

**ПОСТОЯННОТОКОВОЕ И ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ  
ПОКРЫТИЙ ТИТАНА НА УГЛЕРОДИСТЫЕ СТАЛИ**

© Н. Н. Ускова, Д. Б. Шахнин,

Н. М. Сушинский, В. В. Малышев, 2013

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН  
Украины, Киев, Украина, victor\_malyshev@mail.ru

Электроосаждение титана является важным методом защиты от коррозии в морской воде и химических средах. Предпринято много попыток для получения титановых электрохимических осадков из органических, водных и расплавленных солевых сред, но чистый титан был получен лишь из последних, особенно из хлоридных, фторидных и хлоридно-фторидных расплавов. Из хлоридных расплавов в основном образуются порошковые или дендритные осадки из-за существования трех малоустойчивых степеней окисления титана и реакций диспропорционирования. Во фторидных расплавах существуют только две степени окисления титана, а высокая устойчивость титаново-фторидных комплексов приводит к восстановлению титана в две стадии. Плотные, однородные осадки чистого титана были получены постояннотоковым электролизом фторидных расплавов. Однако такие покрытия становятся шероховатыми и иногда дендритными при увеличении катодной плотности тока и/или продолжительности осаждения. В хлоридно-фторидных расплавах сплошные титановые покрытия, а также порошковые и дендритные осадки, можно получить, варьируя соотношения  $[F]/[Cl]$ . В зависимости от природы металлической подложки и температуры электролиза в расплавленных солях под внешним слоем титана могут образовываться интерметаллиды. Такие же явления наблюдались на меди, никеле и железе. В технологическом аспекте следует учитывать агрессивность фторидных и хлоридно-фторидных (со значительным содержанием фторидов) расплавов к конструкционным материалам электролизера. Импульсное нанесение покрытий улучшает свойства осадков.

*1. Постояннотоковое электроосаждение титана.*

Постояннотоковое электроосаждение осуществляли из расплава  $Na,K||Cl,F-TiCl_3$  на стальных пластинах при температуре 1023...1223 К, катодной плотности тока 25...80  $mA \times cm^{-2}$  в течение 1 ч. Самая высокая эффективность (между 67 и 90 %) электролиза 2,5 % (масс.)  $Ti(III)$  была получена при температуре 1073 К. При температуре 1123 К наивысшая эффективность (60 %) была получена при очень низких плотностях тока. При температуре 1223 К эффективность всегда была ниже 35 %. Такие низкие значения эффективности тока при высоких температурах можно объяснить большим вкладом восстановления ионов калия в общий ток. Присутствие значительного количества конденсированного калия на внутренних стенках электролизера подтверждает эти предположения. При температуре 1073 К покрытие было сплошным, но более шероховатым и более дендритным по сравнению с полученным при температуре 1023 К.

Для электроосаждения, проведенного при температурах 1023...1073 К, на поперечных сечениях покрытия представляют собой один слой чистого титана, а при температурах 1123...1173 К – три слоя. Электроннозондовым микроанализом обнаружено, что эти слои состоят из интерметаллических соединений  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  (у стального основания),  $\text{FeTi}$  (промежуточный слой) и чистый титан (внешний слой). Область Киркендала на границе раздела  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ /сталь, образовавшаяся благодаря более высокой скорости диффузии железа в титан, чем наоборот, четко заметна на титановом покрытии, полученном при температуре 1223 К. Такая область дефектов характерна для плотноприлегающих покрытий. Наличие трещин в титановых покрытиях, полученных при температуре 1223 К, может быть обусловлено фазовым переходом титана из объемноцентрированной кубической в гексагональную кристаллическую модификацию при температуре 1155 К при охлаждении. Морфология покрытия, полученного при температуре 1023 К постоянноточковым нанесением, показывает, что дендриты растут перпендикулярно поверхности. Более низкую эффективность катодного тока можно связать с потерями дендритов при электролизе и последующем отмывании.

### *2. Униполярное импульсное электроосаждение титана.*

Униполярное импульсное осаждение покрытий заключается в периодическом применении катодной плотности тока  $i_k$  в течение времени  $t$  и выключения электрического питания в течение времени  $t_0$ . Был использован униполярный импульсно-токовый режим электроосаждения в 2,5 % (масс.)  $\text{Ti(III)}$  в течение 3,5 ч с использованием параметров электролиза, которые давали наилучшие результаты при постоянноточковом осаждении покрытий: температура 1073 К и средняя плотность катодного тока  $i_m = 50 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ . Электроосаждение осуществляли на стальных пластинах. Значение плотности импульсного заряда и плотности импульсного тока составляли 20...120  $\text{mK} \times \text{cm}^{-2}$  и 75...200  $\text{mA} \times \text{cm}^{-2}$ , соответственно.

Для низкого импульсного заряда ( $20 \text{ mK} \times \text{cm}^{-2}$ ), покрытия состоят из очень тонкого плотного титанового слоя, покрытого многочисленными дендритами. Значительные колебания эффективности тока наблюдаются, очевидно, благодаря потере дендритов в течение электролиза и отмывки. Для больших импульсных зарядов ( $70...120 \text{ mK} \times \text{cm}^{-2}$ ), покрытия толщиной от 50 до 150 мкм являются гладкими и плотно прилегают к подложке, дендриты иногда встречаются, однако в основном сосредоточены на краях катодов. Эффективность катодного тока при  $120 \text{ mK} \times \text{cm}^{-2}$  выше, чем при  $75 \text{ mK} \times \text{cm}^{-2}$  и не очень зависит от импульсной плотности тока  $i_k$  для тех же импульсных зарядов. Эффективности тока, измеренные для импульсно-токовых покрытий, выше, чем значения, полученные для постоянноточковых покрытий.

### *3. Физико-механические и химические свойства титановых покрытий.*

Для плотности импульсного тока  $75 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  и импульсного заряда  $75 \text{ mK} \times \text{cm}^{-2}$  не отмечено влияния импульсного заряда на размер зерен. Незначительное снижение размеров зерен можно наблюдать по возрастанию импульсной плотности тока. Все осадки представляют собой хорошо кристаллизованные зерна размера 75...125 мкм. Во всех случаях размер

титанового зерна для импульсно-токового покрытия выше, чем для постояннотокowego на 30...60 мкм. Поперечные сечения покровов, протравленных в 5 % (масс.) растворе HF в течение 60 с, обнаруживают характерную столбчатую структуру осадков тугоплавких металлов, полученных электролизом в расплавленных солях.

Влияния параметров импульсно-токового нанесения покрытия на микротвердость титановых покрытий не наблюдалось. Средняя микротвердость, измеренная в середине поперечного сечения осадка с нагрузкой 25 г в течение 15 с (твердость по Викерсу), составляет  $145 \pm 15$  МПа. Эти значения ниже значений, полученных для постояннотокowych покрытий ( $220 \pm 20$  МПа) и для технически чистых титановых анодов (микротвердость по Викерсу  $225 \pm 5$  МПа), имеющих меньшие зерна. Также было отмечено, что микротвердость осадков уменьшаются в направлении от границы раздела сталь/титан к титановой поверхности, указывая на увеличение размеров зерен. Рентгенофазовый анализ образцов импульсно-токовых электроосадков титана, полученных при импульсном заряде  $120 \text{ мК} \times \text{см}^{-2}$ , дает пики (002), (011) и (012). При низкой плотности тока титановые осадки имеют случайную структуру. Для плотности  $125 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$  в покрытии преобладают ориентации (012) и (002), а для плотности  $175 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$  – преобладает ориентация (012).

Химические анализы титановых покрытий, полученных при температуре 1073 К, демонстрируют более низкое содержание железа [ $(3...8) \times 10^{-4}$  масс.%] по сравнению с исходной концентрацией железа в анодах ( $1,68 \times 10^{-2}$  масс.%), что подтверждает эффективность электролиза для очистки титана. Хорошо известно, что присутствие железа в титане даже в малых количествах значительно снижает коррозионную стойкость покрытия. Содержание кислорода в электроосадках ( $0,135 \times 10^{-4}$  масс.%) ниже, чем в анодах ( $0,27 \times 10^{-4}$  масс.%).

Из анализа поляризационных кривых стали, технического титана и импульсно-токового титанового электропокрытия в растворах 5 % (масс.) хлорида натрия и 30 % (масс.) азотной кислоты при комнатной температуре можно заметить, что титановые осадки, полученные при импульсном заряде 75 и  $120 \text{ мК} \times \text{см}^{-2}$  в растворах NaCl и HNO<sub>3</sub> ведут себя подобно техническому титану. Микроскопические исследования поверхностных слоев не обнаружили локализованной коррозии. Эти результаты показывают, что импульсно-токовые титановые электроосадки, полученные при указанных выше условиях, можно использовать как антикоррозионные покрытия.

Реализованы постояннотокowe и униполярное импульсное электроосаждение титана из хлоридно-фторидных расплавов, содержащих соединения Ti(III). Исследован характер влияния условий проведения электролиза (температуры, режима, плотности тока) на выход по току и качество полученных осадков. Исследовано влияние условий проведения электролиза на физико-химические (структура, размер зерна, микротвердость) и химические (состав, коррозионные характеристики) свойства полученных покрытий титана.