

УДК 66.022.1

В.С. Шендюков, науч. сотр.,
С.С. Перевозников, науч. сотр.,
Л.С. Цыбульская, к-н. хим. наук
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ ОБРАБОТКИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ

Титан обладает рядом уникальных свойств, таких как высокая прочность, наряду с низкой плотностью ($4,53 \text{ г/см}^3$), высокая твердость (790-800 МПа по Виккерсу), температура плавления ($1670 \text{ }^\circ\text{C}$), высокая коррозионная стойкость. Все это позволило титану стать одним из основных конструкционных металлов, используемых в таких отраслях науки и техники, как авиа- и ракетостроение [1]. Перечисленные выше свойства титана не только способствуют его широкому применению, но и являются основными причинами, вызывающими трудности при работе с ним. Способность покрываться тонкой непроводящей оксидной пленкой, и одно из самых больших отрицательных значений стандартного электродного потенциала ($-1,63 \text{ В}$) препятствует образованию защитно-декоративных и функциональных покрытий с хорошей адгезией. Проблема формирования светопоглощающих поверхностей является актуальной, поскольку ее решение позволит повысить чувствительность оптических устройств за счет снижения в них уровня побочного рассеянного светового фона [2].

Для синтеза светопоглощающих материалов используются различные физико-химические методы. Широко известные химические и электрохимические светопоглощающие покрытия не всегда позволяют получать ультрачерные поверхности с высокой адгезией и механической прочностью [3]. Наиболее перспективным и менее затратным способом получения ультрачерных поверхностей на титане является процесс обработки его в неводном растворе с предварительной операцией полирования [4]. Данный способ включает в себя обработку в растворе следующего состава: этиленгликоль, плавиковая кислота и хлорид цинка, а также ряд предварительных операций полирования, необходимых для формирования на титане уникальной морфологии, которая в сочетании с продуктами химической реакции позволяет добиться

высокой поглощательной способности электромагнитного излучения в видимой области спектра.

На рисунке 1 представлены снимки поверхности титана до (а) и после (б) обработки в полирующем растворе. Из рисунка 1б видно, что травление поверхности титана происходит преимущественно по выступающим граням кристаллов, что приводит к сглаживанию микрорельефа поверхности.

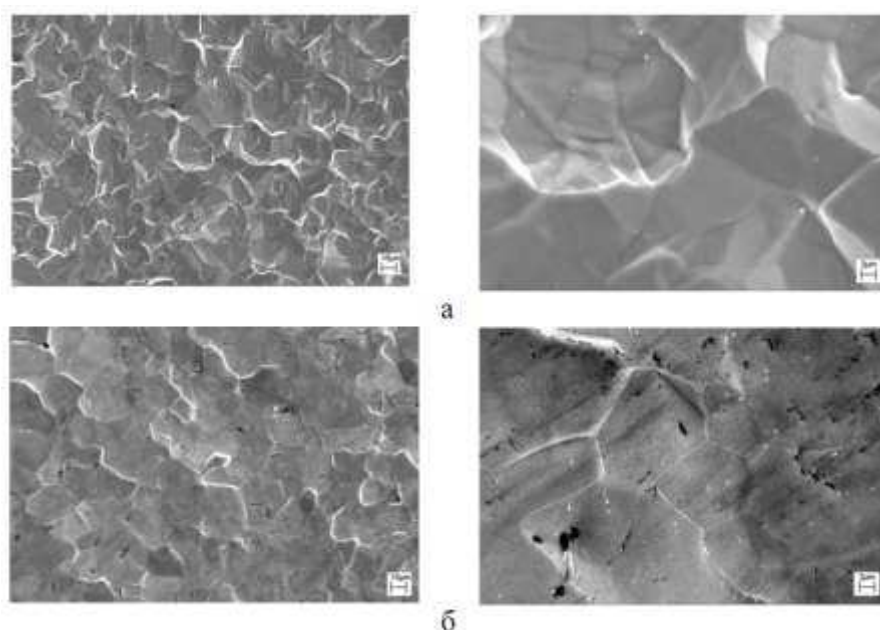


Рисунок 1. – СЭМ морфологии поверхности титана до (а) и после (б) обработки в полирующем растворе.

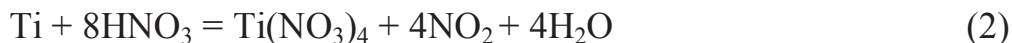
Плавиковая кислота в составе полирующего травителя интенсивно растворяет титан с образованием комплексного соединения $[\text{TiF}_6]^{2-}$ согласно уравнению реакции:



В результате протекания реакции (1) наблюдается окрашивание раствора в зеленый цвет, что, по-видимому, связано с образованием неустойчивых аквакомплексов Ti^{2+} .

Наличие в полирующем травителе азотной кислоты, также приводит к травлению титана, однако это происходит значительно медленнее чем в плавиковой. Причиной тому служит образование на поверхности слоя β -титановой кислоты ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Помимо этого, азотная кислота, являясь сильным окислителем, и способствует формированию оксидной пленки, которая защищает внутренний слой титана от дальнейшего растравливания [5]. Защитное действие

оксидной пленки нарушается, в результате взаимодействия с плавиковой кислотой, и азотная кислота начинает интенсивно растворять титан при комнатной температуре с выделением диоксида азота:



Таким образом, на поверхности титана в процессе травления могут протекать несколько параллельных реакций, в результате которых формируется равномерная блестящая поверхность. Значение коэффициента отражения в видимой области спектра для полированной поверхности существенно выше, чем для исходной, причем кривые спектров отражения наиболее сильно различаются в диапазоне длин волн 350-500 нм (рисунок 2).

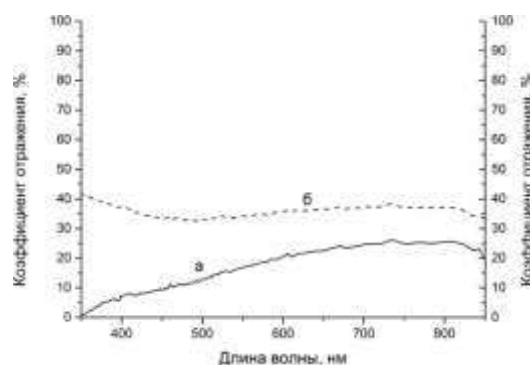


Рисунок 2 – Спектры отражения поверхностей титана в видимой области спектра, до (а) и после (б) обработки в растворе полирования

После полирования титановая поверхность подвергается обработке в растворе содержащем: этиленгликоль, хлорид цинка, плавиковую кислоту. Имеющаяся в составе плавиковая кислота активирует поверхность титанового сплава посредством снятия тонких оксидных слоев с поверхности. Этиленгликоль, обеспечивает требуемую вязкость раствора, регулируя тем самым скорость травливания. Хлорид цинка, необходим для контактного осаждения тонкого слоя цинка на растравленных участках титана и предотвращения повторного образования оксида титана. В результате на поверхности титана образуется развитая морфология покрытая пленкой содержащей гидрид титана переменного состава TiH_{1+x} , где $x=1,0-1,98$ (серое аморфное вещество) и остатки не стравившегося оксида титана TiO_2 . На отдельных участках наблюдаются светло-серые области из-за наличия на поверхности металлического цинка

(рисунок 3). Цинк легко удаляется в результате обработки в растворе разбавленной азотной кислоты.

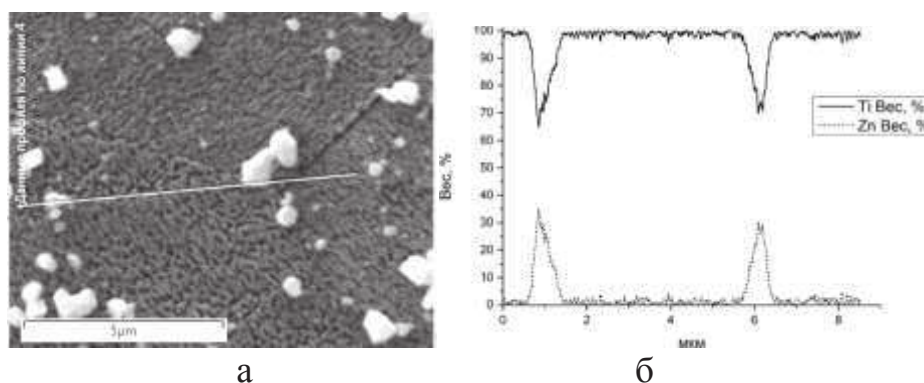


Рисунок 3 – Микроснимок морфологии поверхности титана после обработки в неводном растворе (а) и спектр распределения элементов по выбранной линии поверхности (б)

Полученная таким образом поверхность титана приобретает иглообразный вид, ширина игл находится в нанометровом диапазоне, что в сочетании с образовавшимися продуктами реакции и позволяет обеспечить наименьшую отражательную способность титановой поверхности и добиться значения коэффициента отражения в видимой области спектра в пределах 1-1,5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Titanium: science and technology. Proc. 5th Int. Conf., Munich, sept 10-14, 1984.– V.1-5.– P.1985.
2. Гриднева Г., Самсонов К.. Эксплуатационные свойства светопоглощающих покрытий // Фотоника. – 2009. Вып. 1. – С.28-30.
3. Perevoznikov S.S., Shendyukov V.S., Tsybul'skaya L.S., Poznyak S.K., Mal'tanova A.N. Novel Methods of Titanium Blackening // Physics and technology of thin films and nanosystems. XVII international conference. 15-20 may, 2019. Ivano-Frankivsk, Ukraine. – P.164.
4. Шендюков, В.С., Перевозников С.С., Цыбульская Л.С. Способ чернения поверхностей титана в этиленгликолевом растворе // II Международная конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.- корр. Ю.М. Полукарова. 15-16 октября, 2020. Москва, Россия. – С.127.
5. Kölle U., Kölle P., // Angewandte Chemie International Edition. – 2003.– V.42.– P.4540