УДК 546.82:539.374.2/6:546.226-325:544.653:620.193.41

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОГО ТИТАНА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

П.В. Божко, А.В. Коршунов, А.П. Ильин, А.И. Лотков\*, И.В. Раточка\*

Томский политехнический университет Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск E-mail: korshunov@tpu.ru

Исследовано электрохимическое поведение крупнозернистого (средний размер зерна 15 мкм) и субмикрокристаллического титана (средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры 0,15 и 0,46 мкм) в 1...5 М растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Показаны существенные отличия в соотношении скоростей анодного и катодного процессов, а также значений потенциалов перехода титана в пассивное состояние в зависимости от его структуры и состава оксидного слоя. Показано влияние структуры Ті на степень его наводороживания и тип коррозионного разрушения образцов в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Предложено объяснение различий поведения Ті, учитывающее повышение содержания растворенного в металле кислорода в ходе интенсивной пластической деформации при формировании субмикрокристаллической структуры.

#### Ключевые слова:

Титан, крупнозернистая и субмикрокристаллическая структура, серная кислота, электрохимическое поведение, коррозия. *Key words:* 

Titanium, severe plastic deformation, submicrocrystalline structure, sulphuric acid, electrochemical behavior, corrosion.

## Введение

Совокупность механических и физико-химических характеристик пластически деформированного титана с ультрамелкозернистой и субмикрокристаллической структурой делают перспективным его применение в качестве нового конструкционного и функционального материала, в том числе и для медицинских целей. Вместе с тем, учитывая ограниченный объем экспериментальных данных о химической устойчивости субмикрокристаллических (наноструктурированных) материалов на основе Ті, существуют определенные трудности в прогнозировании их поведения в различных средах при длительной эксплуатации. В связи с этим исследование влияния структурных характеристик материала на его устойчивость в растворах является актуальным.

Работы по изучению влияния структуры титана на его электрохимическое поведение немногочисленны, полученные в них результаты зачастую противоречивы [1-8]. По данным [1] величины токов анодного окисления крупнозернистого (КЗ) Ті со средним размером зерна  $d_{cp}=10...15$  мкм и субмикрокристаллического (СМК) Ті (*d*<sub>ср</sub>≈0,3 мкм) в 1...5 М растворах кислот HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сопоставимы. Стационарные потенциалы КЗ и СМК Ті практически совпадают и в 1 М растворах принимают положительные значения, в 5 М растворах – отрицательные. Авторы [1] делают вывод о большей коррозионной устойчивости СМК Ті, связанной с более плотной структурой пластически деформированного металла. Напротив, в [2] по результатам изучения поведения СМК Ti (*d*<sub>ср</sub>=0,30...0,35 мкм) в 1%-й HCl показана несколько большая его электрохимическая активность по сравнению с КЗ Ті. Дополнительное воздействие деформацией изгибом на КЗ образец приводит к смещению Е<sub>ст</sub> в область положительных потенциалов, для СМК Ті – в область отрицательных потенциалов. Более высокую активность последнего авторы [2] объясняют значительной напряженностью структуры металла, приводящей к интенсификации процессов адсорбции кислорода и хлорид-ионов и, как следствие, к ускорению коррозии.

В ряде работ [3-8] изучено электрохимическое поведение пластически деформированного Ті в растворах, состав которых моделирует биологические жидкости (плазму крови, слюну). В [3] изучено коррозионное поведение КЗ (d<sub>ср</sub>=25 мкм) и СМК Ti ( $d_{cn}=0,15$  мкм) в растворе Рингера, а также влияние химической и электрохимической полировки образцов на их коррозионную устойчивость. Результаты работы неоднозначны: после электрохимической полировки в растворах на основе HClO<sub>4</sub> стационарный потенциал КЗ Ті становился более отрицательным, СМК - более положительным, хотя в обоих случаях наблюдается возрастание тока коррозии более чем на порядок. Из графического материала [3] следует, что после выдержки электродов в растворе Рингера скорость коррозии СМК Ті более чем на порядок превышает таковую для КЗ Ті, хотя авторы делают вывод о большей пассивируемости первого образца. Кроме того, на графиках показаны отрицательные значения скорости коррозии металла. В [4] определены более высокие (на 2 порядка) значения тока коррозии КЗ Ті в растворе Рингера, чем приведенные в работе [3].

По результатам изучения коррозионной устойчивости КЗ и СМК Ті в физиологическом растворе (0,16 М NaCl) показано [5], что образцы с  $d_{cp}\approx0,3$  мкм, полученные методом равноканального углового прессования (8 проходов), по своей коррозионной устойчивости практически не отличаются от исходного ( $d_{cp}\approx20$  мкм) КЗ образца. Авторы [5] полагают, что коррозионная устойчивость в данной среде в большей степени определяется кристаллографической ориентацией зерен, а не их размером. Наиболее устойчивыми являлись образцы с ориентацией зерен параллельно плоскости (002). С другой стороны, определенные в работе [6] токи коррозии СМК Ті ( $d_{cp}=0,23$  мкм) в искусственной плазме крови на порядок меньше, чем для КЗ Ті ( $d_{cp}=15$  мкм). Нужно отметить, что приведенные в [6] константы уравнения Тафеля для катодного и анодного процессов превышают теоретически возможные величины на порядок.

В [7] исследовано электрохимическое поведение крупнозернистого титана ( $d_{cp}$  75, 30 и 20 мкм, материал для изготовления имплантатов) в искусственной слюне. Показано, что по мере уменышения размеров зерен значения  $E_{cr}$  возрастают в интервале -0,235...0,075 В (нас.к.э.), а токи коррозии понижаются от 5·10<sup>-6</sup> до 6·10<sup>-8</sup> А/см<sup>2</sup>, что свидетельствует о пассивировании мелкозернистого образца и большей его коррозионной устойчивости в данной среде. Учитывая тот факт, что размеры зерен в образцах сходны по порядку величин, авторы [7] полагают, что коррозионная активность образцов определяется условиями получения и термической обработки исходного металла.

Таким образом, анализ литературных данных не позволяет составить единого мнения о характере влияния структуры титана на его электрохимические и коррозионные свойства. В большинстве работ полученные электрохимические данные соотнесены со среднечисловым размером зерна титана, при этом авторы не учитывают изменение элементного состава и особенностей микроструктуры металла в условиях интенсивной пластической деформации. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение влияния особенностей состава и структуры пластически деформированного титана на закономерности протекания электродных процессов в растворах серной кислоты.

#### Материалы и методы исследования

В работе использовали технически чистый титан ВТ1-0 с крупнозернистой (K3, *d*<sub>ср</sub>=15 мкм) и субмикрокристаллической (CMK) структурой. СМК Ті получали методом пластической деформации путем всестороннего прессования (CMK-1, *d*<sub>ср</sub>=0,46 мкм) и дополнительной холодной прокатки (CMK-2, *d*<sub>ср</sub>=0,15 мкм). Методика подготовки образцов описана в [8].

Электрохимическое поведение Ті в растворах 1...5 М  $H_2SO_4$  при t=23 °С изучали с использованием метода циклической вольтамперометрии (потенциостат ПИ-50–1) в условиях естественной аэрации. В эксперименте использовали трехэлектродную ячейку, рабочим электродом являлся Ті в виде пластинок с площадью поверхности 1...2 см<sup>2</sup>. Образцы предварительно шлифовали наждачной бумагой с убывающим размером зерна, обезжиривали ацетоном и спиртом, затем промывали в дистиллированной воде. Вспомогательным являлся графитовый электрод, в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный (х.с.э.), относительно которого в работе приведены значения потенциалов. Регистрацию циклических вольтамперограмм (ЦВА) проводили по достижении постоянного значения стационарного потенциала  $E_{cr}$  (в отсутствие внешней поляризации) рабочего электрода. В ряде случаев применяли предварительное активирование Ті электродов в 5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 80...90 °C. Измерение частотной зависимости импеданса электрохимической системы проводили с использованием двухэлектродной ячейки (вспомогательный электрод – Pt) на стандартной установке [9], источником синусоидального напряжения служил генератор Г3–109. Растворы готовили из реагентов квалификации «х.ч.» на дистиллированной воде. Обработку экспериментальных данных проводили по методикам [9].

Коррозию Ті в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> изучали по изменению массы образцов во времени, а также по изменению концентрации титана в растворе. Образец Ті (пластинка) подвешивали в растворе при помощи полиэтиленовой нити, для перемешивания раствора использовали магнитную мешалку. Отношение объема раствора к площади поверхности образца составляло ~100 мл/см<sup>2</sup>. Состав растворов в ходе коррозионных испытаний определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (iCAP 6300 Duo). Анализ содержания водорода в Ті по окончании коррозионных испытаний проводили с использованием анализатора RHEN-602. Морфологию поверхности исходных образцов Ті и после их выдержки в растворах изучали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-5500.

#### Результаты и их обсуждение

Состав и структура использованных в работе образцов КЗ и СМК Ті рассмотрены в [8]. Предварительное изучение характера влияния структуры образцов Ті на величину стационарного потенциала в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показало, что направление изменения *E*<sub>ст</sub> во времени для КЗ и СМК Ті различно. Начальные значения Ест для КЗ Ті положительны (~0,25 В), при нахождении в растворе в течение 2...3 ч наблюдается их смещение с область отрицательных потенциалов (-0,55 В). Для обоих СМК образцов начальные значения Е<sub>ст</sub> близки к нулю, с течением времени происходит их возрастание в среднем до 0,12 В. Изменение концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в интервале 1...5 М значительного влияния на величину  $E_{\rm cr}$  не оказывает, при повышении концентрации кислоты происходит уменьшение времени установления постоянного значения потенциала.

Циклическая вольтамперометрия. Из анализа циклических вольтамперограмм (ЦВА) следует, что характер протекания электродных процессов на исследуемых образцах Ті в растворах  $H_2SO_4$  в зависимости от структуры металла различен (рис. 1, 2). Для КЗ образца с ростом потенциала внешней поляризации в интервале -1,0...1,0 В при  $E\approx-0,4$  В наблюдается максимум тока анодного растворения  $i_a$  не характерный для СМК Ті. Дальнейшее смещение потенциала в анодном направлении приводит к достижению предельного тока, соответствующего формированию на поверхности КЗ Ті оксидного слоя. Повторная регистрация ЦВА без обновления поверхности электрода приводит к существенному понижению  $i_a$  за счет перехода электрода в пассивное состояние. При E>0,6 В наблюдается область перепассивации как для КЗ, так и для СМК Ті. В отличие от КЗ образца, достижение предельного анодного тока окисления СМК Ті (рис. 2) наблюдается при более положительных потенциалах (E>0,5 В).



Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электрода из крупнозернистого Ті в 1 М H₂SO₄: 1, 2) номера последовательно зарегистрированных циклов (потенциал начала регистрации Е<sub>н</sub>=-1,0 В, скорость развертки w=50 мВ/с)



Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электрода из субмикрокристаллического Ті СМК-2 в 1 М H₂SO4: 1, 2) номера последовательно зарегистрированных циклов (Е<sub>н</sub>=−1,0 В, w=50 мВ/с)

Процессы катодного восстановления в данном интервале потенциалов для электродов с различной структурой протекают сходным образом, поскольку развертка E в катодном направлении отражает протекание процессов на запассивированной поверхности образцов. По-видимому, толщина пассивирующего слоя в этих условиях для различных образцов близка, что обусловливает близкие значения  $i_{\kappa}$ . Катодный процесс на электродах из СМК Ті протекает при более положительных потенциалах, чем на электродах из K3 Ti (рис. 1, 2).

Для определения зависимости параметров электродных процессов от структуры электродов использовали развертку потенциалов в более узком интервале *E*=-0,7...0,2 В с целью исключения значительного влияния процессов пассивирования. Из сопоставления ЦВА (рис. 3, *a*, *б*) следует, что интенсивность протекания анодного и катодного процессов на электродах из КЗ и СМК Ті в данном интервале Е различается в значительной степени. Процесс анодного растворения КЗ Ті проявляется при потенциалах отрицательнее -0,4 В, смещение *Е* до -0,2 В приводит к снижению *i*<sub>a</sub> за счет начала пассивации электрода. При Е≈-0,25 В влияние пассивации еще не столь значительно и возврат в область отрицательных потенциалов может вновь активировать анодный процесс (Фладе-потенциал). При Е>-0,2 В пассивация становится необратимой и без механического обновления поверхности электрода исходное активное состояние не достигается даже при длительной катодной поляризации при  $E_{\rm H} = -0,7$  В. При развертке потенциала в катодном направлении величины *i*<sub>к</sub> выделения водорода значительно ниже таковых до пассивирования в области положительных потенциалов (рис. 3, *a*).

Для СМК электродов, судя по величине  $i_{\rm k}$ , в данном интервале потенциалов характерно преимущественное протекание катодного процесса (рис. 3,  $\delta$ ). Интервал Е анодного окисления узок и составляет 0...0,2 В. Повторное наложение цикла оказывает значительно меньшее влияние на  $i_{\kappa}$ , чем в случае КЗ Ті. Смещение значений  $E_{\rm H}$  катодного и анодного процессов для СМК Ті на ~0,3...0,4 В по сравнению с КЗ Ті свидетельствует о различии состава поверхностного слоя исследуемых электродов и состояния двойного электрического слоя на границе электрод/раствор. Отличительной особенностью СМК Ті является наличие на катодной ветви ЦВА размытого максимума (волны) при -(0,2...0,4) В, что для КЗ титана проявляется только после значительной анодной поляризации (рис. 1). Положение этого максимума на кривой непостоянно и изменяется при изменении условий регистрации ЦВА (перемешивание, деаэрирование электролита азотом, многократное наложение циклов без обновления поверхности электродов, предварительная катодная и анодная поляризация), что позволяет отнести этот максимум к процессу восстановления адсорбированного кислорода.



Рис. 3. Циклические вольтамперограммы электродов из крупнозернистого (а) и субмикрокристаллического СМК-2 (б) титана в 1 М H₂SO₄: 1, 2) номера последовательно зарегистрированных циклов (E<sub>ii</sub>=−0,7 B, w=5 мB/c)

Параметры катодного процесса. Из результатов обработки тафелевских участков вольтамперограмм следует (табл. 1), что средние значения коэффициентов а и b для катодного процесса выделения водорода на КЗ Ті близки к литературным значениям [10]. Для пластически деформированного Ті наблюдается существенное изменение коэффициента b, что в совокупности с положительным значением Ест свидетельствует о протекании процесса, не связанного с образованием водорода и согласуется с предположением о восстановлении адсорбированного кислорода. Из сопоставления величин токов обмена  $i_0$  (табл. 1) следует, что протекание катодного процесса на поверхности электродов из СМК Ті в большей степени затруднено, чем в случае КЗ Ті.

Таблица 1. Параметры катодного процесса на Ті электродах с различной структурой в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Электрод	<i>Е</i> <sub>ст</sub> , В	Константы уравнения Тафеля		$i = \Delta / M^2$
		а	b	10, A/ W
K3	-0,55	0,98	0,14	0,90
CMK-2	0,05	0,85	0,17	0,28

С целью определения влияния структуры Ті на состояние поверхности раздела металл/раствор и характер катодного процесса были проведены измерения частотной зависимости модуля импеданса |Z| КЗ и СМК Ті при  $E_{cr}$ . Из рис. 4 видно, что в области низких частот (f<1 кГц) наблюдается уменьшение величины |Z| для системы с электродом из СМК Ті за счет уменьшения вклада ёмкостной составляющей сопротивления. Значения ёмкости двойного электрического слоя  $C_{д \ni C}$ , вычисленные по импедансным данным с использованием последовательной эквивалентной схемы, для электродов из СМК Ті составляют в среднем 71 мк $\Phi$ /см<sup>2</sup>, для КЗ Ті — 27 мк $\Phi$ /см<sup>2</sup>. Повышение  $C_{дэс}$  в случае СМК Ті, по-видимому, связано с влиянием совокупности факторов, из которых наиболее значимыми являются увеличение истинной поверхности электрода, наличие адсорбированного кислорода, а также большая толщина оксидного слоя на поверхности субмикрокристаллического образца. Данные заключения согласуется с характером изменения  $E_{ct}$  и соотношения  $i_{k}/i_{a}$  при переходе от K3 к CMK Ti (рис. 3).



Рис. 4. Частотная зависимость модуля импеданса двухэлектродной системы с Ті рабочими электродами в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при амплитуде переменного синусоидального напряжения 5 мВ (без наложения внешнего постоянного потенциала): 1) K3; 2) СМК-2

На основе результатов анализа линейных участков ЦВА вблизи  $E_{cr}$  (рис. 3) были построены поляризационные диаграммы, позволяющие выявить состояние Ті электродов и преимущественно протекающие на их поверхности процессы (рис. 5). Анализ диаграмм показывает существенное различие в соотношении скоростей процессов на КЗ Ті в активной и пассивной области (рис. 5, *a*): при формировании относительно тонкой оксидной пленки при E>-0,2 В величина  $i_0$  уменьшается более чем в 2 раза, при этом  $E_{cr}$  смещается в сторону положительных значений. Как в активном, так и в пассивном состоянии КЗ Ті катодной реакцией является разряд ионов H<sup>+</sup>. Из диаграммы (рис. 5,  $\delta$ ) следует, что на электродах из СМК Ті происходит существенное торможение процесса анодного растворения, в связи с чем  $E_{\rm cr}$  смещен в область положительных потенциалов, в кислой среде на поверхности пластически деформированного Ті при E=0,1...-0,4 В протекает процесс восстановления кислорода.

Состояние поверхностного оксидного слоя. Поскольку активное состояние СМК Ті, аналогичное таковому для КЗ образца, в условиях эксперимента не было зафиксировано, природа поверхностных слоев металла в крупнозернистом и субмикрокристаллическом состоянии должна различаться. Действительно, состав пассивирующего оксидного слоя на образце K3 Ti соответствует TiO<sub>2-x</sub> (диэлектрик при  $x \rightarrow 0$ ), падение напряжения в таком слое достаточно велико. Вследствие этого при переходе из активной области в область пассивации (рис. 5, *a*) происходит понижение  $i_0$  за счет повышения сопротивления слоя. Возрастание коэффициента диффузии кислорода в СМК Ті [8] приводит к насыщению поверхностного слоя металла кислородом уже в процессе подготовки образца в атмосфере воздуха и, следовательно, к понижению его активности, что объясняет наблюдаемое смещение  $E_{ct}$  (рис. 5,  $\delta$ ).

В связи с повышенной диффузионной проницаемостью образцов с СМК структурой кислород диффундирует на большую глубину, вследствие чего активное состояние электрода не достигается при предварительном механическом, химическом (обработка в горячей серной кислоте) или электрохимическом (катодная поляризация) способе активирования. По этим причинам состав окисленного слоя на поверхности СМК Ті существенно отклоняется от стехиометрии TiO<sub>2</sub> в сторону уменьшения содержания кислорода и формирования фаз типа Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> с повышенной концентрацией кислородных вакансий. При высоких потенциалах анодной поляризации на поверхности КЗ Ті в среде растворов также образуются оксиды  $Ti_5O_9$ ,  $Ti_6O_{11}$  [12], состав которых можно формально представить в виде смешанных оксидов  $Ti_2O_3$ ·3 $TiO_2$  и  $Ti_2O_3$ ·4 $TiO_2$ , соответственно. Очевидно, что увеличение доли Ті<sup>+3</sup> в таких фазах сопряжено с возрастанием концентрации вакансий и повышением проводимости (полупроводники п-типа) [13]. С одной стороны, подобные оксидные слои обладают пассивирующей функцией и способствуют смещению  $E_{\rm cr}$ в область положительных потенциалов, с другой – их повышенная (в сравнении с TiO<sub>2</sub>) проводимость, имеющая односторонний характер при катодной поляризации [13] приводит к относительному повышению *i*<sub>к</sub>, что наблюдается для электродов из СМК Ті.

Наводороживание титана в условиях катодной поляризации. Помимо влияния природы поверхностного оксидного слоя на закономерности протекания электродных процессов на Ті, необходимо учитывать влияние наводороживания металла в условиях катодной поляризации. Вклад диффузии водорода в поверхностный слой металла в ходе электродного процесса в случае пластически деформированного титана неоднозначен, поскольку, с одной стороны, увеличение степени деформации приводит к возрастанию коэффициентов диффузии [8], с другой – более высокое содержание растворенного кислорода в СМК Ті затрудняет проникновение водорода в металл [12]. Для оценки влияния структуры Ті на интенсивность наводороживания поверхностного слоя было изучено электрохимическое поведение исследуемых электродов после предварительной катодной поляризации.



Рис. 5. Поляризационные диаграммы Ті электродов с крупнозернистой (а) и субмикрокристаллической СМК-2 (б) структурой в 1 М H₂SO₄: 1) катодный участок; 2) анодный участок, соответствующий активному состоянию электрода; 3) анодный участок, соответствующий пассивному состоянию электрода



Рис. 6. Циклические вольтамперограммы электродов из крупнозернистого титана в 1 М Н₂SO₄, зарегистрированные после предварительной катодной поляризации при Е<sub>н</sub>=−0,7 В в течение: 1) 0; 2) 5; 3) 10 мин (w=10 мB/c)

Из рис. 6 следует, что продолжительность электролиза оказывает существенное влияние на величину  $i_a$  при  $E\approx-0,35$  В для K3 Тi: увеличение времени поляризации электрода при потенциале -0,7 В до 10 мин сопровождается возрастанием  $i_a$  в ~12 раз. Для электродов из CMK Ti также характерно возрастание  $i_a$  после катодной поляризации, но в отличие от K3 Ti этот эффект наблюдается во всем интервале потенциалов -0,7...0,2 В и не приводит к возникновению максимума. При этом общей особенностью для исследуемых электродов является смещение потенциала перехода в пассивное состояние в область более отрицательных потенциалов.

Наблюдаемые различия влияния наводороживания на поведение Ті с различной структурой можно объяснить следующим образом. Продолжительная катодная поляризация K3 Ti приводит к насыщению поверхностного слоя металла водородом с формированием тонкого гидридного слоя, который вследствие возникновения существенных растягивающих напряжений структуры отслаивается либо растрескивается [12] с образованием неокисленных участков титана. Эти участки при смещении потенциала в анодном направлении подвергаются активному окислению, что фиксируется в виде максимума  $i_a$  (рис. 6). В случае электрода из СМК Ті сплошной гидридный слой не образуется, растрескивание поверхностного слоя не происходит и активное окисление металла не наблюдается. Как было указано выше, в ходе предварительной катодной поляризации СМК Ті происходит выделение водорода и восстановления адсорбированного кислорода, при этом диффузия водорода в решетку титана затруднена за счет большего (в сравнении с КЗ Ті) содержания кислорода, растворенного в поверхностных слоях металла.

<u>Коррозия.</u> Оценку влияния степени окисленности образцов Ті и их наводороживания на скорость взаимодействия с растворами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в отсутствие внешней поляризации проводили по данным коррозионных испытаний. Анализ кинетических кривых растворения Ті (рис. 7) показывает, что продолжительность индукционного периода зависит от структуры образца: для КЗ Ті индукционный период практически отсутствует, для CMK Ti - составляет порядка 8 сут. После периода возрастания скорости коррозии КЗ образца (~12 сут) процесс замедляется. Характер изменения массы СМК образцов принципиально отличается от K3 Ti, по окончании периода индукции растворение обоих образцов протекает намного более интенсивно. После периода возрастания скорости растворения для образца СМК-1 наблюдается замедление процесса, коррозионное разрушение образца СМК-2 носит катастрофический характер (рис. 7). Очевидно, что различия коррозионного поведения образцов СМК Ті обусловлены особенностями их структуры и состояния поверхностного слоя. Наблюдаемая динамика изменения активности образцов согласуется с электрохимическими данными, регистрация ЦВА после выдержки образцов Ті в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 1 сут показывает более активное состояние для K3 Ti и менее активное для образцов с СМК структурой (индукционный период).



Рис. 7. Зависимость относительного изменения массы на единицу площади образцов Ті с различной структурой от времени при коррозии в 5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1) K3; 2) CMK-1; 3) CMK-2 (t=23 °C, перемешивание, V<sub>раствора</sub>/m<sub>0,Ti</sub>≥100 мл/см<sup>2</sup>)

Анализ морфологии поверхности образцов по окончании коррозионных испытаний (рис. 8) показывает, что характер разрушения образцов определяется их исходным составом и структурой. Для K3 Ti основными видами разрушения являются питтинг, для образцов с CMK структурой характерна сплошная коррозия, сопровождающаяся развитием фронта разрушения в виде пятен (CMK-1) и желобов (CMK-2). Интересно отметить, что вследствие текстурированности CMK-2 (обработка холодной прокаткой) для этого образца также характерно формирование каналов коррозии не в перпендикулярном направлении по отношению к плоскости поверхности (как в случае образцов K3



Рис. 8. Микрофотографии поверхности образцов титана после нахождения в 5 М H₂SO4 в течение 25 сут: 1) КЗ; 2) СМК-1; 3) СМК-2

и CMK-1), а параллельно текстурно-ориентированным элементам структуры (рис. 8). Очевидно, что эта особенность текстуры образца приводит с течением времени к развитию катастрофической коррозии.

Анализ степени наводороживания образцов в ходе коррозии (табл. 2) показывает, что между степенью окисленности исходных образцов и начальной скоростью коррозии существует определенная корреляция. Для СМК образцов характерно пониженное начальное содержание водорода за счет его удаления при обработке исходного K3 Ti в условиях высокотемпературного деформационного воздействия. Заключение о влиянии растворенного в СМК Ті кислорода на понижение скорости диффузии водорода подтверждается относительно низким содержанием последнего в образцах после коррозионных испытаний (табл. 2). После внесения образцов Ті в раствор  $H_2SO_4$  по мере растворения защитного оксидного слоя и поверхностного слоя металла, обогащенного кислородом (индукционный период), начинается активное растворение металла, сопровождающееся наводороживанием.

Таблица 2. Влияние структуры образцов Ті на степень их наводороживания в 5 М H₂SO₄ (время выдержки 25 сут)

-					
	Среднее содержание водорода, мас. %				
Образец	Исходное	После выдержки			
	исходное	в растворе			
K3	0,012	0,034			
CMK-1	0,004	0,022			
CMK-2	0,005	0,023			

В табл. 2 приведены средние значения содержание водорода в образцах. Очевидно, что водород распределен по объему образца неравномерно и сосредоточен в большей степени в слое металла, контактирующем с раствором. Таким образом, общая тенденция увеличения степени наводороживания K3 Ti и влияние структуры образцов Ti и состояния их поверхности на коррозионное поведение в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> согласуется с данными, полученными в условиях катодной поляризации электродов.

# Выводы

- Установлено, что положительные значения стационарного потенциала E<sub>ст</sub> пластически деформированного титана с субмикрокристаллической структурой в растворах 1...5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в отличие от крупнозернистого Ті (E<sub>ст</sub>≈−0,55 В, х.с.э.) обусловлены торможением сопряженной реакции анодного растворения Ті. Наблюдаемый эффект связан с относительно большим содержанием растворенного в субмикрокристаллическом Ті кислорода, накопление которого происходит в ходе деформационного воздействия на металл.
- 2. Показано, что на поверхности образцов Ті с субмикрокристаллической структурой в атмосфере воздуха формируются оксиды состава Тi<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, обладающие меньшим сопротивлением в сравнении со стехиометрическим TiO<sub>2</sub>, что способствует протеканию катодного процесса с относительно большей скоростью. Образование поверхностных оксидных слоев с относительно большим дефицитом по кислороду обусловлено более интенсивной диффузией кислорода вглубь металла вследствие повышенной диффузионной проницаемости пластически деформированного Ti.
- 3. В условиях коррозии в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> субмикрокристаллический Ті по сравнению с крупнозернистым в течение длительного времени (до 200 ч) находится в неактивном состоянии вследствие смещения E<sub>ст</sub> в область положительных потенциалов. По окончании индукционного периода коррозионное разрушение в зависимости от особенностей исходной структуры металла может носить катастрофический характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов СО РАН № III.20.2.2 и № 7.2.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Амирханова Н.А., Валиев Р.З., Черняева Е.Ю. и др. Коррозионное поведение титановых материалов с ультрамелкозернистой структурой // Металлы. – 2010. – № 3. – С. 101–107.
- Малёткина Т.Ю., Налесник О.И., Итин В.И., Колобов Ю.Р. Электрохимическое поведение наноструктурного и крупнокристаллического титана // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – № 5. – С. 508–510.
- Амирханова Н.А., Валиев Р.З., Александров И.В. и др. Влияние равноканального углового прессования на коррозионное поведение ультрамелкозернистых материалов: никеля, алюминиевых сплавов, титанового сплава ВТ1-0, магниевого сплава и УМЗ меди, полученной по различным маршрутам // Вестник УГАТУ. – 2006. – Т. 7. – № 3. – С. 42–51.
- Kumar S., Narayanan S., Raman S., Seshadri S.K. Thermal oxidation of CP Ti – an electrochemical and structural characterization // Materials Characterization. – 2010. – V. 61. – № 6. – P. 589–597.
- Hoseini M., Shahryari A., Omanovic S., Szpunar J.A. Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behaviour of commercially pure titanium processed by equal channel angular pressing // Corrosion Science. – 2009. – V. 51. – № 12. – P. 3064–3067.
- Balakrishnan A., Lee B.C., Kim T.N., Panigrahi B.B. Corrosion behaviour of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for

implant application // Trends Biomater. Artif. Organs.  $-2008. - V. 22. - N_{\odot} 1. - P. 58-64.$ 

- Kadowaki N., Martinez G., Robin A. Electrochemical behavior of three CP titanium dental implants in artificial saliva // Materials Research. – 2009. – V. 12. – № 3. – P. 363–366.
- Коршунов А.В., Ильин А.П., Лотков А.И. и др. Особенности окисления субмикрокристаллического титана при нагревании в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 10–16.
- Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. и др. Практикум по электрохимии. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.
- Колотыркин Я.М., Петров П.С. Электрохимическое поведение титана в водных растворах электролитов // Журнал физической химии. – 1957. – Т. 27. – № 3. – С. 659–671.
- Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
- Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия, 1977. 264 с.
- Разина Н.Ф. Окисные электроды в водных растворах. Алма-Ата: Наука, 1982. – 160 с.

Поступила 01.06.2011 г.

#### УДК 544.723

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ НА НАНОРАЗМЕРНОМ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ

# В.А. Митькина, Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов

Томский политехнический университет E-mail: mva09@sibmail.com

Получены изотермы сорбции доксорубицина на наноразмерном железоуглеродном сорбенте в диапазоне температур 18…60 °С, определены кинетические (Е₃=29 кДж/моль) и термодинамические параметры процесса адсорбции (ΔН°=26,6 кДж/моль, ΔS°=182,5 Дж/(К·моль)). Для уточнения механизма взаимодействия получены зависимости электрокинетического потенциала поверхности от концентрации доксорубицина.

#### Ключевые слова:

Адсорбция, железоуглеродный сорбент, термодинамические параметры, кинетические параметры, наноразмерный, электрокинетический потенциал.

#### Key words:

Adsorption, carbon-iron sorbent, thermodynamic parameters, kinetic parameters, nanosize, electrokinetic potential.

#### Введение

Среди различных типов новых материалов все большее внимание привлекают железоуглеродные сорбенты (ЖУС). Они отличаются высокой сорбционной активностью в процессах селективного извлечения компонентов из растворов для получения магнитоуправляемых носителей лекарственных препаратов в медицине. Обзор работ [1–4] показал, что данное направление довольно новое и требует более детального исследования сорбционных процессов с их участием.

Ранее [1] нами была показана высокая эффективность сорбции доксорубицина на железоуглеродных наночастицах, используемых для адресной доставки лекарственных препаратов. В то же время остался невыясненным вопрос о термодинамических и кинетических закономерностях (константа скорости адсорбции, энергия активации) сорбционных процессов. В связи с этим, целью настоящей работы является изучение термодинамических, кинетических и электрокинетических свойств процесса адсорбции доксорубицина на железоуглеродном сорбенте.

# Методики эксперимента

Наноразмерный ЖУС был получен в результате электроискрового диспергирования железных гранул в гексане. Согласно ранее полученным результатам [5], используемый образец является многофазным композиционным материалом, включа-