

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ И НАНОПОРОШКОВ ДИБОРИДА ТИТАНА В РАСПЛАВЛЕННОМ ХЛОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© Л. А. Елишина, Р. В. Мурадымов, В. Б. Малков,
С. В. Плаксин, Н. Г. Молчанова, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, yolshina@ihite.uran.ru

В настоящее время в мире разрабатываются методы получения покрытий из диборида титана на различные подложки и мелкодисперсных порошков диборида титана с целью получения неоксидной керамики, обладающей рядом уникальных свойств, таких как высокая твердость ($3350 \text{ HV}_{0,5\text{N}}$), тугоплавкость (3753 K), низкое электросопротивление ($9 \text{ м}\Omega\cdot\text{см}$), большое сечение захвата тепловых нейтронов (1524 барн), высокая смачиваемость и переносимость термошоков [1].

По сравнению с другими возможными методами получения боридов переходных металлов электрохимический синтез имеет следующие преимущества: гладкое покрытие может быть получено даже на изделии сложной формы, в зависимости от параметров процесса могут быть получены монокристаллы, поликристаллическое покрытие и даже ультрадисперсные порошки. Состав осадка может быть тщательно проконтролирован при помощи параметров процесса осаждения.

Как было показано ранее, качественные блестящие покрытия и порошки диборида титана были получены при анодной поляризации титана в расплаве хлоридов щелочных металлов, содержащих до 1 мас.% оксида бора при температурах до 850 K [2, 3]. Как известно, карбид бора является одним из самых слабых борирующих агентов по сравнению с оксидом бора, бурой и аморфным бором.

Целью данного исследования было изучение процесса формирования покрытий и порошков диборида титана при анодной поляризации титана в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия и натрия, содержащей до 1 мас.% карбида бора, при температурах $793\text{--}903 \text{ K}$.

Все измерения по изучению коррозионно-электрохимического поведения титана в расплаве $\text{CsCl-NaCl-B}_4\text{C}$ проводили в трехэлектродной высокотемпературной кварцевой ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения под атмосферой очищенного аргона. Анодную поляризацию титана проводили в потенциостатическом режиме ступенчато через 10 мВ при помощи потенциостата ПИ 50–1.

Твердые продукты коррозии, образованные как на поверхности титана, так и в виде порошков в объеме солевого расплава, исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа GSM-5900 LV и рентгенофазовой установки RIGAKU DNAX 2200PC. Содержание ионов титана в солевом плаве определяли спектрометрическим анализом на приборе Optima 4300 DV с индуктивно связанной плазмой.

При всех содержаниях карбида бора в расплаве имеет место как положительная, так и отрицательная скорость коррозии титана, что связано с различной адгезией продуктов взаимодействия. Так, отрицательная скорость коррозии наблюдается при образовании на поверхности титана хорошо сцепленных с металлической основой слоев твердых продуктов взаимодействия, количество которых тем выше, чем больше содержание карбида бора в расплаве. При образовании продуктов взаимодействия в виде порошка скорость коррозии была положительной.

Поляризацию титанового анода проводили после установления потенциала коррозии, величина которого слабо зависела как от температуры, так и от концентрации борирующей добавки, так как во всех случаях на поверхности образовывался слой боридов титана, вследствие чего анодные поляризационные кривые также были аналогичны. Диборид титана имеет металлическую проводимость и потенциал коррозии титана, покрытого слоем его диборида, даже несколько отрицательнее, чем исходного титана. Скорости коррозии титана, определенные из поляризационных кривых, тем не менее заметно возрастают при увеличении содержания карбида бора в расплаве.

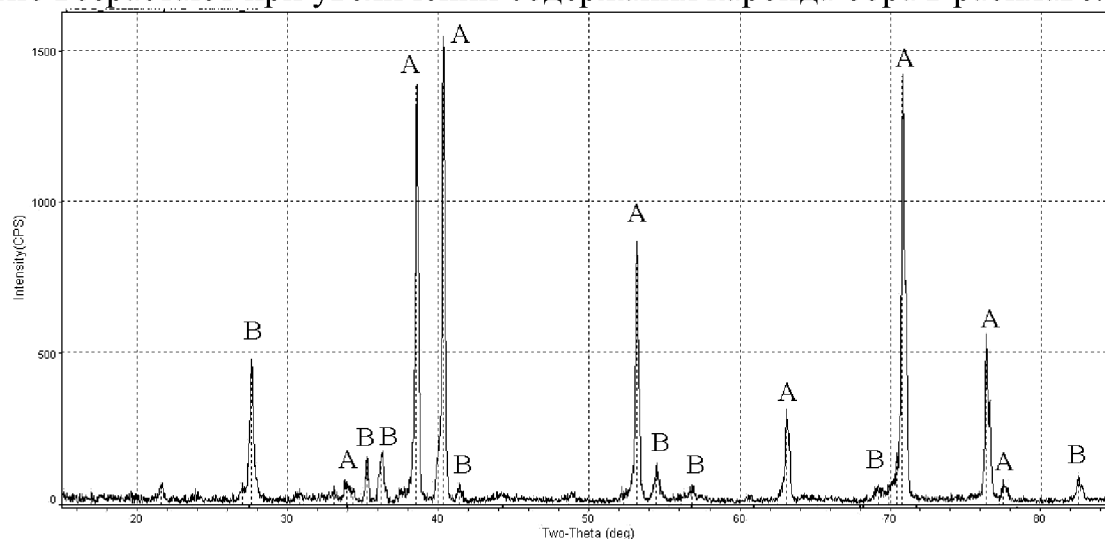


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма поверхности титана после анодной поляризации в потенциостатическом режиме в расплаве $\text{CsCl-NaCl-0,5 мас.}\% \text{B}_4\text{C}$ при температуре 813 К:
A – Ti; B – TiB_2

Основным продуктом, образованным на поверхности титана как после бестоковой выдержки титана в расплаве $\text{CsCl-NaCl-B}_4\text{C}$, так и при анодной поляризации его в этом же расплаве, является диборид титана TiB_2 (рис. 1). На рентгеновских дифрактограммах также всегда присутствует титан, так как пленки тонкие, и при снятии спектра фиксируется и характеристическое рентгеновское излучение титановой основы образца. Повышение температуры эксперимента от 793 до 873 К приводит к уменьшению доли поверхности, занятой диборидом титана. Так, при температурах 793 и 813 К диборид титана – основной продукт взаимодействия, а при повышении температуры до 843 и особенно 873 К основными продуктами, образующимся на поверхности титана, кроме диборида титана, являются различные оксиды титана и углерод.

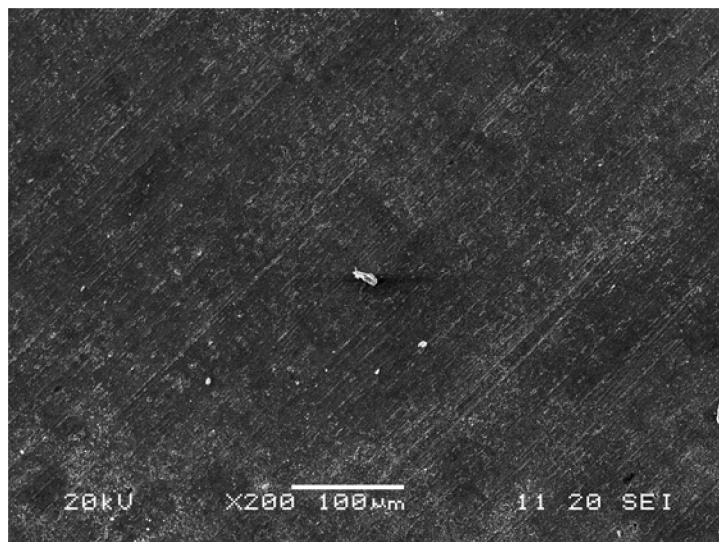


Рис. 2. SEM-изображение поверхности титанового анода после анодной поляризации в потенциостатическом режиме в расплаве CsCl-NaCl-0,5 мас.%B₄C при температуре 813 К

Активация поверхности титана, в том числе и электрохимическая, хлорид-ионами в расплавленном хлоридном электролите позволяет осуществлять на практике термодинамически разрешенную реакцию прямого взаимодействия титана с карбидом бора с образованием диборида титана при температурах ниже 973 К, которая до этого никогда не была реализована на практике.

Показано, что на поверхности титана образуются сплошные покрытия, состоящие из плотно упакованных кристаллов диборида титана размерами до 100 нм.

Оптимальными условиями синтеза боридного покрытия на титановой поверхности является анодная поляризация титана плотностью тока 3,5–6 мА/см² в расплаве CsCl-NaCl, содержащем от 0,1 до 0,5 мас.% карбида бора, при температурах 793 и 813 К.

Список литературы

1. Li J., Li B., Jiang L., Dong Zh., Ye Y., Preparation of highly preferred orientation TiB₂ coatings // Rare metals. 2006. 25, 2. P. 11–117.
2. Патент 2452798 РФ. Электрохимический способ получения покрытий из диборида титана // Елшина Л. А. (0.6), Елшин А. Н., Зюзин А. Н., Кудяков В. Я. (0.1). Заявка № 2011113571/02, 07.04.2011, опубл. 10.06.2012. Бюл. № 16.
3. Патент 2465096 РФ. Электрохимический способ получения нанопорошков диборида титана // Елшина Л. А. (0.6), Елшин А. Н., Зюзин А. Н., Кудяков В. Я. (0.1). Заявка № 2011117889/02, 04.05.2011, опубл. 27.10.2012. Бюл. № 30.