

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА

Л.П. Корниенко\*, Г.П. Чернова\*, В.В. Михайлов\*\*, А.Е. Гитлевич\*\*

*\*Учреждение Российской Академии наук, Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),*

*Ленинский пр., дом 31, корпус 4, г. Москва, 119991, Россия, [scherbakov@ipc.rssi.ru](mailto:scherbakov@ipc.rssi.ru)*

*\*\*Институт прикладной физики АНМ,*

*ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова, [vmihailov@phys.asm.md](mailto:vmihailov@phys.asm.md)*

## Введение

Поскольку состав и структура поверхности определяют сопротивление твёрдого тела внешним химическим и механическим воздействиям, с экономической и технологической точек зрения целесообразно легировать только рабочие поверхности деталей машин и аппаратов. Последнее обстоятельство стимулировало интерес к научным разработкам различных методов поверхностного легирования металлов и сплавов, в частности к электроискровому легированию (ЭИЛ), разработанному Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко [1].

ЭИЛ обладает рядом преимуществ по сравнению с объёмным и другими методами поверхностного легирования. Он позволяет получать покрытия из любых токопроводящих металлов и сплавов, не требует предварительной тщательной подготовки поверхности, даёт возможность производить обработку отдельных частей готовых конструкций, отсутствует нагрев детали в процессе легирования. Под действием проходящего тока идёт дополнительная диффузия материала покрытия в глубь образца. Металлы механически и химически реагируют между собой с образованием твёрдого раствора и возможных интерметаллидов. Тем самым обеспечиваются хорошее сцепление поверхностного слоя с основой и внедрение материала покрытия на довольно большую величину без высокотемпературного отжига [1, 2].

Однако методом электроискровой металлизации получить гладкие и сплошные покрытия довольно сложно. Последнее обстоятельство существенно ограничивало использование метода ЭИЛ для получения коррозионно-стойких покрытий.

Известно, что при катодном легировании защитный эффект можно обеспечить и несплошным покрытием, так как он обусловлен электрохимическим механизмом [3].

Цель данной работы – изучение возможности использования метода ЭИЛ титана палладием для повышения его коррозионной стойкости в горячих растворах серной кислоты.

Титан обладает хорошими технологическими свойствами, повышенной прочностью, легко пассивируется во многих средах и, как правило, вследствие низких значений тока в пассивном состоянии имеет высокую коррозионную стойкость. Кроме того, характеризуется низкими значениями тока пассивации и высокими положительными значениями потенциала питтингообразования. Однако нестойкость титана в растворах неокислительных кислот существенно снижает область его применения в качестве конструкционного материала [4].

Известно, что наиболее эффективными катодами являются металлы платиновой группы. В данной работе в качестве катодной присадки был выбран палладий, так как он обладает высокой катодной эффективностью, дешевле других металлов платиновой группы, достаточно распространён.

## Методика эксперимента

Электроискровое легирование титана ВТ1-0 палладием проводили на промышленных установках типа «Элитрон» и «ЭФИ», разработанных Институтом прикладной физики АН Молдовы.

Для определения оптимальных условий ЭИЛ титана палладием изучали влияние параметров искрового разряда (режимов), удельного времени легирования, состава межэлектродной среды и способа сканирования электрода-инструмента на содержание палладия в легированном слое и скорость коррозии палладированного титана.

Для изучения динамики формирования поверхностных слоёв получена зависимость прироста массы катода (титанового образца) и убыли массы анода (палладия) от времени ЭИЛ для различных режимов обработки (рис. 1).

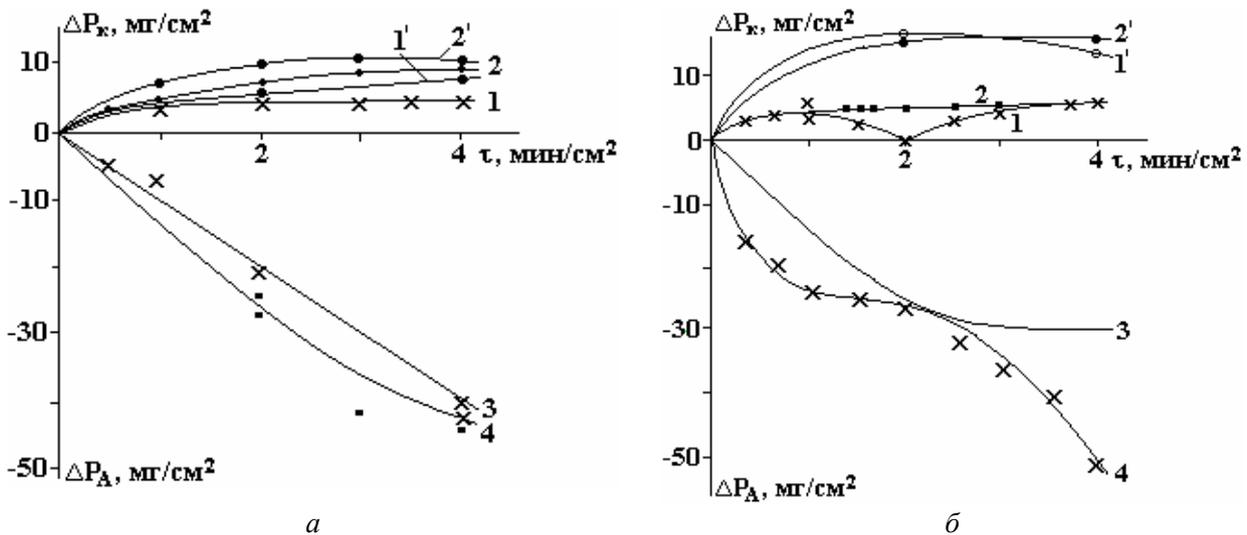


Рис. 1. Зависимость изменения массы титанового образца  $\Delta P_K$  (кривые 1, 2), изменения содержания палладия в легированном слое  $\Delta P_K$  (кривые 1', 2') и убыли массы палладиевого электрода  $\Delta P_A$  (кривые 3, 4) от времени электроискрового легирования: а – в «мягких» режимах; б – в «жестких» режимах

Данные по приросту массы катода сравнивали с истинным содержанием палладия в легированном слое, которое определяли фотоколориметрическим анализом [5]. Палладий и титан-палладиевые фазы переводили в раствор методом анодной гальваностатической поляризации постоянным током в 10% соляной кислоте [6].

Коррозионные испытания проводили на цилиндрических образцах или образцах в форме параллелепипеда площадью 1–3 см<sup>2</sup> с резьбовым отверстием в торце для крепления металлического контакта, который изолировали от раствора посредством тефлоновой трубки и шайб. Опыты проводили в термостатированной трехэлектродной ячейке при 100°C в атмосфере воздуха в 10, 20, 30 и 40% растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (марок х.ч. или ч.д.а.). Объем раствора в ячейке – 100 мл. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода и пересчитывали по отношению к стандартному водородному электроду. Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата П-5827.

Фазовый состав палладированного титана определяли на дифрактометре «Дрон-2». Распределение палладия по поверхности и по глубине исследовали с помощью рентгеноспектрального микроанализатора (РСМА) на приборе «Самебах».

#### Результаты и их обсуждение

Из графика видно, что при легировании в «мягких» режимах (энергия разряда 0,03 – 0,1 Дж) содержание Pd (рис. 1,а, кривые 1', 2') в поверхностном слое несколько выше (на 1,7–2,7 мг/см<sup>2</sup>), чем привес катода, и возрастает во времени от 3,4 до 11 мг/см<sup>2</sup>. Потери палладиевого анода с увеличением времени обработки непрерывно возрастают, примерно линейно (рис. 1,а, кривые 3, 4).

При легировании в «жестких» режимах (энергия разряда 0,1–6,4 Дж) содержание Pd в поверхностном слое меняется от 13,3 до 16,4 мг/см<sup>2</sup> (рис. 1,б, кривые 1', 2'), оно выше, чем при искровой обработке в «мягких» режимах, и значительно превосходит привес катода (рис. 1,б, кривые 1, 2). Кривые эрозии палладиевого анода имеют нелинейный характер (рис. 1,б, кривые 3, 4).

С увеличением длительности легирования свыше 2 мин/см<sup>2</sup> в «мягких» режимах содержание Pd в легированном слое возрастает незначительно (от 5,6 до 8,6 мг/см<sup>2</sup>), а в «жестких» режимах снижается от 16,4 до 14,3 мг/см<sup>2</sup>, в то время как общий расход палладиевого электрода непрерывно возрастает во времени.

Уменьшение привеса катода во времени может быть связано:

- 1) со значительным испарением и разбрызгиванием жидкой фазы материала;
- 2) с эрозией титановой подложки, возрастающей с увеличением энергии разряда;
- 3) с резким изменением свойств поверхностных слоёв катода вследствие образования в процессе ЭИЛ интерметаллидов, окислов, твёрдых растворов, структурных изменений, что приводит к изменению характера эрозии [2].

Рентгеновский фазовый анализ показал, что в состав поверхностных фаз палладированного титана входят Pd, интерметаллические соединения Ti и Pd различного состава (Ti<sub>2</sub>Pd, Ti<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>, TiPd, TiPd<sub>2</sub>) Ti и его окислы (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>) [7].

По данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), Pd-содержащие фазы и Pd распределяются по поверхности несплошным неоднородным слоем.

Микроструктурные исследования и данные РСМА поперечных шлифов показали (рис. 2), что при электроискровом палладировании титана на его поверхности формируется белый слой, толщина которого меняется в среднем от 5 до 30 мкм и зависит от режима и удельного времени легирования. В состав белого слоя входят Pd, Ti, а также в незначительных количествах углерод, кислород и, очевидно, азот. Затем наблюдается переходная зона – подслоя (толщиной  $\approx 40$  мкм) – область термического воздействия импульсных разрядов. Диффузионного проникновения Pd в эту область не происходит.

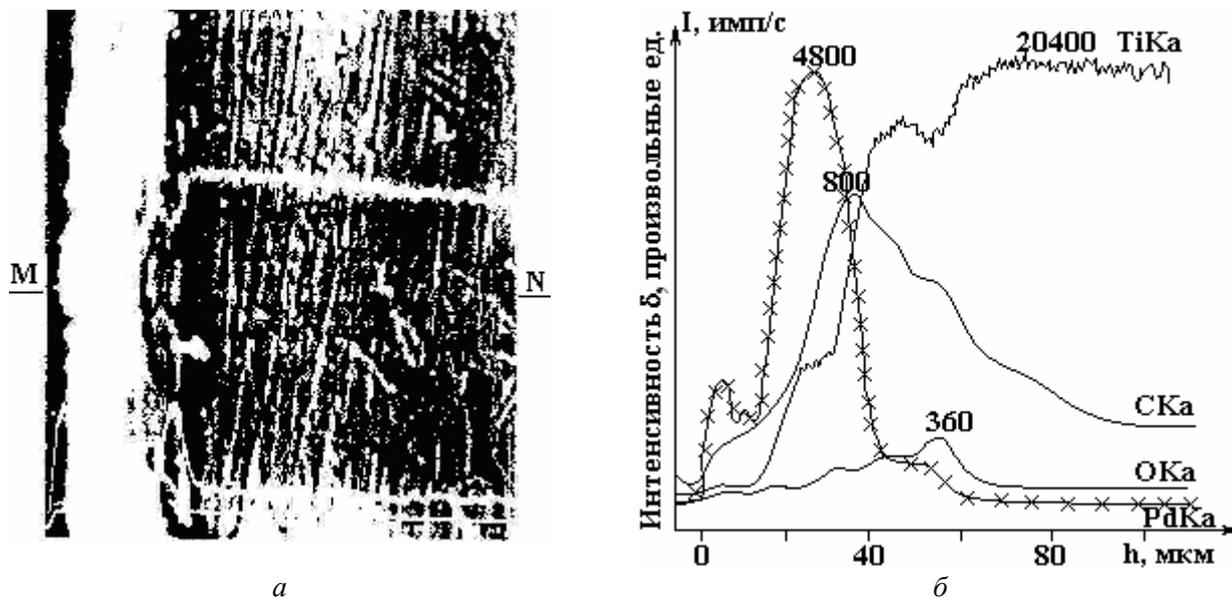


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок поперечного шлифа образца титана с электроискровым палладиевым покрытием: увеличение 800 (а); изменение содержания палладия, титана, углерода и кислорода по глубине образца, определённое РСМА (б). MN – линия сканирования

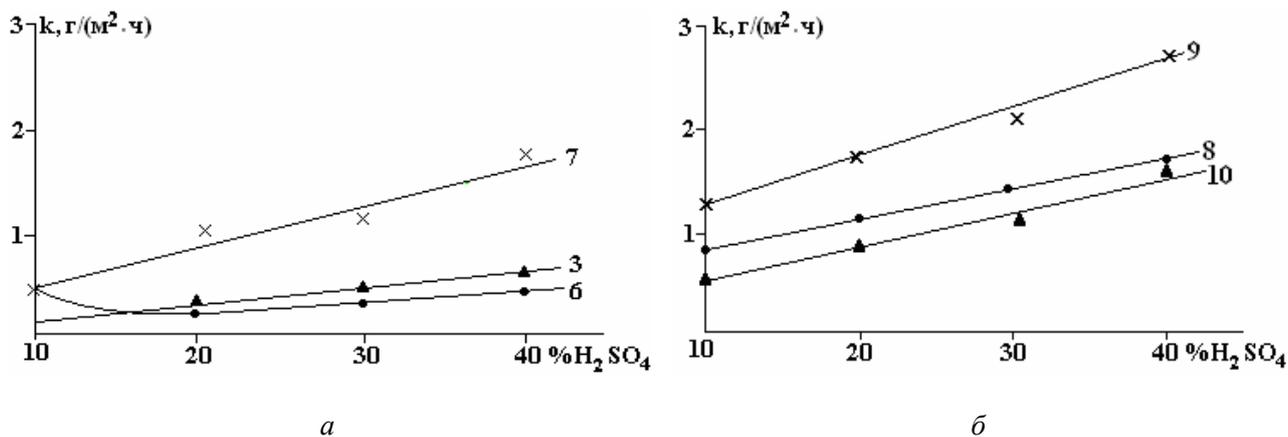


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии титана с электроискровыми палладиевыми покрытиями от концентрации  $H_2SO_4$  при  $100^\circ C$ : а – палладирование в «мягких» режимах; б – палладирование в «жёлтых» режимах. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Кривые 3, 6, 8, 10 соответствуют удельному времени легирования  $2 \text{ мин/см}^2$ ; кривые 7, 9 –  $4 \text{ мин/см}^2$ . Время испытаний – 5–10 ч

Результаты коррозионных и электрохимических испытаний в 10% серной кислоте при  $100^\circ C$  показали, что независимо от параметров разряда и времени легирования все образцы в данных условиях находятся в пассивном состоянии. Их потенциалы коррозии изменяются от 0,2 до 0,77 В (табл. 1). Скорость коррозии снижается на 1–2 порядка и изменяется от 0,08 до  $1,33 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ . Титан в данных условиях активно растворяется со скоростью  $18,7 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$  при потенциале  $-0,56 \text{ В}$ .

С увеличением концентрации кислоты до 40% скорость коррозии возрастает до 2,6 г/(м<sup>2</sup>·ч), однако и в таких агрессивных условиях она почти на два порядка меньше, чем у Ti, у которого скорость коррозии составляет примерно 200 г/(м<sup>2</sup>·ч) (рис. 3).

У образцов, легированных в «жестких» режимах, скорость коррозии выше, несмотря на высокое содержание Pd в легированном слое. В «жестких» режимах интенсивность массопереноса возрастает, однако качество сформированных слоёв при этом снижается вследствие появления пор, трещин, прижогов.

Таблица 1. Влияние режима (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100<sup>0</sup>C) и удельного времени (10 ч) электроискрового легирования титана палладием на содержание палладия в легированном слое, его потенциал и скорость коррозии

№ Образца,	Тип установки, режим легирования	Максимальная энергия разряда, Дж	Удельное время легирования, мин/см <sup>2</sup>	Содержание Pd, мг/см <sup>2</sup>	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·ч	Потенциал коррозии, В
1	«Элитрон-10» 2, «мягкий»	0,10	0,5	3,4	0,08	0,51
2			1	6,4	0,24	0,44
3			2	11,3	0,34	0,42
4			3	11,0	0,18	0,41
5			4	10,1	0,47	0,40
6	«Элитрон-14» «мягкий»	0,03 ÷ 0,05	2	5,6	0,19	0,44
7			4	8,6	0,54	0,38
8	«Элитрон-14» «жесткий»	0,08 ÷ 0,15	2	16,4	0,92	0,22
9			4	13,3	1,33	0,20
10	«Элитрон-22» «жесткий»	0,42	2	15,1	0,52	0,38
11			4	15,6	0,63	0,38
12	«ЭФИ-46А» 1, «мягкий»	0,03	1 ÷ 2	3,3	0,10	0,77
13	«ЭФИ-46А» 2, «мягкий»	0,09	1	4,7	0,11	0,67
14			2	6,4	0,17	0,44
15	«ЭФИ-46А» 4, «жесткий»	0,84	0,3	2,7	0,85	0,30
16			1	6,7	0,40	0,42
17			2	8,9	0,52	0,42
18	«ЭФИ-46А» 6, «жесткий»	6,4	1 ÷ 2	-	0,59	0,38
Ti	–	–	–	–	18,70	-0,56
Pd	–	–	–	–	0,00	0,79

Увеличение длительности легирования от 2 до 4 мин/см<sup>2</sup> приводит к снижению коррозионной стойкости, особенно в случае легирования в «жестких» режимах. Это, вероятно, связано с разрушением образующегося в процессе легирования обогащённого Pd слоя Ti вследствие возрастания остаточных и термических напряжений выше предела прочности этого слоя в результате многократного воздействия электрических импульсов [2].

Длительные коррозионные испытания в 10% серной кислоте при 100<sup>0</sup>C показали, что наибольшим ресурсом защитного действия – 350 часов – обладали образцы, легированные в «мягких» режимах с удельным временем обработки 1–2 мин/см<sup>2</sup>. Палладиование в «жестких» режимах и увеличение длительности обработки до 4 мин/см<sup>2</sup> приводит к снижению ресурса защиты до 260 часов.

Таким образом, благодаря высокой катодной эффективности электроискровых палладиевых покрытий, а именно Pd и интерметаллидов, Ti находится в пассивном состоянии (его потенциалы 0,2–0,77 В). В то же время эта область является катодной для Pd, в данных условиях ионы палладия в раствор не переходят [8].

Было исследовано влияние состава межэлектродной среды (вакуума, аргона, воздуха) и способа перемещения электрода относительно легируемой поверхности (механизированного и ручного) на формирование покрытия и его коррозионную стойкость [9]. Продольную скорость перемещения образца относительно электрода–инструмента выбирали исходя из необходимого условия – получения равномерного слоя по всей обрабатываемой поверхности – каждый последующий разряд должен происходить после смещения оси образца на четверть диаметра катодной лунки. Число проходов электрода–инструмента равнялось 10.

Установлено, что при легировании механизированным способом в Ar и на воздухе у нанесенного слоя одинаковый фазовый состав (Pd, TiPd и Ti<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>), содержание Pd в легированном слое и привес образцов имеют близкие значения, почти одинакова эрозия анода (табл. 2).

Таблица 2. Влияние состава межэлектродной среды (атмосферы) и способа сканирования электрода на содержание палладия в легированном слое, его фазовый состав и скорость коррозии палладированного титана. Время испытаний – 15 часов

Способ сканирования	Состав среды	Привес катода Ti, мг/см <sup>2</sup>	Содержание Pd, мг/см <sup>2</sup>	Эрозия анода Pd, мг/см <sup>2</sup>	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> · ч)	Рентгенофазовый анализ
Механизированный	Вакуум, 0,0133 МПа	3,63	6,06	7,89	0,06	Ti <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> , Ti
	Аргон, 0,5054 МПа	8,06	8,13	12,49	0,008	Pd, Ti <sub>3</sub> Pd <sub>5</sub> , TiPd, Ti
	Воздух	6,58	6,71	12,09	0,012	Pd, Ti <sub>3</sub> Pd <sub>5</sub> , TiPd, Ti, Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ручной	Воздух	3,88	3,40	8,00	0,1	Ti <sub>3</sub> Pd <sub>5</sub> , TiPd, Ti

У образцов, легированных в вакууме, фазовый состав более однороден (Ti<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub> и Ti), содержание Pd в 1,5 раза выше привеса образцов. Это связано, вероятно, с возрастанием эрозии Ti за счёт увеличения в вакууме скорости испарения металла с поверхности в зоне разряда. Кроме того, при уменьшении давления воздуха ухудшаются условия теплоотвода в окружающую среду, что способствует более длительному сохранению высоких температур в зоне разряда [2].

Наиболее обогащённые Pd покрытия, содержащие 8,13 мг/см<sup>2</sup> Pd, формируются при ЭИЛ в атмосфере Ar. Это, возможно, связано с отсутствием взаимодействия материалов электродов с компонентами среды, в частности с отсутствием окислительных процессов, а также с изменениями, происходящими в самом канале разряда. Вследствие низкой электропроводности Ar пробой межэлектродного промежутка может происходить на расстояниях, при которых перенос Pd на Ti возрастает [2].

У образцов, легированных на воздухе и в вакууме, содержание Pd составляло 6,71 и 6,06 мг/см<sup>2</sup> соответственно, но при этом эрозия анода в вакууме почти в 2 раза меньше.

У образцов, легированных на воздухе при ручном сканировании, содержание Pd, как правило, было почти в 2 раза ниже (3,4 мг/см<sup>2</sup>), чем при механизированном проведении процесса. Это, по-видимому, связано с менее равномерным по сравнению с механизированным способом перемещения электрода-инструмента по легируемой поверхности, что приводит к неравномерному распределению легирующего компонента.

Длительные испытания показали, что образцы, легированные механизированным способом, начинали активироваться лишь через 960 часов испытаний, а легированные при ручном сканировании – через 260–350 часов.

Рентгенофазовый анализ показал, что в процессе коррозии происходит изменение фазового состава поверхностного слоя. Так, после 600 часов испытаний образца, легированного в Ar, на его поверхности были обнаружены более насыщенные палладием фазы (Pd, TiPd<sub>2</sub>) по сравнению с зафиксированными в начале коррозионных испытаний (Pd и Ti<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>). Это свидетельствует о растворении в начале коррозионных испытаний менее насыщенных Pd фаз и накоплении на поверхности Ti дисперсного Pd и более обогащённых Pd фаз.

Таким образом, механизированное сканирование позволяет увеличить почти в 3 раза длительность нахождения Ti в пассивном состоянии по сравнению с ручным, что связано, по-видимому, с большим содержанием Pd в легированном слое и более равномерным его распределением. Легирова-

ние в атмосфере Ag позволяет получать покрытия, наиболее обогащённые палладием и обладающие максимальной коррозионной стойкостью.

Ограниченность толщины легированного слоя (в среднем от 5 до 30 мкм) может приводить в агрессивных условиях к подтравливанию Pd и потере его контакта с титаном, что вызовет депассивацию и повышение скорости коррозии образцов.

Для внедрения Pd в Ti на большую глубину образцы палладиированного Ti подвергали отжигу в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст. при  $1150^{\circ}\text{C}$  в течение 30, 60 и 180 мин.

Рентгенофазовым анализом установлено, что на поверхности палладиированного Ti после отжига присутствуют менее обогащённые палладием интерметаллиды  $\text{Ti}_2\text{Pd}$  и Ti [10].

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что распределение Pd по поверхности после отжига стало более равномерным (рис. 4). Содержание Pd в поверхностном слое снижалось (рис. 5). Так, после отжига в течение 30 минут интенсивность аналитической линии  $L_{\alpha}$  Pd уменьшалась в 5 раз. Глубина проникновения Pd в глубь Ti после отжига возрастала. На неотожжённых образцах она равнялась в среднем 5–30 мкм. После 30 минут отжига достигала 130–150 мкм, а после 60 минут – 180–200 мкм. У образцов после 3 часов отжига Pd был обнаружен на глубине  $\approx 750$  мкм. Следует отметить, что отжиг сопровождается значительным ростом зерна титановой подложки, поэтому увеличивать время термообработки более чем на час не целесообразно. В процессе отжига Pd проникает в глубь Ti неравномерно, на рентгеноспектраграммах наблюдаются пики, соответствующие местным скоплениям Pd или интерметаллидов по границам зёрен или блоков в кристалле, поскольку границы зёрен, по-видимому, являются поставщиками вакансий, облегчающих диффузию.

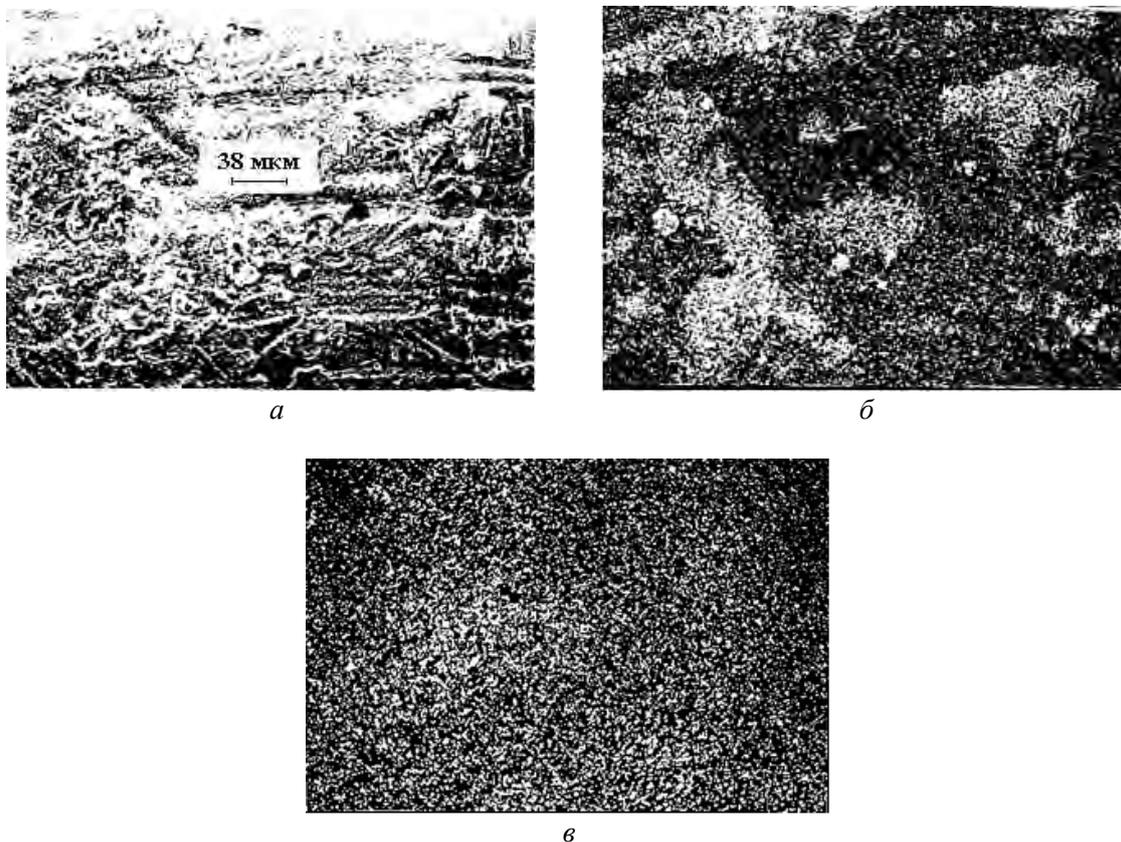


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности титана с электроискровым палладиевым покрытием: а – общий вид; б, в – то же место в рентгеновских лучах палладия; а, б – до, в – после отжига

Скорость коррозии у образцов после отжига 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $100^{\circ}\text{C}$  в первые 5–10 часов испытаний снижалась в 2,5–3 раза по сравнению с неотожжёнными и равнялась  $0,03\text{--}0,08$  г/ $\text{м}^2\cdot\text{ч}$  у образцов, легированных в «мягких» режимах, и  $0,12\text{--}0,14$  г/ $\text{м}^2\cdot\text{ч}$  у легированных в «жёстких» режимах. У неотожжённых –  $0,1\text{--}0,2$  г/ $\text{м}^2\cdot\text{ч}$  и  $0,3\text{--}0,5$  г/ $\text{м}^2\cdot\text{ч}$ . С увеличением длительности испытаний скорость коррозии возрастает, и к 700 часам она достигает  $1,3$  г/ $\text{м}^2\cdot\text{ч}$ , однако и в этом случае скорость коррозии остаётся более чем на порядок ниже, чем у Ti без покрытия. Активация образцов происходит после 980 часов коррозии, тогда как неотожжённый палладиированный титан активировался уже через

250–350 часов испытаний. Увеличение скорости коррозии в процессе длительных коррозионных испытаний, возможно, связано с образованием в процессе отжига протяжённого по глубине диффузионного профиля с непрерывно падающей концентрацией Pd. В начале коррозионных испытаний ионы Ti переходят в раствор из более обогащённых палладием и более коррозионно-стойких фаз. По мере растворения этих фаз с увеличением длительности нахождения образцов в коррозионном растворе переход ионов Ti будет происходить из всё менее обогащённых палладием и соответственно менее коррозионно-стойких фаз, пока концентрация Pd будет достаточной для поддержания пассивного состояния.

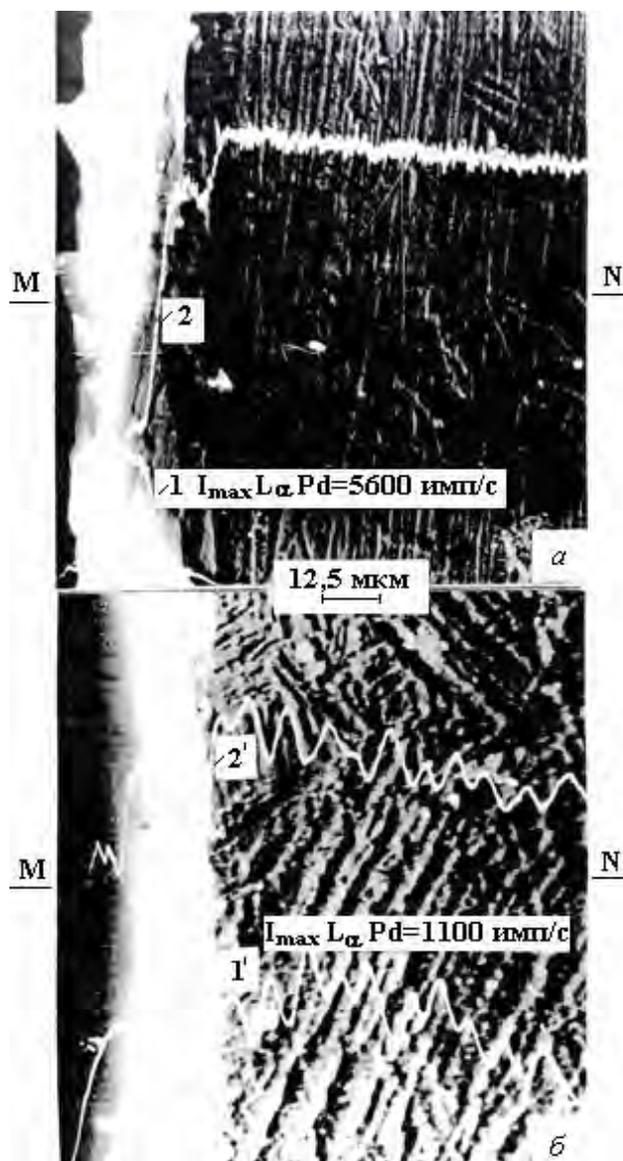


Рис. 5. Изменение содержания палладия (1, 1') и титана (2, 2') по глубине образца; а, б – до, после отжига. MN – линия сканирования

Было исследовано влияние химико-термической обработки путём анодного нагрева в электролитной плазме (АНЭП) на коррозионные свойства палладирированного Ti. В качестве электролита при АНЭП использовали раствор, состоящий из 15%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 10%  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . АНЭП даёт возможность существенно сократить (до нескольких минут) время термической обработки по сравнению с диффузионным отжигом [11].

Рентгеновский фазовый анализ и данные РСМА поверхности и поперечных шлифов показали, что при АНЭП палладирированного Ti на его поверхности образуются сложные по составу покрытия, содержащие Pd, интерметаллиды различного состава ( $\text{Ti}_2\text{Pd}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Pd}_3$ ,  $\text{TiPd}_2$ ), карбиды и оксикарбиды титана ( $\text{TiC}_x\text{O}_y$ ). Распределение Pd по поверхности после электролитно-плазменной обработки не становится равномерным. Изучение распределения элементов по глубине образцов показало, что в

процессе анодного нагрева не происходит формирования профиля Pd, подобного диффузионному (рис. 6). Покрытия чётко отделены от основы.

На чистом титане в результате обработки формируется сплошной, довольно равномерный по толщине, светлый, не травящийся собственно оксикарбидный слой толщиной  $\approx 3$  мкм (рис. 6,а). На образце обработанного в плазме палладированного Ti покрытие неоднородно по составу и неодинаково по толщине (рис. 6,б). В его состав входят Pd-содержащие фазы и оксикариды [12]. Роста зерна титановой подложки в процессе химико-термической обработки не происходит.

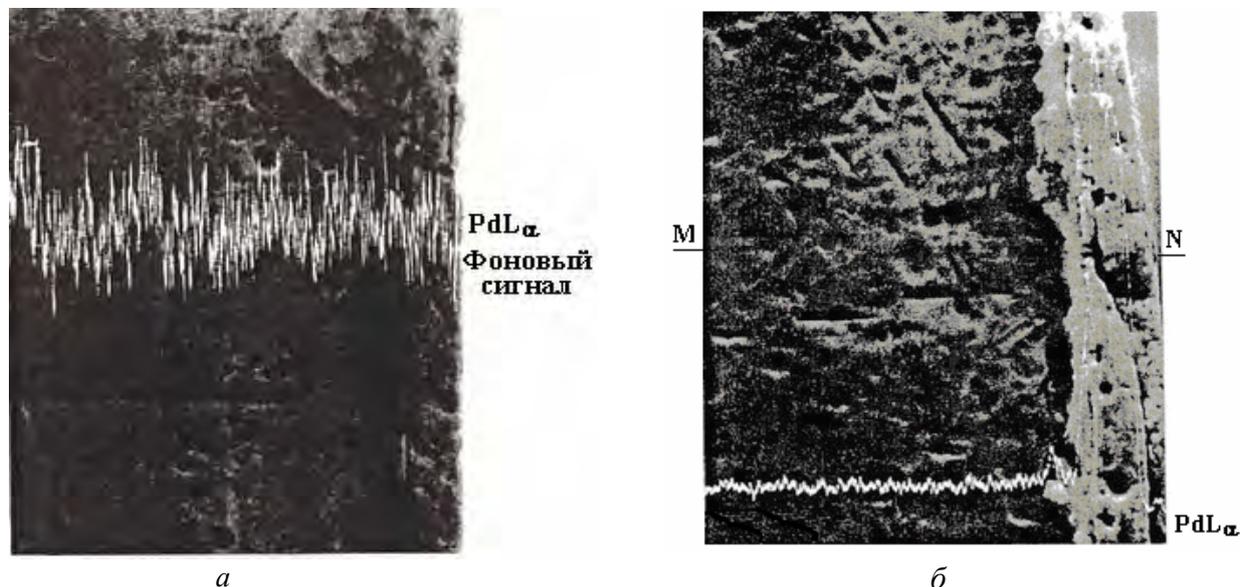


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки поперечных шлифов образцов титана (а) и палладированного титана (б), подвергнутых анодному нагреву в электролитной плазме (160 В, 3 мин, охлаждение на воздухе). Увеличение 1000. MN – линия сканирования

Показано, что после химико-термической обработки палладированного титана содержание Pd уменьшалось в легированном слое  $\approx$  на  $2,5 \text{ мг/см}^2$  и составляло в зависимости от режима искровой обработки  $4,05\text{--}6,37 \text{ мг/см}^2$ . Наблюдалось также снижение шероховатости образцов за счет анодного растворения поверхностного слоя. Оба фактора связаны, по-видимому, со специфической эрозией образцов.

Потенциалы коррозии химико-термически обработанного палладированного титана в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $100^\circ\text{C}$  устанавливаются в области пассивности титана и равны  $0,45\text{--}0,65 \text{ В}$ . Они того же порядка, что и у палладированного титана до анодного нагрева, а скорость коррозии при этом снижается более чем на порядок и составляет тысячные и сотые доли  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Согласно анализу раствора в пределах 5-часовых испытаний скорость оставалась постоянной и определялась переходом в раствор ионов Ti. Ионы Pd в растворе обнаружены не были. Длительные коррозионные испытания показали, что скорость коррозии возрастает с увеличением времени коррозии, однако и после 400 часов коррозии она оставалась довольно низкой ( $0,086 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ); потенциалы коррозии не выходили из глубоко пассивной области ( $0,4\text{--}0,7 \text{ В}$ ).

Чистый Ti после анодного нагрева переходит в пассивное состояние, массовых потерь в течение 6 часов испытания обнаружено не было, что указывает на высокую коррозионную стойкость оксидно-карбидных слоёв, формирующихся на Ti в процессе плазменной обработки. Однако после нанесения глубокой царапины на поверхность химико-термически обработанных образцов чистого и палладированного титана первый активировался, в то время как палладированный оставался в пассивном состоянии.

Таким образом, пассивное состояние и высокая коррозионная стойкость химико-термически обработанного палладированного титана связаны с присутствием в покрытии как палладийсодержащих, так и оксидно-карбидных фаз. Первые, благодаря их высокой катодной эффективности, способствуют установлению и поддержанию стабильного пассивного состояния, осуществляют электрохимическую защиту Ti. Оксидно-карбидные слои, благодаря своей высокой коррозионной стойкости, осуществляют кроющее защитное действие, то есть играют экранирующую роль. Их присутствие в

порах и несплошностях электроискровых палладиевых покрытий существенно уменьшает площадь непокрытых участков.

#### **Заключение**

Показано, что легирование поверхности титана палладием электроискровым методом повышает его коррозионную стойкость на 1÷2 порядка в растворах серной кислоты при повышенной температуре, что обусловлено присутствием в составе покрытия Pd и интерметаллидов Ti-Pd, переводящих титан в пассивное состояние. Установлено, что содержание Pd в легированном слое зависит от энергии разряда и удельного времени электроискровой обработки.

Установлено, что механизированное ЭИЛ палладием по сравнению с ручным позволяет значительно увеличить стойкость титана, что связано с большим содержанием Pd в поверхностном слое и более равномерным его распределением. Механизированное легирование в вакууме, аргоне и на воздухе показало, что наиболее обогащённые палладием покрытия формируются в атмосфере аргона.

В процессе ЭИЛ титана палладием на его поверхности формируются многокомпонентные покрытия со сложной структурой. В их состав входят Ti, Pd, интерметаллиды различного состава системы Ti-Pd, оксиды, карбиды, нитриды, оксикарбиды и оксинитриды титана. Толщина и состав слоёв зависят от условий ЭИЛ и электролитно-плазменной обработки.

Выявлено, что устанавливающиеся на палладированном Ti потенциалы коррозии находятся в области потенциалов, являющейся катодной для интерметаллидов и Pd. В этих условиях Pd в раствор не переходит. Скорость коррозии палладированного титана в пассивном состоянии определяется скоростью растворения Ti из интерметаллидов и Ti из непокрытых палладием участков при устанавливающихся потенциалах коррозии.

Обнаружено, что отжиг в вакууме при 1150° повышает коррозионную стойкость Ti в 2÷2,5 раза вследствие более равномерного распределения Pd-содержащих фаз и образования протяжённого диффузионного профиля Pd в титане.

Химико-термическая обработка путём АНЭП приводит к повышению коррозионной стойкости более чем на порядок, что связано с формированием смешанных палладийсодержащих и оксидно-карбидных слоёв.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Электроискровая обработка токопроводящих материалов*. М.: Изд. АН СССР, 1968. 182 с.
2. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинёв: Штиинца, 1985. 196 с.
3. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. *Открытия в СССР*. М.: Гос. комитет СССР по делам изобретений и открытий, 1973. (165) с. 25.
4. Томашов Н.Д. *Титан и коррозионно-стойкие сплавы на его основе*. М.: Metallurgia, 1985. 80 с.
5. Пономарёв А.И., Быковская Ю.И., Веселаго Л.И. *Анализ сплавов на основе ниобия, титана, хрома*. М.: Наука, 1979. С. 26–28, 169–170.
6. Томашов Н.Д., Чернова Г.П., Чукаловская Т.В. О накоплении палладия в сплавах титан-палладий при их коррозии и самопассивации в серной кислоте. Исследование процессов самопассивации сплавов Ti-Pd и накопления палладия на их поверхности при коррозии в растворах серной кислоты. *Защита металлов*. 1971, 7(3), 279–283.
7. Чернова Г.П., Корниенко Л.П., Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Плавник Г.М., Хрусталёва Г.Н., Томашов Н.Д. Влияние условий электроискрового легирования поверхности титана палладием на состав образующихся фаз и коррозионную стойкость титана. *Защита металлов*. 1988. 24(1), 53–59.
8. Корниенко Л.П., Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Электрохимическое и коррозионное поведение интерметаллидов состава Ti<sub>2</sub>Pd и TiPd и титана с электроискровыми палладиевыми покрытиями. *Защита металлов*. 1993, 29(3), 359–367.
9. Корниенко Л.П., Томашов Н.Д., Чернова Г.П., Буков К.Г., Федотов Л.Н. Влияние условий электроискрового легирования (состава газовой среды и способа электросканирования) на коррозионную стойкость палладированного титана. *Электронная обработка материалов*. 1992, (2), 9–12.
10. Чернова Г.П., Корниенко Л.П., Гитлевич А.Е., Топала П.А., Залавутдинов Р.Х., Плавник Г.М., Хрусталёва Г.Н., Томашов Н.Д. Влияние отжига на коррозионное поведение титана с электроискровыми палладиевыми покрытиями. *Защита металлов*. 1990, 26(3), 433–437.
11. Дураджи В.Н., Парсаданян А.С. Нагрев металлов в электролитной плазме. Кишинёв: Штиинца, 1988. 216 с.

12. Корниенко Л.П., Дураджи В.Н., Чернова Г.П., Гитлевич А.Е., Залавутдинов Р.Х., Хрусталёва Г.Н., Плавник Г.М. Повышение коррозионной стойкости титана с электроискровым палладиевым покрытием путем анодно-плазменного нагрева в водном электролите. *Защита металлов*. 2003, **39**(1), 45–52.

*Поступила 15.07.10*

*После доработки 27.10.10*

### **Summary**

It is shown, that electric-spark alloying of the titanium surface by palladium helps to enhance its corrosion stability in 10–40 % solutions  $H_2SO_4$  at  $100^\circ C$  by 1–2 orders of magnitude. Mechanized alloying, as well as additional heat treatment of electric-spark palladium coated titanium (annealing in vacuum and electrothermal treatment in electrolytic plasma) significantly raise its corrosion stability.

---