

УДК 620.197.6:669.295:669.26'.234'

© 1993 г. Корниенко Л.П., Гитлевич А.Е., Топала П.А.,
Чернова Г.П., Залавутдинов Р.Х., Плавник Г.М.,
Хрусталева Г.Н., Томашов Н.Д.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА С ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ Pd И Cr-Pd

Нанесение электроискровых порошковых палладиевых покрытий на титан позволяет на 1–2 порядка повысить его коррозионную устойчивость в 10% H_2SO_4 при 100°. При этом значительно увеличивается производительность нанесения покрытия по сравнению с электроискровым легированием компактными электродами. Нанесение покрытий из порошковой смеси хрома и палладия в отношении 9 : 1 позволяет сократить расход палладия.

Ранее было показано, что электроискровое легирование (ЭИЛ) титана палладием с помощью компактных электродов повышает на один-два порядка коррозионную устойчивость титана в 10–40% H_2SO_4 [1] однако производительность процесса низка (1–2 $см^2/мин$). Легирование порошками на установках типа "Разряд" позволяет значительно увеличить производительность при той же толщине защитного слоя [2, 3].

Данная работа посвящена исследованию коррозионной стойкости в растворах H_2SO_4 титана (ВТ1-0) с палладиевым и хромопалладиевым покрытием, нанесенным электроискровым способом из порошков.

Легирование проводили на воздухе на установке типа "Разряд-2М" [3]. Дозированную и равномерную подачу порошка в рабочую зону канала разряда обеспечивали с помощью магнитоожигающего устройства [4]. Напряжение на рабочей емкости ($C_p = 600$ мкФ) изменяли в пределах 60–320 В, межэлектродный промежуток (l_n) и частота следования рабочих импульсов (f) соответственно составляли 0,2–0,5 мм и 20–60 Гц. При этих условиях производительность обработки составляла ~4 $см^2/мин$. Энергию разряда (W) (данные см. в таблице) определяли на основе анализа осциллограмм тока и напряжения.

Поскольку легирование хромом повышает пассивируемость титана в определенных областях потенциалов в растворах H_2SO_4 [5], часть образцов легировали порошковой смесью, содержащей хром и палладий в соотношении 9 : 1.

С целью увеличения толщины слоя, обогащенного палладием, часть образцов титана с покрытиями отжигали в вакууме при 1150° в течение 1 ч.

Кроме того для снятия поляризационных кривых готовили образцы интерметаллида TiPd и карбида титана $TiC_{0,995}$. Интерметаллид получали из иодидного титана и электролитического палладия методом электродугой плавки в атмосфере аргона. Образцы карбида титана были приготовлены из порошков состава $TiC_{0,995}$ методом холодного прессования с последующим спеканием в вакууме при 2200°.

Состав фаз в поверхностном слое титана после ЭИЛ определяли на дифрактометре "Дрон-2". Распределение палладия по поверхности и глубине до и после отжига исследовали с помощью рентгеноспектрального микроанализатора (РСМА) на приборе "Самебах". Глубину проникновения палладия определяли на попе-

Характеристики образцов титана с порошковыми электронскими покрытиями палладием и смесью хром — палладий и их скорость коррозии в 10% H₂SO₄ при 100°. 5 ч испытаний

№ режима	Энергетические характеристики режимов легирования			Материал покрытия	Рентгенофазовый состав	Скорость коррозии, г/м ² · ч	
	<i>t_п</i> , мм	<i>f</i> , Гц	<i>W</i> , Дж			по анализу раствора	весовой
1	0,2	60	1,7	Pd	Ti ₂ Pd ₃ , Ti	1,20	2,00
1 ¹	0,2	60	1,7	Pd	Pd; Ti ₂ Pd, Ti	0,45	0,48
2	0,3	60	3,2	Pd		0,57	1,16
2 ¹	0,3	60	3,2	Pd		0,69	0,80
3	0,3	60	4,5	Pd	Pd; Ti ₂ Pd; Ti ₄ Pd ₃ Ti ₂ Pd ₃ ; TiO ₂	0,07	0,16
4 ¹	0,5	20	4,3	Pd	TiPd ₂ , Ti ₂ Pd ₃ , Ti	0,18	0,20
5	0,5	20	4,3	0,9 Cr + 0,1 Pd		0,10	0,31
5 ¹	0,5	20	4,3	0,9 Cr + 0,1 Pd		0,25	0,29

¹ Образцы подвергнуты отжигу.

речных шлифах. При этом изучали также распределение кислорода и углерода в поверхностном слое.

Коррозионные и электрохимические испытания проводили в 10% H₂SO₄ при 100°. Скорость коррозии — среднюю за каждые 5 ч испытаний — определяли фотоколориметрическим анализом раствора на титан и палладий [6]. Результаты анализа сравнивали с коррозионным изменением массы, найденным весовым методом (точность взвешивания 0,00001 г). Потенциал дан по отношению к стандартному водородному электроду.

Данные РСМА показали, что при электроискровом нанесении порошкового палладия на поверхности титана образуются неоднородные по составу и неодинаковые по толщине покрытия. На рис. 1, а отчетливо видны участки наплавленного металла различной величины, неравномерно распределенные по поверхности. Вид тех же мест в рентгеновских лучах палладия (рис. 1, б), где более светлые места соответствуют большему содержанию палладия, свидетельствует, что палладий распределен по поверхности неоднородным и несплошным слоем. Данные РСМА, полученные при перемещении образца под электронным зондом вдоль выбранной линии (шаг 1 мкм), показали, что интенсивность излучения аналитической линии PdL_α колеблется в широких пределах — от 7 до 17300 имп/с, что соответствует изменению поверхностной концентрации палладия от 0 до 85%.

На профиле распределения элементов по глубине палладированного титана (рис. 2) различаются два слоя. Наружний толщиной порядка 20 мкм обогащен палладием. Начальный спад кривых TiK_α и PdL_α отчасти связан с различием условий возбуждения характеристического рентгеновского излучения на краю и в глубине образца. На краю образца возбуждается меньшее число атомов. С другой стороны, наличие максимума концентрации легирующего компонента на некоторой глубине от обрабатываемой поверхности титана характерно для воздействия импульсных источников энергии, приводящих к возникновению в обрабатываемой зоне жидкой фазы. В результате этого происходит конвективное перемешивание жидкости и конвективный перенос элементов почти на всю глубину сформированного жидкого слоя [7–9], что и уменьшает концентрацию исследуемого элемента в самой верхней зоне. Между наружным слоем, содержа-

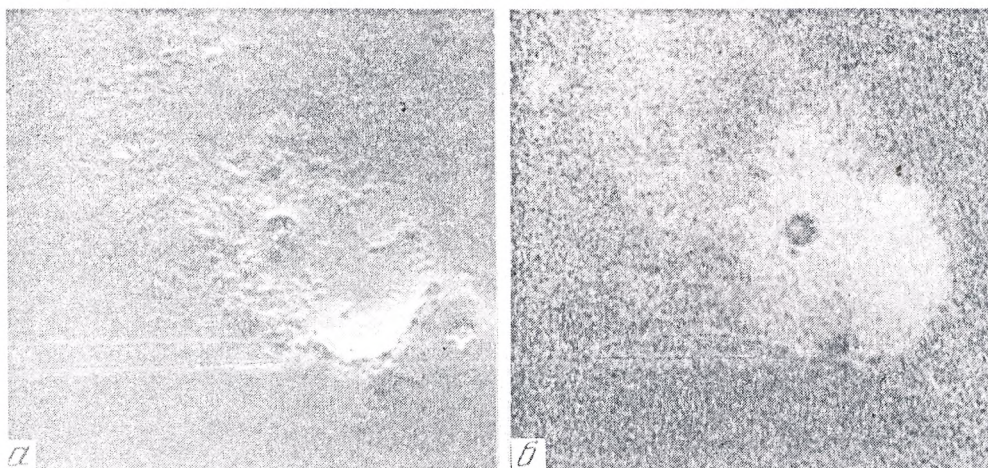


Рис. 1. Изображение поверхности титана с нанесенным электроискровым порошковым палладиевым покрытием: *а* – во вторичных электронах; *б* – то же место в характеристическом рентгеновском излучении палладия. $\times 400$

щим палладий, и титановой подложкой находится, по всей вероятности, подслоем карбидов и оксикарбидов, толщина которого порядка 30 мкм.

Распределение азота в поверхностном слое не изучали. Однако следует заметить, что при ЭИЛ титана различными материалами практически всегда в сформированном слое обнаруживаются нитриды, оксиды и оксинитриды титана [9–13], что связано с возбуждением и ионизацией молекул и атомов воздуха плазмой разряда и высокой активностью титана (особенно его жидкой фазы) при взаимодействии с кислородом и азотом воздуха. Поэтому можно ожидать наличия этих соединений в поверхностном слое палладированного титана.

У отожженных образцов содержание палладия на поверхности было значительно ниже. Так, максимальная интенсивность излучения аналитической линии PdL_{α} уменьшается с 17300 до 2560 имп/с (максимум поверхностной концентрации палладия становится равным 12–13%), однако распределение его по поверхности становится более равномерным. Глубина проникновения Pd достигает ~ 210 мкм.

Рентгенофазовый анализ отожженных и неотожженных образцов титана с палладиевыми покрытиями показал, что в состав их поверхностного слоя входят титан, палладий, интерметаллиды системы титан – палладий (Ti_2Pd , Ti_4Pd_3 , Ti_2Pd_3 , $TiPd_2$) (таблица), а также, по-видимому, оксиды, карбиды, оксикарбиды, нитриды и оксинитриды титана. Состав поверхностного слоя, так же как и в случае легирования компактными электродами, зависит от энергии разряда, удельного времени легирования, дополнительной обработки [14]. Однозначная идентификация качественного состава электроискровых палладиевых покрытий затруднена вследствие совпадения межплоскостных расстояний некоторых титанопалладиевых фаз, титана, палладия, а также оксидов, карбидов и нитридов титана [15]. По этой же причине по соотношению интенсивностей дифракционных максимумов невозможно было проследить за изменением количественного содержания той или иной фазы в зависимости от условий легирования.

Исследование электрохимических процессов, происходящих на поверхности палладированного титана, а также титана, карбида титана, интерметаллида $TiPd$ и палладия показало, что в 10% H_2SO_4 при 100° титан, палладий и палладированный титан в анодной области имеют пики активного растворения (рис. 3) при потенциалах $-0,25$ (у Ti) и $0,9-1,0$ В (у $TiPd$, Pd и палладированного титана).

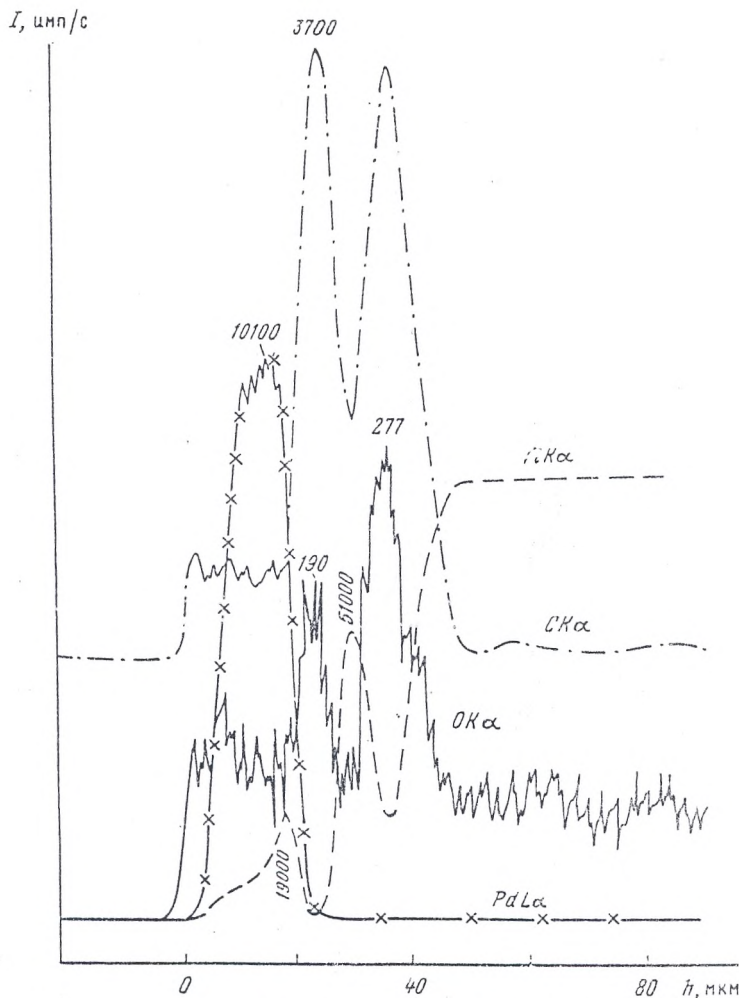


Рис. 2. Распределение содержания Pd, Ti, C и O (рентгеноспектральный микроанализ) на поперечном шлифе неотожженного образца титана с палладиевым покрытием. Нуль отнесен к внешней поверхности образца

Выше этих потенциалов наступает пассивация, причем плотность анодного тока в пассивном состоянии у Pd, TiPd и палладированного титана почти на порядок выше, чем у Ti. Начиная с потенциала 1,5 В, на поляризационных кривых палладия и палладированного титана наблюдается резкий рост анодного тока выделения кислорода; на исходном титане кислород в этих условиях не выделяется. В области положительнее 1,7 В перенапряжение выделения кислорода на палладированном титане несколько выше, чем на палладии.

Перенапряжение катодных процессов ионизации кислорода и выделения водорода на поверхности титана с порошковыми покрытиями почти такое же низкое, как на палладии и TiPd, и значительно ниже (на 0,7 В), чем на титане. Благодаря высокой каталитической активности палладированного титана, TiPd и палладия катодные кривые, снятые на легированном титане, TiPd и палладии, пересекают анодную поляризационную кривую титана при потенциалах 0,3, 0,45 и 0,75 В соответственно (рис. 3). В этих условиях титан пассивен. Таким образом, являясь эффективными катодами, титанопалладиевые фазы и палладий вызы-

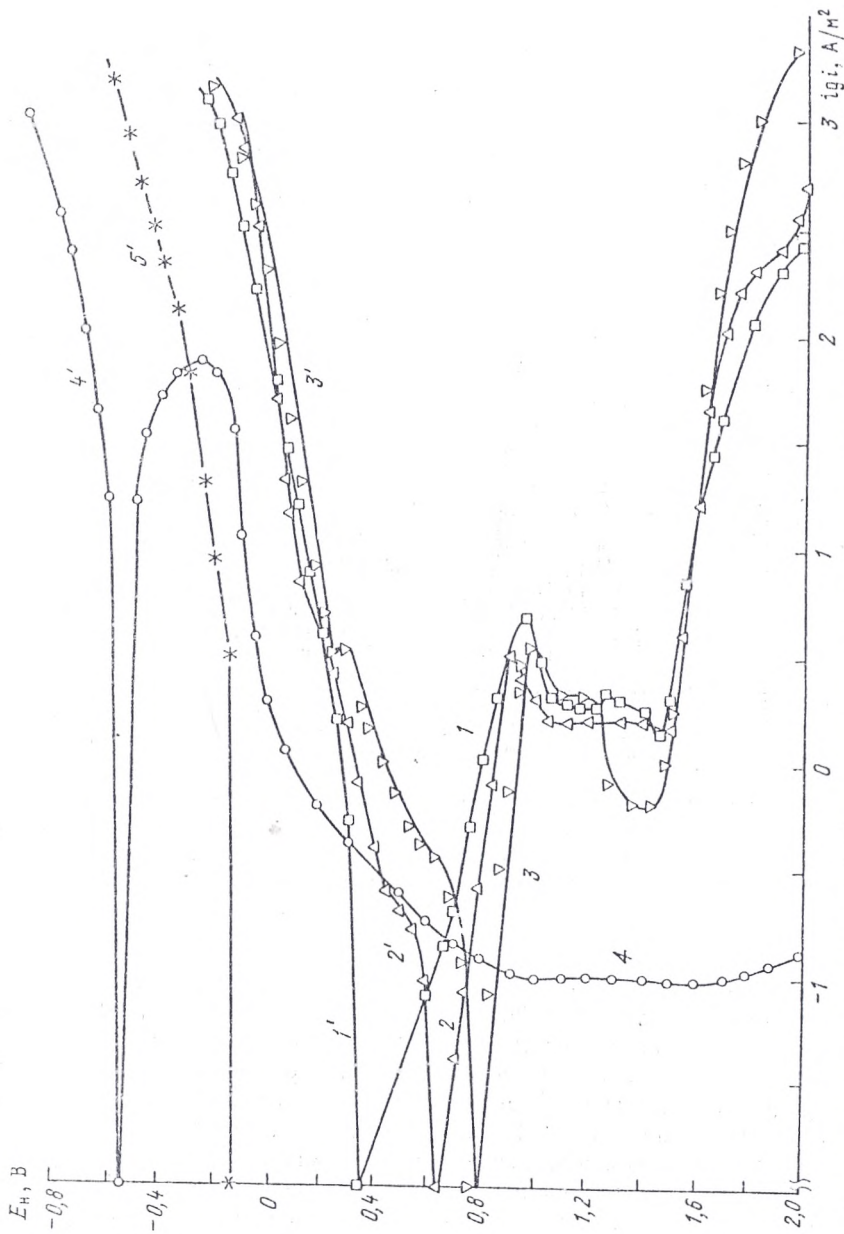


Рис. 3. Анодные (1-4) и катодные (1'-5') потенциодинамические (40 мВ/мин) кривые Тi с порошковым электронсеровым палладиевым покрытием (1, 1'), TiPd (2, 2'), Pd (3, 3'), Ti (4, 4') и TiC (5, 5'). 10% H₂SO₄, 100°

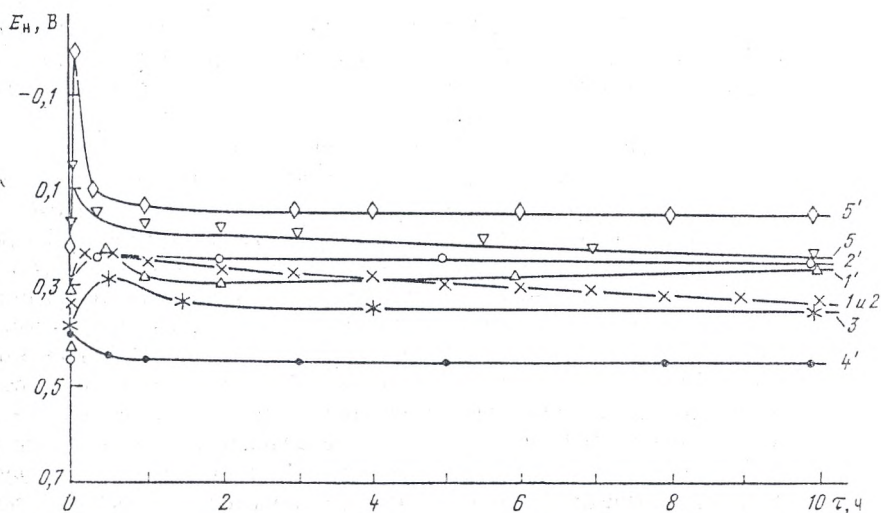


Рис. 4. Кривые время – потенциал коррозии титана с порошковыми палладиевыми (1, 1', 2, 2', 3, 4') и хромопалладиевыми (5, 5') электрокровыми покрытиями в 10% H_2SO_4 при 100° . Номера кривых соответствуют номеру режима в таблице

вают пассивацию титана и поддерживают потенциал титана в пассивном состоянии. В то же время эта область потенциалов является катодной для палладия и палладий в растворе не переходит.

На карбиде титана перенапряжение катодной реакции выделения водорода приблизительно на 0,4 В ниже, чем на титане, но катодная кривая карбида титана (рис. 3, 5) пересекает анодную поляризационную кривую титана (4) в активной области и, следовательно, в данных условиях присутствие карбидов титана не вызывает самопассивацию титановой подложки.

Кривые потенциал – время показывают, что потенциалы отожженных и неотожженных образцов с палладиевыми порошковыми покрытиями находятся в пассивной области (рис. 4), в пределах от 0,15 до 0,45 В. Хотя образцы, палладированные при различных режимах, имеют довольно близкие потенциалы, их скорости коррозии изменяются в широких пределах – более чем на порядок. Коррозионные потери определяются переходом в раствор титана. Ионы палладия в растворе обнаружены не были. Сильнее всего корродируют образцы, легированные в режиме 1 – более $1 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ по анализу раствора. Для них характерно большое расхождение между фотоколориметрическими и весовыми измерениями скорости коррозии, что связано, по-видимому, с качеством слоев, формируемых при минимальных значениях I_n и W . При таких параметрах обработки наблюдается интенсивная эрозия подложки, слой покрытия получается неравномерным, шероховатым, встречаются непроплавленные частицы палладия, что уменьшает адгезию покрытия.

Увеличение I_n и W позволяет формировать более качественные слои, что сказывается на их коррозионных характеристиках (таблица). Самая низкая скорость коррозии у образцов, легированных в режиме 3. Более длительные коррозионные испытания показали, что через 225 ч испытаний образцы оставались в пассивном состоянии. Их потенциалы коррозии сохраняли то же значение ($\sim 300 \text{ мВ}$), а скорость коррозии равнялась $0,09 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. Образцы, легированные в режимах 1 и 2, через 140–150 ч активировались.

После отжига потенциалы коррозии палладированных образцов незначительно понижались, что связано со снижением поверхностной концентрации палладия.

Скорость коррозии изменялась от 0,18 до 0,7 г/м² · ч; результаты фотоколориметрических и весовых данных сближались, так как в процессе отжига формировались хорошо сцепленные с основой поверхностные титанопалладиевые фазы.

У образцов с двойными хромопалладиевыми покрытиями начальные потенциалы коррозии были ниже (рис. 4, кривые 5 и 5'), чем у образцов с однослойными палладиевыми покрытиями (рис. 4, кривые 1, 1', 2, 2', 3, 4'), однако в пределах пассивной области. С увеличением длительности испытаний наблюдалась тенденция к повышению потенциалов. У неотожженных образцов с хромопалладиевыми покрытиями в первые 5 ч коррозионных испытаний количество растворившегося титана в 3 раза меньше потерь массы образца, что связано, по-видимому, с переходом в раствор хрома и плохо связанных с подложкой частиц покрытия, так как ионы палладия в растворе обнаружены не были. В следующие 5 ч их скорость коррозии становилась приблизительно такой же, как у отожженных (соответственно 0,23 и 0,25 г/м² · ч по анализу раствора и 0,28 и 0,29 г/м² · ч по потерям массы) и, как видно по сближению результатов двух способов измерения, определялась в основном растворением титана. Следует отметить, что при таком же режиме легирования и отжига образцы с однослойным палладиевым покрытием корродировали несколько медленнее (0,18 г/м² · ч), однако и расход палладия на них был значительно больше, поскольку порошковая смесь хром — палладий на 90% состояла из хрома.

ВЫВОДЫ

1. Электронное легирование поверхности титана порошком палладия позволяет получать покрытия с высокой коррозионной стойкостью в растворе 10% H₂SO₄ при 100°, как и в случае легирования компактными палладиевыми электродами. При этом значительно увеличивается производительность нанесения покрытия. Наиболее коррозионностойкие покрытия получены при средней ширине межэлектродного промежутка ($l_n = 0,3$ мм) и максимальной энергии разряда ($W = 4,5$ Дж).

2. В процессе ЭИЛ титана порошком палладия на поверхности титана образуются интерметаллиды титана и палладия различного состава (Ti₂Pd, Ti₄Pd₃, Ti₂Pd₃, TiPd₂), Pd и, по-видимому, нитриды титана, оксиды титана, а также карбиды и оксикарбиды титана.

3. Благодаря низкому перенапряжению катодной реакции разряда ионов водорода на интерметаллидах и палладии титан самопассивируется, его коррозионная стойкость в 10% H₂SO₄ при 100° значительно (на один-два порядка) повышается.

4. Перенапряжение реакции выделения водорода на карбиде титана значительно ниже, чем на титане, однако эффективность катодного процесса на карбиде не достаточна, чтобы запассивировать титан.

5. Нанесение на титан покрытий из порошковой смеси хрома и палладия в отношении 9 : 1 также позволяет на два порядка повысить коррозионную устойчивость титана. При этом расход палладия сокращается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н.Д., Чернова Г.П., Корниенко Л.П. и др. // Коррозионная стойкость титана в технологических средах химической промышленности. М.: НИИТЭхим, 1982. С. 18.
2. Лазаренко Б.Р., Гитлевич А.Е., Парканский Н.Я. // Электрон. обраб. материалов. 1976. № 3. С. 14.
3. Гитлевич А.Е., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. и др. // Электрон. обраб. материалов. 1983. № 6. С. 78.

4. Гитлевич А.Е., Топала П.А., Негара И.Х. // Электрон. обраб. материалов. 1990. № 1. С. 70.
5. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. С. 128.
6. Пономарев А.И., Быковская Ю.И., Веселаго Л.И. Анализ сплавов на основе ниобия, титана, хрома. М.: Наука, 1979. С. 26. 169.
7. Гитлевич А.Е., Топала П.А., Мазанко В.Ф. и др. // Электрон. обраб. материалов. 1989. № 6. С. 20.
8. Аругян Р.В., Большов Л.А., Витюков В.В., Киселев В.П. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 4. С. 843.
9. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электронное легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
10. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 591 с.
11. Морарь Н.Н., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Рискин И.В. // Электрон. обраб. материалов. 1983. № 5. С. 23.
12. Гитлевич А.Е., Дмитрова Г.И., Пушкина Т.В., Збигли К.Р. // Электрон. обраб. материалов. 1991. № 2. С. 12.
13. Бандуркин В.В., Гитлевич А.Е., Чукаловская Т.В. // Электрон. обраб. материалов. 1992. № 1. С. 51.
14. Чернова Г.П., Корниенко Л.П., Гитлевич А.Е. и др. // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 1. С. 53.
15. Powder diffraction file. ASTM. 1965.

Институт физической химии РАН
Институт прикладной физики АН Молдовы

Поступила в редакцию
17.11.1992