Zkřehnutí tantalu a tantalových povlaků vodíkem

Hydrogen embrittlement of tantalum and tantalum coatings

Pokorný P.¹, Kouřil M.¹, Martínek M.¹, Eriksen S.²

¹ Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha

² Tantaline A/S, Denmark

E-mail: pokornyt@vscht.cz

Z předešlých experimentálních studií vyplývá, že jediným kovovým materiálem s přijatelnou korozní rychlostí v horké koncentrované kyselině fosforečné je tantal. Tento kov může být vhodný jako konstrukční materiál vyvíjených elektrolyzérů vody, pracujících právě s kyselým elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné.

Předkládaný článek se zabývá korozním chováním vzorků plnoprůřezového tantalu a povlaků tantalu v prostředí 85 hm. % kyseliny fosforečné za zvýšených teplot (30 °C, 80 °C a 150 °C) zatížených katodickou polarizací. Cílem uvedeného experimentu bylo ověřit vliv vodíkového zkřehnutí povrchu materiálu na jeho celkovou korozní odolnost. Předpokládá se, že vodíkové zkřehnutí tantalu vyvolávají nově formované hydridy v jeho mikrostruktuře. Ve výsledcích předkládaného experimentu byly jednotlivé vzorky podrobeny mechanickým zkouškám tvrdosti podle Vickerse a byla analyzována jejich lomová plocha. Dále byla možná přítomnost hydridů tantalu ověřována prostřednictvím rentgenové difrakční analýzy a množství vodíku v povlaku prostřednictvím GDS-OES. Korozní zkoušky tantalem povlakované korozivzdorné oceli měly odhalit vliv navodíkování na tvorbu defektů povlaků při mechanickém ohybu.

ÚVOD

Tantal společně s niobem patří do skupiny přechodných kovů. Oba prvky jsou stříbrolesklé kovy s tělesově centrovanou kubickou kovovou mřížkou. Ve velmi čistém stavu jsou tyto kovy poměrně měkké a tažné. Nečistoty jim ovšem významně přidávají na tvrdosti a křehkosti. Tantal se nejvíce svými vlastnostmi podobá niobu. Oba kovy se tvářením příliš nezpevňují, mají významně vysoké teploty tání a díky tvorbě velice odolné vrstvy oxidů významnou korozní odolnost. Některé technicky významné vlastnosti tantalu jsou v Tab. 1 [1, 2]. Tantal díky svojí korozní odolnosti nachází uplatnění pro vnitřní plátování chemických aparátů pro destilaci a výrobu některých kyselin, dále pak pro rozličné speciální armatury vystavované vysokým teplotám nebo vysokému stupni opotřebení. Pro jeho korozní odolnost v prostředí tělních tekutin je tantal ideálním materiálem

Previous experimental studies imply that tantalum is the only metallic material with an acceptable corrosion rate in hot concentrated phosphoric acid. This metal is recommendable as a structure material for water electrolysers that are being developed and that work with acidic electrolyte based on phosphoric acid. The presented article deals with corrosion behaviour of specimens of full cross-sectional tantalum and tantalum coatings in the environment of 85% wt. phosphoric acid loaded with cathodic polarization under elevated temperatures (30 $^{\circ}C$, 80 °C and 150 °C). The goal of the experiment was to test the impact of hydrogen embrittlement of a material surface on its overall corrosion resistance. It is assumed that hydrogen embrittlement of tantalum is induced by hydrides newly formed in its microstructure. In the presented experiment, each specimen was exposed to mechanical Vickers hardness tests and their fracture surface was analysed. The potential presence of tantalum hydrides and the amount of hydrogen in the coating were tested by an X-ray diffraction analysis and GDS-OES, respectively. Corrosion tests of steel coated with tantalum were supposed to identify the impact of hydrogenation on formation of coating defects during mechanical bending.

v chirurgii, kde slouží k výrobě některých speciálních chirurgických nástrojů, ale většinou při výrobě kostních náhrad. Díky významné korozní odolnosti a zároveň dobré tepelné vodivosti nachází uplatnění při výrobě výměníků tepla, předehřívačů, chladičů a pro oběžná kola čerpadel zvláště pak v chemickém průmyslu. V elektronickém průmyslu nachází uplatnění při výrobě kondenzátorů, kde vzniklá vrstva oxidu působí jako stálý a účinný izolant. Z tantalu se rovněž zhotovují některé druhy vláken nebo jejich nosiče. V současnosti nachází uplatnění v rentgenové optice a při výrobě speciálních slitin pro vojenský průmysl [3-7].

Korozní vlastnosti tantalu

Z Pourbaixova diagramu E-pH vyplývá (viz Obr. 1), že se tento kov pasivuje tvorbou oxidu Ta_2O_5 . Jeho pasivita zůstává zachována v některých vroucích kyselinách jako např. v HCl nebo HNO₃, ve vlhkém chloru i v roztocích chloridu železitého. Obecně se tantal řadí mezi kovy s technicky nejvýznamnější odolností v kyselých prostředích. Korozní rychlost tantalu v kyselině sírové nabývá významných hodnot za horka a při vysokých koncentracích. Korozní rychlost tantalu je

Tab. 1. Technicky významné vlastnosti čistého tantalu [8] / Significant technical properties of tantalum [8]

Specifická vlastnost	Hodnota
hustota (20 °C [g/cm ⁻³])	16,65
teplota tání [°C]	2980
teplota varu [°C]	5534
tepelná vodivost [W.m ⁻¹ K ⁻¹]	57,5
elektrická vodivost [S.m ⁻¹]	$8,1 \times 10^{6}$



Obr. 1. Pourbaixův diagram E-pH pro tantal (c = 10^{-5} M) [7] Fig. 1. Pourbaix's diagram E-pH for tantalum [7]

přijatelná v kyselině chlorovodíkové, bromovodíkové, siřičité a dusičné, a to za všech koncentrací a teplot [3]. Ovšem korozní rychlost tantalu je vysoká při jeho expozici v kyselině fluorovodíkové a dramaticky roste s rostoucí koncentrací kyseliny i s teplotou. Kyselina octová nezpůsobuje žádné korozní napadení tantalu a nasycený roztok kyseliny šťavelové významněji napadá čistý tantal až při 90 °C. V roztocích hydroxidů alkalických kovů není čistý tantal příliš stálý a jeho korozní úbytky dramaticky rostou se zvyšující se teplotou. Odolnost tantalu závisí na druhu kationu kovu v hydroxidu, v roztocích hydroxidů kovů alkalických zemin a v prostředí hydroxidu amonného (do koncentrace 10 hm.%) při teplotách 20 °C koroduje tantal přijatelnou korozní rychlostí a i s rostoucí teplotou v těchto prostředích odolává velice dobře [3,4,7].

Tantal výborně odolává prakticky všem druhům solných roztoků, v roztocích chloridu sodného je stálý až do teploty varu. Výjimku tvoří roztoky fluoridů a soli, jejichž hydrolytickými reakcemi stoupá alkalická reakce prostředí. Tantal reaguje za zvýšených teplot s většinou plynných látek, přičemž rychlost korozního napadení stoupá s rostoucí teplotou. Pro prostředí obsahující kyslík je tantal vhodný nejvýše do 350 °C. V prostředí dusíku lze použít tantal do teploty 500 °C, kdy již vykazuje korozní úbytky 0,1 mm.a-1. V prostředí přehřáté vodní páry je tantal použitelný nejvýše do teploty 400 °C, kdy je jeho korozní rychlost menší než 0,1 mm.a-1. Při 600 °C je tantal již zcela nevhodný, neboť jeho korozní rychlost přesahuje 1 mm.a-1. Suchému i vlhkému chloru odolává tantal do teploty 150 °C, bromu do 175 °C a jodu do 400 °C. Plynnému fluorovodíku neodolává tantal ani při 20 °C. Tantal velice dobře odolává oxidu uhličitému i uhelnatému [3,7]. Na Obr. 2 jsou porovnány ceny korozně odolných materiálů s korozivzdornou ocelí AISI 304 a v Tab. 2 pak ceny plnoprůřezových vzorků se vzorky povlakované korozivzdorné oceli.





Materiál	Plnoprůřezový vzorek (t =5 mm)	Povlak (t = 0,5 mm)	Povlak (t = 0,05 mm)	Povlak (t = 0,01 mm)
AISI 304	1,00	1,10	1,01	1,00
Zirkonium Zr 702	15,8	2,58	1,16	1,03
Hastelloy C22	16,1	2,61	1,16	1,03
Hastelloy C276	16,3	2,63	1,16	1,03
Titan	16,5	2,65	1,17	1,03
Hastelloy B	24,7	3,47	1,25	1,05
Niob	84,2	9,42	1,84	1,17
Tantal	130,6	14,06	2,31	1,26

Tab. 2. Srovnání cen vybraných materiálů v plnoprůřezové formě a ve formě povlaku definované tloušťky [8] / Price comparison of a solid material and material applied as a coating at various thickness [8]

Zkřehnutí tantalu vodíkem

Použitelnost plnoprůřezového tantalu a povlaků tantalu v prostředích s vysokou korozní agresivitou může být významně omezena jeho vodíkovým zkřehnutím. Kovy obvykle málo absorbují vodík (s výjimkou palladia a platiny), zvláště při nižších teplotách a tlacích, ovšem u tantalu byla již dříve dokumentována citlivost na vodíkovou křehkost, která za jistých podmínek může vést k ztrátě integrity tantalového povlaku. Některé výsledky ukazují, že tantal absorbuje vodík již při poměrně nízké (pokojové) teplotě a zároveň jeho absorpční kapacita s rostoucí teplotou klesá. Při vnějším tlaku vodíku 1 bar a teplotě 100 °C absorbuje 1 gram tantalu 44 ml vodíku, což odpovídá atomárnímu poměru H/Ta 0,36, zatímco při teplotě 830 °C, stejném vnějším tlaku vodíku a hmotnosti vzorku absorbuje pouze 2,25 ml. Ačkoli je difuzivita vodíku v tantalu vysoká (10⁻⁹ m²/s při 298 K), pozorovaná rychlost tvorby hydridů je nízká. V tantalu byly objeveny dva druhy hydridů: β -hydrid (o složení TaH) a γ -hydrid (o složení TaH₂)



[7, 9-13]. Obě modifikace tvoří v kovu jemné jehličkovité až hrubé deskovité útvary. Tvorba hydridů z tuhého roztoku je doprovázena značnou lokální deformací, která způsobuje praskání hydridových fází, a tím vytváření populace defektů snižujících lomovou houževnatost, což je považováno za hlavní mechanizmus zkřehnutí tantalu vodíkem. Podle některých literárních zdrojů se dá vodíková křehkost odstranit žíháním ve vakuu při 300-450 °C. Na obrázku 3 je znázorněn fázový diagram Ta-H. Vodík se v tantalu rozpouští intersticiálně a z předkládaných literárních zdrojů vyplývá, že je přítomen převážně v tetraedrických intersticiálních polohách [7,9,14,15].

Povlaky tantalu

Kvůli vysoké teplotě tání je nejvhodnější vylučovat povlaky tantalu technologiemi chemické depozice z par (CVD), případně technologií fyzikální depozice z par (PVD). Obě techniky zaručují dobré pokrytí podkladu, malé množství defektů a nízké riziko poškození podkladového materiálu [16,17].

CVD (Chemical Vapor Deposition)

Technologický princip tvorby tenkých vrstev touto technikou je založen na chemických reakcích v plynné fázi, kdy spolu reagují dva plynné prekurzory, případně se termicky rozkládá jedna chemická látka. Reakční produkty syntézy, resp. rozkladu prekurzorů vytvářejí na povrchu tenký povlak. Technologie pracuje za nízkých tlaků obvykle v řádu jednotek pascalů a za vysoké teploty často převyšující i 1000 °C. Vedlejší produkty proběhlých reakcí jsou odsáty proudem plynu. V případě povlakování tantalem prostřednictvím CVD je zdrojem prekurzorů chlorid tantalečný, unášený k substrátu argonem. Prekurzory reagují s plynným vodíkem podle reakce (1) a povlak čistého tantalu se deponuje na povrchu substrátu [18-20].

$$2 \operatorname{TaCl}_{5} + 5 \operatorname{H}_{2} \rightarrow 2 \operatorname{Ta} + 10 \operatorname{HCl}$$
(1)

49

PVD (Physical Vapor Deposition)

Opět se jedná o technologický proces nanášení tenkých vrstev, ovšem na principu kondenzace par pevného materiálu na různých površích. Do této povlakovací techniky řadíme napařování, naprašování, PLD (pulsed laser deposition) a magnetronové naprašování. Tato technika pracuje za teplot výrazně nižších než metoda CVD (150-500 °C), ale rovněž výrazně nižšího tlaku (10⁻² až 10⁻⁵ Pa). Vrstvy tvořené metodami na principu PVD mají obecně nižší vnitřní pnutí a umožňuje nanášet celou řadu materiálů [21, 22].

Magnetronové naprašování je jedna z technik PVD. Samotný systém této technologie se skládá z jednoduché vakuové komory, která je čerpána na vysoké vakuum (jednotky pascalů). Podobně jako u techniky PVD uvnitř komory je usazen terč zvoleného složení a umístěn je držák samostatného povlakovaného substrátu. Terč samotný je zapojen jako katoda a je na něj přiváděno napětí. Do komory se připouští pracovní plyn nejčastěji argon. Před terčem se po přivedení napětí zapálí doutnavý výboj. Argonové ionty začnou bombardovat povrch terče, materiál se rozprašuje a deponuje na substrát. Pod materiálem terče je umístěn silný magnet, který je chlazen nejčastěji vodou. Přítomnost magnetického pole zefektivňuje ionizace argonu v plazmatu a ve svém důsledku zlepšuje rozprašování. Magnetronovým naprašováním tantalu na oceli vzniká povlak od tloušťky nanometrů do maximálně několika desítek mikrometrů. Zahříváním substrátu na pouhých 400 °C vede k růstu bcc-fáze tantalu, která je pevná a tažná a je preferována jako ochranná vrstva na oceli, zatímco nižší teplota podporuje nukleaci a růst tvrdé a křehké tetragonální fáze tantalu. Zatímco u obou fází lze dosáhnout dobré adheze povlaku, povlak tetragonální fáze je křehčí a při jeho zatížení může dojít k delaminaci. Tento faktor významně ovlivňuje uplatnění povlaků tantalu v protikorozní ochraně ocelových prvků vystavených mechanickému namáhání a opotřebení. Při správné volbě podmínek depozice a temperování, které neohrozí vlastnosti oceli, může být provedeno magnetronové naprašování povlaku preferované kubické fáze s výbornou přilnavostí [23-28].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Vyvíjené elektrolyzéry vody pracují s kyselým elektrolytem reprezentovaným kyselinou fosforečnou (w = 85 hm. %) za zvýšených teplot až 150 °C. Z dřívějších experimentálních prací je zřejmé, že v modelových prostředích představujících kyselý elektrolyt za podmínek elektrolýzy je tantal jediný kovový konstrukční materiál s přijatelnou korozní rychlostí v tomto prostředí. Výraznou úsporou nákladů při realizaci nových typů elektrolyzérů může být možnost využití tantalu jako povlaku, nanášeného na korozivzdornou ocel. Již dříve bylo ověřeno, že výsledné korozní úbytky

Koroze a ochrana materiálu 56(2) 47-55 (2012)

tantalem povlakovaných vzorků korozivzdorných ocelí mají korozní úbytky v prostředí horké kyseliny fosforečné srovnatelné s plnoprůřezovým tantalem. Pro využití tantalu k realizaci nových typů elektrolyzérů je nezbytné dále ověřit jeho chování v prostředích, kdy na jeho povrchu může vznikat atomární vodík, a tedy jeho následnou citlivost k vodíkovému zkřehnutí tvorbou hydridů v jeho krystalové struktuře. Plyn se při elektrolýze může generovat katodickou polarizací na bipolárních deskách. Producenti tantalových povlaků připisují svým ochranným povlakům nižší citlivost vůči vodíkovému zkřehnutí, než může dosáhnout plnoprůřezový tantal.

Cílem práce bylo ověřit vliv vodíku, vznikajícího katodickou polarizací, na tvorbu hydridů v jeho mikrostruktuře a na jimi podmíněnou vodíkovou křehkost plnoprůřezového tantalu a povlaků tantalu. Dále bylo třeba ověřit případné změny korozní odolnosti tantalu a tantalových povlaků po jejich vodíkovém zkřehnutí.

Pro experimenty v modelových prostředích horké kyseliny fosforečné spjaté s katodickou polarizací byly použity vzorky tantalu o rozměrech $50 \times 20 \times 0.5$ mm a vzorky tantalované korozivzdorné oceli AISI 316 o rozměrech 50 \times 20 \times 0,7 mm. Povlak byl nanesen metodou CVD a dodán dánskou společností Tantaline. Vodivé spojení bylo zajištěno bodově přivařeným tantalovým drátem. Jako zdroj proudu při katodické polarizaci byl použit pro nižší proudové hustoty potenciostat MICROSTAT od společnosti Sycopel Scientific, Ltd., a pro vyšší proudové hustoty potenciostat PC3 od společnosti GAMRY Instruments Inc. Při experimentu byla použita platinová protielektroda a kalomelová referenční elektroda se solným mostem. Roztok koncentrované kyseliny fosforečné byl umístěn do dvouplášťové cely temperované silikonovým olejem. Před vlastní katodickou polarizací byly vzorky odmaštěny a zvá-



Obr. 4. Aparatura pro katodickou polarizaci vzorků Fig. 4. An apparatus for cathodic polarization of the specimens

DOI: 10.2478/v10227-011-0010-y

ženy. Expozice probíhala v koncentrované kyselině fosforečné (85 hm. % p.a.). Sestavená aparatura pro katodickou polarizaci v prostředí modelujícím podmínky v elektrolyzéru je zobrazena na obrázku 4. Jednotlivé vzorky byly exponovány při teplotách 30 °C, 80 °C nebo 150 °C po dobu 2 nebo 20 hodin proudovou hustotou 1 mA.cm⁻² nebo 10 mA.cm⁻². Při polarizaci byl zaznamenáván potenciál a proud v závislosti na čase. Vynásobením proudu a potenciálu byl získán celkový náboj, který definuje u jednotlivých vzorků míru katodické polarizace při dané teplotě. Výsledky jsou zobrazeny v Tab. 3.

Po katodické polarizaci byly vzorky podrobeny zkoušce tvrdosti podle Vickerse. S ohledem na provedené předběžné zkoušky bylo zvoleno zkoušení se zatížením 5 kg (HV 5). Tvrdost povrchu vzorku byla vypočtena podle tabulkové relace a jednotlivé výsledky byly statisticky vyhodnoceny a zobrazeny v Obr. 5. Na každém vzorku bylo provedeno 10 měření a graf ukazuje aritmetické průměry z těchto měření (vertikální chybové úsečky graficky zobrazují směrodatné odchylky). Z výsledků měření tvrdosti podle Vickerse vyplývá negativní účinek katodické polarizace na mechanické



Obr. 5. Tvrdosti tantalových vzorků podle Vickerse v závislosti na prošlém náboji a teplotě expoziční lázně při katodické polarizaci

Fig. 5. Vicker's hardness of tantalum specimens after cathodic polarization at various temperatures and charge loads vlastnosti tantalových vzorků. Podle naměřených dat roste tvrdost povrchu vzorku v závislosti na prošlém náboji vyměněném v průběhu katodické polarizace. Také zvýšení teploty expozice podporuje nárůst povrchové tvrdosti. Paralelně s rostoucí tvrdostí roste i křehkost povrchu materiálu. Z měření tvrdosti Vickersovou metodou vyplývá, že katodickou polarizací generovaný a následně adsorbovaný vodík difunduje do materiálu a tvorbou intersticiálního tuhého roztoku nebo případně vznikem hydridů vyvolává vodíkové zkřehnutí.

Pro ověření změn mechanických vlastností, způsobených předpokládaným vodíkovým zkřehnutím, byly vzorky tantalu ohnuty a následně zlomeny. Mikrostruktura lomové plochy byla sledována prostřednictvím rastrovacího elektronového mikroskopu TESCAN VEGA 3 LMU. Cílem zkoušky bylo porovnat vzhled lomové plochy u vzorků podrobených katodické polarizací za odlišných expozičních podmínek s lomovou plochou vzorku, který nebyl exponován. Lomové plochy vzorků jsou zobrazeny na Obr. 6-8. Snímky z rastrovací elektronové mikroskopie ukazují rozdíl v mikrostruktuře lomové plochy neexponovaného vzorku a vzorků podrobených katodické polarizaci. Neexponovaný vzorek inklinuje k houževnatému lomu, naopak oba exponované vzorky obsahují fasety typické pro křehký lom. Vzhled lomové plochy potvrzuje negativní vliv katodické polarizace, za vývoje vodíku, na mechanické vlastnosti tantalových vzorků. Dále byla provedena rentgenová difrakční analýza (XRD) s cílem potvrdit existenci hydridů, tedy předpokládaných původců zkřehnutí studovaných tantalových vzorků. Rentgenová difrakční analýza byla provedena v Centrálních laboratořích VŠCHT Praha na difraktometru XPert PRO od firmy PANalytical s použitou anodou z Co ($\lambda = 1,789$ Åm) s detektorem XCelerator. Analýze byl podroben vzorek Ta-150-20-1 (vzorek exponovaný při teplotě 150 °C, po dobu 20 hodin, proudová hustota 1 mA.cm⁻²). Difraktogram je znázorněn na Obr. 9. Z podobnosti v poloze jednotlivých píků vyplývá, že ve vzorku zatíženém katodickou polarizací se neobjevuje žádná nová fáze, ačkoli předešlé zkoušky jednoznačně potvrzují zkřehnutí materiálu. Rentgenová difrakční analýza tedy

Tab. 3. Kombinace parametrů expozice vzorků s vypočtenými náboji / Combinations of exposure parameters and the corresponding charge

Vzorek exponovaný	2 hodiny	Náboj [C]	20 hodin	Náboj [C]
	Ta - 30 °C - 2 h - 1 mA	144	Ta - 30 °C - 20 h - 1 mA	1545
1 mA.cm ⁻²	Ta - 80 °C - 2 h - 1 mA	143	Ta - 80 °C - 20 h - 1 mA	1297
	Ta - 150 °C - 2 h - 1 mA	144	Ta - 150 °C - 20 h - 1 mA	1232
	Ta - 30 °C - 2 h - 10 mA	1420	Ta - 30 °C - 20 h - 10 mA	13090
10 mA.cm ⁻²	Ta - 80 °C - 2 h - 10 mA	1417	Ta - 80 °C - 20 h - 10 mA	14718
	Ta - 150 °C - 2 h - 10 mA	1414	Ta - 150 °C - 20 h - 10 mA	14267

neprokázala tvorbu hydridů tantalu v exponovaném vzorku. Je možné, že výskyt těchto hydridů je pod mezí detekce (< 5 %), případně vodík existuje v kovu v podobě intersticiálního tuhého roztoku.



Obr. 6. Lomová plocha neexponovaného vzorku *Fig. 6. Fructure of the unexposed specimen*



Obr. 7. Lomová plocha vzorku Ta-80-20-1 (vzorek byl exponován při 80 °C, 20 hodin, proudová hustota 1 mA.cm⁻²) *Fig. 7. Fructure of the specimen cathodicaly polarized with current density 1 mA.cm*⁻² for 20 hours at 80 °C

Koroze a ochrana materiálu 56(2) 47-55 (2012)

Srovnání obsahu vodíku ve vzorcích bylo provedeno GDS spektroskopií s doutnavým výbojem. Bylo využito přístroje GDS-OES -Horiba JobinYvon Gd profiler 2. Profil intenzity signálu vodíku v doutnavém výboji byl zaznamenáván pro každý vzorek po dobu 180 sekund. Intenzita signálu byla vyhodnocována po 20 sekundách, tedy při povrchové vrstvě a po 130 sekundách, s cílem porovnat množství vodíku ve větší hloubce v jádře kovu. Výsledky měření jsou zobrazeny na obrázcích 10 a 11. (Vertikální chybové úsečky zobrazují směrodatnou odchylku měření). Při porovnání sloupcových grafů intenzit vodíku vyplývá, že v blízkosti povrchu roste koncentrace vodíku v očekávané závislosti na době trvání katodické polarizace, ale největší obsahy vodíku jsou zaznamenány u vzorků exponovaných při nejnižší teplotě (30 °C). Na obrázku 11 je vidět, že delší doba expozice způsobuje nárůst vodíku hlouběji pod povrchem. Nárůst naměřené intenzity vodíku u vzorků exponovaných po delší dobu je výrazně větší, než tomu bylo v blízkosti povrchu. Významným výsledkem GDS analýzy je také zřejmý nesoulad naměřených intenzit vodíku ve větší hloubce kovu mezi vzorky exponovanými delší časový úsek, kdy větší koncentrace vodíku je signalizována u vzorku s menším proudovým zatížením. Nesoulad se objevuje i v porovnání intenzit naměřeného signálu u tohoto vzorku při různých teplotách, kdy je opakovaně detekován významný nárůst intenzit vodíku u vzorku exponovaného při teplotě 30 °C a 150 °C. Tyto neočekávané skutečnosti se dosud nepodařilo spolehlivě objasnit.



Obr. 8. Lomová plocha vzorku Ta-150-20-1 (vzorek byl exponován při 150°C, 20 hodin, proudová hustota 1 mA.cm⁻²) *Fig. 8. Fructure of the specimen cathodicaly polarized with current density 1 mA.cm*⁻² for 20 hours at 80 °C

DOI: 10.2478/v10227-011-0010-y



Obr. 9. Difraktogram vzorku Ta 150-20-1 (vzorek byl exponován při 150°C, 20 hodin, proudová hustota 1 mA.cm⁻²) *Fig. 9. Difractogram of the specimen cathodicaly polarized with current density 1 mA.cm*⁻² *for 20 hours at 150* °C



Obr. 10.GDS analýza obsahu vodíku ve vzorcích tantalu po 120 20 sekundách odprašování (analýza v blízkosti povrchu)

Fig. 10. Intesity of the GDS signal as a measure of hydrogen content after 20 seconds of sputtering at various temperatures and charge loads



Obr. 11.GDS analýza obsahu vodíku ve vzorcích tantalu po 120 120-130 sekundách odprašování (analýza z neovlivněné oblasti kovu)

Fig. 11. Intesity of the GDS signal as a measure of hydrogen content between 120 and 130 seconds of sputtering at various temperatures and charge loads

Koroze a ochrana materiálu 56(2) 47-55 (2012)

Prostřednictvím následných korozních zkoušek měl být ověřen vliv vodíkového zkřehnutí na celistvost povlaku tantalu vytvořeného na korozivzdorné oceli AISI 304. Jednotlivé vzorky byly exponovány v dvouplášťové cele s kyselinou chlorovodíkovou (w = 32 hm. %) o objemu 200 ml. Cela byla vyhřívána termostatem se silikonovým olejem na teplotu 75 °C. Jednotlivé tantalem povlakované vzorky byly odmaštěny, zváženy a nakonec exponovány. Expozice probíhala až do doby viditelného zbarvení roztoku do žluté barvy, který signalizoval korozi podkladu, nejdéle však 24 hodin. Pokud se roztok nejdéle do 24 hodin nezbarvil, vzorek byl ohnut o trn poloměru 25 mm a expozice se opakovala. Pakliže opět nedošlo k zabarvení roztoku, vzorek byl před další expozicí ohnut o trn poloměru 22 mm. Cílem ohýbání bylo objevit vznik defektů v povlacích tantalu ovlivněných vodíkovým zkřehnutím. Před jednotlivými zkouškami byly vzorky vždy pečlivě opláchnuty a vysušeny. Z úbytků hmotnosti, rozměrů vzorku a z doby trvání expozice byly vypočítány korozní rychlosti. Výsledky korozních zkoušek ukazuje Tab. 4. Zelená barva v tabulkách ukazuje přijatelnou korozní rychlost tantalu v exponovaných podmínkách (<0,01 mm.a⁻¹), žlutá barva signalizuje porušení povlaku a červená barva ukazuje na velké vypočtené korozní rychlosti. Z výsledků je patrné, že u všech vzorků se objevily defekty v povlaku nejpozději do 2. cyklu ohýbání.

Dále pak z vypočtených korozních rychlostí je zřejmé, že nejlépe z exponovaných vzorků ochránily podkladovou ocel ty, které byly katodicky polarizované při teplotě 30 °C, jedině u těchto vzorků byla realizována expozice i po druhém ohybu.

ZÁVĚR

V této práci bylo prokázáno, že katodickou polarizací generovaný vodík v kyselině fosforečné způsobuje zkřehnutí tantalu. Toto zjištění podporují naměřené hodnoty Vickersovy tvrdosti a analýza obrazu lomové plochy exponovaných vzorků. Ovšem rentgenová difrakční analýza neprokázala přítomnost hydridů v mikrostruktuře exponovaných vzorků. Zkřehnutí vzorků tantalu tedy pravděpodobně způsobuje tvorba intersticiálního tuhého roztoku vodíku v tantalu. Z intenzity emise vodíku při odprašování metodou GDS-OES bylo zjištěno, že největší koncentrace vodíku je v blízkosti povrchu exponovaných vzorků. S rostoucí mírou polarizace se jeho koncentrace od povrchu snižuje velmi málo. Katodická polarizace za vývoje vodíku snižuje ochranné vlastnosti tantalového povlaku vůči korozivzdorné oceli. Korozními zkouškami se však nepodařilo prokázat závislost korozní odolnosti na míře navodíkování.

Tab. 4. Gravimetricky stanovené korozní rychlosti jednotlivých vzorků exponované v kyselině chlorovodíkové / Gravimetric determination of corrosion rates of tantalum coated specimens in hot hydrochloric acid after hydrogen feeding

bez ohybu	mg/h	2 hodiny		20 h	odin
	neexponované	1 (mA.cm ⁻²)	10 (mA.cm ⁻²)	1 (mA.cm ⁻²)	10 (mA.cm ⁻²)
30 °C	< 0,01	< 0,01	< 0,01	7,6	< 0,01
80 °C		< 0,1	< 0,1	< 0,01	< 0,01
150 °C		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

1. ohyb	mg/h	2 hodiny		20 h	odin
	neexponované	1 (mA.cm ⁻²)	10 (mA.cm ⁻²)	1 (mA.cm ⁻²)	10 (mA.cm ⁻²)
30 °C	< 0,01	< 0,01	< 0,1		< 0,01
80 °C				< 0,1	< 0,1
150 °C					

2. ohyb	mg/h	2 hodiny		20 h	odin
	neexponované	1 (mA.cm ⁻²)	10 (mA.cm ⁻²)	1 (mA.cm ⁻²)	10 (mA.cm ⁻²)
30 °C	162	< 0,1			< 0,1
80 °C					
150 °C					

Poděkování

Práce byla financovaná z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT (Rozhodnutí č. 21/2011) a Interní grantovou agenturou VŠCHT Praha v rámci projektu A2 FCHT 2011 056.

Literatura

- 1. Greenwood, N.; et al. *Chemie Prvků (II)*; Informatorium: Praha, 1993.
- Gažo, J.; et al. Všeobecná a anorganická chémia; Alfa: Bratislava, 1981.
- Černý, M.; et al. Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů; SNTL: Praha, 1984.
- Kaufmann, D.; et al. Size dependent mechanical behaviour of tantalum. *International Journal of Plasticity*. 2011, 27, 470–478.
- Lee, S. L.; et al. Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalumcoating. *Surf. Coat. Technol.* 2004, 177, 44–51.
- Gladczuk, L.; et al. Tantalum films for protective coatings of steel. *Thin Solid Films*. 2004, 467, 150–157.
- Rosa, J. L.; Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials.* 2000, 18, 13–21.

- Štulík, K.; et al. *Chemické analytické tabulky*; Grada Publishing: Praha, 1999.
- Lyon, S. B. Corrosion of Tantalum and Niobium and their Alloys. Shreir's Corrosion. 2009, 3, 2135–2150.
- Šušic, M.; et al. Absorption of Hydrogen by Palladiumcoated Tantalum Powder. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1994, 19 (9), 751–755.
- Herlach, D. The Hydrogen Embrittlement of Metals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2000, 289, 443–446.
- Spulak, R. G.; et al. X-Ray Diffraction Study of Phase Transition in Tantalum Hydride Films. J. Less-Common Met. 1990, 166, 95–101.
- Khadzhai, G. The electrical resistance of the tantalum–hydrogen system at low temperatures. *International Journal* of Hydrogen Energy. 2001, 26, 511–513.
- 14. Pörschke, E.; et al. Hydrogen Desorption from Tantalum with Segregated Oxide Surface Layers. J. Phys. Chem. Solids. 1986, 47 (10), 1003–1011.
- Shleifman, D. E.; et al. Thermally stimulated hydrogen desorption from zirconium and tantalum. J. Alloys Compd. 1995, 223, 81–86.
- Krejčík, V.; et al. Povrchová úprava kovů I; SNTL: Praha, 1987.
- Kraus, V. Povrchy a jejich úpravy, 1.st ed.; Západočeská univerzita-Plzeň: Plzeň, 2000.
- Yang, H.; et al. Electrochemical behaviors of tantalum in anhydrous ethanol containing hydrogen sulfate ions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011, 21, 179–184.

Koroze a ochrana materiálu 56(2) 47-55 (2012)

DOI: 10.2478/v10227-011-0010-y

- 19. Vlakhov, E. Deposition and Study of CVD-Tantalum Carbide Thin Films. *Mater. Lett.* **1987**, *5*, 7–8.
- 20. Anderson, R. W.; Bronisz, S. E. Twinning in Tantalum. *Acta Metallurgica*. **1959**, *7*, 645-646.
- 21. Vlakhov, E.; et al. Superconducting Properties of CVD Tantalum Films. *Mater. Lett.* **1987**, *6* (3), 58–62.
- 22. Wei, A. X.; et al. Electrical and optical properties of tantalum oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. J. Alloys Compd. **2011**, 1–31.
- Ekrt, O. Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory, 2010. VŠCHT, http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_TechnologieCVD_%20PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf (accessed July 03, 2012).
- 24. Schmidtová, T.: Magnetronové naprašování, 2012. Chem Point: Vědci pro průmysl v praxi. http://www.chempoint. cz/magnetronove-naprasovani (accessed June 03, 2012).
- 25. Kleijn, C.; et al. Multi-scale modeling of chemical vapor deposition processes for thin film technology. *Journal of Crystal Growth.* **2007**, *303*, 362–380.
- Lee, S. L.; et al. Analysis of magnetron-sputtered tantalum coatings versus electrochemically deposited tantalum from molten salt. *Surf. Coat. Technol.* 1999, *120*, 44–52.
- 27. Perry, A. J.; et al. Tantalum Coating of Mildsteel at Atmospheric Pressure. *Thin Solid Films* **1980**, *66*, 197–210.
- Banakh, O.; et al. Evaluation of adhesion and tribological behaviour of tantalum oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering onto steel substrates. *Surf. Coat. Technol.* 2006, 200, 6500–6504.