

УДК 541.135:621.357.1:546.271

ПОКРИВ ТИТАНУ НА ВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ: ПОСТІЙНОСТРУМОВЕ ТА ІМПУЛЬСНЕ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

В. В. МАЛИШЕВ, Д. Б. ШАХНІН

Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Досліджено постійнострумове та уніполярне імпульсне електрохімічне осадження титану з галогенідних розплавів на сталеві матеріали. Оцінено корозійну тривкість титанових осадів у розчинах хлориду натрію та азотної кислоти за кімнатної температури.

Ключові слова: титан, покриття, електроосадження, вуглецеві сталі, фізико-механічні та хімічні властивості.

Електроосадження титану – важливий метод захисту від корозії в морській воді та хімічних середовищах. Багато спроб зроблено для отримання титанових електроосадів з органічних [1, 2], водних [3, 4] і розплавлених сольових середовищ [5–18], але чистий титан добули лише з останніх, особливо з хлоридних [5–8], фторидних [9–14] і хлоридно-фторидних розплавів [15–18]. З хлоридних розплавів, в основному, утворюються порошкові [6] або дендритні [7, 8] осадки через існування трьох малотривких окиснених станів титану і реакцій диспропорціонування. У фторидних розплавах існує тільки два окиснені стани титану, висока тривкість титаново-фторидних комплексів призводить до відновлення титану у дві стадії [13, 14]: $\text{TiF}_6^{2-} + e^- \rightarrow \text{TiF}_6^{3-}$; $\text{TiF}_6^{3-} + 3e^- \rightarrow \text{Ti} + 6\text{F}^-$. Щільні, однорідні осадки чистого титану отримані постійнострумовим електролізом розплавів $\text{NaF-K}_2\text{TiF}_6$ за 1223...1273 К [9, 10] та $\text{LiF-NaF-KF-K}_2\text{TiF}_6$ за 973 К [11, 13, 14] і за 1073 К [12]. Проте ці покриття стають шорсткими та інколи дендритними, якщо зростають катодна густина струму і/або час осадження. В хлоридно-фторидних розплавах щільні титанові покриття [15, 17], так само як порошкові й дендритні осадки [18], можна отримати, варіюючи співвідношення $[\text{F}^-]/[\text{Cl}^-]$. Залежно від металевої основи і температури електролізу в розплавлених солях під зовнішнім шаром титану можуть утворюватися інтерметаліди. Такі ж явища спостерігали на міді [13], нікелі [14] й залізі [19, 20]. В технологічному аспекті слід враховувати агресивність фторидних і хлоридно-фторидних (зі значним вмістом фторидів) розплавів до конструкційних матеріалів електролізера.

Імпульсний покрив у водних [21] і розплавлених [22–24] середовищах поліпшує властивості осадів. Таким чином, можна отримати щільні, недендритні покриття, оскільки за імпульсного струму концентраційна поляризація мінімальна.

Тут наведені результати з імпульснострумового електропокриву вуглецевої сталі титаном у розплаві $\text{KCl-NaCl-10 wt.}\% \text{KF-TiCl}_3$ та порівняні ефективності катодного струму, морфології і мікротвердості осадів, отриманих за постійного та імпульсного струму. Електрохімічна поведінка електропокривів оцінена в розчинах NaCl і HNO_3 за кімнатної температури.

Методика досліджень. На основі аналізу літературних даних і власних попередніх досліджень для вивчення електрохімічної поведінки і електроосадження

Контактна особа: В. В. МАЛИШЕВ, e-mail: victor_malyshev@mail.ru

титану обрали систему K, Na // Cl, F, яка містить трихлорид титану. Через високу хімічну активність галогенідів титану необхідно створити особливі умови (підібрати матеріали для електродів і електрохімічної комірки, ретельно підготувати реактиви, створити захисну атмосферу тощо). Через складність електрохімічної поведінки системи, яка містить титан (перебіг супутніх реакцій диспропорціонування, дисоціації, комплексоутворення, багатостадійність процесів), висувають високі вимоги до організації досліджень та вибору методик експерименту. Методи мають, з одного боку, виключати перебіг супутніх хімічних реакцій, а з іншого – враховувати їх вплив. Одним з найінформативніших і найнаочніших методів, що відповідає цим вимогам, є лінійна хроновольтамперометрія в широкому діапазоні швидкостей поляризації [25, 26]. Для вивчення електрохімічної поведінки титану та його електровідновлення також використовували сучасні електрохімічні, фізико-хімічні та хімічні методи: потенціометрію, потенціо- і гальваностатичний електроліз, рентгенофазовий і хімічний аналізи.

Щоб приготувати фоновий електроліт, хлориди натрію та калію сушили за температури 523...573 K впродовж 10...12 h і потім переплавляли під вакуумом. Ці операції здійснювали в сухому боксі. Якість фону визначали вимірюванням залишкових полярографічних струмів. Малий залишковий струм за потенціалу, значно від'ємнішого, ніж у хлорного електрода порівняння ($1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ за $-2,5 \text{ V}$) вказував на необхідну чистоту і придатність для вольтамперних досліджень. Фторид натрію попередньо сушили за температури 473...523 K і переплавляли. Трихлорид титану отримували за методикою [27] взаємодією тетрахлориду титану зі стехіометричною кількістю попередньо подрібненого йодиду титану за 1073...1173 K. Його якість перевіряли за рентгенограмами зразків готового продукту. Всі операції з трихлоридом титану виконували в атмосфері високочистого аргону, який очищували послідовним пропусканням через реторти, заповнені оксидом фосфору (V), магнієвою стружкою ($T = 873 \text{ K}$) і титановим порошком ($T = 973 \text{ K}$). В системі очистки аргону всі з'єднання були виконані з мідних трубок пайкою оловом. Очищений аргон надходив у накопичувач, де його зберігали під тиском до 0,5 МПа.

Як індикаторні електроди застосовували напівзанурені голчасті електроди зі скловуглецю марки СУ-2000 і вольфраму (діаметр 0,05...0,1 cm). Спеціальна конструкція електрода дозволяла точно контролювати глибину його занурення. Анодом і одночасно контейнером для розплаву служив скловуглецевий тигель. Електрод порівняння (хлорсрібний, відкалібрований за хлорним електродом) – це срібна дротина, вміщена в чохол з кварцу чи алунду, з капіляром, щільно заповненим азбестом. Чохол заповнювали розплавленою еквімолярною сумішшю хлоридів калію і натрію, яка містила 5 wt.% хлориду срібла.

Вихідний розплав KCl–NaCl–10 wt.% KF–TiCl₃ готували змішуванням тонкоподрібнених хлоридів і фторидів у боксі в атмосфері сухого аргону, вміщували в нікелевий тигель і вносили в електролізер. Суміш витримували у вакуумі (~5 Pa) та нагрівали до 573 K з інтервалом 50 K для дегідратації і потім розплавляли за 873 K в атмосфері очищеного аргону. Перед електроосадженням вологу та металічні домішки з розплаву усували попереднім електролізом за 6...12 h при 1023 K з використанням титанових аноду і катоду за катодної густини струму $15...30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

В дослідженнях використовували технічно чисті титанові стержні $\varnothing 5 \text{ mm}$ і пластини зі сталі Ст.3 або Ст.45 ($10\times 10\times 1 \text{ mm}$). Титанові аноди попередньо протравлювали в розчині HF–HNO₃ (20:80 vol.%), а сталеві катоди електрополірували в розчині HClO₄–етанол–гліцерин (20:70:10 vol.%) [28], промивали дистильованою водою і висушували ацетоном. Експериментували за температур 1023...1173 K і постійного струму та за 1023 K і уніполярного імпульсного струму.

Після досліджень катода виймали з ванни, промивали дистильованою водою для видалення залишків затверділого електроліту з осаду або з-поміж дендритів, висушували ацетоном і зважували. Ефективність катодного струму розраховували з приросту маси. Мікротвердість осадів визначали, використовуючи поперечні перерізи катодів, мікроструктуру – рентгенофазовим аналізом, а морфологію – оптичною і сканівною електронною мікроскопією (SEM). Хімічний склад встановлювали плазмоспектрофотометром, індуктивно з'єднаним з газовим аналізатором, в розплавлених зразках за продування інертним газом. Криві потенціал-струм на сталі, технічному титані та імпульснострумових титанових електропокривах отримали у розчинах 5 wt.% NaCl і 30 wt.% HNO₃ за кімнатної температури після встановлення потенціалу розірваного ланцюга.

Результати та їх обговорення. Електрохімічна поведінка Ti(III) в хлоридно-фторидному розплаві в основі його електроосадження. Аналіз вольтамперних залежностей розплаву KCl–NaCl–NaF–TiCl₃ в координатах $i_p/V^{1/2}-V^{1/2}$ та лінійний характер залежності пікових струмів від концентрацій показали [29], що за високих швидкостей поляризації перезаряд Ti(III) ↔ Ti(II) і розряд комплексів двовалентного титану не ускладнені ніякими процесами і в досліджуваній області концентрацій трихлориду титану (до 10 wt.%) описуються законом Фарадея. Зробили обґрунтований висновок, що єдиною тривкою формою нижчих хлоридів титану в хлоридному розплаві є тривалентний титан. Проте перебіг реакції диспропорціонування в приелектродному шарі за електровідновлення титану унеможливає його використання як компонента для електроосадження титану. Щоб стабілізувати розплав, який містить нижчі валентні форми титану, необхідно змінити кислотно-основні властивості середовища (наприклад, ввести фторид-іон) так, щоб виключити реакцію диспропорціонування внаслідок зміни складу електрохімічно активних частинок або механізму їх електровідновлення [30].

Введення в хлоридний розплав, який містить тривалентний титан, іонів фтору в кількості, яка відповідає мольно-частковому співвідношенню [Ti(III)]:[F⁻] > 1:2 призводить до зменшення пікового струму хвилі перезаряду Ti(III) ↔ Ti(II), пропорційно вмісту фторид-іона в електроліті (рис. 1, крива 2). При цьому зі зменшенням струму хвилі перезаряду пропорційно зростає струм хвилі розряду Ti(II) ↔ Ti(0). Досягнувши мольного співвідношення [Ti(II)]:[F⁻] = 1:2, хвилю перезаряду на вольтамперній кривій не спостерігають, і розряд комплексів тривалентного титану стає одностадійним (рис. 1, крива 3). Одночасно зі зміною механізму процесу потенціали хвиль зсуваються у бік електронегативніших значень.

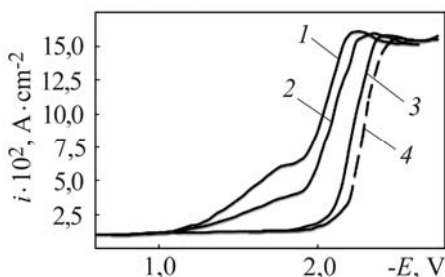


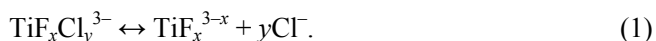
Рис. 1. Вольтамперограми електро-відновлення іонів титану в розплаві KCl–NaCl–NaF–TiCl₃ за мольного співвідношення [Ti⁺³]:[F⁻] = 1:0 (1); 1:1 (2); 1:2 (3) і < 1:2 (4). $T = 1000 \text{ K}$, $V = 1,0 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $[\text{Ti}^{+3}] = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, хлорний електрод для порівняння.

Fig. 1. Voltammograms of titanium ions electroreduction versus chloride reference electrode in KCl–NaCl–NaF–TiCl₃ melt with molar ratio [Ti⁺³]:[F⁻] = 1:0 (1); 1:1 (2); 1:2 (3) and < 1:2 (4). $T = 1000 \text{ K}$, $V = 1.0 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $[\text{Ti}^{+3}] = 1.55 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Отримані експериментальні результати дають змогу зробити висновок, що зміна основності розплаву введенням у нього фторид-іона сприяє утворенню змішаних фторидно-хлоридних комплексів. Заміна іонів хлору в комплексі TiCl₆³⁻ на фтор, який має менший радіус, ніж хлор, призводить до зміцнення комплексу

Ti(III) та зміни механізму його електровідновлення. Враховуючи, що механізм змінюється за мольно-часткового співвідношення $[Ti(III)]:[F^-] = 1:2$, утворене комплексне угруповання титану має вигляд $TiCl_4F_2^{3-}$.

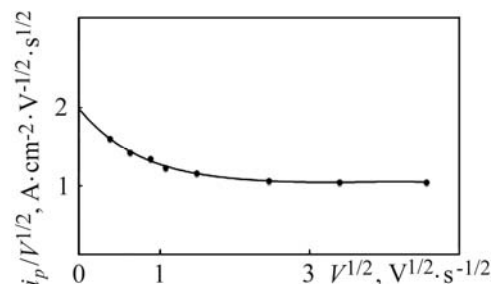
Хлоридно-фторидні комплекси титану знаходяться в рівновазі з компонентами розплаву:



Електровідновленню піддаються дисоційовані частинки TiF_x^{3-x} , концентрація яких в об'ємі розплаву менша за загальну концентрацію титану в електроліті, тобто в розплаві одночасно знаходяться два види частинок – недисоційовані комплекси $TiF_xCl_y^{3-}$ і продукти дисоціації TiF_x^{3-x} . Збіднення приелектродного шару в результаті розряду комплексів TiF_x^{3-x} призводить до зсуву рівноваги реакції (1) у бік утворення електрохімічно активних частинок. Підтвердженням наведеної схеми є залежність $i_p/V^{1/2}-V^{1/2}$ (рис. 2), яка дає змогу визначити вплив попередньої реакції на електровідновлення. Аналіз залежності вказує на те, що зниження швидкості поляризації призводить до зменшення впливу реакції утворення електрохімічно активних частинок і відповідного зростання струму. Екстраполяція кривої графіка залежності $i_p/V^{1/2}-V^{1/2}$ на вісь $i_p/V^{1/2}$ відповідає умовам, коли струм визначає загальна концентрація титану в розплаві.

Рис. 2. Залежність $i_p/V^{1/2}-V^{1/2}$ (i_p – струм піка, V – швидкість поляризації) для електровідновлення титанових комплексів, $[Ti] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Fig. 2. Dependence of $i_p/V^{1/2}-V^{1/2}$ (i_p – peak current, V – polarization rate) for titanium complexes electroreduction, $[Ti] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.



Залежність потенціалу піка хвилі відновлення від швидкості поляризації, а також значення $\alpha = 0,95 \pm 0,1$, свідчать про сповільненість перенесення заряду. Коефіцієнт дифузії титану $(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Склад комплексу титану, який існує в розплаві за надлишку іонів фтору, виражають формулою $TiF_4Cl_2^{3-}$.

Постійнострумове електроосадження титану. Постійнострумове електроосадження здійснювали на сталевих пластинах за температур 1023...1223 К та катодної густини струму 25...80 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ впродовж 1 h. Ефективності катодного струму, виміряні для електролізів у 2,5 wt.% розчині Ti(III), наведені в табл. 1. Найвищі ефективності (між 67 і 90%) отримали за 1073 К. За 1123 К одержали найвищу ефективність (60%) для дуже низької густини струму. За 1223 К ефективність завжди була нижча 35%. Ці низькі ефективності струму, визначені за найвищих температур, можна пояснити більшим вкладом відновлення K^+ у загальний струм [31, 32]. Велика кількість конденсованого каплію на внутрішніх стінках електролізера

Таблиця 1. Залежність ефективності катодного струму від температури та катодної густини струму для електроосадження титану в розплавах, що містять 2,5 wt.% Ti(III)

$T, \text{ K}$	$i_k, \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Ефективність катодного струму, %
1023	25	69
	45	65
	65	61
1073	25	75
	40	90
	70	76
	80	67
1123	25	60
	65	35
	80	20

підтверджує ці припущення. За 1073 К покриви суцільні, але шорсткіші та з більшою кількістю дендритів, ніж за 1023 К.

Поперечні перерізи осадів – це один шар чистого Ті після електролізів за температур 1023...1073 К, і три шари за електроосадження при 1123...1173 К. Електроннозондовим мікроаналізом виявили, що вони складаються з інтерметалічних сполук Fe₂Ti (біля сталеві основи), FeTi (проміжний шар) і чистого титану (зовнішній шар) (рис. 3). Тріщини у титанових покривах, отриманих за 1223 К, можуть бути зумовлені фазовим переходом титану з об'ємноцентрованої кубічної до гексагональної кристалічної ґратки за 1155 К [33] під час охолодження. Показано (рис. 4а) морфологію покриву, отриманого за 1023 К постійнострумовим нанесенням, де бачимо дендрити, що ростуть перпендикулярно до поверхні, та поперечний переріз цього осаду (рис. 4b). Нижчу ефективність катодного струму можна віднести до втрат дендритів під час електролізу і подальшого вимивання.

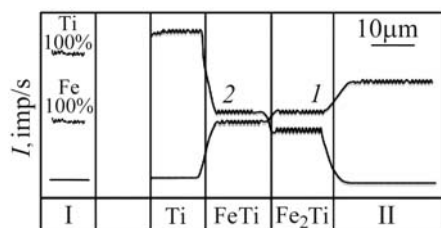


Рис. 3. Концентраційні криві розподілу феруму (1) та титану (2) в покриві (I), дифузійній зоні та основі (II).

Fig. 3. Distribution curves of iron (1) and titanium (2) concentrations across the coating (I), diffusion zone, and substrate (II).

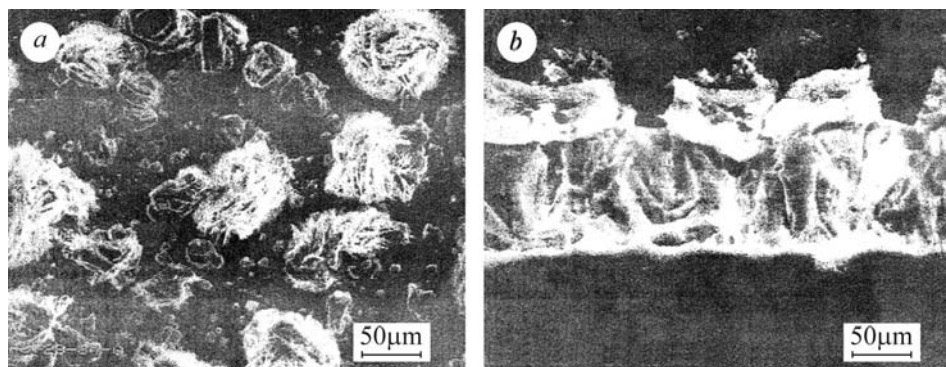


Рис. 4. SEM (а) титанового осаду, отриманого за 1023 К і густини постійного струму 45 mA·cm⁻² та оптична фотографія (b) його поперечного перерізу.

Fig. 4. SEM image (a) of titanium deposit obtained at 1023 K and direct current density 45 mA·cm⁻² and also optical micrograph (b) of its cross-section.

Уніполярне імпульсне електроосадження титану. Уніполярний імпульсний режим нанесення покривів полягає в періодичному застосуванні катодної густини струму i_k впродовж часу τ і вимкнення електричного живлення впродовж часу τ_0 . В основному використовували два методи: зміна i_k за сталих значень τ і середнього катодного струму $i_m (= \tau \cdot i_k / (\tau + \tau_0))$ і зміна i_k за сталого значення $i_m (\tau + \tau_0)$.

В першому методі зростання i_k призводить до збільшення τ_0 . Оскільки і i_k , і τ_0 впливають на кристалізацію осаду [21], то не зрозуміло чи розмір зерен є результатом змін i_k чи τ_0 . Надали перевагу другому методу, де τ_0 змінюється несуттєво. Використали уніполярне імпульснострумове електроосадження у 2,5 wt.% розчинах Ti(III) впродовж 3,5 h, застосовуючи електролітичні параметри, які давали найкращі результати за постійнострумового покриву: $T = 1073$ К і $i_m = 50$ mA·cm⁻². Електроосадження здійснювали на сталевих пластинах. Густина імпульсного заряду $i_m(\tau + \tau_0) = i_k \tau$ та струму i_k становили 20...120 μC·cm⁻² і 75...200 mA·cm⁻², відповідно.

Ефективності катодного струму і морфологія осадів, нанесених в імпульсно-струмовому режимі, наведені в табл. 2. За низького імпульсного заряду ($20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) утворюється дуже тонкий щільний титановий покрив, вкритий численними дендритами. Великі коливання ефективності струму, очевидно, спостерігаються завдяки втраті дендритів протягом електролізу та вимивання. Для вищих імпульсних зарядів ($70\dots 120 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) покриття товщиною від 50 до 150 μm гладкі та добре прилягають до основи, дендрити інколи зустрічаються, проте, в основному, зосереджені на краях катодів. Ефективність катодного струму за $120 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ є вищою, ніж за $75 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ і не дуже залежить від імпульсної густини струму i_k для тих самих імпульсних зарядів. Ефективності струму, виміряні для імпульсно-струмового покриття, вищі, ніж значення, отримані для постійнострумового.

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

$i_m \tau$, $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	i_k , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	τ , ms	τ_0 , ms	Ефективність катодного струму, %	Морфологія осаду
20	125	0,13	0,15	38	Розгалужені дендрити
	100	0,18	0,13	85	– // –
	75	0,25	0,10	53	Дендрити
70	125	0,60	0,87	57	Гладкий покрив з дефектами
	100	0,80	0,72	53	Гладкий покрив з дендритами по краях
	75	1,15	0,40	65	– // –
120	175	0,70	2,15	68	Гладкий покрив з дендритами по краях
	125	1,15	1,83	77	– // –
	100	1,40	1,60	70	Гладкий покрив без дендритів
	75	2,10	0,85	63	– // –

Відомо, що впродовж імпульснострумового покриття постійний заряд-розряд (перезарядка) подвійного шару може впливати на осадження металу, особливо, коли τ і τ_0 нижчі або такого ж порядку, як розрахункові параметри часу заряду τ_c і розряду τ_d подвійного шару [21]. В таких умовах катодний струм суттєво коливається, і переваги імпульснострумового покриття можна втратити. Таке наближення імпульснострумового покриття до постійнострумового можна оцінити за ступенем згладження піка фарадеївського струму i_F :

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

Значення Δ зростає від 0,1 до 0,9, коли τ змінюється від $10\tau_c$ до $0,1\tau_c$ [21]. Оцінку τ_c як функції i_k можна отримати з відношення [21]:

$$\tau_c = \frac{4RTC}{\alpha n F i_k} \quad (3)$$

де T – температура, К; α – коефіцієнт переносу заряду; n – кількість перенесених електронів і C – ємність подвійного шару, $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Використовуючи $T = 1073 \text{ K}$, $n = 3$, $\alpha = 0,5$ і $C = 50 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [29, 30], розраховали наближені значення τ_c для області i_k від 20 до 170 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (табл. 3). Ступені згладження апроксимували з кривою $\Delta = f(\tau/\tau_c)$, запропонованої в праці [21] (табл. 4). Для експериментів, проведених за заряду імпульсу $20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\tau/\tau_c < 1$, розрахо-

Таблиця 3. Приблизний час заряду τ_c для подвійного шару як функції густини імпульсного струму i_k , отриманий з відношення (3)

$i_k, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	20	70	120	170
τ_c, ms	0,25	0,18	0,13	0,09

Таблиця 4. Ступінь згладження Δ для імпульснострумових експериментів, наведених у табл. 2

$i_m \cdot (\tau + \tau_0), \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	τ/τ_c	Δ
20	0,95	0,45...0,67
70	4,35	0,13...0,19
120	8,75	0,06...0,11

тупінь згладження є високим (0,45...0,67), тому осаджуються дендрити, подібно до покриттів, отриманих постійнострумовим нанесенням. З іншого боку, для імпульсних зарядів 70 і 120 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, коли ступінь Δ низький ($\sim 0,1$), очікували, що заряд подвійного шару матиме менший вплив. Підтвердженням цього є отримання кращих покриттів титану імпульснострумовим методом.

Фізико-механічні і хімічні властивості титанових покриттів. Для густини імпульсного струму 75 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ та заряду 75 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ не спостерігали впливу імпульсного заряду на розмір зерен. Несуттєво зменшуються розміри зерен за зростання імпульсної густини струму. Всі осади – добре кристалізовані зерна розміру 75...125 μm . В усіх випадках титанові зерна за імпульснострумового покриття на 30...60 μm більші, ніж за постійнострумового.

Для поперечних перерізів покриттів, протравлених у 5 wt.% розчині HF впродовж 60 s, характерна стовпчаста структура осадів важкоплавких металів, отриманих електролізом у розплавлених солях [34].

Впливу параметрів імпульснострумового покриття на мікротвердість титанових покриттів не спостерігали. Середня мікротвердість, виміряна в середині поперечного перерізу осаду з навантаженням 25 g впродовж 15 s (твердість за Вікерсом), становить 145 ± 15 МПа. Ці значення нижчі за отримані для постійнострумових покриттів (220 ± 20 МПа) і для технічно чистих титанових анодів (мікротвердість за Вікерсом 225 ± 5 МПа), які мають менші зерна. Також відмітили, що мікротвердість осадів зменшуються з поверхні сталь/титан до титанової поверхні, вказуючи на збільшення розмірів зерен.

Рентгенофазовий аналіз зразків імпульснострумових електроосадів титану, отриманих за імпульсного заряду 120 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, дає піки (002), (011) і (012) (рис. 5). Орієнтаційні індекси розраховано із залежності

$$OI = \frac{I_{hkl} / \sum I_{hkl}}{I_{ASTM_{hkl}} / \sum I_{ASTM_{hkl}}},$$

де I_{hkl} і $I_{ASTM_{hkl}}$ – інтегральні інтенсивності з піка (hkl), отримані для титанових осадів і для титану випадкової текстури [35], відповідно (рис. 6). За низької густини струму титанові осади мають випадкову структуру [36, 37]. Для $i_k = 125 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ у покритті переважають орієнтації (012) і (002), а для $i_k = 175 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ – (012).

Хімічні аналізи титанових покриттів, отриманих за 1073 K, виявляють нижчий вміст заліза ($(3...8) \cdot 10^{-4}$ wt.%), ніж вихідна концентрація заліза в анодах ($1,68 \cdot 10^{-2}$ wt.%), що підтверджує ефективність електролізів для титанового очищення. Добре відомо, що залізо в титані навіть у малих кількостях значно знижує корозійну тривкість покриття [38]. Вміст кисню в електроосадах ($0,135 \cdot 10^{-4}$ wt.%) нижчий, ніж в анодах ($0,27 \cdot 10^{-4}$ wt.%).

Наведені (рис. 7) поляризаційні криві сталі, технічного титану та імпульснострумового титанового електропокриву в розчинах 5 wt.% NaCl і 30 wt.% HNO_3 за кімнатної температури. Слід відмітити, що титанові осади, отримані за ім-

пульсного заряду 75 і $120 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ в розчинах NaCl (рис. 7a) і HNO_3 (рис. 7b) поводять себе подібно до технічного титану. Мікроскопічні дослідження поверхневих шарів не виявили локалізованої корозії. Ці результати показують, що імпульснострумові титанові електроосади, отримані за таких самих умов, можна використовувати як протикорозійні покриття. З іншого боку, висока густина анодного струму, виміряна для осадів, отриманих за $20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ в розчинах NaCl , допускає корозію основи. Відмічено кілька “центрів атаки”, які утворюються з існуючих в осаді дефектів. Дійсно, вимивання дендритних осадів після електроосадження, зазвичай, призводить до руйнування дендритів, а іноді – до одночасного усунення покриття. Такі осади не забезпечують корозійний захист основи.

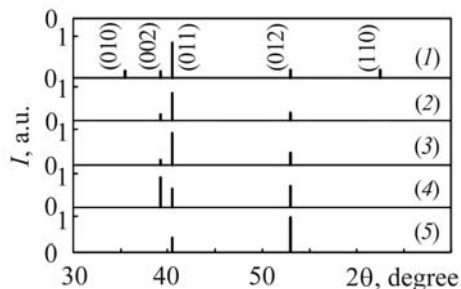


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми титану (ASTM) (1) та титанових осадів, отриманих за 1073 K , імпульсного заряду $120 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ та густин імпульсного струму 75 (2); 100 (3); 125 (4) та $175 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (5).

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of titanium (ASTM) (1) and titanium deposits obtained at 1073 K with pulse charge $120 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ and with different pulse current densities 75 (2); 100 (3); 125 (4) and $175 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (5).

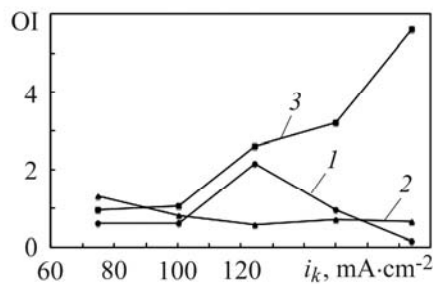


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Вплив густини імпульсного струму на орієнтацію титанових осадів, отриманих за 1073 K та імпульсного заряду $120 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$: 1 – (002), 2 – (011), 3 – (012).

Fig. 6. Influence of pulse current density on orientation of titanium deposits obtained at 1073 K with pulse charge $120 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$: 1 – (002), 2 – (011), 3 – (012).

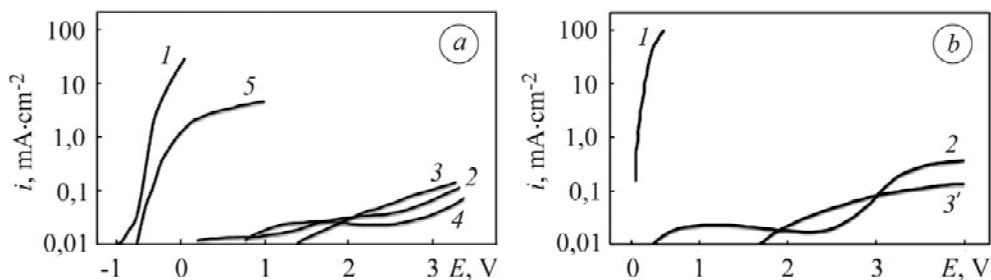


Рис. 7. Криві анодної поляризації вуглецевої сталі 3 (1), технічного титану (2) і титанових осадів, отриманих за 1073 K та імпульснострумового осадження (70 (3), 75 (3'), 120 (4) і $20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (5)) в $5 \text{ wt.}\%$ розчині NaCl (a) та $30 \text{ wt.}\%$ HNO_3 (b) за 298 K і швидкості сканування $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Fig. 7. Anode polarization curves of carbon steel 3 (1), “technically pure” titanium (2), and titanium deposits obtained at 1073 K with different pulse charge values (70 (3), 75 (3'), 120 (4) and $20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (5)) in $5 \text{ wt.}\%$ NaCl (a) and $30 \text{ wt.}\%$ HNO_3 (b) solutions at 298 K with potential scanning rate $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

ВИСНОВКИ

Електроосадження титану на вуглецевій сталі виконано постійнострумовим та уніполярним імпульсним електролізами в розплаві K, Na//Cl, F–TiCl₃. За постійнострумового покриву найкращі ефективності (~85...95%) отримані за 1073 К з катодною густиною струму 50 mA·cm⁻². Проте осаді зі суцільного шару чистого титану були дендритними. За вищих температур ефективності були нижчими (менше 60%) і покриви являли собою інтерметаліди FeTi, Fe₂Ti та область дефектів Кіркендала, які погано зчеплені з осадами.

Уніполярні імпульснострумові покриви за 1073 К з середньою густиною струму 50 mA·cm⁻² поліпшують морфологію осадів. Щільні, гладкі, добре прилеглі до основи титанові покриви, які містять кристалізовані зчеплені зерна, отримали лише за ефективності 60...75% з використанням імпульсних зарядів 70...120 μC·cm⁻² і густини імпульсного струму 75...150 mA·cm⁻². Ці осаді мають нижчий вміст заліза і кисню та меншу мікротвердість, ніж аноди з технічного титану.

Корозійна тривкість осадів оцінена з кривих потенціал–струм, отриманих у розчинах 5 wt.% NaCl і 30 wt.% HNO₃ за кімнатної температури, і порівняна з такою для технічного титану. Нижчі імпульсні заряди (20 μC·cm⁻²) призводять до утворення дендритних осадів, порівняних з осадами, утвореними постійнострумовим покривом. Причина, можливо, полягає в стрибках фарадеївського струму, спричинених зарядженням подвійного шару за низьких періодів катодних імпульсів.

РЕЗЮМЕ. Исследовано постояннотоковое и униполярное импульсное электрохимическое осаждение титана из галогенидных расплавов на стальные материалы. Оценена коррозионная стойкость титановых осадков в растворах хлорида натрия и азотной кислоты при комнатной температуре.

SUMMARY. Direct-current and unipolar pulse electrochemical deposits of titanium from halide melts onto steel materials were studied. Corrosion resistance of titanium deposits in sodium chloride and nitric acid solutions at room temperature was evaluated.

1. Biallozor S. and Lisowska A. Study of electroreduction of titanium tetrachloride in acetonitrile solutions // *Electrochim. Acta.* – 1980. – **25**, № 9. – P. 1209–1214.
2. Lisowska A. and Biallozor S. Investigations of electroreduction of TiCl₄ in dimethylsulfoxide // *Ibid.* – 1982. – **27**, № 1. – P. 105–110.
3. Titanium electrodeposition from aqueous solutions / V. N. Kudryatsev, B. F. Lyakhov, W. G. Anufriev, K. S. Pedan // *Hydrog. Met. Proc. Int. Cong. 2nd.* – Oxford: Pergamon Press, 1977. – P. 5.
4. Изучение влияния термической обработки электроосажденных никель-титановых сплавов на каталитическую активность / А. Н. Софронков, Е. Н. Первил, В. Н. Преснов, Н. Ф. Семизоров // *Журн. прикл. хим.* – 1978. – **51**, Вып. 3. – С. 607–610.
5. Nardin M. and Lorthioir G. Electrodeposition of titanium coatings from ionic melts // *J. Less Common Metals.* – 1977. – **56**. – P. 269–273.
6. Corder G. D. P. and Worner H. W. Electrodeposition of titanium from fused salts // *Austr. J. Appl. Sc.* – 1951. – **2**. – P. 358–364.
7. Brenner A. and Senderoff S. Electrodeposition of refractory metals // *Electrochim. Soc.* – 1952. – **99**. – P. 223–233.
8. Electrodeposition of titanium from chloride melts / G. M. Haaberg, W. Rolland, A. Sterten, J. Thonstad // *J. Appl. Electrochim.* – 1993. – **23**, № 3. – P. 217–224.
9. Stetson A. R. The electrolytic preparation of titanium from fused salts // *Mat. Des. Eng.* – 1963. – **57**. – P. 81–87.
10. Matiasovsky K., Lubyova Z., and Danec V. Titanium coatings from molten salts // *Electrodep. Surf. Treat.* – 1972/1973. – **1**. – P. 43–47.
11. Clayton F. R. and Mamontov G. A. Titanium electrodeposition from fluoride melts // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – **120**. – P. 1193–1198.
12. Chassing E. and Basile F. Prospectives of titanium electrodeposition from melts // *Titanium Scie. Technol. Processes (Abstr. of Reports of the IV Int. Conf).* – N.Y., 1980. – **3**. – P. 1963–1984.

13. *Electroplating silicon and titanium in molten fluoride media* / J. Lepinay, J. Bouteillon, S. Traore et al. // *J. Appl. Electrochim.* – 1987. – **17**, № 2. – P. 294–302.
14. *Robin A., Lepinay J., and Barbier M. J.* Electrochemical behaviour and electrodeposition of titanium from FLINAK-based ionic melts // *J. Electrochim. Chem.* – 1978. – **230**. – P. 125–129.
15. *Sibert M. E. and Steinberg M. A.* Electrodeposition of titanium on base metals // *J. Electrochem. Soc.* – 1955. – **102**, № 11. – P. 641–647.
16. *Polyakova L. P., Stangrit P. T., and Polyakov E. G.* Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // *Electrochim. Acta.* – 1986. – **31**, № 2. – P. 159–161.
17. *Wei D., Okido M., and Oki T.* Characteristics of titanium deposits by electrolysis in molten chloride-fluoride mixtures // *J. Appl. Electrochim.* – 1994. – **24**, № 9. – P. 923–929.
18. *Ene N. and Zuca S.* Electrodeposition of coherent deposits of the refractory metals // *Ibid.* – 1995. – **25**. – P. 671–679.
19. *Новицкая Г. Н., Зарубицкая Л. И., Шаповал В. И.* Исследование фазового состава и микроструктуры поверхности титанированных сталей // *Хим. технол.* – 1981. – **5**. – С. 57–60.
20. *Ferry D., Pieard G., and Tremillon B.* Application of pulse-current mode in metals electrodeposition // *Trans. Inst. Min. Metall. Sect.* – 1988. – **97**. – P. 21–29.
21. *Ferry D. and Pieard G.* Pulse Electrodeposition of titanium coatings // *J. Appl. Electrochem.* – 1990. – **20**. – P. 125–128.
22. *White S. N., Twardoch G. H.* The Chemistry and electrochemistry associated with the electroplating of group VI-A transition metals // *Ibid.* – 1987. – **17**, № 2. – P. 225–242.
23. *Bailey R. A. and Yoko T.* High-temperature electroplating of chromium from molten FLINAK // *Ibid.* – 1986. – **16**, № 5. – P. 737–744.
24. *Katagiri A., Suzuki M., and Takehara Z.* Electrodeposition of tungsten in $ZnBr_2$ –NaBr and $ZnCl_2$ –NaCl melts // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – **138**. – P. 767–773.
25. *Cohen U.* High rate electrodeposition of niobium from molten fluoride using periodic reversal steps and the effects on grain size // *Ibid.* – 1981. – **128**, № 2. – P. 731–740.
26. *Кушков Х. Б., Малышев В. В., Шаповал В. И.* Электрохимическое осаждение покрытий карбида молибдена на электропроводящие и неэлектропроводящие материалы // *Гальванотехника и обработка поверхности.* – 1992. – **1**, № 1. – С. 50–53.
27. *Malyshev V. V., Kushkov H. B., and Shapoval V. I.* High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-A group metals in ionic melts // *J. Applied Electrochemistry.* – 2002. – **32**, № 5. – P. 573–579.
28. *Delahay P.* Theory of irreversible waves in oscillographic polarography // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1953. – **105**, № 5. – P. 1190–1196.
29. *Многоэлектронные равновесия и процессы электровосстановления оксианионов тугоплавких металлов VI-A группы и неметаллов в ионных расплавах* / В. И. Шаповал, В. В. Малышев, И. А. Новоселова и др. // *Укр. хим. журн.* – 1994. – **60**, № 7. – С. 37–47.
30. *Ключников Н. Г.* Руководство по неорганическому синтезу. – М.: Химия, 1965. – 392 с.
31. *Roos A.* *Technique Metallographique.* – Paris: Dunod, 1960. – P. 77.
32. *Шаповал В. И., Тараненко В. И., Заруцкий И. В.* Особенности электрохимического поведения системы Ti (III)/Ti (II) в хлоридных расплавах // *Укр. хим. журн.* – 1997. – **53**, № 4. – С. 370–373.
33. *Современные проблемы электрохимии титана и бора, синтеза диборида титана и его интерметаллидов в ионных расплавах* / В. И. Шаповал, И. В. Заруцкий, В. В. Малышев, Н. Н. Ускова // *Успехи химии.* – 1999. – **68**, № 11. – С. 1015–1028.
34. *Robin A., Lepinay J., and Barbier M. J.* Application de la voltamperometric convolutionnelle a la determination du coefficient de diffusion des ions TiF_6^{3-} dans l'eutectique LiF–NaF–KF de 600°C a 900°C // *J. Appl. Electrochim.* – 1990. – **20**, № 2. – P. 289–293.
35. *Massalaski T. B.* Binary alloy phase diagrams // *ASM.* – 1986. – **2**. – P. 1118.
36. *Барабощкин А. Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
37. *Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys* // *Data Book.* 1st edn. JCPDS Publ. – USA, Pennsylvania: Swarthmore, 1978. – **1**. – P. 112.
38. *Industrial Applications of Titanium and Zirconium* / Ed. E. W. Kleefisch. – USA, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1981. – P. 163.

Одержано 01.10.2012