

*На правах рукописи*

**КУЗЬМИЧЕВА ЕКАТЕРИНА ВИКТОРОВНА**

**ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ ТИТАНА VT1-0  
С ВОЗМОЖНОСТЬЮ КОРРЕКТИРОВКИ РАБОЧЕГО РАСТВОРА**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Иваново 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор

**Парфенюк Владимир Иванович**

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор,  
профессор кафедры  
«Электротехника»

**Кривцов Алексей Константинович**

(ФГБОУ ВПО Ивановский государственный  
химико-технологический университет)

доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой  
«Общая физика»

**Белкин Павел Николаевич**

(ФГБОУ ВПО Костромской государственной  
университет им. Н.А. Некрасова)

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва.

Защита состоится «21» июня 2012 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании совета по защите  
диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой сте-  
пени доктора наук, Д 212.063.02 в ФГБОУ ВПО Ивановский государственный хи-  
мико-технологический университет по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Эн-  
гельса, 7.

Тел. (4932) 32-54-33, факс: (4932) 32-54-33. e-mail: dissovnet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО Ивановский госу-  
дарственный химико-технологический университет по адресу: 153000, г. Иваново, пр.  
Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь совета

Гришина Е.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В современной технике титан и его сплавы находят широкое применение. Имеется большая номенклатура титановых изделий (лопасти газотурбинных двигателей, суставные протезы и протезы сердечных клапанов, изделия криогенной и химической промышленности и др.), поверхность которых полируют в качестве финишной обработки или перед нанесением различных покрытий.

В ряде случаев наиболее эффективным способом полирования металла является химическая обработка. Она менее трудоемка, более производительна, позволяет обрабатывать изделия различной формы и размеров и не вызывает изменения физико-механических свойств поверхности. Но для титана промышленное применение химического полирования представляет определенные трудности, поскольку практически все полирующие растворы достаточно агрессивны, а их работоспособность невысока. В современных условиях, когда идет непрерывное ужесточение требований, предъявляемых с одной стороны к качеству обработки, с другой – к повышению производительности, снижению себестоимости изготовления изделий и повышению экологической безопасности производства, использование нетоксичных и малоагрессивных электролитов, обеспечивающих высокое качество химического полирования (ХП), является весьма актуальным. Тем не менее, широкое применение таких растворов нередко ограничивается недостатком научно обоснованных рекомендаций по оптимизации их составов и режимов работы, а также отсутствием сведений о возможности корректировки и повышения технологической емкости. Теоретические исследования и большой практический опыт полировки поверхности титана относятся, в основном, к электрохимической обработке.

В связи с этим актуальность данной работы определяется необходимостью проведения исследований, направленных на более глубокое понимание механизма ХП титана, и возможностью применения полученных результатов для оптимизации технологических режимов обработки и получения лучшего практического результата.

Основные разделы диссертации выполнены в соответствии с Основными направлениями фундаментальных исследований РАН в рамках планов научных исследований Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (номер государственной регистрации 0120.0 852050).

**Цель работы.** Научное обоснование и установление оптимальных режимов химического полирования титана с целью улучшения качественных показателей поверхности (шероховатости и отражательной способности) обрабатываемых изделий.

Достижение поставленной цели предполагало решение следующих задач:

- исследовать влияние состава рабочих растворов и условий химического полирования титана на качество его поверхности;
- уточнить механизм сглаживания поверхности при химическом полировании титана;
- разработать методику оценки эффективности сглаживания поверхности в процессе химического полирования металлов;
- изучить химический состав, электрофизические и оптические свойства поверхностных пленок, формирующихся на титане в процессе химического полирования;

– выявить факторы, определяющие работоспособность и возможность корректировки раствора химического полирования титана на основе кислого фтористого аммония и солянокислого гидроксилamina.

### **Научная новизна**

Впервые определен химический состав пассивирующей твердофазной пленки, формирующейся на поверхности титана в процессе химического полирования в растворе, содержащем кислый фтористый аммоний и солянокислый гидроксилamin. Пленки имеют аморфную структуру и сложный состав, включающий оксиды, гидроксиды, гидратированные фториды, оксифториды титана и фтортитанаты аммония.

Впервые дана научно обоснованная процедура проведения корректировки раствора химического полирования титана. Технологическая емкость раствора, содержащего кислый фтористый аммоний и солянокислый гидроксилamin, благодаря проведению корректировки фтористоводородной кислотой повышается в 2-3 раза.

Выявлена взаимосвязь между электронной проводимостью пассивирующей твердофазной пленки на титане и отражательной способностью его поверхности при химическом полировании. Пленки, обладающие полупроводниковыми свойствами n-типа с высокими отрицательными значениями фото-ЭДС, в процессе ХП способствуют глянецванию поверхности титана.

Показана возможность применения методики построения коррозионных диаграмм при химическом полировании металлов для оценки эффективности сглаживания поверхности.

**Практическая значимость.** Установлены причины снижения качественных показателей поверхности титана в растворе, содержащем кислый фтористый аммоний и солянокислый гидроксилamin, исходя из которых предложена процедура увеличения технологической емкости полирующего раствора. Введение в отработанный раствор полирования в качестве корректирующего компонента фтористоводородной кислоты позволяет достичь сглаживающего и блескообразующего эффектов, характерных для свежеприготовленного раствора.

Показано, что в случае технологической необходимости  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  в растворе химического полирования может быть заменен сочетанием  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{HF}$  из расчета 80 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  на 50 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$  и 60 мл/л 40%-ной  $\text{HF}$  без снижения качества обработки титана.

Процесс химического полирования в исследуемом растворе и процедура корректировки раствора внедрены в серийное производство титановых (BT1-0) катодов электролизных установок для подготовки питьевой воды, ООО «НПФ Невский кристалл», г. Санкт-Петербург.

Выявленные в работе закономерности могут быть использованы при дальнейшей разработке и внедрении в промышленность технологий химического полирования изделий из титана.

**Достоверность результатов исследований.** Достоверность полученных результатов базируется на использовании современных физико-химических методов исследования и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности. Выводы, сделанные по результатам работы, а также научные положения аргументированы и прошли апробацию на научных конференциях элек-

трохимического профиля и в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

**Вклад автора.** Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, проведены необходимые расчеты, обработка результатов и их анализ. Постановка цели и задач исследования осуществлялась совместно с научным руководителем, обсуждение экспериментальных данных – совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

**Апробация работы.** Основные материалы диссертации доложены, обсуждены и получили положительную оценку на: научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (г. Санкт-Петербург, 2010 г.); IX Международной научной конференции «Теоретические основы энергоресурсосберегающих процессов, оборудования и экологически безопасных производств» (г. Иваново, 2010 г.); II и III Международных научно-технических конференциях «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, 2010 г., 2011 г.); Международной конференции «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (г. Энгельс, 2011 г.); V и VI Региональных конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (г. Иваново, 2010 г., 2011 г.); Региональных студенческих научных конференциях «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (г. Иваново, 2010 г., 2011 г.).

**Публикации.** Основные теоретические положения работы, ее практические результаты опубликованы в 12 печатных работах, в том числе в 3 статьях в ведущих изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в 9 тезисах докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях.

#### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части с обсуждением результатов, выводов и списка использованной литературы, включающего 165 источников. Диссертация изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 46 рисунков и 16 таблиц.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, определена общая цель и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В главе 1** рассмотрены теоретические основы химического (ХП) и электрохимического полирования титана: выделены общие черты и различия в механизмах процессов, обсуждается роль различных факторов при шлифовании и гляцевании поверхности металлов, представлена характеристика поверхностных пассивных пленок. Также приведен сравнительный анализ известных растворов химического полирования титана.

**В главе 2** приведены характеристики объектов и методов исследования. Объектом исследования является технически чистый титан марки ВТ1-0 с  $\alpha$ -структурой, подвергающийся химическому полированию в растворах на основе кислого фтористого аммония и солянокислого гидроксилamina (марок «ХЧ»). Изучение электрохимического поведения титана осуществляли на неподвижном и вращающемся титановом дисковом электроде (ВДЭ). Поляризационные измерения проводили в трех-

электродной ячейке в потенциостатическом режиме (погрешность измерения  $\pm 5\%$ ).

Для исследования процесса сглаживания поверхности титана при ХП сконструирована ячейка, содержащая два торцевых электрода равной поверхности, выполненных из титана марки ВТ1-0 (рис. 1). Оба электрода запрессовывались во фторопластовую оболочку: один – заподлицо, а второй – заглублен на 2 мм. Между электродами измерялась величина электродвижущей силы (ЭДС) с помощью комбинированного цифрового прибора Щ301-1. Погрешность измерения составляла  $\pm 1\%$ .

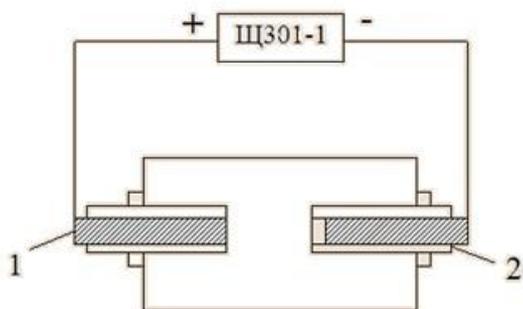


Рис. 1. Ячейка для моделирования процесса ХП: 1 – электрод, запрессованный заподлицо; 2 – заглубленный электрод.

Фазовый и химический состав поверхностной пленки на титане после ХП определяли методами рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной спектроскопии (ИКС). Топологию поверхности титана исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver47-PRO.

Скорость растворения титана при ХП определяли гравиметрическим методом с использованием весов типа ВЛА-200 (погрешность измерения массы образцов  $\pm 10^{-4}$  г). Отражательную способность поверхности устанавливали с помощью блескомера фотоэлектрического ФБ-2, значение шероховатости – профилографом-профилометром “Калибр”-170622. Погрешности измеряемых величин составляли  $\pm 4\%$  и  $\pm 3\%$ , соответственно. Работоспособность раствора определяли по совокупности показателей: удельной скорости растворения титана при полировании, отражательной способности и шероховатости его поверхности.

Эксперименты проводили в интервале температур 18 – 80 °С. Необходимую температуру раствора поддерживали с помощью термостата марки UTU-24 с точностью 0,5 °С.

**В главе 3** представлены результаты исследований и их обсуждение.

Анализ поляризационных кривых титана и зависимостей ЭДС между заглубленным электродом и электродом, запрессованным заподлицо, от частоты вращения ВДЭ в растворах с различным соотношением основных компонентов ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  и  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ), а также гравиметрические измерения показали, что растворение титана при ХП протекает с диффузионным контролем, причем лимитирующей является стадия доставки активирующих фторидов к поверхности металла.

Из рис. 3 следует, что уменьшение толщины вязкого диффузионного слоя за счет повышения частоты вращения ВДЭ способствует смещению потенциала коррозии титана в сторону более электроотрицательных значений и повышению скорости растворения. Накопление в рабочем растворе продуктов коррозии (рис. 4) приводит к смещению  $E_{\text{кор}}$  в сторону более электроположительных значений и к замедлению процесса растворения титана.

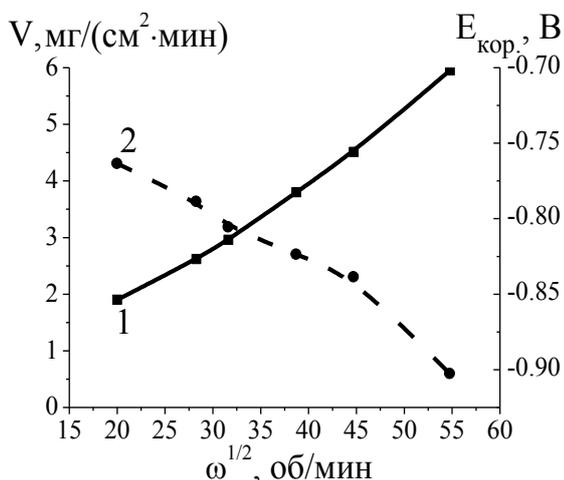


Рис. 3. Зависимость скорости растворения (1) и потенциала коррозии (2) титана от частоты вращения ВДЭ в растворе состава 80 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  и 200 г/л  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  при 20 °С.

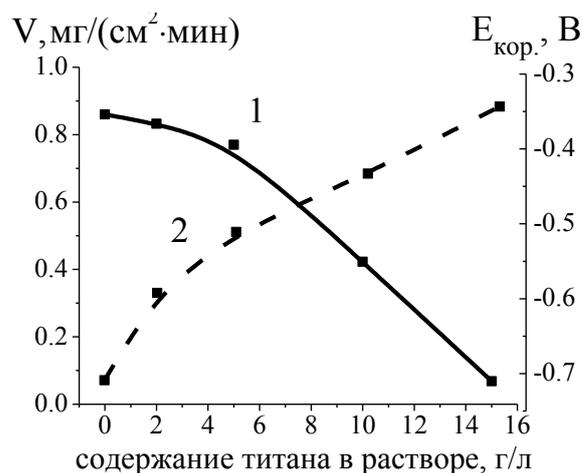


Рис. 4. Зависимость скорости растворения (1) и потенциала коррозии (2) титана от содержания растворенного титана в растворе состава 80 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  и 200 г/л  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  при 20 °С

Таким образом, вследствие диффузионных ограничений между выступами и впадинами поверхности титана возникает диффузионная ЭДС и протекает диффузионный ток. Следовательно, сглаживание поверхности при ХП может быть обусловлено двумя факторами: во-первых, более высокой скоростью растворения выступов за счет более интенсивного подвода свежих порций электролита и отвода продуктов коррозии, а, во-вторых, протеканием диффузионных токов между участками поверхности с различной толщиной диффузионного слоя.

Возможность возникновения разности потенциалов между участками поверхности с различной толщиной диффузионного слоя можно показать в модельных условиях с использованием двухэлектродной ячейки (рис. 1). Заглубленный электрод ячейки имитирует впадину, поскольку в растворе полирования имеет на своей поверхности диффузионный слой большей толщины, а электрод, запрессованный заподлицо, представляет собой выступ с более тонким диффузионным слоем. В результате диффузионных ограничений в растворе между этими электродами возникает ЭДС. При измерении значения ЭДС между электродами принимались равными значениям потенциала электрода, запрессованного заподлицо ( $E_{\text{т.э.}}$ ) относительно потенциала заглубленного электрода.

Исходя из табл. 1, увеличение содержания  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  в растворе способствует росту диффузионной ЭДС между электродами. Причем потенциал электрода, запрессованного заподлицо ( $E_{\text{т.э.}}$ ), становится отрицательнее потенциала заглубленного электрода. Если в коррозионной электрохимической системе эти электроды коротко замкнуть, то благодаря разности потенциалов между ними возникнет диффузионный ток, который будет ускорять растворение электрода, запрессованного заподлицо. Рассматривая реальную систему, можно предположить, что протекание этого тока будет повышать скорость растворения выступов поверхности и в результате приводить к сглаживанию, о чем свидетельствуют данные по измерению шероховатости ( $R_a$ ).

Таблица 1

Значения  $R_a$ ,  $\alpha$  после полирования при 80 °С и  $E_{т.э.}$  при различных температурах в растворах с постоянной концентрацией  $NH_4F \cdot HF$  80 г/л и изменением содержания  $NH_2OH \cdot HCl$ .  $R_a^{исх} = 0,74$  мкм, глубина съема металла (h) 50 мкм.

$C_{NH_2OH \cdot HCl}$ г/л	$t, ^\circ C$	$E_{т.э.}, В$				$R_a, мкм$	$\alpha \cdot 10^3$
		20	40	60	80		
0		0,009	-0,002	-0,003	-0,003	0,79	$\approx 0$
100		-0,014	-0,019	-0,042	-0,057	0,45	5,8
200		-0,037	-0,078	-0,138	-0,155	0,25	9,8
300		-0,043	-0,110	-0,152	-0,166	0,21	10,6

Зависимость величины ЭДС диффузии от содержания в растворе  $NH_4F \cdot HF$  имеет экстремальный характер (табл. 2). Максимальное значение  $E_{т.э.}$  достигается при концентрации  $NH_4F \cdot HF$  80 г/л. Для раствора этого состава также характерна наибольшая сглаживающая способность поверхности титана.

Таблица 2

Значения  $R_a$ ,  $\alpha$  после полирования при 80 °С и  $E_{т.э.}$  при различных температурах в растворах с постоянной концентрацией  $NH_2OH \cdot HCl$  200 г/л и изменением содержания  $NH_4F \cdot HF$ .  $R_a^{исх} = 0,74$  мкм, глубина съема металла (h) 50 мкм.

$C_{NH_4F \cdot HF}$ г/л	$t, ^\circ C$	$E_{т.э.}, В$				$R_a, мкм$	$\alpha \cdot 10^3$
		20	40	60	80		
40		-0,063	-0,072	-0,073	-0,076	0,48	5,2
80		-0,037	-0,078	-0,138	-0,155	0,25	9,8
120		-0,015	-0,023	-0,103	-0,118	0,31	8,6

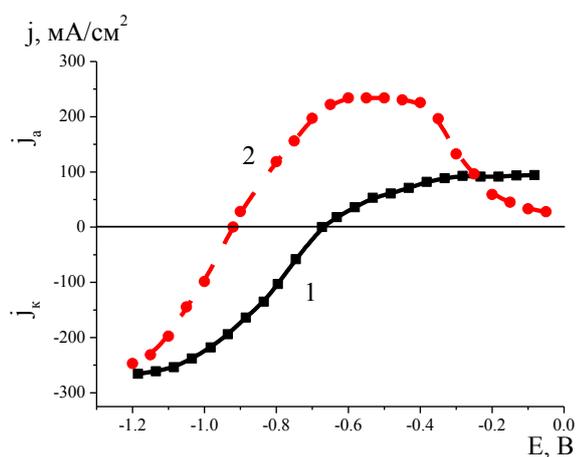
Таблица 3

Значения  $R_a$  и  $\alpha$  после полирования в растворе состава 80 г/л  $NH_4F \cdot HF$  и 200 г/л  $NH_2OH \cdot HCl$  при различных температурах.  $R_a^{исх} = 0,74$  мкм, h = 50 мкм.

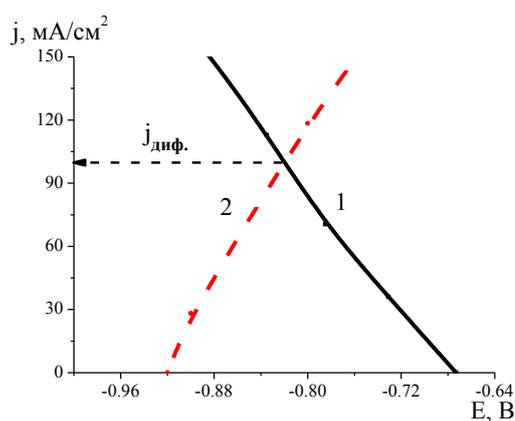
$t, ^\circ C$	20	40	60	80
$R_a, мкм$	0,55	0,54	0,41	0,25
$\alpha \cdot 10^3$	3,8	4,0	6,6	9,8

С повышением температуры раствора ЭДС диффузии возрастает (табл. 1 и 2), способствуя увеличению эффективной степени сглаживания поверхности ( $\alpha$ ), что подтверждается данными по изменению шероховатости (табл. 3).

Возникновение диффузионной ЭДС между различными участками поверхности приводит к протеканию между ними диффузионного тока, который и будет являться решающим фактором, влияющим на сглаживание поверхности. Для выявления взаимосвязи между величиной диффузионных токов и эффектом сглаживания поверхности применяли методику построения коррозионных диаграмм на основе поляризационных кривых, снятых в стационарных условиях и полученных на ВДЭ. Пример построения модели коррозионной диаграммы представлен на рис. 5.



а)



б)

Рис. 5. Потенциостатические поляризационные кривые титана (а) и модель коррозионной диаграммы (б) при частотах вращения ВДЭ 0 (1) и 400 (2) об/мин в растворе состава 300 г/л  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 80 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ .

На диаграмме (рис. 5 б) катодная ветвь (1) соответствует перевернутому симметрично относительно оси абсцисс при  $j = 0 \text{ mA/cm}^2$  участку катодной поляризационной кривой (1) (рис. 5 а), полученной без вращения ВДЭ. Анодная ветвь (2) отвечает участку анодной поляризационной кривой (2), полученной с вращением ВДЭ. Место пересечения этих кривых будет соответствовать величине диффузионного тока ( $j_{\text{диф.}}$ ) и смешанному потенциалу коррозии.

На основе модельных коррозионных диаграмм для растворов с различным соотношением компонентов определены значения диффузионных токов (табл. 5)

Таблица 5

Значение  $R_a$  после полирования при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $j_{\text{диф.}}$  в растворах с различным соотношением компонентов.  $R_a^{\text{исх}} = 0,74 \text{ мкм}$ ,  $h = 50 \text{ мкм}$ .

$\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ 80 г/л			$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 200 г/л		
Концентрация $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , г/л	$j_{\text{диф.}}$ , $\text{mA/cm}^2$	$R_a$ , мкм	Концентрация $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , г/л	$j_{\text{диф.}}$ , $\text{mA/cm}^2$	$R_a$ , мкм
100	60	0,45	40	40	0,48
200	70	0,25	80	70	0,25
300	120	0,21	120	20	0,31

В растворах с повышением содержания  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  наблюдается увеличение  $j_{\text{диф.}}$ . Зависимость  $j_{\text{диф.}}$  от изменения концентрации  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  имеет экстремальный характер. Наибольший диффузионный ток возникает в растворе состава  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  200 г/л и  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  80 г/л.

Для более детального представления роли диффузионных токов в процессе ХП титана рассмотрим «типичные» поляризационные кривые, соответствующие электродным процессам на участках с различной толщиной диффузионного слоя (рис.6). Поскольку при уменьшении толщины диффузионного слоя потенциал коррозии титана смещается в сторону более электроотрицательных значений и скорость его растворения возрастает, то поляризационная кривая 1 на рис. 6 соответствует электрохимическим процессам, протекающим на заглубленном участке поверхности с

большей толщиной диффузионного слоя, а кривая 2 отвечает электрохимическим процессам на выступе поверхности с меньшей толщиной диффузионного слоя.

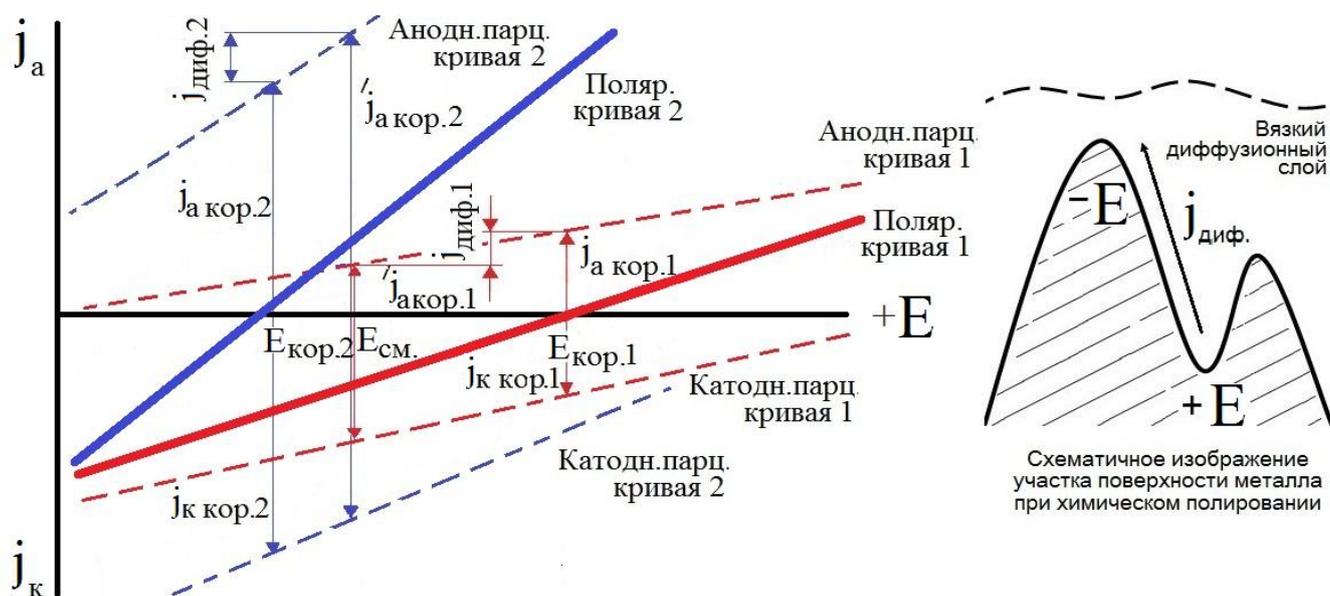


Рис. 6. «Типичные» потенциостатические поляризационные кривые титанового ВДЭ без (1) и с (2) вращением и схематичное изображение участка поверхности титана в растворе ХП.

Каждая поляризационная кривая разложена на парциальные анодные и катодные кривые. Точки на парциальных кривых, соответствующие потенциалам коррозии  $E_{кор.1}$  и  $E_{кор.2}$ , показывают величины токов коррозии  $-j_{а кор.1}$  и  $j_{а кор.2}$ .

Если в реальной электрохимической системе рассматриваемые участки поверхности накоротко замкнуть, то установится смешанный потенциал коррозии ( $E_{см}$ ), при котором скорость анодных процессов на выступе увеличится, а на впадине уменьшится за счет протекания диффузионных (локальных) токов  $j_{диф.2}$  и  $j_{диф.1}$ , соответственно:

$$j_{а кор.2} = j_{а кор.2} + j_{диф.2} \quad j_{а кор.1} = j_{а кор.1} - j_{диф.1}$$

Аналогично, если рассмотреть катодные парциальные кривые, то на выступе скорость катодных реакций снизится, а на впадине – увеличится.

При химическом полировании металлов различие в потенциалах поверхности на выступах и впадинах обусловлено формированием на них как вязких диффузионных, так и твердофазных поверхностных пленок, с определенными химическими и электрофизическими свойствами. Именно различие в свойствах пленок на отдельных участках поверхности является определяющим фактором при возникновении ЭДС диффузии.

На рис. 7 приведены зависимости емкости двойного электрического слоя ( $C_{дэс}$ ), фото-ЭДС ( $-V_{фэп}$ ) и показателей качества полирования поверхности ( $R_a$ ,  $\delta$ ) от концентраций основных компонентов в растворе. Сопоставление  $C_{дэс}$  и  $-V_{фэп}$  с показателями качества поверхности показывает их согласованность. Повышение концентрации  $NH_2OH \cdot HCl$  приводит к снижению  $R_a$  и уменьшению емкости  $C_{дэс}$ , характеризующей степень развитости поверхности. С ростом концентрации окислителя электронная проводимость пленки увеличивается (возрастание  $-V_{фэп}$ ). Можно

констатировать, что пленки, обладающие полупроводниковыми свойствами n-типа с высокими отрицательными значениями фото-ЭДС, в процессе ХП способствуют глянецванию поверхности титана (рис. 7а).

Зависимость  $C_{\text{ДЭС}}$ ,  $-V_{\text{ФЭП}}$ ,  $\delta$  и  $R_a$  от концентрации кислого фтористого аммония в растворе имеет экстремальный характер (рис. 7 б). Наибольшее сглаживание и глянецвание поверхности достигается в растворе, содержащем 80 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ .

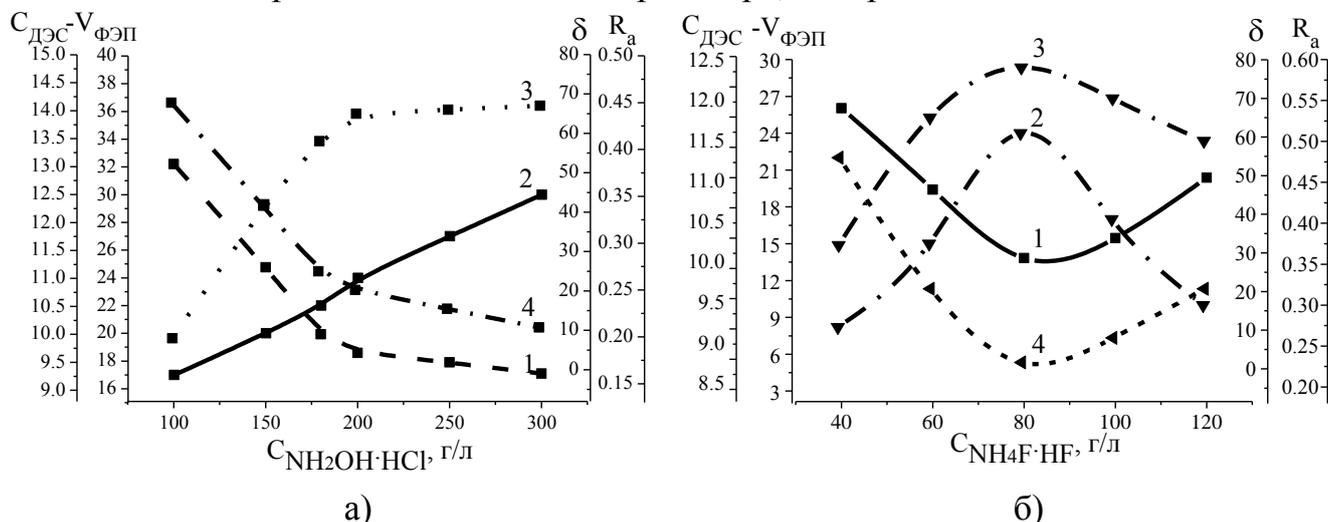


Рис. 7. Зависимости  $C_{\text{ДЭС}}$ ,  $-V_{\text{ФЭП}}$ ,  $\delta$  и  $R_a$  от концентраций в растворах (а)  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  при содержании  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  80 г/л и (б)  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  при содержании  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  200 г/л, ( $t = 80^\circ\text{C}$ ,  $h = 50$  мкм): 1 –  $C_{\text{ДЭС}}$ , ( $C_{\text{ДЭС}}^{\text{исх.}} = 21,5$  мкФ/см<sup>2</sup>); 2 –  $-V_{\text{ФЭП}}$ , ( $-V_{\text{ФЭП}}^{\text{исх.}} = 4$  мВ); 3 –  $\delta$ , ( $\delta^{\text{исх.}} = 10\%$ ); 4 –  $R_a$ , ( $R_a^{\text{исх.}} = 0,74$  мкм).

На электрофизические свойства поверхностных пленок и, в целом, на качество полирования можно воздействовать не только варьированием концентраций основных компонентов в растворе, но и его температурой, а также наложением на титан внешнего потенциала от источника.

Для решения научных и практических задач представляет интерес исследование химического состава поверхностных пленок на титане. Методом РФА установлено, что пленки имеют аморфную структуру как до, так и после ХП (рис. 8).

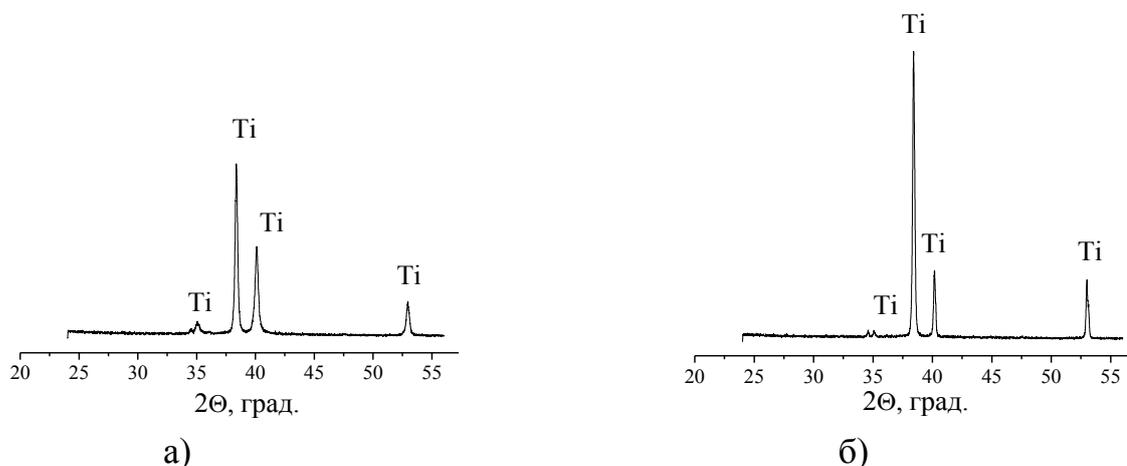


Рис. 8. Дифрактограммы титановых образцов до (а) и после (б) обработки в растворе состава  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  80 г/л и  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  200 г/л при  $80^\circ\text{C}$  в течение 2 мин.

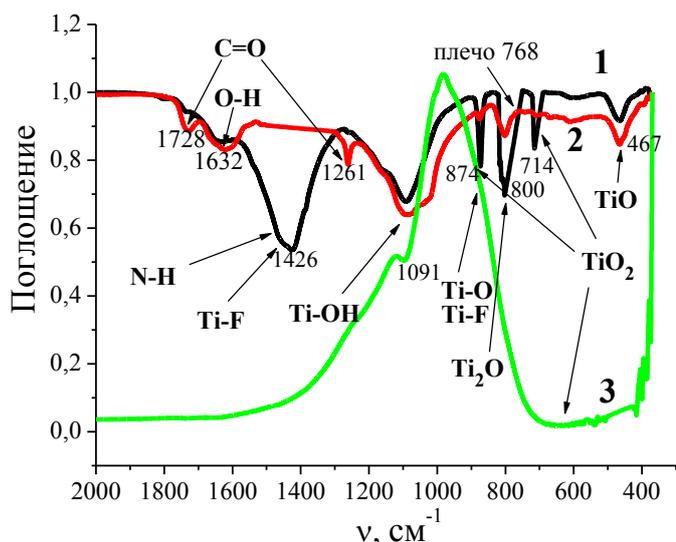


Рис. 9. ИК-спектры образцов, соответствующие: 1) поверхности титана после ХП; 2) воздушно-окисленной поверхности титана; 3) диоксиду титана в структуре ана-таза.

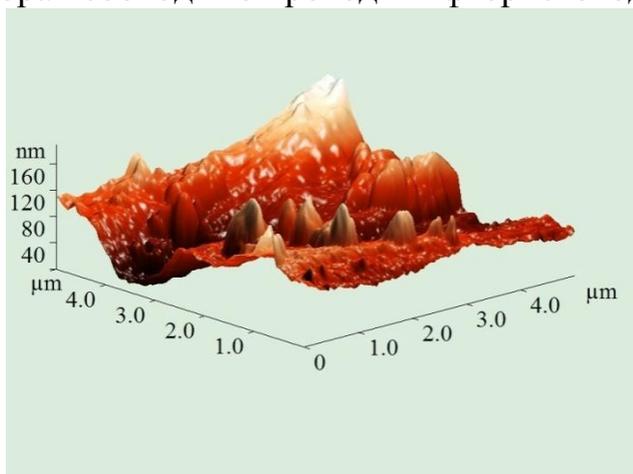
Анализ ИК-спектров показал (рис.9), что на естественной воздушно-окисленной поверхности титана присутствует аморфная гидроксидно-оксидная пленка с небольшим содержанием адсорбированного углекислого газа. В процессе ХП происходит частичная кристаллизация оксида, но в целом, высокая степень аморфности поверхностной пленки сохраняется, что согласуется с данными РФА. Кроме того, после полирования в состав пленки, вероятно, входят гидратированные фториды и оксифториды титана и некоторое количество фтортитанатов аммония. Обработка также способствует удалению  $\text{CO}_2$  и снижению количества молекул воды в пленке.

При изучении влияния различных веществ, вводимых в рабочий раствор ХП титана, установлено, что добавки, повышающие вязкость раствора (крахмал и поливиниловый спирт) отрицательно сказываются на качестве обработки, а хелатообразующие вещества (триэтаноламин и анальгина) могут приводить к увеличению скорости растворения и повышению отражательной способности обработанной поверхности, но при этом снижать эффективность сглаживания. Присутствие в растворе ХП, содержащем в качестве основных компонентов  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  и  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , посторонних анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) не оказывает существенного влияния на эффективность обработки титана, а наличие катионов лития и натрия ингибирует процесс растворения и снижает качественные показатели поверхности.

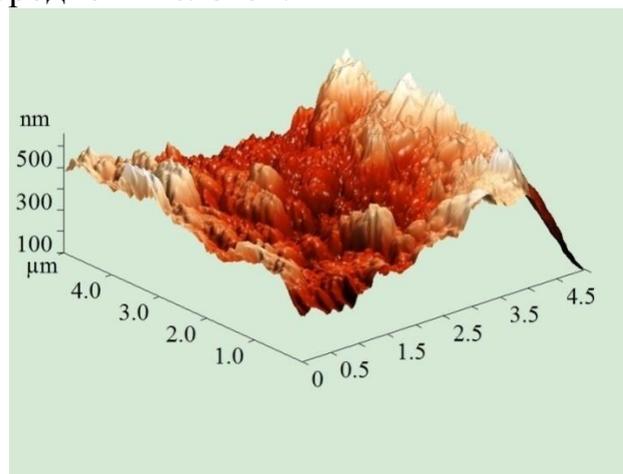
В процессе ХП титановых изделий накопление растворенного титана в электролите снижает эффективность обработки вследствие уменьшения скоростей анодных и катодных процессов и формирования пленок со свойствами отличными от свойств пленок, образующихся в свежеприготовленном растворе.

На основании поляризационных измерений показано, что в растворе, содержащем 2,3 г/л титана, совместное добавление солянокислого гидроксилamina и фтористоводородной кислоты не приводит к значительному изменению скорости электрохимических реакций по сравнению с введением только фтористоводородной кислоты. При этом близость значений параметров, характеризующих электрофизические свойства поверхности титана при полировке в свежеприготовленном растворе и в проработанном растворе с добавлением фтористоводородной кислоты, предполагает высокое качество обработки титана в растворах после корректирования. Судя по АСМ-изображениям (рис. 10), развитость поверхности титана после полирования в проработанном растворе, т.е. содержащем некоторое количество растворенного титана, по сравнению со свежеприготовленным, уменьшается.

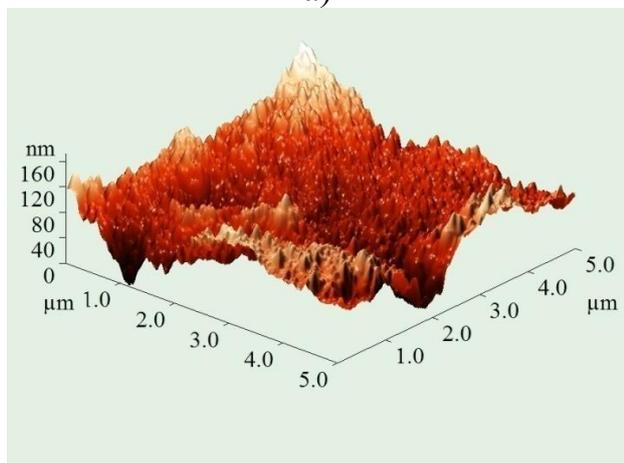
Таким образом, чтобы ускорить коррозионные процессы и обеспечить формирование поверхностных пленок с определенными свойствами, корректировку раствора необходимо проводить фтористоводородной кислотой.



а)



б)



в)

Рис. 10. Топология поверхности титана после обработки при 80 °С в течение 4 мин в растворах: а) 80 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , 200 г/л  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ; б) 80 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , 200 г/л  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 5 г/л  $\text{Ti}$ ; в) 80 г/л  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , 200 г/л  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 5 г/л  $\text{Ti}$  и 27 мл/л  $\text{HF}$  40%.

Из рис. 11 видно, что зависимость качественных показателей поверхности от объема корректирующего раствора имеет экстремальный характер.

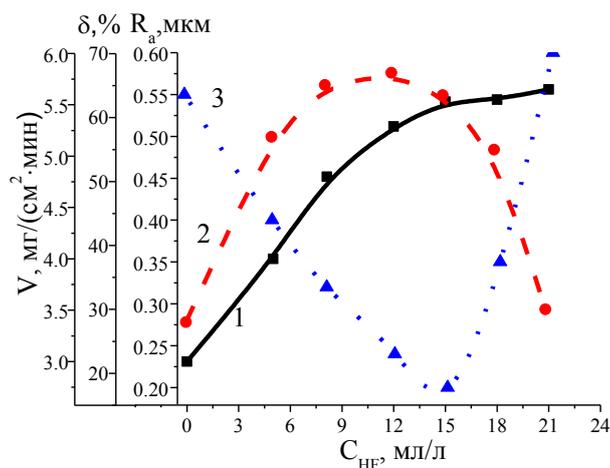


Рис. 11. Скорость растворения (1), отражательная способность (2) и шероховатость (3) титана после обработки  $7,5 \text{ дм}^2$  суммарной поверхности в литре раствора в зависимости от количества добавленной  $\text{HF}$  при корректировке. Исходный состав раствора:  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  80 г/л,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  200 г/л ( $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$   $\delta^{\text{исх.}} = 10 \%$ ,  $R_a^{\text{исх.}} = 1,38 \text{ мкм}$ ).

При дополнительных исследованиях установлено, что после обработки  $3,32 \text{ дм}^2$  поверхности титана в расчете на 1 л рабочего раствора, при разовой загрузке  $0,83 \text{ дм}^2/\text{л}$  и времени ее выдержки 2 мин при 80 °С, оптимальное количество  $\text{HF}$  для корректировки находится в пределах от 8 до 15 мл/л. При этом корректировка обеспечивает сохранение средней шероховатости до 0,2-0,4 мкм (при исходной 1,38 мкм), а

отражательной способности до 55-80% (при исходной 10 %) при общей площади обработанной поверхности до 4-5 дм<sup>2</sup> в литре раствора.

В результате корректировки общая площадь обработанной поверхности может быть увеличена в 2,5 раза при сохранении требуемого качества, при этом стоимость обработки (стоимость реактивов) снижена в 2,4 раза.

### **Итоги работы**

1. На основе анализа зависимостей «состав-свойства» научно обоснован оптимальный состав рабочего раствора химического полирования титана: 80 г/л NH<sub>4</sub>F·HF и 200 г/л NH<sub>2</sub>OH·HCl, позволяющий проводить процесс обработки с максимально высокими показателями качества поверхности (отражательной способностью до 75-80 %, средней шероховатостью до 0,25-0,20 мкм).

2. Показано, что процесс обработки титана в растворе на основе NH<sub>4</sub>F·HF и NH<sub>2</sub>OH·HCl протекает в условиях доминирующего влияния диффузионного массопереноса. При этом между различными участками поверхности титана (микровыступами и микропадинами) возникает диффузионная ЭДС.

3. Впервые обнаружена зависимость между величинами диффузионных токов и эффективностью сглаживания поверхности: более высокая скорость растворения микровыступов в условиях меньшей толщины диффузионного слоя обусловлена совместным протеканием коррозионных и диффузионных токов.

4. Определен химический состав твердофазных пленок на поверхности титана после химического полирования в растворе оптимального состава. Установлено, что в процессе обработки на титане формируются аморфные пленки сложного состава, преимущественно оксидно-гидроксидной природы, включающие также гидратированные фториды, оксифториды титана и фтортитанаты аммония.

5. Установлено влияние состава и температуры раствора химического полирования на электрофизические свойства твердофазных пленок на поверхности титана. Пленки, обладающие полупроводниковыми свойствами n-типа с высокими отрицательными значениями фото-ЭДС, в процессе ХП способствуют глянецванию поверхности титана.

6. Обнаружено, что введение в раствор ХП оптимального состава веществ, повышающих вязкость (крахмал и поливиниловый спирт), снижает эффективность сглаживания и отражательную способность поверхности. Добавки комплексообразующих агентов уменьшают выравнивающую способность, но в некоторых случаях (анальгин) усиливают блескообразующие свойства полирующего раствора. Присутствие в растворе катионов лития и натрия ухудшает качество обработки.

7. Впервые дана научно обоснованная процедура проведения корректировки раствора химического полирования титана. Установлено, что технологическая емкость раствора оптимального состава благодаря проведению корректировки фтористоводородной кислотой повышается в 2-3 раза, а стоимость обработки титана снижается в 2,4 раза.

8. Разработанная схема корректировки раствора химического полирования титана ВТ1-0 прошла полупромышленные испытания на ООО «НПФ Невский кристалл», г. С.-Петербург, подтвержденные Протоколом результатов пуско-наладочных работ. Ожидаемый экономический эффект от включения операции коррек-

ровки рабочего раствора в технологическую линию производства химически полированных катодов электролизных установок ЭП-5 составляет около 800 тыс. руб.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Догадкина (Кузьмичева), Е.В. Химическое полирование титана. I Влияние концентрации раствора на параметры процесса химического полирования титана / Е.В. Догадкина, М.Г. Донцов, В.И. Парфенюк // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – Т.54. – №. 3. – С. 65-68.

2. Догадкина (Кузьмичева), Е.В. Химическое полирование титана. II Влияние концентрации раствора химического полирования на свойства фазовой пленки на поверхности титана. / Е.В. Догадкина, М.Г. Донцов, В.И. Парфенюк // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – Т.54. – №. 4. – С. 72-75.

3. Кузьмичева, Е.В. Электрохимическое и химическое полирование титановых сплавов / Е.В. Кузьмичева, М.Г. Донцов, А.В. Балмасов, О.И. Невский // Металлообработка. – 2012. – №. 2 (68). – С. 18-22.

4. Догадкина (Кузьмичева), Е.В. О диффузионных токах при химическом полировании титана / Е.В. Догадкина, М.Г. Донцов, В.И. Парфенюк // Тезисы докладов научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств». - Санкт-Петербург, 2010. – С. 17.

5. Догадкина (Кузьмичева), Е.В. Технологические и технические решения проблем экологии при химическом полировании титана / Е.В. Догадкина, М.Г. Донцов, В.И. Парфенюк // Тезисы докладов IX Международной научной конференции «Теоретические основы энергоресурсосберегающих процессов, оборудования и экологически безопасных производств». - Иваново, 2010. – С. 269-270.

6. Догадкина (Кузьмичева), Е.В. О взаимосвязи параметров процесса химического полирования титана ВТ1-0 с физико-электрическими характеристиками фазовой пленки / Е.В. Догадкина // Тезисы докладов VIII Региональной студенческой научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». - Иваново, 2010. – Т.1. – С. 308.

7. Догадкина (Кузьмичева), Е.В. Влияние концентрации титана в растворе химического полирования на параметры процесса и свойства фазовой пленки / Е.В. Догадкина, М.Г. Донцов, О.И. Невский // Тезисы докладов II Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». - Плес, 2010. – С. 23.

8. Догадкина (Кузьмичева), Е.В. Моделирование процесса сглаживания поверхности при химическом полировании титана / Е.В. Догадкина, М.Г. Донцов, В.И. Парфенюк // Тезисы докладов V Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). - Иваново, 2010. – С. 69.

9. Догадкина (Кузьмичева), Е.В. Методика построения коррозионных диаграмм для изучения механизма сглаживания поверхности при химическом полировании / Е.В. Догадкина, М.Г. Донцов, В.И. Парфенюк // Тезисы докладов II Международной конференции «Актуальные проблемы электрохимической технологии». - Энгельс, 2011. – Т.2. – С. 259-263.

10. Кузьмичева, Е.В. О возможности корректировки раствора химического полирования титана ВТ1-0 / Е.В. Кузьмичева, М.Г. Донцов, В.И. Парфенюк // Тезисы

докладов III Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». - Плес, 2011. – С. 28.

**11.** Кузьмичева, Е.В. Технологическая емкость раствора химического полирования титана ВТ1-0 / Е.В. Кузьмичева, М.Г. Донцов, В.И. Парфенюк // Тезисы докладов VI Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». - Иваново, 2011. – С. 78.

**12.** Догадкина (Кузьмичева), Е.В. Производство имплантатов и нравственная культура инженера / Е.В. Догадкина // Тезисы докладов Региональной студенческой научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». - Иваново, 2011. – Т.1. – С. 4.

*Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Парфенюку В. И. за руководство и помощь при выполнении диссертационной работы; к.т.н., доц. Донцову М. Г. (ИГХТУ г. Иваново), к.т.н. Невскому О. И. (ИГХТУ г. Иваново), к.т.н., доц. Котову В. Л. (ИГХТУ г. Иваново), д.т.н., проф. Балмасову А. В. (ИГХТУ г. Иваново) за ценные советы и консультации при выполнении экспериментов и обсуждении результатов.*