

СОСТАВ И СВОЙСТВА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ЗАЩИТНЫХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЕМЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ПЛАЗМЫ ГАЗОВОГО И ВАКУУМНОГО РАЗРЯДОВ

**Поплавский В.В.¹, Дорожко А.В.¹, Матыс В.Г.¹,
Поболь И.Л.², Смягликов И.П.², Селифанов С.О.²**

¹УО «Белорусский государственный технологический университет»

220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

Телефон +375 17 399 49 60

E-mail: vasily.poplav@tut.by

²ГНУ «Физико-технический институт

Национальной академии наук Беларуси»

220141, Беларусь г. Минск, ул. Купревича, 10

Представлены результаты исследования микроструктуры, состава и коррозионных свойств поверхности титана, модифицированной ионно-плазменным осаждением хрома. Хромсодержащие слои формировали с целью достижения коррозионной устойчивости изготовленных из титана токовых коллекторов топливных элементов с полимерным мембранным электролитом.

В топливных элементах химическая энергия, получаемая при окислении топлива, превращается непосредственно в электроэнергию. Перспективными являются низкотемпературные топливные элементы с полимерным мембранным электролитом, принцип действия которых основан на электрохимическом окислении водорода, метанола и этанола. Основными компонентами топливного элемента являются токовые коллекторы – электроды с каналами для подачи топлива в анодное пространство и окислителя в катодное, являющиеся основой конструкции ячеек топливного элемента, а также мембранно-электродный блок, состоящий из полимерного мембранного электролита и контактирующих с ним каталитических и диффузионных слоев. Через диффузионные слои из углеродных материалов с развитой поверхностью осуществляются подвод к мембранному электролиту топлива и окислителя, токосъем, а также отвод продуктов электрохимической реакции. В качестве электролита чаще всего использу-

ется мембрана Nafion, материал которой представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, способные обеспечивать катионную проводимость. 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^- .

Целью настоящей работы явилось исследование возможности получения защитных слоев на поверхности токовых коллекторов из титана с применением вакуумно-плазменного осаждения хрома, изучение состава и свойств формируемых слоев.

Перед осаждением слоев образцы подвергали химическому травлению в смеси фтористоводородной и азотной кислот, очистке в ультразвуковой ванне и ионно-плазменному травлению в вакуумной рабочей камере.

Хромсодержащие слои на образцах титана BT1-0 и токовых коллекторах, изготовленных из него, получены двумя методами вакуумного осаждения – ионно-плазменным и ионно-ассистируемым.

Ионно-плазменное формирование покрытий проводили с применением установки УРМЗ.279.070 осаждением из катодно-дуговой эрозионной плазмы, генерируемой дуговым источником с катодом из хрома, в среде азота – для получения покрытий из нитрида хрома и углекислого газа – для получения покрытий из оксикарида хрома. Толщина покрытий составила ~ 2 мкм.

Формирование поверхностных слоев с применением технологии ионно-ассистируемого осаждения (IBAD – ion-beam assisted deposition) осуществляли в экспериментальной установке осаждением хрома из плазмы вакуумного электродугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ионы осаждаемого металла. Ускоряющее напряжение составляло 10 кВ, вакуум – $\sim 10^{-2}$ Па.

Микроструктуру и состав получаемых слоев анализировали методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа с применением микроскопа LEO 1455 VP и кремний-дрейфового спектрометра AZtec Energy Advanced X-Max80. Энергия электронов, сканирую-

щих исследуемую поверхность, составляла при этом 20 кэВ. Проведены также исследования поверхности образцов методом спектрометрии резерфордского обратного рассеяния с применением ускорительного комплекса АН-2500. Начальная энергия ионов гелия ^4He составляла 1,4 МэВ; угол рассеяния – 170°.

Исследование коррозионной устойчивости образцов проведено электрохимическим методом поляризационных кривых в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве коррозионной среды использовали раствор $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-6}\text{ M HF}$. Электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод (Ag/AgCl), противозлектродом – платиновая проволока. Измерения проводили при температуре 70–80°C с применением потенциостата IPC Pro MF. Для поддержания рабочей температуры использовался жидкостный термостат U2. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Условия коррозионных испытаний (состав раствора и температура) обусловлены целью формирования слоев и моделируют условия работы токовых коллекторов топливных элементов прямого окисления метанола и этанола с полимерным мембранным электролитом в виде ионообменной мембраны Nafion.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что микроструктура покрытий, получаемых ионно-плазменным осаждением, зависит от состава и существенно различается для нитридных (рис. 1а) и оксикаридных (рис. 1б) слоев. Морфология слоев, сформированных ионно-ассистируемым осаждением хрома из плазмы вакуумного дугового разряда, воспроизводит микроструктуру самой подложки (рис. 1в).

Электронно-зондовый микроанализ элементного состава поверхности образцов обнаруживает содержание в анализируемом слое атомов осажденных элементов и титановой подложки, а также примесей кислорода и углерода. Так, в покрытии, полученном ионно-плазменным осаждением оксикарида хрома, содержится примерно 25 мас.% Ti, 35 мас.% Cr, 12 мас.% C, 28 мас.% O. В слое, полученном ионно-ассистируемым осаждением хрома, его содержание около 3 мас.%; содержание Ti ~64 мас.%, C – ~17 мас.%, O – ~16 мас.%.

На рис. 2 приведены спектры резерфордского рассеяния ионов гелия на ядрах атомов элементов, входящих в состав поверхности исследуемых материалов. Ионно-ассистируемое осаждение хрома приводит к формированию хромсодержащего слоя толщиной ~50 нм (спектр $\text{Ti/Cr}_{(\text{IBAD})}$). В составе покрытий из нитрида и оксикарида хрома, формируемых ионно-плазменным осаждением, наряду с хромом содержится значительное содержание атомов материала подложки – титана (спектры Ti/CrCO и Ti/CrN).

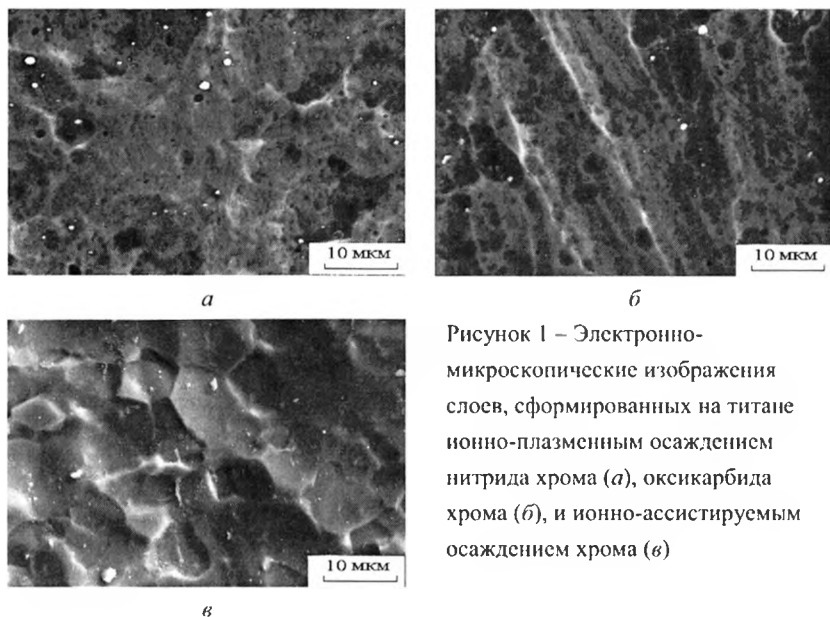


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображения слоев, сформированных на титане ионно-плазменным осаждением нитрида хрома (а), оксикарида хрома (б), и ионно-ассистируемым осаждением хрома (в)

Результаты коррозионных испытаний исследуемых материалов представлены в виде поляризационных кривых на рис. 3. Основной величиной, характеризующей скорость коррозионного процесса и устойчивость материала к электрохимической коррозии, является плотность тока коррозии $j_{\text{кор}}$. Определенные из поляризационных кривых значения $j_{\text{кор}}$ составляют: для титана и образца $\text{Ti/Cr}_{(\text{IBAD})}$ – 0,470 мА/см², для образца Ti/CrN – 0,350 мА/см², и для Ti/CrCO – 0,001 мА/см².

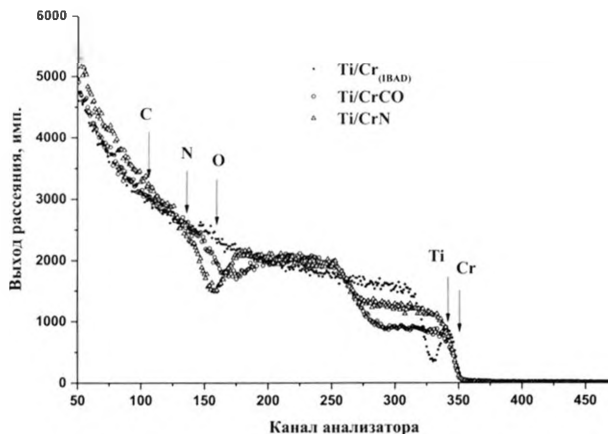


Рисунок 2 – Спектры резерфордского рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав поверхности титана со слоями, сформированными ионно-ассистированным осаждением хрома ($\text{Ti/Cr}_{(\text{IBAD})}$) и ионно-плазменным осаждением оксикарида хрома (Ti/CrCO) и нитрида хрома (Ti/CrN)

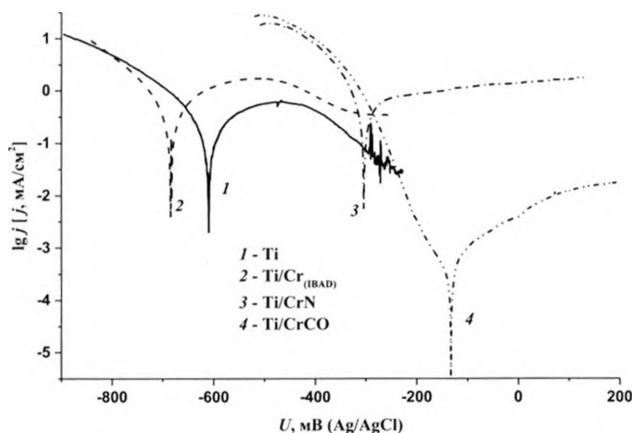


Рисунок 3 – Поляризационные кривые исследуемых образцов титана в растворе $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-6}\text{ M HF}$

Ионно-ассистированное осаждение металлов не приводит к повышению коррозионной устойчивости, что может быть обусловлено низким со-

держанием хрома и малой толщиной получаемых слоев. Значительное (более чем на два порядка) снижение плотности тока коррозии имеет место для титана с покрытием, сформированным ионно-плазменным осаждением оксикарбида хрома (Ti/CrCO).

Полученные результаты позволяют сделать вывод об эффективности применения вакуумно-плазменных методов осаждения покрытий для повышения коррозионной устойчивости изделий из титана при их эксплуатации в сильно агрессивной фторсодержащей среде при температуре 70–80°C, и в частности токовых коллекторов топливных элементов с полимерным мембранным электролитом. Ионно-ассистированное осаждение металлов из плазмы вакуумного дугового разряда обеспечивает формирование наноразмерных многокомпонентных слоев и отличается одностадийностью. Осаждение хрома из плазмы газового разряда в атмосфере углекислого газа позволяет получать покрытия толщиной в несколько микрон, обладающие высокой коррозионной стойкостью.