

### ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА

**Н. Н. Ускова, В. В. Малышев**

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины  
просп. Палладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина. E-mail: victor\_malyshev@mail.ru

**В. А. Косенко, С. А. Стукога**

Университет «Украина»  
ул. Львовская, 23, г. Киев, 03115, Украина.

**Бинг Ли**

Восточно-Китайский университет науки и технологии  
ул. Мейлонг, 130, Шанхай, 200237, КНР.

Рассмотрена возможность повышения коррозионной стойкости титана посредством нанесения гальванопокрытий вольфрама из расплавов. Фазовый анализ поверхностного слоя образцов после нанесения покрытий показал наличие интенсивных линий вольфрама. Микротвердость вольфрама составляла 4,0–4,2 ГПа. Значения микротвердости прилегающих к покрытию слоев подложки возрастают, что свидетельствует о взаимной диффузии элементов покрытия и основы. Дополнительным доказательством наличия диффузионной зоны, обеспечивающей адгезию покрытия с основой, являются результаты анализа шлифов на рентгеновском микроанализаторе MS-46 “Самеса”. Показано, что потенциал свободной коррозии титана в условиях эксперимента характеризуется областью активного растворения с относительно низким критическим потенциалом пассивации ( $-(0,27-0,29)$  В) и большим критическим током ( $10-100$  А/см<sup>2</sup>). Для образца вольфрама область активного растворения отсутствует, и он пассивен вплоть до потенциала перепассивации. Кривая анодной поляризации титана с вольфрамовым покрытием подобна кривой для вольфрамового образца и практически совпадает с ней при потенциале более 0,8 В. Потенциал образца с покрытием близок к потенциалу перепассивации вольфрама. Анодный ток в пассивной и транспассивной областях обусловлен, в основном, окислением вольфрама до оксидных соединений W(VI).

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

### ВПЛИВ ВОЛЬФРАМОВОГО ПОКРИТТЯ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ТА КОРОЗІЙНУ ПОВЕДІНКУ ТИТАНУ

**Н. М. Ускова, В. В. Малишев**

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України  
просп. Палладіна, 32/34, м. Київ, 03142, Україна. E-mail: victor\_malyshev@mail.ru

**В. А. Косенко, С. А. Стукога**

Університет «Україна»  
вул. Львівська, 23, м. Київ, 03115, Україна.

**Бинг Ли**

Східно-Китайський університет науки і технології  
вул. Мейлонг 130, 200237, Шанхай, КНР.

Розглянута можливість підвищення корозійної стійкості титану шляхом нанесення гальванопокрыттів вольфраму із розплавів. Фазовий аналіз поверхневого шару зразків після нанесення покриттів показав наявність інтенсивних ліній вольфраму. Микротвердість вольфраму складала 4,0–4,2 ГПа. Значення микротвердості прилеглих до покриттів шарів підложки зростають, що свідчить про взаємну дифузію елементів покриттів і основи. Додатковим доказом наявності дифузійної зони, що забезпечує адгезію покриття з основою, є результати аналізу шліфів на рентгенівському мікроаналізаторі MS-46 “Самеса”. Показано, що потенціал вільної корозії титану в умовах експерименту характеризується областю активного розчинення з відносно низьким критичним потенціалом пасивації ( $-(0,27-0,29)$  В) і великим критичним током ( $10-100$  А/см<sup>2</sup>). Для зразків вольфраму область активного розчинення відсутня, і він є пасивним аж до потенціалу перепасивації. Крива анодної поляризації титану з вольфрамовим покриттям подібна кривій для вольфрамового зразка та практично співпадає з нею при потенціалі більшому за 0,8 В. Потенціал зразка з покриттям близький до потенціалу перепасивації вольфраму. Анодний струм у пасивній та транспасивній областях обумовлений, в основному, окисненням вольфраму до оксидних сполук W(VI).

**Ключові слова:** вольфрам, електроліз, розплав, покриття, корозія.

**АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ.** В связи с широким применением вольфрама в качестве компонентов коррозионностойких сталей и сплавов, покрытий на различных материалах, для поверхностного моди-

фицирования металлов значительно возрос интерес к изучению коррозионно-электрохимического поведения вольфрама в агрессивных средах. Для поверхностного модифицирования титана используют раз-

личные методы. Например, нанесение покрытий металлов платиновой группы повышает коррозионную стойкость титана в горячих растворах кислот на несколько порядков [1, 2]. Однако применение такого способа защиты ограничено стоимостью благородных металлов. В работах [1, 3, 4] показана перспективность легирования титана молибденом. Однако для достижения высокой коррозионной стойкости уровень легирования должен быть не ниже 20–25%. Успешно он достигается, например, поверхностным легированием титановых образцов молибденом методом вакуумного напыления [5]. В работах [6–8] показано, что метод высокотемпературного электрометаллургического синтеза (ВЭС) из ионных расплавов позволяет снизить температуру легирования титана молибденом, вольфрамом и их карбидами до 800–900 °С и существенно сократить продолжительность процесса. При этом коррозионная стойкость образцов ст. 3 и ст. 45 в растворах хлорида натрия, горячих концентрированных и разбавленных растворах соляной, серной и фосфорной кислот, значительно возрастает.

Цель настоящей работы – изучение электрохимического и коррозионного поведения титана с покрытием вольфрама, нанесенным методом ВЭС, в разбавленных растворах серной кислоты. Как конструкционный материал вольфрам не нашел широкого промышленного применения по причине дефицитности [1, 9], но весьма важен как легирующий компонент при нанесении покрытий.

#### МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.

Гальваническое осаждение вольфрама на титановые образцы марки ВТ 1–0 осуществляли методом высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) из расплавов 95 мол. %  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 5 мол. %  $\text{WO}_3$  при температуре 850–900 °С и катодной плотности тока 0,04–0,12 А/см<sup>2</sup> в воздушной атмосфере. Максимальная толщина покрытия – 500 мкм.

Для успешного осуществления нанесения покрытия важным условием является то, что потенциал коррозии должен быть положительнее потенциала осаждения вольфрама (–(1,0–1,3) В относительно платино-кислородного электрохимического синтеза ( $\text{O}_2$ )Pt| $\text{Na}_2\text{WO}_4$ –0,2 $\text{WO}_3$  в исследуемом расплаве). Поэтому для оценки выполнения указанного выше условия были измерены стационарные потенциалы титана в расплаве  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ –5мол. %  $\text{WO}_3$ . Стационарные потенциалы титана не устанавливались в течение длительного времени и скачкообразно изменялись. По-видимому, это связано с растворением кислорода в поверхностном слое электрода. Изучение титановых образцов после потенциомет-

рических измерений показало наличие оксидных фаз в слабо сцепленном поверхностном слое образцов. Методом рентгенофазового анализа поверхностного слоя обнаружены фазы Ti, TiO, TiO<sub>2</sub>.

Для получения сцепленных покрытий необходимо было устранение оксидных фаз титана. Поэтому, перед осаждением вольфрама на титан последний подвергался никелированию из водных растворов в соответствии с рекомендациями [12] или поверхностному азотированию в атмосфере нагретого до 600–700 °С азота. Для нанесения никелевых покрытий на титан использовались следующие электролиты и условия:

1) 230–460 г/л  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$  (рН=0,7–2,8; Т=298–353 К;  $i_k = 0,5$ –30 А/дм<sup>2</sup>);

2) 250–350 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 5–6 г/л NaF, 0,4–0,8 г/л формальдегида (рН=5,8–6,0; Т=313–323 К;  $i_k = 3$ –5 А/дм<sup>2</sup>).

Электроосаждение осуществляли до толщины никелевого покрытия 20–30 мкм. Для никеля при 900 °С стационарный потенциал в расплаве  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ –5мол. %  $\text{WO}_3$  относительно платино-кислородного электрода сравнения составлял –(0,85–0,91) В, что значительно положительнее потенциала осаждения вольфрама.

Микрофотография шлифа поперечного сечения азотированного титанового образца с покрытием вольфрама представлена на рис. 1.

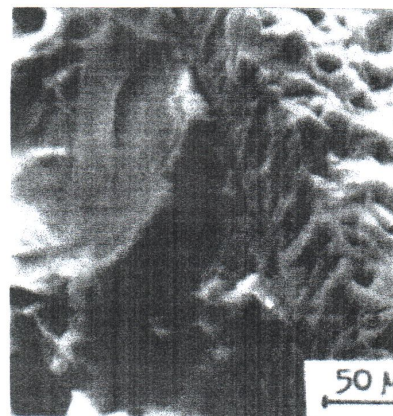


Рисунок 1 – Микрофотография шлифа поперечного сечения образца азотированного титана с гальванопокрытием вольфрама (x400). Катодная плотность тока при осаждении покрытия –0,06 А/см<sup>2</sup>, продолжительность осаждения – 1 час

На сколах этих образцов (рис. 2) отчетливо наблюдается отсутствие непокрытых участков. Фазовый анализ поверхностного слоя образцов после нанесения покрытий показал наличие интенсивных линий вольфрама.

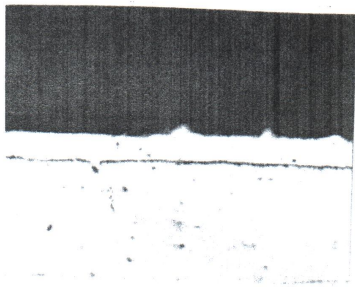


Рисунок 2 – Стереосканограма скола образца титана с гальванопокрытием вольфрама (x800, x1600)

Микротвердость вольфрама составляла 4,0–4,2 ГПа. Значения микротвердости прилегающих к покрытию слоев подложки возрастают, что свидетельствует о взаимной диффузии элементов покрытия и основы. Дополнительным доказательством наличия диффузионной зоны, обеспечивающей адгезию покрытия с основой, являются результаты анализа шлифов на рентгеновском микроанализаторе MS-46 “Самеса”. Концентрационные кривые распределения титана и вольфрама аналогичны. Они плавно изменяются от максимума до минимума (фона) в противоположных направлениях, свидетельствуя о наличии диффузионной зоны между покрытием и основой. Протяженность диффузионной зоны составляет 5–8 мкм.

Коррозионные испытания образцов титана, вольфрама и титана с вольфрамовым покрытием проводили в растворе серной кислоты (9,5 м.д.) при 70–80 °С, регистрируя во времени изменение потенциала и скорости коррозии (рис. 3). Скорость коррозии определяли фотоколориметрически (по количеству титана и вольфрама в растворе) [10]. Также изучали анодную и катодную поляризацию титана, вольфрама и титана с вольфрамовым покрытием при скорости развертки 50 мВ/с (рис. 4). Все потенциалы пересчитаны относительно нормального водородного электрода.

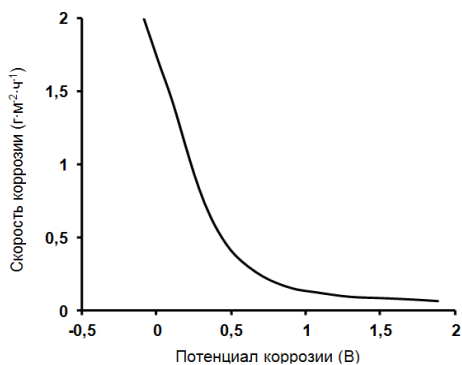


Рисунок 3 – Зависимость скорости коррозии титана (г·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>) от потенциала коррозии (В)

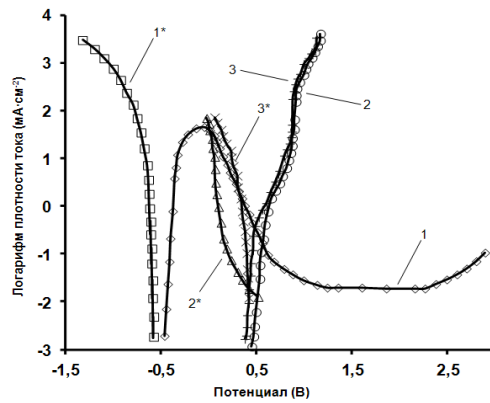


Рисунок 4 – Зависимости логарифма плотности тока (мА·см<sup>-2</sup>) от потенциала (В относительно н.в.э.) для анодной (1–3) и катодной (1\*–3\*) поляризации титана (1, 1\*), вольфрама (2, 2\*) и титана с вольфрамовым покрытием (3, 3\*) в растворе серной кислоты (9,5 м.д.) при 75°С. Скорость поляризации – 50 мВ/с

Потенциал коррозии титана с покрытием вольфрама существенно возрастает: с  $-(0,59-0,61)$  до  $(0,26-0,31)$  В, переходя в пассивно-активную область титана (табл. 1), и всего лишь на 0,02–0,04 В не достигая потенциала коррозии вольфрама. Фотоколориметрический анализ раствора проводили через 5, 10, 15 и 20 ч испытаний. Средняя скорость растворения титана, рассчитанная за эти промежутки времени, для образца с покрытием постоянна и составляет 0,005–0,01 г/(м<sup>2</sup>·ч). Скорость же растворения титана при потенциале свободной коррозии равнялась 19,1–19,3 г/(м<sup>2</sup>·ч). В результате нанесения покрытия скорость растворения титана уменьшается в 2000–4000 раз. Скорость растворения титана без покрытия при потенциале, устанавливаемом на образцах с вольфрамовым покрытием (0,30–0,31 В), составляла 0,41–0,50 г/(м<sup>2</sup>·ч) (рис. 3).

Таблица 1– Изменение потенциалов коррозии титана, вольфрама и титана с вольфрамовым покрытием во времени

Время, ч	0	5	10	15	20
Потенциал коррозии титана, В	-0,58	-0,60	-0,63	-0,65	-0,67
Потенциал коррозии вольфрама, В	0,33	0,32	0,31	0,30	0,29
Потенциал коррозии титана с вольфрамовым покрытием, В	0,30	0,26	0,22	0,18	0,14

Средняя скорость коррозии вольфрамового покрытия с увеличением длительности коррозионных испытаний уменьшалась с 0,03–0,04 г/(м<sup>2</sup>·ч) в первые 5 ч до 0,007–0,011 г/(м<sup>2</sup>·ч) через 20 ч. Подобное изменение средней скорости коррозии во времени было также обнаружено при изучении коррозионно-электрохимических свойств вольфрама в растворах серной и соляной кислот различной концентрации в работе [10].

Согласно кривым анодной поляризации (рис. 4) потенциал свободной коррозии титана в условиях эксперимента составляет  $-(0,59-0,61)$  В. Он характеризуется областью активного растворения с относительно низким критическим потенциалом пассивации  $-(0,27-0,29)$  В и большим критическим током ( $10-100$  А/см<sup>2</sup>). Для образца вольфрама область активного растворения отсутствует, и он пассивен вплоть до потенциала перепассивации. Кривая анодной поляризации титана с вольфрамовым покрытием подобна кривой для вольфрамового образца и практически совпадает с ней при потенциале более 0,8 В. Потенциал образца с покрытием близок к потенциалу перепассивации вольфрама. Анодный ток в пассивной и транспассивной областях обусловлен, в основном, окислением вольфрама до оксидных соединений W(VI).

Согласно катодным поляризационным кривым (рис. 4) плотности тока катодных процессов на вольфрамовом образце и титане с покрытием из него значительно выше, чем на непокрытом титане.

Катодная кривая вольфрама пересекает анодную кривую практически в самом начале активно-пассивной области. Поэтому, при соизмеримых площадях электродов, вольфрамовое покрытие на титане не позволяет завершить пассивацию титанового анода. Катодная кривая вольфрамового покрытия пересекает анодную кривую титана в непосредственной близости от пассивной области. Поэтому покрытие как катод более эффективно.

**ВЫВОДЫ.** Гальваническое покрытие вольфрамом титана переводит титан в пассивное состояние и уменьшает скорость его коррозии в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9,5 м.д.) при 70–80 °С в 2000–4000 раз. Анодное и катодное поведение образцов титана с покрытием вольфрамом определяется электрохимическими свойствами вольфрама. Эффективность катодного процесса на покрытии выше, чем на самом вольфраме, что позволяет перевести титан в пассивное состояние и обеспечить электрохимическую защиту.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Томашов Н.Д., Чернова Г.П., Корниенко Л.П. Коррозионная стойкость титана в растворах кислот // Сбор. науч. трудов «Коррозионная стойкость титана в технологических средах химической промышленности». – М.: НИИТЭХИМ, 1982. – С. 18–25.

2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.

3. Щербаков А.И., Касаткина И.В., Томашов Н.Д. О влиянии Mo, W, Ni на пассивируемость и устойчивость пассивного состояния титана // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, № 6. – С. 992–996.

4. Щербаков А.И., Дорофеева В.Н. Плавник Г.М. Избирательное растворение Ti–Mo бинарных сплавов // Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 3. – С. 364–368.

5. Касаткин А.В., Корниенко Л.П., Чернова Г.П., Андрушин С.Г. Электрохимическое и коррозионное поведение титана с молибденовым покрытием, нанесенным методом вакуумного напыления // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 1. – С. 21–25.

6. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VIA груп і їх сполук в іонних розплавах. – К.: Видавництво Університету «Україна», 2004. – 326 с.

7. Ускова Н.Н., Сарычев С.Ю., Глушаков В.Г., Малышев В.В. Электрохимическое изучение расплавов вольфрамат натрия–пиросульфат натрия и осаждение из них вольфрамовых покрытий // Расплавы. – 2005. – № 5. – С. 48–54.

8. Малышев В.В. Механизмы электровосстановления и электроосаждение покрытий металлами VIA группы из ионных расплавов // Физико-химия поверхности и защита металлов. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 339–357.

9. Malyshev V.V., Gab A.I., Uskova N.N., Soloviev V.V. (2003) «Structure and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts», *International Symposium of Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard, Proceedings, Carry le Rouet, France, June 26–28*, pp. 517–532.

10. Пономарев А.И., Быковская Ю.И., Веселаго Л.И. Анализ сплавов на основе ниобия, титана, хрома. – М.: Наука, 1979. – 149 с.

11. Нейман Н.С., Колотыркин Я.М., Княжева В.М. К вопросу о коррозионно-электрохимических свойствах молибдена в кислых средах // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 216, № 6. – С. 1331–1334.

12. Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. Гальванотехника. Фторсодержащие электролиты и растворы. – К.: Наукова думка, 1993. – 445 с.

### INFLUENCE OF TUNGSTEN COATING ON THE ELECTROCHEMICAL AND CORROSION BEHAVIOR OF TITANIUM

**N. Uskova, V. Malyshev**

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine  
prosp. Palladin, 32/34, Kiev, 03142, Ukraine. E-mail: victor\_malyshev@mail.ru

**V. Kosenko, S. Stukota**

University "Ukraine"

vul. Lvivs'ka, 23, Kiev, 03115, Ukraine.

**Bing Li**

East China University of Science and Technology

vul. Meylong, 130, Shanghai, 200237, PRC.

The possibility of improving the corrosion resistance of titanium by applying the galvano-tungsten coatings from melts. The phase analysis of the samples after surface layer coating has shown the presence of intensive lines of

tungsten. The microhardness of tungsten is 4,0–4,2 GPa. The microhardness values of padding layers, which are adjacent to the coating, are increasing indicating the mutual diffusion of elements of the coating and the padding. The results of the thin sections analysis made on X-ray microanalyzer MS-46 "Cameca" are the additional evidences of the presence of the diffusion zone, that provides the adhesion of the coating to the padding. It is shown that the free corrosion potential of the titanium in the experiment is characterized by the area of active dissolution with a relatively low critical passivation potential  $(-0,27-0,29)$ , B) and a high critical current  $(10-100 \text{ A / cm}^2)$ . For a tungsten sample the area of the active dissolution is missing, and the sample is passive until the superpassivation potential. The curve of the anodic polarization of titan with tungsten coating are similar to the curve for tungsten sample and almost coincides with it at a potential of more than 0,8 V. The potential of the coated sample is close to potential of tungsten superpassivation. The anode current in the passive and transpassive regions is caused, mainly, by tungsten oxidation to oxide compounds W (VI).

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

## REFERENCES

1. Tomashov, N.D., Chernova, G.P., Korniyenko, L.P. (1982) *Corrosion resistance of titanium in acids solutions* [Sbornik nauchnyh trudov "Korroziionnaya stoykoct titana v tehnologicheskikh sredah himicheskoy promyshlennosti], NIITEHIM, Moscow, Russia.
2. Tomashov, N.D., Chernova, G.P. (1993) *Teoriya korrozii i korroziionno-stoykiye konstruksionnyye splavy* [Theory of corrosion and corrosion-resistant structural alloys], Metallurgiya, Moscow, Russia.
3. Shcherbakov, A.I., Kasatkina, I.V., Tomashov, N.D. (1990) "On the influence of Mo, W, Ni on passivity and stability of the passive state of titanium", *Zashchita metallov*, vol. 26, pp. 992–996.
4. Shcherbakov, A.I., Dorofeyeva, V.N., Plavnik, G.M. (1992) "Selective dissolution of binary Ti-Mo alloys", *Zashchita metallov*, vol. 28, no. 3, pp. 364–368.
5. Kasatkin, A.V., Korniyenko, L.P., Chernova, G.P., Andryushin, S.G. (1998) "Electrochemical and corrosion behavior of titanium coated with molybdenum deposited by vacuum evaporator technique", *Zashchita metallov*, vol. 34, no. 1, pp. 21–25.
6. Malyshev, V.V. (2004) *Visokotemperaturnaya electrohimiya i electrodispoziciya IV-VIA grup metallov i ih soedineniya v ionnih rasplavah* [High-temperature electrochemistry and electrodeposition of IV–VIA groups metals and their compounds in ionic melts], Publishing House of the University "Ukraine", Kyiv, Ukraine.
7. Uskova, N.N., Sarychev, S.Yu., Glushakov, V.G., Malyshev, V.V. (2005) "Electrochemical study of sodium tungstate – sodium pyrosulphate melts and deposition of tungsten coatings from them", *Rasplavy*, vol. 5, pp. 48–54.
8. Malyshev, V.V. (2009) "Mechanisms of electroreduction and electrodeposition of VIA group metals coatings from ionic melts", *Fiziko-khimiya poverkhnosti i zashchita metallov*, vol. 45, pp. 339–357.
9. Malyshev, V.V., Gab, A.I., Uskova, N.N., Soloviev, V.V. (2003) "Structure and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts", *International Symposium of Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard, Proceedings*, pp. 517–532.
10. Ponomarev, A.I., Bykovskaya, Yu.I., Veselago, L.I. (1979) *Analiz splavov na osnove niobiya, titana, hroma* [Analysis of alloys on the base of niobium, titanium, and chromium], Nauka, Moscow, Russia.
11. Neyman, N.S., Kolotyrkin, Ya.M., Knyazheva, V.M. (1974) "On the corrosion-electrochemical properties of molybdenum in acidic media", *Doklady AN SSSR*, vol. 216, pp. 1331–1334.
12. Ivanova, N.D., Ivanov, S.V., Boldyrev, Ye.I. (1993) *Galvanotekhnika. Ftorsoderzhashchiye elektrolity i rastvory* [Galvanotechnics. Fluorine containing electrolytes and solutions], Naukova dumka, Kiev, Ukraine.

Стаття надійшла 05.11.2014.