

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.654.2

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОЙ
СИСТЕМЫ Ti–Co–Ni

© 2023 г. А. Ф. Дресвянников^а, *, Л. Е. Калугин^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

*e-mail: a.dresvyannikov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

После доработки 11.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и оже-спектроскопии изучены особенности совместного выделения элементных кобальта и никеля на поверхности титана различной дисперсности из водных растворов. Установлено, что в процессе осаждения на микрочастицах титана образуются интерметаллиды, фазовый состав которых зависит от предыстории и размера частиц исходного порошка титана: интерметаллид CoNi формируется преимущественно на поверхности частиц дисперсного титана марки ПТМ, интерметаллид Co₃Ni – на поверхности частиц дисперсного титана марки ПТК-1. Показано, что удельная поверхность, общий объем и средний диаметр пор сформированных систем Ti–CoNi и Ti–Co₃Ni превосходят аналогичные показатели исходных образцов дисперсного титана ПТМ-1 и ПТК-1.

Ключевые слова: титан, кобальт, никель, формирование, дисперсные системы, интерметаллиды

DOI: 10.31857/S0044185623700390, EDN: SFSUFW

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные системы “титан–металлы семейства железа” представляют интерес как предшественники объемных материалов с памятью формы, катализаторы, накопители водорода, порошковые материалы аддитивных технологий и пр. Как правило, их получают из расплавов или механохимическим методом [1, 2]. Однако данные подходы весьма энергозатратны, поэтому в некоторых случаях удобно применять химические (электрохимические) способы формирования таких систем, например, электрохимическое выделение. При этом следует отметить, что электрохимическое соосаждение металлов на поверхности титана до сих пор является одной из малоизученных областей электрохимии. В этой связи целью настоящей работы является изучение особенностей выделения металлов семейства железа (кобальта и никеля) на поверхности титана различной дисперсности из водных растворов методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и оже-спектроскопии.

В качестве исходных материалов для синтеза дисперсных систем Ti–Co–Ni использовали титановые порошки марки ПТМ-1 ($d \approx 50 \pm 20$ мкм)

и ПТК-1 ($d \approx 900 \pm 100$ мкм), которые получают гидридно-кальциевым способом согласно ТУ 14-22-57-92.

Данные порошки имеют иррегулярную (неправильную) форму зерен и развитую структуру поверхности (рис. 1).

Осаждение кобальта и никеля на поверхности дисперсного титана марок ПТМ-1 ($d \approx 50 \pm 20$ мкм) и ПТК-1 ($d_{\text{ПТК}} \approx 900 \pm 100$ мкм) проводили из растворов состава 0.50 М CoCl₂ + 0.50 М NiCl₂ + n М HF при интенсивном перемешивании в течение 10 мин. Фтористоводородную кислоту добавляли в реакционную смесь с целью активации поверхности титана и интенсификации процесса контактного обмена. Процесс сопровождался бурным выделением водорода, а также повышением температуры реакционной среды. По завершении процесса металлическая фаза отделялась от жидкости магнитной сепарацией, а для удаления следов реакционной смеси неоднократно промывалась дистиллированной водой и ацетоном. Образцы высушивали в термошкафу при температуре 80°C в течение 3 ч.

Динамику процесса контактного обмена ионов кобальта и никеля в водных растворах на дисперсном титане исследовали методом хроно-

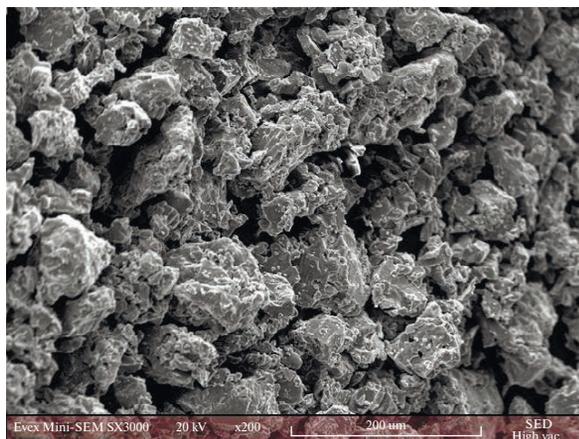


Рис. 1. Микрофотография поверхности дисперсного титана ПТМ-1.

потенциометрии. В реакционную смесь погружали платиновый электрод и хлоридсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ.1, снабженный капилляром Лuggина. При этом фиксировали изменение потенциала платинового электрода во времени $E_{SCE} = f(t)$. Параллельно отслеживали динамику изменения температуры реакционной смеси.

Определение фазовых и структурных характеристик дисперсных систем Ti–Co–Ni проводили методом рентгенофазового анализа по стандартной методике на многофункциональном дифрактометре Rigaku Smart Lab (“Rigaku Corporation”, Япония) с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения (30 кВ, 10 мА) в режиме пошагового сканирования (шаг сканирования – $2\theta = 0.05^\circ$; время экспозиции в точке – 1 с, интервал съемки – $2\theta = 20^\circ\text{--}120^\circ$). Расчет значений межплоскостных расстояний дифракционных рефлексов производился автоматически с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA. Полнопрофильный анализ дифрактограмм осуществляли с помощью программного пакета PDXL-2. Дифракционные пики при анализе описывались функцией псевдо-Войта, фон – сплайнами. Полуколичественный фазовый анализ проводился путем фитинга теоретических значений интенсивности отражений к экспериментальным и последующего расчета с использованием корундовых коэффициентов в программном пакете PDXL-2. Уточнение параметров кристаллической решетки, а также микроструктурных параметров (размера областей когерентного рассеяния – ОКР, величины микронапряжений) проводили после полнопрофильного описания экспериментальной дифрактограммы методом Паули (Pawley method). Расчет микроструктурных параметров выполняли методом Халдера–Вагнера

в связи с его относительно малой чувствительностью к погрешности фитинга дифрактограмм. Во всех случаях осуществлялся учет аппаратного уширения дифракционных пиков, которое определялось съемкой стандартного образца порошка кремния, свободного от микронапряжений и размерных уширений. Параметры решетки и микроструктурные параметры уточнялись у фаз, которые имели достаточно интенсивные дифракционные максимумы.

Морфологию поверхности дисперсных образцов, распределение частиц и элементный состав в приповерхностной области исследуемых порошков исследовали методом зондовой сканирующей оже-спектроскопии (ОЭС) на оже-микроскопе JAMP-9500F (JEOL Ltd., Япония), который сочетал в себе свойства высокоточного оже-анализатора с энергетическим разрешением ($\Delta E/E = 0.05\%$) и высокоэффективного растрового электронного микроскопа. Оже-микроскоп оборудован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Великобритания) и микрофокусной рентгеновской трубкой с капиллярной оптикой $\mu\text{IFG iMOXS}$ (Institute for Scientific Instruments, Германия). В ходе анализа образцы фиксировали на алюминиевом держателе с помощью токопроводящего углеродного скотча (cat. № G3939, Agar Scientific, UK). В методе растровой электронной микроскопии использовался режим SE (secondary electrons) для визуализации морфологии поверхности в панорамной съемке и режим InLens (высокоразрешающий режим вторичных электронов), который позволяет визуализировать включения, структуру поверхности покрытия с наибольшим разрешением (15 кВ, 180 мА). Энергия электронов зондирующего пучка составляла 3 кэВ, диаметр пучка ~ 1 мкм. Метод ОЭС реализовывался при давлении 10^{-5} Па. При анализе зондирующий пучок разворачивался в растр $\sim 0.2\text{--}0.2$ мм². Место анализа выбиралось по изображению на мониторе на однородной поверхности, т.е. там, где отсутствуют дефекты, инородные включения. Травление поверхности проводилось ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ и диаметром пучка ~ 1 мм в течение 30 с и 5 мин с целью послойного удаления атомов, что позволило определить распределение элементов по объему образцов.

Контроль удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пор Quantachrome Nova Series 1200e. Образец исследуемого вещества предварительно очищали путем нагрева в условиях вакуу-

Таблица 1. Химический состав порошков титана (ТУ 14-22-57-92)

Марка порошка титана	Массовая доля, %, не более						
	N	C	H	Fe, Ni	Si	Ca	Cl
ПТК-1	0.07	0.05	0.35	0.35	0.10	0.08	0.003
ПТМ-1	0.08	0.05	0.35	0.40	0.10	0.08	0.004

ма в течение 3 ч при температуре 150°C и давлении 2 Па соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Устойчивость титана в растворах, содержащих агрессивные компоненты, объясняется наличием естественной оксидной пленки, которая образуется на его поверхности в присутствии воздуха или другой кислородсодержащей среды [3–5]. Наличие пассивной пленки, которая в большинстве случаев эффективно защищает металлический титан от окислителей, осложняет возможное использование титана в качестве восстановителя. Чистый титан является термодинамически неустойчивым металлом, характеризуемым отрицательным стандартным окислительно-восстановительным потенциалом ($E_0(\text{Ti(II)}/\text{Ti}) = -1.628 \text{ В}$) [6]. Оксидные слои на дисперсных частицах титана более неоднородны, нежели таковые у объемного образца. При этом необходимо учитывать лапласово давление поверхности частиц, которое оказывает влияние на механические напряжения поверхностных слоев металла, что, соответственно, отражается на состоянии оксидной пленки. Частицы титана имеют более дефектную, по сравнению с объемным металлом, оксидную пленку, что является предпосылкой его повышенной химической активности. Нарушению сплошности поверхностной оксидной пленки в водных растворах способствует присутствие галогенид-ионов, которые уменьшают ее защитную функцию, понижая стабильность и целостность [7]. Активирующее влияние галогенид-ионов в растворах отмечено в работах по исследованию коррозионного поведения титана [8–10]. Оно проявляется в локальном нарушении пассивного поверхностного слоя и характеризуется повышением плотности тока растворения при достижении определенного значения потенциала. В некоторых работах показано [11, 12], что местами локальных разрушений являются участки с включениями (например, Al, S, Fe) и дефектами поверхностного слоя, образовавшимися при механическом воздействии. Отмечается [13] взрывоподобное увеличение скорости активации Ti, вызываемое повышением температуры поверхности электрода до некоторого

значения, при котором имеет место резкое увеличение скорости растворения металла.

В этой связи, для обеспечения протекания процессов формирования системы Ti–Co–Ni на основе дисперсного титана в растворах, содержащих ионы соответствующих металлов, предложено вводить в эти растворы галогенид – (F^- , Cl^-)-ионы.

Установлено, что по мере добавления фтористоводородной кислоты в раствор поверхность металла (титана) активируется и потенциал платинового электрода сдвигается в сторону отрицательных значений, что свидетельствует, в том числе, и о протекании процессов восстановления ионов кобальта(II) и никеля(II) (рис. 2). В зависимости от размера частиц дисперсного титана данный процесс сопровождается повышением температуры реакционной смеси, в рассматриваемом случае, до 43°C для дисперсного титана ПТМ-1 и до 37°C для дисперсного титана ПТК-1 (рис. 3).

Методом РФА установлено, что на дифрактограмме дисперсной системы Ti–CoNi, синтезированной с использованием дисперсного титана ПТМ-1, обнаруживаются рефлексы интерметаллической фазы CoNi, имеющей ОЦК-решетку упорядоченную в B2 (CsCl) сверхструктуру, относящуюся к пространственной группе Pm3m. Тогда, как на дифрактограмме дисперсной системы Ti–CoNi, синтезированной с использованием порошка титана ПТК, наблюдаются рефлексы

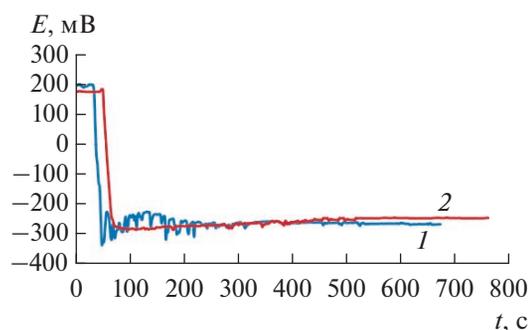


Рис. 2. Хронопотенциограммы платинового электрода в суспензии титана ПТМ-1 (1) и ПТК-1 (2) в растворе 0.50 М CoCl_2 + 0.50 М NiCl_2 + 0.45 М HF .

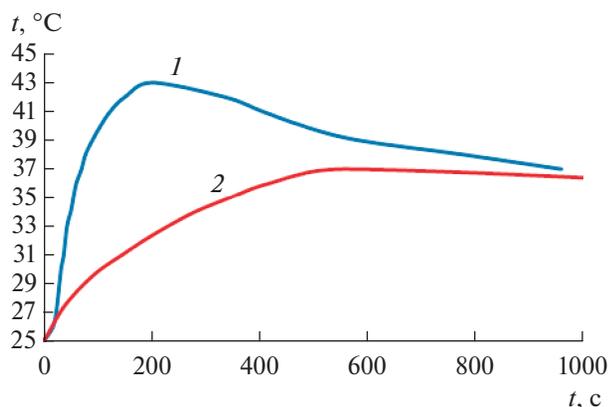


Рис. 3. Термограммы суспензии титана ПТМ-1 (1) и ПТК-1 (2) в растворе 0.50 М CoCl_2 + 0.50 М NiCl_2 + 0.45 М HF.

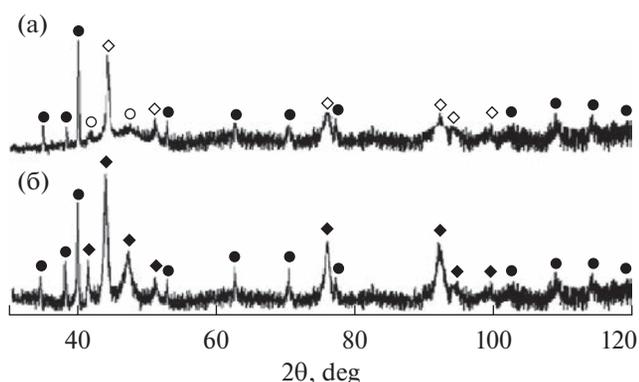


Рис. 4. Фазовый состав дисперсных систем, полученных с использованием дисперсного титана: (а) ПТМ-1 и (б) ПТК-1. Условные обозначения: ● – Ti; ○ – Co; ◇ – CoNi; ◆ – Co_3Ni .

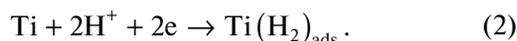
интерметаллической фазы Co_3Ni , имеющей ГЦК-решетку, упорядоченную в $D0_3$ (AuCu_3) сверхструктуру пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Примечательно, что в области углов скольжения $2\theta = 43^\circ\text{--}55^\circ$ фиксируется аморфное гало, которое по всей видимости, можно отнести к очень мелким, рентгеноаморфным наночастицам окси-

да кобальта. При этом фазы $\alpha\text{-Ti}$, CoNi и Co_3Ni на дифрактограммах (рис. 4) характеризуются узкими пиками, что свидетельствует об их кристалличности. Детальное исследование дифрактограмм также позволяет констатировать относительно невысокое содержание ($<0.5\%$) фаз оксидов титана и никеля в сформированной системе. В табл. 2 приведены результаты рентгеновского структурно-фазового анализа дисперсных систем Ti-CoNi и $\text{Ti-Co}_3\text{Ni}$.

Образование интерметаллида CoNi , по всей видимости, связано с одновременным разрядом моногидроксильных форм ионов электроположительных металлов – кобальта(II) и никеля(II) на поверхности высокодисперсного титана, которая в процессе растворения оксидной пленки



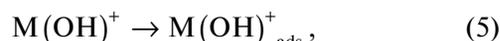
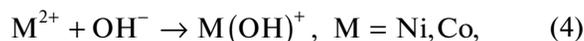
покрывается гидридной пленкой [14, 15]:



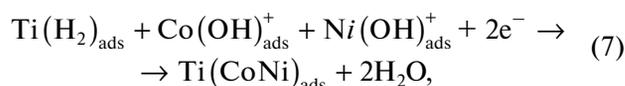
Параллельно протекает процесс выделения водорода:



При этом формирующиеся моногидроксильные формы ионов указанных металлов восстанавливаются до элементного состояния:



На поверхности дисперсного Ti (ПТМ-1) процесс протекает с образованием интерметаллического соединения CoNi стехиометрического состава:



в то время, как на поверхности дисперсного титана Ti(ПТК), характеризуемого большим разме-

Таблица 2. Результаты рентгеновского структурно-фазового анализа дисперсных систем Ti-CoNi и $\text{Ti-Co}_3\text{Ni}$

Уточняемый параметр	Титан ПТМ-1	CoNi	Титан ПТК-1	Co_3Ni
Размер ОКР, нм (метод Халдера–Вагнера)	9 ± 0.4	13 ± 0.7	53 ± 2.2	55 ± 1.2
Параметры кристаллической решетки, Å	$a = 2.951$ $c = 4.697$	$a = 2.498$ $c = 4.078$	$a = 2.927$ $c = 4.710$	$a = 2.500$ $c = 4.080$

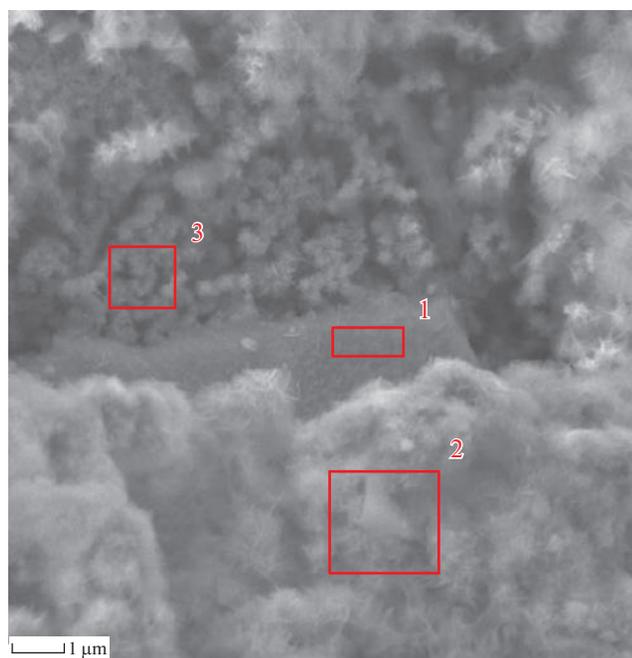
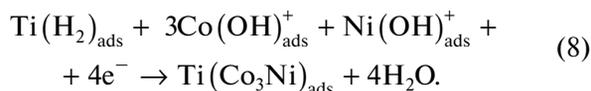
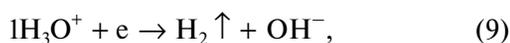


Рис. 5. Выбор зон оже-анализа на поверхности частицы Ti–CoNi, сформированной с использованием дисперсного титана марки ПТМ-1.

ром частиц, процесс протекает с образованием интерметаллического соединения Co_3Ni нестехиометрического состава:



Одновременно с восстановлением ионов металлов на поверхности титана имеет место сопряженное выделение водорода:



которое способствует развитию пористости частиц системы Ti–Co–Ni и в существенной мере препятствует окислению поверхностных слоев кобальта и никеля за счет образующейся восстановительной среды.

Методом РЭМ (рис. 5) и методом оже-спектроскопии (рис. 6) показано, что дисперсная ме-

таллическая система Ti–CoNi, полученная с использованием титана марки ПТМ-1 представляет собой совокупность частиц, на поверхности которых наблюдаются субиндивиды, характеризующиеся нанометровым диапазоном размеров. Интересно отметить, что рассматриваемые частицы имеют различную форму: как сферическую, так и игольчатую.

Формирование металлических осадков на поверхности частиц титана протекает с сохранением формы и геометрических размеров исходной матрицы, что свидетельствует об одновременном растворении титана и образовании сферических зародышей биметаллической фазы CoNi. С течением времени, большее количество титана растворяется, а формирующиеся частицы биметаллического осадка образуют совместно с матрицей практически полую конструкцию с большим количеством пор и находящихся в них зародышей. Следует заметить, что выделение кобальта и никеля на частицах титана протекает неравномерно, т.е. имеются частицы, как полностью покрытые осадком, так и практически не участвующие в реакции.

Исследование поверхности сформированных дисперсных систем Ti–Co–Ni методом БЭТ позволило определить их удельную поверхность и пористость. В табл. 3 представлено распределение пор по размерам и величину пористости исходного титана и сформированных систем Ti–CoNi и Ti–Co₃Ni. На основании полученных данных можно констатировать, что в целом для системы Ti–Co–Ni такие характеристики, как удельная поверхность, общий объем пор и их средний диаметр превосходят аналогичные показатели исходного титана. Полученные данные указывают на возможность использования полученных дисперсных систем Ti–CoNi и Ti–Co₃Ni в качестве функциональных материалов разного назначения (материалы с памятью формы, катализаторы, аккумуляторы водорода и пр.).

Таблица 3. Результаты определения удельной поверхности и общего объема пор образцов методом БЭТ

Дисперсный образец	Титан ПТМ-1	Ti–CoNi	Титан ПТК-1	Ti–Co ₃ Ni
Удельная поверхность, м ² /г	0.845	2.075	0.236	1.438
Общий объем пор, 10 ^{–4} см ³ /г	8.26	21.37	5.35	14.83

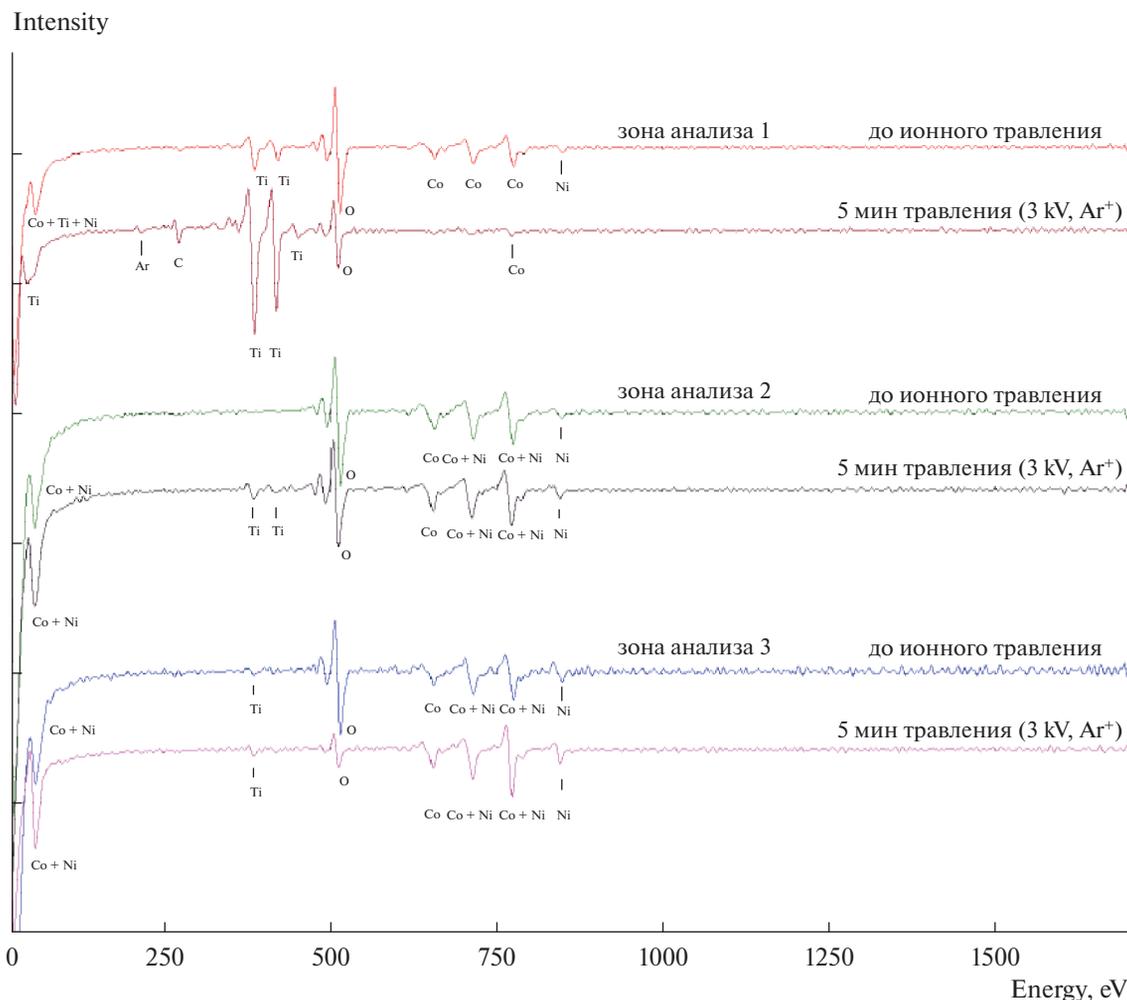


Рис. 6. Оже-спектры поверхности частицы Ti–CoNi, полученные в зонах анализа 1, 2 и 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что в ходе синтеза на микрочастицах титана образуются интерметаллиды, фазовый состав которых зависит от предыстории и размера частиц исходного дисперсного титана: интерметаллид CoNi формируется на поверхности частиц титана марки ПТМ-1, интерметаллид Co₃Ni- на поверхности частиц титана марки ПТК-1.

2. Методом хронопотенциометрии продемонстрирована возможность контроля процессов выделения кобальта и никеля на микрочастицах титана, при этом описан предполагаемый механизм образования интерметаллических соединений CoNi и Co₃Ni через формирование моногидроксильных ионов (CoOH)⁺ и (NiOH)⁺, их взаимной хемосорбции и восстановления на поверхности дисперсного титана.

3. Методом растровой электронной микроскопии показано, что полученные дисперсные образцы системы Ti–Co–Ni представляют собой микрочастицы, характеризующиеся несплошной рыхлой структурой поверхности (типа “core-shell” CoNi/Ti(ПТМ-1) и Co₃Ni/Ti(ПТК-1)). При этом на поверхности микрочастиц наблюдаются отдельные субиндивиды сферических и игольчатых форм.

4. Методом оже-спектроскопии установлено, что некоторая доля поверхности частиц дисперсной системы Ti–Co–Ni покрыта тончайшим слоем оксида кобальта.

5. Методами Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) показано, что удельная поверхность, общий объем и средний диаметр пор сформированных дисперсных систем Ti–CoNi и Ti–Co₃Ni превосходят аналогичные показатели исходных образцов дисперсного титана ПТМ-1 и ПТК-1.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Наноматериалы и нанотехнологии” ФГБОУ ВО “КНИТУ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Artyukhova N.V., Yasenchuk Yu.F., Gyunter V.E.* // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2013. V. 54. № 2. P. 178–185.
2. *Saburi T.* Ti–Ni Shape Memory Alloys. Shape Memory Materials / Saburi T., Otsuka K., C. M. Wayman // Cambridge University Press, 1998. 284 p.
3. *Alves A.C., Wenger F., Ponthiaux P., Celis J.-P., Pinto A.M., Rocha L.A., Fernandes J.C.S.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 234. P. 16–27.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.011>
4. *Dresvyannikov A.F., Akhmetova A.N., Denisov A.E.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. V. 57. № 6. P. 1165–1171.
5. *Dresvyannikov A.F., Ivshin Y.V., Chong P.T., Khairullina A.I.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 1. P. 90–98.
6. *Сухотин А.М.* Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. 488 с.
7. *Wilhelmsen W., Grande A.P.* // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. № 10. P. 1469–1474.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)85088-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85088-0)
8. *Munirathinam B., Narayanan R., Neelakantan L.* // Thin Solid Films. 2016. V. 598. P. 260–270.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.025>
9. *Baehre D., Ernst A., Weibhaar K., Natter H., Stolpe M., Busch R.* // Procedia CIRP. 2016. V. 42. P. 137–142.
<https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.208>
10. *Hu P., Song R., Li X.-J., Deng J., Chen Z.-Y., Li Q.-W., Wang K.-S., Cao W.-C., Liu D.-X., Yu H.-L.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 708. P. 367–372.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.025>
11. *Garfias-Mesias L.F., Alodan M., James P.I., Smyri W.H.* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. № 6. P. 2005–2010.
<https://doi.org/10.1149/1.1838590>
12. *Huo S., Meng X.* // Corros. Sci. 1990. V. 31. P. 281–286.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90120-T](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90120-T)
13. *Дукусар А.И., Давыдов А.Д., Молин А.Н., Энгельгардт Г.Р.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 963–967.
14. *Tsay P., Hu C.* // J. Electrochem Soc. 2002. V. 149. P. 492–497.
15. *Vazquez-Arenas J., Pritzker M.* // Electrochimica Acta. 2012. V. 66. P. 139–150.