

УДК 621.793:539.234:539.534.9

Доц. В. В. Поплавский; доц. О. Г. Бобрович; доц. А. В. Дорожко
(БГТУ, г. Минск)

МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОЙ В ПРОЦЕССЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Вследствие образования на поверхности титана оксидной пленки в атмосферных условиях, а также пассивации в растворах электролитов без приложения потенциала металл обладает высокой коррозионной стойкостью. Этим обусловлено применение титана в качестве электродного материала в прикладной электрохимии, чаще всего в качестве основы так называемых малоизнашиваемых анодов [1]. В частности, титан и его сплавы применяются для изготовления токовых коллекторов (биполярных пластин) топливных элементов и электролизеров получения водорода с полимерным мембранным электролитом [2]. При использовании в качестве электролита перфторированной мембраны Nafion, материал которой представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий сульфогруппы, в условиях работы топливного элемента рабочие поверхности токовых коллекторов, контактирующие с мембранно-электродным блоком, подвержены электрохимической коррозии вследствие достаточно высокой агрессивности среды, содержащей анионы SO_4^- и F^- [2]. Для достижения оптимального функционирования таких устройств требуется модифицирование поверхности материалов путем формирования коррозионно-устойчивых, а также каталитически активных слоев, что может быть обеспечено легированием поверхности материалов металлами.

Формирование исследуемых слоев на поверхности технически чистого титана (сплава ВТ1-0) проведено в процессе ионно-ассистируемого осаждения ряда металлов в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ионы осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностным слоем подложки ускоренными ионами того же металла проводили в экспериментальной установке, соответственно, из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Частота следования импульсов разряда составляла 50 Гц. Ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 10 кВ. В рабочей камере поддерживался вакуум $\sim 10^{-2}$ Па. Легирование поверхности проводили ионами переходных металлов (Cr, Zr, W, Mo, Eг и др.) с целью изме-

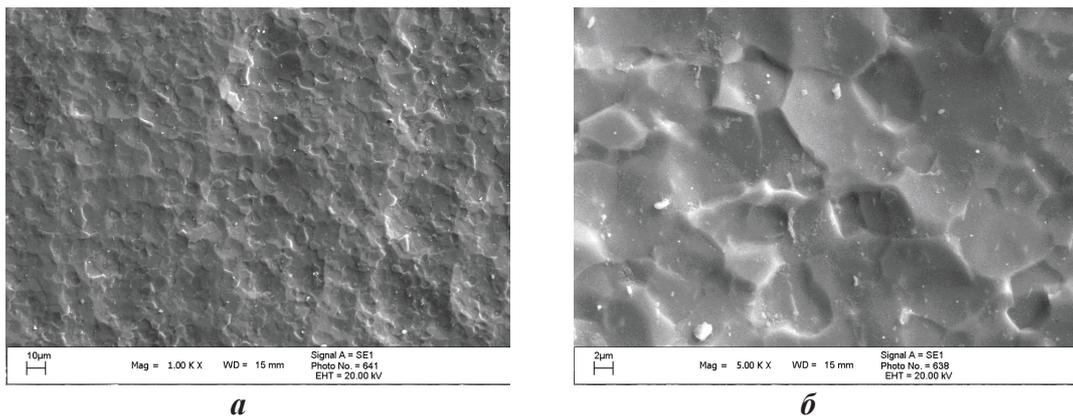
нения коррозионных свойств и благородных металлов (Pt, Ir) для достижения каталитической активности.

Морфологию и состав поверхности легированных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии совместно с рентгеновским энергодисперсионным микроанализом, а также с применением спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния. Электронно-микроскопические исследования и энергодисперсионный анализ выполнены с применением микроскопа JSM-5610LV и спектрометра EDX JED-2201 (JEOL), а также микроскопа LEO 1455 VP (Karl Zeiss Group) в сочетании со спектрометром Aztec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments). Исследования методом спектрометрии резерфордовского рассеяния проведены на ускорительном комплексе AN-2500 (High Voltage Engineering Europe).

Морфология легированных слоев, формируемых ионно-ассистируемым осаждением металлов из плазмы вакуумного дугового разряда, по данным электронной микроскопии, не претерпевает изменений в процессе ионно-лучевой обработки. Атомы легирующего металла в составе слоя распределены практически равномерно за исключением кластеров размером порядка нескольких микрометров, наличие которых обусловлено осаждением капель металла из электродугового ионного источника. Например (рис. 1, 2), слой, легированный в процессе ионно-ассистируемого осаждения хрома, воспроизводит микроструктуру самой подложки, имеет зеренную структуру с размерами кристаллитов $\sim(5-10)$ мкм. По данным энергодисперсионного анализа в состав исследуемого слоя входят атомы Ti, C, O и Cr. Источниками кислорода являются оксидная пленка на поверхности титанового сплава и сорбция газа из остаточной атмосферы вакуумной камеры; источником углерода – сорбция углеводородов – компонентов вакуумного масла. Содержание хрома невелико, составляет, по данным энергодисперсионного анализа, около 1 %. Следует, однако, отметить, что метод дает информацию об элементном составе поверхностного слоя толщиной ~ 1 мкм. Тогда как толщина модифицируемого методом ионно-ассистируемого осаждения поверхностного слоя по данным спектрометрии резерфордовского рассеяния составляет несколько десятков нанометров с атомным содержанием осаждаемого металла ~ 10 %. Капельная фаза представлена частицами хрома с оксидной пленкой на их поверхности (рис. 2).

На рис. 3 приведен спектр резерфордовского обратного рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоя, сформированного на сплаве титана осаждением хрома. Содержание атомов хрома в слое составляет $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. По данным спектромет-

рии резерфордовского рассеяния в составе слоя содержится незначительное количество атомов материала подложки (титана) и наряду с легирующим металлом преобладают другие элементы, прежде всего кислород, углерод и водород (вероятнее всего в составе примесей углеводородов). Легированный металлом слой локализован практически в оксидной пленке на поверхности подложки. Такое распределение элементов в слое имеет место при легировании поверхности материалов ионами переходных металлов, обладающих геттерными свойствами.



a — $\times 1000$; *b* — $\times 5000$

Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображения участков поверхности образца сплава ВТ1-0 с поверхностным слоем, легированным в процессе ионно-ассистированного осаждения хрома из плазмы импульсного дугового разряда

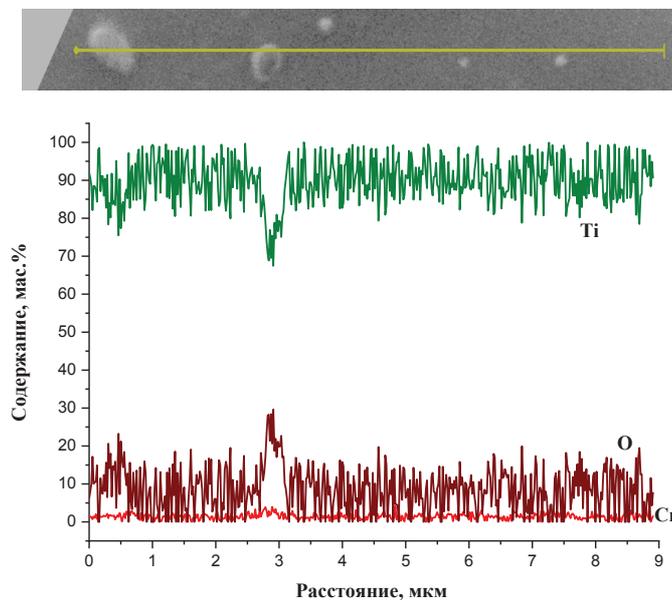


Рисунок 2 – Распределение элементов вдоль линии сканирования в поверхностном слое образца сплава ВТ1-0, сформированном в процессе ионно-ассистированного осаждения хрома

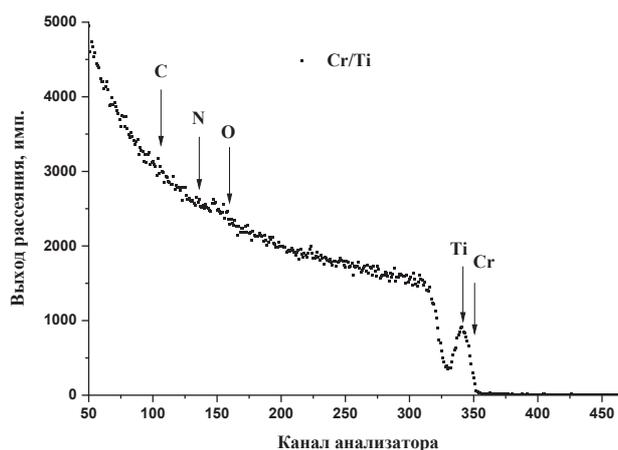


Рисунок 3 – Спектр резерфордовского рассеяния ионов ^4He на поверхности образца сплава VT1-0 со слоем, легированным в процессе ионно-ассистируемого осаждения хрома ($E_0 = 1,4$ МэВ)

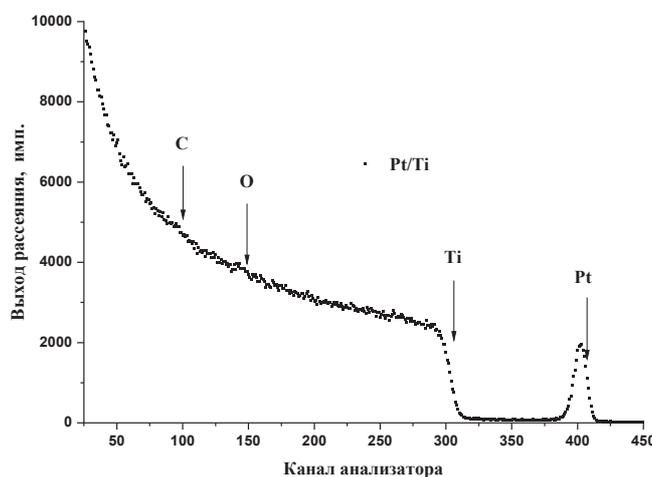


Рисунок 4 – Спектр резерфордовского рассеяния ионов ^4He на поверхности образца сплава VT1-0 со слоем, легированным в процессе ионно-ассистируемого осаждения платины ($E_0 = 1,5$ МэВ)

При формировании слоев, легированных металлами, не обладающими геттерными свойствами (например, Pt, Ir), такой эффект не наблюдается; содержание примесей меньше и в составе слоев содержатся атомы осажденного металла и материала титановой подложки (рис. 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М: Химия, 1977. – 264 с.
2. Liu J., Chen F., Chen Y., Zhang D. Plasma Nitrided Titanium as a Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell // J. Power Sources. – 2009. Vol. 187. – P. 500–504.