

УДК 541.138.2:546.883

ВЛАСТИВОСТІ ГАЛЬВАНІЧНИХ ТАНТАЛОВИХ ПОКРИВІВ, ОДЕРЖАНИХ З ХЛОРИДНО-ФТОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ

В. В. МАЛИШЕВ¹, Д. Б. ШАХНІН¹, А. І. ГАБ²

¹ Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ;

² Відкритий міжнародний університет розвитку людини "Україна", Київ

Досліджено нанесення танталових покривів на мідь і сталь. Вивчено вплив різних параметрів і умов електролізу (складу фторидного електроліту, температури, густини струму, кількості пропущеного струму) на характер електрокристалізації покриву та якість його поверхні: шорсткість, ступінь дендритоутворення, вихід за струмом, а також на можливість осадження багат шарових покривів і виготовлення деяких танталових виробів методом гальванопластики. Для порівняння характеристик танталових покривів паралельно виконано дослідження в зіставлених умовах у відомій хлоридно-фторидній сольовій системі, що містить K_2TaF_7 .

Ключові слова: тантал, покрив, електроосадження, сольові розплави, фізико-хімічні властивості.

Тантал відрізняється високою корозійною тривкістю в агресивних середовищах, незначною взаємодією з металами за підвищених температур, є чудовим матеріалом для створення захисних покривів на конструкційних металах і бар'єрних шарів на композиційних та багат шарових матеріалах [1, 2]. Багато робіт з електролітичного отримання танталу або осадження танталових покривів виконано в хлоридних і хлоридно-фторидних розплавах, що містять хлориди танталу [3–5] або фтортанталат калію (натрію) [6–9]. Певної уваги заслуговують результати праць [10–13], де розглянуті властивості і поведінки фтортанталатів (діаграми плавкості, розчинність, напруга розкладання, електродні процеси та ін.) в розплавах галогенідів лужних металів.

У хлоридах літію і натрію пентахлорид танталу $[TaCl_5]$, як і гексахлорид вольфраму, розчиняється слабо через малу стійкість танталових комплексів. Тому задовільні осади утворюються тільки в хлоридах калію і цезію. Суто хлоридні розплави схильні до диспропорціонування і сублимації $TaCl_5$, гігроскопічні і їм необхідне ретельне обезводнення. Надзвичайно важливо витримати рівноважну валентність танталу в електроліті, оскільки, в іншому випадку, у результаті його взаємодії з катодним металом осад матиме губчасту структуру [6].

З цієї точки зору хлоридно-фторидні розплави зручніші в роботі, оскільки вони негігроскопічні, нелеткі, стійкі проти диспропорціонування та мають рівноважну валентність, близьку до максимальної. Розплави на основі подвійних або потрійних евтектик хлоридів і фторидів лужних металів використовують для нанесення захисних танталових покривів [14]. Міцність зчеплення з підкладкою та висока теплопровідність покриву забезпечуються утворенням дифузійного шару між ним і основою завтовшки в декілька мікрон [15]. Недоліком електролітів, які застосовували в працях [6–9] є використання фториду калію – сильно гігроскопічної сполуки. Недостатнє обезводнення його призводить до осадження пористих шарів танталу. Тому тут застосовували фториди літію і натрію з додатком K_2TaF_7 .

Контактна особа: Д. Б. ШАХНІН, e-mail: shakhnin@ukr.net

Методика досліджень. Установа для нанесення покриттів складалася з герметичного електролізера, встановленого в електропіч, системи відкачування і заповнення внутрішньої порожнини апарату інертним газом (аргоном), електричної схеми живлення постійним і змінним струмом. Електролізер є легкорозбірною конструкцією, яка складається з реторти, виготовленої з неіржавної сталі та сталеві водоохолоджуваної кришки, в центрі якої у сальниковому ущільненні встановлювали молібденовий струмопідвід із закріпленим зразком. У реторту вміщували нікелевий стакан і перфоровану діафрагму. У кільцевий простір, обмежений стаканом і діафрагмою, завантажували анодний матеріал. Застосували стабілізоване джерело постійного струму СП-30. Кількість пропущеної за експеримент електрики реєструвалася цифровим лічильником в ампер-годинах.

Покриття осаджували на мідні або сталеві зразки циліндричної форми. Вихід за струмом з розрахунку на компактний метал визначали після видалення дендритів. Якість осадженого шару оцінювали після вивчення поперечних шліфів, вимірювання мікротвердості і перевірки корозійної тривкості зразків. Кристалічну будову покриттів досліджували під мікроскопом МІМ-8 і електронно-мікроскопічним методом на растровому мікроскопі з приставкою-спектрометром рентгєнівських променів JSM-U3 (DDS). Це дало змогу в діапазоні збільшення від 270 до 1000 вивчити характер зміни мікропрофілю поверхні покриттів та отримати інформацію про розподіл металів у примезовому шарі.

Для визначення ступеня пористості покриттів на поверхні сталевих зразків на їх досліджувану ділянку наклали фільтрувальний папір, змочений розчином заліzosиньородистого калію ($K_3[Fe(CN)_6]$ – 10 g/l; NaCl – 20 g/l) і витримували упродовж 5 min. Йони заліза, які виникають в результаті гальванічних процесів, утворюють з ним забарвлену сполуку (турбулеву синь). За кількістю синіх плям на одиницю поверхні або за відсотком площі пор від загальної площі досліджуваної ділянки робили висновок про ступінь пористості.

Для оцінювання корозійної тривкості сталевих зразків з танталовими покриттями використовували метод повного занурення за кімнатної температури в 3% розчин NaCl упродовж 96 h в концентровану хлоридну (38 mass%), сірчану (95,1 mass%) і фосфорну (85,9 mass%) кислоти упродовж 20 h, та в нагріті до 80°C і розведені до 9,5 mass% розчини зазначених кислот упродовж 8,5 h. Результати оцінювали якісно за швидкістю корозії, що характеризується втратою маси зразків (виміряною з точністю до 0,1 mg) упродовж певного часу, віднесеною до одиниці площі поверхні.

Результати та їх обговорення. Властивість і структуру танталових покриттів визначають, головне, умови електроосадження: природа і склад електроліту, наявність у ньому пасивувальних речовин, режим електролізу (густина струму, температура тощо) і конструктивні особливості електролізера. Для досягнення корозійної тривкості покриття повинні бути без пор, дрібнозернистими, з високою когезією між зернами і адгезією до основи.

Для осаження танталових покриттів застосовували сольові розплави евтектичного складу (mass%): 49 NaF + 51 LiF ($t_{melt} = 652^\circ C$) і 27,5 NaF + 72,5 NaCl ($t_{melt} = 640^\circ C$) з додатками 7,0; 10,0; 18,0 і 30 (mass%) K_2TaF_7 . Електроліз виконували за катодної густини струму $j_c = 1,5; 3,0; 6,0; 10,0$ A/dm і температур 700; 750; 800 і 850°C. Тривалість електролізу змінювали в інтервалі від 30 min до 5 h. Кількість пропущеного струму за дослід для одношарового осаження танталу $q = 5,0; 10,0; 15,0$ A·h/dm². Товщина покриття коливалася від 20 до 120 μm.

Залежність виходу струму з розрахунку на компактний метал від умов осаження подана в табл. 1. З цих результатів випливає, що збільшення концентрації танталу в електроліті дає змогу здійснювати процеси за вищої густини струму; підвищення катодної густини струму знижує вихід за струмом внаслідок поси-

лення дендритоутворення; оптимальна температура для роботи в суто фторидному розплаві – 800°C, в хлоридно-фторидному – 750°C.

Таблиця 1. Вплив умов електролізу на вихід за струмом під час осадження танталових покривів

Вміст K_2TaF_7 в електроліті, %	Катодна густина струму j_c , A/dm^2	Температура електроліту, °C	Вихід за струмом на катоді в розплавах, %	
			Фторидному	Хлоридно-фторидному
10	1,5	750	84	85
–	3,0	–	74	78
–	6,0	–	66	63
–	10,0	–	58	50
18	1,5	750	79	88
–	–	700	63	77
–	3,0	750	75	86
–	–	800	82	73
–	–	850	74	63
–	6,0	750	69	68
–	10,0	750	55	57
–	12,5	750	46	42
30	3,0	750	69	68
–	–	700	80	54
–	–	750	82	62
–	6,0	800	87	58
–	–	850	79	52
–	10,0	750	78	54
–	12,5	750	74	50
–	20,0	750	71	48

Ці висновки підтверджує і зовнішній вигляд покривів: осад є гладкішим і щільнішим там, де вищий вихід за струмом. Найкомпактніший шар без наростів осідає на зразок у фторидному електроліті за температури 800°C.

За концентрації 7,0 mass% K_2TaF_7 у фторидному розплаві осад розподіляється за висотою катода здебільшого нерівномірно і мають низьку адгезію до основи. Зі збільшенням вмісту танталу в електроліті структура осаду та його адгезія помітно поліпшуються, кристалізація відбувається в основному у напрямку зростання суцільного шару.

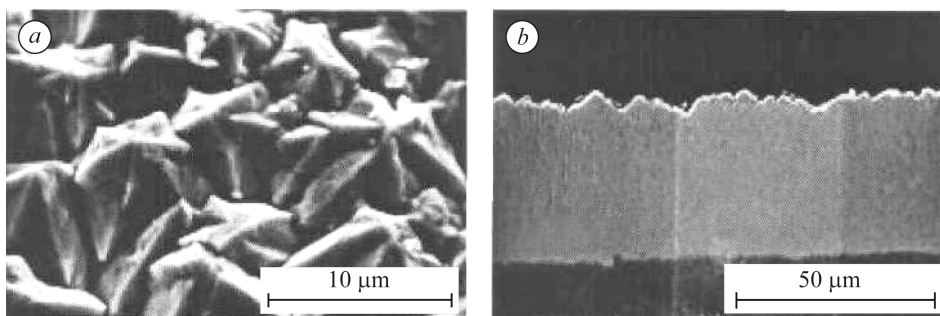
Температура, як показали дослідження, перш за все впливає на характер електрокристалізації металу. За температури > 700°C утворюються погано зчеплені з основою лускати і губчасті нарости з дуже дрібних кристалів. Такий осад зазвичай містить підвищений вміст солей електроліту, тому необхідна ретельніша гідрометалургійна обробка.

Підвищення температури більше 750°C призводить до зростання і подальшого розвитку форм і граней кристалів, сприяє укрупненню структури і посилен-

ню дендритоутворення. Подальше збільшення температури до 800°C призводить до суто стовпчастої структури. При 850°C зерно сильно збільшується, а поверхня осаду стає дуже шорсткою через утворення пірамід, вершини яких поступово переростають у дендрити. Оскільки у стовпчастих осадах перетин кристалів збільшується з віддаленням від основи, відповідно з ним зростає і шорсткість покритву.

У всіх розглянутих електролітах за оптимальних температур отримані компактні, без тріщин і пор, покритви різної товщини. Всі вивчені осади мають аксіальну текстуру з віссю $\langle 111 \rangle$, перпендикулярною до основи. Напрямок зростання дендритів часто збігається з напрямом осі текстури суцільного осаду. Відмічено, що з підвищенням температури компактні суцільні дрібнозернисті осади утворюються в області вищих густин струму.

Катодна густина струму істотно впливає на якісні, кількісні і зовнішні характеристики танталового осаду. За її зниження підвищується вихід за струмом (див. табл. 1) і поліпшується якість покритву. Так, при $j_c = 1,5 \dots 3,0 \text{ A/dm}^2$ осаджені компактні дрібнокристалічні танталові осади (див. рисунок *a*). Зі збільшенням густини струму осади стають крупнокристалічними, поверхня їх швидко стає шорсткішою та нерівною, зростання суцільного шару сповільнюється через інтенсивний розвиток дендритів. Так, за шорсткості 20...25 μm , велика частина металу внаслідок зниження швидкості росту компактного шару осідає на утворених виступах і перетворюється на дендрити.



Електронні мікрофотографії структури поверхні (*a*) та поперечного перерізу (*b*) танталового покритву, отриманого з такими параметрами осадження: $j_c = 5,0 \text{ A/dm}^2$ (*a*) та $7,5 \text{ A/dm}^2$ (*b*); фторидний електроліт; 1073 К.

Electron images of surface structure (*a*) and cross-section (*b*) of tantalum coating obtained with the following deposition parameters: $j_c = 5.0 \text{ A/dm}^2$ (*a*) and 7.5 A/dm^2 (*b*); fluoride electrolyte; 1073 K.

Отримувати танталові покритви більшої товщини доцільно у фторидному електроліті за катодної густини струму $3,0 \text{ A/dm}^2$, витримуючи 5 h ($15 \text{ A}\cdot\text{h/dm}^2$) з дотриманням решти оптимальних параметрів електролізу. Товщина компактного шару осадженого танталу досягає при цьому 120 μm . У разі потреби процес можна повторювати багато разів, кожного разу очищаючи поверхню зразка від утворених дендритів.

На мікрофотографії поперечного шліфа (див. рисунок *b*) бачимо, що перший шар танталу починає кристалізуватися на мідній підкладці у формі дрібних зерен, які під час зростання зникають або укрупнюються, утворюючи типово стовпчасту структуру. Другий катодний шар має крупніше зерно: кількість центрів кристалізації тут значно менша, багато зерен першого шару продовжують зростати в іншому. Внаслідок цього структура поверхні багат шарових осадів стає більш крупнозернистою. За загальної товщини $> 1 \text{ mm}$ з'являються незаростаючі борозни і пори. Полірування поверхні перед осадженням кожного шару дещо зни-

жує цей небажаний ефект. Так само утворюються танталові покриття завтовшки > 1 mm на міді.

Мікротвердість покриттів, осаджених з суто фторидних електролітів, становить 1,20...1,35 GPa, з хлоридно-фторидних – 1,35...1,45 GPa і практично не залежить від режиму осадження.

Результати вивчення поперечних шліфів на рентгеноспектральному мікроаналізаторі типу MS-46 фірми “Самеса” за локальності променя ~ 3 μm вказують на стрибкоподібність переходу від міді до танталу, що свідчить про незначну взаємну дифузію і відсутність сплавоутворення між покритвом та основою.

Середня кількість пор на 100 cm^2 поверхні за оптимальних умов нанесення становила зазвичай 5...6. За стандартами оцінювання, це – найвищий бал, що характеризується площею пор 0,0...0,1%. Отримані результати свідчать про практичну безпористість покриттів.

Результати корозійних випробувань з відповідними балами тривкості наведено в табл. 2. Корозійна тривкість сталевих зразків з танталовим покритвом зростає в 10–2000 разів порівняно з матеріалом підкладки, а в окремих середовищах зразки з покритвом практично не кородують.

Таблиця 2. Від’ємний показник зміни маси (K'_m) та середня швидкість корозії (K'_n) матеріалу підкладки (сталі) і її зразків з танталовим покритвом (K''_m , K''_n)

Корозивне середовище	K'_m	K''_m	K'_n	K''_n	K'_m / K''_m	Бал тривкості
	$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$					
Розчин NaCl (3 mass%)	0,58...0,66	0,047...0,056	0,65...0,75	0,045...0,054	12...16	4
Розчин NaCl (9 mass%), $T = 70...80^\circ\text{C}$	599...689	0,78...1,15	571...657	0,74...1,09	520...882	7
Розчин H_2SO_4 (9,5 mass%), $T = 70...80^\circ\text{C}$	265...282	0,25...0,26	297...317	0,24...0,25	1018...1128	5
Розчин H_3PO_4 (9,5 mass%), $T = 70...80^\circ\text{C}$	530...572	0,25...0,27	542...594	0,24...0,26	1960...2290	5
HCl конц.	332...370	1,04...2,29	373...415	0,99...2,18	143...360	8
H_2SO_4 конц.	5,26...6,04	0,02...0,03	5,91...6,78	0,02...0,03	146...232	5
H_3PO_4 конц.	13...15	0,10...0,16	15...17	0,09...0,15	85...150	5

Отже, оптимальними умовами для осадження практично безпористих дрібнокристалічних танталових покриттів є катодна густина струму 1,5...3,0 A/dm^2 та температура 800°C для фторидних і 750°C для фторидно-хлоридних систем. Корозійна тривкість покритих зразків зростає у 10–2000 разів порівняно з матеріалом основи.

РЕЗЮМЕ. Исследовано нанесение танталовых покрытий на медь и сталь. Изучено влияние различных параметров и условий электролиза (состав фторидного электролита, температуры, плотности тока, количества пропущенного тока) на характер электрокристаллизации покрытия и качество его поверхности: шероховатость, степень дендритообразования, выход по току, а также на возможность осаждения многослойных покрытий и изготовление некоторых танталовых изделий методом гальванопластики. Для сравнения ха-

рактических танталовых покрытий параллельно выполнено исследование в сопоставляемых условиях в известной хлоридно-фторидной солевой системе, содержащей K_2TaF_7 .

SUMMARY. The electrodeposition of tantalum coatings on copper and steel are investigated. Influence of fluoride electrolyte composition and electrolysis conditions (temperatures, current density, amount of the passed current) on the character of coating electrocrystallization and its quality: roughness of the surface, degree of dendrite formation, output by a current is studied. Also their influence on the possibility of multilayer coating deposition and manufacturing of tantalum items by galvanoplastics is studied. To compare the tantalum coatings characteristics parallel investigations in comparing conditions of known chloride-fluoride salt system containing K_2TaF_7 are made.

1. Павловский В. А. Жаростойкие покрытия на основе тугоплавких металлов // Защита металлов. – 2004. – **40**, № 4. – С. 400–404.
2. Мальшиев В. В. Защитные покрытия тугоплавкими соединениями металлов IV–VIA групп, нанесенные из ионных расплавов // Защита металлов. – 2004. – **40**, № 6. – С. 584–600.
3. Ивановский Л. Е., Диев В. Н. Изучение влияния катионного состава на получение сплошных осадков тантала из галогенидных расплавов // Защита металлов. – 1971. – **7**, № 4. – С. 499–501.
4. Ивановский Л. Е., Диев В. Н. Анодные и катодные процессы при электролизе эвтектической смеси $KCl-LiCl$, содержащей тантал // Сб. тр. Института электрохимии УрНЦ АН СССР. – Свердловск, 1972. – Вып. 18. – С. 48–51.
5. Константинов В. И. Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. – М.: Металлургия, 1977. – 240 с.
6. Балихин В. С., Павловский В. А., Резниченко В. А. Процессы получения и рафинирования тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1975. – 244 с.
7. Балихин В. С., Суховерков И. Н. Электроосаждение тантала из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов // Цветные металлы. – 1972. – **45**, № 3. – С. 70–76.
8. Wurm J. Electrodeposition of tantalum coatings from halide melts // *Elektrizitätsverwertung*. – 1973. – **48**, № 9. – S. 281–291.
9. Исследование коррозионной стойкости электроосажденного тантала электрохимическими методами / Г. А. Букатова, Е. Г. Поляков, Л. П. Полякова, О. Форсен, Й. Фромаа // Защита металлов. – 2000. – **36**, № 5. – С. 501–505.
10. Цуй Бин-Синь, Лужная Н. П., Константинов В. И. Физико-химические свойства танталосодержащих расплавов галогенидов щелочных металлов // Журн. неорганической химии. – 1963. – **8**, вып. 8. – С. 389–394.
11. Диаграммы плавкости танталосодержащих расплавов галогенидов щелочных металлов / В. И. Константинов, В. А. Бессонова, О. А. Карпенко и др. – К.: Наук. думка, 1968. – 232 с.
12. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
13. Senderoff S., Mellors G. W., and Reinhart W. J. Electrodeposition of coherent deposits of refractory metals // *J. Electrochem. Soc.* – 1965. – **112**, № 8. – P. 840–845.
14. Fontana M. G. Corrosion engineering. – N.-Y.: International edition, 1987. – 556 p.
15. Jim E. and Feinleib M. Electrodeposition and physico-chemical properties of tantalum coatings deposited from ionic melts // *Oberfläche*. – 1973. – **7**. – S. 444–451.

Одержано 04.11.2016