стадійність процесу. Продуктом електролізу розплаву за потенціалу -1,2 В є металевий вольфрам.

Залежність струму піка від концентрації піросульфату натрію за різної швидкості поляризації носить прямо-пропорційний характер. Значення $i_p/V^{1/2}$ залишаються практично постійними в інтервалі швидкості поляризації 0,05...2 В/с (табл. 1). Значення кінетичної константи $i_p/n \cdot F \cdot C$ для стаціонарних хвиль становить $(0,74 \dots 0,91) \cdot 10^{-6}$ м/с і є порівняним зі значенням для дифузійного доставляння реагуючих речовин до поверхні електрода. Пропорційна залеж-

ність $i_p = C(Na_2S_2O_7)$, сталість значень $i_p/V^{1/2}$ у широкому діапазоні швидкості поляризації та значень $i_p/n \cdot F \cdot C$ свідчать про лімітування електродного процесу дифузією електроактивних частинок до поверхні електрода.

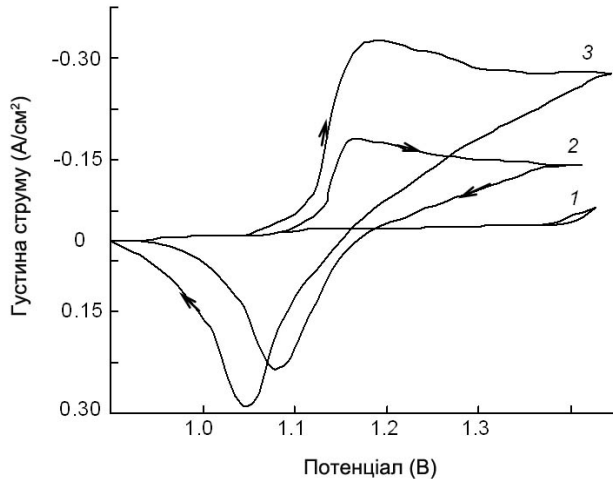


Рисунок 2 – Вольтамперні залежності вольфраматних розплавів за $C(Na_2S_2O_7) \cdot 10^4$, що дорівнює 0 (1), 3 (2) або 22,5 (3) моль/см³ за $T = 1173$ К, катод - срібло, швидкість поляризації - 0,5 В/с.

Із рівняння константи рівноваги K для реак-

Таблиця 1 – Відношення струму піку до швидкості поляризації від швидкості поляризації для процесу електровідновлення вольфрамат-іонів за $T = 1173$ К

$V^{1/2}, B^{1/2} c^{-1/2}$	0.32	0.44	0,63	0.71	1.00	1.41	1.58
$C(Na_2S_2O_7) = 6 \cdot 10^{-4}$, моль/см ³							
$i_p/V^{1/2}, A \text{ cm}^{-2} B^{-1/2} c^{1/2}$	1.32	1.21	1.18	1.16	1.13	1.12	1.11
$C(Na_2S_2O_7) = 24 \cdot 10^{-4}$, моль/см ³							
$i_p/V^{1/2}, A \text{ cm}^{-2} B^{-1/2} c^{1/2}$	0,89	0.81	0.79	0.77	0.75	0.74	0.73
$C(Na_2S_2O_7) = 30 \cdot 10^{-4}$, моль/см ³							
$i_p/V^{1/2}, A \text{ cm}^{-2} B^{-1/2} c^{1/2}$	0.35	0.33	0.31	0.30	0.30	0.29	0.29

Таблиця 2 – Кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі електровідновлення дівольфрамат-іонів в розплаві $Na_2WO_4-Na_2S_2O_7$.

$C Na_2S_2O_7 \cdot 10^4$, моль/см ³	$\Delta E/\Delta \lg(i_d - i)$	n	n із $E_{p/2} - E_p$
2,0	0,036	6,2	6,0
3,0	0,038	6,1	6,0
5,0	0,038	6,1	6,1
10,0	0,039	5,9	5,8
15,0	0,040	5,7	5,8
20,0	0,042	5,5	5,7

Теоретичне значення нахилу для шестиелектронної зворотної реакції складає 39 мВ. Близькість значень експериментального та теорети-

ції (3) визначають рівноважну концентрацію електроактивних частинок, що становить $W_2O_7^{2-} = 10^{-5} \dots 10^{-7}$ мол. % та є значно нижчою межею чутливості вольтамперометрії. Піросульфат натрію, як акцептор кисневих іонів, зміщує рівновагу реакції (3) вліво. Концентрація електроактивних частинок $W_2O_7^{2-}$ в розплаві підвищується, при цьому їх відновлення відбувається за потенціалів $-(1,1 \dots 1,2)$ В, що є більш позитивним, ніж відновлення вольфрамат-іонів за $-(1,8 \dots 2,0)$ В. Сумарний електродний процес має вигляд реакції (9).

Для з'ясування характеру стадії перенесення заряду (9) та визначення кількості електронів, що беруть участь в електродному процесі, стаціонарні вольтамперні залежності проаналізували в напівлогарифмічній системі координат $E - \lg(i_d - i)$ (рис. 3). Нахил залежності $E - \lg(i_d - i)$ для досліджуваних концентрацій піросульфату натрію становить 36...42 мВ, а значення $n = 5,6 \dots 6,2$ (табл. 2).

чною нахилу свідчить про зворотний характер стадії перенесення заряду (8), що підтверджується також наступними експериментальними

даними: потенціал виділення та потенціал напівхвилі не залежать від швидкості поляризації аж до 0,2...0,5 В/с (табл. 3), концентраційна залежність потенціалу рівноваги (6) описується рівнянням Нернста. Кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі, для концентрацій $Na_2S_2O_7$ до 15 мол. % визначено також з напівширини піків нестационарних вольт-амперних залежностей за критерієм Мацуада-Аябе [23]. Для різних швидкостей поляризації (0,04...0,20 В/с), значення $n = 5,8...6,1$ (табл. 2).

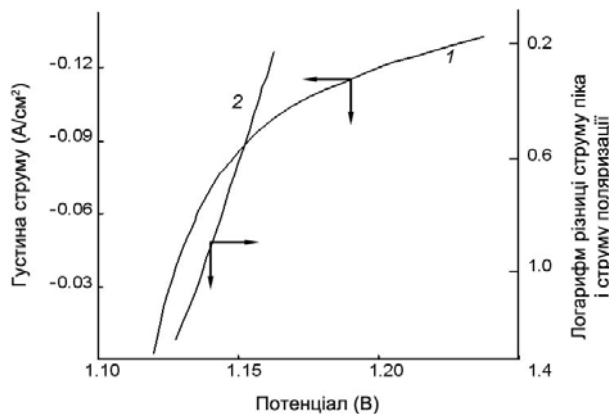


Рисунок 3 – Поляризація вольфрамового електрода (1) та її аналіз у напівлогарифмічній системі координат (2) за $V = 10$ мВ/с, $T = 1173$ К і $C(Na_2S_2O_7) = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/см³

Вольфраматно-піросульфатний розплав було використано нами для електроосадження вольфрамових покриттів. Оптимальна концентрація $Na_2S_2O_7$ становила 2,5...15,0 мол. %. За значної концентрації $Na_2S_2O_7$ не зафіксовано створення зчепленого покриття. Суцільні покриття

одержують за температури 1073...1248 К і щільності струму до 0,15 А/см². За температури нижче 1073 К і щільності струму вище ніж 0,15 А/см² виходять порошкові осади. Товщина покриття на графіті, міді, нікелю, сталі досягає 150 мкм, його мікротвердість становить 3,6...4,2 ГПа.

Збільшення швидкості поляризації більш ніж на 0,5 В/с призводить до переходу від зворотного електродного процесу до квазізворотного. Це підтверджується також відхиленням залежності $i_p/V^{1/2}$ від прямо лінійного характеру та залежністю потенціалу піку та напівпіку від швидкості поляризації (табл. 3).

Для успішного здійснення нанесення покриття потенціал корозії повинен бути більш позитивним щодо потенціалу осадження вольфраму (-1,0...1,3) В, щодо платино-кисневого електрохімічного синтезу (O_2)Pt/ $Na_2WO_4-0,2WO_3$ у досліджуваному розплаві). Тому для оцінки виконання зазначеної вище умови було виміряно стаціонарні потенціали титану в розплаві $Na_2WO_4 - 15$ мол. % WO_3 . Зазначені потенціали титану не встановлювалися протягом тривалого часу та стрибкоподібно змінювалися. Мабуть, це пов'язано з розчиненням кисню у поверхневому шарі електрода. Вивчення титанових зразків після потенціометричних вимірювань показало наявність оксидних фаз у слабо зчепленому поверхневому шарі зразків. Методом рентгенофазового аналізу поверхневого шару виявлено фази Ti , TiO та TiO_2 .

Таблиця 3 – Змінювання потенціалу напівхвилі від швидкості поляризації за $T = 1173$ К

$V, \text{В с}^{-1}$	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0
$C(Na_2S_2O_7) = 30 \cdot 10^{-4}$, моль/см ³							
$E_{1/2}, \text{В}$	-1,140	-1,145	-1,150	-1,152	-1,200	-1,259	-1,325
$C(Na_2S_2O_7) = 36 \cdot 10^{-4}$, моль/см ³							
$E_{1/2}, \text{В}$	-1,100	-1,109	-1,125	-1,132	-1,150	-1,201	-1,252
$C(Na_2S_2O_7) = 42 \cdot 10^{-4}$, моль/см ³							
$E_{1/2}, \text{В}$	-1,072	-1,080	-1,085	-1,091	-1,125	-1,155	-1,210

Для одержання зчеплених покриттів необхідно усунути оксидні фази титану. Тому перед осадженням вольфраму на титан поверхню останнього піддавали нікелюванню з водних розчинів відповідно до рекомендацій роботи [24] або поверхневого азотування в атмосфері азоту, нагрітого до температури 873...973 К. Для нанесення нікелевих покриттів на титан використовували наступні електроліти та умови: 1) 230...460 г/л $Ni(BF_4)_2$ (рН = 0,7...2,8; $T =$

298...353 К; $i_k = 0,5...30$ А/дм²); 2) 250...350 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 5...6 г/л NaF , 0,4...0,8 г/л формальдегіду (рН = 5,8...6,0; $T = 313...323$ К; $i_k = 3...5$ А/дм²). Електроосадження здійснювали до товщини нікелевого покриття 20...30 мкм. Для нікелю за температури 173 К стаціонарний потенціал у розплаві $Na_2WO_4 - 15$ мол. % WO_3 щодо платино-кисневого електрода порівняння складає (-0,85...0,91) В, що значно позитивніше потенціалу осадження вольфраму.

Мікрофотографія шліфа поперечного перерізу азотованого титанового зразка з покриттям вольфраму підтверджує, що на сколах цих зразків чітко спостерігають відсутність непокритих ділянок. Фазовий аналіз поверхневого шару зразків після нанесення покриттів показав наявність інтенсивних ліній вольфраму, мікротвердість якого складала 4,0...4,2 ГПа. Значення мікротвердості шарів, прилеглих до покриття підкладки, зростають, що свідчить про взаємну дифузію елементів покриття й основи. Додатковим доказом наявності дифузійної зони, що забезпечує адгезію покриття з основою, є результати аналізу шліфів на рентгенівському мікроаналізаторі MS-46 «Cameca». Концентраційні криві розподілу титану та вольфраму є аналогічними та плавно змінюються від максимуму до мінімуму (фону) в протилежних напрямках, це свідчить про наявність дифузійної зони між покриттям та основою. Протяжність дифузійної зони становить 5...8 мкм.

Випробування зразків титану, вольфраму та титану з вольфрамовим покриттям на корозійну стійкість виконували у розчині сірчаної кислоти (9,5 м.ч.) за температури 343...353 К, реєструючи за часом змінювання потенціалу та швидкості корозії. Швидкість корозії визначали фотокolorиметрично (за кількістю титану та вольфраму в розчині) [25]. Також вивчали анодну та катодну поляризацію титану, вольфраму й титану з вольфрамовим покриттям за швидкості розгортки 50 мВ/с (рис. 4). Всі потенціали перераховані щодо нормального водневого електрода.

Потенціал корозії титану з покриттям вольфраму суттєво зростає з $-(0,59...0,61)$ до $(0,26...0,31)$ В, переходячи у пасивно-активну область титану (табл. 4), та всього лише на $0,02...0,04$ В не досягаючи потенціалу корозії вольфраму. Фотокolorиметричний аналіз розчину виконували через 5, 10, 15 і 20 годин випробувань. Середня швидкість розчинення титану, що розрахована за ці проміжки часу, для зразка з покриттям є постійною та становить $0,005...0,01$ г/(м²·год). Швидкість же розчинення титану за потенціалу вільної корозії дорівнювала $19,1...19,3$ г/(м²·год). В результаті нанесення покриття швидкість розчинення титану зменшується в 2000...4000 разів. Швидкість розчинення титану без покриття за потенціалу $(0,30...0,31)$ В, що встановлювали на зразках з вольфрамовим по-

криттям, становить $0,41...0,50$ г/(м²·год).

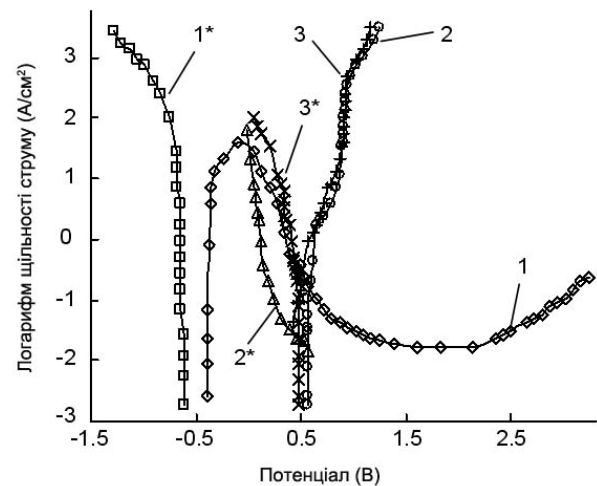


Рисунок 4 – Залежності логарифму щільності струму (мА·см⁻²) від потенціалу (В щодо н.в.е.) для анодної (1-3) і катодної (1* - 3*) поляризації титану (1, 1*), вольфраму (2, 2*) і титану з вольфрамовим покриттям (3, 3*) в розчині сірчаної кислоти (9,5 м.ч.) за $T = 348$ К. Швидкість поляризації – 50 мВ/с

Середня швидкість корозії вольфрамового покриття під час збільшення тривалості корозійних випробувань зменшувалася з $0,03...0,04$ г/(м²·год) у перші п'ять годин до $0,007...0,011$ г/(м²·год) через 20 годин. Подібне змінювання середньої швидкості корозії за часом було також виявлено за вивченням корозійно-електрохімічних властивостей вольфраму в розчинах сірчаної та соляної кислот різної концентрації.

Згідно кривим анодної поляризації (рис. 4) потенціал вільної корозії титану за умов експерименту становить $-(0,59...0,61)$ В. Він характеризується областю активного розчинення з відносно низьким критичним потенціалом пасивації $[-(0,27...0,29)$ В] і значним критичним струмом ($10...100$ А/см²). Для зразка вольфраму область активного розчинення є відсутньою, а він є пасивним аж до потенціалу перепасивації. Крива анодної поляризації титану з вольфрамовим покриттям є подібною до кривої для вольфрамового зразка та практично збігається з нею за потенціалу більше $0,8$ В. Потенціал зразка з покриттям є близьким до потенціалу перепасивації вольфраму. Анодний струм у пасивній і транспасивній областях є обумовленим, в основному, окисленням вольфраму до оксидних сполук $W(VI)$.

Таблиця 4 – Змінювання потенціалів корозії титану, вольфраму і титану з вольфрамовим покриттям за часом

Час, год	0	5	10	15	20
Потенціал корозії титану, В	-0,58	-0,60	-0,63	-0,65	-0,67
Потенціал корозії вольфраму, В	0,33	0,32	0,31	0,30	0,29
Потенціал корозії титану з покриттям вольфраму, В	0,30	0,26	0,22	0,18	0,14

Відповідно до катодних поляризаційних кривих (рис. 4) щільність струму катодних процесів на вольфрамовому зразку та титані з покриттям з нього є значно вищою, ніж на титані без покриття.

Катодна крива вольфраму перетинає анодну криву практично на самому початку активно-пасивної області та за сумарних площин електродів, вольфрамове покриття на титані не дозволяє завершити пасивацію титанового анода. Катодна крива вольфрамового покриття перетинає анодну криву титану безпосередньо близько до пасивної області та покриття катоду є більш ефективним.

Висновки.

1. Дослідження системи за рівноважних та

нерівноважних умов показують, що у розплаві $Na_2WO_4-Na_2S_2O_7$ можна реалізувати багатоелектронні рівноваги і процеси за участю дівольфрама-іонів.

2. Гальванічне покриття вольфрамом поверхні титану переводить титан в пасивний стан і зменшує швидкість його корозії в H_2SO_4 (9,5 м.ч.) за температури 343...353 К у 2000...4000 разів.

3. Анодна та катодна поведінка зразків титану з вольфрамовим покриттям визначається електрохімічними властивостями вольфраму. Ефективність катодного процесу на покритті вище, ніж на самому вольфрамі, що дозволяє перевести титан в пасивний стан і забезпечити електрохімічний захист.

Бібліографічний список

1. **Томашов, Н. Д.** Коррозионная стойкость титана в растворах кислот [Текст] / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, Л. П. Корниенко // Коррозионная стойкость титана в технологических средах химической промышленности : сборник научных трудов. – М. : НИИТЭХИМ, 1982. – С. 18-25. – Библиогр.: с. 26.
2. **Томашов, Н. Д.** Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы [Текст] / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М. : Металлургия, 1993. – 416 с. – Библиография в конце каждой главы. – 250 экз. – ISBN 5-229-00923-3.
3. **Щербаков, А. И.** О влиянии Mo, W, Ni на пассивируемость и устойчивость пассивного состояния титана [Текст] / А. И. Щербаков, И. В. Касаткина, Н. Д. Томашов // Защита металлов – 1990. – Т. 26, № 6. – С. 992-996. – Библиогр.: с. 996.
4. **Щербаков, А. И.** Избирательное растворение бинарных сплавов Ti-Mo [Текст] / А. И. Щербаков, В. Н. Дорофеева, Г. М. Плавник // Там же. – 1992. – Т. 28, № 3. – С. 364-368. – Библиогр.: с. 368.
5. **Касаткин, А. В.** Электрохимическое и коррозионное поведение титана с молибденовым покрытием, нанесенным методом вакуумного напыления [Текст] / А. В. Касаткин, Л. П. Корниенко, Г. П. Чернова, С. Г. Андрушин // Там же. – 1998. – Т. 34, № 1. – С. 21-25. – Библиогр.: с. 25.
6. **Малишев, В. В.** Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах [Текст] / В. В. Малишев. – Київ : Видавництво Університету «Україна», 2004. – 326 с. – Библиогр.: с. 293-323. – 300 экз. – ISBN 966-7979-52-0.
7. **Ускова, Н. Н.** Электрохимическое изучение расплавов вольфрамат натрия – пиросульфат натрия и осаждение из них вольфрамовых покрытий [Текст] / Н. Н. Ускова, С. Ю. Сарычев, В. Г. Глушаков, В. В. Малышев // Расплавы. – 2005. – № 5. – С. 48-54. – Библиогр.: с. 54.
8. **Малышев, В. В.** Механизмы электровосстановления и электроосаждение покрытий металлами VIA группы из ионных расплавов [Текст] / В. В. Малышев // Физико-химия поверхности и защита металлов. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 339-357. – Библиогр.: с. 356-357.
9. **Sadoway, D. R.** The electrochemical processing of refractory metals [Text] / D. R. Sadoway // JOM. – 1991. – Vol. 43, Iss. 7. – P. 15-19. – Bibliog.: p. 19.
10. **Stern, K. H.** Metallurgical and Ceramic Protective Coatings [Text] / K. H. Stern. – London : Chapman & Hall, 1996. – 341 p. – Bibliog.: p. 337-340. – 1000 copy. – ISBN 978-94-009-1501-5.
11. **Abbott, A. P.** Application of ionic Liquids to the electrodeposition of Metals [Text] / A. P. Abbott, K. J. McKenzie // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 37, Iss. 8. – P. 4265-4279. – Bibliog.: p. 4277-4279.
12. **Kuznetsov, S. A.** Electrochemistry of Refractory Metals in Molten Salts: Application for the Creation of New and Functional Materials [Text] / S. A. Kuznetsov // Pure Appl. Chem. – 2009. – Vol. 81, No 8. – P. 1423-1439. – Bibliog.: p. 1437-1439.

13. **Мальшев, В. В.** Термодинамическое обоснование и практическая реализация регулирования кислотно-основных взаимодействий в вольфраматных расплавах [Текст] / В. В. Мальшев, В. В. Соловьев, Л. А. Черненко и др. // Вісник Кременчуцького національного університету ім. М. Остроградського. – 2013. – № 2 (79). – С. 180-187. – Библиогр.: с. 187.
14. **Malyshev, V.** Electrodeposition of different types of tungsten cathode deposits from ionic melts [Text] / V. Malyshev // Materials Science. – 2011. – Vol. 47, No 3. – P. 345-354. – Bibliog.: p. 353-354.
15. **Malyshev, V.** Formation of cathode products of electrolysis of tungstate-molybdate melts [Text] / V. Malyshev // Materials Science. – 2012. – Vol. 48, No 2. – P. 208-212. – Bibliog.: p. 212.
16. **Malyshev, V.** Management of structure of molybdenum and tungsten coatings in molybdate-tungstate melts [Text] / V. Malyshev, D. Shakhnin // Materials Science. – 2012. – Vol. 48, No 3. – P. 375-383. – Bibliog.: p. 382-383.
17. **Мальшев, В. В.** Различные типы структур катодных осадков при электроосаждении вольфрама из ионных расплавов [Текст] / В. В. Мальшев // Кристаллография. – 2013. – Т. 58, № 1. – С. 120-127. – Библиогр.: с. 126-127.
18. **Хеммис, Г.** Методы исследования быстрых реакций [Текст] / Г. Хеммис. – М.: Мир, 1983. – 264 с. – Библиография в конце каждой главы. – 300 экз.
19. **Bagotsky, V. S.** Fundamentals of Electrochemistry [Text] / V. S. Bagotsky – New York : J. Wiley & Sons, 2005. – 752 p. – ISBN 978-0-471-70058-6. – Bibliog.: p. 640-748. – 600 copy.
20. **Bier, A.** Electrochemistry. Theory and Practice [Text] / A. Bier. – New York : Nach Company, 2010. – 736 p. – Bibliog.: p. 653-732. – 500 copy. – ISBN 988-1-461-54258-7.
21. **Наумов, Г. В.** Справочник термодинамических величин [Текст] / Г. В. Наумов, В. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с. – Библиогр.: с. 193-233. – 3500 экз.
22. **Chase, M. W.** JANAF Thermodynamical tables [Text] / M. W. Chase, J. L. Curnutt, A. T. Hu and etc. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1974. – Vol. 3, No 2. – P. 311-480. – Bibliog.: p. 474-478.
23. **Плэмбек, Д.** Электрохимические методы анализа [Текст] / Д. Плэмбек. – М.: Мир, 1985. – 496 с. – Библиография в конце каждой главы. – 450 экз.
24. **Иванова, Н. Д.** Гальванотехника. Фторсодержащие электролиты и растворы [Текст] / Н. Д. Иванова, С. В. Иванов, Е. И. Болдырев. – Киев : Наукова думка, 1993. – 445 с. – Библиогр.: с. 395-434. – 300 экз.
25. **Пономарев, А. И.** Анализ сплавов на основе ниобия, титана, хрома [Текст] / А. И. Пономарев, Ю. И. Быковская, Л. И. Веселаго. – М.: Наука, 1979. – 149 с. – Библиогр.: с. 128-147. – 1500 экз.

Стаття надійшла до редакції 16.07.2015 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>