

**МАЛЫШЕВ Игорь Викторович**

**Zr- и Ce-содержащие оксидные покрытия на  
титане: закономерности формирования, состав,  
строение, морфология поверхности**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

**Научный руководитель:** доктор химических наук  
**Руднев Владимир Сергеевич**  
(ИХ ДВО РАН, заведующий лабораторией плазменно-электролитических процессов)

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Борисов Анатолий Михайлович**  
(ФГБОУ ВО Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), профессор кафедры)

кандидат химических наук, доцент  
**Беспалова Жанна Ивановна**  
(ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, доцент кафедры)

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования (национальный исследовательский технологический университет МИСиС), г. Москва

Защита состоится « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г. в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета к.х.н.

Ольга Владимировна Бровкина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В последние годы заметное внимание уделяют получению и исследованию покрытий состава  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2+TiO_2$ ,  $ZrO_2+CeO_x$ ,  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$  на титане и его сплавах. Данные композиции представляют интерес как фотокатализаторы, как химически инертные биосовместимые покрытия на титановых имплантатах, как защитные покрытия, как носители каталитически активных соединений или как катализаторы определенных реакций, как активные элементы газоанализирующих устройств. Поиск и обоснование эффективных и технологичных способов формирования покрытий данного состава на титановых основах актуальны, научно и практически значимы.

**Степень разработанности темы исследования.** Одним из нетрадиционных методов получения композитов  $ZrO_2+TiO_2/Ti$ ,  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$  является метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Метод технологичен, воспроизводим, предложен и до последнего времени преимущественно применяется для формирования защитных оксидных слоев.

Анализ литературы показывает, что для формирования методом ПЭО  $ZrO_2$ -содержащих покрытий на вентильных металлах широко применяют водные электролиты с фтор-комплексами циркония, например с  $K_2ZrF_6$  или  $Na_2ZrF_6$ , а также электролиты с дисперсными частицами оксидов циркония. Публикации по введению в состав ПЭО-покрытий оксидов церия в известной нам литературе практически отсутствуют. Электролиты с фтор-комплексами мало приемлемы для практических целей ввиду наличия химически активных фторид-ионов. Электролиты с дисперсными частицами оксидов циркония нуждаются в наличии частиц, приготовленных иными методами.

В 2008-2009 г. [1, 2], в лаборатории Плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН предложено применение водных электролитов с сульфатами  $Zr(IV)$  и/или  $Ce(III)$  для формирования на титане и его сплавах покрытий, содержащих, наряду с оксидами  $TiO_2$  в разных фазовых модификациях, оксиды  $ZrO_2$ ,  $CeO_x$ , смешанные оксидные системы  $ZrO_2 +$

CeO<sub>x</sub>.

Вместе с тем, закономерности формирования, состав, строение и свойства покрытий ZrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> + CeO<sub>x</sub> + TiO<sub>2</sub> на титане, сформированных в электролитах с сульфатами циркония и/или церия, остаются мало изученными.

**Цель работы** заключалась в исследовании влияния условий плазменно-электролитического оксидирования и температурных воздействий на состав, строение, морфологию поверхности и толщину покрытий, формируемых на титане в электролитах с Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, а также оценке возможности применения их в составе катализаторов или биосовместимых композиций.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные **научные задачи**:

- выяснить влияние длительности обработки и плотности тока в электролите с Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на состав, строение, толщину и морфологию поверхности формируемых покрытий;

- получить данные по распределению титана и циркония по толщине покрытий, сформированных в электролите с Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;

- выяснить влияние постепенной замены в водном электролите Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> на закономерности формирования, состав, строение, морфологию поверхности и противокоррозионные характеристики покрытий;

- установить влияние термических воздействий на элементный и фазовый состав, строение поверхности покрытий, в том числе на микро- и наноуровнях;

- оценить возможность применения композитов ZrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Ti и ZrO<sub>2</sub> + CeO<sub>x</sub> + TiO<sub>2</sub>/Ti в качестве носителей каталитически активных соединений, основы для нанесения гидроксиапатита кальция.

**Научная новизна.** Впервые установлены закономерности влияния плотности тока  $i$ , длительности обработки  $t$  на рост, элементный и фазовый состав, толщину и морфологию поверхности покрытий, формируемых на ти-

тане в электролитах с  $Zr(SO_4)_2$  и  $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ , в том числе при разном отношении концентрации солей.

Показано, что зависимость толщины  $h$  формируемых покрытий от количества электричества  $Q$ , пропущенного через  $1 \text{ см}^2$  образца при их образовании, описывается уравнением  $h = h_0 \cdot (Q/Q_0)^n$ , где  $n < 1$ ,  $h_0$  – толщина покрытия при пропускании количества электричества  $Q_0 = 1 \text{ Кл/см}^2$ .

Впервые выявлено неоднородное распределение циркония и титана по толщине покрытия: концентрация циркония в приповерхностном слое в несколько раз выше, чем в глубине покрытия.

Показано, что среднее содержание церия в покрытиях (2.4–3 ат.%) не зависит от соотношения солей  $Zr(IV)$  и  $Ce(III)$  в формирующем электролите. Церий неоднородно распределен по поверхности, обнаружен в дефектных местах (вблизи трещин и пор). Впервые найдено, что на поверхности церий присутствует в двух степенях окисления  $Ce^{3+}$  (~30 %) и  $Ce^{4+}$  (~70 %).

Установлено наличие нанопроволок (вискеров) на поверхности исследуемых покрытий. По данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, вискеры, дно и стенки пор состоят из титана и циркония. Электронно-микроскопические исследования позволяют предположить, что при отжиге на воздухе вискеры являются центрами роста кристаллов  $TiO_2$  на поверхности покрытий.

**Практическая значимость работы.** Установленные в работе закономерности и полученные данные вносят вклад в развитие представлений о методе плазменно-электролитического оксидирования, в частности, о закономерностях формирования с помощью этого метода сложных оксидных композиций на поверхности титана, их составе и характеристиках.

Найденные в работе взаимосвязи позволяют формировать на титане покрытия  $pZrO_2 + yCeO_x + zTiO_2$  определенной толщины с заданным соотношением оксидов. Установленные данные по среднему содержанию титана, циркония и церия в покрытиях, по распределению элементов по поверхности и сечению покрытий, по наличию на поверхности церия в различной степени

окисления, по влиянию термической обработки на морфологию и защитные характеристики покрытий важны при практическом применении композитов  $ZrO_2+TiO_2/Ti$  и  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$ , формируемых методом плазменно-электролитического оксидирования.

Установленные закономерности по введению церия в состав  $ZrO_2+TiO_2$  покрытий могут служить основой для разработки способов введения в аналогичные покрытия других лантаноидов.

Покрытия на титане, сформированные в электролите  $Zr(SO_4)_2+Ce_2(SO_4)_3$  с мольным отношением  $Zr(IV):Ce(III) = 1:3$ , перспективны для применения в системах противокоррозионной защиты.

Композиты  $ZrO_2+TiO_2/Ti$  и  $ZrO_2 +CeO_x+TiO_2/Ti$  могут быть использованы в качестве носителей в катализаторах.

Полученные в работе на поверхности титана композиции с  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$  и  $ZrO_2$  перспективны для испытаний в качестве биосовместимых покрытий на титановых имплантатах.

#### **Соответствие паспорту научной специальности:**

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 3. "Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях"; 5. "Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений"; 11. "Физико-химические основы процессов химической технологии".

**Достоверность полученных результатов** обеспечена проведением комплексных исследований покрытий взаимодополняющими физико-химическими методами, а также воспроизводимостью результатов и их сопоставимостью с известными данными предшествующих исследований, применением статистических методов оценки погрешности экспериментальных данных.

**На защиту выносятся:**

- установленные закономерности влияния длительности обработки и плотности тока в электролите с  $Zr(SO_4)_2$  на состав, строение, толщину и морфологию поверхности покрытий на титане;
- результаты исследований распределения титана и циркония по толщине покрытия, сформированного в электролите с  $Zr(SO_4)_2$ ;
- найденные закономерности влияния постепенной замены в электролите  $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$  соли циркония на соль церия на состав, строение, морфологию поверхности и противокоррозионные характеристики формируемых покрытий на титане;
- установленные закономерности термического воздействия на элементный и фазовый состав, строение поверхности, в том числе на микро- и наноуровнях, оксидных композиций  $ZrO_2 + TiO_2$  и  $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2$  на титане;
- результаты изучения применения композитов  $ZrO_2 + TiO_2/Ti$  и  $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2/Ti$  в качестве носителей каталитически активных соединений и основы для нанесения гидроксиапатита кальция.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены или представлены на российских и международных конференциях и симпозиумах, в том числе: на 2-й Международной школе-семинаре «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2010); III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2010); «Electrochemical technologies and materials for 21st century» (Москва, 2010); 5-м и 6-м Международных симпозиумах «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011, 2014); Международной конференции памяти Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (Москва, 2011); Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике (Владивосток, 2011); Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Новосибирск, 2011); Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и ком-

плексообразования» (Москва, 2011); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии-2012» (Тула, 2012).

### **Публикации:**

Основное содержание диссертационной работы изложено в 16 публикациях, в том числе в 8 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 7 материалах и тезисах докладов конференций, 1 патенте РФ.

**Личный вклад автора** заключался в анализе литературных данных по теме исследования, получении основной части экспериментальных данных, их обработке и обсуждении, участии в подготовке публикаций.

### **Структура и объем диссертации:**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков, 22 таблицы и список литературы из 174 наименований.

Работа выполнена в лаборатории Плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН в соответствии с планами научно-исследовательских работ по теме «Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ и материалов, в том числе наноразмерных, с уникальными свойствами, перспективных для морских технологий и техники» (№ государственной регистрации 01.2009.64163).

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы ее цели и задачи.

**Первая глава** – обзор литературы, в котором приведены основные сведения о методе плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) металлов и сплавов, известные способы получения этим методом оксидных Zr-и/или Se-содержащих покрытий, строение и основные характеристики оксидов циркония, церия, титана и областей их применения, в том числе в виде покрытий.



**Во второй главе** изложено методическое обеспечение эксперимента. Все покрытия формировали на техническом титане ВТ1-0.

**В третьей главе** приведены результаты исследования закономерностей формирования, состава, строения и температурного поведения композиций  $ZrO_2+TiO_2/Ti$  и  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$ .

Покрyтия, формируемые в электролите  $Zr(SO_4)_2$ . Покрyтия получали, как и в патентах [1,2], в электролите с 34.8 г/л  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  гальваностатически на анодно поляризованных образцах, изменяя длительность обработки  $t$  от 10 до 120 мин при эффективной плотности тока  $i$  от 0.01 до 0.2 А/см<sup>2</sup>, таблица 1 и рисунок 1.

Таблица 1 – Влияние условий гальваностатической обработки на толщину  $h$  и элементный состав\* поверхностного слоя формируемых покрытий

№	$i$ , А/см <sup>2</sup>	$t$ , мин	$Q$ , Кл/см <sup>2</sup>	$h$ , мкм	Элементный состав, ат.%		
					Ti	Zr	O
1	0.01	10	6	<2	51.3±0.8	-	48.7±0.7
2	0.05	10	30	8±1	17.1±0.3	13.6±0.3	69.3±0.7
3	0.08	10	48	10±2	16.5±0.2	12.7±0.2	70.8±0.1
4	0.1	10	60	13±5	16.2±0.4	13.3±0.5	70.5±0.4
5	0.15	10	90	17±6	10.8±0.8	18.2±0.6	71.0±0.8
6	0.2	10	120	20±4	11.5±0.4	16.4±0.2	72.1±0.3

\*по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, толщина анализируемого слоя до 5 мкм. Количество пропущенного электричества  $Q = (i, \text{А/см}^2) \times (t, \text{с})$

При  $i=0.01$  А/см<sup>2</sup>,  $t=10$  мин и, соответственно, количестве пропущенного электричества через 1 см<sup>2</sup> образца  $Q=6$  Кл/см<sup>2</sup> искрения на образцах нет, происходит традиционное анодирование, образуются покрытия толщиной  $h<2$  мкм, в которых цирконий отсутствует. При плотности тока  $i=0.05$  А/см<sup>2</sup> искрение на образце наблюдается с первой минуты обработки. В составе таких покрытий наряду с титаном присутствует цирконий (таблица 1, рисунок 1). Т.е. встраивание циркония из электролита связано с реализацией в прианодной области искровых, а с течением времени обработки – и микродуговых электрических разрядов. Согласно литературным данным водные растворы нормальных сульфатов циркония имеют кислую реакцию и содержат

комплексное соединение  $H_2[ZrO(SO_4)_2]$ . Встраивание циркония в покрытия связано с подходом к аноду комплексного аниона и дальнейшим его участием в процессах, инициируемых электрическими разрядами. С ростом  $Q$  содержание титана в поверхностном слое толщиной  $\sim 5$  мкм уменьшается, а циркония увеличивается, причем сумма  $([Ti]+[Zr])$  практически постоянна. Концентрация кислорода во всем диапазоне изученных  $Q$  находится в пределах 69-72 ат.%. Толщина покрытий постепенно возрастает, достигая в условиях эксперимента  $\sim 200$  мкм.

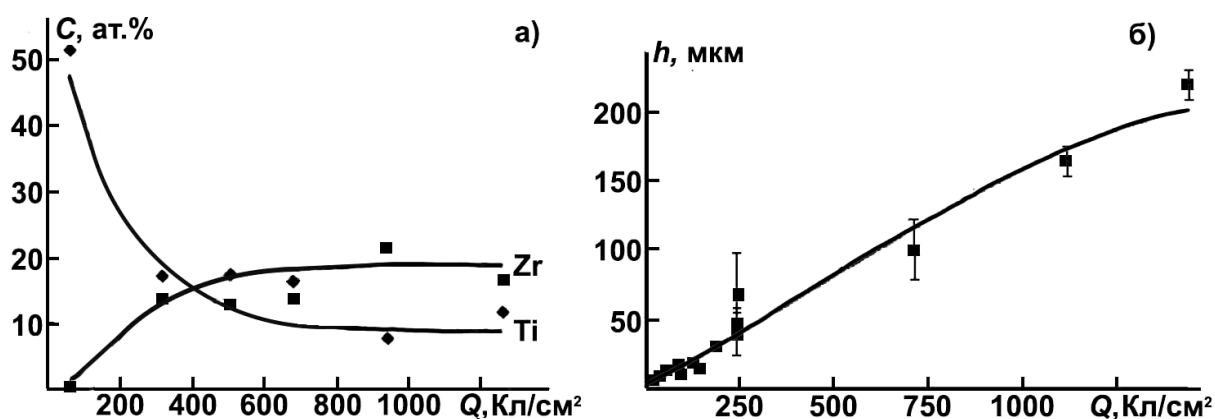


Рисунок 1 – Влияние величины пропущенного через ячейку количества электричества  $Q$  на содержание титана и циркония (а) и толщину покрытия (б)

Элементный состав формируемых покрытий соответствует наличию в них оксидов  $ZrO_2+TiO_2$  с небольшим избытком по кислороду (таблица 1, рисунок 2). Так для случая №2 (таблица 1), содержание элементов в покрытии, (ат.%): 17.1 Ti; 13.6 Zr; 69.3 O;  $([Ti]+[Zr])=30.7$ , а отношение  $[O]/([Ti]+[Zr])\sim 2.2$ . Избыток кислорода в покрытиях может быть связан с нестехиометричностью оксидов, наличием растворенного кислорода, присутствием не учтенных в эксперименте соединений в покрытиях, например, соединений углерода.

Наличие в покрытиях оксидов  $ZrO_2+TiO_2$  подтверждают данные рентгенофазового анализа (рисунок 2). Увеличение плотности тока до  $0.2$  А/см<sup>2</sup> при постоянном времени формирования 10 мин на фоне увеличения толщины покрытия приводит к возрастанию интенсивности сигналов, соответствующих тетрагональной и моноклинной модификациям  $ZrO_2$ , с преобладанием первой. В тоже время для утолщенных покрытий (повышенные плотности

тока и времени обработки) преобладающей становится моноклинная модификация. Постепенное увеличение содержания низкотемпературной моноклинной модификации может быть связано с недостаточным прогревом утолщенного покрытия электрическими разрядами, необходимого для образования более высокотемпературной тетрагональной модификации.

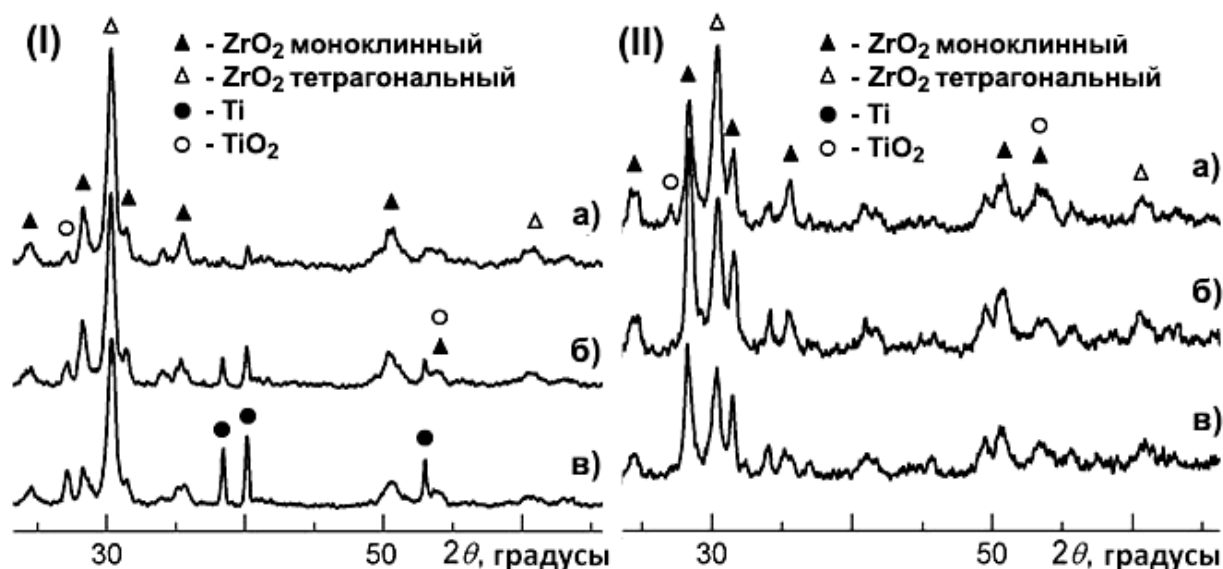


Рисунок 2 – Влияние количества пропущенного электричества  $Q$  на фазовый состав покрытий. (I) – длительность формирования постоянна и равна 10 мин, плотность тока,  $A/cm^2$ : (а) 0.2; (б) 0.1 и (в) 0.05. (II) – плотность тока постоянна и равна 0.2  $A/cm^2$ , длительность формирования, мин: (а) 120; (б) 60 и (в) 30

При количестве пропущенного электричества выше 60  $Kл/cm^2$  на образовавшемся слое толщиной 10–15  $μm$  появляются выступающие участки вторичного слоя, которые с течением времени обработки расширяются, утолщаются и в конечном итоге занимают всю площадь образца (рисунок 3). Элементный состав первичных и вторичных слоев идентичен. То есть, одновременно идет встраивание компонентов раствора в обе структуры в одинаковых количествах и, по всей видимости, по близким механизмам. Рост вторичных слоев, очевидно, вызван травящим действием кислого ( $pH \sim 1-2$ ) электролита и возникновением кратковременных линейных распространяющихся разрядов, за фронтом движения которых остается ступенька утолщенного слоя. Участок вторичного слоя имеет сложную организацию поверхности и возвышается над первичной пленкой на  $\sim 6-12 μm$ .

В поперечном сечении покрытия плотные, без видимых крупных внут-

ренных каверн и пор (рисунок 4). Отметим трещину, параллельную металлу основы и проявляющуюся на всех исследуемых сечениях толщиной более 30 мкм. На рисунке 4а она показана стрелкой. Нельзя исключить, что образование трещин при получении шлифов связано с нарушением однородности

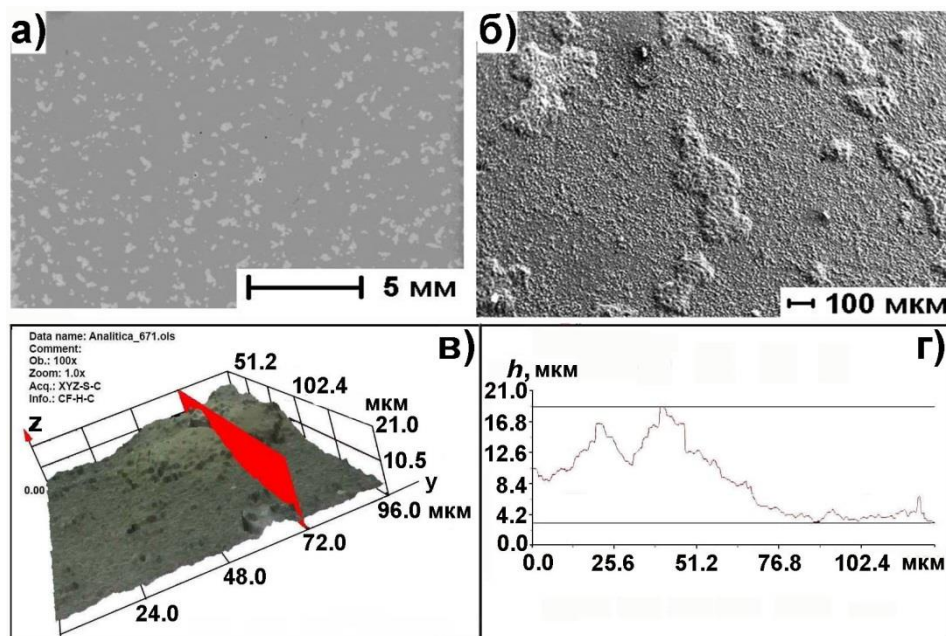


Рисунок 3 – Выступающие участки на поверхности растущего покрытия: (а) – общий вид поверхности покрытия, выступающие участки более светлые; (б) – выступающие участки при больших увеличениях. геометрия (в, г) выступающего участка по данным конфокальной микроскопии

массива покрытия в месте контакта первичного и вторичного слоев. Содержание титана имеет тенденцию к уменьшению от границы раздела титан/покрытие к границе покрытие/полимер, а концентрация циркония постоянно увеличивается к границе раздела покрытие/полимер. В поверхностном слое, составляющем ~6–9% от общей толщины покрытия, наблюдается резкое обогащение материала покрытия цирконием (рисунок 4б, г). Наличие на поверхности слоя, обогащенного соединениями на основе компонентов электролита, в данном случае циркония, является следствием особенностей роста покрытия под действием искровых или микродуговых электрических разрядов. Концентрация титана и циркония по сечению покрытия меняется так, что их сумма остается примерно постоянной величиной. То есть, по толщине покрытия либо перемешаны фазы  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , либо цирконий и титан замещают друг друга в решетке оксида.

Таким образом, варьируя количество пропущенного электричества  $Q$ , на титане можно получать ПЭО-покрытия толщиной от нескольких до 200 мкм с содержанием циркония во внешнем слое до 20 ат.%. Покрытия содержат кристаллические фазы  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ . Преобладающая фаза в покрытиях –  $ZrO_2$  в моноклинной и тетрагональной модификациях.

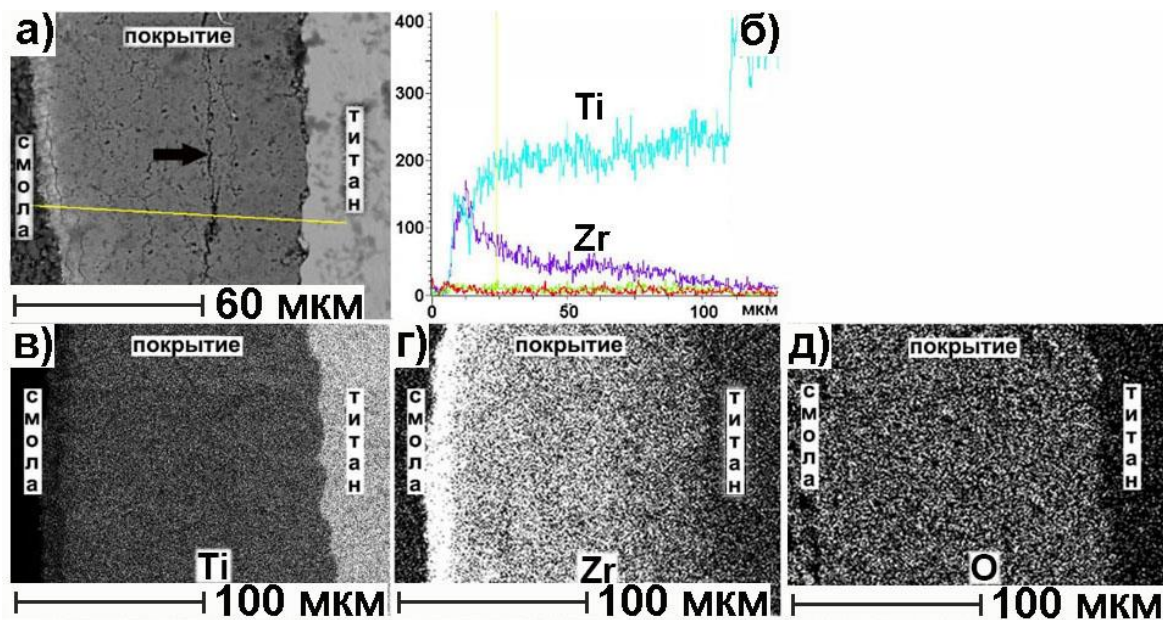


Рисунок 4 – Сечение покрытия (а), сформированного при  $Q = 720$  Кл/см<sup>2</sup> ( $i=0.2$  А/см<sup>2</sup>,  $t=60$  мин). (б) – распределение титана и циркония по сечению. Карты распределения по сечению элементов: (в) титана; (г) циркония, (д) кислорода

Композиции  $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2 / Ti$ . Оксидные слои формировали в течение 5–30 мин при эффективной плотности тока  $0.05$  А/см<sup>2</sup> в водных электролитах  $Zr(SO_4)_2$ ,  $Ce_2(SO_4)_3$  или  $Zr(SO_4)_2 \cdot Ce_2(SO_4)_3$ , содержащих церий и цирконий в мольных отношениях 3:1, 1:1 и 1:3. Концентрация Ce(III) и/или Zr(IV) в электролитах составляла 0.049 моль/л, как в [2].

Во всех изученных электролитах за 10 мин образуются плотные оксидные, с порами диаметром  $\sim 1$  мкм или меньше, покрытия (рисунок 5). Относительно малые размеры пор и их достаточно регулярное расположение на поверхности, очевидно, связано с низким значением  $pH$  электролита и изменениями как условий растворения металла основы в электролите, так и форм нахождения его в растворе по сравнению с щелочными электролитами, что в свою очередь может влиять на особенности протекания разрядных явлений и на места их реализации.

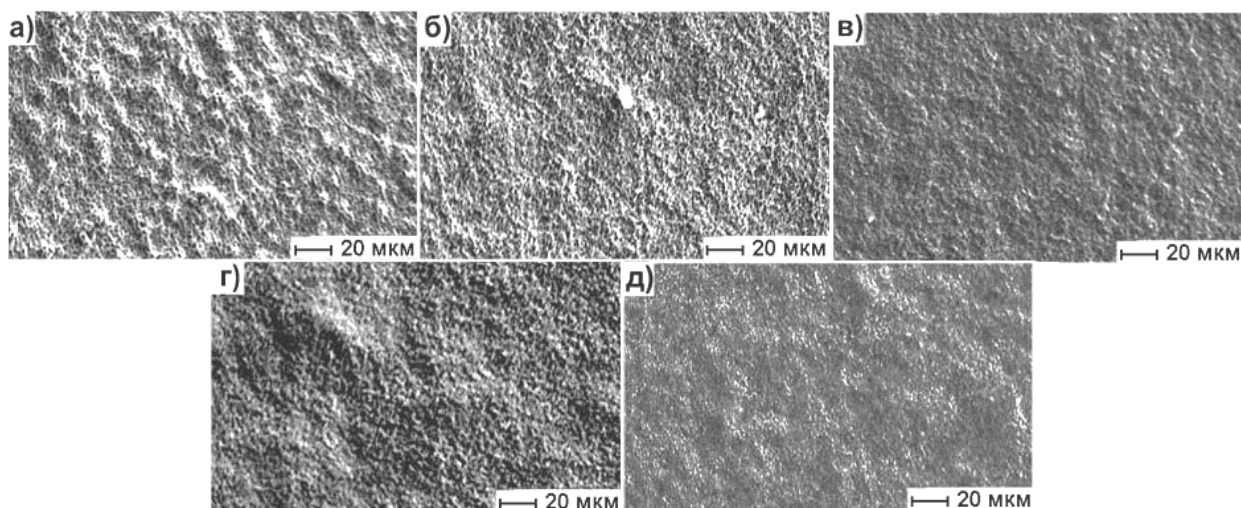


Рисунок 5 – Поверхность покрытий, сформированных в течение 10 мин при плотности тока  $0.05 \text{ A/cm}^2$  в электролитах  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  (а),  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  3:1 (б), 1:1 (в), 1:3 (г) и  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  (д)

При переходе от электролита  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  к  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  цирконий количественно замещается на титан (таблица 2). Церий встраивается в покрытия в количестве 2.4–3.4 ат.% независимо от концентрации его соли в электролите. Концентрация кислорода в сформированных покрытиях примерно постоянна. Элементный состав (ат.%) анализируемого внешнего слоя покрытий меняется таким образом, что, как показывает анализ данных, величина  $k = [\text{O}] / ([\text{Zr}] + [\text{Ti}] + [\text{Ce}]) \approx 2$ . Можно предположить, что анализируемый внешний слой покрытий толщиной до 5 мкм построен из  $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ . Незначительное встраивание церия (до 3 ат.%) свидетельствует о том, что церий находится в исследуемых электролитах в виде гидратированного катиона или

Таблица 2 – Влияние мольного отношения  $\text{Zr}:\text{Ce}$  в электролите на толщину  $h$  и элементный состав внешнего слоя покрытий, сформированных на титане ВТ1-0 при плотности тока  $0.05 \text{ A/cm}^2$  в течение 10 мин

Zr:Ce	$h$ , мкм	Элементный состав ат.%			
		Ce	Zr	Ti	O
1:0	$10.0 \pm 2.0$	-	21.7	8.2	70.1
3:1	$7.7 \pm 1.8$	2.8	14.0	16.8	66.4
1:1	$7.3 \pm 1.8$	2.4	9.3	23.2	65.1
1:3	$7.6 \pm 1.2$	2.5	6.3	25.8	65.4
0:1	$5.5 \pm 1.3$	3.4	-	30.1	66.5

в составе сложных катионов. Изменение времени формирования покрытий в пределах от 5 до 30 мин практически не влияет на элементный состав анализируемого методом микрозондового рентгеноспектрального анализа внешнего слоя покрытий.

Зависимость толщины  $h$  формируемых покрытий в электролитах  $Zr(SO_4)_2$ ,  $Ce_2(SO_4)_3$  или  $Zr(SO_4)_2+Ce_2(SO_4)_3$  от количества электричества  $Q$ , пропущенного через  $1 \text{ см}^2$  анода  $h = f(Q)$  с хорошим приближением (коэффициент корреляции более 0.95), описывается выражением:

$$h = h_0 (Q/Q_0)^n \quad (1),$$

где  $h_0$  - толщина покрытия при пропускании через ячейку количества электричества  $Q_0 = 1 \text{ Кл/см}^2$ . Расчетные значения величин  $h_0$  и  $n$  в уравнении 1 приведены в таблице 3. Степенная зависимость (1) очевидно определяется затратами электрической энергии на побочные процессы, инициируемые электрическими разрядами (на электронный перенос тока, электролиз и термализацию воды, термические превращения электролитического осадка и др.).

Кристаллические фазы соединений церия в покрытиях методом рентгенофазового анализа достоверно не установлены. Состав поверхностного слоя покрытий по данным рентгеноэлектронной спектроскопии дан в таблице 4.

Из общего количества на поверхности покрытий около 70 %  $Ce^{4+}$  (энергия связи  $\sim 882 \text{ эВ}$ ) и 30 %  $Ce^{3+}$  ( $\sim 886 \text{ эВ}$ ).

Таблица 3 - Расчетные значения величин уравнения (1)

Электролит	$h_0$ , мкм	$n$
Zr	3.0	0.36
Zr:Ce = 3:1	2.3	0.36
Zr:Ce = 1:1	2.0	0.37
Zr:Ce = 1:3	2.0	0.36
Ce	1.7	0.35

Особенности морфологии поверхности покрытий. На рисунке 6 показана поверхность покрытий  $ZrO_2+TiO_2$  при разных увеличениях. Диаметр пор на поверхности  $\sim 1 \text{ мкм}$  и меньше. В окрестностях пор имеются вытянутые в длину нанобразования диаметром 60–200 нм и длиной 0.4–3 мкм – вис커ры. Некоторые из них частично погружены в поры.

Таблица 4 – Элементный состав слоя поверхности\* толщиной ~3 нм

Электролит	Элементный состав поверхности, ат.%				
	Zr	Ti	O	Ce	C
Zr	<u>9.2</u>	<u>0.3</u>	<u>30.6</u>	-	<u>59.9</u>
	24.5	0.9	42.1	-	32.5
Zr:Ce = 3:1	<u>7.0</u>	<u>1.0</u>	<u>33.8</u>	<u>0.4</u>	<u>57.8</u>
	20.6	4.2	48.8	5.0	21.4
Zr:Ce = 1:1	<u>10.9</u>	<u>5.3</u>	<u>46.5</u>	<u>1.7</u>	<u>35.6</u>
	19.1	10.1	58.4	5.5	6.9
Zr:Ce = 1:3	<u>2.0</u>	<u>2.2</u>	<u>24.3</u>	<u>0.0</u>	<u>71.5</u>
	5.6	6.7	26.6	1.9	59.2

\*В числителе данные для исходной поверхности, в знаменателе - после травления поверхности высокоэнергетическим пучком аргона

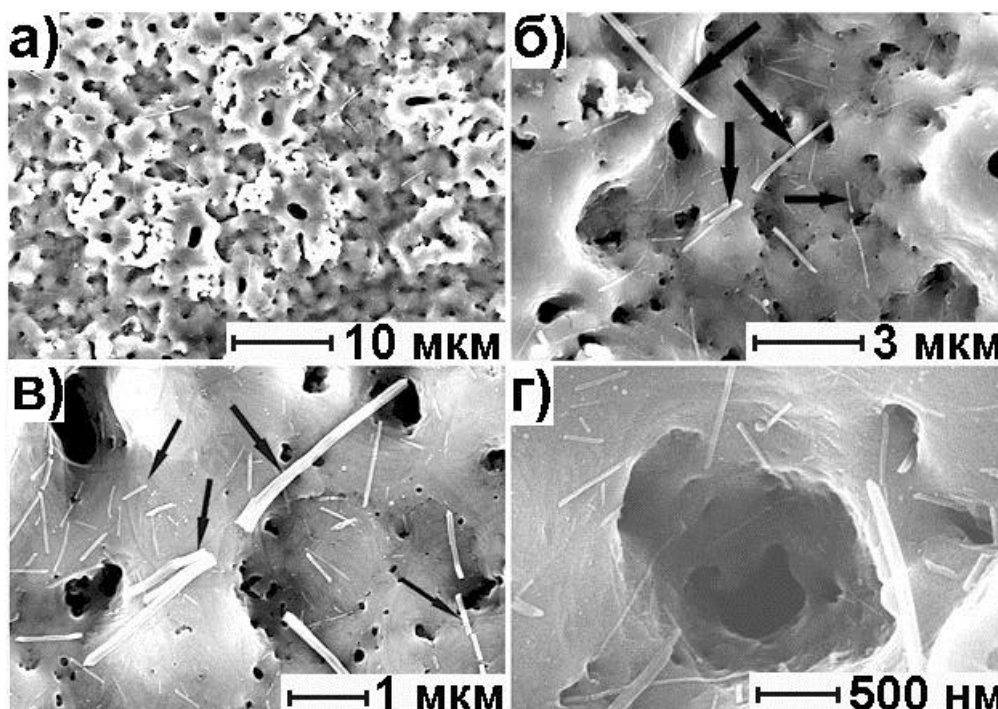


Рисунок 6 – Общий вид поверхности (а), поры и вис커сы на поверхности (б-г). Некоторые вис커сы показаны стрелками. Покрyтия на титане сформированы в электролите с  $Zr(SO_4)_2$  в течение 10 мин при плотности тока  $0.08 \text{ A/cm}^2$

В результате действия электрических разрядов возникают локальные участки пересыщенных растворов, создаются условия для образования твердых дисперсных частиц. Разряды также выбрасывают в электролит диспергированные частицы обрабатываемого металла, оксидов титана и циркония. По-видимому, образование вискеро́в – результат попадания, взаимодействия и преобразования в каналах пробоев таких частиц. Вискеро́ы имеют вытянутую кристаллоподобную форму. Очевидно, первоначально преобразованная



в разряде дисперсная частица играет роль центра конденсации для последующих, при этом преимущество в росте получают первые из образовавшихся вискероов.

Согласно измерениям, выполненным с помощью энергодисперсионной приставки к сканирующему электронному микроскопу высокого разрешения, дно и стенки пор состоят из восстановленных циркония и титана, преимущественно последнего. По предварительным оценкам аналогичный состав имеют вискероы. Наличие восстановленных металлов в порах покрытий согласуется с данными, имеющимися в литературе. Наличие слоя металлического титана, вероятно, – результат восстановления титана из  $TiO_2$ , например, водородом, образующимся при пробое вследствие термолиза воды.

Общий вид поверхности покрытия  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$  представлен на рисунке 7. Количество вискероов на поверхности намного меньше, чем для предыдущей композиции. Вискеро виден в поре (рисунок 7б).

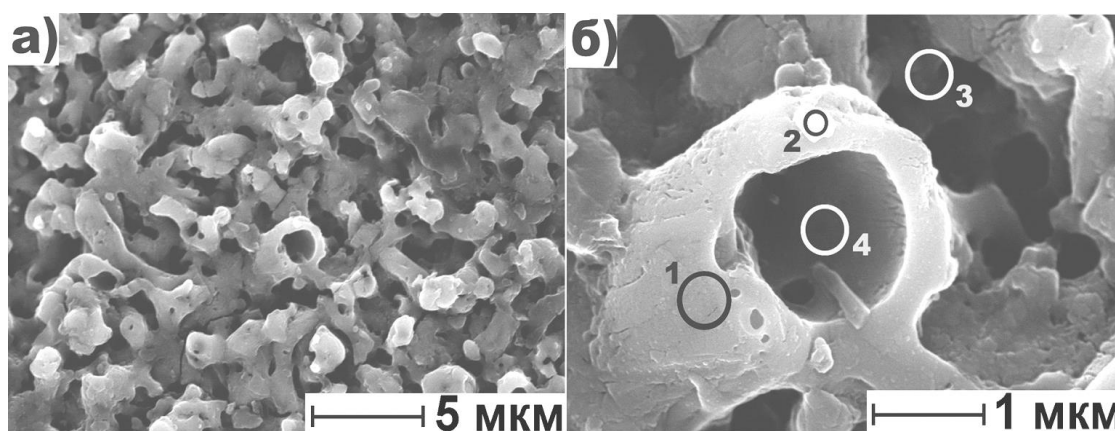


Рисунок 7 – а) – общий вид, б) – организация отдельных составляющих поверхности. Покрытия сформированы в электролите с  $Zr(SO_4)_2+ Ce_2(SO_4)_3$  в течение 20 мин при плотности тока  $0.2 A/cm^2$

Как и в предыдущем случае стенки и дно пор содержат высокие концентрации циркония и титана. Церий распределен по поверхности неравномерно и концентрируется преимущественно в дефектных местах, возможно, там, где действовали более мощные по сравнению с искровыми микродуговыми электрические разряды.

Влияние температурного воздействия. После отжига на воздухе при  $850^{\circ}C$  в течение 24 ч поверхность покрытий  $ZrO_2+TiO_2$  на титане как бы

оплывает, сглаживается (рисунок 8).

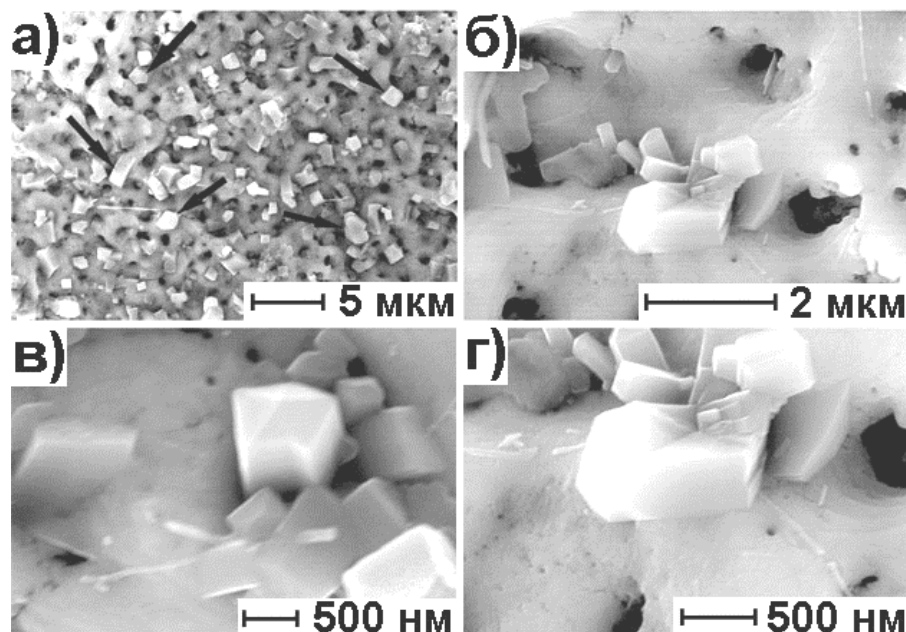


Рисунок 8 – Общий вид поверхности покрытий  $ZrO_2+TiO_2$  после отжига при  $850^\circ C$  (а), кристаллы на отожженной поверхности (б-г). Покрытия сформированы в электролите с  $Zr(SO_4)_2$  в течение 10 мин при плотности тока  $0.08 A/cm^2$

Внутри или вблизи пор присутствуют правильно ограниченные нано- и микроразмерные кристаллы и вискеры. На снимках 8б-г видны «вросшие» в кристалл вискеры, из чего можно заключить, что вискеры выступают в качестве зародышей для роста кристаллов. Усредненный состав кристаллов, ат. %: 5.9 Zr; 18.3 Ti; 74.8 O, отношение в них  $[O]/([Zr]+[Ti])=3.1$ . Согласно данным рентгенофазового анализа после отжига в составе покрытий резко возрастает содержание рутила, что согласуется с образованием кристаллов, содержащих преимущественно  $TiO_2$ . Избыток кислорода указывает либо на наличие кислорода, растворенного в решетках оксидов, либо на присутствие в них гидроксогрупп. Избыток в кристаллах титана по отношению к цирконию подтверждает предположение о том, что образование кристаллов при высокотемпературном отжиге связано с диффузией титана из титановой матрицы. Имеющийся в составе покрытий цирконий в гораздо меньшей степени вовлекается в образование кристаллов. Предположение о диффузии титана из основы, в первую очередь по стенкам пор, как и активную диффузию кислорода в глубину покрытий с последующим окислением металлической основы, подтверждает резкое утолщение покрытия с 8 до 169 мкм, наблюдаемое по-

сле процедуры отжига.

После отжига при 850°C покрытия  $ZrO_2+TiO_2$  отслаиваются при механической деформации металла основы (рисунок 9). Усредненный элементный состав кристаллических блоков со стороны покрытия, ат. %: 22.6 Ti; 77.4 O; отношение  $[O]/[Ti]=3.4$ . Со стороны титановой основы 28.0 Ti; 72.0 O; отношение  $[O]/[Ti]=3.0$ . Как и кристаллы на поверхности, блоки содержат избыток кислорода. Из практически одинакового состава поверхностей раздела следует, что расслоение покрытия происходит не по границе раздела титан/оксидное покрытие, а по внутреннему слою в покрытии, возможно, по границе раздела оксидное покрытие/барьерный слой.

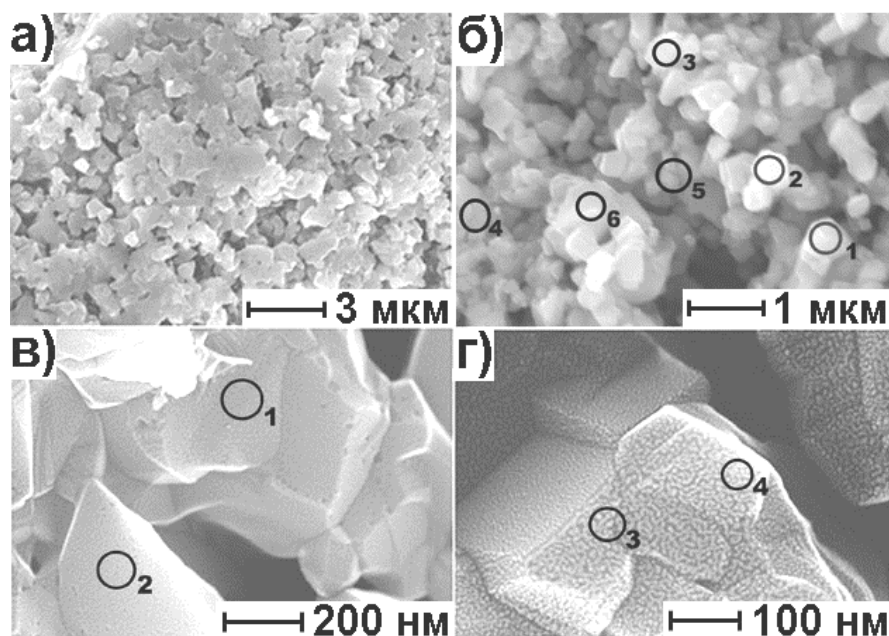


Рисунок 9 – Организация поверхностей отслоения со стороны покрытия (а) и титановой основы (б); кристаллические блоки на поверхности раздела со стороны титановой основы (в, г). Круги на снимке – площадки, для которых определяли элементный состав

После отжига покрытий  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$  по вышеописанной для покрытий  $ZrO_2+TiO_2$  схеме на поверхности не наблюдали ни образования кристаллов, ни явных изменений морфологии поверхности по сравнению с исходной. Также, как и покрытия  $ZrO_2+TiO_2$ , покрытия  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$  после отжига на воздухе при 850°C отслаиваются при механической деформации металла основы. Толщина отслоившегося покрытия ~163 мкм. Причины отслоения покрытий одинаковы в обоих случаях – высокотемпературное окис-

ление металла основы на воздухе при  $T > 800^\circ\text{C}$  (в результате диффузии кислорода) и образование утолщенных покрытий с недостаточной адгезией к субстрату. Сравнение состава и термического поведения Zr- и Zr-, Ce-содержащих покрытий наглядно демонстрирует таблица 5.

Таблица 5 - Сравнение состава и морфологии поверхности композиций

Композиция	ZrO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> +CeO <sub>x</sub> +TiO <sub>2</sub>
Усредненный элементный состав поверхности, ат.%	15.2 Zr; 17.1 Ti и 67.7 O	5.4 Zr; 25.3 Ti; 2.1 Ce; 67.2 O
РФА	ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
Наличие вискероов	Вискеры с поперечными размерами 60-200 нм и длиной 400 нм - 3 мкм	Меньшее число вискероов
Устье пор, состав, ат.%	100 Ti	6-8 Zr; 42-63 Ti; 28-52 O Присутствуют окисленные и восстановленные Zr, Ti
Образование на поверхности кристаллов после отжига при 850 °C	Образуются	Не образуются

В главе 4 приведены примеры применения сформированных композиций для получения функциональных материалов.

Противокоррозионные характеристики покрытий оценены к.х.н., с.н.с. лаборатории Нестационарных поверхностных процессов ИХ ДВО РАН В.С. Егоркиным (таблица 6).

Таблица 6 – Сравнение коррозионных характеристик образцов ZrO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>/Ti и ZrO<sub>2</sub>+CeO<sub>x</sub>+TiO<sub>2</sub>/Ti

Образец	Zr:Ce	$E_K$ , В (х.с.э.)	$I_K$ , А/см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$ , Ом·см <sup>2</sup>
Естественный оксид	-	-0.43	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^5$
ZrO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub>	1:0	0.05	$2.8 \cdot 10^{-8}$	$4.2 \cdot 10^5$
ZrO <sub>2</sub> +CeO <sub>x</sub> +TiO <sub>2</sub>	3:1	0.21	$7.7 \cdot 10^{-9}$	$1.1 \cdot 10^6$
-«-	1:1	0.30	$6.4 \cdot 10^{-9}$	$1.7 \cdot 10^6$
-«-	1:3	0.45	$5.8 \cdot 10^{-9}$	$2.7 \cdot 10^6$

Примечание. Zr:Ce – молярное отношение ионов в электролитах.  $E_K$  - потенциал свободной коррозии,  $I_K$  – ток свободной коррозии;  $|Z|$  - модуль импеданса

Полученные оксидные слои  $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2$  на титане проявляют защитные свойства в хлорсодержащей среде. Причем наилучшими защитными характеристиками обладают слои, сформированные в электролите с мольным отношением  $Zr:Ce = 1:3$ . Удовлетворительные противокоррозионные свойства покрытий  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$  важны при их практическом применении, например, в дизайне катализаторов или биосовместимых систем на титановой основе.

Биосовместимые свойства. Композиты  $ZrO_2+TiO_2/Ti$  являются перспективными материалами для применения в качестве имплантатов в медицинской практике. Начиная с 2014 года в Германии, покрытия  $ZrO_2+TiO_2$ , формируемые в водном электролите с  $Zr(SO_4)_2$ , наносят на титановые протезы, применяемые в стоматологической практике [3].

Биосовместимые качества таких имплантатов могут быть усилены разработкой методов нанесения на их поверхность дополнительно гидроксиапатита кальция или ортофосфатов кальция. Совместно с лабораторией Переработки минерального сырья ИХ ДВО РАН был разработан метод нанесения гидроксиапатита на поверхность полученных композитов  $ZrO_2+TiO_2/Ti$  из органических экстрактов прекурсоров с последующим отжигом (рисунок 10). Такие системы, нанесенные на титановые имплантаты, могут иметь хорошие перспективы в медицинской практике.

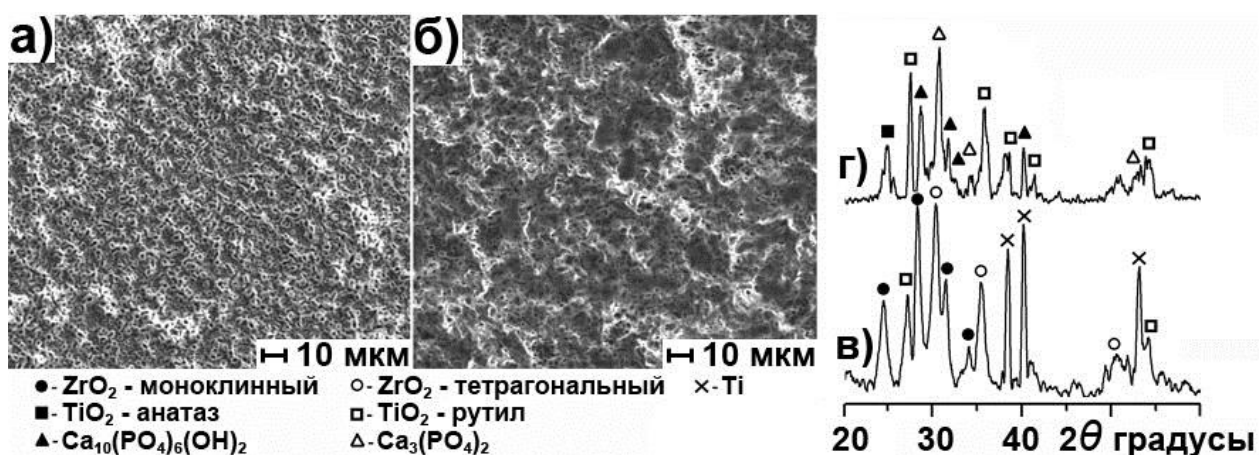


Рисунок 10 – СЭМ-изображения исходного покрытия (а) и дополнительно модифицированного экстракционно-пиролитическим методом фосфатами кальция (б). Дифрактограммы исходной оксидной композиции на титане (в) и этой же композиции после нанесения экстракционным методом фосфатов кальция (г)

Применение в дизайне катализаторов. В последние годы возник интерес к катализаторам на металлических основах, которые отличаются высокой теплопроводностью и механической прочностью, возможностью создания различных форм. Оксиды циркония и церия широко применяются в дизайне катализаторов различного назначения. Совместно с сотрудниками лаборатории Переработки минерального сырья ИХ ДВО РАН Zr-содержащие покрытия были применены как основа для получения катализаторов очистки выхлопных газов. На основе совместных исследований был оформлен Патент РФ.

Совместно с сотрудниками нашей лаборатории были поставлены исследования по модифицированию платиной, оксидами никеля, меди, марганца или железа  $ZrO_2+TiO_2$  или  $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$  покрытий на титане, оценены их каталитические свойства в реакции окисления CO в  $CO_2$ . Оксиды металлов в покрытиях получали методом пропитки с последующим отжигом на воздухе при  $500^\circ C$  в течение 2–4 часов. Полученные Ni-, Cu-содержащие и Pt-содержащие катализаторы активны в окислении CO при температурах выше  $300\text{--}350^\circ C$  и  $200\text{--}250^\circ C$ , соответственно (рисунок 11).

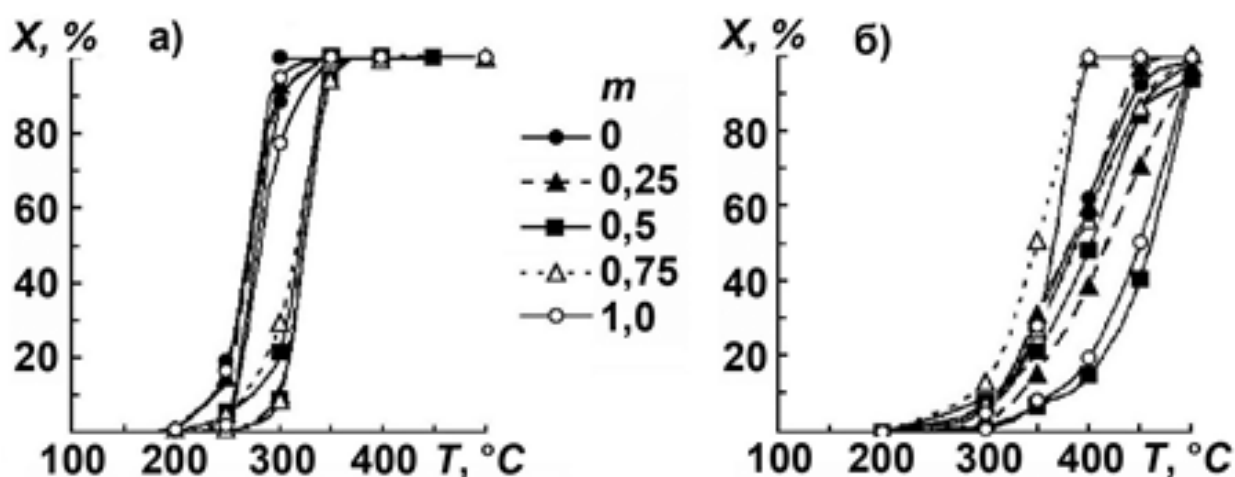


Рисунок 11 – Влияние замены 0.05 М раствора  $Zr(SO_4)_3$  на 0.05 М раствор  $Ce_2(SO_4)_3$  на зависимости конверсии от температуры для композиций, модифицированных платиной (а), оксидами никеля и меди (б).  $m$  – мольная доля содержания  $Ce_2(SO_4)_3$  в электролите

При тех же температурах работают хорошо известные промышленные никельмедные или платиновые катализаторы. Постепенная замена оксида

циркония оксидом титана при постоянной концентрации оксида церия незначительно влияет на способность исследуемых катализаторов окислять СО в  $\text{CO}_2$  (рисунок 11).

Как показали каталитические исследования, все сформированные на основе покрытий  $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$  или  $\text{ZrO}_2+\text{CeO}_x+\text{TiO}_2$  композиции с двойными оксидами переходных металлов активны в окислении СО в  $\text{CO}_2$  в области температур 200–300°C (рисунок 12). Наиболее активными из них являются медно-марганцевые оксидные композиции.

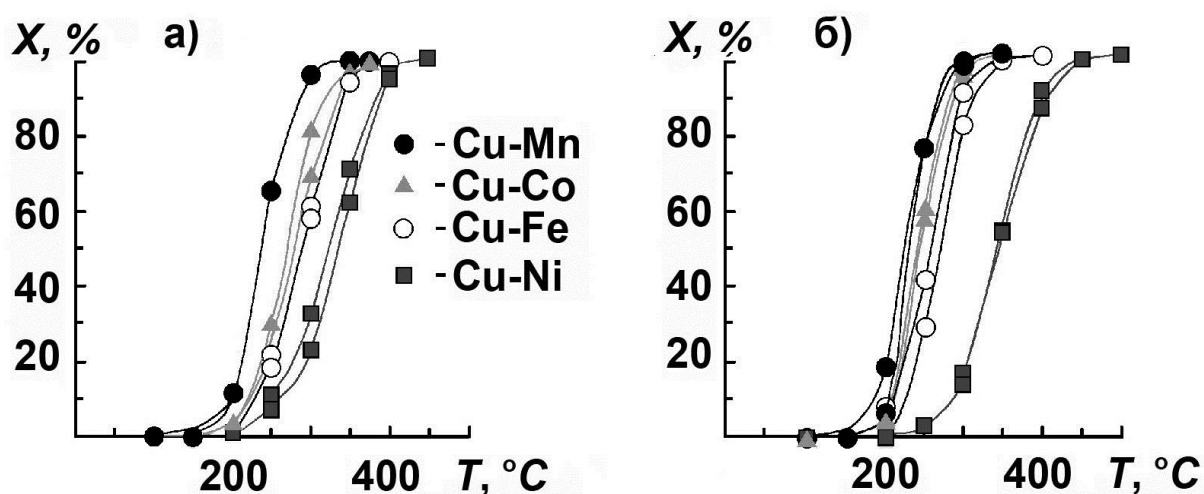


Рисунок 12 – Температурные зависимости конверсии СО для покрытий, модифицированных двойными системами оксидов переходных металлов. Покрытия получены в Zr- (а) и Zr-, Се-содержащем электролите (б)

### Цитируемая литература

1. Патент РФ № 2323278 / Руднев В.С. и др. ИХ ДВО РАН / Оpubл. 27.04.2008, Б.И. №12.
2. Патент РФ № 2367519 / Руднев В.С. и др. ИХ ДВО РАН / Оpubл. 20.09.2009, Б.И. №26.
3. Kaluđerović M.R. et al. // Mater. Sci. Engineering C. 2014. V. 44. P. 254.

### Выводы

1. Впервые установлены закономерности влияния плотности тока  $i$ , длительности гальваностатической обработки  $t$  на рост, элементный и фазовый состав, толщину и морфологию поверхности покрытий, формируемых на титане в электролитах с  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2+\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  при разном отношении концентрации солей.

2. Показано, что, варьируя количество пропущенного электричества  $Q$  в электролите с  $Zr(SO_4)_2$ , на титане можно получать покрытия  $ZrO_2 + TiO_2$  толщиной от нескольких до 200 мкм. Найдено, что с ростом толщины покрытий в них начинает преобладать  $ZrO_2$  в моноклинной модификации. Впервые установлено резкое обогащение цирконием поверхностного слоя толщиной ~6–9 % от общей толщины покрытия.

3. Подтверждено, что при постепенной замене в электролите сульфата циркония сульфатом церия цирконий в формируемых покрытиях  $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2$  постепенно замещается титаном. Содержание церия в покрытиях мало зависит от соотношения солей в электролите и находится в пределах 2.4–3 ат.%. Впервые выявлено, что поверхностные слои покрытий содержат  $Ce^{3+}$  (~30 %) и  $Ce^{4+}$  (~70 %). Церий распределен по поверхности неравномерно, сконцентрирован в районах пор и трещин.

4. Показано, что зависимость толщины  $h$  покрытий  $ZrO_2 + TiO_2$  и  $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2$  на титане от количества электричества  $Q$ , пропущенного через  $1 \text{ см}^2$  образца при их формировании, независимо от соотношения солей в электролите  $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$  описывается уравнением  $h = h_0 (Q/Q_0)^n$ , где  $h_0$  – толщина покрытия при пропускании через ячейку количества электричества,  $Q_0 = 1 \text{ Кл/см}^2$ ,  $n < 1$ .

5. Впервые найдено, что на поверхности покрытий  $ZrO_2 + TiO_2$  и  $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2$  образуются вискеры с поперечными размерами от 60 до 200 нм и длиной от 400 нм до 3 мкм. Подтверждено, что после отжига на воздухе в течение 24 часов при  $850^\circ\text{C}$  на поверхности покрытия  $ZrO_2 + TiO_2$  появляются нано- и микроразмерные кристаллы. Покрытия  $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2$  на титане с разным соотношением оксидов  $ZrO_2/TiO_2$  стабильны по элементному и фазовому составу до  $800^\circ\text{C}$ .

6. Установлено, что оксидные слои, сформированные на титане в электролите  $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ , проявляют защитные свойства в хлорсодержащих средах. Показано, что в результате пропитки и отжига композитов  $ZrO_2 + TiO_2/Ti$  и  $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2/Ti$  можно получать активные в окислении



СО в СО<sub>2</sub> катализаторы, содержащие как благородные металлы, так и оксиды переходных металлов. Сочетая методы плазменно-электролитического оксидирования и экстракционного пиролиза получены покрытия с гидроксиапатитом Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> на титановой основе, перспективные для применения в биомедицинской практике.

### Публикации по теме диссертации

1. Руднев В.С., Яровая Т.П., Килин К.Н., Малышев И.В. Плазменно-электролитическое оксидирование вентильных металлов в электролитах с соединениями Zr(IV) // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 380–386.

2. Руднев В.С., Килин К.Н., Малышев И.В., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Попович А.А. Плазменно-электролитическое оксидирование титана в электролите с Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 6. С. 634–639.

3. Rudnev V.S., Tyrina L.M., Lukiyanchuk I.V., Yarovaya T.P., Malyshev I.V., Ustinov A. Yu., Nedozorov P.M., Kaidalova T.A. Titanium-supported Ce-, Zr-containing oxide coatings modified by platinum or nickel and copper oxides and their catalytic activity in CO oxidation // Surface and Coatings Technology. 2011. V. 206. № 2–3. P. 417–424.

4. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Тырина Л.М., Малышев И.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Получение плазменно-электролитическим оксидированием титана композиций ZrO<sub>2</sub>+CeO<sub>x</sub>+TiO<sub>2</sub>/Ti и исследование их характеристик // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 517–524.

5. Медков М.А., Грищенко Д.Н., Стеблевская Н.И., Малышев И.В., Руднев В.С., Курявый В.Г. Получение наноразмерных порошков и покрытий фосфатов кальция // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 6. С. 343–347.

6. Руднев В.С., Васильева М.С., Яровая Т.П., Малышев И.В. Термическое поведение Ni, Cu- и Ce, Zr-содержащих оксидных слоев на титане,

сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 12. С. 1957–1962.

7. Руднев В.С., Малышев И.В., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. Состав, строение поверхности и температурное поведение композиций  $ZrO_2 + TiO_2/Ti$  и  $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2/Ti$ , сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т.48. № 4. С. 391–397.

8. Lukiyanchuk I.V, Rudnev V.S., Chernykh I.V., Malyshev I.V., Tyrina L.M., Adigamova M.V. Composites with transition metal oxides on aluminum and titanium and their activity in CO oxidation // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 231. P. 433–438.

9. Патент РФ № 2465047. Способ получения катализатора для очистки выхлопных газов / Медков М.А., Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Малышев И.В., Руднев В.С. Институт химии ДВО РАН / опубл. 27.10.2012, бюл. № 30.