

2. Delloye C. et al. Bone allografts: what they can offer and what they cannot //The Journal of bone and joint surgery. British volume. – 2007. – Т. 89. – №. 5. – С. 574-580.

3. Suzuki O., Kamakura S., Katagiri T. Surface chemistry and biological responses to synthetic octacalcium phosphate //Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials. – 2006. – Т. 77. – №. 1. – С. 201-212.

4. Arifuzzaman S. M., Rohani S. Experimental study of brushite precipitation //Journal of Crystal Growth. – 2004. – Т. 267. – №. 3-4. – С. 624-634.

5. Samavedi S., Whittington A. R., Goldstein A. S. Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: a review of properties and their influence on cell behavior //Acta biomaterialia. – 2013. – Т. 9. – №. 9. – С. 8037-8045.

УДК 544.63:66.086.2:620.193.25

М.В. Бабашко, В.Г. Матыс, В.В. Поплавский
БГТУ, Минск, Беларусь

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЗОТИРОВАННОГО ТИТАНА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

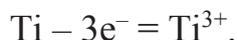
Титан может использоваться в качестве конструкционного материала для изделий эксплуатирующихся в условиях агрессивной коррозионной среды, например, в условиях морского климата. Исключительно высокая устойчивость к коррозии титан обусловлена образованием на его поверхности тонкой (около 10 нм) сплошной защитной пленки. Считается [1] что высокие защитные свойства пленки связаны с полупроводниковыми свойствами тонкого (1-2 нм) барьерного слоя примыкающего непосредственно к металлу.

В средах, содержащих ионы F^- коррозионная стойкость титана может быть недостаточно высокой. Например, в топливных элементах с мембранами на основе фторированных полимеров при температурах около $80^\circ C$ создаются условия, при которых даже титан может оказаться недостаточно стойким. Для повышения коррозионной стойкости титана предлагалось его поверхность подвергать азотированию [2, 3]. В данной работе использовались образцы титана, поверхность которого подвергалась ионно-плазменному азотированию.

В литературе при изучении строения поверхностных слоев титана подвергнутого ионно-плазменному азотированию установлено [4], что у поверхности образуется тонкий слой нитрида титана, за которым располагается толстый слой азотированного титана, представляющий собой твердый раствор азота в α -титане. Толщина слоя нитрида титана составляет около 2 мкм. Несмотря на то, что поверхность азотированного титана состоит из нитрида титана она в целом сохраняет свойства характерные для поверхности титана, а именно высокую степень пассивности и барьерный слой.

В работе исследовано электрохимическое поведение азотированного и неазотированного титана марки ВТ-1 в растворе 0,1 М H_2SO_4 с добавкой 1 ppm (10^{-6} М) ионов F^- . Образцы в контакте с раствором в ячейке выдерживались в течение 18 суток. За этот период времени проводилось 16 измерений потенциала разомкнутой цепи ($E_{p.c.}$) образцов. В качестве электрода сравнения использовался хлоридсеребряный электрод (х. с. э.) в 3 М КСl. Измерения потенциала разомкнутой цепи проводилась путем его регистрации в течение 30 мин с использованием потенциостата Р-40Х.

При погружении в раствор поверхность титана находится в пассивном состоянии. В условиях, когда в сернокислом растворе имеется растворенный кислород, поверхность титана может неограниченно долго находиться в области пассивного состояния. Однако, если из раствора удалить кислород, то примерно через 10 ч потенциал разомкнутой цепи перейдет в область активного состояния [5] и будет представлять собой стационарный компромиссный потенциал, который определяется процессами восстановления ионов водорода и окисления титана. В сернокислом растворе это значение потенциала составляет примерно $-0,7$ В (х. с. э.) [5–7]. В этом случае процессом окисления может быть окисление титана до трехвалентного состояния [7]:



На поверхности титана возможно образование гидроксида титана [6, 8–10] при восстановлении водорода на поверхности титана. Гидрид титана образуется преимущественно при катодной поляризации в процессе выделения водорода. Однако в активной области в кислой среде титан растворяется с выделением водорода, что также сопровождается образованием гидроксида титана, но в значительно меньших количествах, чем при катодной поляризации [10].

Зависимости потенциала разомкнутой цепи от времени регистрации после первых 5-ти суток выдержки образцов представлены на рис. 1. Потенциал разомкнутой цепи уменьшается в течение первых

четырёх суток выдержки в коррозионной среде приблизительно на 50 мВ в сутки. За время регистрации потенциал разомкнутой цепи уменьшался незначительно (примерно на 10 мВ).

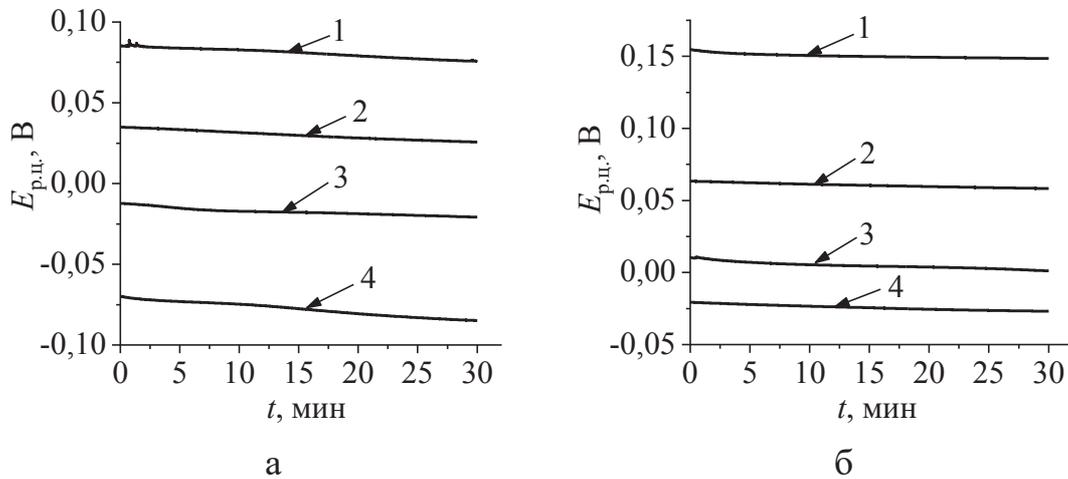


Рисунок 1 - Зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени регистрации образцов исходного (а) и азотированного (б) титана после выдержки 1, 2, 3, 4 суток в растворе 1 М H₂SO₄ + 2·10⁻⁶ М HF.

Усредненные за время регистрации значения потенциала разомкнутой цепи после выдержки в период до 18 суток представлены на рис. 2 для обоих образцов.

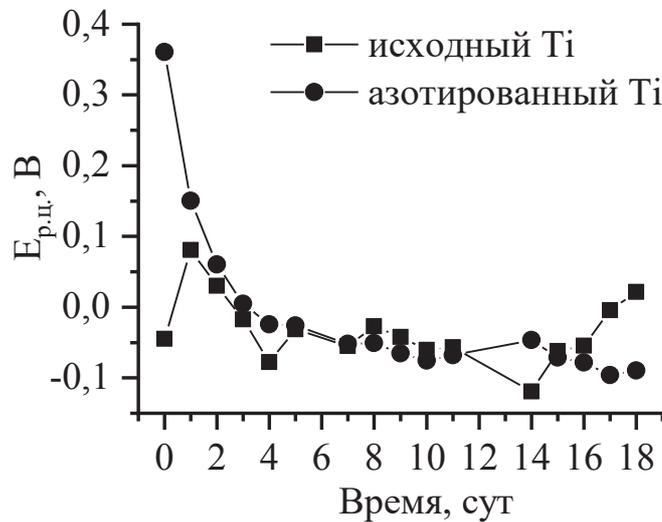


Рисунок 2 - Зависимость среднего за время регистрации потенциала разомкнутой цепи образцов от времени выдержки в растворе 1 М H₂SO₄ + 2·10⁻⁶ М HF

В первые 6 суток происходило наибольшее уменьшение потенциала разомкнутой цепи до примерно -0,05 В. Далее в период с 7 по 11 сутки потенциал разомкнутой цепи обоих образцов был примерно

постоянным на уровне $-0,05$ В. Затем начиная с 14 суток потенциал разомкнутой цепи исходного титана начал постепенно возрастать с $-0,1$ В до $+0,02$ В к 18-ти суткам. А для азотированного титана отмечалось небольшое снижение потенциала разомкнутой цепи с $-0,05$ В в 14-е сутки до $-0,09$ В к 18-тым суткам. Потенциалы разомкнутой цепи образцов находятся далеко в пассивной области (на $0,6-0,7$ В больше стационарного потенциала титана) и со временем практически не меняются. Для азотированного титана потенциал разомкнутой цепи значительно более положительный (почти на $0,4$ В), чем для титана только в 1-е сутки выдержки в коррозионной среде. Начиная со 2-х суток потенциалы разомкнутой цепи исходного и азотированного титана практически одинаковы. После достаточно длительной выдержки в коррозионной среде (после 14 сут) поведение исходного и азотированного титана начинает немного меняться. Для исходного титана потенциал разомкнутой цепи постепенно начинает возрастать, а для азотированного титана немного уменьшается или остается неизменным. Это указывает на то, что при длительной выдержке в растворе $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-6} \text{ M HF}$ пассивная пленка на титане немного утолщается, а на поверхности азотированного титана становится менее плотной или не меняется.

Таким образом, ионно-плазменное анодирование практически не изменяет электрохимическое поведение титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томашов, Н. Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. / Н. Д. Томашов. – М.: Металлургия. – 1985. – 80 с.
2. Ионно-лучевое и ионно-плазменное модифицирование поверхности токовых коллекторов топливных элементов / В. В. Поплавский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 6, Физико-математические науки и информатика. – 2015. – Vol. 179, № 6. – С. 112–116.
3. Effect of plasma electrolytic nitriding on the corrosion behavior and interfacial contact resistance of titanium in the cathode environment of proton-exchange membrane fuel cells / P. Yi [et al.] // Journal of Power Sources. – 2019. – Vol. 418, № 2. – P. 42–49.
4. Белоус, В. А. Упрочнение титановых сплавов ионно-плазменным азотированием / В.А.Белоус, Г.И. Носов, И.О. Клименко // Вопросы атомной науки и техники. – 2017. – Т. 111, № 5. – P. 73–82.
5. Thomas, N. T. The Electrochemical Behavior of Titanium: Effect of pH and Chloride Ions / N. T. Thomas., K. Nobe // Journal of The Electro-chemical Society. – 1969. – Vol. 116, № 12. – P. 1748–1751.
6. Thomas, N. T. Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on

Titanium / N. T. Thomas, K. Nobe // Journal of The Electrochemical Society. – 1970. – Vol. 117, № 5. – P. 622–626.

7. Armstrong, R. D. Impedance of titanium in the active-passive transition / R. D. Armstrong, R. E. Firman // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1972. – Vol. 34, № 2. – P. 391–397.

8. Электрохимическое поведение пластически деформированно-го титана в растворах серной кислоты / П. В. Божко [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319, № 3. – С. 17–24.

9. Reactivity of Submicrocrystalline Titanium: II. Electrochemical Properties and Corrosion Stability in Sulfuric Acid Solutions / P. V. Bozhko [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – Vol. 4, № 2. – P. 85–91.

10. Krysa, J. Experimental investigation of the double layer capacity, X-ray diffraction and the relative surface content of TiH_2 during pretreatment of titanium used for the preparation of dimensionally stable anodes with RuO_2 and/or IrO_2 coating / J. Krysa, R. Mraz // Electrochimica Acta. – 1995. – Vol. 40, № 12. – P. 1997–2003.