

# NaCl-KCl 熔融体系电镀钛的研究

陈书荣<sup>1,2</sup>, 谢 刚<sup>1</sup>, 张雄飞<sup>1</sup>, 崔 衡<sup>1</sup>, 王达健<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学、云南 昆明 650093)

(2. 西安建筑科技大学 陕西 西安 710055)

**摘要:** 研究了在 NaCl-KCl 熔融盐体系中进行难熔金属钛的电镀过程中, K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 添加剂的加入量等因素对电镀结果的影响, 并对直流电镀、脉冲电流电镀在熔融盐电镀中的应用进行了比较。使用换向脉冲电流电镀的新工艺, 在碳钢表面获得了较好的金属钛镀层。

**关键词:** 钛; 熔融盐; 电镀

中国分类号: TQ153

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2001)06-0471-04

钛是一种具有良好机械性能的结构材料, 其密度小、强度高, 抗海水腐蚀性能优良, 被称为正在崛起的第3金属, 其研究、生产和应用在国民经济中起着越来越重要的战略作用<sup>[1]</sup>。但是由于冶炼困难等原因, 使得钛的价格较高, 在工业上的广泛应用存在着较大的局限性。金属基体上的金属钛镀层不仅保持了钛的优点, 而且还具有钛与基体材料的综合性能, 因此电镀钛应是节约利用金属钛的一条有效途径。由于钛的化学性能等方面的原因, 金属钛无法在水溶液中进行电镀, 而只有使用熔融盐电镀的方法<sup>[2]</sup>。本研究采用熔融 NaCl-KCl 体系作为电解质, 钛离子以 K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 添加剂的方式加入, 使用周期换向脉冲电镀的新工艺, 在碳钢基体上获得了较好的钛镀层。

## 1 钛离子在 KCl-NaCl 熔盐体系中的反应机理

摩尔比为 1:1 的 KCl-NaCl 的平均分子量为

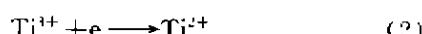
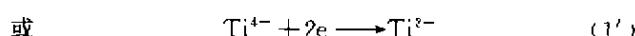
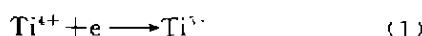
表 1 KCl-NaCl 熔盐体系中钛离子之间以及钛离子与金属钛之间的标准电极电位

Fig. 1 Apparent standard potentials of the redox couples metal ion/metal for Ti

Reactions	Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>0</sup>	Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>2+</sup>	Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>0</sup>	Ti <sup>2+</sup> /Ti <sup>0</sup>	Reference electrode
$E_{\text{ref}}^{\circ}/\text{V}$	-0.35	-0.247	-0.686	-0.899	-1.032	-1.098	Ag <sup>+</sup> /Ag
	-0.6	/	/	-1.0	/	-1.85	AgCl/Ag

66.50 g/mol, 熔点 931 K。在 1 000K 时的密度为 1.563 kg/dm<sup>3</sup>, 导电率 2.418 Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>, 是一种简单的离子混合物<sup>[3]</sup>。

金属钛在 KCl-NaCl 熔盐体系中, 存在有二价、三价和四价 3 种氧化态, 表 1<sup>[4]</sup>所示为 Flengas、Chen 等人测定的 KCl-NaCl 熔盐中各价态钛离子之间, 以及其与金属钛之间的标准电极电位。由表中的数据可以看出, 钛离子在 KCl-NaCl 熔盐体系中的沉积过程, 高价钛离子首先要被还原为低价, 然后才能进一步被还原成金属钛。即高氧化态钛离子在该熔盐体系中的还原过程应为:



这与其他研究人员的实验结果相符<sup>[5-7]</sup>。

## 2 实验方法

实验所采用的装置如图 1 所示。实验中所选用的试剂均为分析纯级别的。以摩尔比为 1:1 的熔融 NaCl-KCl 的共晶体系作为溶质, 实验温度选定为 700℃。钛离子以  $K_2TiF_6$  添加剂的形式加入熔融盐。实验用加热装置使用的是上海实验电炉厂生产的 SG2-5-12 型坩埚电阻炉, 电源选用河北邯郸晶光电镀设备总厂生产的 GDYA30/12 型电镀实验用电源和 SMD-30 型数控双脉冲电镀电源。具体的实验操作过程为: 将分析纯的氯化钠、氯化钾在干燥箱内 100℃下干燥 10 h 后, 按 1:1 (摩尔比) 的比例称取, 充分混匀, 装入氧化铝坩埚, 将坩埚置于反应器内, 反应器密封后在室温下开始抽真空, 缓慢升温, 当升温至 500℃时, 停止抽真空, 在氩气流动状态下继续加热到 680℃。插入预电解电极 (以石墨电极作为阳极、碳钢电极作为阴极), 外加 2 V 的低电压下对熔融盐进行预电解以除去杂质, 同时继续升温达到实验所需温度。用循环伏安法进行残余电流检验, 当残余电流小于 1 mA/cm<sup>2</sup> 时, 停止预电解, 向熔融盐中加入定量的  $K_2TiF_6$  添加剂, 待溶质稳定后, 插入工作电极, 以钛板作为阳极, 按选定的操作参数, 在双脉冲电流作用下, 对碳钢基体进行金属钛的电镀。电镀结束, 在氩气保护下, 待镀片冷却后将其取出。

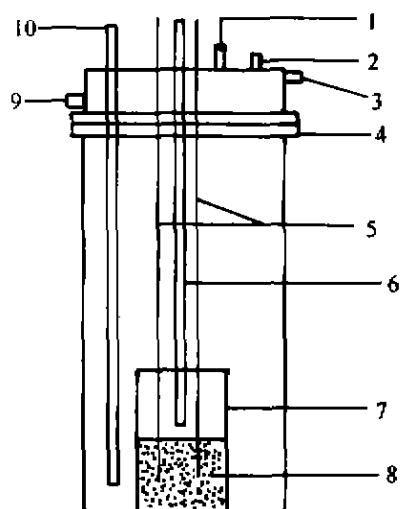


图 1 反应装置示意图

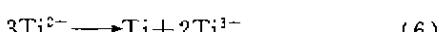
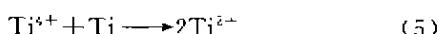
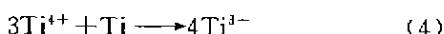
Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

1. connected to vacuum pump, 2. gas outlets, 3. cooling water out, 4. ring flange, 5. electrode, 6. thermocouple, 7. crucible, 8. molten salt, 9. cooling water in, 10. argon inlets

## 3 结果及分析

### 3.1 $K_2TiF_6$ 加入量对实验的影响及分析

电解质中钛离子的含量对电镀的结果具有一定影响。由于在 KCl-NaCl 熔盐体系中钛的电沉积过程中, 钛离子在熔盐中的传质是整个过程的限制性环节, 电解质中的钛离子含量过低, 将不利于金属钛在阴极基体的连续析出。在实验中发现, 适当的增加  $K_2TiF_6$  的加入量对获得合格的金属镀层起到了一定的促进作用, 但是当  $K_2TiF_6$  在熔融盐中的含量大于 1% (摩尔浓度, 下同) 后, 继续增大其加入量, 加大了实验难度, 在基体金属表面只得到一些斑状镀层或根本无法得到金属镀层。分析认为以  $K_2TiF_6$  形式加入的钛离子, 在熔融盐中以  $TiF_6^{2-}$  络合离子的形式存在, 其价态为四价。由前后的机理部分的分析表明, 在熔融 NaCl-KCl 的共晶体系中, 四价钛离子的还原必须先经过向三价、二价钛离子的转化后才能最终还原得到金属钛, 多步骤的还原过程导致了体系的复杂化, 必然影响到镀层的质量。在熔融盐中存在的各种价态的钛离子中, 二价钛离子只需一步还原即可得到金属钛, 过程影响因素简单, 因此在实验过程中, 应尽量提高熔融盐体系中二价钛离子的浓度。在操作中, 我们在加入  $K_2TiF_6$  添加剂后, 向熔融盐中加入纯金属钛, 让其与  $TiF_6^{2-}$  充分接触, 以降低熔融盐体系中钛离子的氧化态, 获得更高浓度的低价金属钛离子。然而随着熔融盐中  $K_2TiF_6$  加入量的改变, 将影响到溶质中金属钛离子络合离子存在形式的变化。按照 Chen 等的分析<sup>[6]</sup>, 在 NaCl-KCl 熔融体系中, 由于溶质为氯化物体系, 当溶质中  $TiF_6^{2-}$  浓度很低时 (小于 0.8%), 可以假设组元中的四价钛离子络合物是通过  $TiF_xCl_y^{(x+2)-4-}$  络合离子从  $TiF_x^{(x-4)-}$  转变为  $TiCl_y^{(y-4)-}$ 。络合离子结构的变化, 影响着四价钛离子与金属钛之间反应的进行。而从稳定性的角度出发, 金属钛离子氯化物络合离子的稳定性较金属钛离子氯化物络合离子的稳定性更强, 即增加  $K_2TiF_6$  的加入量, 使得四价钛离子在电镀前被还原成低价钛离子的难度增大, 从而在现实中熔融盐体系中的二价钛离子浓度并没有增加。这与 Chen 等<sup>[6]</sup>在研究 NaCl-KCl 熔融盐体系中金属钛与金属钛离子间电化学反应时所获得的结论相符。他们认为, 在 973 K 下 KCl-NaCl 熔融盐体系中, 当熔盐中的  $K_2TiF_6$  的浓度高于 2.8% mol 时, 发生如 (4) 式所示的反应; 当  $K_2TiF_6$  的浓度低于 0.8% mol 时, 反应如 (5) 和 (6) 式所示。



研究中认为, 当 KCl-NaCl 熔融盐体系中  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  的加入量不超过 1% 摩尔浓度时, 增加  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  的加入量有助于溶质中二价钛离子浓度的提高, 对提高电镀层质量有利。继续加大  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  的加入量, 由于电解质中的钛离子多以  $\text{TiF}_2^{4-4+}$  络合离子的形式存在, 妨碍了四价钛离子与金属钛反应生成低价钛离子的进行, 导致电解质中的低价钛离子的含量不增反降, 因此对电镀质量的提高起到负面影响。所以, 在实验中所选取的  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  加入量为 1% mol。

### 3.2 脉冲电流在熔融盐电镀钛中的应用

按照段淑贞等<sup>[8]</sup>对金属钛离子在碳钢基体上的成核过程的研究可以知道, 在 KCl-NaCl 熔融盐体系中, 低价钛离子在碳钢基体上的电沉积存在明显的成核过程。因此在电镀的初期阶段, 使用高的过电位有利于在碳钢基体上获得致密的金属钛晶核。但在我们的实验研究中, 使用直流电镀的方法进行碳钢基体上金属钛的电镀时发现, 在高过电位下并没有获得合格的钛镀层。分析认为, 这一现象的出现其实与熔融盐电镀钛过程中离子的扩散为整个过程的限制性环节的特性密切相关。过高的过电位, 虽然有利于钛离子在碳钢基体上的成核, 但是在整个电镀过程中, 钛离子的扩散速度不能够满足电沉积的需要, 因而无法在阴极基体上得到合格镀层, 因而过高的过电位反而对熔融盐的直流电镀产生了不利。使用脉冲电流电镀具有增加阴极的活化和降低阴极浓差极化的能力, 在电镀过程中, 当电流导通时, 允许接近阴极的金属离子充分地在阴极上沉积, 而当电流关断时, 阴极周围的放电离子又恢复到初始浓度。因此改善了离子扩散为控制环节的电镀过程。我们在实验中, 采用高电流密度下的脉冲电流进行了金属钛在碳钢基体上的电沉积时, 发现在持续的高脉冲

电流作用下, 阴极基体上没有得到合格的钛镀层, 经扫描电镜分析表明, 在碳钢金属表面只得到了一些金属钛的散点。分析认为, 造成这一结果的原因仍与电镀过程中钛离子的扩散为限制环节有关。在形核完成后, 电流密度过高(过电位过大)将产生一系列不利于电镀的影响, 它将妨碍晶核的长大, 最终在阴极基体金属表面形成枝状或粉末状沉积物而根本不可能得到合格的金属镀层。因此在形核结束后, 应该在低过电位下使晶体成长。为了克服高脉冲对晶核长大的不利影响, 在电镀过程中对电镀工艺进行了改进, 采取了改变脉冲频率的方法, 即在电镀的开始阶段, 使用高脉冲电流进行电镀, 以增大电镀的过电位, 提高金属钛在碳钢阴极基体上的晶核密度, 有利于获得高的覆盖率, 在形核完成后, 减小通断比、在相对较低的脉冲频率下进行电镀, 以便降低过电位, 使晶核在低的过电位下充分生长。图 2 为在这一工艺

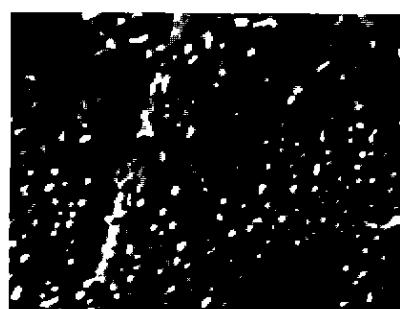


图 2 脉冲电流电镀获得的钛镀层形貌

Fig. 2 Coating morphology of titanium by pulse-current electroplating,  $\times 200$

下碳钢基体上获得的金属钛镀层的 SEM 形貌照片, 比在持续高电流密度下电镀的结果有了非常明显的改善。在阴极碳钢基体表面, 得到了较好的金属钛镀层, 但此时得到的镀片的表面平整性不好, 也就是说电镀过程中生成枝状晶体的趋势并没有得到很好的抑制。为此我们又采用了正、负脉冲周期换向电流电镀的新方法, 此方法得到的镀层如图 3, 这种方法就是在正向脉冲电流的基础上, 周期性的施加反向脉冲

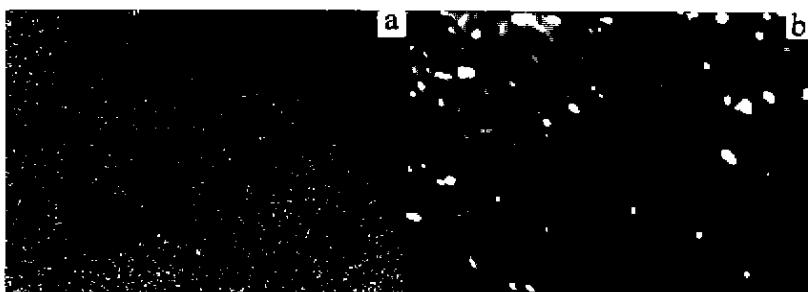


图 3 周期换向电流电镀法获得镀层钛的分布图 (a) 和组织形貌图 (b)

Fig. 3 Microstructure (a) and morphology (b) of titanium by exchange pulse-current electroplating,  $\times 200$

电流，在以正向脉冲电流导通时，在阴极碳钢基体上进行金属钛的脉冲电镀，而反向电流导通时，阴极金属基体上的钛镀层开始溶解，由于反向电流的导通时间很短（为毫秒级），且与正向电流的导通时间相比，反向电流的导通时间仅为正向电流导通时间的10%以下，因此所谓的阴极基体上钛镀层的溶解其实仅为镀层中突起部分的溶解，这刚好起到了抑制枝状晶的生长，保证镀层平滑的作用。在操作中，再配合使用改变脉冲频率的方法，结果在碳钢基体上获得了表面形态好的金属钛镀层。图3a为采用这一工艺在碳钢基体上得到的钛镀层在扫描电镜分析后得到的金属钛的分布情况，图3b为金属钛镀层形貌图。与单脉冲变频电镀的结果相比，不论从表面形态还是从金属钛的分布等多方面，都有了不小的改善。

## 4 结 论

1) 使用NaCl-KCl(1:1mol)熔融盐体系进行熔融盐电镀钛时，添加剂( $K_2TiF_6$ )的加入量为1%（摩尔浓度）是比较合适的。

2) 使用脉冲电流电镀的方法能有效的抑制熔融盐电镀过程中离子扩散为过程限制环节带来的不利，特别是使用正、负换向双脉冲电流电镀的方法可以改善熔融盐电镀钛的镀层质量。

## 参考文献 References

[1] Luo Guozhen(罗国珍), Zhou Lian(周廉), Den Ju(邵

- 炬), R & D of Titanium in China [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 1997; 26(5): 1~6
- [2] Inman D and White S H. The Production of Refractory Metal by the Electrolysis of Molten Salts [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1978; 8: 375~390
- [3] Xie Gang(谢刚). *Theory and Applications of Molten Salt*(熔融盐理论与应用) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 229
- [4] Girginov A, Tzverkoff T Z et al. Electrodeposition of Refractory Metals (Ti, Zr, Nb, Ta) from Molten Salt Electrolytes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995; 25: 993~1 003
- [5] Duan Shuzhen(段淑贞), Qiao Zhiyu(乔芝郁). *Molten Salt Chemistry—Principle and Application*(熔盐化学—原理和应用) [M]. Beijing: The Metallurgical Industry Press, 1990: 221
- [6] Chen Guang-Sen, Masazumi Okido and Takeo Oki. Electrochemical Studies of Reaction between Titanium Ions in the KCl-NaCl Molten Salt System at 973 K [J]. *Journal of Applied Electro-Chemistry*, 1987; 17: 849~856
- [7] Chen Guang-Sen, Masazumi Okido and Takeo Oki. Electrochemical Studies of Titanium Ions ( $Ti^{4+}$ ) in Equimolar KCl-NaCl Molten Salts with 1wt%  $K_2TiF_6$  [J]. *Electrochemical Acta*, 1987; 32: 1 637~1 642
- [8] Dun Shuzhen(段淑贞), Kang Ying(康莹) et al. Fundamental Research about Titanium Electroplating in Molten NaCl-KCl [J]. *Rare Metal*(稀有金属), 1993; 17(5): 348~350

## Study of Titanium Electroplating in Molten NaCl-KCl

Chen Shurong<sup>1,2</sup>, Xie Gang<sup>1</sup>, Zhang Xiongfei<sup>1</sup>, Cui Heng<sup>1</sup>, Wang Dajian<sup>1</sup>

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China)

(2. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China)

**Abstract:** The effect of current density on electroplating titanium in molten NaCl-KCl was studied, and a comparison made of the different between the effects of direct current and pulse-current in molten-salt electroplating. The new technique of pulse-current molten salt electroplating and its improvement of the diffusion-limited process was studied. A good Ti coating has been obtained on the surface of metal substrate.

**Key words:** titanium; molten salt; electroplating

**Biography:** Chen Shurong, Ph. D, Professor, The Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-5156037