

М.А. Матюшин, Т.Ф. Юдина, Т.В. Ершова

РАЗРАБОТКА СПОСОБА НЕПОСРЕДСТВЕННОГО СЕРЕБРЕНИЯ ТИТАНА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: rem@isuct.ru

Показана применимость метода активирования диэлектриков к решению проблемы предварительной подготовки титана перед осаждением металлических покрытий. Подчеркнуты его преимущества перед используемыми в промышленности способами. Установлены оптимальный состав модифицирующего раствора и режим работы.

Ключевые слова: титан, химическое серебрение

В настоящее время титан является одним из самых перспективных конструкционных материалов. Однако сфера его применения в промышленности ограничивается низкой электропроводностью. Компенсировать этот недостаток возможно путем нанесения на титан серебряного покрытия. Существующие технологии нанесения покрытий на титан представляют собой многооперационные схемы. Это связано, прежде всего, с наличием на поверхности титана оксида, препятствующего хорошему сцеплению покрытий с основой. Детали, поступающие на серебрение, предварительно травят и осветляют в растворах концентрированных кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HF) с целью полного удаления окисной пленки. Далее формируют защитную пленку, препятствующую повторному образованию оксида – гидрид или фторид титана, либо подслоя контактно осажденного металла. Затем, в большинстве случаев, осаждают никель, медь и только потом проводят серебрение. Коррозия в жестких условиях эксплуатации при нарушении сплошности может привести к отслоению всего покрытия за счет растворения подслоя металла, имеющего более электроотрицательный потенциал.

Принципиально новым в нашем подходе к решению проблемы предварительной подготовки поверхности титана перед осаждением металлических покрытий является применение к окислам титана некоторых приемов активирования диэлектриков перед их металлизацией: насыщения раствором восстановителем поверхностного слоя диэлектрика, который затем восстанавливает металл с образованием центров кристаллизации [1].

С целью исключения растворов концентрированных кислот при подготовке поверхности титана разработан модифицирующий состав, предполагающий разрыхление травильным агентом поверхностных окислов титана и внедрение в образующиеся поры восстановителя. В результате его адсорбции поверхность приобретает катали-

тические свойства по отношению к реакции восстановления серебра в момент погружения образца в электролит серебрения. В качестве последнего использован триэтаноламиновый раствор, в который сразу после погружения образца вводили основной восстановитель – формалин.

В качестве травильного агента использовали фторид-ионы, известные своим коррозионным воздействием на пассивные пленки на металлах.

Оптимальный восстановитель для раствора модифицирования выбирали из следующего ряда соединений, используемых в практике химического серебрения: метол ($(C_7H_{10}NO_2)SO_4$), гидрохинон ($C_6H_4(OH)_2$), сегнетова соль ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). В этот ряд был включен и гипофосфит натрия ($Na_2HPO_3 \cdot H_2O$), который как восстановитель не применяется при химическом серебрении вследствие невысоких кинетических характеристик, хотя с позиций термодинамики является наиболее сильным из большинства водородсодержащих восстановителей. Так, гипофосфит натрия на стадии сенсibilизирования в некоторых случаях без дополнительного активирования способен инициировать серебрение, золочение, меднение, никелирование [2]. Необходимую концентрацию восстановителя выбирали опытным путем в диапазоне 0–15 г/л, ориентируясь при этом на внешний вид и сцепление покрытия с основой. Содержание восстановителя в количестве 10 г/л обеспечило требуемое сочетание указанных параметров.

Таким образом, исследуемые растворы модифицирования поверхности титана имели следующий состав:

Восстановитель	10 г/л
HF	4 мл/л

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на технически чистом титане марки ВТ1-0 из прокатного листа толщиной 0,3 мм. Определение потенциалов электродов в исследуемых растворах проводили с ис-

пользованием электронного потенциометра марки Щ-4313. Поляризационные кривые снимали на потенциостате марки ПИ-50-1 в потенциостатическом режиме. Требуемую температуру поддерживали при помощи термостата марки UTU-2/77. Толщину покрытия определяли аналитическим и гравиметрическим методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В присутствии всех исследуемых восстановителей титан активируется довольно значительно – соответствующие хронопотенциометрические кривые смещаются в отрицательную область потенциалов до значения $-0,8$ В (рис. 1). Потенциалы титана, модифицированного в растворе с гипофосфитом натрия (рис. 1, кр. 4) наиболее отрицательны.

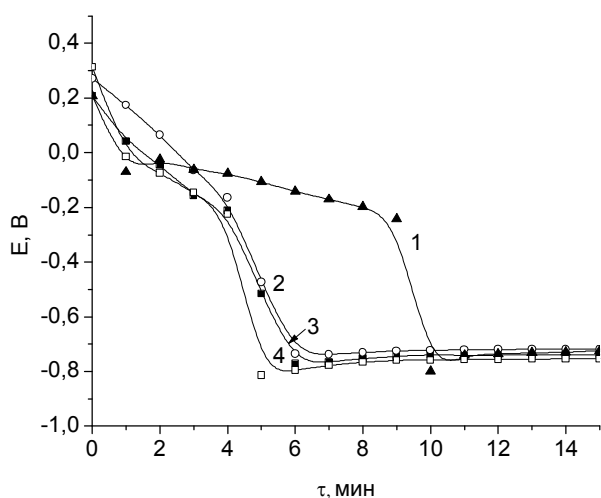


Рис. 1. Хронопотенциометрические кривые титанового электрода в растворах подготовки с HF и различными восстановителями: 1 – $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 3 – $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$, 4 – $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fig. 1. The chronopotentiometric curves of the titanium electrode in the preparation solutions with HF and different reduce agents: 1 – $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 3 – $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$, 4 – $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

На рис. 2 приведены хронопотенциометрические кривые титановых электродов в триэтаноламиновом растворе серебрения, а также аналогичная кривая для серебряного электрода.

Скорость химического серебрения в триэтаноламиновом электролите титана, модифицированного в растворах с различными восстановителями, рассчитанная по данным атомно-абсорбционной спектроскопии (применен аналитический метод определения осажденного серебра), уменьшается в ряду: $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$. Потенциал титана, обработанного в растворе с гипофосфитом натрия, уже через 10 мин серебрения становится практически равным потенциалу серебряного электрода

в том же растворе. По мере расхождения хронопотенциометрических кривых титана, модифицированного в каждом из растворов (рис. 2, кр. 2-5), и соответствующей кривой серебряного электрода (рис. 2, кр. 1) уменьшается и скорость серебрения (табл. 1).

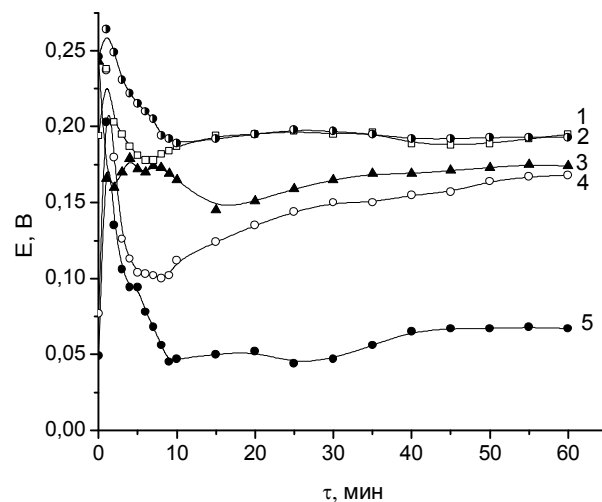


Рис. 2. Хронопотенциометрические кривые серебряного (1) и титанового электродов (2–5) в триэтаноламиновом растворе серебрения с основным восстановителем – формалином – после соответствующих обработок в течение 10 мин в растворах подготовки, содержащих восстановители: 2 – $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 5 – $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$

Fig. 2. The chronopotentiometric curves of silver electrode (1) and the titanium electrode (2–5) in the triethanolamine silvering solution with the main reduce agent – formalin – after 10 min of treatment in the preparation solutions containing reducer agents: 2 – $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 5 – $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$

Таблица 1

Зависимость скорости осаждения серебряных покрытий в триэтаноламиновом растворе от восстановителя в растворе модифицирования
Table 1. The dependence of the silvering rate in triethanolamine solution on the reduce agent in a solution of modification

Восстановитель	Скорость серебрения, мкм/ч
$\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,5
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,2
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0,5
$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2)\text{SO}_4$	0,3

В дальнейшем в качестве восстановителя в растворе модифицирования титана перед осаждением покрытий использовали гипофосфит натрия. При этом ион H_2PO_2^- адсорбируется на поверхности титана, что подтверждено качественной реакцией с молибдатом аммония [3], а при обработке в водном растворе AgNO_3 на модифицированной поверхности площадью 1 cm^2 наблюдалось выделение такого количества металлического серебра, для восстановления которого по реакции

$2\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{Ag}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{Ag} + 3\text{H}_2$
 потребуется $8 \cdot 10^{-5}$ г-ионов H_2PO_2^- .

Ионы F^- вводили в раствор модифицирования в виде NaF или HF . Установлено, что необходимым условием для получения качественных покрытий является определенная кислотность среды. В результате сравнения двух растворов – на основе NaF (рН 6,4) и HF (рН 2,7) с одинаковым количеством ионов F^- – покрытия наибольшей толщины и прочности сцепления получены при использовании раствора, содержащего HF .

При увеличении концентрации ионов F^- в растворе модифицирования поверхность титана становится более активной, потенциалы титана смещаются в отрицательную область значений, и хронопотенциометрическая кривая приближается к аналогичной кривой в растворе травления (рис. 3).

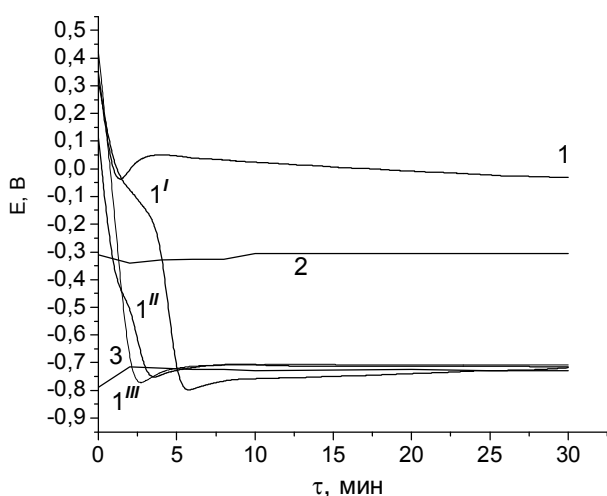


Рис. 3. Хронопотенциометрические кривые титановых электродов в растворе модификации поверхности при разной концентрации HF и неизменной концентрации $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1 – 2 мл/л HF (рН 3,9), 1' – 4 мл/л HF (рН 2,7), 1'' – 5 мл/л HF (рН 2,6), 1''' – 6 мл HF /рН 2,5), 2 – В растворе H_2SO_4 (1,84 г/см³), 3 – В растворе травления с HNO_3 (20 г/л) и HF (200 г/л)
 Fig. 3. The chronopotentiometric curves of the titanium electrodes in the preparation solutions with different HF concentration and unchanged $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentration: 1 – 2 ml/l HF (pH 3,9), 1' – 4 ml/l HF (pH 2,7), 1'' – 5 ml/l HF (pH 2,6), 1''' – 6 ml HF /pH 2,5), 2 – In H_2SO_4 solution (1,84 g/cm³), 3 – In etching solution with HNO_3 (20 g/l) and HF (200 g/l)

Согласно данным, представленным на рис. 3, поверхность титана после обработки в растворе с концентрацией HF 4 мл/л наиболее активна, поскольку соответствующая зависимость расположена отрицательнее остальных. Очевидно, на более активной поверхности скорость серебрения должна быть выше. Для подтверждения этого факта получены поляризационные кривые $i = f(E)$ в триэтаноламиновом растворе химического серебрения для титана, модифицированного в течение 10 мин в растворах подготовки с различным содержанием плавиковой кислоты при постоян-

ном количестве $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4). Этот метод получил название электрохимического моделирования. Он заключается в графическом определении скорости каталитического процесса i_M в условиях равенства катодной и анодной плотностей тока $|i_K| = |i_A|$ (точка пересечения поляризационных кривых) [4].

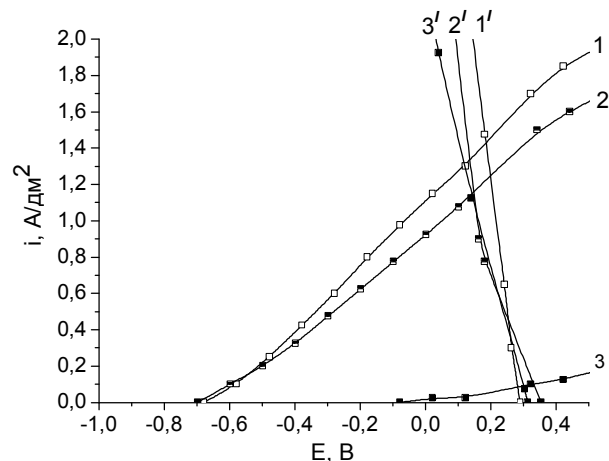


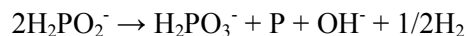
Рис. 4. Сопряжение процессов анодного окисления восстановителя в растворе $\text{TEA} + \text{CH}_2\text{O}$ (1, 2, 3) и катодного восстановления серебра в растворе $\text{AgNO}_3 + \text{TEA}$ (1', 2', 3') на поверхности титанового электрода, модифицированного в растворах подготовки с различной концентрацией HF и неизменной концентрацией $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 г/л): 1 – 4 мл/л HF , 2 – 6 мл/л HF , 3 – 2 мл/л HF

Fig. 4. The conjugation of the anode oxidation process of the reducing agent in $\text{TEA} + \text{CH}_2\text{O}$ solution (1, 2, 3) and the cathode reduction process of silvering in $\text{AgNO}_3 + \text{TEA}$ solution (1', 2', 3') on the titanium electrode surface, modified in preparation solutions with different HF concentration and unchanged $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentration (10 g/l): 1 – 4 ml/l HF , 2 – 6 ml/l HF , 3 – 2 ml/l HF

Согласно полученным данным (рис. 4), скорость серебрения (i_M) изменяется следующим образом: 0,1 А/дм² (2 мл/л HF) → 1,4 А/дм² (4 мл/л HF) → 1,2 А/дм² (6 мл/л HF). Результаты электрохимического моделирования (рис. 4) подтверждаются гравиметрическими данными, при которых наибольшая скорость серебрения титана – 1,5 мкм/ч – была достигнута в случае его модифицирования в растворе с концентрацией HF 4 мл/л.

Повышение температуры модифицирования (рис. 5) и увеличение концентрации ионов F^- (рис. 3) ускоряет процесс активирования титана.

Замедление процесса в области потенциалов 0,0 – -0,3В (рис. 3, 5) на хронопотенциометрических кривых обусловлено, очевидно, насыщением поверхности фосфидами вследствие протекания реакции диспропорционирования гипофосфита:



Таким образом, в указанной области потенциалов гипофосфит, внедренный в поверхностный

слой титана на стадии модифицирования, диспропорционирует до фосфора и фосфида с последующим образованием металлофосфидов. Этот вывод согласуется с данными авторов [5-7], разработавших электрохимическую модель процесса химического никелирования с гипофосфитом натрия.

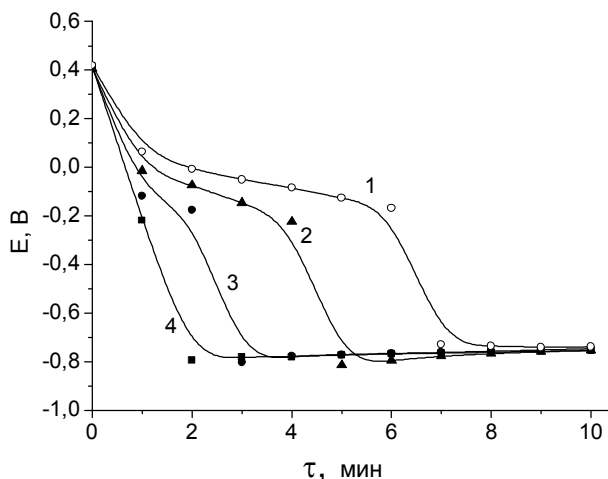


Рис. 5. Хронопотенциметрические кривые титановых электродов в растворе модифицирования при разных температурах: 1 – 15 °С, 2 – 20 °С, 3 – 30 °С, 4 – 40 °С

Fig. 5. The chronopotentiometric curves of the titanium electrodes in the modification solutions at different temperatures: 1 – 15 °С, 2 – 20 °С, 3 – 30 °С, 4 – 40 °С

Установлено, что с увеличением температуры и продолжительности процесса модифицирования скорость последующего серебрения снижается, поэтому для раствора с концентрацией HF 4 мл/л являются оптимальными продолжительность операции 7–15 мин и температура обработки 10–15 °С.

Увеличение концентрации ионов F^- в растворе модифицирования и повышение температуры обработки одинаково воздействуют на титан, способствуя его активированию – смещению потенциала в отрицательную область. В работе [7] при химическом никелировании алюминия с гипофосфитом в растворе с оптимальным количеством фторидов на подложке получали оксидно-фторидную пленку, благодаря которой компромиссный потенциал алюминия сдвигался в область потенциалов реакции диспропорционирования гипофосфита. При избыточном содержании фторидов в растворе наблюдалось явление «ингибирования» – поверхность никелируемого алюминия покрывалась тонкой пленкой AlF_3 , подавляющей контактное выделение никеля и реакцию диспропорционирования гипофосфита. В нашем случае при увеличении концентрации ионов F^- , а также температуры в растворе модификации наблюдаются те же закономерности. Определено,

что обработка титана в растворе модифицирования более 10 мин не целесообразна, поскольку при увеличении продолжительности операции наблюдается уменьшение скорости серебрения (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость скорости серебрения титановых образцов от продолжительности модифицирования
Table 2. The dependence of the silvering rate of titanium samples on duration of modification

Продолжительность обработки в растворе модифицирования, мин	Скорость серебрения, мкм/ч
5	0,6
8	1,0
10	1,5
30	0,7

Таким образом, каталитическая активность поверхности титана и, как следствие, качество серебряных покрытий, адгезия с основой, кинетика процесса осаждения серебра зависят от концентрации ионов F^- в растворе модифицирования, кислотности раствора, температуры и продолжительности обработки в нем титана.

Преимущества предложенного способа модифицирования титана подтверждаются данными электрохимического моделирования процесса химического серебрения (рис. 6). Подготовку титановых электродов проводили двумя способами: с применением разработанного раствора на основе $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ и HF (Ti^{MOD}), а также известного раствора H_2SO_4 (1,84 г/см³), образующего на поверхности титана гидридный слой (Ti^{HYDR}).

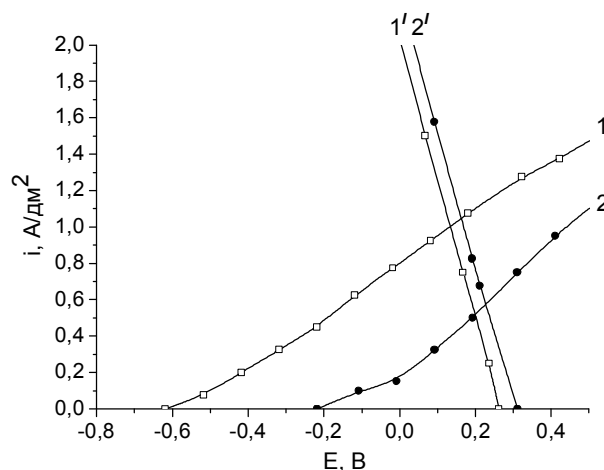


Рис. 6. Сопряжение процессов анодного окисления восстановителя в растворе ТЭА+СН₂О (1, 2) и катодного восстановления серебра в растворе AgNO₃+ТЭА (1', 2') на поверхности титана, подготовленного различными способами: 1-1' – Ti^{MOD} , 2-2' – Ti^{HYDR}

Fig. 6. The conjugation of the anode oxidation process of the reducing agent in TEA+CH₂O solution (1, 2) and the cathode reduction process of silvering in AgNO₃+TEA solution (1', 2') on the titanium electrode surface, prepared by different methods: 1-1' – Ti^{MOD} , 2-2' – Ti^{HYDR}

Моделирование процесса химического серебрения показало, что скорость процесса зависит от способа предварительной подготовки титана. Поляризация катодного процесса восстановления ионов серебра мало зависит от способа подготовки поверхности, и начальный потенциал катода при этом практически одинаковый (рис. 6, кр. 1', 2'). Основное влияние на скорость оказывает анодный процесс окисления восстановителя (рис. 6, кр. 1, 2). Равновесный потенциал анода становится более отрицательным при переходе от раствора гидридной обработки ($Ti^{Гидр.}$) к раствору модифицирования ($Ti^{Мод.}$), и в последнем случае достигает значения $-0,63$ В. Скорость серебрения и исходная разность потенциалов для электрода после гидридной подготовки ($Ti^{Гидр.}$) составляют $0,6$ А/дм² и $0,50$ В, соответственно. Модифицирование электрода в растворе с $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ и HF ($Ti^{Мод.}$) приводит к увеличению скорости химического серебрения до 1 А/дм², а исходной разности потенциалов до $0,88$ В.

Электроосаждение серебра параллельно проводили из двух электролитов: пиродифосфатного и железистосинеродистого. Качественные серебряные покрытия – сплошные и прочно сцепленные с основой – получены в железистосинеродистом электролите. В этом случае использование раствора модифицирования допускает непосредственное электрохимическое серебрение по титану. Модифицированные образцы следует загружать в электролит под ток. Причем более качественные осадки получаются при применении предварительного серебрения в железистосинеродистом электролите, разбавленном в 10 раз.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили разработать малооперационные технологии непосредственного химического и электрохимического серебрения титана без использования растворов

концентрированных кислот, включающие операции обезжиривания, модифицирования поверхности в разработанном растворе и нанесение серебра химическим или электрохимическим способами. Технологические схемы прошли лабораторную и производственную апробацию на изделиях радиотехнического назначения из титановых сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Симунова С.С., Ершова Т.В., Юдина Т.Ф., Матюшин М.А., Трегубов В.А.** Патент РФ № 2487966. 2012; **Simunova S.S., Ershova T.V., Yudina T.F., Matyushin M.A., Tregubov V.A.** RF Patent N 2487966. 2012 (in Russian).
2. **Шалкаускас М.И., Вашкялис А.Ю.** Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия. 1985. 144 с.; **Shalkauskas M.I., Vashkyalis A.Yu.** Chemical metallization of plastics. L.: Khimiya. 1985. 144 p. (in Russian).
3. **Тредвелл Ф.П.** Курс аналитической химии. М.-Л.: ГНТИХЛ. 1946. 668 с.; **Tredwell F.P.** The course of analytical chemistry. M.-L.: GNTIHL. 1946. 668 p. (in Russian).
4. **Строгая Г.М., Юдина Т.Ф., Шорина И.В., Бейлина Н.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 84-87; **Strogaya G.M., Yudina T.F., Shorina I.V., Beiyliina N.Yu.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 7. P. 84-87 (in Russian).
5. **Ван Везер.** Фосфор и его соединения. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. С. 283; **Van Vezzer.** Phosphorus and its compounds. M.: Izd-vo. inostr. lit. 1962. P. 283 (in Russian).
6. **Прусов Ю.В., Флеров В.Н., Макаров В.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 3. С. 52-55; **Prusov Yu.V., Flerov V.N., Makarov V.F.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1989. V. 32. N 3. P. 52-55 (in Russian).
7. **Прусов Ю.В.** Интенсификация процесса химического никелирования алюминия и его сплавов фтористыми присадками // Тр. совещания. «Нанесение металлических покрытий на металлические и неметаллические подложки». Киев. 1972. С. 22-24; **Prusov Yu.V.** The intensification of chemical nickel-plating process of aluminum and its alloys by the fluoride additives // Proceedings of meeting. «The application of metallic coatings on metallic and non-metallic substrates». Kiev. 1972. P. 22-24 (in Russian).

Кафедра технологии электрохимических производств