

В.В. Малышев^(1,2), профессор, д.т.н.
Д.Б. Шахнин^(1,2), науч. сотрудник, к.х.н.
А.Ф. Никулина⁽²⁾, доцент, к.т.н.
Т.Н. Гладкая⁽²⁾, доцент, к.т.н.
Г. Науэр⁽³⁾, профессор

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТАНТАЛОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

⁽¹⁾ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев,*

⁽²⁾ *Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев,*

⁽³⁾ *Венский университет, г. Вена, Австрия*

Досліджено електроосадження танталових покриття на мідь, молибден і сталі. Вивчено вплив складу фторидного електроліту та умов електролізу (температури, щільності та кількості пропущеного струму) на характер електрокристалізації покриття (окрема, на шорсткість поверхні, ступінь дендритоутворення та вихід за струмом). Показано можливість осадження багатшарових покриття та виготовлення деяких танталових виробів методом гальванопластики.

Исследовано электроосаждение танталовых покрытий на медь, молибден, стали. Изучено влияние состава фторидного электролита и условий электролиза (температуры, плотности и количества пропущенного тока) на характер электрокристаллизации покрытия (в частности, на шероховатость поверхности, степень дендритообразования и выход по току). Показана возможность осаждения многослойных покрытий и изготовления некоторых танталовых изделий методом гальванопластики.

The electrodeposition of tantalum coverages is researched on a copper, molybdenum and steels. Influence of composition of fluoride electrolyte and conditions of electrolysis (temperatures, closenesses of current, amounts of the deleted current) is studied on character of electrocrystallization of coverage (and in particular, on the roughness of surface, degree of dendriteformation, output by a current). Possibility of deposition of multi-layered coverages and making of some tantalum wares is shown

Введение. Современное состояние техники обусловило острую потребность в материалах, применяемых для создания конструкций, работающих в условиях высоких температур. В связи с этим к конструкционным материалам предъявляют повышенные требования, важнейшими из которых являются термо- и жаростойкость, коррозионная стойкость в агрессивных водных и расплавленных средах. Перечисленные выше требования частично могут быть удовлетворены, если на металлическое изделие нанести компактный слой тантала [1,2].

Тантал отличается высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах, незначительным взаимодействием с металлами при повышенных температурах, является превосходным материалом для создания защитных покрытий на конструкционных материалах и барьерных слоев на композиционных и многослойных материалах. Данный металл характеризуется также способностью образовывать на поверхности химически устойчивую пассивирующую оксидную пленку, которая быстро восстанавливается при повреждении, предохраняя тем самым основной металл от коррозии и разрушения [3,4].

Анализ литературных данных. Большая серия работ по электролитическому получению тантала или осаждению танталовых покрытий была выполнена в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах, содержащих хлориды тантала [5-7] или фтортанталат калия (натрия) [8-11]. Много внимания в последнее время уделяется электроосаждению и обработке ниобия в низкотемпературных ион-органических расплавах [12-14]. Определенного внимания заслуживают результаты работ авторов [15-18], которыми были изучены свойства и поведения фтортанталатов (диаграммы плавкости, растворимость, напряжения разложения, электродные процессы и др.) в расплавах галогенидов щелочных металлов. В хлоридах лития и натрия пентахлорид тантала [$TaCl_5$], так же как и гексахлорид вольфрама, значительно растворяется из-за малой устойчивости танталовых комплексов. Поэтому удовлетворительные осадки получаются только в хлоридах калия и цезия. Рекомендуются при этом режим процесса: концентрация тантала в электролите – 5...10 % (масс.), температура – 973...1073 К, катодная плотность тока $\sim 5,0$ А/дм². Чисто хлоридные расплавы склонны к диспропорционированию и возгонке $TaCl_5$, гигроскопичны и требуют тщательного обезвоживания. Чрезвычайно важно выдержать равновесную валентность тантала в электролите, так как в противном случае в результате его взаимодействия с катодным металлом осадок имеет губчатую структуру [8].

С этих позиций хлоридно-фторидные расплавы более удобны в работе, так они негигроскопичны, нелетучи, устойчивы против диспропорционирования и имеют равновесную валентность, близкую к максимальной. Расплавы на основе двойных или тройных эвтектик хлоридов и фторидов щелочных металлов используют для нанесения защитных танталовых покрытий на трубки термоэлементов, чехлы термопар, конденсаторы и др. при работе их в агрессивных средах [19]. Прочность сцепления с подложкой и высокая теплопроводность покрытия обеспечиваются образованием диффузионного слоя между покрытием и основой толщиной в несколько микрон [20]. Недостаток электролитов, применявшихся в работах [8-11], состоит в использовании фторида калия – сильно гигроскопичного соединения. Недостаточное обезвоживание его приводит к осаждению пористых слоев тантала. Поэтому, в наших работах особое внимание было уделено обезвоживанию фторида калия и разработке электролита на основе фторидов лития, натрия и калия с добавкой K_2TaF_7 .

Постановка задачи. Основной задачей работы было определение возможности электроосаждения танталовых покрытий электролизом на меди, молибдене, стали во фторидной солевой системе $LiF-NaF-KF-K_2TaF_7$. Для сравнения функциональных и структурных характеристик танталовых покрытий параллельно были проведены исследования в известной хлоридно-фторидной солевой системе, содержащей фтортанталат калия K_2TaF_7 , в сопоставимых условиях с применением единой методики и техники эксперимента.

Материалы и методика эксперимента. Установка для нанесения покрытий состояла из герметичного электролизера, установленного в электропечь; системы откачки и заполнения внутренней полости аппарата инертным газом (аргоном), электрической схемы питания постоянным и переменным током. Электролизер представлял собой легкоразборную конструкцию, состоящую из реторты, изготовленной из нержавеющей стали и стальной водоохлаждаемой крышки, по центру которой в сальниковом уплотнении устанавливали молибденовый токоподвод с закрепленным образцом. В реторту помещали никелевый стакан и перфорированную диафрагму. В кольцевое пространство, ограниченное стаканом и диафрагмой, загружали анодный материал. Источником постоянного тока служил стабилизатор выпрямитель БП-30.

Количество пропущенного за опыт электричества регистрировали цифровым счетчиком ампер-часов Щ-68003.

Покрывтия осаждали на медных, молибденовых и стальных образцах. Качество осажденного слоя оценивали на основе выхода по току в расчете на компактный металл, изучения поперечных шлифов, измерения микротвердости и проверки коррозионной стойкости образцов. Кристаллическое строение покрытий исследовали под микроскопом МИМ-8М и электронномикроскопическим методом на растровом микроскопе с приставкой спектрометром рентгеновских лучей *JSM-U₃*. Это позволило в диапазоне увеличения от 270 до 1000 изучить характер изменения микропрофиля поверхности покрытий и получить информацию о распределении металла в пограничном слое.

Результаты и их обсуждение. Свойства и структура танталовых покрытий определяются, главным образом, условиями электроосаждения: природой и составом электролита, наличием в нем пассивирующих веществ, режимом электролиза (плотностью тока, температурой) и конструктивными особенностями исполнения электролизера. Для достижения коррозионной стойкости покрытия должны быть беспористыми, мелкозернистыми, с высокой когезией между зернами и адгезией к основе.

Для осаждения танталовых покрытий применяли солевые расплавы эвтектического состава, % (масс.): 29 *LiF* – 12 *NaF* – 59 *KF* (температура плавления – 727 К) и 27,5 *NaF* – 72,5 *NaCl* (температура плавления - 913 К) [21] с добавками 7,5; 10,0; 15,0 и 25 % (масс.) *K₂TaF₇*. Электролиз вели при катодной плотности тока (j_k) = 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 А/дм² и температурах 973...823...1073 и 1123 К. Продолжительность единичного электролиза изменяли в интервале от 30 мин до 3 часов. Количество пропущенного тока за опыт при однослойном осаждении тантала составляло $q = 2,5; 5,0; 10,0$ А-ч/дм². Толщина покрытия колебалась от 20 до 100 мкм.

Зависимость выхода по току в расчете на компактный металл от условий осаждения представлена в таблице. Из данных таблицы следует, что:

- увеличение концентрации тантала в электролите позволяет вести процесс электроосаждения при более высокой плотности тока;
- повышение катодной плотности тока снижает выход по току из-за усиления дендритообразования;
- оптимальная температура для работы во фторидном расплаве составляет 1073 К, в хлоридно-фторидном расплаве – 1023 К.

Эти выводы подтверждаются и внешним видом покрытий: осадок ровнее и плотнее там, где выше выход по току. Наиболее компактный слой без наростов осаждается на образец во фторидном электролите при температуре 1073 К. При концентрации *K₂TaF₇* во фторидном расплаве, равной 7,5 %, осадки в большинстве случаев распределяются по высоте катода неравномерно и имеют низкую адгезию к основе. С увеличением содержания тантала в электролите структура осадка и его адгезия заметно улучшаются, кристаллизация идет в основном в направлении роста сплошного слоя.

Температура, как показали исследования, прежде всего, влияет на характер электрокристаллизации металла. При относительно низкой температуре (≥ 973 К) образуются плохо сцепленные с основой чешуйчатые и губчатые наросты из очень мелких кристаллов. Такие осадки, как правило, содержат повышенное количество солей электролита и потому требуют более тщательной гидрометаллургической обработки. Повышение температуры (≥ 1023 К) ведет к росту и дальнейшему развитию форм и граней кристаллов, способствует укрупнению структуры и усилению дендритообра-

зования. Дальнейшее повышение температуры до 1073 К приводит к чисто столбчатой структуре. При температуре 1123 К зерно сильно укрупняется, а поверхность осадка становится очень шероховатой из-за образования пирамид, вершинки которых постепенно перерастают в дендриты. Поскольку в столбчатых осадках сечение кристаллов увеличивается по мере удаления от основы, соответственно с ним растет и шероховатость покрытия.

Таблица – Влияние условий электролиза на выход по току при осаждении танталовых покрытий

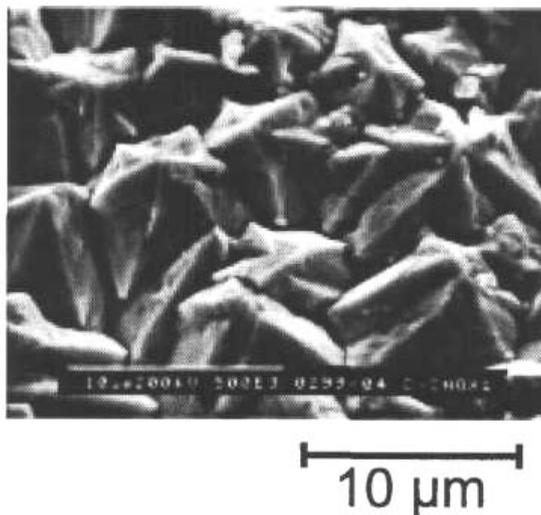
Содержание K_2TaF_7 в электролите, %	Катодная плотность тока, А/дм ²	Температура электролита, К	Выход по току на катоде в расплавах, %		
			хлоридно-фторидном	фторидном	
10	2.5	1023	87	83	
	5.0		73	76	
	7.5		60	68	
	10.0		49	60	
15	2.5	1023	89	80	
		973	80	61	
	5.0	1023	83	73	
		1073	76	83	
		1123	66	72	
	7.5	1023	67	65	
		10.0	1023	55	53
25	5.0	1023	67	70	
		973	55	79	
		1023	61	84	
	7.5	1073	56	88	
		1123	50	81	
	10.0	1023	55	80	

Во всех применяемых электролитах при оптимальных температурах были получены компактные, без трещин и пор покрытия различной толщины. Все изученные осадки обладают аксиальной текстурой с осью <III>, перпендикулярной к основе. Направление роста дендритов часто совпадает с направлением оси текстуры сплошного осадка. Замечено, что повышение температуры смещает получение доброкачественных осадков в область более высоких плотностей тока.

Катодная плотность тока существенно влияет на качественные, количественные и внешние характеристики танталового осадка. Со снижением катодной плотности тока повышается выход по току (см. таблицу) и улучшается качество покрытия. Так, при $j_k = 2,5 \dots 5,0$ А/дм² были осаждены компактные мелкокристаллические танталовые осадки (рис. 1).

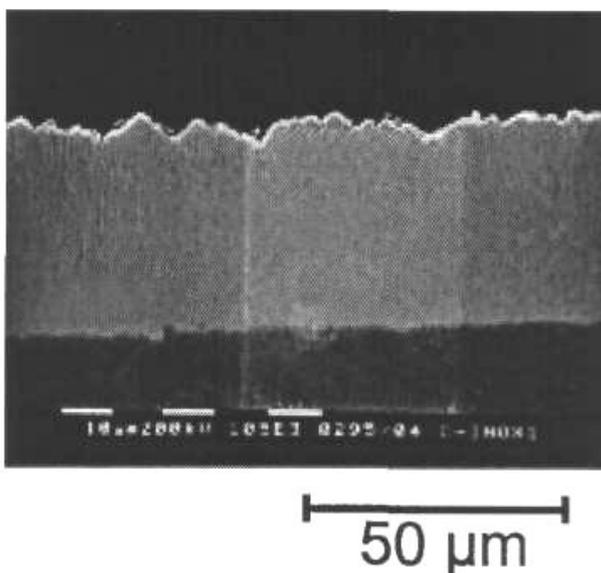
С увеличением плотности тока осадки становятся крупнокристаллическими, поверхность их быстро огрубляется, рост сплошного слоя замедляется из-за интенсивного развития дендритов. Так, при высоте шероховатости 25...30 мкм большая часть металла вследствие снижения скорости роста компактного слоя осаждается на образовавшихся выступах, которые разрастаются, превращаются в дендриты.

Для получения танталовых покрытий большей толщины целесообразно вести процессы во фторидном электролите при катодной плотности тока $5,0 \text{ A/дм}^2$ в течение – 3 ч (15 A-ч/дм^2) с соблюдением остальных оптимальных параметров электролиза. Толщина компактного слоя осажденного тантала достигает при этом 100 мкм . В случае необходимости процесс можно повторять многократно, каждый раз очищая поверхность образца от образовавшихся дендритов.



$i_k = 5.0 \text{ A/дм}^2$; фторидный электролит; 1073 K .

Рисунок 1 – Электронная микрофотография структуры поверхности танталовых покрытий.



$i_k = 7.5 \text{ A/дм}^2$; фторидный электролит; 1073 K .

Рисунок 2 – Электронная микрофотография поперечного сечения танталового покрытия.

Микрофотография поперечного шлифа (рис. 2) показывает, что первый слой тантала начинает кристаллизоваться на медной подложке в форме мелких зерен, которые в процессе роста исчезают или укрупняются в результате геометрического отбора, образуя типично столбчатую структуру. Второй катодный слой имеет более крупное зерно: количество центров кристаллизации в этом случае значительно меньше, многие зерна первого слоя продолжают расти во втором. Вследствие этого структура поверхности многослойных осадков становится все более и более грубой. При общей толщине $0,5 \text{ мм}$ появляются не зарастающие борозды и поры. Полировка по-

верхности перед осаждением каждого слоя несколько снижает этот нежелательный эффект. Подобным образом получают танталовые покрытия толщиной более 0,5 мм на меди.

Микротвердость покрытий, осажденных из чисто фторидных электролитов, составляет 1,18...1,25 ГПа; из хлоридно-фторидных – 1,25...1,39 ГПа и практически не зависит от режима осаждения.

Изучение поперечных шлифов на рентгеноспектральном микроанализаторе типа MS-46 фирмы «Cameca» при локальности луча около 3 мкм указывает на скачкообразность перехода от меди к танталу, что свидетельствует о незначительной взаимной диффузии и отсутствии сплавообразования между покрытием и основой.

Покрытые танталом стальные и молибденовые образцы в нагретых до температуры 60...70 °С соляной и азотной кислотах имеют такую же коррозионную стойкость, как металлический тантал.

Выводы

1. Исследовано электроосаждение танталовых покрытий на медь, молибден, и стали из хлоридно-фторидных ($NaF-NaCl-K_2TaF_7$) и фторидных ($LiF-NaF-KF-K_2TaF_7$) электролитов.

2. Экспериментально обнаружено:

– увеличение концентрации тантала в электролите обеспечивает более высокую плотность тока процесса электроосаждения покрытия;

– повышение катодной плотности тока приводит к снижению выхода по току по причине усиления дендритообразования;

– оптимальная температура электролиза во фторидном расплаве - 1073 К, в хлоридно-фторидном – 1023 К.

3. Показана возможность осаждения многослойных покрытий путем многократного осуществления процесса электроосаждения.

Настоящая работа выполнена в рамках программы украинско-австрийского сотрудничества (проект № M/238-2012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lovering, D. G.* Molten Salt Technology [Text] / D. G. Lovering. – New York : Plenum Press. 1982. – 533 с. – Библиогр. : с. 514-530. – ISBN 9780306410765.
2. *Малишев, В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах [Текст] / В. В. Малишев – Київ : Видавництво Університету «Україна», 2004. – 326 с. – Библиогр. : с. 293-323. – ISBN 966-7979-52-0.
3. *Павловский, В. А.* Жаростойкие покрытия на основе тугоплавких металлов [Текст] / В. А. Павловский // Защита металлов. – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 400-404.
4. *Малышев, В. В.* Защитные покрытия тугоплавкими соединениями металлов IV-VI А групп, нанесенные из ионных расплавов [Текст] / В. В. Малышев // Защита металлов. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 584-600.
5. *Ивановский, Л. Е.* Изучение влияния катионного состава на получение сплошных осадков тантала из галогенидных расплавов [Текст] / Л. Е. Ивановский, В. Н. Диев // Защита металлов. – 1971. – Т. 7, № 4. – С. 499-501.
6. *Ивановский, Л. Е.* Анодные и катодные процессы при электролизе эвтектической смеси $KCl - LiCl$, содержащей тантал [Текст] / Л. Е. Ивановский, В. Н. Диев // Сб. тр. Института электрохимии УрНЦ АН СССР. – Свердловск, 1972. – Вып. 18. – С. 48-51.
7. *Константинов, В. И.* Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов [Текст] / В. И. Константинов. – М. : Металлургия, 1977. – 239 с. – Библиогр. : с. 228-237.

8. *Балихин, В. С.* Процессы получения и рафинирования тугоплавких металлов [Текст] / В. С. Балихин, В. А. Павловский, В. А. Резниченко. – М. : Наука. – 1975. – 244 с. – Библиогр. : с. 211-242.
9. *Балихин, В. С.* Электроосаждение тантала из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов [Текст] / В. С. Балихин, И. Н. Суховерков // Цветные металлы. – 1972. – Т. 45, № 3. – С. 70-76.
10. *Wurm, J.* Electrodeposition of tantalum coatings from halide melts [Text] / J. Wurm // *Elektrizitätsverwertung*. – 1973. – V. 48, № 9. – S. 281-291.
11. Исследование коррозионной стойкости электроосажденного тантала электрохимическими методами [Текст] / Г. А. Букатова, Е. Г. Поляков, Л. П. Полякова и др. // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 5. – С. 501-505.
12. Electrochemistry of niobium, tantalum and titanium in low-temperature carbamide-halide melts [Text] / N. Tumanova, O. Boyko, N. Buryak, S. Kochetova // *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*. Eds Rogers R. D. et al. – Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands. – 2003. – P. 335-352.
13. Passivation and red-ox processes of refractory metals in carbamide-chloride melt [Text] / N. Tumanova, S. Volkov, S. Kochetova et al. // *J. Mining and Metallurgy*. – 2003. – V. 39, № 1-2. – P. 69-79.
14. *Туманова, Н. Х.* Электрохимия тугоплавких металлов в ионных и ион-органических расплавах [Текст] / Н. Х. Туманова, С. В. Девяткин, О. И. Бойко // Украинский химический журнал. – 2004. – Т. 70, № 7-8. – С. 78-84.
15. *Цуй Бин-Синь* Физико-химические свойства танталсодержащих расплавов галогенидов щелочных металлов [Текст] / Цуй Бин-Синь, Н. П. Лужная, В. И. Константинов // Журнал неорганической химии. – 1963. – Т. 8, Вып. 8. – С. 389-394.
16. Диаграммы плавкости танталсодержащих расплавов галогенидов щелочных металлов [Текст] / В. И. Константинов, В. А. Бессонова, О. А. Карпенко и др. – Киев : Наукова думка, 1968. – 232 с. – Библиогр. : с. 224-230.
17. Справочник по электрохимии [Текст] / Под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1981. – 488 с. – Библиогр. : с. 481-486.
18. *Senderoff, S.* Electrodeposition of Coherent deposits of Refractory Metals [Text] / S. Senderoff, G. W. Mellors, W. J. Reinhart // *J. Electrochem. Soc.* – 1965. – V. 112, № 8. – P. 840-845.
19. *Fontana, M. G.* Corrosion engineering [Text] / M. G. Fontana – N.Y. : International edition, 1987. – 556 с. – Библиогр. : с. 514-530. – ISBN 9780070214637.
20. *Jim, E.* Electrodeposition and Physico-chemical Properties of Tantalum Coatings Deposited from Ionic Melts [Text] / E. Jim, M. Feinleib // *Oberfläche*. – 1973. – № 7. – S. 444-451.
21. *Sohal, M. S.* Liquid Salt Thermophysical and Thermochemical Properties [Text] / M. S. Sohal, M. A. Ebner, P. Sharpe. – Idaho National Laboratory, Idaho, 2010. – INL/EXT-10-18297. – 59 с. – Библиогр. : с. 53-57.