

УДК 541.135:621.357.1:546.271

Малишев В.В.

Інститут загальної та неорганічної хімії Національної академії наук України

Габ А.І.

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

Косенко В.А.

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

Смірнов Ю.І.

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПОКРИВІВ ТИТАНУ ПОСТІЙНИМ ТА ІМПУЛЬСНИМ СТРУМОМ НА ВУГЛЕЦЕВІ СТАЛІ З ГАЛОГЕНІДНИХ РОЗПЛАВІВ

Доведено залежність кінетики і механізму електровідновлення титану від наявності фторидних сполук. Досліджено постійнострумове й уніполярне імпульсне електрохімічне осадження титану на сталеві матеріали. Підібрано умови одержання якісних покривів. Оцінено корозійну стійкість титанових осадів у розчинах хлориду натрію та азотної кислоти.

Ключові слова: електроосадження, титан, корозійна стійкість, галогенідні розплави, сталеві матеріали/

Постановка проблеми. Електроосадження титану є важливим методом захисту від корозії в морській воді та хімічних середовищах. Зроблено багато спроб для одержання титанових електроосадів з органічних, водних і розплавлених сольових середовищ, але чистий титан добуто лише з останніх, особливо зі хлоридних, фторидних і хлоридно-фторидних розплавів [1, с. 1019; 2, с. 59]. Зі хлоридних розплавів в основному утворюються порошкові або дендритні осади через наявність трьох малостійких окиснених станів титану та реакцій диспропорціонування [3, с. 219; 4, с. 925]. У фторидних розплавах наявні тільки два окиснені стани титану, висока стійкість титаново-фторидних комплексів приводить до відновлення титану у дві стадії [4, с. 927; 5, с. 675].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Щільні, однорідні осади чистого титану одержано постійнострумовим електролізом розплавів $\text{NaF-K}_2\text{TiF}_6$ за температури 1223–1273 К і $\text{LiF-NaF-KF-K}_2\text{TiF}_6$ за температури 973 К і за температури 1073 К [6, с. 297; 7, с. 127]. Проте такі покриви стають шорсткими й інколи дендритними, якщо зростають катодна густина струму і/або тривалість осадження. У хлоридно-фторидних роз-

плавах щільні титанові покриви, як і порошкові та дендритні осади, можна одержати, варіюючи співвідношення $[\text{F}^-]/[\text{Cl}^-]$ [5, с. 673]. Залежно від металеві основи та температури електролізу в розплавлених солях під зовнішнім шаром титану можуть утворюватися інтерметаліди. Такі явища спостерігали на міді, нікелі та залізі. У технологічному аспекті варто враховувати агресивність фторидних і хлоридно-фторидних (зі значним вмістом фторидів) розплавів до конструкційних матеріалів електролізера.

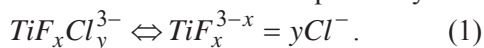
Постановка завдання. Здійснити електроосадження титану за постійного та імпульсного струму електролізом розплаву $\text{KCl-NaCl-NaF-TiCl}_3$.

Виклад основного матеріалу дослідження. Електрохімічна поведінка Ti(III) у хлоридно-фторидному розплаві в основі його електроосадження. Введення до хлоридного розплаву, що містить тривалентний титан, іонів фтору в кількості, яка відповідає мольно-частковому співвідношенню $[\text{Ti(III)}] : [\text{F}^-] > 1 : 2$, веде до зменшення величини пікового струму хвилі перезаряду $\text{Ti(III)} \Leftrightarrow \text{Ti(II)}$, пропорційно вмісту фторид-іона в електроліті (рис. 1, крива 2). Під час зменшення

струму хвилі перезаряду пропорційно зростає струм хвилі розряду $Ti(II) \leftrightarrow Ti(0)$. По досягненні мольного співвідношення $[Ti(II)] : [F^-] = 1 : 2$ хвиля перезаряду на вольтамперній кривій не спостерігається, розряд комплексів тривалентного титану стає одностадійним (рис. 1, крива 3). Одночасно зі зміною механізму процесу відбувається зсув потенціалів хвиль у бік електронегативніших значень.

Одержані експериментальні дані дозволяють зробити висновок, що зміна основності розплаву введенням до нього фторид-іонів спричиняє утворення змішаних фторидно-хлоридних комплексів. Заміна іонів хлору в комплексі $TiCl_6^{3-}$ на фтор, який має менший радіус, ніж хлор, приводить до зміцнення комплексу $Ti(III)$ та зміни механізму його електровідновлення. Враховуючи, що зміна механізму відбувається за мольно-часткового співвідношення $[Ti(III)] : [F^-] = 1 : 2$, утворене комплексне угруповання титану має вигляд $TiCl_4F_2^{3-}$.

Хлоридно-фторидні комплекси титану перебувають у рівновазі з компонентами розплаву:



Електровідновленню піддаються дисоційовані частки TiF_x^{3-x} , концентрація яких в об'ємі розплаву менша за загальну концентрацію титану в електроліті. Збідніння приелектродного шару, як результат розряду комплексів TiF_x^{3-x} , приводить до зсуву рівноваги реакції (1) у бік утворення електрохімічно активних часток. Підтвердженням наведеної схеми є залежність $i_p/V^{0.5} = f(V^{0.5})$, яка дозволяє визначити вплив попередньої реакції на електровідновлення.

Залежність потенціалу піка хвилі відновлення від швидкості поляризації, а також значення α_n , що дорівнює $0,95 \pm 0,1$, свідчать про сповільненість стадії перенесення заряду. Коефіцієнт дифузії титану дорівнює $(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Встановлено, що склад комплексу титану, який існує в розплаві за надлишку йонів фтору, виражається формулою $TiF_4Cl_2^{3-}$.

Постійнострумове електроосадження титану. Постійнострумове електроосадження здійснювали на сталевих пластинах за температури 1023–1223 К, катодної густини струму 25–80 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ протягом 1 год. Ефективність катодного струму виміряно для електролізів у 2,5% (мас.) розчині $Ti(III)$. Найвищу ефективність (між 67 і 90%) одержали за температури 1073 К. За температури 1123 К найвищу ефективність (60%) отримали для дуже низької густини струму. За температури 1223 К ефективність завжди була нижче за 35%. Низькі значення ефективності струму,

визначені за найвищих температур, можна пояснити більшим вкладом відновлення іонів калію в загальний струм. За температури 1073 К покриви були суцільними, але шорсткішими та більш дендритними, ніж за температури 1023 К.

Поперечні перерізи осадів являють собою один шар чистого титану після електролізів проведених за температури 1023–1073 К і три шари для електроосадження, проведеного за температури 1123–1173 К. Електроннозондовим мікроаналізом виявлено, що шари складаються з інтерметалічних сполук Fe_2Ti (біля сталеві основи), $FeTi$ (проміжний шар) і чистий титан (зовнішній шар). Область Кіркендала на межі поділу Fe_2Ti /сталь, яка утворена завдяки вищій швидкості дифузії заліза в титан, ніж навпаки, чітко помітна на титановому осаді, одержаному за температури 1223 К. Така область дефектів є характерною для щільно прилеглих покривів. Наявність тріщин у титанових покривах, одержаних за температури 1223 К, може бути зумовлена фазовим переходом титану з об'ємноцентрованої кубічної до гексагональної кристалічної ґратки за температури 1155 К під час охолодження.

Уніполярне імпульсне електроосадження титану. Уніполярне імпульсне покривання полягає в періодичному застосуванні катодної густини струму i_k протягом часу τ за вимкнення електричного живлення протягом часу τ_0 . В основному використовували два методи: зміни i_k за сталих значень τ і струмової характеристики i_m , яка дорівнює $\frac{\tau \cdot i_k}{\tau + \tau_0}$, і зміни i_k за сталого значення добутку струмової характеристики i_m та суми часу застосування струму τ та часу його вимкнення τ_0 .

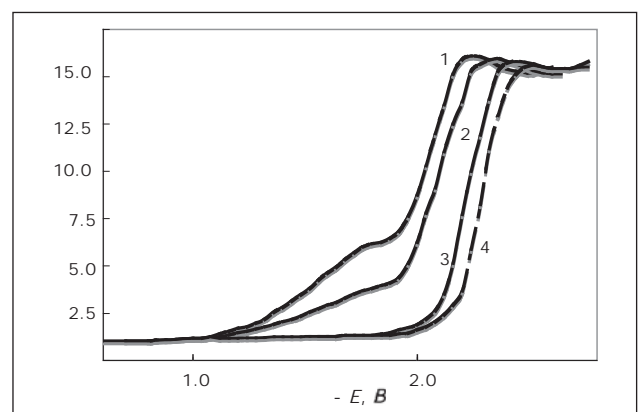


Рис. 1. Вольтамперограми електровідновлення іонів титану в розплаві $KCl-NaCl-NaF-TiCl_3$ за молярним співвідношенням $[Ti^{3+}] : [F^-]$, що дорівнює 1 : 0 (1), 1 : 1 (2), 1 : 2 (3) і < 1 : 2 (4). $T = 1000 \text{ К}$, швидкість поляризації – $1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $[Ti^{3+}] = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

За першим методом, зростання густини імпульсного струму i_k приводить до збільшення τ_0 . Оскільки i_k і τ_0 впливають на кристалізацію осаду [8, с. 769], то незрозуміло, розмір зерен є результатом зміни i_k чи τ_0 . Ми віддали перевагу другому методу, де τ_0 не дуже змінюється. Було використано уніполярне імпульснострумове електроосадження у 2,5% (мас.) розчинах $Ti(III)$ протягом 3,5 год., застосовано електролітичні параметри, які давали найкращі результати за постійнострумового покриття: температура 1073 К і середня густина катодного струму $i_m = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Електроосадження здійснювали на сталевих пластинах. Значення густини імпульсного заряду та густини імпульсного струму становили 20–120 мКл·см⁻² і 75–200 мА·см⁻² відповідно.

Ефективність катодного струму та морфологію осадів, одержаних імпульснострумовим покриттям, наведено в табл. 1. Для низького імпульсного заряду (20 мКл·см⁻²) покриття склалися з дуже тонкого щільного титанового шару, вкритого численними дендритами. Значні коливання ефективності струму, очевидно, спостерігалися завдяки втраті дендритів протягом електролізу та відмивання. Для вищих імпульсних зарядів (70–120 мКл·см⁻²) покриття товщиною від 50 до 150 мКл·см⁻² є гладкими і щільно прилягають до основи, дендрити інколи зустрічаються, проте в основному зосереджені на краях катодів. Ефективність катодного струму за 120 мКл·см⁻² є вищою, ніж за 75 мКл·см⁻², і не дуже залежить від імпульсної густини струму i_k для тих самих імпульсних зарядів. Ефективності струму, виміряні для імпульснострумових покриттів, є вищими, ніж значення, одержані для постійнострумових покриттів.

Відомо, що протягом імпульснострумового покриття постійний заряд-розряд (перезарядка) подвійного шару може впливати на осадження металу, осо-

бливо коли τ і τ^0 є нижчими або такого ж порядку, як час заряду τ_c і розряду τ_d [8, с. 771]. За таких умов катодний струм значно коливається, переваги імпульснострумового покриття можна втратити. Таке наближення імпульснострумового покриття до постійнострумового можна оцінити за ступенем згладження піка фарадеївського струму i_F :

$$\Delta = \frac{i_k \cdot \tau - \int_0^{\tau} i_F dt}{i_F \cdot \tau_0} \quad (2)$$

Значення Δ зростає від 0,1 до 0,9, коли τ змінюється від $10 \tau_c$ до $0,1 \tau_c$.

Оцінку τ_c як функції i_k можна отримати з відношення [8, с. 772]:

$$\tau_c = \frac{4R \cdot T \cdot C}{\alpha \cdot n \cdot F \cdot i_k} \quad (3)$$

де R – універсальна газова стала; T – температура, К; C – смність подвійного шару, мФ·см⁻²; α – коефіцієнт перенесення заряду; n – кількість перенесених електронів; F – стала Фарадея.

Використовуючи $T = 1073 \text{ K}$, $n = 3$ та значення α і C із роботи [9, с. 290] 0,5 і 50 мФ·см⁻² відповідно, розрахували наближені значення τ_c для області i_k від 100 до 200 мА·см⁻² (табл. 2). Значення ступеня згладження було апроксимовано із кривої $\Delta = f(\tau/\tau_c)$, запропонованої в роботі [8, с. 768], та наведено в табл. 3.

Таблиця 2

Приблизна тривалість зарядження τ_c для подвійного шару як функції густини імпульсного струму i_k , одержана з відношення (3)

i_k , мА·см ⁻²	20	70	120	170
τ_c , мс	0,25	0,18	0,13	0,09

Для експериментів, проведених за зарядом імпульсу 20 мКл·см⁻² та τ/τ_c менше 1, розрахова-

Таблиця 1

Ефективність катодного струму та морфологія осадів титану залежно від параметрів уніполярного імпульснострумового покриття ($T = 1073 \text{ K}$; $\tau = 3,5 \text{ год}$; $i_m = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

i_m, τ , мКл·см ⁻²	i_k , мА·см ⁻²	τ , мс	τ_0 , мс	Ефективність катодного струму, %	Морфологія осаду
20	125	0,13	0,15	38	Розгалужені дендрити
	100	0,18	0,13	85	Розгалужені дендрити
	75	0,25	0,10	53	Дендрити
70	125	0,60	0,87	57	Гладкий з дефектами
	100	0,80	0,72	53	Гладкий із дендритами по краях
	75	1,15	0,40	65	Гладкий із дендритами по краях
120	175	0,70	2,15	68	Гладкий із дендритами по краях
	125	1,15	1,83	77	Гладкий із дендритами по краях
	100	1,40	1,60	70	Гладкий без дендритів
	75	2,10	0,85	63	Гладкий без дендритів

ний ступінь згладження є високим (0,45–0,67). Тому осаджуються дендрити, подібно до покривів, одержаних постійнострумовим нанесенням. З іншого боку, для імпульсних зарядів 70 і 120 мКл·см⁻², коли ступінь Δ є низьким (приблизно 0,1) очікували, що заряд подвійного шару матиме менший вплив. Підтвердженням цього є одержання бездендритних покривів титану імпульсно-струмовим методом.

Таблиця 3

Ступінь згладження Δ для імпульсно-струмових експериментів із табл. 1

$i_m (\tau + \tau_{\text{вимкл}})$, мКл·см ⁻²	$\tau/\tau_{\text{зар}}$	Δ
20	0,95	0,45...0,67
70	4,35	0,13...0,19
120	8,75	0,06...0,11

Фізико-механічні та хімічні властивості титанових покривів. За густини імпульсного струму 75 мА·см⁻² та імпульсному заряді 75 мКл·см⁻² не зазначено впливу імпульсного заряду на розмір зерен. Незначне зниження розмірів зерен спостерігали за зростання імпульсної густини струму. Всі осади являють собою добре кристалізовані зерна розміром 75–125 мКлм. У всіх випадках розмір титанового зерна для імпульсно-струмового покривання вищий, ніж для постійнострумового, на 30–60 мКлм.

Поперечні перерізи покривів, протравлених у 5% (мас.) розчині HF протягом 60 с, виявляють характерну стовпчасту структуру осадів важкоплавких металів, одержаних електролізом у розплавлених солях.

Впливу параметрів імпульсно-струмового покривання на мікротвердість титанових покривів не спостерігали. Середня мікротвердість, виміряна всередині поперечного перерізу осаду з навантаженням 25 г протягом 15 с (твердість за Вікерсом), становить 145 ± 15 МПа. Такі значення нижчі за значення, одержані для постійнострумових покривів (220 ± 20 МПа) і для технічно чистих титанових анодів (мікротвердість за Вікерсом 225 ± 5 МПа), які мають менші зерна. Також було зазначено, що мікротвердість осадів зменшується з поверхні сталь/титан до титанової поверхні, вказуючи на збільшення розмірів зерен.

Рентгенофазовий аналіз зразків імпульсно-струмових електроосадів титану, одержаних за імпульсного заряду 120 мКл·см⁻², дає піки (002), (011) і (012). Орієнтаційні індекси (OI) розраховано із залежності:

$$OI = \frac{I_{hkl}}{\frac{\sum I_{hkl}}{I_{ASTM_{hkl}}}}, \quad (4)$$

де I_{hkl} і $I_{ASTM_{hkl}}$ – інтегральні інтенсивності з піка (hkl), одержані для титанових осадів і для титану випадкової текстури, відповідно [10, с. 836].

За низької густини струму титанові осади мають випадкову структуру. Для густини струму 125 мА·см⁻² у покриві переважають орієнтації (012) і (002), а для густини струму 175 мА·см⁻² – переважає орієнтація (012).

Хімічні аналізи титанових покривів, одержаних за температури 1073 К, виявляють нижчий вміст заліза ((3–8)·10⁻⁴ мас.%), ніж вихідна кон-

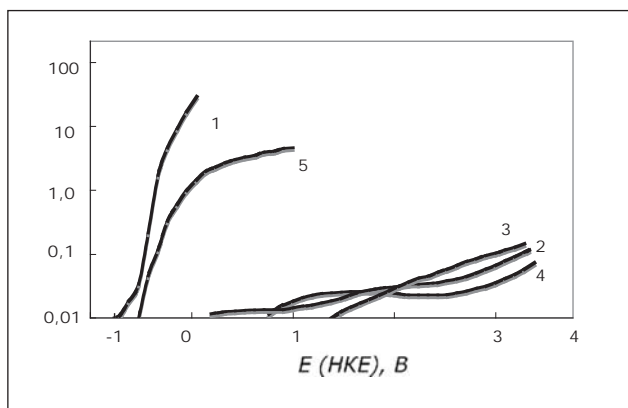


Рис. 2. Криві анодної поляризації вуглецевої сталі 3 (1), технічного титану (2) і титанових осадів (одержаних за 1073 К та імпульсно-струмового осадження: (3) 70, (4) 120, (5) 20 мКл·см⁻²) у 3% (мас.) розчині NaCl за 298 К і швидкості сканування 5 мВ·с⁻¹

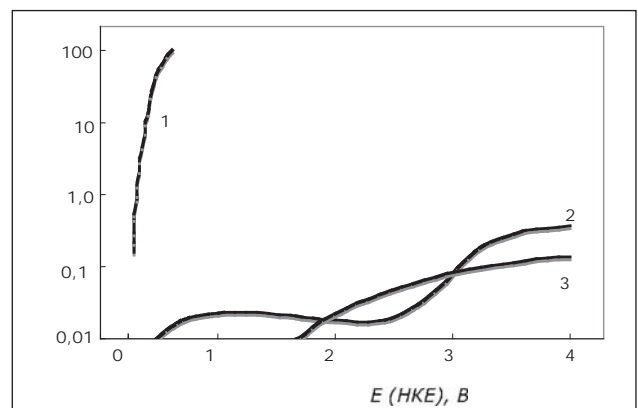


Рис. 3. Криві анодної поляризації вуглецевої сталі 3 (1), технічного титану (2) і титанових осадів (одержаних за 1073 К та імпульсно-струмового осадження з використанням 75 мКл·см⁻²) (3) у розчині HNO₃ 30% (мас.) за 298 К і швидкості сканування 5 мВ·с⁻¹

центрація заліза в анодах ($1,68 \cdot 10^{-2}$ мас.%), що підтверджує ефективність електролізів для титанового очищення. Добре відомо, що наявність заліза в титані навіть у малих кількостях значно знижує корозійну стійкість покриття. Вміст кисню в електроосадах ($0,135 \cdot 10^{-4}$ мас.%) нижчий, ніж в анодах ($0,27 \cdot 10^{-4}$ мас.%).

Поляризаційні криві сталі, технічного титану й імпульснострумового титанового електропокриву в розчинах 5% (мас.) хлориду натрію і 30% (мас.) азотної кислоти за кімнатної температури наведено на рис. 2 і 3. Варто зазначити, що титанові осаді, одержані за імпульсного заряду 75 і 120 мКл·см⁻² (електропокриви 1 і 2) у розчинах NaCl і HNO₃, поведуть себе подібно до технічного титану. Мікроскопічні дослідження поверхневих шарів не виявили локалізованої корозії. Ці результати показують, що імпульснострумові титанові електроосади, одержані за таких самих умов, можна використовувати як антикорозійні покриття. З іншого боку, висока густина анодного струму,

виміряна для осадів, одержаних за 20 мКл·см⁻² (електропокрив 3) у розчинах NaCl допускає корозію основи. Зазначено кілька «центрів атаки», які утворюються з наявних в осаді дефектів. Дійсно, відмивання дендритних осадів після електроосадження зазвичай веде до руйнування дендритів, а іноді – до одночасного усунення покриття. Такі осаді не забезпечують корозійний захист основи.

Висновки.

1. Електроосадження титану на вуглецевій сталі виконано постійнострумовим і уніполярним імпульсним електролізами в розплаві K,Na//Cl,F-TiCl₃.

2. Уніполярні імпульснострумові покриття за температури 1073 К із середньою густиною струму 50 мА·см⁻² покращують морфологію осадів.

3. Корозійна стійкість осадів оцінена із кривих «потенціал – струм», одержаних у розчинах 5% (мас.) NaCl і 30% (мас.) HNO₃ за кімнатної температури, та порівняна з такою для технічного титану.

Список літератури:

1. Шаповал В., Заруцкий И., Малышев В., Ускова Н. Современные проблемы электрохимии титана и бора, синтеза диборида титана и его интерметаллидов в ионных расплавах. Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 1015–1028.
2. Малишев В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VІA груп і їх сполук в іонних розплавах. Київ: Університет «Україна», 2004. 326 с.
3. Haaberg G.M., Rolland W., Sterten A., Thonstad J. Electrodeposition of Titanium from Chloride Melts. J. Appl. Electrochem. 1993. Vol. 23. № 3. P. 217–224.
4. Wei D., Okido M., Oki T. Characteristics of Titanium Deposits by Electrolysis in Molten Chloride-Fluoride Mixtures. J. Appl. Electrochem. 1994. Vol. 24. № 9. P. 923–929.
5. Ene N., Zuca S. Electrodeposition of Coherent Deposits of the refractory Metals. J. Appl. Electrochem. 1995. Vol. 25. P. 671–679.
6. de Lepinay J., Bouteillon J., Traore S., Renaud D. et al. Electroplating Silicon and Titanium in Molten Fluoride Media. J. Appl. Electrochem. 1987. Vol. 17. № 2. P. 294–302.
7. Robin A., de Lepinay J., Barbier M.J. Titanium Electrodeposition from Molten Salts. J. Electroanal. Chem. 1978. Vol. 230. P. 125–129.
8. Katagiri A., Suzuki M., Takehara Z. Electrodeposition of Tungsten in Electrodeposition of Tungsten in ZnBr₂-NaBr and ZnCl₂-NaCl Melts. Soc. 1991. Vol. 138. P. 767–773.
9. Robin A., de Lepinay J., Barbier M.J. Application de la voltampérométrie convolutionnelle à la détermination du coefficient de diffusion des ions TiF₆³⁻ dans l'eutectique LiF-NaF-KF de 600°C a 900°C. J. Appl. Electrochim. 1990. Vol. 20. № 2. P. 289–293.
10. Massalski T.B., Okamoto H. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International, 1990. Vol. 2. 1118 p.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ТИТАНА ПОСТОЯННЫМ И ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ НА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ИЗ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Доказана зависимость кинетики и механизма электровосстановления титана от наличия фторидных соединений. Исследовано постояннотоковое и униполярное импульсное электрохимическое осаждение титана из галогенидных расплавов на стальные материалы. Подобраны условия для получения качественных покрытий. Оценена коррозионная стойкость титановых осадков в растворах хлорида натрия и азотной кислоты.

Ключевые слова: электроосаждение, титан, коррозионная устойчивость, галогенидные расплавы, стальные материалы.

**ELECTRODEPOSITION OF TITANIUM COATINGS
BY CONSTANT AND PULSE CURRENT ON CARBON STEEL FROM HALIDE MELTS**

The dependence of titanium electroreduction kinetics and mechanism from fluoride compounds presence was proved. Direct and pulse current electrochemical titanium deposition from halide melts on steel materials was investigated. Conditions for qualitative coatings were elaborated. Titanium deposits corrosion resistance in aqueous solutions of sodium chloride and nitric acid was estimated.

Key words: *electrodeposition, titanium, corrosion resistance, halide melts, steel materials.*