

В. Г. Матыс, доц., канд. хим. наук;
О. Г. Бобрович, доц., канд. физ.-мат. наук;
В. В. Поплавский, доц., канд. физ.-мат. наук
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ МОЛИБДЕНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИСХОДНОГО И АЗОТИРОВАННОГО ТИТАНА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКАМИ ФТОРИД-ИОНОВ

Титан может использоваться в качестве конструкционного материала для коллекторов тока в топливных элементах с фторуглеродной мембраной типа Nafion. В условиях работы топливного элемента внутренняя часть коллекторов тока оказывается в очень агрессивных условиях (температура около 80°C, кислая среда и присутствие следовых количеств ионов F⁻ из мембраны) [1]. Для повышения механических свойств титана его поверхность подвергают ионно-плазменному азотированию [2]. Однако часто при этом снижается коррозионная стойкость титана. Для повышения защитных свойств предлагается обработать поверхность исходного и азотированного титана методом ионно-лучевого ассистируемого осаждения [1]. Данный метод позволяет наносить покрытия различных металлов сочетая метод вакуумного осаждения и ионного облучения ускоренными ионами того же металла.

В работе проведены исследования электрохимического поведения образцов азотированного и исходного титана марок ВТ1-0, ВТ6 и ОТ4-1 до и после ионно-ассистируемого осаждения Мо в растворе 1 М Н₂SO₄ + 2·10⁻⁶ М HF, который моделирует коррозионную среду в топливных элементах с протонообменной мембраной. Цель работы – оценка коррозионной стойкости материалов для топливных элементов.

Измерение электрохимических характеристик образцов проводилось с использованием потенциостата Р-40Х по следующей программе: 1) регистрация потенциала разомкнутой цепи в течение 30 мин; 2) регистрация поляризационной кривой в потенциодинамическом режиме (1 мВ/с) в диапазоне потенциалов от -0,7 до +1 В. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного электрода – Pt-проволока.

Потенциалы разомкнутой цепи для всех образцов исходного и азотированного титана без осаждения молибдена находятся в обла-

сти потенциалов пассивного состояния поверхности (рис. 1). Наименьшее значение потенциала разомкнутой цепи (около $-0,2$ В) отмечалось для неазотированного титана марки ОТ4-1. Для азотированных образцов титана этой марки потенциал разомкнутой цепи больше на $0,3-0,4$ В, что указывает на более высокое состояние пассивности поверхности азотированного титана по сравнению с неазотированным. Для образцов титана марки ВТ1-0 и ВТ6 отмечались также высокие значения потенциала разомкнутой цепи ($0,2-0,3$ В).

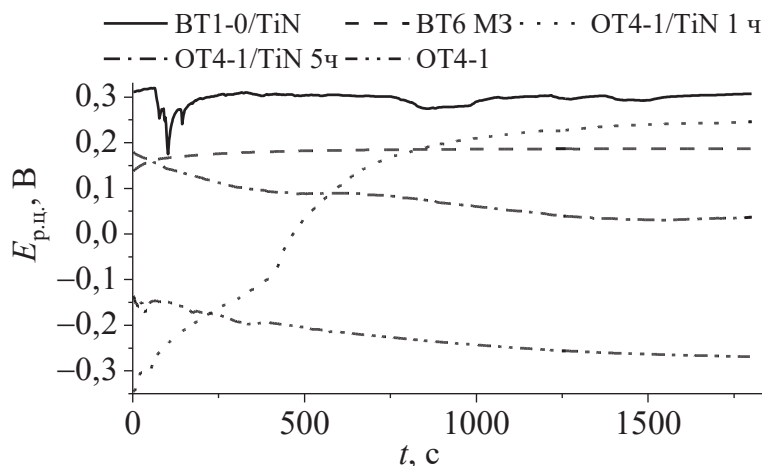


Рисунок 1 – Зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени для образцов исходного и азотированного титана без осаждения Мо; $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-6} \text{ M HF}$

Осаждение молибдена на поверхность неазотированного титана марок ВТ6 и ОТ4-1 приводит к увеличению потенциала разомкнутой цепи (рис. 2). Для ВТ6 это увеличение невелико и составляет примерно 50 мВ. Для ОТ4-1 возрастание составило примерно 350 мВ.

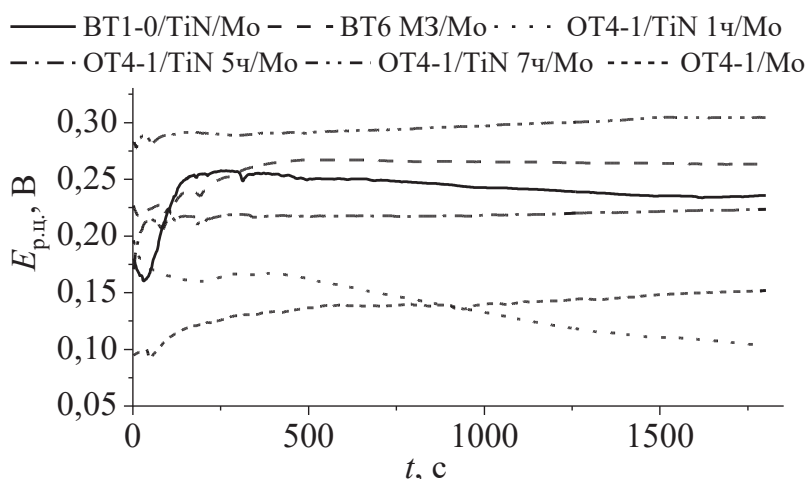


Рисунок 2 – Зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени для образцов исходного и азотированного титана после осаждения Мо; $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-6} \text{ M HF}$

Осаждение молибдена на азотированный титан приводит к снижению потенциала разомкнутой цепи. Величины потенциалов разомкнутой цепи всех исследованных образцов, включая образцы с осажденным молибденом, находятся в пассивной области. Это означает что в целом состояние поверхности, ее пассивные свойства и, соответственно, коррозионная стойкость после осаждения молибдена не меняются.

Поляризационные кривые образцов исходного и азотированного титана до осаждения молибдена представлены на рис. 3. Наибольшие потенциалы коррозии (около $-0,13$ В) и наименьшие токи коррозии (порядка 10^{-6} – 10^{-7} А/см²) наблюдались для образцов азотированного титана марки ВТ1-0 и неазотированного титана марки ВТ6. Для образцов титана марки ОТ4-1 потенциалы коррозии – более отрицательны (от $-0,33$ до $-0,25$ В), а токи коррозии более – высокие (10^{-6} – 10^{-5} А/см²).

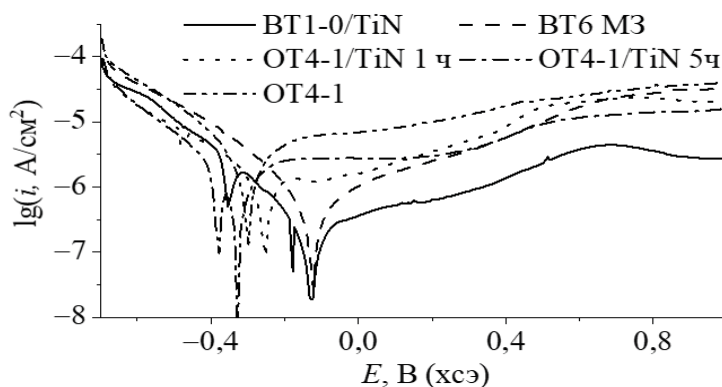


Рисунок 3 – Поляризационные кривые для образцов исходного и азотированного титана без осаждения Мо; 1 М Н₂SO₄ + 2·10⁻⁶ М HF

Поляризационные кривые образцов титана после ионно-ассистируемого осаждения молибдена представлены на рис. 4. Наименьший ток коррозии (меньше 10^{-6} А/см²) отмечался опять для образца азотированного титана марки ВТ1-0.

Для остальных образцов токи коррозии находились в диапазоне 10^{-5} – 10^{-6} А/см². Можно сказать, что осаждение молибдена практически не изменило токи коррозии.

Для образца титана марки ВТ6 ток коррозии несколько увеличился после осаждения молибдена, тогда как для образца неазотированного титана ОТ4-1 – немного уменьшился.

Для азотированных образцов титана марки ОТ4-1 осаждение молибдена незначительно изменяет токи коррозии.

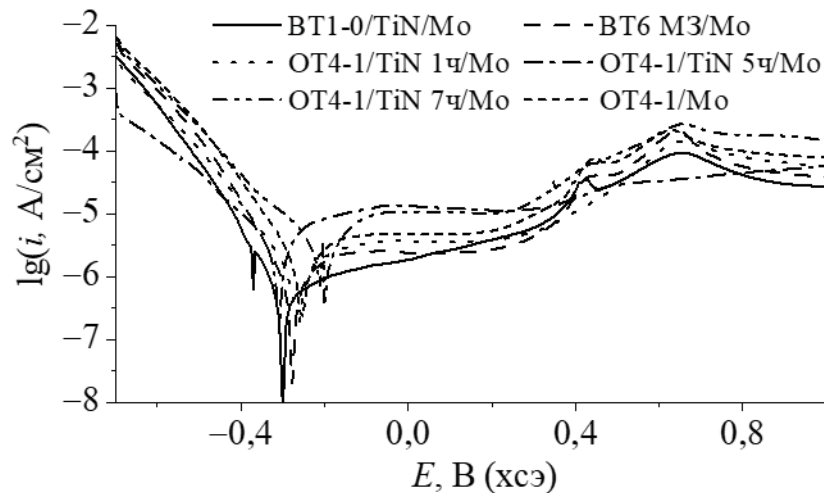
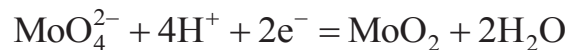


Рисунок 4 – Поляризационные кривые для образцов исходного и азотированного титана после осаждения Mo; 1 М H₂SO₄ + 2·10⁻⁶ М HF

Важной особенностью поляризационных кривых после осаждения молибдена является появление пика тока на анодной ветви поляризационных кривых в области потенциалов 0,4–0,45 В. Для молибдат-ионов известен стандартный потенциал полуреакции



равный 0,406 В (хсэ). Можно предположить, что анодный пик тока на поляризационных кривых в области потенциалов от 0,4 до 0,45 В связан с окислением оксида MoO₂ до молибдат-ионов с переходом их в раствор.

Таким образом, ионно-лучевое ассистируемое осаждение молибдена на поверхность исходного и азотированного титана не приводит к существенному изменению пассивных свойств и, соответственно, коррозионной стойкости поверхности материалов в сернокислой среде с добавками фторид-ионов. В поверхностном слое молибден присутствует в форме оксида MoO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поплавский, В. В. Ионно-лучевое и ионно-плазменное модифицирование поверхности токовых коллекторов топливных элементов / В. В. Поплавский и др. // Труды БГТУ. Сер. 6, Физико-математические науки и информатика. – 2015. – Vol. 179, № 6. – С. 112–116.

2. Yi, P. Effect of plasma electrolytic nitriding on the corrosion behavior and inter-facial contact resistance of titanium in the cathode environment of proton-exchange membrane fuel cells / P. Yi et al // J Power Sources. – 2019. – Vol. 418, № 2. – P. 42–49.