

В. В. Чаевский, ст. преподаватель; В. Б. Дроздович, доцент; В. В. Углов, профессор (БГУ)

ВЛИЯНИЕ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Mo-ПОКРЫТИЙ НА Ni-ОСНОВЕ

The Mo-coatings were formed by the method of condensation from a plasma phase in a vacuum with ion bombardment of Ni-surfaces. The investigations of the changes of element, phase composition coatings, the surface morphology as well as electrochemical behavior in alkaline solution after treatment by compression plasma flows were studied. Mo-coatings contain separate obtained cubic α – Mo phase and fragmentary solid solution Mo in Ni. Such coatings exclude hydrogenation of Ni foundation in alkaline solution and possess enlarged electrocatalytic properties while emitting hydrogen and oxidgen.

Введение. В настоящее время продолжают интенсивные поиски путей повышения водород-углеродного отношения при аккумуляции водорода до практически приемлемого уровня с целью применения в топливных элементах для транспортных средств или большой и малой стационарной энергетики. Сплав Ni – Mo используется как самостоятельное высокоэффективное каталитическое покрытие в качестве электрода-катализатора, а также в роли подслоя для многослойных катализаторов, как составная часть ренеевских сплавов Ni – Al – Mo, Ni – Mo – Ti – Al, Ni – Mo – Zn и др. [1]. Особое внимание в этом направлении уделяется композитам на их основе, которые в свою очередь могут быть применены как электродные материалы прежде всего для обратимой водородной реакции.

В последнее время среди методов обработки поверхности различных материалов широко изучаются и начинают использоваться способы, основанные на высокоэнергетических технологиях, и методы, комбинирующие различные технологии. В результате чего значительно возрастают физико-механические, антикоррозионные и другие свойства обрабатываемых материалов, что позволяет существенно расширить их области применения [2]. Анализ современного состояния исследований в области поверхностной обработки материалов показывает широкие возможности лазерной обработки, основанной на способности лазерного излучения создавать на малом участке поверхности высокие плотности теплового потока, необходимые для интенсивного нагрева или расплавления практически любого материала, что приводит к изменению механических свойств поверхности [3]. Тем не менее, в сравнении с лазерной обработкой, плазменная модификация поверхности имеет ряд преимуществ, заключающихся в большей величине обрабатываемой площади, возможности ионной имплантации плазмообразующего вещества и сравнительно малом времени воздействия.

Целью данной работы было исследование состава и электрохимических свойств поверх-

ности никеля, обработанной молибденом, с помощью комбинирования нескольких ионно-плазменных методов.

Экспериментальная часть. Mo-покрытия осаждались на никелевую фольгу методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) на установке типа «Булат» в два этапа [4]. Проводилась предварительная обработка ионами молибдена в вакууме (10^{-3} Па) при отрицательном потенциале подложки -1 кВ. Покрытия наносились при опорном напряжении $U_{оп} = 120$ В, при токе горения дуги катода 180 А, в атмосфере азота при давлении 10^{-1} Па. Температура при осаждении соответствовала $400\text{--}450^\circ\text{C}$. Толщина покрытий составляла $2\text{--}3$ мкм.

Компрессионные плазменные потоки получали с помощью магнитоплазменного компрессора (МПК) компактной геометрии, в котором ускорение плазмы в аксиально-симметричной системе двух электродов сопровождается ее сжатием за счет взаимодействия продольной составляющей тока с собственным азимутальным магнитным полем [5]. МПК, плазмообразующим веществом которого являлся азот, работал в режиме «остаточного газа» при давлении в диапазоне $100\text{--}500$ Па. Длительность разряда составляла 100 мкс. Количество разрядов изменяли от 1 до 5. Скорость плазмы компрессионного потока составляла $(4\text{--}7) \cdot 10^6$ см/с. Температура плазмы находилась в пределах $10^4\text{--}10^5$ К [6].

Морфология сформированных покрытий и элементный состав полученных соединений определялись методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1455VP. Фазовый состав полученных покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) посредством дифрактометра ДРОН-4.0.

Электрокаталитические свойства полученных образцов изучались вольтамперометрически с линейной разверткой потенциала в 1 М КОН среде при температуре $t = 20^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение. Полученные результаты РЭМ-исследований поверхности

образцов (рис. 1) подтверждают данные, что при воздействии компрессионных плазменных потоков (КПП) на образцы осуществляется нагрев поверхностных слоев, плавление покрытия и части подложки, а затем жидкофазное перемешивание обоих компонентов.

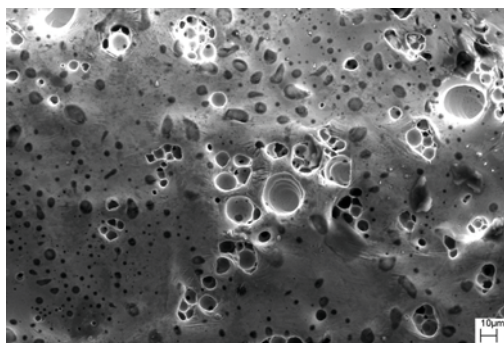


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности образца Ni (фольга) / Mo – КИБ после обработки КПП

Рентгеноструктурный анализ показывает, что при КИБ-осаждении молибдена на Ni-фольгу образуется отдельная фаза α – Mo с объемно центрированной кубической (ОЦК) структурой, не взаимодействующая с основой (рис. 2).

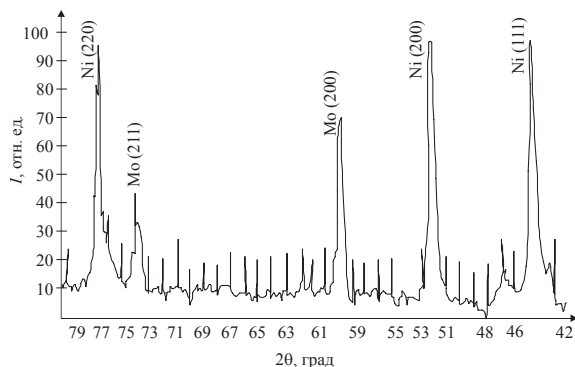


Рис. 2. Рентгенограмма Ni-фольги с Mo-покрытием

При КПП-обработке Mo-покрытия формируются отдельные фазы молибдена и никеля (рис. 3).

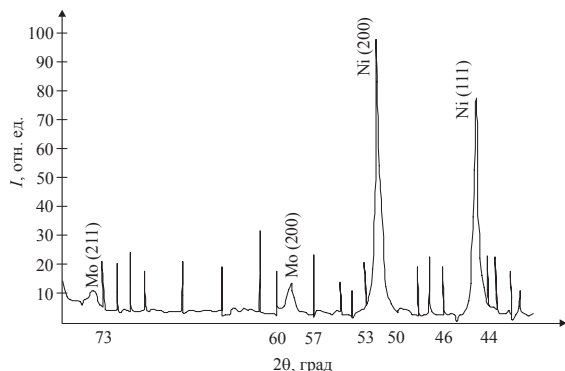


Рис. 3. Рентгенограмма образца Ni (фольга) / Mo – КИБ после обработки КПП

При этом увеличение мощности КПП приводит к уменьшению фазы α – Mo в поверхностном слое Ni-основы, о чем свидетельствует снижение интенсивности пика фазы молибдена на рентгенограммах. Уменьшение концентрации металлической составляющей в КИБ-покрытиях при обработке КПП объясняется увеличением поглощенной энергии и глубины легирования металла [7].

При определенном режиме обработки КПП образуется твердый раствор внедрения молибдена в никель Ni(Mo, N) со значительным преобладанием Ni-компонентов, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (рис. 4), показывающими смещение положения дифракционных максимумов в область больших дифракционных углов, и рентгеноспектрального микроанализа (таблица).

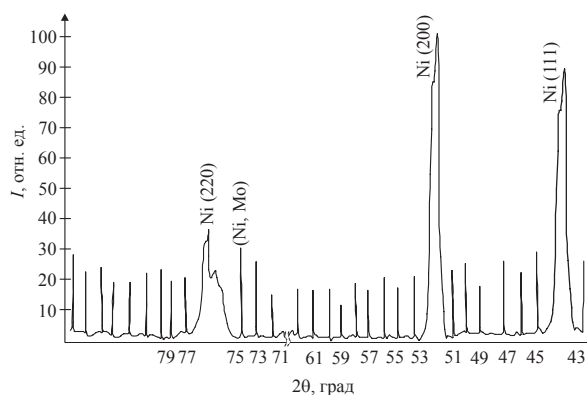


Рис. 4. Рентгенограмма Ni-фольги с Mo-покрытием после обработки КПП (количество импульсов $n = 1$)

Таблица

Результаты микроанализа образца Ni (фольга) / Mo – КИБ после обработки КПП

Элемент	Концентрация, ат. %	Погрешность, ат. %
Ni	92,60	$\pm 9,63$
Mo	4,71	$\pm 0,62$
Примеси	2,48	$\pm 0,82$

Полученные циклические вольтамперометрические (ЦВА) кривые (рис. 5) образцов Ni (фольга) / Mo – КИБ после обработки КПП демонстрируют значительное подобие с ЦВА-кривыми для эталонного никеля, тем самым подтверждая доминирование Ni-компонентов в поверхностном слое практически для всех образцов. Вольтамперометрические исследования, проведенные в 1 М КОН среде для образцов после обработки КПП, показали, что при потенциале $-0,2$ В происходит незначительное растворение молибдена только при первом цикле линейной развертки потенциала (рис. 5). При дальнейшем циклировании развертки потенциала в щелочном электролите исследуемые

покрытия проявляют высокую электрокаталитическую активность при выделении кислорода и водорода.

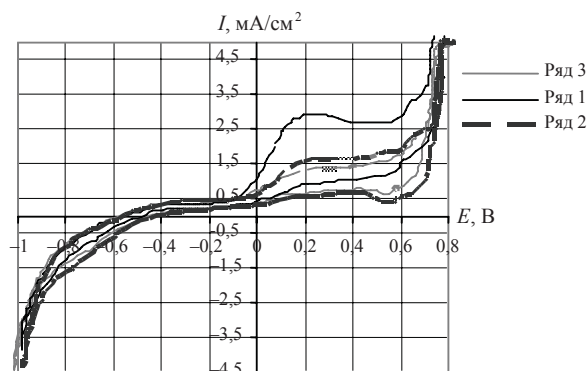


Рис. 5. Потенциодинамические iE -кривые образца Ni (фольга) / Мо – КИБ после обработки КПП

Необходимо отметить, что Мо – КИБ-покрытия, нанесенные на никель, показывают более стабильные электрокаталитические свойства при выделении водорода и кислорода только после нескольких циклов поляризации в области потенциалов от $-1,2$ до $+0,9$ В (рис. 5).

Заключение. Суммируя результаты проведенных исследований состава и свойств Мо-покрытий, нанесенных методом КИБ с последующей обработкой компрессионными плазменными потоками на никелевую фольгу, показали, что такие покрытия образуют отдельную конденсированную фазу α – Мо с ОЦК-структурой. При обработке КПП с плотностью мощности импульсов $1,3\text{--}4,0 \cdot 10^5$ Вт/см² и их количестве от 1 до 5 на никелевой основе образуется фрагментарно твердый раствор внедрения молибдена со значительным преобладанием Ni-компонентов.

Следует отметить, что полученные ионно-плазменные молибденовые покрытия после электрохимической поляризации в области потенциалов от $-1,3$ до $+0,9$ В в щелочном электролите исключают процессы наводороживания никелевой основы. Эти результаты представляют повышенный интерес ввиду того, что актуальной задачей в промышленности является снижение наводороживания стальных и других

конструкционных материалов, приводящее к их охрупчиванию с последующей ускоренной коррозией и потере прочностных свойств.

Литература

1. Отечественные электролизеры – необходимая составляющая водородной энергетики в России / Н. В. Кулешов [и др.] // Сб. тр. Междунар. симп. по водородной энергетике, Москва, 1–2 нояб. 2005 г. / МЭИ. – Москва, 2005. – С. 156–163.

2. Получение и свойства комбинированных Ni – (Ti, Cr)N и Ti – Cr – N покрытий на стали / В. В. Чаевский [и др.] // Покрытия и обработка поверхности. Эффективность, качество, конкурентоспособность: тез. докл. 5-й Междунар. конф., Москва, 9–11 апр. 2008 г. / РХТУ. – Москва, 2008. – С. 151–153.

3. Галенко, П. К. Высокоскоростная кристаллизация конструкционной стали при лазерной обработке поверхности / П. К. Галенко, Е. В. Харанжевский, Д. А. Данилов // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – Вып. 5. – С. 48–55.

4. Вакуумно-плазменные технологии формирования высокотвердых и износостойких материалов на основе нитридов переходных материалов / В. В. Углов [и др.] // ФТТ-2007: сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 23–26 окт. 2007 г.: в 3 т. / БГУ. – Минск, 2007. – Т. 3. – С. 290–292.

5. The effect of dense compression plasma flow on silicon surface morphology / V. V. Uglov [et al.] // Surf. Coat. Techn. – 2002. – Vol. 158/159. – P. 272–275.

6. Materials modification by compression plasma flows / V. V. Uglov [et al.] // Proceedings of 9th International Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, Sept. 21–26, 2008. – Tomsk, 2008. – P. 153–157.

7. Углов, В. В. Воздействие компрессионных плазменных потоков на систему хром/титан / В. В. Углов, В. И. Шиманский, Н. Н. Черенда // Быстрозакаленные материалы и покрытия: сб. тр. 7-й Всерос. с междунар. участием науч.-техн. конф., Москва, 2–3 дек. 2008 г. / МАТИ. – Москва, 2008. – С. 208–212.