

# Состав и коррозионные свойства слоев, формируемых в процессах ионно-плазменной обработки поверхности сплавов титана

В.В. Поплавский,<sup>1\*</sup> И.Л. Поболь,<sup>2)</sup> И.П. Смягликов<sup>2)</sup>, О.Г. Бобрович<sup>1)</sup>, А.Н. Дробов<sup>2)</sup>, В.Г. Матыс<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Беларусский государственный технологический университет, <sup>2)</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь, \*vasily.poplav@tut.by

May 24–26, 2022

Слои на поверхности титановых сплавов VT1-0 и OT4-1 сформированы в процессах:

- ионно-плазменного осаждения нитрида хрома и оксикарида хрома из катодно-дуговой эрозийной плазмы;
- легирования поверхности посредством ионно-ассистированного осаждения (IBAD) металлов из плазмы вакуумного дугового разряда;
- ионно-плазменного азотирования (ИПА) в плазме тлеющего разряда, возбуждаемого в атмосфере газовой смеси, состоящей из 90% Ar и 10% N<sub>2</sub>.

Вследствие образования на поверхности металла и его сплавов оксидной пленки в атмосферных условиях, а также пассивации в растворах электролитов без приложения потенциала титан обладает высокой коррозионной стойкостью. Этим обусловлено применение титана в качестве электродного материала в прикладной электрохимии. В частности титановые сплавы применяются для изготовления токовых коллекторов топливных элементов и электролизеров получения водорода с полимерным мембранным электролитом, в качестве которого используется мембрана Nafion, материал которого представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий сульфогруппы. В условиях работы топливного элемента или электролизера рабочие поверхности токовых коллекторов, контактирующие с мембранно-электродным блоком, подвержены электрохимической коррозии вследствие достаточно высокой агрессивности среды, содержащей анионы SO<sup>4-</sup> и F<sup>-</sup>.

Исследованы состав формируемых слоев и устойчивость сплавов титана с модифицированной в процессах ионно-плазменной обработки поверхностью к электрохимической коррозии в растворе 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2·10<sup>-6</sup> M HF, моделирующем условия работы токовых коллекторов топливных элементов с полимерным мембранным электролитом.

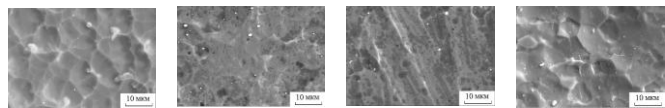


Рис. 1. РЭМ изображения образцов сплава VT1-0 с поверхностными слоями, полученными в процессах: ионно-плазменного азотирования (а); ионно-плазменного осаждения нитрида хрома (б) и оксикарида хрома (в); ионно-ассистированного осаждения хрома (г)

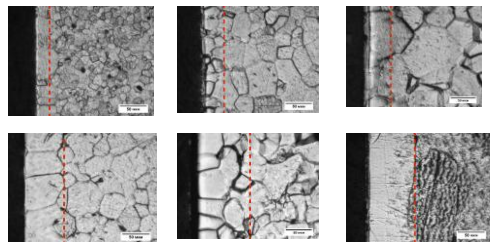


Рис. 2. Распределение элементов вдоль линии сканирования (EDX) в поверхностном слое сплава VT1-0, полученном в процессе ИПА в течение 5 ч при 850°C

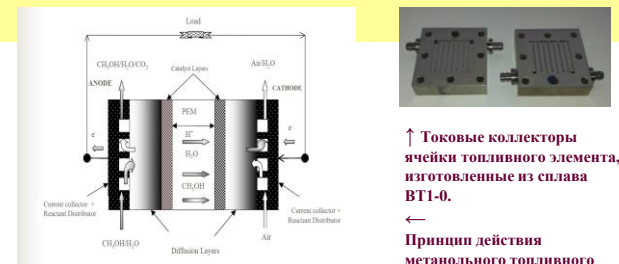
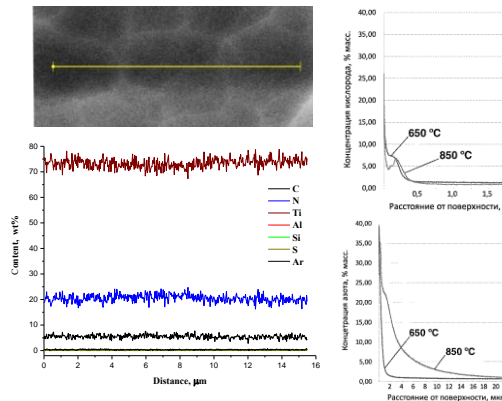


Рис. 3. Распределение кислорода (а) и азота (б) в приповерхностном слое сплава VT1-0 после ионно-плазменной обработки при температурах 650°C и 850°C (по данным оптического эмиссионного анализа)

Рис. 4. Микроструктуры поперечных сечений образцов сплава VT1-0 после ИПА в течение 5 ч при температурах 650°C (а), 700 (б), 750 (в), 800 (г), 850 (д) и 900°C (е)

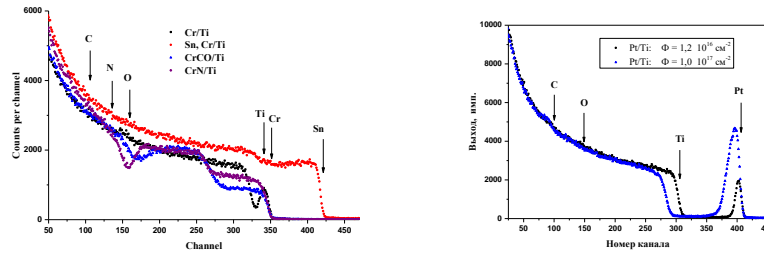
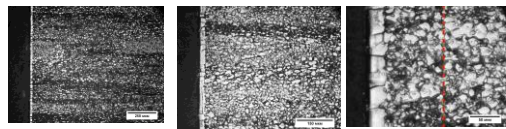


Рис. 6. Спектры POP ионов <sup>4</sup>He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных на сплаве VT1-0 в процессах: ионно-плазменного осаждения оксикарида (CrCO/Ti) и нитрида (CrN/Ti) хрома; ионно-ассистированного осаждения хрома (Cr/Ti), олова и (Sn, Cr/Ti), платины (Pt/Ti)

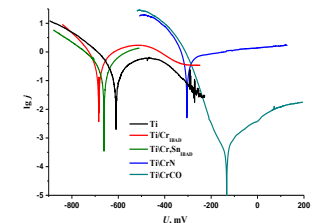


Рис. 8. Поляризационные кривые в растворе 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2·10<sup>-6</sup> M HF образцов сплава VT1-0 с поверхностными слоями, полученными в процессах ионно-плазменного осаждения оксикарида и нитрида хрома; ионно-ассистированного осаждения (IBAD) хрома, олова

Коррозионные свойства исследованы методами поляризационных кривых и электрохимическая импедансная спектроскопия в растворе 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2·10<sup>-6</sup> M HF

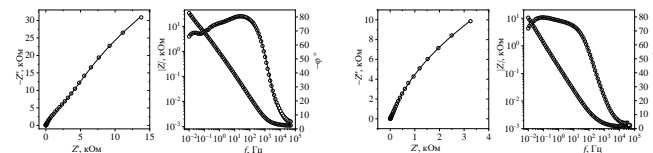


Рис. 7. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б) импеданса поверхности сплава OT4-1 исходной и после ИПА в течение 7 ч при температуре 850°C, полученные в растворе 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2·10<sup>-6</sup> M HF

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

В состав плазменно-азотированного слоя входят Ti, N, C, O и Ar. Содержание титана и азота близко к стехиометрическому составу нитрида TiN. Распределены компоненты слоя по площади поверхности практически равномерно (рис. 2).

Сравнение свойств сплава исходного и подвергнутого ИПА (по данным импедансной спектроскопии) (рис. 7): азотированный сплав сохраняет в целом пассивные свойства поверхности характерные для титана; электрическое сопротивление примыкающего к поверхности барьерного слоя у сплава, подвергнутого ИПА, в несколько раз меньше и, следовательно, защитные свойства пассивной пленки для азотированного сплава меньше; сопротивление пористого контактирующего с раствором слоя азотированного сплава более чем на три порядка меньше, чем для исходного, что может быть связано с наличием на азотированной поверхности слоя нитрида титана, обладающего высокой электропроводностью.

Ионно-ассистированное осаждение металлов не приводит к повышению коррозионной устойчивости, что может быть обусловлено низким содержанием 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 оксикарида хрома (Ti/CrCO) (рис. 8).

По данным спектроскопии POP (рис. 6) ионно-ассистированное осаждение хрома приводит к формированию хромсодержащего слоя толщиной ~50 нм (спектр Ti/Cr(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).

Полученные результаты позволяют сделать вывод об эффективности применения вакуумно-плазменных методов осаждения покрытий для повышения коррозионной устойчивости изделий из сплавов титана при их эксплуатации в сильно агрессивной фторсодержащей среде, 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 (CrCO/Ti) позволяет получать покрытия толщиной в несколько микрон, обладающие высокой коррозионной стойкостью

Показана принципиальная возможность повышения коррозионной устойчивости важных конструктивных и функциональных материалов – сплавов титана с применением ионно-плазменных технологий, отличающихся от гальванических технологий формирования защитных слоев экологичностью и чаще всего одностадийностью.