

В. М. Талаш

## Особливості формування захисних оксидних наноплівочок на поверхні карбіду, нітриду, бориду та силіциду титану при електрохімічному окисненні

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. М. Григор'євим)

За допомогою методів потенціодинамічних анодних поляризаційних кривих та кількісної Оже-електронної спектроскопії вивчені механізми анодного окиснення у 3%-ному розчині NaCl, що імітує морську воду, зразків TiC та TiB<sub>2</sub>, отриманих методом високотемпературного ізостатичного пресування, зразків TiN, отриманих методом гарячого пресування, та зразків TiSi<sub>2</sub>, одержаних спіканням в аргоні відповідного пресованого порошку. Встановлено, що в результаті електролізу на поверхні зразків утворюється плівка, що складалась у випадку TiN з оксинітриду TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> та захисного наночастиці рутилу TiO<sub>2</sub>, у випадку TiC — з оксикарбіду TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, а захисний шар рутилу починає утворюватися лише при глибокій поляризації. У випадку TiB<sub>2</sub> над рутилом утворюється захисна наноплівка титанату натрію Na<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>, а на поверхні найстійкішого зразка TiSi<sub>2</sub> — шар оксидів TiO<sub>2</sub> і SiO<sub>2</sub> у співвідношенні 1 : 4. При невисоких потенціалах, звичайних у реальних умовах, стійкість до електрохімічного окиснення зростає у ряду TiB<sub>2</sub> → TiN → TiC → TiSi<sub>2</sub>.

Розвиток енерго- та металозберігаючих технологій вимагає розробки нових композитних, в тому числі керамічних, матеріалів для застосування у різних галузях промисловості. Бінарні сполуки на основі титану (карбід, нітрид, борид, силіцид) — важливий компонент нових керамічних матеріалів, створені на їх основі композити мають цінні технологічні та механічні властивості. Бінарні сполуки титану як важливий компонент створених за їх участі нових композитів, істотно впливають також на електрохімічну стійкість цих композитів, зокрема, у природних середовищах [1, 2].

Досліджені у роботі компактні зразки TiC та TiB<sub>2</sub> були виготовлені в Лабораторії кераміки університету м. Лімож (Франція) методом високотемпературного ізостатичного пресування. Вихідні порошки спікалися у кварцевій ампулі при температурі, що не перевищувала 2173 К, під тиском до 220 МПа протягом 90 хв при всебічному стисненні в середовищі аргону. Нітрид титану TiN був отриманий методом прямого азотування порошку йодидного титану (99,99 %) у високоочищеному азоті за технологією Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Компактування зразків TiN проводили методом гарячого пресування з наступним відпалом, повільним охолодженням та шліфуванням для видалення оксидних шарів. Компактні електроди TiSi<sub>2</sub> були виготовлені спіканням у аргоні при 1770 К відповідного пресованого порошку.

Одержані зразки було атестовано методом РФА і встановлено, що всі вони є однофазними.

Дослідження кінетики та механізму анодного окиснення у 3%-ному розчині NaCl, що є аналогом морської води, зачищених від оксидної плівки зразків TiC, TiN, TiB<sub>2</sub> та TiSi<sub>2</sub> проводили при 293 К методами потенціодинамічних поляризаційних кривих та кількісної Оже-електронної спектроскопії. Анодні потенціодинамічні поляризаційні криві отримано

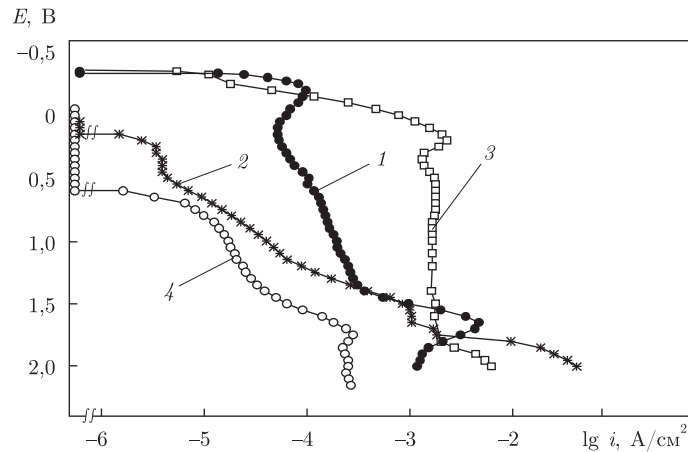


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві окиснення зачищених від поверхневої оксидної плівки зразків: 1 — TiN; 2 — TiC; 3 — TiB<sub>2</sub>; 4 — TiSi<sub>2</sub>

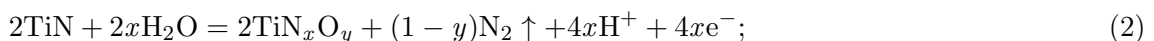
на потенціостаті ПИ-50-1 зі швидкістю розгортки потенціалу 0,5 мВ/с. Стандартна три-електродна електрохімічна комірка ЯЭС-2 складалася з робочого керамічного анода, платинового катода і хлор-срібного Ag|AgCl|KCl електрода порівняння, відносно якого вимірювалися потенціали робочого електрода. Для пошарової ідентифікації складу продуктів взаємодії (оксидних плівок) застосовували метод Оже-електронної спектроскопії. Дослідження проведено на приладі французького виробництва LAS-2000 Riber. Кількісний склад елементів у кожному шарі оксидної плівки (% (ат.)) встановлювали при послідовному травленні поверхонь окиснених зразків іонами Ag<sup>+</sup>; тривалість травлення — до 10 хв. Загальна товщина захисних анодних покриттів, отриманих в усіх проведених експериментах, була не більшою за 10 нм. Результати потенціодинамічних досліджень наведено на рис. 1.

Відомо [3], що при анодному окисненні бінарних сполук перехідних металів слід очікувати утворення широкої гама оксидів, що особливо характерно для титану, який утворює сполуки з різним ступенем окиснення.

За допомогою Оже-електронної мікроскопії з'ясовано, що при поляризації TiN-електрода (рис. 1, крива 1) при потенціалах від -0,35 В до -0,20 В зразок розчиняється з утворенням у розчині іонів Ti<sup>3+</sup>:

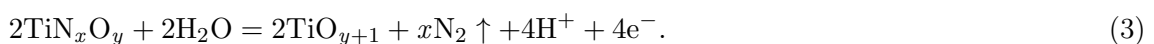


При подальшому збільшенні потенціалу від -0,20 В на поверхні TiN-електрода утворюється шар оксинітриду TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>:



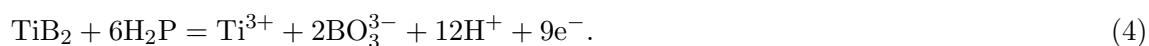
(наведене рівняння записано для випадку  $x = y$ ). Цей шар при потенціалах від -0,20 В до +0,20 В пасивує поверхню нітриду титану, але далі (+0,20 ÷ +1,40 В) розпушується відновленим азотом і не заважає розчиненню TiN з переходом в електроліт іонів Ti<sup>3+</sup> (до потенціалу + 1,50 В) та іонів TiO<sup>2+</sup> (в інтервалі  $E = 1,50 \div 1,65$  В).

Лише при глибокій анодній поляризації (в області  $E = 1,65 \div 2,00$  В) на поверхні TiN утворюється міцна пасивуюча плівка рутилу TiO<sub>2</sub>:

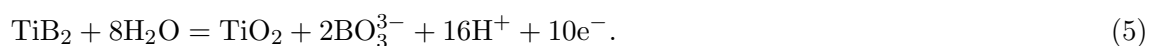


Процес анодного окиснення зразка карбіду титану TiC (рис. 1, крива 2) в цілому є подібним до випадку TiN, проте тут аналогічний реакції (1) перехід іонів  $Ti^{3+}$  в діапазоні від 0,15 В до 0,25 В у розчин починається більш ніж на порядок пізніше за TiN. Плівка оксикарбіду  $TiC_xO_y$  в цьому випадку утворюється вже при 0,25 В, однак вона настільки нестійка, що при збільшенні анодного потенціалу до 1,50 В (у всьому інтервалі утворення) спостерігається її пробій, в результаті чого титан з TiC спочатку переходить у розчин у вигляді іонів  $Ti^{4+}$  ( $E = 0,50 \div 1,20$  В), потім ( $E = 1,20 \div 1,80$  В) —  $Ti^{3+}$  і  $TiO^{2+}$ , а при  $E > 1,80$  В починає утворюватися плівка рутилу  $TiO_2$ . Утворений за аналогією з реакціями (2), (3) елементарний вуглець, що візуально спостерігається у вигляді сірої піни на поверхні зразка TiC, та, як засвідчив Оже-аналіз, накопичується на поверхні  $TiC_xO_y$ , сприяє (при  $E > 1,80$  В) збільшенню корозійної активності карбіду титану порівняно з TiN при тих же потенціалах.

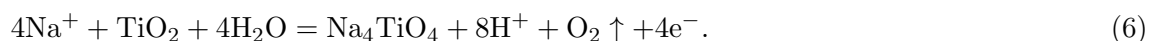
Розглядаючи анодну поведінку  $TiB_2$  (рис. 1, крива 3), можна дійти висновку, що в діапазоні потенціалів  $-0,40-0,15$  В у розчині відбувається утворення  $Ti^{3+}$  — іонів та борної кислоти:



З розвитком анодного процесу при потенціалах, позитивніших 0,15 В, спостерігається формування плівки  $TiO_2$  (рутилу):



При потенціалах, більших за 1,85 В, стає можливою поява на поверхні зовнішнього шару титанату натрію  $Na_4TiO_4$ , згідно з рівнянням (3):



Дані Оже-аналізу оксидних шарів, отриманих при глибокій анодній поляризації  $TiB_2$ , свідчать про те, що окалина, утворена на поверхні зразка, складається з двох шарів: зовнішнього — тонкого ( $\sim 5$  нм) шару  $Na_4TiO_4$  та внутрішнього шару рутилу  $TiO_2$ .

Окиснення найстійкішого з досліджених зразка  $TiSi_2$  починається лише при поляризації 0,60 В (при стаціонарному потенціалі  $E = -0,08$  В), що пов'язано з наявністю на поверхні дисиліциду титану оксидної плівки, яка утворюється також і на поверхні карбіду, нітриду та дибориду титану і зняти яку попереднім шліфуванням у випадку  $TiSi_2$  не було можливим. Дані Оже-спектроскопії глибоких ( $> 100$  нм) неокиснених шарів, де знаходиться виключно дисиліцид титану, свідчили про наявність кисню (1–2% (ат.)) у об'ємі вихідного зразка.

Розчинення  $TiSi_2$  на першій стадії електрохімічного окиснення ( $E = 0,60 \div 1,10$  В) проходить з утворенням атомарного кремнію:



Глибокі шари оксидної плівки, що відповідають початку анодного процесу, збагачені кремнієм: отримане за Оже-аналізом співвідношення  $Ti : Si \sim 1 : 3$  не може бути стехіометричним. В області потенціалів 1,10–1,40 В поляризаційна крива окиснення  $TiSi_2$  змінює свій хід, що свідчить про зміну стадії механізму розчинення. Аналогічно випадкам нітриду, карбіду і дибориду титану можна стверджувати, що на цій стадії відбувається подальший

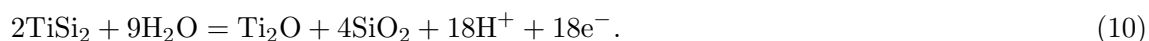
процес розчинення  $\text{TiSi}_2$  з переходом у розчин іонів  $\text{Ti}^{3+}$ . Таким чином, друга стадія електрохімічного окиснення подається рівнянням



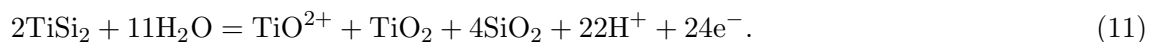
Як відомо [4], титан, його сплави і бінарні сполуки схильні сильно поглинати кисень, що утворюється *in situ* на аноді:



Насичення поверхні  $\text{TiSi}_2$  киснем приводить до того, що настає третя стадія анодного окиснення, яка відповідає ділянці поляризаційної кривої зі змінним нахилом в області потенціалів 1,40–1,80 В. В шарі глибиною від 2 до 5 нм співвідношення елементів  $\text{Ti} : \text{Si} : \text{O} = 1 : 2 : 4,5$  відповідає реакції утворення субоксиду титану  $\omega\text{-Ti}_2\text{O}$  і  $\alpha\text{-SiO}_2$  (кристобаліту) [5]:



Подальше збільшення потенціалу ( $E > 1,80$  В) приводить до утворення на поверхні зовнішнього шару пасивуючої плівки внаслідок утворення оксидів титану і кремнію у співвідношенні  $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 4$ :



Загалом можна константувати, що при невисоких потенціалах, звичайних у реальних умовах, стійкість до електрохімічного окиснення зростає у ряду  $\text{TiB}_2 \rightarrow \text{TiN} \rightarrow \text{TiC} \rightarrow \text{TiSi}_2$ . Проведені дослідження дозволяють прогнозувати корозійну поведінку нових композитів на основі титанвмістких бінарних сполук при їх роботі у природних середовищах.

1. *Лавренко В. А., Талаш В. Н.* Электрохимическая коррозия неметаллических материалов / Под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода // Неорганическое материаловедение. Энциклопедич. изд. Т. 1. – Киев: Наук. думка, 2008. – С. 663–675.
2. *Швец В. А., Лавренко В. А., Талаш В. Н., Френкель О. А.* Коррозионные свойства новых композиционных керамических материалов систем  $\text{TiB}_2\text{-TiN}$  и  $\text{TiB}_2\text{-AlN}$  в 3%-ном растворе  $\text{NaCl}$  // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2000. – Спец. випуск, № 1. – С. 411–416.
3. *Чиркин А. Д., Лавренко В. А., Талаш В. Н., Панасюк А. Д.* Формирование оксидных нанопленок на поверхности дисилицидов титана, молибдена и вольфрама при анодной поляризации // Доп. НАН України. – 2006. – № 12. – С. 96–101.
4. *Бай А. С., Лайнер Д. И., Слесарева Е. Н., Цытин М. И.* Окисление титана и его сплавов. – Москва: Металлургия, 1970. – 137 с.
5. *Лось В. В., Лавренко В. А., Талаш В. Н., Григоренко Г. М. и др.* Механизмы старения титанового имплантата в среде полости рта // Доп. НАН України. – 2005. – № 6. – С. 179–186.

V. M. Talash

### **Specific features of the formation of protective oxide nanofilms on titanium carbide, nitride, boride, and silicide surfaces under electrochemical oxidation**

*Within the method of potentiodynamical anodic polarization curves and the quantitative Auger-electron spectroscopy, the mechanisms of anodic oxidation of TiC and TiB<sub>2</sub> specimens obtained by the method of high-temperature isostatic pressing, TiN specimens obtained by the method of hot pressing, and TiSi<sub>2</sub> specimens obtained by the sintering of a pressed powder in Ar are studied. The oxidation was carried out in a 3%-solution of NaCl imitating the sea water. It is established that, as a result of electrolysis, a film formed of oxynitride TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> in the case of TiN and of a protective nanolayer of rutile TiO<sub>2</sub> is created on the surface of specimens. For TiC, the oxide film is composed of oxycarbide TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, and the protective layer of rutile is formed only under conditions of high polarization. For TiB<sub>2</sub>, the protective nanofilm of Na<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub> is formed above rutile. On the surface of the most stable TiSi<sub>2</sub> specimen, the layer of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> oxides is formed in the ratio 1 : 4. At low potentials typical under real conditions, the stability against electrochemical oxidation increases in the row TiB<sub>2</sub> → TiN → TiC → TiSi<sub>2</sub>.*