

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МАЛЫШЕВ ИГОРЬ ВИКТОРОВИЧ

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

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук В.С. Руднев

Владивосток – 2017

Содержание

Введение.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	11
1.1. Оксиды титана, циркония и церия	11
1.1.1. Оксиды титана	11
1.1.2. Оксиды циркония	14
1.1.3. Оксиды церия.....	17
1.2. Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО)	19
1.3. Получение методом ПЭО покрытий с оксидами циркония	27
1.4. Применение электролитов, содержащих $Zr(SO_4)_2$	38
1.5. Получение покрытий с оксидами церия или церия и циркония	41
1.6. Постановка задач исследований.....	49
ГЛАВА 2. Материалы и методы	51
2.1. Подготовка титановых образцов.....	51
2.2. Приготовление электролитов	51
2.3. Электрохимическая ячейка, источник тока, условия формирования покрытий.....	52
2.4. Исследование состава и морфологии	53
2.4.1. Рентгенофазовый анализ	53
2.4.2. Рентгеноспектральный микрозондовый анализ.....	53
2.4.3. Сканирующая электронная микроскопия.....	54
2.4.4. Конфокальная лазерная микроскопия.....	55
2.4.5. Рентгеноэлектронная спектроскопия	55
2.5. Определение толщины покрытий	56
2.6. Отжиг покрытий.....	56
2.7. Каталитические испытания.....	57
2.8. Электрохимические исследования.....	58
2.9. Приготовление шлифов.....	59

ГЛАВА 3. Композиции ZrO_2+TiO_2/Ti и $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$:	60
закономерности формирования, состав, строение, морфология поверхности	60
3.1. Композиции $ZrO_2 + TiO_2/Ti$	60
3.1.1. Закономерности формирования и состав.....	60
3.1.2. Распределение титана и циркония по толщине покрытий.....	71
3.2. Композиции $ZrO_2+ CeO_x + TiO_2/ Ti$	76
3.2.1. Закономерности формирования и состав.....	76
3.3. Термическое поведение композиций.....	92
3.3.1. Композиции ZrO_2+TiO_2/Ti	94
3.3.2. Композиции $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$	106
ГЛАВА 4. Применение композиций ZrO_2+TiO_2/Ti и $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$	111
4.1. Противокоррозионные свойства	111
4.2. Биосовместимые системы.....	114
4.3. Применение в дизайне катализаторов	117
Выводы	130
Список сокращений и обозначений	132
Список литературы	133

Введение

Актуальность темы исследования. Оксиды циркония и церия широко применяются в практической деятельности человека. В зависимости от полиморфного состояния оксиды циркония находят применение как износостойкие и устойчивые к воздействию повышенных температур материалы и покрытия [1, 2], как химически инертные биосовместимые слои на имплантатах [3, 4], их применяют в составе катализаторов различных химических процессов [5, 6], в активных элементах газоанализирующих устройств [7, 8]. Оксиды церия применяют как легирующие агенты в составе специальных оксидных керамик [9], их вводят в состав катализаторов в качестве соединений, способных в зависимости от состава окружающей газовой атмосферы поглощать или отдавать кислород [9-11].

В последние годы заметное внимание уделяют получению и исследованию характеристик тонких пленок и покрытий состава $ZrO_2+Al_2O_3$, ZrO_2+TiO_2 , ZrO_2+CeO_x , CeO_x+TiO_2 на различных основах, в том числе металлических [3, 4, 12-15]. В частности, покрытия данного состава на титане представляют интерес как фотокатализаторы [15], как химически инертные биосовместимые покрытия на титановых имплантатах [3, 4, 16-18], как защитные покрытия [19], как носители каталитически активных соединений с тепло- и электропроводной основой, выдерживающей воздействия повышенных температур и обладающей высокой механической прочностью [20]. Поиск и обоснование эффективных и технологичных способов формирования покрытий с оксидами циркония и церия на титановых основах актуальны, научно и практически значимы.

Степень разработанности темы исследования

Одним из перспективных способов 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 [19, 21-24]. Суть метода – формирование оксидных покрытий на электродах в электролитах в условиях действия в приэлектродной области электрических

разрядов (искровых или микродуговых). В методе ПЭО электрические разряды создают условия для встраивания в формируемые на основе оксида обрабатываемого металла слои компонентов раствора, электролитического осадка, продуктов их термолиза и высокотемпературных взаимодействий, в том числе с оксидами материала электрода [19, 21-26].

Исходя из особенностей метода ПЭО, к настоящему времени предложено несколько подходов к формированию на вентильных металлах, в том числе титане и его сплавах, оксидных слоев с соединениями циркония. Это применение электролитов-суспензий с дисперсными частицами ZrO_2 [21, 22, 27-32], электролитов с фторидными [26, 33-36], полифосфатными [37, 38] и тартратными комплексами $Zr(IV)$ [39].

В мировой научно-исследовательской практике для получения ZrO_2 -содержащих ПЭО-покрытий широко применяют электролиты с дисперсными частицами ZrO_2 [28-31] и фторцирконатными комплексами, например, электролиты с K_2ZrF_6 или Na_2ZrF_6 [34-36]. Однако применение фторцирконатных электролитов не безупречно с экологической точки зрения, а применение электролитов-суспензий связано с необходимостью иметь приготовленными иными способами дисперсные частицы ZrO_2 определенных размеров. Кроме того, особый интерес с точки зрения приготовления катализаторов или носителей катализаторов представляют не двойные, а более сложные оксидные системы, содержащие в своем составе, наряду с оксидами алюминия, титана и циркония, оксиды редкоземельных элементов, в частности, оксиды церия [6, 9-15].

Ранее в лаборатории Плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН были предложены оригинальные, экологически приемлемые способы формирования методом ПЭО композитов ZrO_2+TiO_2/Ti [40, 41] и $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$ [42] в водных электролитах с $Zr(SO_4)_2$ и $Zr(SO_4)_2+Ce_2(SO_4)_3$, соответственно. Так, в электролите с $Zr(SO_4)_2$ в течение 10 мин на титане были получены покрытия толщиной ~6 мкм, содержащие (ат.%) 22,1 Zr; 10,3 Ti; 67,3 O и, соответственно, оксиды ZrO_2 и TiO_2 [40].

Электролиты с сульфатами циркония и/или церия более экологически при-

емлемы, чем электролиты со фторцирконатными комплексами, проще в применении, чем электролиты-суспензии с частицами оксида циркония или церия. Вместе с тем, закономерности формирования, состав, строение и свойства покрытий $ZrO_2 + TiO_2$ и $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2$ на титане, сформированных в электролитах с сульфатами циркония, сульфатами циркония и/или церия, остаются мало изученными. Учитывая перспективу применения Zr- и Zr-, Ce-содержащих ПЭО-покрытий на титане в качестве защитных, каталитически активных, биоинертных, накопление знаний о закономерностях формирования таких покрытий, об их строении, составе, поведении в разнообразных условиях представляет значительный научный и практический интерес.

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 $Zr(SO_4)_2$ и $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$, а также в оценке возможности их применения 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 $Zr(SO_4)_2$ на состав, строение, толщину и морфологию поверхности формируемых покрытий;
- изучить распределение титана и циркония по толщине покрытий, сформированных в электролите с $Zr(SO_4)_2$;
- выяснить влияние постепенной замены в водном электролите сульфата циркония сульфатом церия на закономерности формирования, состав, строение, морфологию поверхности и противокоррозионные характеристики покрытий;
- установить влияние термических воздействий на элементный и фазовый состав, строение поверхности, в том числе на микро- и наноуровнях;
- оценить возможность применения композитов $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ и $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2/Ti$ в качестве носителей каталитически активных соединений и 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 титане 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 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 концентрации 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

- установленные закономерности влияния условий формирования (длительность обработки, плотность 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 соли циркония на соль церия на состав, строение, морфологию поверхности и про-

тивокоррозионные характеристики формируемых покрытий;

– 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 $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2$;

– результаты изучения применения композитов $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ и $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2/Ti$ в качестве носителей каталитически активных соединений и основы для нанесения гидроксиапатита кальция.

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 $xZrO_2 + yCeO_2 + zTiO_2$ заданной толщины с определенным соотношением оксидов циркония и титана. Установленные данные по содержанию титана, циркония и церия в покрытиях, по распределению этих элементов по поверхности и сечению покрытий, по наличию на поверхности церия в различной степени окисления, по влиянию повышенных температур на морфологию и состав покрытий важны при практическом применении композитов ZrO_2+TiO_2/Ti и $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$.

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 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$,

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 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: рентгеноспектрального анализа, рентгеноэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, сканирующей конфокальной лазерной микроскопии, измерениями на проточной каталитической установке, данными импедансной электрохимической спектроскопии, а также воспроизводимостью результатов и их сопоставимостью с известными данными предшествующих исследований, применением статистических методов оценки погрешности экспериментальных данных.

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 сту-

дентов, аспирантов и молодых ученых по физике (Владивосток, 2011); Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Новосибирск, 2011); Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексобразования» (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.

Связь работы с научными программами:

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). Работа выполнялась в рамках грантов РФФИ № 09-03-98511-р_восток_a «Многокомпонентные оксидные слои на металлах», и программ фундаментальных исследований Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов» и Отделения химии и наук о материалах Президиума РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

Структура и объем диссертации:

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

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1. Оксиды титана, циркония и церия

1.1.1. Оксиды титана

В титане и многих его сплавах сочетаются такие свойства, как малая плотность, высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, технологичность при обработке давлением и свариваемость, хладостойкость, парамагнетизм [43]. В настоящее время титан и его сплавы находят широкое применение в различных конструкциях и технических устройствах, в том числе в морской, авиационной и космической технике.

Титан относится к числу химически активных металлов, однако он обладает высокой коррозионной стойкостью, так как на его поверхности в кислородсодержащей среде образуется стойкая пассивная пленка TiO_2 , прочно связанная с основным металлом и исключающая его непосредственный контакт с коррозионной средой. Толщина этой пленки достигает 5-6 нм [44-46].

Для оксида титана TiO_2 известны три кристаллические модификации: брукит, анатаз и рутил [44-47]. Рутил и анатаз – кристаллы тетрагональной сингонии, брукит – орторомбической [44] (рисунок 1.1 и 1.2).

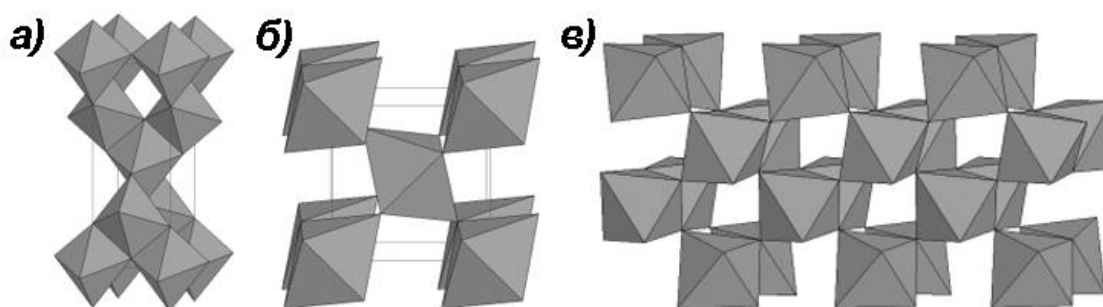


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура: а) анатаза; б) рутила и в) брукита [47]

В структурном отношении хорошо изучены низкотемпературный анатаз и высокотемпературный рутил [46]. Оба кристалла построены из октаэдров Ti_4O_6 ,

причем характер искажения октаэдра в анатазе и рутиле одинаков: имеются две относительно длинные связи Ti-O, т. е. октаэдр вытянут вдоль некоторой кристаллографической оси. В анатазе это ось [001], в рутиле — [110]. Различие состоит в способе сочленения октаэдров (рисунок 1.1).

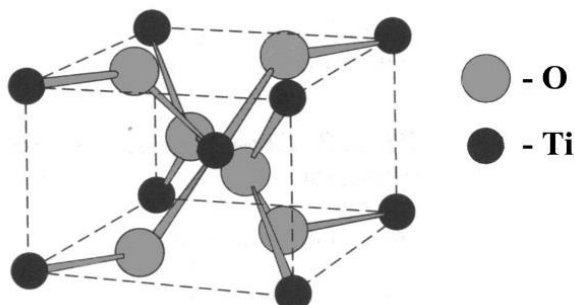


Рисунок 1.2 – Тетрагональная элементарная ячейка рутила TiO_2 [48]

При нагревании на воздухе TiO_2 плавится при 1842 ± 5 °C [44]. Вследствие высокой температуры плавления диоксид титана вводят в состав тугоплавких стекол, фарфоровых масс.

Диоксид титана широко применяют в качестве эффективного белого пигмента в красках, при производстве бумаги, синтетических волокон, пластмасс, резиновых изделий, керамических диэлектриков, пищевых продуктов, лекарственных препаратов и косметических изделий [49] (рисунок 1.3).

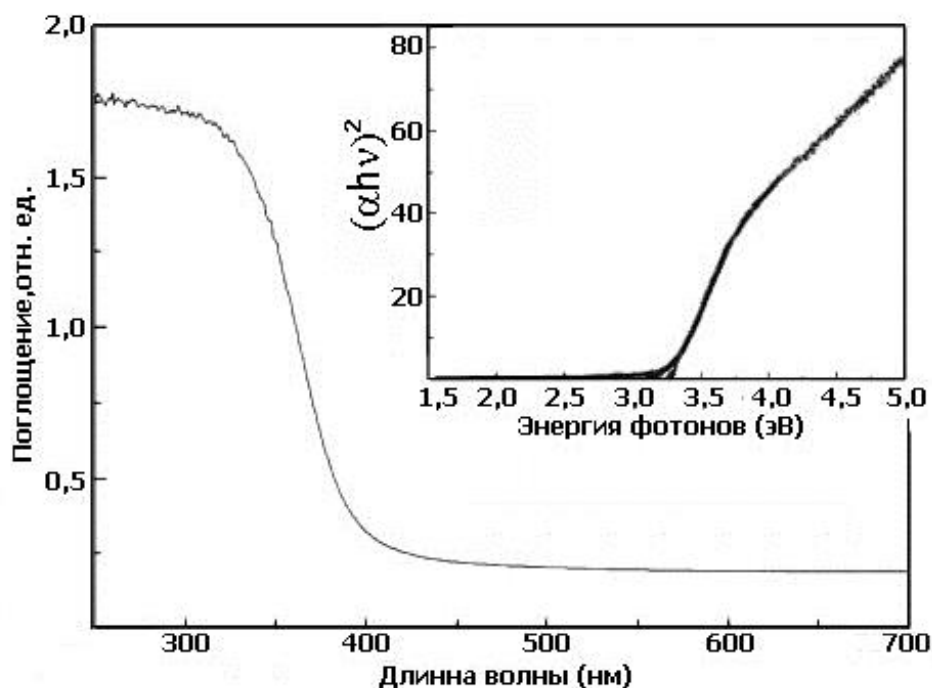


Рисунок 1.3 – Спектр поглощения TiO_2 со структурой анатаза [54]

TiO_2 относится к полупроводникам с широкой шириной запрещенной зоны: для структуры анатаз ширина запрещенной зоны составляет 3,2 эВ, брукит – 3,3 эВ, рутил – 3,0 эВ [50]. В настоящее время полупроводниковые свойства диоксида титана широко используют в области фотокатализа (разрушение широкого спектра химических веществ фотогенерированными действием ультрафиолетового излучения электронов и дырок) [5, 15, 51-52]. В частности, изучают его применение для фотокаталитического разложения воды, как перспективного способа получения водорода [51, 53]. Спектр поглощения диоксида титана ограничен ультрафиолетовой областью [54] (рисунок 1.3). Поэтому чистый TiO_2 проявляет фотокаталитическую активность только при облучении ультрафиолетовым светом, длина волны которого обычно меньше 400 нм.

В последние годы заметное внимание проявляют как к разработке методов синтеза, так и изучению свойств наноразмерного диоксида титана. В основном это нанотрубки, нанопровода, наностержни и мезопористые структуры [52]. Особый интерес для катализа, фотокатализа, защиты медицинских изделий, металлических конструкций от механических и коррозионных разрушений представляют тонкие пленки и покрытия из диоксида титана различных кристаллических модификаций, в том числе и наноструктурированные [52, 55-57] (рисунок 1.4).

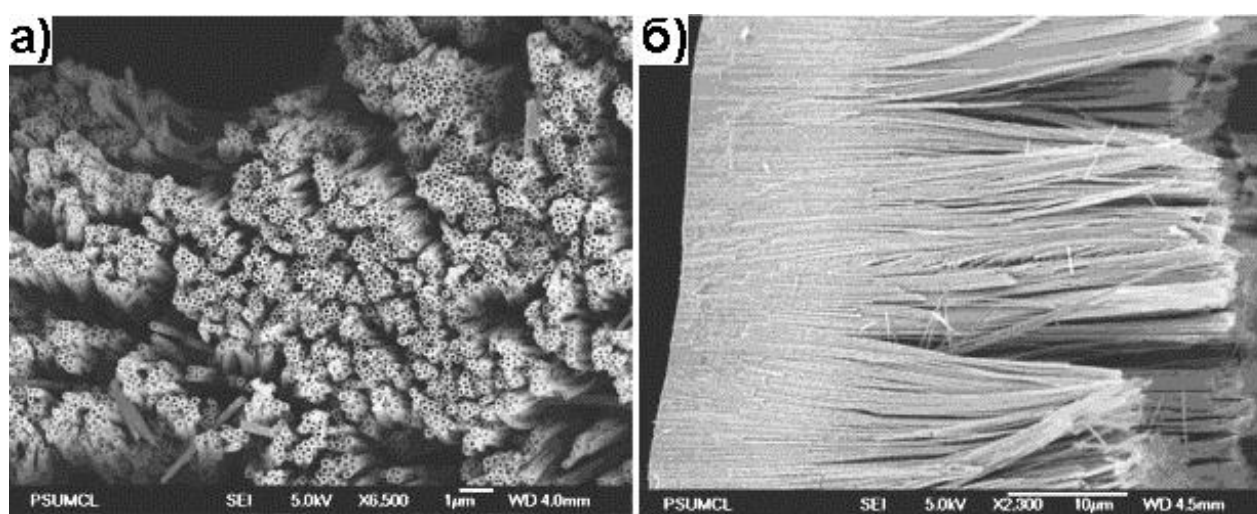


Рисунок 1.4 – Микрофотографии покрытия TiO_2 , полученного анодированием титана во фторид-содержащем электролите: (а) – поверхность, (б) – скол [55]

1.1.2. Оксиды циркония

Самыми распространенными циркониевыми минералами в литосфере Земли являются циркон ($ZrSiO_4$) и бадделеит (ZrO_2) [58]. Известны три основные кристаллические модификации оксида циркония: моноклинная $m-ZrO_2$ (существует при температуре до 1205 °С), тетрагональная $t-ZrO_2$ (от 1205 до 2377°С) и кубическая $c-ZrO_2$ (свыше 2377 °С) [47, 59-61]. Между тем, при определенных температурах и давлениях, известны и другие полиморфные модификации ZrO_2 (рисунок 1.5) [60].

В низкотемпературной моноклинной модификации $m-ZrO_2$ – бадделеите атомы Zr находятся в 7-кратной координации; присутствуют два типа кислородных позиций, с координационным числом 3 и 4 (рисунок 1.6) [47, 60-62].

Кристаллическая структура тетрагональной $t-ZrO_2$ модификации представляет собой слегка искаженную решетку флюорита (CaF_2) [61] (рисунок 1.7). При температуре свыше ~2300 °С тетрагональная $t-ZrO_2$ модификация преобразуется в кубическую $c-ZrO_2$ (рисунок 1.5).

Кубическая модификация диоксида циркония обладает неискаженной структурой типа флюорита [58, 61]. Атомы циркония располагаются по углам и в центре граней элементарной кубической ячейки, атомы кислорода – на диагоналях куба между центром куба и углами (рисунок 1.8).

Таким образом, при нагревании диоксид циркония претерпевает ряд фазовых превращений, что сопровождается трансформацией кристаллической решетки и, соответственно, отражается на физико-химических свойствах диоксида циркония [63].

С практической точки зрения представляют интерес высокотемпературные фазы диоксида циркония: тетрагональная $t-ZrO_2$ и кубическая $c-ZrO_2$ [63-66]. Для стабилизации этих фаз, в том числе и при комнатной температуре, диоксид циркония легируют оксидами двух- и трехвалентных металлов, в том числе, оксидами MgO , CaO , Y_2O_3 и CeO_2 . При этом легирующие оксиды образуют с диоксидом циркония твердые растворы. Стабилизация либо $m-ZrO_2$, либо $t-ZrO_2$, либо $c-$

ZrO_2 зависит от ряда факторов, в том числе от природы легирующего оксида, его концентрации, температуры. Например, в случае бинарной системы $Y_2O_3 - ZrO_2$, содержащей 1 мол.% Y_2O_3 , при температуре 870 °С кристаллизуются тетрагональная и моноклинная модификации диоксида циркония (51% $m-ZrO_2$ и 49% $t-ZrO_2$), а при концентрации Y_2O_3 10 мол.%, образец $Y_2O_3 - ZrO_2$ представляет собой твердый раствор кубической модификации [66].

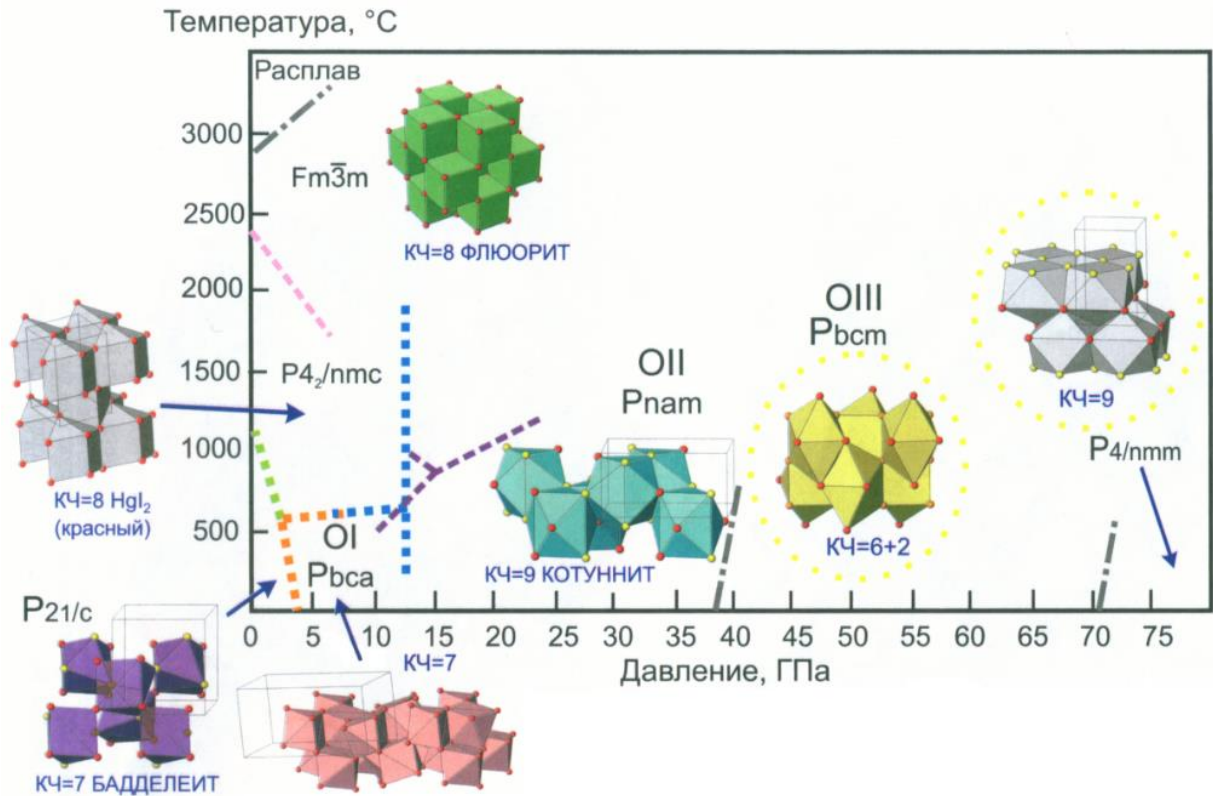


Рисунок 1.5 – Сводная фазовая диаграмма ZrO_2 [60]

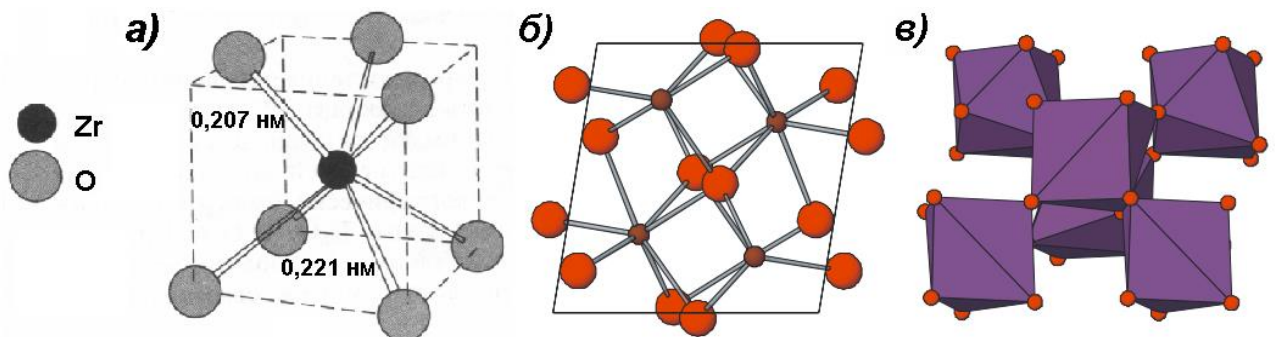


Рисунок 1.6 – а) Кристаллическая структура моноклинного оксида циркония, б) проекция структуры на плоскость [010], в) полиэдрическая модель [61, 62]

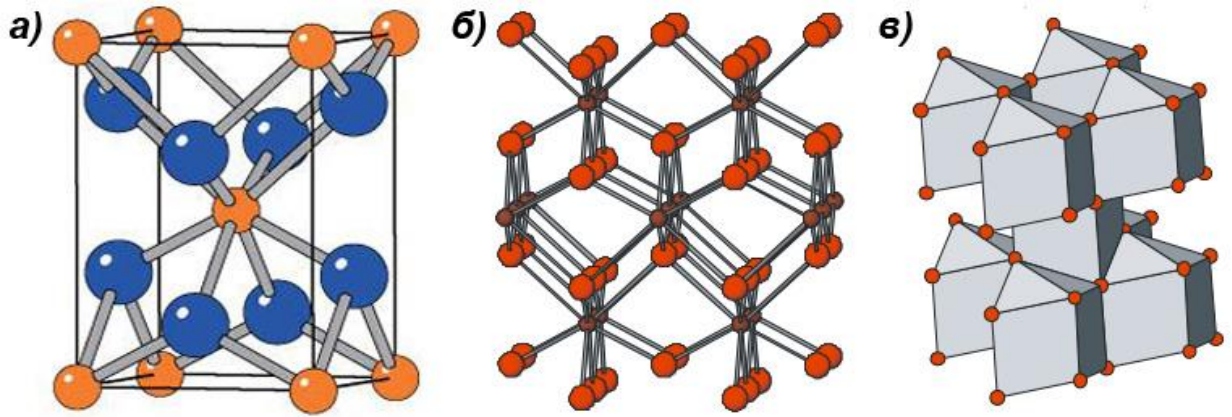


Рисунок 1.7 – а) Кристаллическая структура тетрагонального оксида циркония, б) проекция структуры на направление, близкое к (100), в) полиэдрическая модель [60, 61]

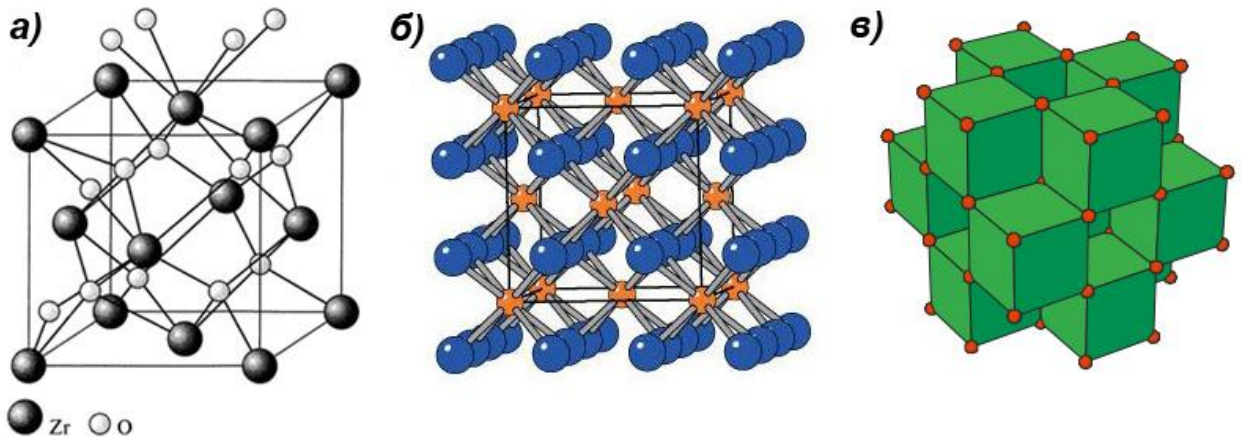


Рисунок 1.8 – а) Строение кубического оксида циркония, б) проекция структуры на направление, близкое к (100), в) полиэдрическая модель структуры [58, 60, 62]

Диоксид циркония обладает химической инертностью по отношению к кислотам и щелочам, а также к расплавам щелочей, стекол и к расплавленным металлам [58]. Исключение составляют H_2SO_4 и HF , с которыми ZrO_2 взаимодействует.

Оксидная керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, характеризуется высокими показателями прочности, термостойкости, трещиностойкости, химической стойкости и поэтому получила широкое распространение в качестве конструкционного материала [1, 2]. Покрытия стабилизированного диоксида циркония, в том числе наноструктурированные,

наносят на кромки металлических режущих инструментов для повышения ресурса их работы, для высокоточной обработки различных материалов (металла, дерева, стекла, кристаллов), применяют в высококачественном медицинском инструментарии: скальпелях, хирургическом [67].

Твердые растворы на основе кубической структуры оксида циркония, стабилизированной добавками оксидов некоторых двух- и трёхвалентных металлов, например, оксидами бериллия, магния, кальция, стронция, бария, лантаноидов (широко применяют Y_2O_3), являются ионными проводниками по кислороду, и их применяют в качестве твердых электролитов в различных устройствах, в том числе в качестве чувствительных элементов газоанализирующих устройств [7, 8].

Диоксид циркония зарекомендовал себя как перспективный биоинертный материал для имплантатов, стентов и катетеров [3, 4].

Различные фазы диоксида циркония широко применяют в дизайне гетерогенных катализаторов, причем как в составе носителей каталитически активных соединений [68], так и собственно катализаторов [6, 69]. Большой интерес к Zr-содержащим катализаторам вызван в связи с их широким использованием в автомобильной промышленности. Они являются основными компонентами трехмаршрутных конверторов [65, 69-71].

1.1.3. Оксиды церия

Церий образует с кислородом два соединения определенного состава: Ce_2O_3 и CeO_2 (рисунок 1.9) [72]. Оксид Ce_2O_3 имеет гексагональную решетку, в которой атомы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку, а атомы церия располагаются в октаэдрических пустотах таким образом, что два слоя оказываются заполненными, а один слой остается пустым. Диоксид церия имеет кубическую гранцентрированную решетку типа флюорита (CaF_2). Ионный радиус Ce^{4+} составляет по данным разных авторов от 0,88 до – 1,02 Å [73]. Теплота образования $CeO_2 = 108,9$ кДж/моль, удельная плотность 7,3 г/см³, температура плавления 2998 К.

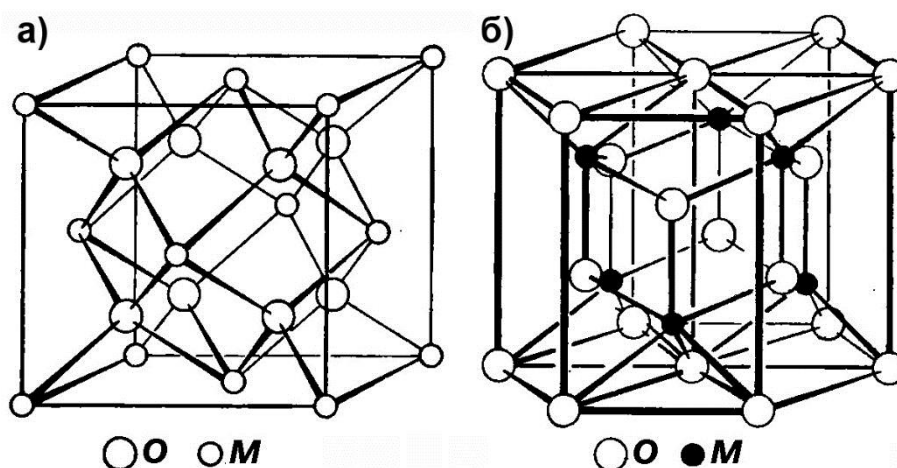


Рисунок 1.9 – Структура кристаллов CeO_2 (а) и Ce_2O_3 (б) [72]

Диоксид церия CeO_2 является уникальным материалом, способным обратимо накапливать кислород и впоследствии выделять его в восстанавливающей среде [71, 73].

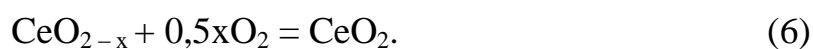
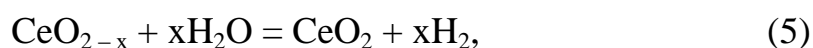
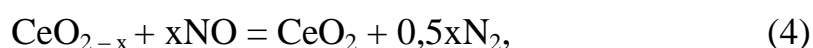
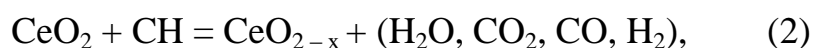
Особенность структуры флюорита [61] состоит в том, что она обеспечивает высокую устойчивость катионной подрешетки даже в условиях, когда кислородная матрица существенно изменяется. Удаление одного атома анионной упаковки не влияет ни на гранецентрированное расположение катионов, ни на координацию оставшихся анионов. Анионный дефицит приводит лишь к понижению координационного числа отдельных атомов металла. Для сохранения общей нейтральности соединения суммарная валентность катионов должна понизиться. Таким образом, в зависимости от числа анионных вакансий флюорит можно описать формулой MO_{2-x} .

По данным [74] структура флюорита устойчива лишь при соотношении радиусов катиона и аниона $r_k/r_a > 0,732$, тогда как в CeO_2 это соотношение значительно меньше. Поскольку стабильность рассматриваемой структуры указывает на наличие катиона большего размера, полагают, что в структуре наряду с Ce^{4+} имеется некоторое количество катионов Ce^{3+} [75]. Присутствие Ce^{3+} приводит к появлению анионных вакансий (CeO_{2-x}).

При нагревании CeO_2 в вакууме или при его восстановлении водородом или СО при умеренных температурах относительно легко образуются нестехиометри-

ческие оксиды CeO_{2-x} ($0 < x < 0,5$) [76] При частичном удалении кислорода в структуре CeO_2 возникают вакансии, при этом электроны могут быть локализованы в полосе проводимости, либо они локализуются на Ce^{4+} , формируя Ce^{3+} [77]. Таким образом, структура CeO_2 , не претерпевая каких-либо изменений, может аккумулировать большую часть кислородных вакансий. Это соответствует трансформации $\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{CeO}_{2-x} + x/2\text{O}_2$.

Данной особенностью CeO_2 определяется его так называемая кислородная емкость (oxygen storage capacity, OSC), которую связывают с наличием окислительно-восстановительной пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Ключевая роль CeO_2 в составе трехмаршрутных катализаторов объясняется тем, что благодаря своим окислительно-восстановительным свойствам он относительно легко удаляет CO и углеводороды из отработанных газов промышленных производств, в том числе выхлопных газов автомобилей при недостатке кислорода (реакции (1)–(3)), а в последующих циклах адсорбирует и аккумулирует кислород из O_2 , NO и воды (реакции (4)–(6)) [78].



Твердые растворы на основе диоксида церия со структурой флюорита используются в качестве компонентов катализаторов в процессах окислительной дегидрогенизации углеводородов, селективного окисления углеводородов в синтез-газ, регенерации катализаторов крекинга и других [79].

1.2. Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО)

Из данных, приведенных во введении и разделе 1.1 главы 1, следует, что покрытия состава $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$, $\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_x$ или $\text{TiO}_2 + \text{CeO}_x$ представ-

ляют интерес для применения в катализе, например, как фотокатализаторы, носители каталитически активных соединений или как оксидная керамика с определенными свойствами [3, 4, 12-18, 79-82].

Одним из методов получения таких оксидных покрытий толщиной в десятки микрон состава $ZrO_2+Al_2O_3$ на алюминии или ZrO_2+TiO_2 и $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$ на титане является плазменно-электролитическое оксидирование [28-31, 34, 35, 40-42, 83]. В связи с этим ниже будет дана характеристика метода плазменно-электролитического оксидирования (далее по тексту ПЭО) и рассмотрены описанные в литературе способы применения ПЭО для получения на поверхности алюминия и титана оксидов циркония, церия или их смесей и области применения таких композиций.

ПЭО – электрохимическое формирование оксидных покрытий на металлах и сплавах в электролитах в условиях действия электрических искровых и/или микродуговых разрядов на границе раздела обрабатываемый образец (изделие)/электролит (рисунок 1.10).

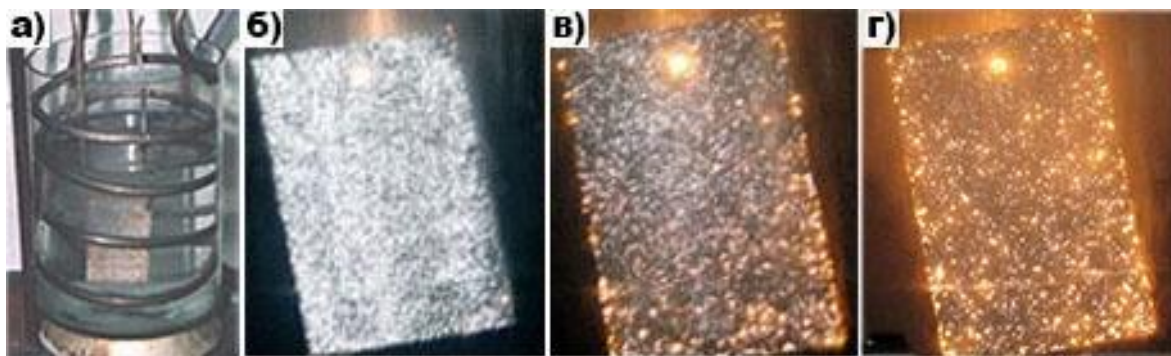


Рисунок 1.10 – Плазменно-электролитическое оксидирование. Обработка образца в электролите (а) и эволюция разрядов на анодно-поляризованном образце во времени: б, в) – искровые разряды, г) – микродуговые [87, 93]

Несмотря на большое число работ в области ПЭО, в литературе до настоящего времени не сложилось единое общепринятое название метода. Наряду с плазменно-электролитическим оксидированием его называют анодно-искровым, микроплазменным, микродуговым оксидированием или осаждением [22, 23, 84-90].

ПЭО является сложным процессом, при котором решающее влияние на формирование оксидного слоя и его свойства оказывают состав и концентрация электролита, электрические (плотность и форма тока), временные параметры режима ПЭО, температура и pH электролита, состав оксидируемого сплава [22-27, 84-93].

Метод ПЭО довольно хорошо разработан для группы вентильных металлов (Al, Ti, Mg, Nb, Zr и др.) и их сплавов [22-27, 84-95], т.е. металлов, на которых оксидные пленки, сформированные электрохимическим путем, обладают униполярной или асимметричной проводимостью в системе металл-оксид-электролит, причем положительный потенциал на металле, на котором образуется анодная оксидная пленка, соответствует запирающему направлению аналогично полупроводниковому вентилю [96, 97].

ПЭО-процесс в гальваностатических условиях в большинстве случаев имеет несколько стадий. Характерные формовочные кривые для различных электролитов и режимов формовки схематично приведены на рисунках 1.11 и 1.12).

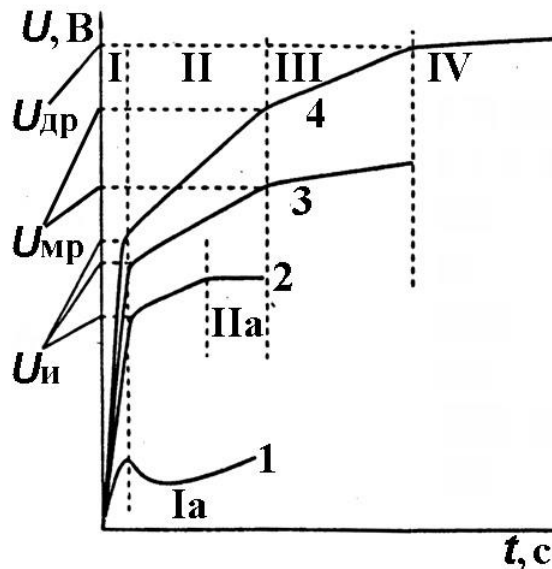


Рисунок 1.11 – Характерный вид формовочных кривых в анодных гальваностатических процессах: толстослойного анодирования (1), искрового (2), микродугового (3) и дугового (4) оксидирования; I, II, III, IV – стадии доискрового анодирования, искрения, микродуговых и дуговых разрядов, соответственно. $U_{и}$ – напряжение искрения, $U_{мр}$ – напряжение микродуговых разрядов, $U_{др}$ – напряжение дуговых разрядов [84]

Вид кривой *I* типичен для толстослойного анодирования в электролитах, заметно растворяющих оксид (рисунок 1.11). При этом на стадии Ia образуются пористые пленки. После стадии Ia, в принципе, возможно выйти на режим искрения, но практической пользы это не имеет, т.к. характеристики покрытия ухудшаются [84]. Стадия II для всех кривых соответствует режиму искрения. Она начинается при некотором напряжении искрения $U_{и}$. Интервал III (рисунок 1.11) отвечает стадии микродуговых разрядов; интервал IV – стадии дуговых разрядов. Стадия IV – последняя из возможных в процессе анодирования. Как отмечают авторы работы [84], не при любых начальных и граничных условиях возможна реализация стадий II, III и IV. Завершение процесса анодирования на какой-либо из стадий может быть следствием технологических требований к покрытию, либо следствием невозможности реализации последующих стадий.

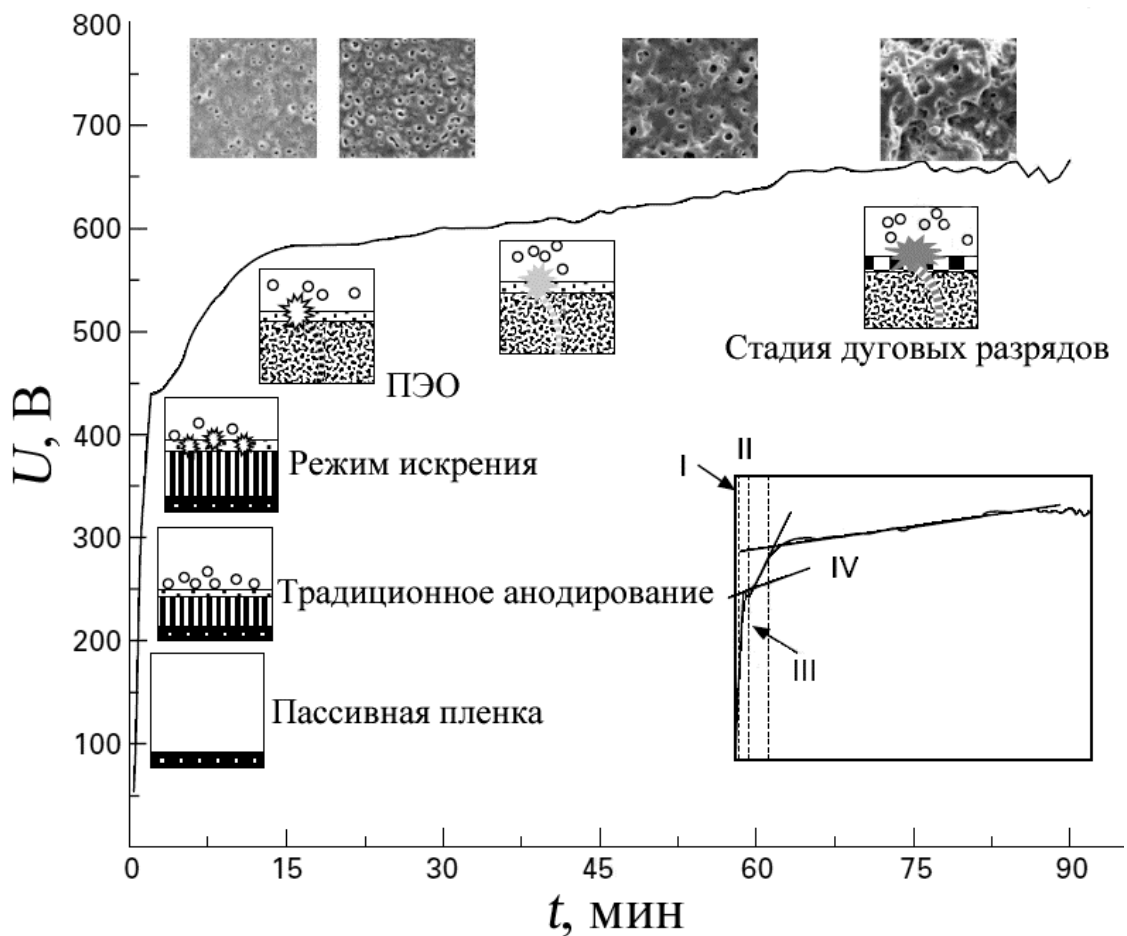


Рисунок 1.12 – Схематическое изображение стадий анодирования, искрения, микродуговых и дуговых разрядов и микроструктуры покрытия в ходе процесса ПЭО [85]

Согласно литературным данным основные характеристики искровых разрядов следующие [19, 22, 25, 26, 97]:

Плотность, имп/м ²	$10^9 \div 3 \cdot 10^{10}$
Длительность, с	$10^{-5} \div 7,5 \cdot 10^{-3}$
Плотность тока, А/м ²	$10^7 \div 10^8$
Диаметр, м	$6 \cdot 10^{-6} \div 10^{-5}$
Рассеиваемая мощность, Вт/м ³	$\approx 10^9$
Температура в канале, °С	$700 \div 8000$
Объем создаваемого расплава, м ³	$\approx 4 \cdot 10^{-15}$

Согласно представлениям о механизме ПЭО анионы электролита непосредственно участвуют в наращивании массы покрытия, втягиваясь в канал электрического разряда и взаимодействуя с потоком частиц,двигающихся в направлении от металла к электролиту [85, 87]. Металлосодержащие анионы, претерпевая плазмохимические и термические превращения, образуют либо собственные оксиды, либо смешанные с другими оксидами фазы (например, двойной оксид $ZrTiO_4$), либо входят в состав иных химических соединений (фосфатов, силикатов и др.).

В общем случае плазменное состояние вещества в канале пробоя, высокая температура в окрестностях каналов пробоев позволяют формировать анодные слои, содержащие [25, 27]:

- высокотемпературные фазы оксидов обрабатываемого металла (рисунок 1.13а);
- наряду с оксидами обрабатываемого металла, оксиды и соединения на основе компонентов электролита (рисунок 1.13б);
- преимущественно оксиды и соединения на основе компонентов электролита (рисунок 1.13в).

Согласно [85] основные стадии пробоя следующие:

- 1) образование проводящего канала в слабых (дефектных) местах покрытия;
- 2) разряд накопленной энергии через этот канал, вызывающий локальное разрушение покрытия;

3) «залечивание» разрушенного места.

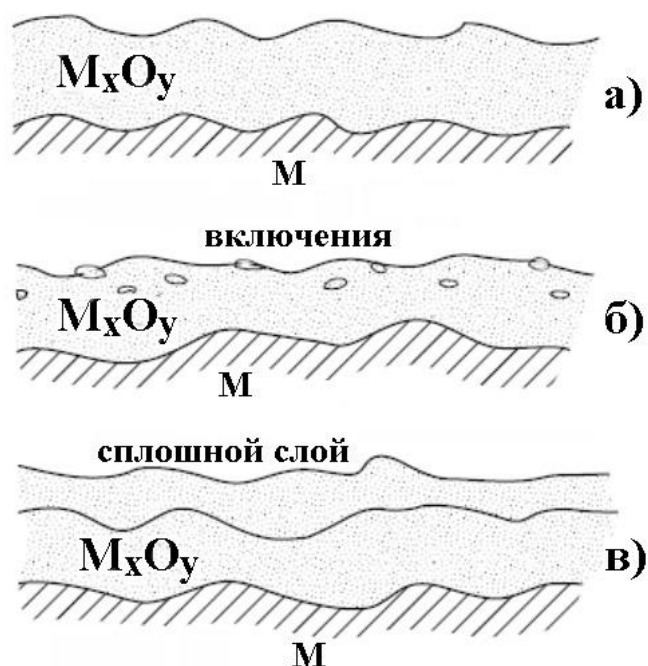


Рисунок 1.13 – Схемы структур, формируемых искровыми и микродуговыми разрядами [93]

О механизмах развития искровых и других видов электрических разрядов, например, распространяющихся, до настоящего времени в литературе не сложились общепринятые представления. Одни авторы считают, что первопричиной развития разрядов является пробой полупроводников, каковыми являются оксиды вентильных металлов [25], другие – с пробоем газовых пузырей, образующихся в порах растущего оксидного слоя [24].

В современных методах ПЭО применяют различные формы тока (рисунок 1.14): (а) постоянный ток; (б) переменный ток разной частоты; (в) однополярный импульсный ток; (г) биполярный анодно-катодный импульсный ток, в том числе асимметричный с разными величинами длительности импульсов, частоты следования импульсов, амплитудного значения тока в импульсе, соотношения амплитуд анодных и катодных импульсов, величин скважности между импульсами. Переменноточковые и импульсные условия позволяют регулировать время горения разрядов, задавая тем самым размеры и число пор, морфологию поверхности покрытия в целом [24, 98-100].

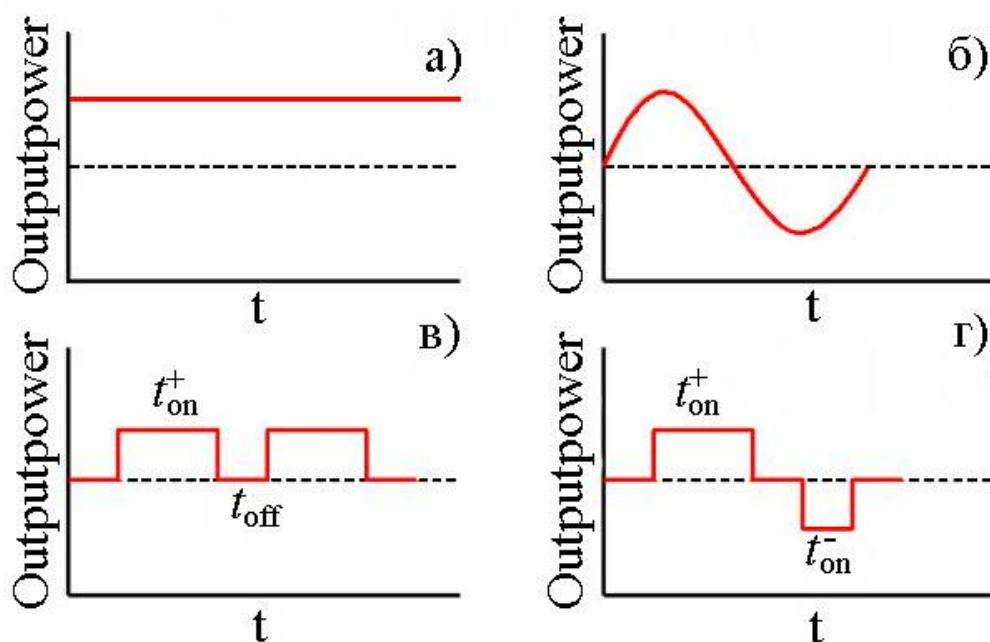


Рисунок 1.14 – Примеры форм тока, применяемых при ПЭО: а) постоянный ток (DC); б) переменный ток (AC); в) однополярный импульсный ток; г) биполярный импульсный ток [100]

Между тем, характеристики электрических разрядов при формировании ПЭО-покрытий разными формами тока, как и механизмы их реализации, остаются малоизученными.

Электрические разряды вызывают термопревращения электролитического осадка и адсорбированных на поверхности или сконцентрированных у анода соединений и твердых частиц из электролита. Расплавленные или частично оплавленные твердые частички из электролита могут войти в состав растущего оксидного покрытия [21, 29, 101]. Поэтому, вводя в электролиты определенные соли, комплексы, коллоидные или мелкодисперсные твердые частицы с определенными элементами, например, цирконием или церием, можно ожидать наличия соединений данных элементов в оксидном слое, формируемом методом ПЭО. Управлять составом, строением, морфологией и, в конечном итоге, функциональными свойствами слоев удастся, меняя состав электролита, электрические и временные условия проведения ПЭО. Например, в электролите состава $\text{NaOH} + \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на сплаве алюминия Д16 получены покры-

тия, содержащие до (ат.%): 24,3 Fe; 25,4 Al; 38,4 O; 8,5 Si; 3,1 P и 0,3 Mg [102]. В составе покрытий обнаружены кристаллические соединения: FeAlO_4 , FeP , Fe , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 1.15).

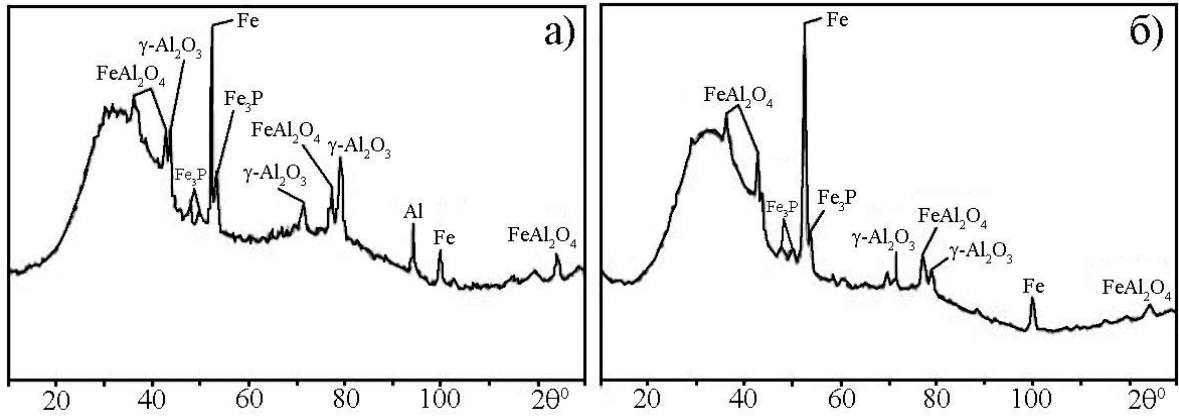


Рисунок 1.15 – Дифрактограммы образцов сплава Д16 с черным декоративным покрытием: симметричная (а) и асимметричная съемка (б) [102]

Железо распределено по толще покрытий достаточно равномерно (рисунок 1.16г). Морфология поверхности и поперечный шлиф таких покрытий представлены, соответственно, на рисунке 1.16а-в.

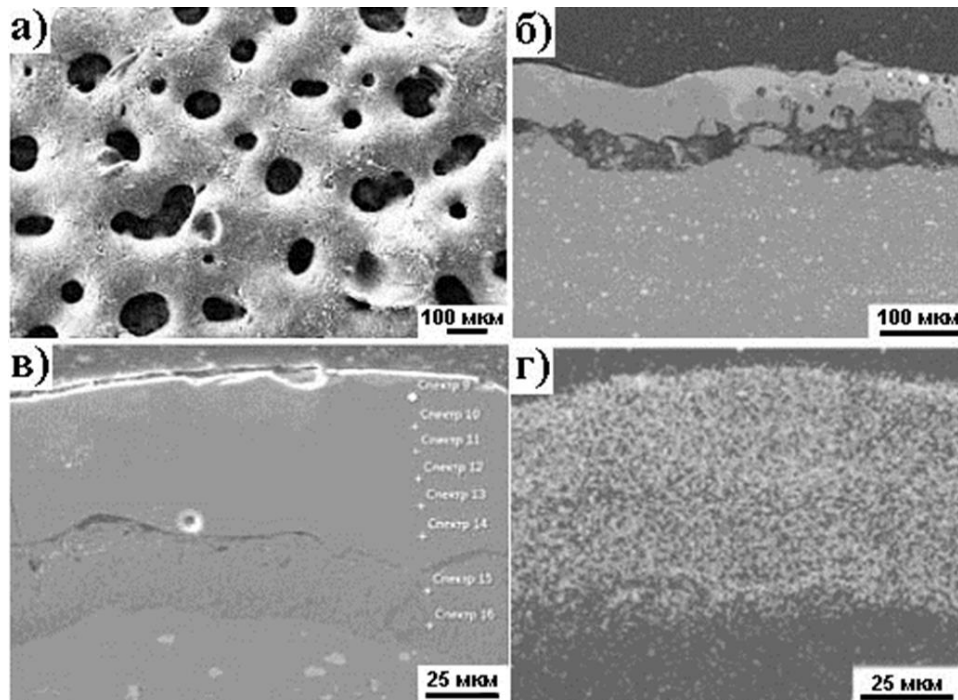


Рисунок 1.16 – Морфология поверхности (а) и поперечный шлиф покрытия (б, в) на сплаве Д16. Распределение железа по толщине покрытия (г) [102]

Покрyтия обладают сочетанием практически важных свойств: антикоррозионными свойствами, высокой твердостью и адгезией к металлической основе, за счет наличия в составе Fe(II) окрашены в черный цвет и имеют декоративный вид, что важно при нанесении их на радиаторы, панели приборов, детали оптики, корпуса, оружейные прицелы и т.д.

Достоинствами метода ПЭО являются:

– относительная экологичность процесса (в качестве электролитов обычно применяют водные растворы малотоксичных неорганических солей, например, в качестве основного компонента многих электролитов используют силикат натрия, Na_2SiO_3 [84, 85];

– отсутствие необходимости применять тщательную предварительную подготовку поверхности металла или сплава перед нанесением покрытий;

– синтез высокотемпературных оксидов и соединений на поверхности легкоплавких металлов и сплавов, например, получение прослоек фазы α -и γ - Al_2O_3 [103] в составе покрытий на алюминии и его сплавах при нормальном давлении и средней температуре электролита не более 100 °С;

– возможность обрабатывать изделия сложной геометрической формы;

– восстановление свойств покрытий повторной обработкой изделия;

– хорошая адгезия между покрытием и субстратом;

– высокая технологичность и легкость автоматизации ПЭО процесса;

– относительно низкая стоимость процесса обработки и покрытия.

Таким образом, варьируя концентрацией компонентов электролита, плотностью тока и продолжительностью оксидирования, т.е. подобрав оптимальный режим, можно изменять в широких пределах структуру и свойства покрытий, сформированных методом ПЭО.

1.3. Получение методом ПЭО покрытий с оксидами циркония

Раздел 1.3 написан на основе подготовленного нами и опубликованного в журнале «Физикохимия поверхности и защита металлов» обзора известных ПЭО-

способов получения на титане покрытий с оксидами циркония [104].

Исходя из составов водных электролитов, можно выделить пять основных предложенных к настоящему времени подходов к формированию на вентильных металлах цирконийсодержащих ПЭО-покрытий.

Первый подход – применение электролитов-суспензий, содержащих дисперсные частицы ZrO_2 определенной полиморфной модификации [22, 27, 29-31]. По-видимому, одними из первых, кто предложил и обосновал идею применения электролитов-суспензий для направленного формирования покрытий методом ПЭО, были Марков с коллегами [21].

Встраивание коллоидных и твердых частиц из электролита в покрытие – сложный процесс, зависящий от многих факторов: концентрации, размеров, заряда, подвижности и скорости седиментации частиц, их природы, концентрации и природы солей в базовом растворе, электрических условий и стадий анодного процесса (искрение, микродуги, дуги, анодные или смешанные анодно-катодные условия формирования, плотность тока, длительность обработки), природа вентильного металла или сплава и др. [21, 22, 27, 29-31]. Рост покрытий в этом случае происходит, в том числе, за счет осаждения на растущее покрытие коллоидных или мелкодисперсных твердых частиц с последующим их термолизом в области пробоев или частичным плавлением с последующим затвердеванием. В некоторых случаях эта особенность позволяет быстро, при относительно низких энергетических затратах, наращивать толщину покрытия, доводя ее до десятков и сотен мкм [22, 28, 29, 32, 105].

При получении Zr-содержащих покрытий в электролитах-суспензиях в качестве базовых обычно применяют силикатные [22, 30], фосфатные [31] водные электролиты или водный раствор КОН с добавками силикатов и фосфатов [29]. Для стабилизации частичек в растворе иногда применяют стабилизаторы, например, гексаметафосфат натрия $Na_6P_6O_{18}$ в электролите на основе КОН [29]. Используют как анодную [22, 31], так и смешанную анодно-катодную поляризации электродов [29]. Длительность обработки до 120 мин при плотности тока от 0,02 до 0,2 А/см².

В работе [29] при формировании методом ПЭО цирконийсодержащих покрытий на алюминии в базовые электролиты, содержащие $\text{KOH} + \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ или $\text{KOH} + \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$, вводили частицы ZrO_2 размером <50 мкм. Концентрация вводимых порошков в растворе, согласно [29], в общем случае может находиться в пределах от 5 до 100 г/л. Отмечено, что в случае сплава алюминия на поверхности покрытия концентрируются частички ZrO_2 , которые находятся практически в том же виде, в каком их вводили в состав электролита. Согласно [29], частицы (или сочетание частиц) дисперсной фазы могут либо включаться в состав формируемого ПЭО-покрытия в неизменном состоянии или в комбинации с другими компонентами, входящими в электролит, либо встраиваться в решетку оксида алюминия. Покрытия имели износостойкость, незначительно отличающуюся от износостойкости покрытий, образованных в базовых электролитах (рисунок 1.17). Вместе с тем, за счет встраивания частиц из электролита скорость нарастания толщины покрытия возрастала в 2–3 раза по отношению к оксидным структурам, формируемым в базовых электролитах.

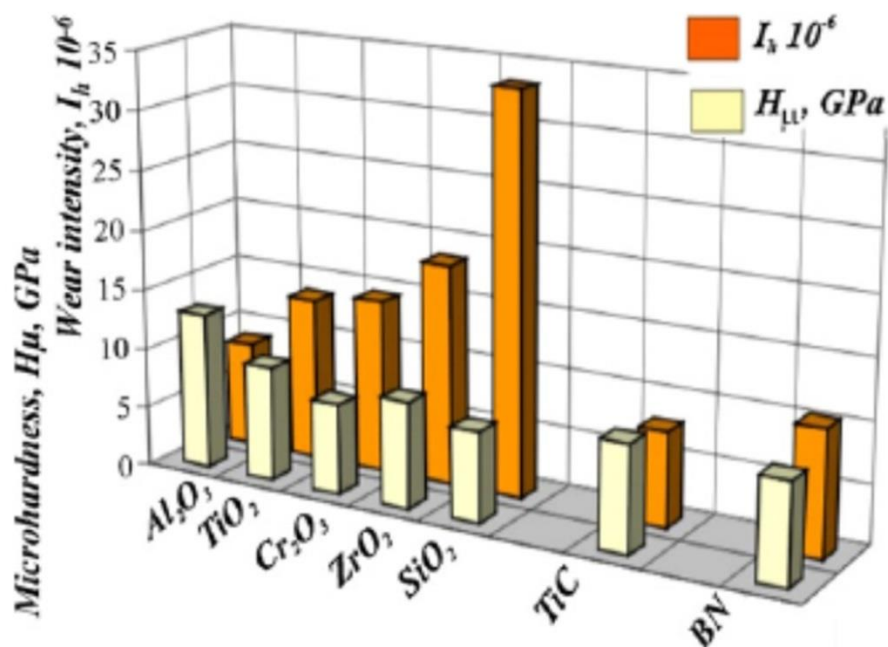


Рисунок 1.17 – Сравнительные данные по микротвердости и интенсивности абразивного износа ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах-суспензиях с добавленными порошками оксидов, карбидов, боридов и нитридов металлов [29]

В работах [30, 31] цирконийсодержащие покрытия формировали на алюминии (99,99%) [30] или магнии (99,9%) [31]. В водные базовые электролиты состава 15 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ [30] или 5,6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2,8$ г/л KOH [30, 31] добавляли 2–10 г/л частиц оксида циркония в моноклинной модификации размерами 150–300 нм. Применяли либо анодную [30], либо переменнотокую анодно-катодную поляризации [31].

Согласно данным работ [30, 31] частицы циркония находятся на поверхности покрытия, а также на границе раздела впадина или каверна/материал покрытия (рисунок 1.18).

Частицы, находящиеся на поверхности и в кавернах, по форме и размерам подобны введенным в электролит. Распределение циркония как по поверхности, так и по сечению покрытий, неравномерное. В сечении оксидное покрытие имеет сложное “ячеистое” строение (“сетчатая” структура) (рисунок 1.18д, е) [30]. На границах раздела ячеек (в сетках) содержание циркония заметно выше, чем внутри данных образований. Кроме того, имеется разница в распределении циркония для покрытий, сформированных в разных электролитах. Например, на поверхности покрытий на алюминии и магнии, сформированных в электролите $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH}$, чередуются участки, обогащенные кремнием с участками оксида алюминия или магния размерами $\sim 20\text{--}50$ и $\sim 50\text{--}100$ мкм, соответственно (рисунок 1.18а), [30, 31]. На участках с кремнием концентрация частиц ZrO_2 намного выше, чем на участках, где кремний отсутствует. Авторы считают, что имеет место совместное осаждение кремнийсодержащих компонентов раствора и частиц ZrO_2 из электролита при разрядных явлениях.

Согласно данным рентгенофазового анализа в покрытиях, как на алюминии, так и магнии, наряду с моноклинной (введенной в раствор), присутствует и тетрагональная фаза ZrO_2 [30, 31]. Авторы полагают, что часть частиц под действием электрических разрядов переходит в расплав и вновь кристаллизуется уже как тетрагональная фаза. Содержание тетрагональной фазы увеличивается с ростом плотности тока, зависит от условий поляризации (постоянный или переменный анодно-катодный ток). Наряду с оксидами циркония ZrO_2 , покрытия на алюминии

содержат фазы α -, γ - и δ - Al_2O_3 [30]. Отмечено уменьшение содержания α - Al_2O_3 в формируемых покрытиях при добавлении в базовые электролиты дисперсных частиц оксида циркония [30]. В покрытиях на магнии, полученных в силикатном электролите, кроме ZrO_2 присутствуют кристаллические соединения магния MgO , Mg_2SiO_4 , $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ [31].

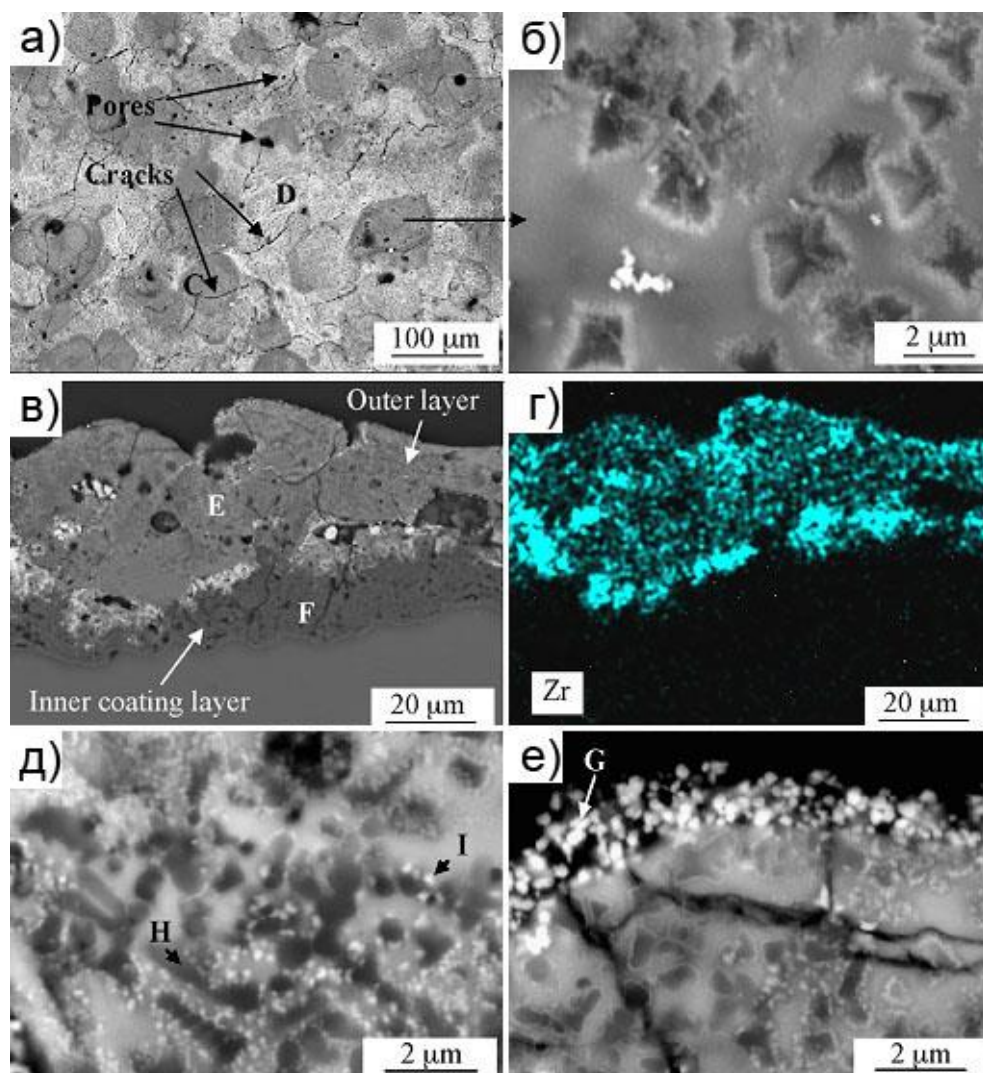


Рисунок 1.18 – СЭМ-снимки поверхности (а, б, д) и поперечного разреза ПЭО-покрытия (в, е) на сплаве магния при разных увеличениях. Светлые участки на (а) – содержат оксид циркония. Светлые частицы на поверхности (б, д), в кавернах и в матрице покрытий (в, е) – частицы ZrO_2 . Карта распределения циркония по толще покрытия (г). Покрытия сформированы в течение 40 мин в электролите $0,025\text{M Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,05\text{M KOH} + 10$ г/л частиц наноразмерного (150-300 нм) моноклинного ZrO_2 биполярным током с эффективной плотностью 200 mA/cm^2 [31]

Отмечено, что добавление в электролит наноразмерных частиц оксида циркония практически не сказывается на изменении напряжения на электродах с течением времени при формировании покрытий на магнии и алюминии [30, 31].

Толщина покрытий, сформированных в одинаковых условиях в электролите с $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ в присутствии частиц ZrO_2 размером 150–300 нм и без, одинакова [30]. Таким образом, установленный ранее [22, 29, 32] эффект ускоренного роста покрытий в электролитах-суспензиях выполняется только при использовании частиц микронных размеров, например, <50 мкм [29]. Закрепляясь на поверхности или встраиваясь в покрытия, частицы таких размеров заметно увеличивают толщину оксидных слоев.

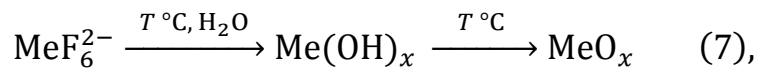
Второй подход получения методом ПЭО цирконийсодержащих покрытий основан на применении водных электролитов, содержащих фторидные комплексы Zr(IV) [27, 33-36, 106-109]. Применение водных электролитов на основе гексафторкомплексов циркония, титана, гафния было, по-видимому, впервые исследовано в [106] при получении методом ПЭО оксидных поверхностных структур на сплавах ниобия. Так, в электролитах с анионами $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ на сплаве ниобия были получены покрытия, содержащие кристаллические фазы $\delta\text{-Nb}_2\text{O}_5$, ZrO_2 , ниобаты NaNb_3O_8 и Na_2NbO_3 . Было отмечено, что оксид циркония и ниобаты сосредоточены во внешнем слое покрытия, занимающем примерно треть общей толщины.

В дальнейшем было показано, что, применяя электролиты с водорастворимыми фторидными комплексами переходных металлов, в частности, Zr(IV) , Ti(IV) , Hf(IV) , Nb(V) методом ПЭО можно получать оксидные слои с оксидами перечисленных элементов как на ниобии, так и на титане и алюминии [33, 34, 107, 108]. Покрытия формировали как в режиме падающей мощности, когда задавали величину разности потенциалов между электродами U_n , так и в гальваностатических условиях при длительностях процесса от 5 до нескольких десятков минут. Концентрация фторцирконатной соли в электролите составляла 6–15 г/л.

В составе покрытий, полученных в режиме падающей мощности на сплаве алюминия АМц ($\sim 1,6\%$ Mn) в водном растворе K_2ZrF_6 , содержатся фазы ZrO_2 кубическая и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [33]. Покрытия, согласно данным лазерной масс-

спектроскопии (испарение лазером и анализ внешнего слоя толщиной до 10 мкм), имели состав [107], мас. %: 0,1 С; 27,8 О; 2,3 F; 28,5 Al и 41,2 Zr. Сравнение данных рентгеноспектрального микрозондового (глубина проникновения зондирующего луча 2–5 мкм) и масс-спектрального анализов позволило заключить, что покрытия имеют слоистое строение, элементы электролита содержатся во внешнем слое, составляющем примерно треть толщины покрытия [33,107].

Наличие в покрытиях оксидов переходных Me можно представить как следствие двух процессов – гидролиза солей с образованием комплексных анионов и последующего термолитического превращения в зонах пробы [33]:



Полученные на алюминии в электролите с K_2ZrF_6 слои с ZrO_2 имеют окраску “под белую эмаль”, декоративны, термостабильны, устойчивы к агрессивным средам [33]. С целью оценки их возможного применения как светоотражающих слоев были выполнены исследования отражательной способности и стойкости окраски к действию жесткого ультрафиолета [109]. Пример морфологии поверхности покрытия приведен на рисунке 1.19. Покрытия, полученные в электролите с K_2ZrF_6 на сплаве алюминия А7 (99,7% Al) в режиме падающей мощности в диапазоне длин волн 430–670 нм, имели величину белизны $W = 89\text{--}91\%$ и интегральный коэффициент отражения $\rho_s = 81\%$ по отношению к эталону MgO .

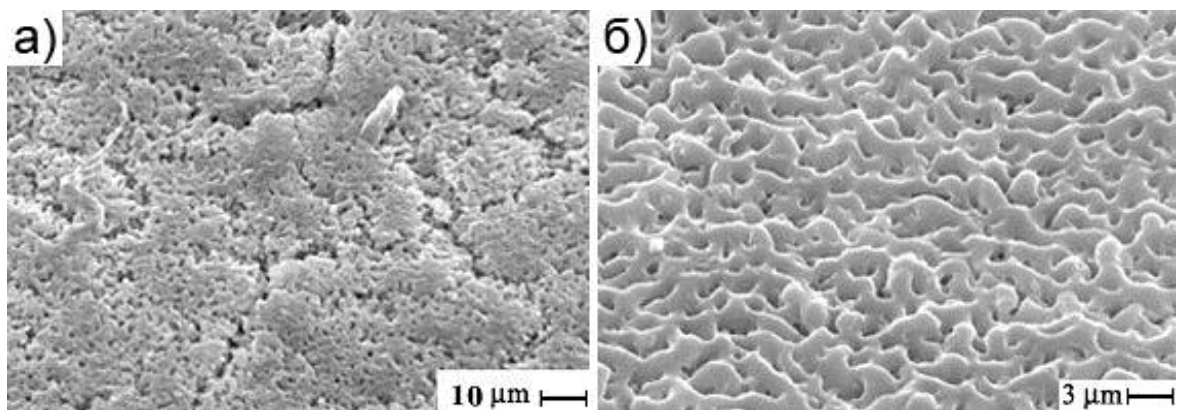


Рисунок 1.19 – Морфология поверхности покрытия, полученного в электролите с K_2ZrF_6 на сплаве алюминия А7 в режиме падающей мощности [109], при разном увеличении (а, б)

Оптические характеристики покрытий достаточно устойчивы к ультрафиолетовому облучению (ртутная лампа СВД120, расстояние до образца 13 см, время облучения до 30 ч, изменение W и ρ_s 5–6%). Согласно данным, полученным в [109], поверхностная часть покрытий (анализ слоя толщиной 2–5 мкм) состоит из двух как бы не полностью перемешанных фаз (оксидов циркония и алюминия) (рисунок 1.20).

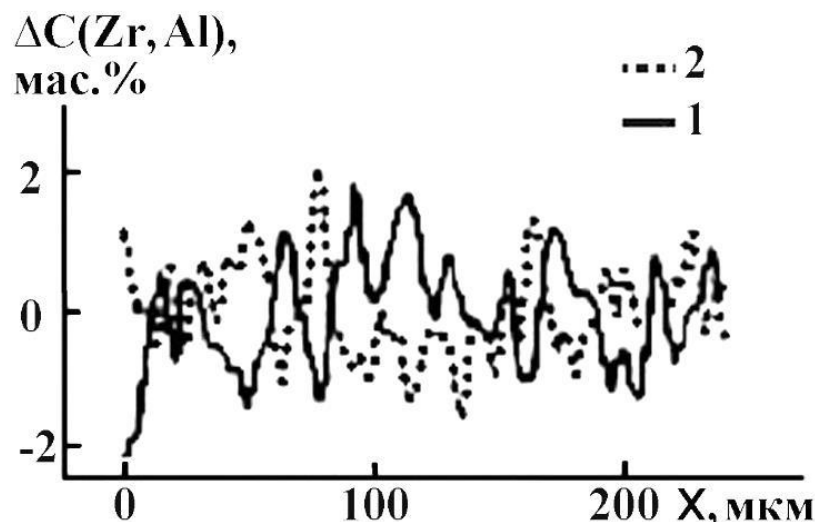


Рисунок 1.20 – Отклонение (ΔC) от среднего значения содержания циркония (1, $C_{cp} = 42$ мас.%) и алюминия (2, $C_{cp} = 14$ мас.%) во внешнем слое покрытий при смещении (x) по поверхности. Условия формирования покрытий: $t_n = 60$ °C; $U_n = 400$ В [109]

В последние годы получены данные по составу, адгезии, защитным характеристикам покрытий, сформированных методом ПЭО на титане, алюминии и магнии в водных электролитах на основе K_2ZrF_6 [35, 36, 108].

Так, покрытия на титане, полученные в электролите $K_2ZrF_6 + H_3PO_4$, содержат, вес.%: ~5 Ti; ~55Zr; ~30 O; ~10 P [35]. Покрытия на магнии, полученные при $U_n = 550$, содержат, ат.%: 11–13 O; 14–26 F; 44–49 Mg и 14–26 Zr [36]. Обращает внимание низкое содержание кислорода и достаточно высокое фтора в покрытиях на магнии. Согласно имеющимся данным, в подобных покрытиях на алюминии содержание фтора значительно ниже 3.6 ат.% [107].

Во всех случаях покрытия содержали моноклинную и тетрагональную фазы

ZrO₂ [35, 36]. Полученные в электролитах на основе K₂ZrF₆ на сплавах титана, алюминия, магния покрытия снижают токи контактной коррозии, препятствуют питтинговой коррозии, покрытия на магнии имеют в несколько раз более высокую микротвердость, чем магний [36].

Третий подход – формирование методом ПЭО цирконийсодержащих оксидно-фосфатных слоев в водных электролитах с полифосфатными комплексами Zr(IV) [37, 38, 110].

В водных электролитах с полифосфатными комплексами Me²⁺ или Me³⁺ на вентильных металлах и сплавах методом ПЭО получают покрытия, включающие в состав соединения этих металлов, в том числе, фосфаты, например, Mg²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Eu³⁺, La³⁺ [27, 110]. Состав, толщина, строение покрытий, как и состояние раствора, зависят от величины мольного отношения $n = [\text{полифосфат}]/[\text{катион Me}]$ в электролите. В избытке полифосфата электролиты прозрачные, растворы истинные, формируемые покрытия состоят преимущественно из оксида обрабатываемого металла. При приближении к значению $n = 1$ образуется коллоид, содержащий частицы обводненных полифосфатов Me(II) или Me(III), а в покрытиях нарастает содержание этих металлов и фосфора. Когда $n < 1$, растворы выделяют в осадок твердые частицы обводненных полифосфатов металлов Me(II) или Me(III), а толщина слоев, формируемых в этих условиях, резко возрастает. Рост содержания металлов, фосфора и увеличение толщины покрытий связаны с попаданием в околопробойные зоны частиц обводненных полифосфатов Me(II) или Me(III), адсорбированных поверхностью, их термоллизом с образованием соответствующих фосфатов, встраиванием продуктов термоллиза в материал покрытия. В этом отношении данный подход похож на подход, связанный с применением электролитов-суспензий. Отличия состоят в возможности регулирования в достаточно широком диапазоне состава, строения и толщины покрытий путем управления состоянием электролита с помощью величины n [27, 110].

В [37, 38, 110] показано, что подход может быть распространен на получение методом ПЭО поверхностных оксидных структур, включающих в состав соединения Zr(IV) (рисунок 1.21). Покрытия на титане ВТ1-0 формировали галь-

ваностатически (эффективная плотность тока $i = 0,05\text{--}0,08 \text{ А/см}^2$, длительность процесса от 2 до 30 мин) в водных растворах, содержащих 30 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ или 36,9 г/л $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ в качестве полифосфата и $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, задавая нужное расчетное значение мольного отношения $n = [\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}]/[\text{Zr}^{4+}]$ или $[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}]/[\text{Zr}^{4+}]$. Применяли как анодные, так и переменного-токовые анодно-катодные условия формирования.

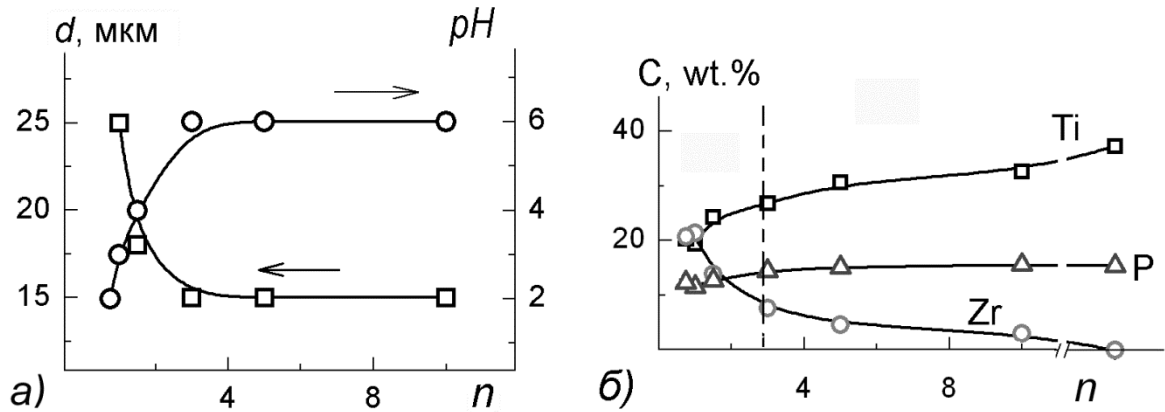


Рисунок 1.21 – Влияние величины $n = [\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}]/[\text{Zr}^{4+}]$ на значение pH электролитов, толщину (а) и элементный состав (б) полученных слоев [37]

В процессе образования покрытий при пропускании через ячейку количества электричества $Q > 3 \cdot 10^3 \text{ Кл/дм}^2$ в электролитах с $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ и $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ при $n \leq 1$, а в электролитах с $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ при всех изученных значениях n , на первичной пленке, толщиной 15–25 мкм образуются участки вторичного слоя (рисунок 1.22) [37, 38]. Причем толщина такого слоя (“ступеньки”) составляет 30–90 мкм. Вторичные слои растут под действием линейных распространяющихся электрических разрядов [111]. С течением времени вторичные слои расширяются, сливаются, занимают всю поверхность. Образуются полислойные структуры. Первичные слои либо рентгеноаморфны, либо содержат фазу ZrO_2 . Поверхность вторичного слоя развитая, с впадинами, поднятиями, характерными образованиями размером около 10 мкм. Вторичный слой содержит пирофосфат циркония ZrP_2O_7 и в следовых количествах фосфат циркония-натрия $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$.

Отжиг образцов с полислойными покрытиями на воздухе при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к дополнительной кристаллизации имеющихся и новых соединений [37, 38].

Так, покрытия, сформированные в электролите $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ в отсутствие соли циркония, после отжига содержали TiP_2O_7 . Отжиг покрытий, полученных в электролите $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, $3 \leq n \leq 10$, привел к кристаллизации фаз ZrP_2O_7 , $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7$. В слоях, сформированных при $n \leq 1$, кристаллизуется фосфат циркония-натрия $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

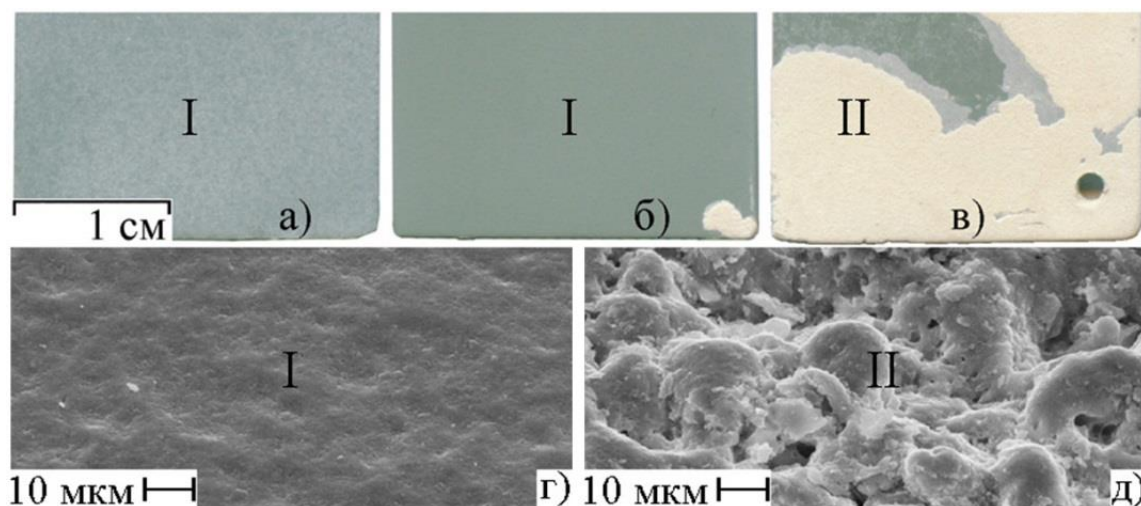


Рисунок 1.22 – Организация поверхности первичного I (а, б, г) – $t_{\phi}=5$ мин и вторичного II (в, д) – $t_{\phi}=20$ мин слоев. Электролит $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, $n=0,5$, $i = 0,08 \text{ A/cm}^2$ [37]

Есть основания полагать, что описанный подход позволит формировать покрытия с двойными фосфатами как циркония, так и титана с различными двух и трехвалентными металлами.

Четвертый подход. В [39] показано, что для формирования покрытий с ZrO_2 могут быть применены водные электролиты с тартратными комплексами $\text{Zr}(\text{IV})$. В экспериментах использован электролит состава (г/л) 0,5 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 10\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 10\text{NaOH}$, pH 4,2–5,0. На титане методом ПЭО были получены покрытия, содержащие TiO_2 в модификации рутил и ZrO_2 в моноклиной и кубической модификации. Микротвердость покрытий 4000 МПа. Согласно [39], введение $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в электролит обеспечивает в кислых растворах формирование анионных комплексов вида $[\text{ZrO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{2-}$, разряд которых на аноде приводит к образованию в составе покрытий диоксида циркония. Отмечено преобладание ку-

бической модификации над моноклинной при напряжении формирования покрытий 350–450 В и высокая стабильность электролита (отсутствие помутнения раствора вследствие выпадения в осадок частиц ZrO_2 в результате гидролиза соли $Zr(SO_4)_2$). Подход мало изучен как в плане процессов получения цирконийсодержащих покрытий, так и их характеристик.

Таким образом, используя водные электролиты-суспензии с дисперсными частицами ZrO_2 , фторкомплексами, полифосфатными и тартратными комплексами $Zr(IV)$, метод ПЭО позволяет формировать цирконийсодержащие покрытия на вентильных металлах. Получены слои, содержащие как оксид циркония в моноклинной и тетрагональной модификациях, так и пирофосфат циркония, слои с простыми и сложными фосфатами и оксидами циркония. Варьируя условия формирования, состав и pH электролита можно получать поверхностные структуры различного элементного и фазового состава, имеющих различную толщину, морфологию и строение.

1.4. Применение электролитов, содержащих $Zr(SO_4)_2$

Из анализа литературы следует, что в настоящее время для формирования методом ПЭО ZrO_2 -содержащих покрытий на поверхности вентильных металлов широко применяют водные электролиты с K_2ZrF_6 или Na_2ZrF_6 [27, 33-35, 107-109]. Однако такие электролиты с точки зрения экологии мало приемлемы для практических целей ввиду наличия химически активных фторид-ионов. Кроме того, применение таких электролитов требует соблюдения определенных правил по технике безопасности, специального оборудования. В работах [38, 41] показано, что для формирования методом ПЭО покрытий с оксидами циркония можно применять водные растворы сульфата циркония $Zr(SO_4)_2$.

В [41] электролит готовили добавлением 35 г/л $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в дистиллированную воду с последующим нагреванием до 60 °С и перемешиванием до полного растворения соли. Величина pH полученного электролита равна 2. Величину pH меняли, добавляя в раствор $NaOH$. Поверхностные слои формировали

на образцах размером $23 \times 23 \times 0,5$ мм³ из технически чистого титана ВТ1-0 при анодной поляризации, эффективная плотность тока $i = 0,08$ А/см², продолжительность обработки 10 мин.

Были получены покрытия, содержащие (ат.%) 22,1 Zr; 10,3 Ti; 67,3 O. Элементный состав соответствует наличию в покрытиях фаз ZrO₂ и TiO₂, что и подтверждается методом РФА. В составе покрытий обнаружены оксид циркония ZrO₂ (преобладающая фаза) в моноклинной и тетрагональной модификациях, а также TiO₂. Покрытия плотные, плохо смачиваются водой, представляют интерес в качестве защитных (рисунок 1.23) [41].

Авторы [38, 41] отмечают, что в течение суток электролит выделял небольшое количество очень мелкодисперсного осадка белого цвета, который перемешиванием легко переводился в объем электролита. Показатель *pH* раствора около 2.

Повышение величины *pH*, за счет добавления щелочи увеличивало объем осадка. Одновременно, повышение *pH* раствора приводило к резкому уменьшению содержания в формируемых покрытиях циркония и повышению содержания титана, таблица 1.1. При этом на рентгенограммах уменьшаются, а при *pH* > 6 не регистрируются рефлексы, соответствующие оксидам циркония. Пленки содержат только кристаллический TiO₂.

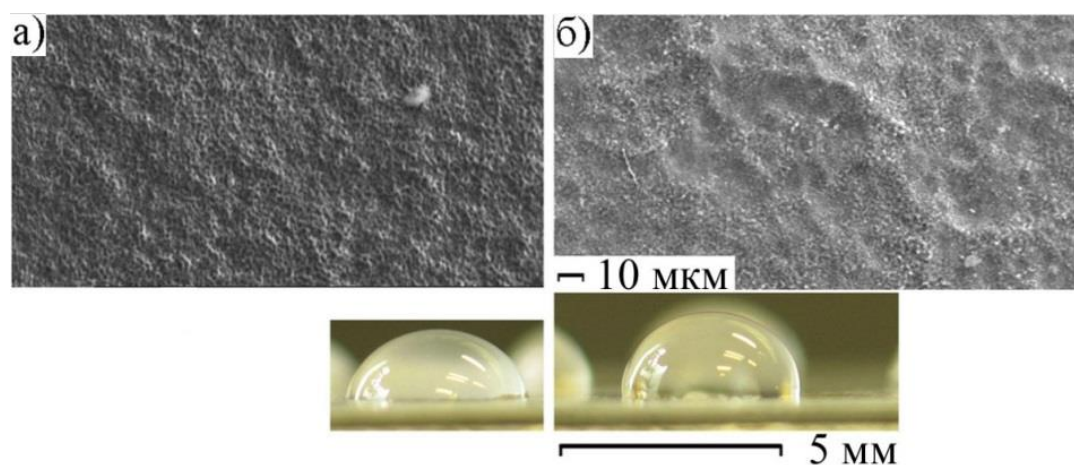


Рисунок 1.23 – Организация поверхности и профиль «сидящей» капли дистиллированной воды для покрытий, сформированных при *pH* электролита: а) 2 и б) 7 [41]

Таблица 1.1 – Влияние pH электролита на толщину, величину краевого угла θ и элементный состав покрытий [41]

pH электролита	Толщина**, мкм	Краевой угол смачивания	Элементный состав, ат.%		
			Ti	Zr	O
2,0	6	77,0	10,3	22,1	67,6
6,0	6	81,0	24,3	8,6	67,1
7,0	5	91,4	33,4	1,0	65,6
11,5	6	88,5	32,8	0,7	66,5
11,5*	6	88,0	32,3	-	67,7

Примечание:* – покрытия сформированы в фильтрате (отделен осадок); ** – ошибка в определении толщины ± 2 мкм

По мнению авторов [41], pH зависимость содержания в пленках циркония и, соответственно, оксида циркония, определяется изменением с величиной pH ионного состава и состояния раствора. Поведение циркония (IV) в водных растворах характеризуется реакциями гидролиза, полимеризации и комплексообразования [112]. Согласно [113], водные растворы нормальных солей циркония всегда имеют кислую реакцию и, по-видимому, содержат комплексное соединение $H_2[ZrO(SO_4)_2]$. При осаждении ионов циркония из раствора сульфата гидроксидом натрия образуются основные соли $Zr(OH)_{3,72}(SO_4)_{0,14}$ [113].

Наиболее плотные и плохо смачиваемые водой пленки получены в электролите с $pH \sim 7$ (рисунок 1.23б, таблица 1.1). Снятие поляризационных кривых, а также измерение токов гальванокоррозии пар Ст3/титан в 3% растворе NaCl показало, что ZrO_2 -содержащие покрытия, формируемые в электролите с $Zr(SO_4)_2$, обладают защитными свойствами в хлоридных средах.

Таким образом, показано, что водные электролиты с $Zr(SO_4)_2$ могут быть применены для формирования на титане и его сплавах плотных, плохо смачиваемых водой покрытий, обладающих защитными свойствами в хлоридных средах. Вместе с тем, этот подход мало изучен как в плане процессов формирования покрытий на различных вентильных металлах, так и с точки зрения строения, состава и свойств покрытий. В частности, в литературе нет данных о влиянии условий формирования покрытий (плотность тока, длительность) на их элементный и фа-

зовый состав, толщину и морфологию поверхности. Не установлены закономерности распределения циркония и титана по толщине покрытий, не изучено влияние температурных воздействий на элементный и фазовый состав покрытий, морфологию их поверхности. Установление таких данных и закономерностей важно для развития и практического применения метода ПЭО для формирования в электролитах с сульфатом циркония ZrO_2 -содержащих покрытий на титане, а также для использования полученных композитов в качестве катализаторов и носителей каталитически активных соединений.

1.5. Получение покрытий с оксидами церия или церия и циркония

На практике смешанные оксидные системы с лантаноидами, например, системы $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ получают различными физико-химическими методами [114-118], в том числе: плазменным напылением [117], осаждением из паровой фазы [119], золь-гель методом [120].

В доступной нам литературе имеется небольшое число работ, посвященных применению метода ПЭО для получения покрытий с соединениями лантаноидов, а также покрытий, одновременно содержащих оксиды церия и циркония на поверхности металлов и сплавов, исследованию процессов их формирования, состава, строения, функциональных свойств [42, 121-128]. Между тем, применение метода ПЭО для этих целей представляет несомненный интерес ввиду его относительной простоты и технологичности.

В работе [121] в электролите состава $0,012M NaAlO_2+0,035M K_2ZrF_6+0,002M Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O+0,089M KOH$ методом ПЭО на сплаве магния получены покрытия, содержащие наряду с соединениями магния (MgO , MgF_2 , $MgAl_2O_4$) оксиды $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$. Авторы отмечают, что полученные покрытия на два порядка величины увеличивают коррозионное сопротивление образцов по сравнению с непокрытым сплавом магния. Одновременно заметно возрастает стойкость покрытий к температурному воздействию. Эти эффекты авторы связывают с наличием в покрытиях оксида циркония, стабилизированного добавками

иттрия. Согласно [122], добавки соли иттрия в электролит существенно увеличивают скорость роста ПЭО-покрытий, содержащих оксиды ZrO_2 - Y_2O_3 на сплаве алюминия (Al-12Si), уменьшают пористость покрытий. Аналогичный эффект оказывает добавление определенных концентраций соли Ce(III), или одновременно солей церия и лантана в базовый электролит $NaOH+Na_2SiO_3$ при формировании ПЭО-покрытий на этом же сплаве [123, 129]. ПЭО-покрытия с гидроксиапатитом и оксидами церия по данным медицинских тестирований, показывают хорошую биосовместимость [124]. В работе [130] показано, что добавление в щелочной электролит на основе Na_2SiO_3 дисперсных частиц CeO_2 (<5 мкм) значительно повышает коррозионную стойкость покрытий на сплаве магния за счет вхождения частиц в поры покрытий.

В лаборатории Плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН проводится цикл исследований по получению методом ПЭО покрытий с фосфатами и оксидами церия, в том числе покрытий, содержащих смешанные оксидные системы ZrO_2 - CeO_x , на алюминии и титане [42, 125-128]. В первую очередь научный и практический интерес к таким покрытиям связан с развитием в лаборатории направления, связанного с получением на металлах и сплавах оксидных систем с каталитическими свойствами.

Для формирования покрытий с фосфатами церия применяли описанный в разделе 1.5 диссертации ранее разработанный подход, связанный с применением электролитов с полифосфатными комплексами разнозарядных металлов [26, 27, 131-133]. В водных электролитах с полифосфатными комплексами Me на алюминии и титане были получены оксидно-фосфатные слои, содержащие наряду с Al_2O_3 и TiO_2 соединения ряда M^{II} , например, Ni^{2+} [131] или Mg^{2+} [132], M^{III} , например, Eu^{3+} или La^{3+} [133], M^{IV} - Zr^{4+} [37]. В полифосфатных электролитах состав пленок зависит от величины мольного отношения $n = [\text{полифосфат}]/[M]$ в растворе [110, 134]. Чем меньше эта величина, тем выше содержание соединений на основе компонентов полифосфатных комплексов в покрытиях.

В работах [125, 126] электролиты готовили из коммерческих реактивов марки "хч": гексаметафосфат натрия $Na_6P_6O_{18}$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Ce(CH_3COO)_3$

·1,5H₂O. Сначала в дистиллированной воде растворяли 30 г/л Na₆P₆O₁₈, затем добавляли расчетное количество соли соответствующего металла согласно заданной n , где $n=[P_6O_{18}^{6-}]/[Ce^{3+}]$. Электролиты с азотнокислым церием – прозрачные, с уксуснокислым – коллоидные. В обоих случаях pH электролитов ~5-6. Когда $n < 6$, в составе сформированных покрытий присутствует церий и покрытия на титане и алюминии содержат кристаллическую фазу CePO₄ (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Толщина h и состав пленок, сформированных в электролитах с разными величинами мольного отношения $n = [P_6O_{18}^{6-}]/[Ce^{3+}]$ [125]

n	Соль церия	Титан					Фазовый состав
		h , мкм	С, ат.%				
			Ce	P	Ti	O	
6	Ce(NO ₃) ₃	34	2	12	15	71	p/a
4	-//-	23	3	13	14	70	-//-
2	Ce(CH ₃ COO) ₃	28	5	13	12	70	CePO ₄
1	-//-	37	8	15	7	69	CePO ₄ , TiO ₂
n	Соль церия	Алюминий					Фазовый состав
		h , мкм	С, ат.%				
			Ce	P	Al	O	
6	Ce(NO ₃) ₃	-	-	-	-	-	-
4	-//-	-	-	-	-	-	-
2	Ce(CH ₃ COO) ₃	10	8	9	21	62	CePO ₄
1	-//-	11	12	12	13	63	CePO ₄ , CeAlO ₃

Примечание: покрытия сформированы в течение 10 мин при эффективной плотности тока 0,05 А/см²

Более значительную толщину покрытий на титане по отношению к алюминию авторы связывают со способностью титана или оксида титана в условиях ПЭО-процесса, в отличие от алюминия или его оксида, более активно взаимодействовать с фосфатами из раствора, образуя титанофосфаты, участвующие в по-

строении оксидно-фосфатного слоя.

Было установлено [125, 126], что при пропускании через электрохимическую ячейку количества электричества $Q > 50$ Кл/см² в случае титана на первичном слое (обозначим его I) образуются участки ("зародыши" или "наросты") высотой порядка 100 мкм, которые затем радиально увеличиваются в размерах, образуя вторичный слой II (рисунок 1.24).

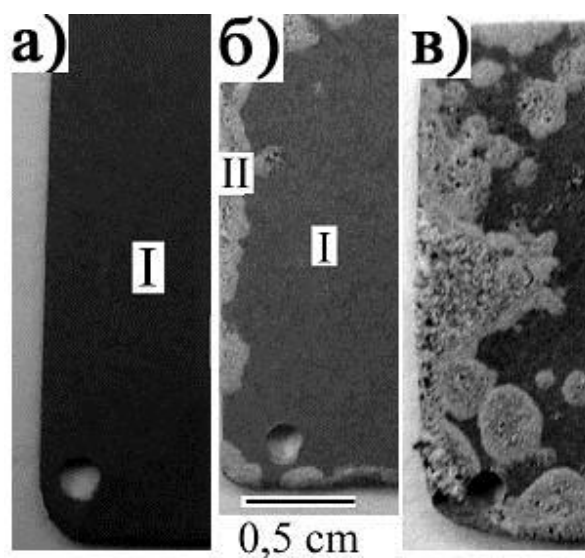


Рисунок 1.24 – Образование и расширение вторичного слоя при росте церийсодержащих ПЭО-структур на титане. I – первичный (а, б) и II – вторичный слои (б, в). Условия формирования $i = 0,05$ А/см², длительность 10 (а), 20 (б) и 60 мин (в) [125]

При формировании ПЭО-покрытий на алюминии в изучаемых электролитах с гексаметафосфатными комплексами Ce^{3+} образование вторичного слоя не происходит. В этом случае наблюдали постепенное увеличение толщины первичных слоев с увеличением Q . Важно, что с нарастанием толщины первичных пленок, а также при образовании вторичного слоя, вид рентгенограмм качественно одинаков, т.е. фазовый состав покрытий при образовании вторичного слоя в качественном отношении не меняется (рисунок 1.25).

Таким образом, в электролитах с гексаметафосфатными комплексами $Ce(III)$ на титане и сплаве алюминия получены оксидные слои, содержащие $CePO_4$.

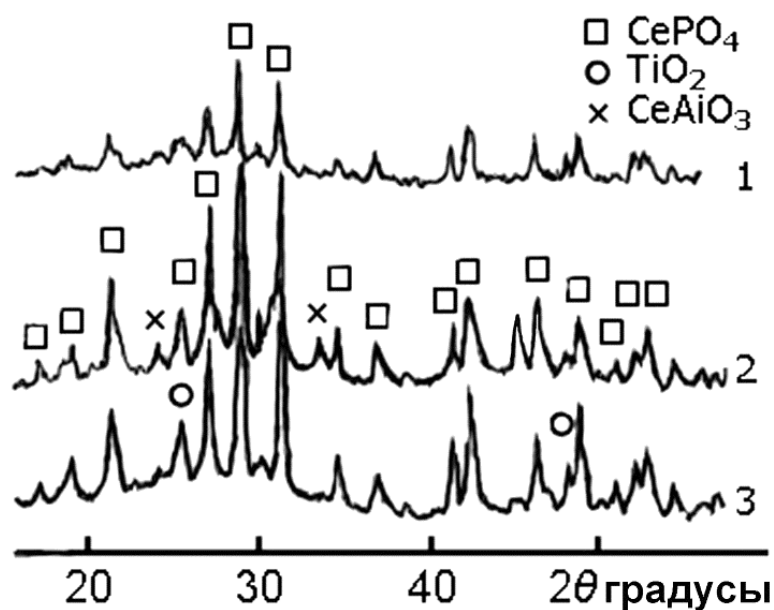


Рисунок 1.25 – Рентгенограммы покрытий, сформированных на техническом титане ВТ1-0 (1, 3) и АМцМ (2) в электролите 30 г/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ при $n=1$ (условия формирования: $i = 0,05 \text{ А/см}^2$; $\tau = 10$ (2, 3) и 60 мин. (1) – вторичный слой) [126]

Как отмечено выше, для катализа представляют интерес сложные оксидные системы, в том числе содержащие одновременно оксиды $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_x$, как в качестве собственно катализаторов некоторых реакций, так и в качестве носителей каталитически активных компонентов [5, 12, 13, 81]. Смешанные оксидные системы $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_x\text{-TiO}_2$ предложено формировать на титане и его сплавах методом ПЭО в водном электролите, содержащем сульфат циркония $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и сульфат церия $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ при концентрации сульфата циркония и сульфата церия в электролите не менее 0,01 М, взятых в мольном отношении от 1:3 до 3:1 [42]. Покрытия формировали в гальваностатическом режиме при эффективной плотности тока 0,05-0,1 А/см^2 в течение 10-40 мин. Технический результат предложенного способа – получение в одну стадию электрохимически при температуре электролита не более 60 °С смешанных систем оксидов $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_x\text{-TiO}_2$ в виде покрытия на титановой основе.

Согласно [42], сначала готовят отдельно растворы солей заданных концентраций, а затем их сливают в нужном соотношении. В патенте [42] приведены

примеры конкретного применения способа. Например, титановую пластинку ВТ1-00 (99,9% Ti) размером $20 \times 20 \times 0,5$ мм³ подвергали плазменно-электрохимической обработке в водном электролите, содержащем 8,9 г/л сульфата циркония $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и 14,0 г/л сульфата церия $Ce_2(SO_4)_3$ (мольное соотношение сульфата циркония к сульфату церия в электролите равно 1:1), в гальваностатическом режиме при эффективной плотности однополярного постоянного тока, равной $0,05$ А/см², в течение 20 мин. В результате получена гладкая пленка серого цвета толщиной 12 мкм с поверхностью без видимых дефектов. Пленка содержит (ат.%) 2,1 Ce, 8,8 Zr, 22 Ti, остальное – кислород. Данные рентгенофазового анализа показывают наличие кристаллических оксидов титана TiO_2 (анатаз, рутил) и циркония ZrO_2 (кубическая модификация). При термическом отжиге на воздухе в течение 4-х часов при температуре 600 °С дополнительно кристаллизуются оксиды церия Ce_2O_3 и CeO .

Композиции $ZrO_2-CeO_x-TiO_2/Ti$, полученные согласно патенту [42] при мольном соотношении компонентов 1:1, были изучены в работах [127, 128] на предмет их каталитической активности в реакции паровой конверсии нафталина, в том числе, после отжига при высоких температурах. Состав и строение оксидных покрытий исследованы методами рентгенофазового, энергодисперсионного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Установлено, что покрытия $ZrO_2-CeO_x-TiO_2$ обладают достаточно высокой термической стабильностью: элементный, фазовый состав, строение их поверхности практически не меняются после отжига на воздухе при температуре до 800 °С (таблица 1.3, рисунок 1.26). После отжига при температуре 850 °С поверхность покрыта микрокристаллами TiO_2 , образовавшимися, по-видимому, за счет диффузии титана из титановой матрицы. Каталитические исследования показали достаточно высокую активность композиций $ZrO_2-CeO_x-TiO_2/Ti$ в реакции паровой конверсии нафталина при температуре до 850 °С (рисунок 1.27).

Таким образом, предложены способы получения в покрытиях, формируемых методом ПЭО на титане, как ортофосфата церия $CePO_4$, так и смешанных оксидных систем $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2$. В последнем случае покрытия предложено

формировать в водных электролитах, одновременно содержащих сульфаты циркония и церия при их разных соотношениях.

Таблица 1.3 – Элементный состав ZrO_2 - CeO_x - TiO_2 покрытий, отожженных в течение 24 часов при разных температурах, по данным энергодисперсионного анализа [128]

Элемент	C, ат. %					
	Температура отжига, °C					
	-	600	750	800	850	900
C	7,6	-	-	-	-	4,5
O	68,3	71,3	72,2	73,3	76,2	64,5
Ti	18,8	22,0	20,8	20,4	21,2	31,0
Zr	4,0	4,9	5,4	4,6	2,6	-
Ce	1,4	1,8	1,6	1,6	-	-

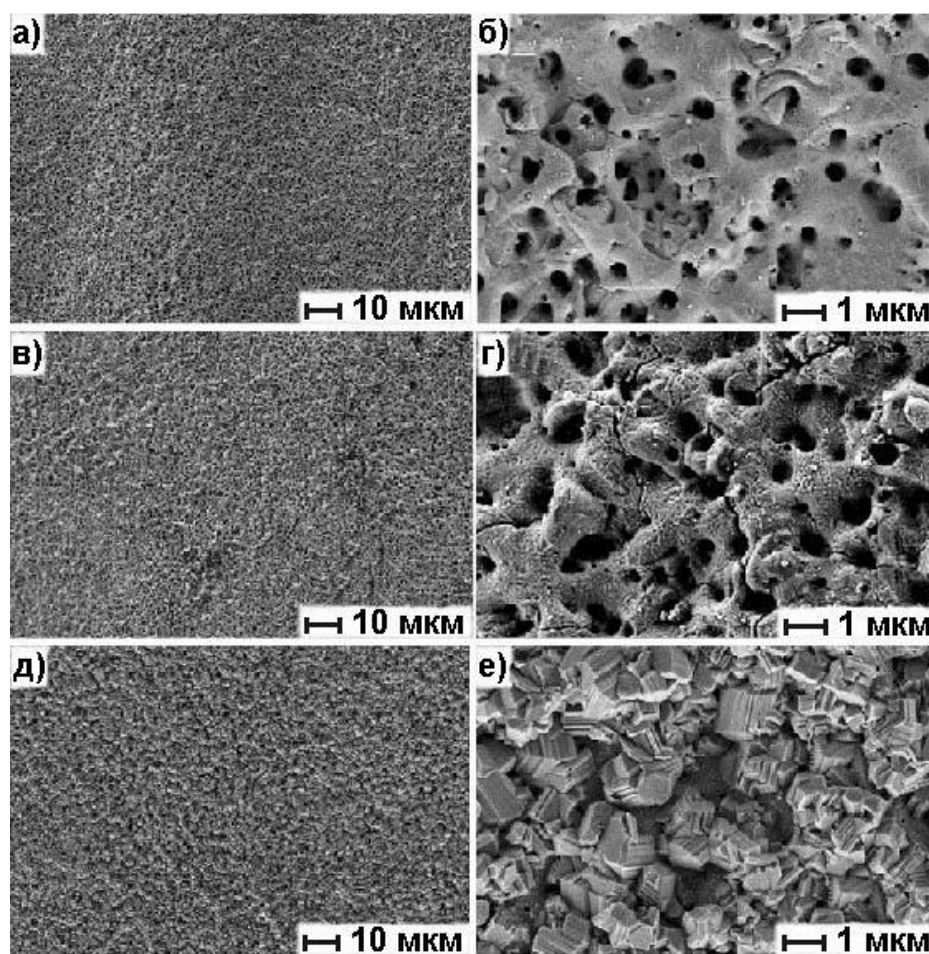


Рисунок 1.26 – СЭМ-снимки поверхности ZrO_2 - CeO_x - TiO_2 покрытий на титане исходных (а, б) и отожжённых на воздухе в течение 24 часов при 800 (в, г) и 850°C (д, е) [128]

Вместе с тем, состав, строение, свойства смешанных оксидных систем $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2$ на титане, сформированных в электролите с сульфатами циркония и церия, остаются мало изученными. В частности, не выяснены такие вопросы, как противокоррозионные свойства покрытий, возможность применения их в качестве защитных.

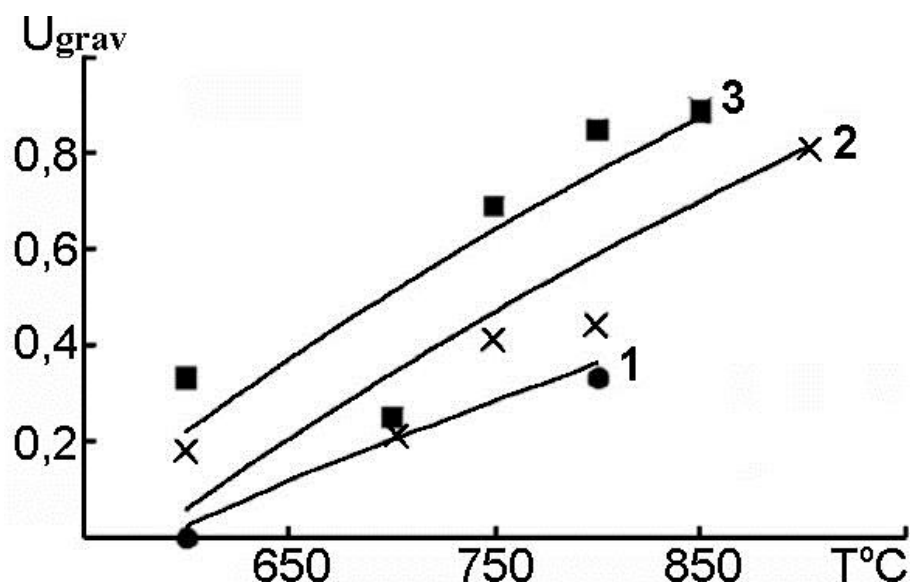


Рисунок 1.27 – Зависимость степени конверсии нафталина U_{grav} от температуры в присутствии различных катализаторов: (1) – титановый образец без покрытия; (2) – композиция $MnO_x + SiO_2 + TiO_2/Ti$; (3) – композиция $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2/Ti$ [128]

Недостаточно изучено влияние постепенной замены в электролите сульфата циркония сульфатом церия на характеристики формируемых покрытий, воздействие повышенных температур на состав и строение как самих покрытий, так и характерных микро- и наноразмерных образований на их поверхности. Отсутствуют данные по применению покрытий $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2$ на титане в качестве носителей каталитически активных соединений. Не оценена возможность их использования как основы для нанесения гидроксиапатита с целью получения биосовместимых покрытий. Выяснение этих вопросов важно, как для направленного плазменно-электролитического формирования оксидных систем $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2$ с определенными составом и характеристиками, так и для их применения с целью получения функциональных слоев на титановых основах.

1.6. Постановка задач исследований

Как следует из представленного литературного обзора, оксиды ZrO_2 , CeO_x , смешанные оксидные системы $ZrO_2 - CeO_x$ находят применение во многих областях практики, в частности, их широко применяют в составе катализаторов. В последние годы возник интерес к катализаторам в виде покрытий на металлической основе, которые отличаются высокой теплопроводностью и механической прочностью, возможностью создания различных форм. Вследствие химической инертности диоксида циркония, содержащие его покрытия перспективны для защиты металлов от действия агрессивных сред, коррозионных разрушений. Оксидные покрытия, в состав которых входит диоксид циркония, рассматривают как перспективный химически стойкий биоинертный материал для нанесения на титановые имплантаты.

Одним из методов получения оксидных покрытий на вентильных металлах и сплавах, содержащих оксиды ZrO_2 , CeO_x , смешанные оксидные системы $ZrO_2 - CeO_x$ толщиной в микроны и десятки микрон, является плазменно-электролитическое оксидирование. Из анализа литературы следует, что в настоящее время для формирования методом ПЭО ZrO_2 -содержащих покрытий на поверхности вентильных металлов широко применяют водные электролиты с K_2ZrF_6 или Na_2ZrF_6 . Однако такие электролиты с точки зрения экологии мало приемлемы ввиду наличия химически активных фторид-ионов. Кроме того, применение таких электролитов требует соблюдения определенных правил по технике безопасности, специального оборудования.

Ранее в лаборатории Плазменно-электролитических процессов Института химии ДВО РАН предложено и обосновано 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 , оксиды ZrO_2 , CeO_x , смешанные оксидные системы $ZrO_2 - CeO_x$ [40-42]. Электролиты с сульфатами циркония и/или церия более экологически приемлемы, чем электролиты с фторцирконатными комплексами, проще в применении, чем электролиты-суспензии с частицами ок-

сида циркония или церия.

Вместе с тем, закономерности формирования, состав, строение и свойства покрытий состава $ZrO_2 + TiO_2$ и $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2$ на титане, сформированных в электролитах с сульфатами циркония, сульфатами циркония и/или церия, остаются мало изученными. Учитывая перспективу применения таких покрытий на титане в катализе, медицине, в качестве защитных, накопление знаний о закономерностях их формирования, строении, составе, поведении в различных условиях, применении в качестве основ для получения катализаторов и биосовместимых поверхностных структур, представляет значительный научный и практический интерес. В исследованиях, обобщенных в диссертации, ставили цель получить дополнительные данные о физико-химических закономерностях образования и характеристиках покрытий $ZrO_2 + TiO_2$ и $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2$ на титане.

При проведении исследований необходимо было решить следующие основные задачи:

- выяснить влияние условий формирования (длительность обработки, плотность тока) в электролите с $Zr(SO_4)_2$ на состав, строение, толщину и морфологию поверхности покрытий;
- изучить распределение титана и циркония по толщине покрытий, сформированных в электролите с $Zr(SO_4)_2$;
- выяснить влияние постепенной замены в водном электролите сульфата циркония сульфатом церия на закономерности формирования, состав, строение, морфологию поверхности и противокоррозионные характеристики покрытий;
- установить влияние повышенных температур на элементный и фазовый составы, строение поверхности, в том числе на микро- и наноровнях, композиций $ZrO_2 + TiO_2$ и $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2$ на титане;
- оценить возможность применения композитов $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ и $ZrO_2 + CeO_2 + TiO_2/Ti$ в качестве носителей каталитически активных соединений, основ для нанесения гидроксиапатита кальция.

ГЛАВА 2. Материалы и методы

2.1. Подготовка титановых образцов

Оксидные покрытия формировали на образцах из технически чистого титана марки ВТ1-0 (Fe-0,25, С-0,07, Si-0,1, N-0,04, Ti-99,24-99,7, O-0,2, H- 0,1, прочие 0,3 вес.%) [135]. В зависимости от решаемых в экспериментах задач использовали плоские образцы из листового титана (ВТ1-0), либо проволоку площадью от 8 до 22 см². Конкретные размеры образцов приведены при описании и обсуждении экспериментальных результатов. Перед анодированием плоские образцы подвергали механической обработке с целью скругления острых углов и удаления заусенцев. Для стандартизации поверхности образцы полировали в смеси плавиковой и азотной кислот HF:HNO₃=1:3 при 70 °С [136]. Смесь кислот помещали в пластиковый стакан, который подогревали на водяной бане. После полирования образцы промывали проточной водопроводной, затем дистиллированной водой и сушили на воздухе.

2.2. Приготовление электролитов

Электролиты для плазменно-электролитического оксидирования образцов готовили на основе дистиллированной воды и коммерческих реактивов марки "хч": Ce₂(SO₄)₃, Zr(SO₄)₂·4H₂O. Готовили два базовых электролита, содержащих 34,8 г/л Zr(SO₄)₂·4H₂O и 27,9 г/л Ce₂(SO₄)₃. Величина *pH* растворов ~ 1–3. Концентрация соли циркония выбрана на основе данных патента [40]. Электролит содержит 0,098 моль/л катионов циркония. Концентрация соли церия рассчитана на основе сохранения одинаковой мольной концентрации (0,098 моль/л) катионов металлов в обоих растворах. Сложные электролиты, содержащие цирконий и церий в мольных отношениях 3:1, 1:1, и 1:3, готовили сливанием базовых растворов.

2.3. Электрохимическая ячейка, источник тока, условия формирования покрытий

Электрохимическая ячейка для анодирования (рисунок 2.1) состояла из стеклянного стакана (1) объемом 1000 мл, катода (2), выполненного в виде змеевика из полый трубки сплава никеля, который одновременно служил холодильником, и магнитной мешалки (3). Через полый катод пропускали холодную водопроводную воду для охлаждения электролита (6), температуру электролита контролировали термометром (4). Образец (7), на котором формировали покрытие, соединяли с положительным полюсом источника тока. В качестве источника тока (5) использовали тиристорный преобразователь ТЕР-100/460Н-2-2УХЛ4, работающий в однополярном режиме.

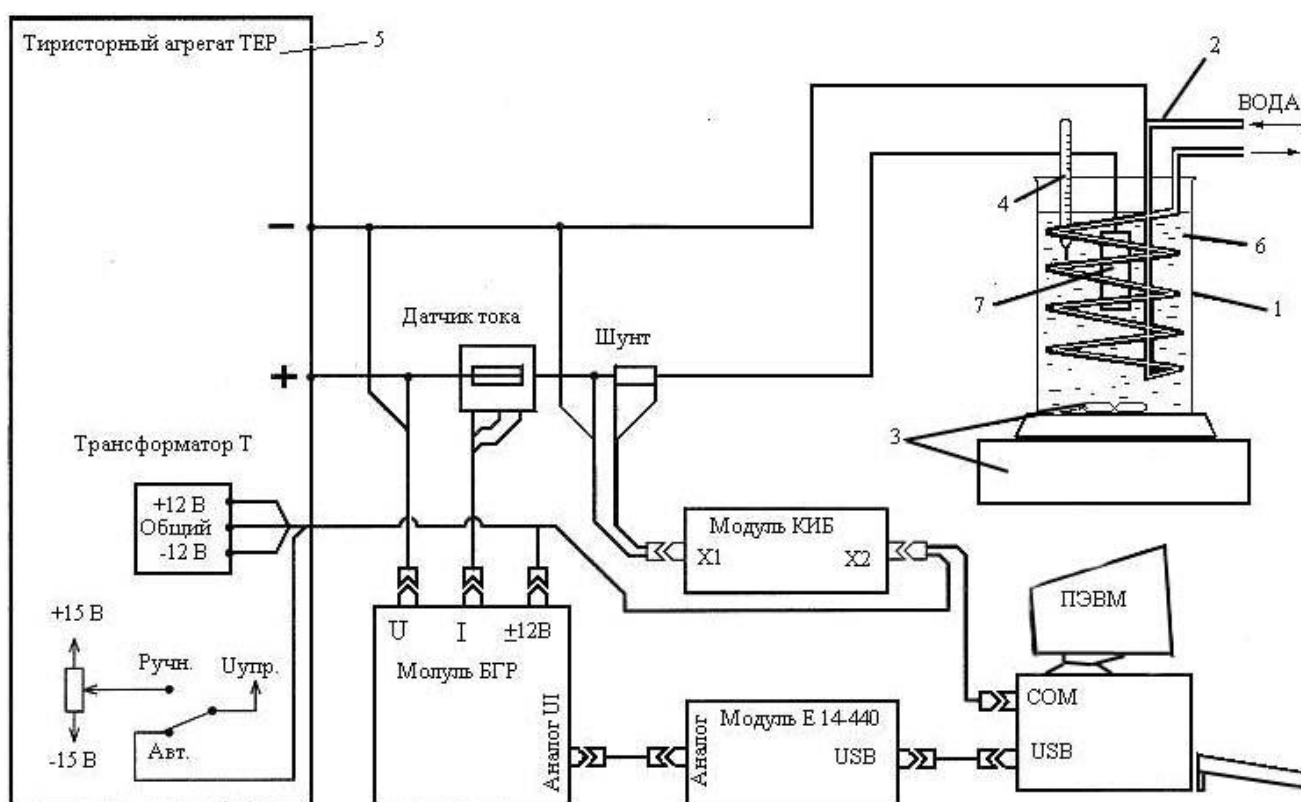


Рисунок 2.1 – Схема установки для анодирования образцов. 1 – стакан из термостойкого стекла, 2 – катод, 3 – магнитная мешалка с магнитным элементом, 4 – термометр, 5 – тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н-2-2УХЛ4, 6 – электролит, 7 – обрабатываемый образец

Источник тока был сопряжен с персональным компьютером с помощью автоматизированной системы управления и контроля (АСУиК, производство ОАО «Флерон», г. Владивосток). АСУиК обеспечивает задание и контроль в режиме реального времени с помощью компьютера параметров ПЭО-процесса (тока, напряжения, количества пропущенного электричества, времени), ведение базы данных экспериментов, создание отчетов, слежение за возникновением сбоев.

ПЭО-слои на техническом титане формировали в гальваностатическом режиме при эффективных плотностях тока от 0,05 до 0,2 А/см² при длительности обработки от 10 до 20 мин. В ходе плазменно-электролитического оксидирования температура электролита не превышала 35 °С. После обработки образцы с покрытиями тщательно промывали проточной, затем дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 20-70 °С.

2.4. Исследование состава и морфологии

2.4.1. Рентгенофазовый анализ

Данные о фазовом составе покрытий получали на основе анализа рентгенограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) по методу Брег–Бретано с вращением образца в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. При выполнении рентгенофазового анализа использована программа поиска EVA с банком данных PDF-2. Съёмки проводили в интервале углов 2θ от 10 до 70°, скорость развертки 5 °/мин.

2.4.2. Рентгеноспектральный микрозондовый анализ

Элементный состав покрытий определяли на рентгеноспектральном анализаторе JXA-8100 фирмы «JEOL» (Япония) с энергодисперсионной приставкой Oxford Instrument INCA-sight (Великобритания). Данная приставка позволяет проводить количественный элементный анализ состава образцов как в «точке» диа-

метром около 1 мкм, так и при сканировании определенных площадок на поверхности образца, строить карты распределения элементов по площади образца, концентрационные профили распределения элементов на поверхности и по сечению образцов. Для определения элементного состава на поверхности сканировали от 3 до 5 площадок размером 300×200 мкм². Глубина проникновения зондирующего луча зависит от состава и строения исследуемого образца и в общем случае составляет от 2 до 5 мкм. Полученные данные усредняли. Перед измерениями на поверхность оксидного покрытия предварительно напыляли углерод либо золото, чтобы предохранить поверхность от заряжения статическим электричеством.

Концентрация элементов в покрытиях вычисляется из сравнения с эталоном: $C_i^{\text{обр}} \approx (I^{\text{обр}}/I^{\text{эт}}) \times C_i^{\text{эт}}$, где $C_i^{\text{обр}}$, $C_i^{\text{эт}}$ – концентрация i -го элемента в образце и эталоне, $I^{\text{обр}}$ и $I^{\text{эт}}$ – интенсивности аналитических сигналов от образца и эталона. Данный метод позволяет исследовать поверхность образца как во вторичных электронах, дающих информацию о распределении элементов по поверхности, так и в отраженных, дающих изображение рельефа поверхности. Пространственное разрешение изображений во вторичных и отраженных электронах составляет порядка 400 Å, что позволяет использовать микронзонд как электронный микроскоп.

2.4.3. Сканирующая электронная микроскопия

Информацию о строении поверхности и распределении элементов в составе отдельных морфологических структур получали с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения HITACHI S-5500 (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США). Глубина анализа не более 1 мкм, зависит от состава поверхности, плотности материала, ускоряющего напряжения и тока пучка. Определяли элементный состав как площадок поверхности размером до 100×100 мкм², так и «точек», фокусируя зондирующий луч на площадках размерами до 10×10 нм².

При измерениях исследуемый образец размером $\sim 5 \times 5$ мм² помещали на

столик, обеспечивающий ориентацию образца. Перед измерениями на поверхность оксидного покрытия предварительно напыляли углерод либо золото, чтобы предохранить поверхность от заряжения статическим электричеством.

2.4.4. Конфокальная лазерная микроскопия

Морфологию поверхности, профили поверхности вдоль выбранного направления исследовали также на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LEXT OLS 3100 (Япония) (рисунок 2.2).

Прибор позволяет в реальном времени получать 3D-изображения отдельных участков поверхности, записывать рельеф поверхности по выбранному направлению и, соответственно, определять шероховатость поверхности. Образцы исследовали и фотографировали с разрешением до 0,12 мкм.

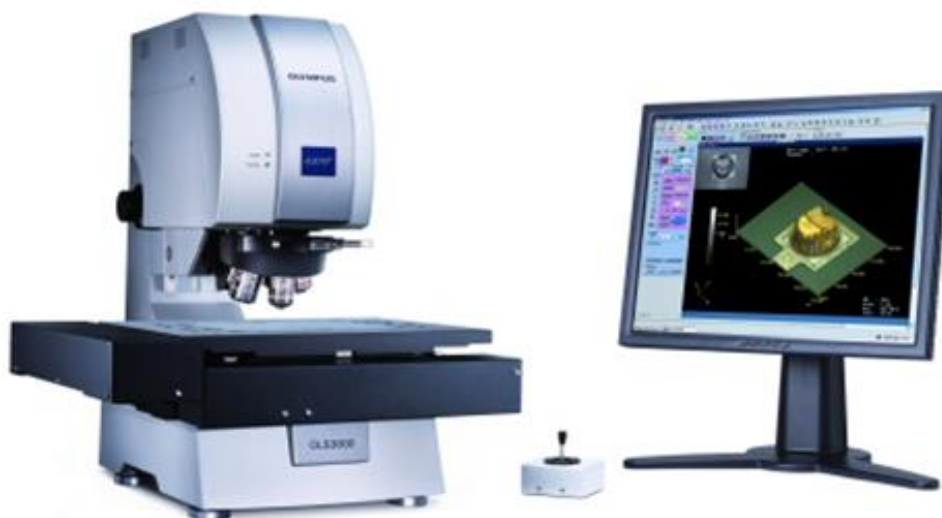


Рисунок 2.2 – Конфокальный лазерный оптический микроскоп LEXT OLS3100

2.4.5. Рентгеноэлектронная спектроскопия

Для анализа состава поверхности был применен метод рентгеноэлектронной спектроскопии. Рентгеноэлектронные спектры измерены на образцах размером $\sim 0,7 \times 1,4 \text{ см}^2$ на глубину $\sim 3 \text{ нм}$ с помощью сверхвысоковакуумной установки фир-

мы Specs (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора. Анализировали участок поверхности образца диаметром ~ 5 мм. Для ионизации применялось $Mg_{K\alpha}$ -излучение. Калибровку спектров проводили по $C1s$ -линиям углеводородов, энергия которых полагалась равной 285,0 эВ. Для снятия поверхностного слоя толщиной ~ 3 нм применяли бомбардировку ионами аргона с энергией 5000 эВ. Скорость травления составляла примерно 0,1 Å/с.

2.5. Определение толщины покрытий

Толщину покрытий измеряли вихретоковым толщиномером ВТ-201 (Россия). Толщиномер предназначен для измерения толщины диэлектрических прослоек на проводящих электрический ток материалах, например, металлах и сплавах. Вихретоковый метод контроля основан на анализе взаимодействия внешнего (по отношению к исследуемому образцу) электромагнитного поля с электромагнитным полем вихревых токов, наводимых возбуждающей катушкой в электропроводящей части объекта контроля – исследуемом образце – этим полем. Толщиномер ВТ-201 позволяет измерять толщину диэлектрических покрытий от 2 и до 1100 мкм. При корректном использовании прибора предел допускаемой абсолютной погрешности не превышает величины $(0,03h \pm 1,0)$ мкм (где h – значение измеряемой толщины). Измерение толщины проводили в случайно выбранных 10 местах с каждой стороны плоского образца (всего не менее 20 измерений). Полученные данные усредняли и рассчитывали среднеквадратичное отклонение.

2.6. Отжиг покрытий

Отжиг образцов осуществляли на воздухе в программируемой муфельной печи SNOL 7,2/1100. Применяли несколько схем отжига. Особенности процедуры отжига в каждом случае приведены в соответствующих разделах экспериментальной части диссертации.

2.7. Каталитические испытания

Каталитическую активность образцов в модельной реакции окисления СО в СО₂ кислородом воздуха определяли с помощью универсальной каталитической установки проточного типа VI-CAT flow4.2(A) (Россия, ИК СО РАН). Установка предназначена для проведения каталитических экспериментов с малыми количествами твердых гетерогенных катализаторов в лабораторных условиях, позволяет оценивать активность и селективность катализаторов в различных процессах при нормальном (атмосферном) давлении и дает возможность проводить многие типовые поисковые исследовательские работы в области гетерогенного катализа, в том числе: (а) первичный подбор новых катализаторов с улучшенными свойствами, (б) оценку кинетических параметров каталитических процессов с целью их оптимизации, (в) разработку новых каталитических процессов [137].

При проведении испытаний образцы из скрученной в спираль проволоки с покрытием нарезали на кусочки размером ~ от 1 до 5 мм (рисунок 2.3), которые помещали в активную зону трубчатого реактора диаметром 0,9 см и высотой 3,0 см.

Общая геометрическая площадь покрытий на помещенных в реактор образцах составляла 20 см². Исходная реакционная смесь содержала 5% СО, остальное воздух. Газовую смесь прокачивали через реактор со скоростью 50 мл/мин. Концентрации СО и СО₂ на входе и выходе из реактора определяли с помощью ИК-газоанализатора ПЭМ-2 (Россия, ИК СО РАН). Интервал исследуемых температур – 20-500 °С. Температуру поднимали до заданной величины и выдерживали реактор с образцами при этой температуре до установления равновесных значений концентрации газов на выходе (обычно 10-20 мин). Конверсию СО рассчитывали при разных температурах из отношения, %:

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0}, \quad (9),$$

где C_0 и C – концентрации СО в составе исходной и конечной реакционной смеси, соответственно. О каталитической активности образцов судили по зависимости

конверсии от температуры, а также по температуре полуконверсии T_{50} .

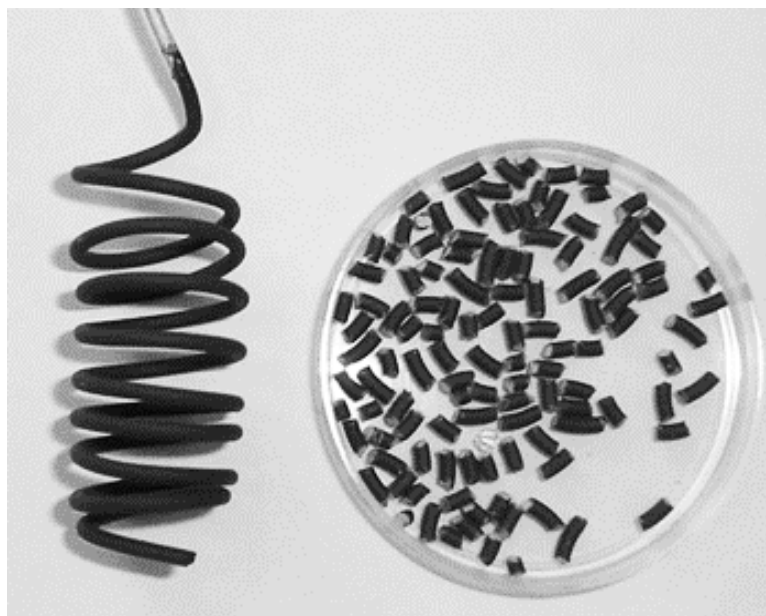


Рисунок 2.3 – Общий вид скрученного в спираль образца из титановой проволоки с нанесенным покрытием и нарезанные образцы, подготовленные к каталитическим испытаниям

2.8. Электрохимические исследования

Электрохимические исследования были выполнены с использованием Series G300 потенциостата/гальваностата (Gamry Instruments), сопряженного с компьютером. Измерения проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке. В качестве электролита применяли 3 % водный раствор NaCl. В качестве противоэлектрода использовали покрытую платиной ниобиевую сетку. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Рабочая площадь образца составляла 1 см^2 . При проведении импедансных измерений в качестве возмущающего сигнала использовали сигнал синусоидальной формы амплитудой 10 мВ. Потенциодинамические измерения проводили при развертке потенциала со скоростью 1 мВ/с. Управление экспериментом осуществлялось с использованием программного обеспечения DC105 DC Corrosion Techniques и EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy Software.

2.9. Приготовление шлифов

Поперечные шлифы образцов с покрытиями готовили в несколько этапов. Образцы размером 5×10 мм укладывали в держатель из ПВХ. Далее конструкцию помещали в пресс-форму металлографического прессы METAPRESS (Турция) и засыпали акриловой эпоксидной смолой METCON NET MOULDING COMPOUND. Далее в пресс-форме поднимали давление и температуру до 15 кН и 180 °С, соответственно. Контроль за параметрами процесса вели на циферблатном приборе для считывания величины давления и дисплее прессы.

Получившуюся твердую массу после прессования разрезали на 2 половины на обрешном станке Micracut 125 («Metkon», Турция). Для достижения перпендикулярной плоскости резку полученных изделий осуществляли диском с алмазным напылением со скоростью 50 об/мин с постоянной подачей охлаждающей жидкости.

Шлифование и полирование образцов проводили, используя шлифовально-полировальный станок GRIP0 1V (Турция). При шлифовании на диск станка диаметром 250 мм последовательно помещали абразивную бумагу с размером абразивных частиц 18 и 4 мкм. Скорость вращения диска при полировании 250 об/мин. Процесс шлифования контролировали с помощью оптического микроскопа. Полирование образцов выполняли с помощью автоматической системы для полирования образцов GRIPOMAT, задающей давление, скорость вращения диска, траекторию движения образца. Полирование проводили на ветоши с помощью абразивной пасты с размером частиц 1,5 мкм.

**ГЛАВА 3. Композиции ZrO_2+TiO_2/Ti и $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$:
закономерности формирования, состав, строение, морфология поверхности**

3.1. Композиции $ZrO_2 + TiO_2/Ti$

Полученные данные, их анализ и сделанные заключения опубликованы в работах [138-143].

3.1.1. Закономерности формирования и состав

В качестве электролита применяли, как и в работах [40, 41], водный раствор 34,8 г/л $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Использовали коммерческую соль, марки “Ч”. *pH* раствора ~ 1–2. Покрытия формировали в однополярном режиме при анодной поляризации образцов, изменяя длительность обработки от 10 до 120 мин при эффективной плотности тока *i* от 0,01 до 0,2 А/см² (гальваностатический режим). Элементный состав покрытий определяли на рентгеноспектральном микрозондовом анализаторе, как средние величины при сканировании сигнала с не менее чем 5 площадок 300×200 мкм² при глубине анализируемого слоя до 5 мкм. Примеры определения элементного состава покрытий приведены в таблицах 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1 – Элементный состав покрытия (ат.%), сформированного при плотности тока 0,08 А/см² в течение 10 мин

№ площадки	O	Ti	Zr
1	70,9	16,7	12,4
2	70,9	16,5	12,6
3	70,5	16,6	12,9
4	70,8	16,3	12,9
5	71,1	16,4	12,5
Среднее значение	70,8	16,5	12,7
Ошибка определения	±0,1	±0,2	±0,2

Таблица 3.2 – Элементный состав покрытия (ат.%), сформированного при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ в течение 10 мин

№ площадки	O	Ti	Zr
1	68,6	12,9	18,5
2	68,9	15,4	15,7
3	70,9	12,5	16,6
4	67,3	13,9	18,8
5	69,7	12,5	17,8
Среднее значение	69,1	13,4	17,5
Ошибка определения	$\pm 1,4$	$\pm 1,2$	$\pm 1,3$

Для предотвращения зарядки поверхности на образцы напыляли графит, т.е. в этой серии измерений содержание углерода не анализировали.

В таблицах 3.3 и 3.4, на рисунках 3.1 и 3.2 приведены полученные экспериментальные данные по влиянию плотности тока и времени обработки титановых образцов на толщину, элементный и фазовый составы формируемых покрытий.

Таблица 3.3 – Влияние плотности тока i и длительности обработки t на толщину h формируемых покрытий

№	$i, \text{ A/cm}^2$	$t, \text{ мин}$	$Q, \text{ Кл/cm}^2$	$h, \text{ мкм}$
1	0,02	10	12	6 ± 2
2	0,05	10	30	9 ± 1
3	0,08	10	48	11 ± 2
4	0,1	10	60	12 ± 5
5	0,15	10	90	16 ± 5
6	0,2	10	120	18 ± 4
7	0,08	20	96	11 ± 4
8	0,08	30	144	14 ± 6
9	0,08	60	192	29 ± 3
10	0,08	120	240	68 ± 33
11	0,2	30	240	38 ± 17
12	0,2	60	720	81 ± 24
13	0,2	120	1440	219 ± 12

Примечание. $Q = (i, \text{ A/cm}^2) \times (t, \text{ с})$ – количество электричества, пропущенного через 1 см^2 поверхности анода при формировании покрытий

Таблица 3.4 – Влияние плотности тока i и длительности обработки t на элементный состав поверхностного слоя формируемых покрытий по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа (толщина анализируемого слоя до 5 мкм)

№	i , А/см ²	t , мин	Q , Кл/см ²	h , мкм	Элементный состав, ат.%		
					Ti	Zr	O
1	0,01	10	12	<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

Видно, что с увеличением значений обоих параметров толщина покрытий возрастает. С ростом толщины покрытия можно отметить тенденцию увеличения в составе анализируемого поверхностного слоя содержания циркония и кислорода, уменьшения количества титана (таблица 3.4).

В покрытии присутствует диоксид циркония в моноклинной и тетрагональной модификациях (рисунок 3.1).

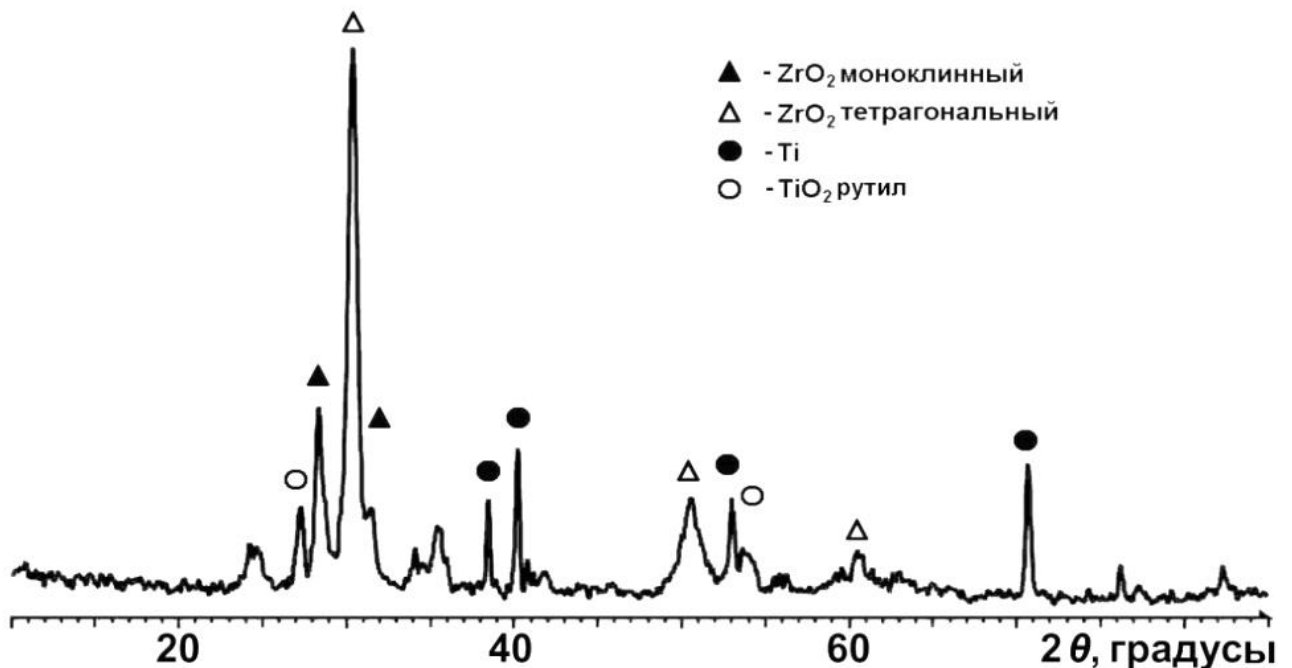


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма образца с покрытием, сформированным при плотности тока 0,08 А/см² в течение 10 мин

На рентгенограмме (рисунок 3.1) присутствуют пики диоксида титана, а также рефлексы, соответствующие титану. Последнее связано с небольшой толщиной покрытий и получением при рентгенофазовом анализе аналитического сигнала от металла основы.

Завышенное количество титана и отсутствие циркония при образовании покрытия при плотности тока $0,01 \text{ A/cm}^2$ связано с тем (таблица 3.4), что в этом случае не удастся выйти на режим реализации искровых пробоев. Это наглядно демонстрирует зависимость изменения напряжения на электродах от времени формирования (рисунок 3.2).

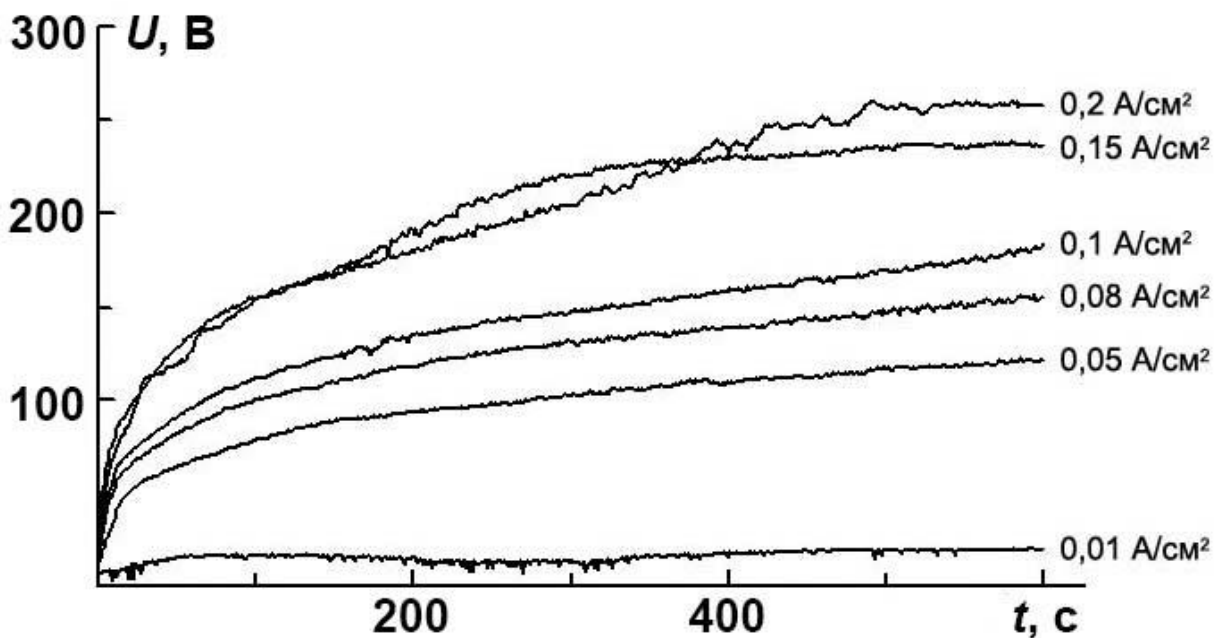


Рисунок 3.2 – Изменение напряжения на электродах во времени $U = f(t)$ при формировании покрытий с разной плотностью тока

В этом случае оксидное покрытие толщиной менее 2 мкм (нижний предел измерения используемого толщиномера) образуется при примерно постоянном напряжении на электродах около 16-18 В за счет процессов доискрового (традиционного) анодирования. Вследствие малой толщины покрытия при рентгено-спектральном анализе затрагивается слой металла – отсюда завышенное содержание титана (таблица 3.4). Факт отсутствия циркония в таких покрытиях подтверждает, что встраивание в заметных количествах компонентов электролита связано

с реализацией в прианодной области искровых, а с течением времени обработки и микродуговых электрических разрядов (микроплазменных разрядов).

Как следует из анализа кривых на рисунке 3.2, значение напряжения искрения U_i при плотностях тока формирования $i \geq 0,05 \text{ А/см}^2$ составляет (оценено по перегибу кривых на рисунке 3.2) около 50-70 В, незначительно увеличиваясь с ростом плотности тока.

Таким образом, в гальваностатических условиях при плотности тока формирования $i \geq 0,05 \text{ А/см}^2$ и длительности обработки более 10 мин в водном электролите, содержащем 34,8 г/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, на сплаве титана формируются Zr-содержащие покрытия. Толщину покрытий можно регулировать изменением как длительности обработки, так и плотности тока формирования.

Для анализа всей совокупности данных, представленных в таблицах 3.3 и 3.4, экспериментальные значения толщин и элементного состава покрытий были отложены как функция количества электричества Q , пропущенного через единицу площади анода при формировании покрытий ($Q = (i, \text{А/см}^2) \times (t, \text{с})$).

На рисунке 3.3 показано влияние Q на толщину и элементный состав покрытий, формируемых при анодной поляризации.

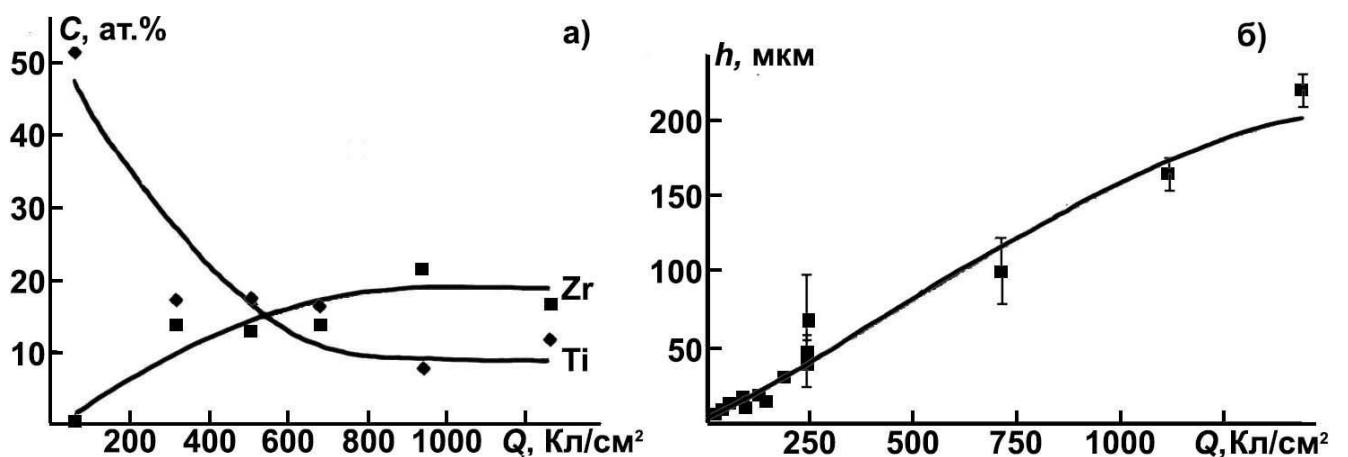


Рисунок 3.3 – Влияние величины пропущенного через ячейку количества электричества Q на содержание титана и циркония (а) и толщину покрытия (б)

С ростом Q содержание титана в поверхностном слое уменьшается, а цир-

кония увеличивается до значений, соответственно, ~6-10 ат.% и 16-20 ат.%. Концентрация кислорода во внешнем слое покрытия толщиной до 5 мкм во всем диапазоне изученных Q находится в пределах 69-72 ат.%. С увеличением величины Q толщина покрытий постепенно возрастает, достигая в условиях эксперимента ~200 мкм (рисунок 3.3а).

Таким образом, при использованных в работе плотности тока и времени формирования толщина и элементный состав покрытий являются монотонными функциями количества электричества Q , пропущенного через ячейку. Нужную толщину и элементный состав покрытий можно получать, задавая величину Q .

Элементный состав формируемых покрытий соответствует наличию в них оксидов $ZrO_2 + TiO_2$ с избытком по кислороду. Например, при формировании покрытий при плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$ в течение 10 мин получены покрытия, содержащие (ат.%) 17,1 Ti, 13,6 Zr и 69,3 O (таблица 3.4). Суммарная атомная концентрация титана и циркония $\Sigma(Ti+Zr) = 30,7$. Для наличия оксидов $ZrO_2 + TiO_2$ необходимое содержание кислорода составляет ~ 61 ат.%. Избыток кислорода в покрытиях может быть связан с разными причинами, в том числе с нестехиометричностью оксидов, наличием растворенного кислорода, присутствием неучтенных в эксперименте соединений в покрытиях, например, соединений углерода. В литературе обсуждается встраивание в формируемые при ПЭО покрытия углерода, присутствующего в электролитах, вследствие контакта раствора с воздухом [144, 145].

Наличие в покрытиях оксидов $ZrO_2 + TiO_2$ подтверждают данные рентгенофазового анализа (рисунки 3.1 и 3.4). На рентгенограммах преобладают рефлекссы, соответствующие ZrO_2 . При длительности формирования 10 мин и небольших плотностях тока ($0,02 - 0,05 \text{ A/cm}^2$, рисунок 3.4–Iв) на рентгенограмме присутствуют рефлекссы, относящиеся к ZrO_2 в моноклинной и тетрагональной полиморфных модификациях. Причем, судя по интенсивностям пиков, преобладает ZrO_2 в тетрагональной модификации.

Отметим, что на основе анализа рентгенограмм покрытий затруднительно сделать заключение о том, какая из модификаций оксида циркония (кубическая

или тетрагональная) присутствует в покрытиях. Из-за особенностей съемки таких объектов и строения покрытий пики, характеризующие ту или иную фазу, уширены и не всегда проявляются на рентгенограммах в полном объеме, как, например, при съемке кристаллов. В то же время основные рефлексы, характеризующие наличие тетрагональной и кубической модификаций оксидов циркония, очень близки. Согласно базе данных PDF-2, межплоскостные расстояния d для кристаллов ZrO_2 с кубической сингонией следующие: $d=2,92; 2,52; 1,80; 1,53 \text{ \AA}$. Для кристаллов ZrO_2 с тетрагональной сингонией: $d=2,93; 2,52; 1,81; 1,79; 1,53 \text{ \AA}$. Поскольку в исследованных случаях затруднительно точно идентифицировать фазу, а также, исходя из того, что для получения кубической модификации нужны более высокие температуры и зачастую наличие стабилизаторов (см. раздел 1.3 литературного обзора), в этом и последующих разделах пики на рентгенограммах мы трактуем как относящиеся к тетрагональной фазе. Но нельзя исключить и совместное присутствие тетрагональной и кубической модификации или только кубической.

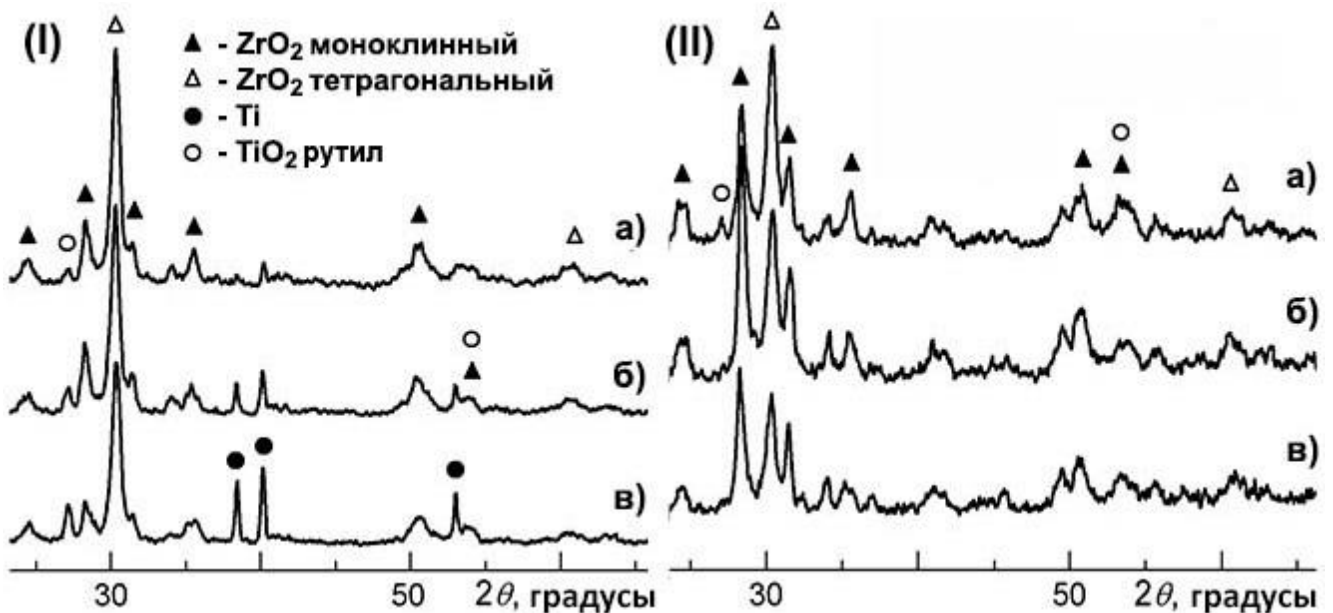


Рисунок 3.4 – Влияние количества пропущенного электричества Q на фазовый состав покрытий, сформированных при анодной поляризации. (I) – $t = 10$ мин, плотность тока, A/cm^2 : а) 0,2; б) 0,1 и в) 0,05. (II) – $i = 0,2 A/cm^2$, длительность формирования, мин: а) 30; б) 60 и в) 120

Увеличение плотности тока до $0,2 \text{ А/см}^2$ при постоянном времени формирования 10 мин на фоне увеличения толщины покрытия приводит к возрастанию интенсивности сигналов, соответствующих тетрагональной и моноклинной модификациям ZrO_2 , причем, также с преобладанием первой. В то же время, изменение величины Q , путем увеличения длительности процесса на фоне постоянного значения эффективной плотности тока $0,2 \text{ А/см}^2$ сопровождается постепенным увеличением интенсивности пиков, соответствующих моноклинной модификации, которая для утолщенных покрытий становится преобладающей (рисунок 3.4 – Пб). Можно предположить, что постепенное увеличение содержания моноклинной модификации связано со значительной толщиной покрытий и в результате этого недостаточным прогревом материала покрытия для образования более высокотемпературной тетрагональной модификации. Или, как показано ниже, с изменением механизма роста покрытий.

Исследование строения поверхности покрытий показало, что одновременно с изменением элементного и фазового составов наблюдаются изменения в механизме роста покрытий. При количестве пропущенного электричества свыше 60 Кл/см^2 на первичной пленке толщиной 10–15 мкм появляются выступающие участки вторичного слоя, которые постепенно расширяются и утолщаются (рисунки 3.5, 3.6 и 3.7). С ростом величины затраченного количества электричества вторичные участки постепенно занимают всю площадь образца (рисунок 3.6).

На рисунке 3.7 приведены снимки образовавшихся участков вторичного слоя, полученные на конфокальном лазерном оптическом микроскопе, а также измеренный профиль вторичный участок – первичное покрытие. Согласно полученным данным, участок вторичного слоя имеет сложную организацию поверхности и возвышается над первичной пленкой на $\sim 6\text{--}12 \text{ мкм}$.

С целью сравнения состава вторичных и первичных слоев был определен состав отдельных площадок на их поверхности размером $10 \times 12,5 \text{ мкм}^2$, (рисунок 3.8) для покрытий, полученных при количестве пропущенного электричества 60, 90, 360 Кл/см^2 (таблица 3.5).

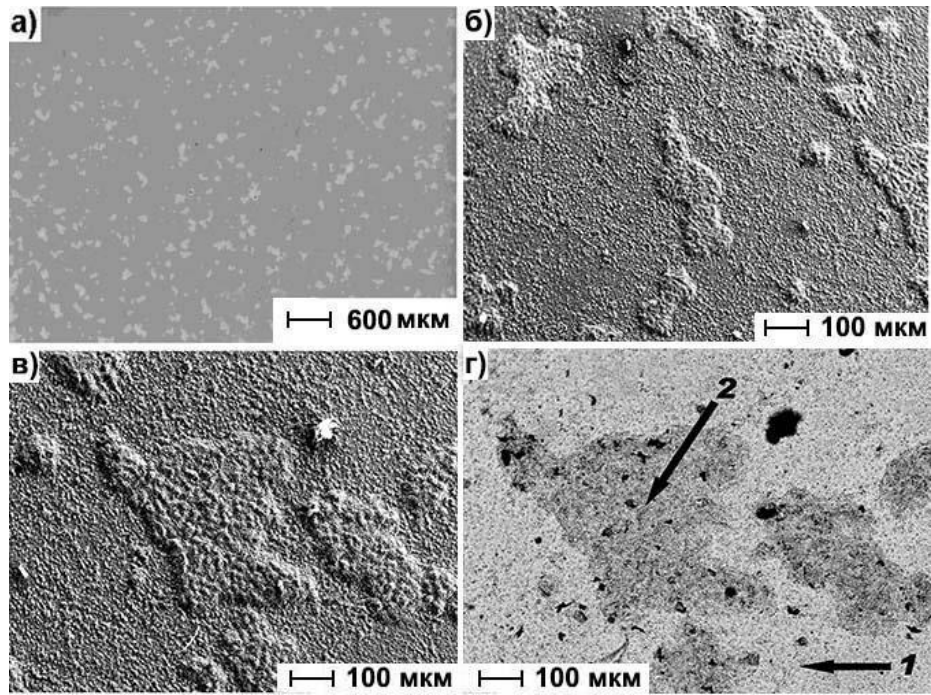


Рисунок 3.5 – Появление выступающих (вторичных) участков на поверхности растущего покрытия при $Q \geq 60$ Кл/см²: (а) – общий вид поверхности покрытия, выступающие участки на снимке более светлые; (б, в) – вид выступающих участков при больших увеличениях; (г) – снимок поверхности, приведенной на (в), в фазовом контрасте; 1 – первичное покрытие, 2 – образовавшийся выступающий участок

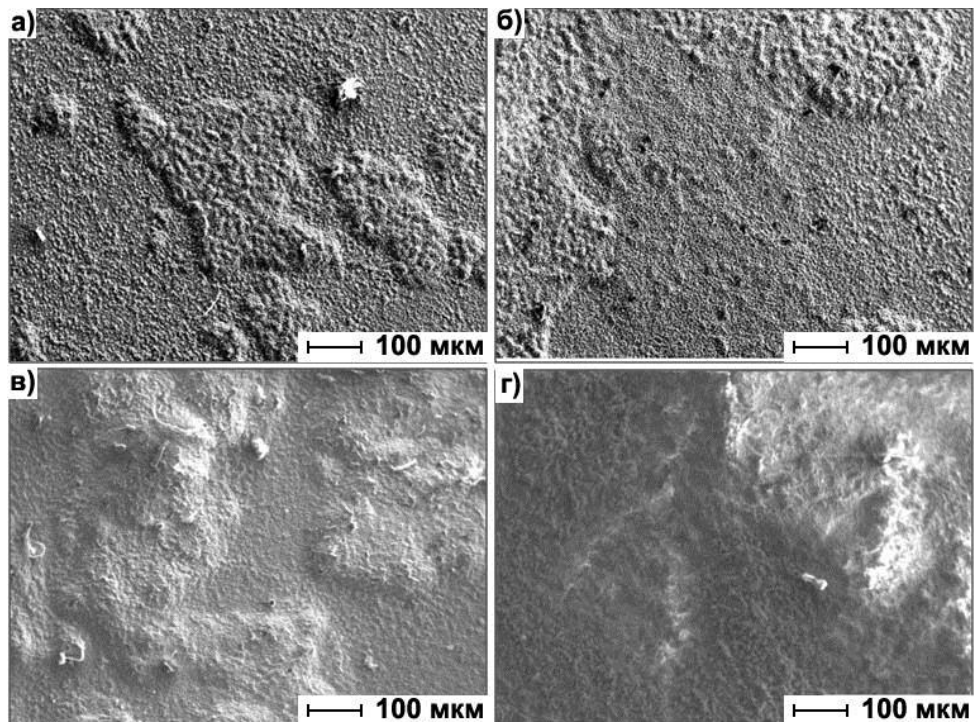


Рисунок 3.6 – Морфология поверхности покрытий, образованных при Q , Кл/см²: а) 60; б) 90; в) 120 и г) 576

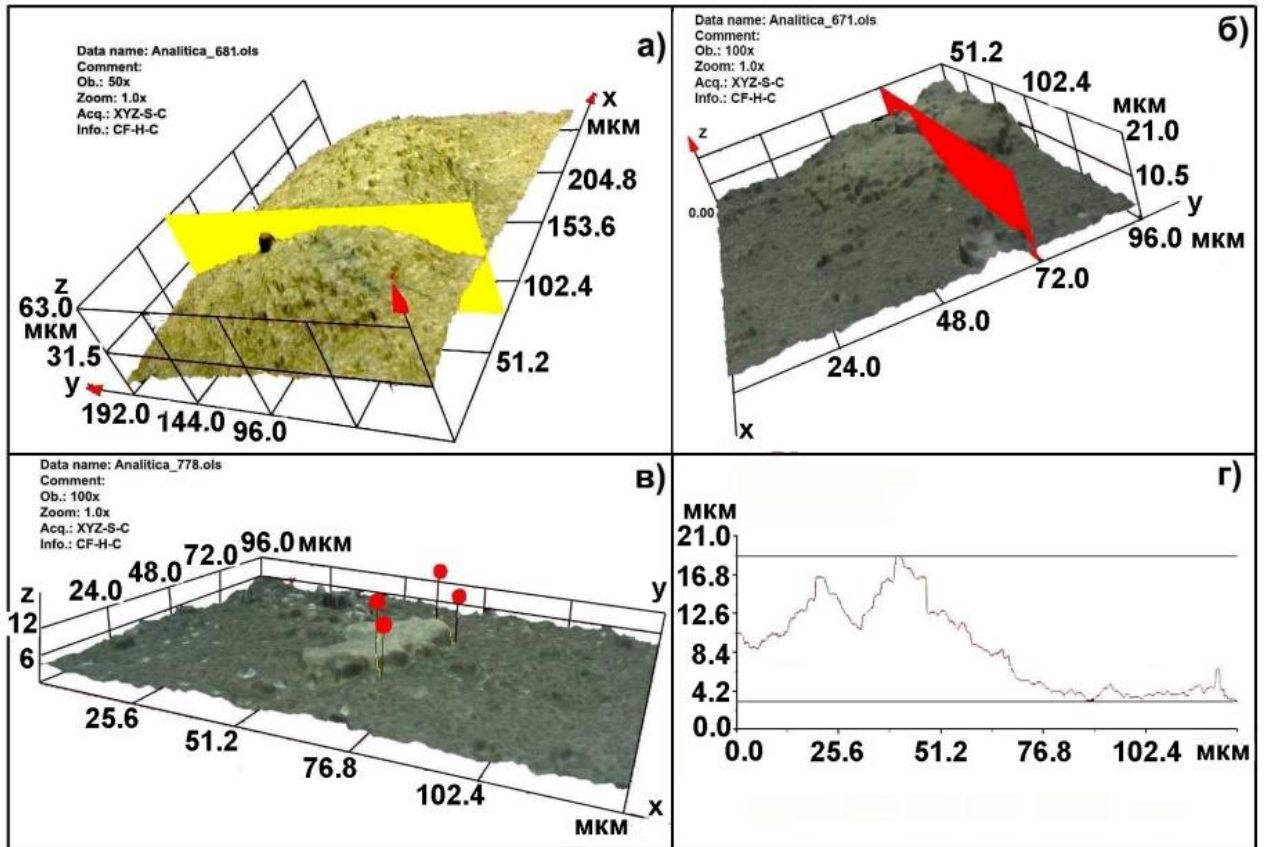


Рисунок 3.7 – Снимки выступающих участков на поверхности покрытий (а-в) и профиль (г) участка, приведенного на снимке (б), полученные с помощью конфокального лазерного микроскопа

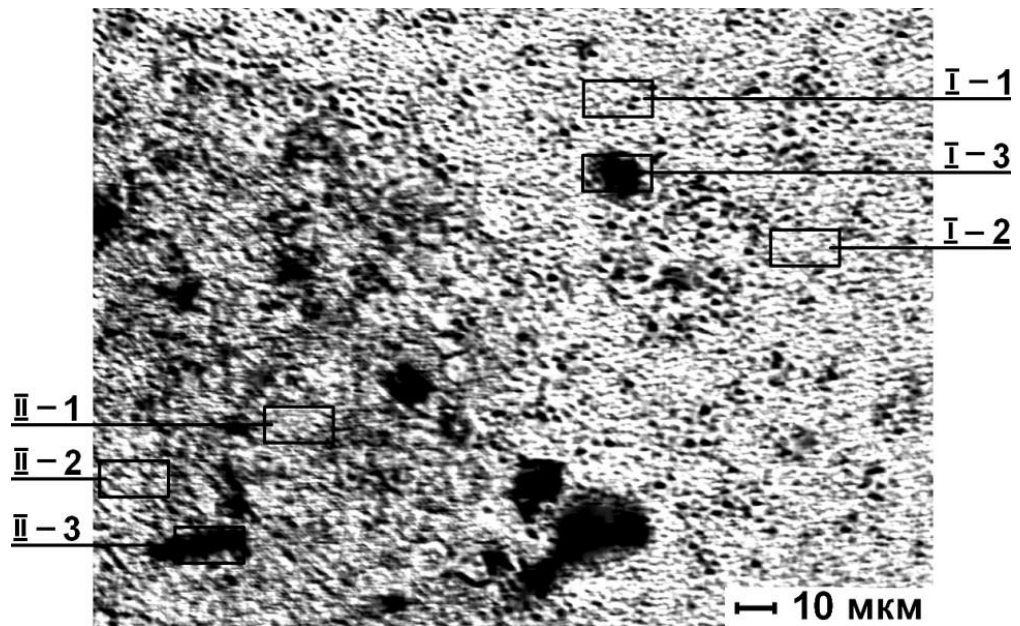


Рисунок 3.8 – На снимке показаны площадки, для которых определяли элементный состав. Для первичного слоя площадки I-1 и I-2, для вторичного II-1 и II-2. Покрытие получено при $Q = 90 \text{ Кл/см}^2$

Из данных таблицы 3.5 видно, что состав первичных и вторичных слоев практически идентичен для покрытий разной толщины. То есть, одновременно идет встраивание компонентов раствора в обе структуры в одинаковых количествах и, по всей видимости, по близким механизмам.

Таблица 3.5 – Элементный состав отдельных площадок размерами $10 \times 12,5$ мкм² для покрытий, полученных при различном количестве электричества Q . I – первичный и II – вторичный слои

Q , Кл/см ²	Покрытие	Элементный состав, ат.%		
		O	Ti	Zr
60	I	69,2	7,1	22,7
	II	73,0	5,4	20,7
90	I	74,0	6,0	19,1
	II	71,7	7,2	20,2
360	I	72,3	11,5	15,0
	II	70,1	9,6	18,5

По нашему мнению, появление и рост вторичных слоев связан с травящим действием кислого ($pH \sim 1-2$) электролита и возникновением кратковременных линейных радиально распространяющихся разрядов, за фронтом движения которых, как известно [87, 111], остается ступенька утолщенного и более дефектного слоя. Продолжающееся действие распространяющихся разрядов приводит как к увеличению площади уже образовавшихся вторичных участков, так и к образованию новых. Соединяясь, они заполняют всю поверхность первичного оксида. Далее наблюдается формирование покрытий снова действием искр и микродуг. Распространяющиеся разряды реализуются в области перевода электролита от позволяющего формировать покрытия действием искр и микродуг, к электролиту, активно растворяющему металл основы и растущий оксид [27]. Изменения растворяющей способности электролита достигают, например, регулируя величину pH раствора добавками щелочи или кислоты [87]. Отметим, что согласно [19] в кислых сульфатных электролитах, например в электролитах с Na_2SO_4 , наблюдается достаточно интенсивное растворение титана в электролите. Подобный механизм

роста действием распространяющихся разрядов, характерен также при использовании электролитов с гетерополиоксоанионами, например, при формировании слоев, содержащих соединения ванадия и вольфрама [26, 87, 111]. Распространяющиеся разряды приводят к отличающемуся от искровых и дуговых термическому воздействию на материал покрытия, за фронтом их движения образуется возвышающаяся ступенька нового слоя. Причем, нарастающий новый участок обычно более дефектен по отношению к первичному слою. Это заключение – образование в нашем случае выступающих участков действием распространяющихся разрядов – подтверждают факты образования возвышающихся участков (рисунок 3.5а-в), их более грубая структура по отношению к первичному слою (рисунки 3.5а, б, 3.6а, б, 3.7а-в, 3.8), постепенное заполнение новыми участками всей поверхности (рисунок 3.6). Кроме того, как видно из сравнения рисунков 3.3в и 3.5г, первичный и вторичный слои отличаются фазовым составом, что может быть связано с различными температурными условиями при их образовании.

3.1.2. Распределение титана и циркония по толщине покрытий

Для выяснения вопроса о распределении циркония по сечению формируемых в электролите с $Zr(SO_4)_2$ ПЭО-слоев на титане были приготовлены и исследованы поперечные шлифы сечения покрытий (рисунки 3.9 и 3.10). Как видно, изучаемые пленки довольно плотные, без видимых крупных внутренних каверн и пор. Из особенностей шлифов отметим непрерывную трещину, параллельную металлу основы и проявляющуюся на всех исследованных сечениях толщиной более 30 мкм. На рисунках 3.9 и 3.10 она показана стрелками. Толщина слоя покрытия между металлом и этой трещиной примерно одинакова для всех полученных шлифов и составляет ~30 мкм. Как отмечено выше, вторичные участки на первичном покрытии (рисунки 3.5 и 3.7) начинают образовываться при $Q > 60$ Кл/см², что соответствует толщине первичного слоя ~ 12 – 20 мкм (таблицы 3.3 и 3.4, рисунок 3.3). Нельзя исключить, что образование такой трещины при получении шлифов связано с нарушением однородности массива покрытия в месте контакта

двух слоев, отличающихся, как показано выше, фазовым составом (рисунки 3.4-II и 3.5г).

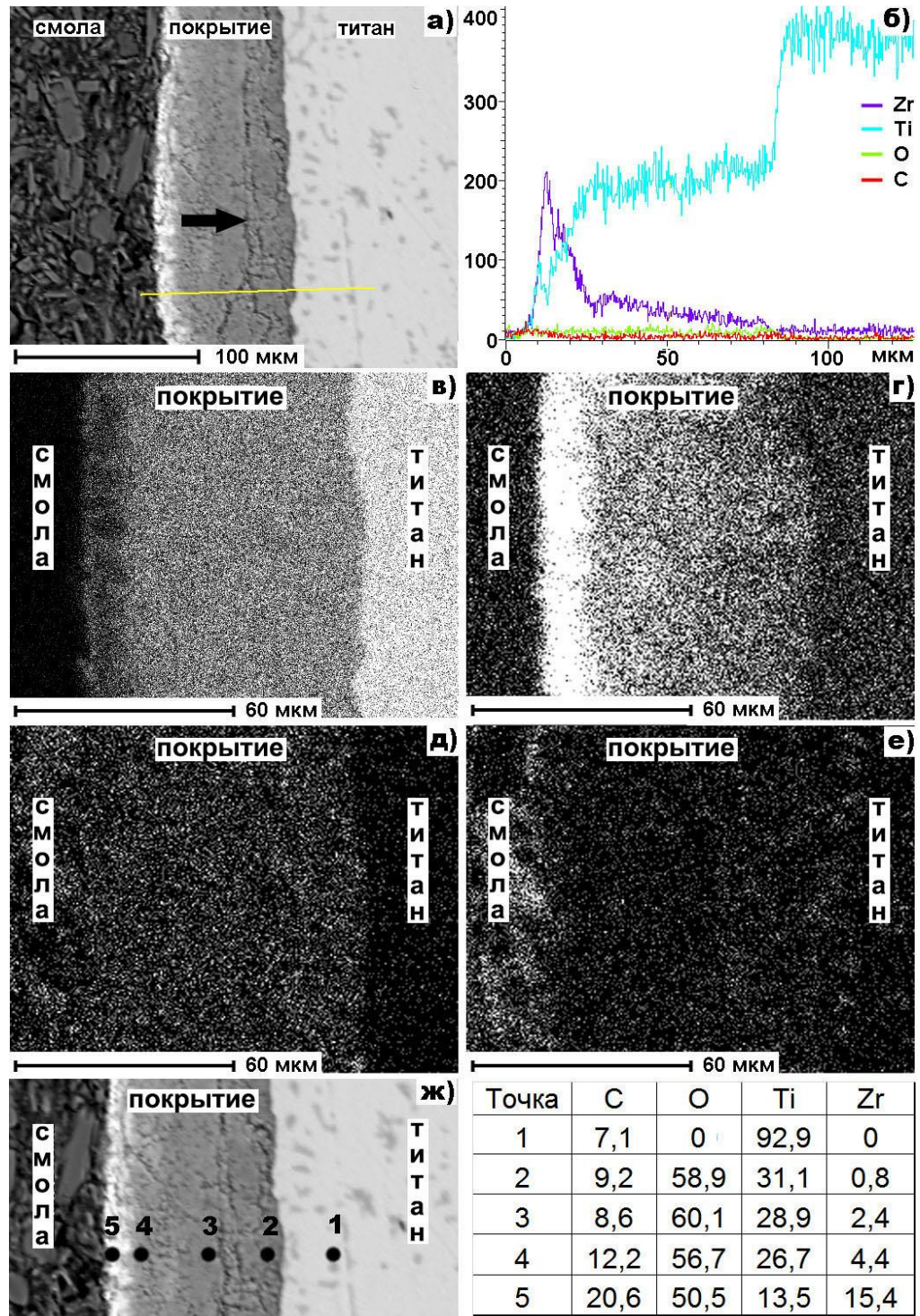


Рисунок 3.9 – Сечение покрытия (а), сформированного при $Q = 360 \text{ Кл/см}^2$ ($i=0,2 \text{ А/см}^2$, $t=30 \text{ мин}$). (б) – распределение титана и циркония по сечению. Карты распределения по сечению элементов: (в) – титана; (г) – циркония, (д) – кислорода, (е) – углерода. В таблице приведены концентрации элементов (ат. %) в отдельных «точках», показанных на рисунке (ж)

На полученные шлифы напыляли золото, что давало возможность определять углерод рентгеноспектральным микрозондовым анализом. Содержание кислорода, титана, циркония и углерода определяли, сфокусировав зондирующий луч до диаметра $\sim 1,5$ мкм.

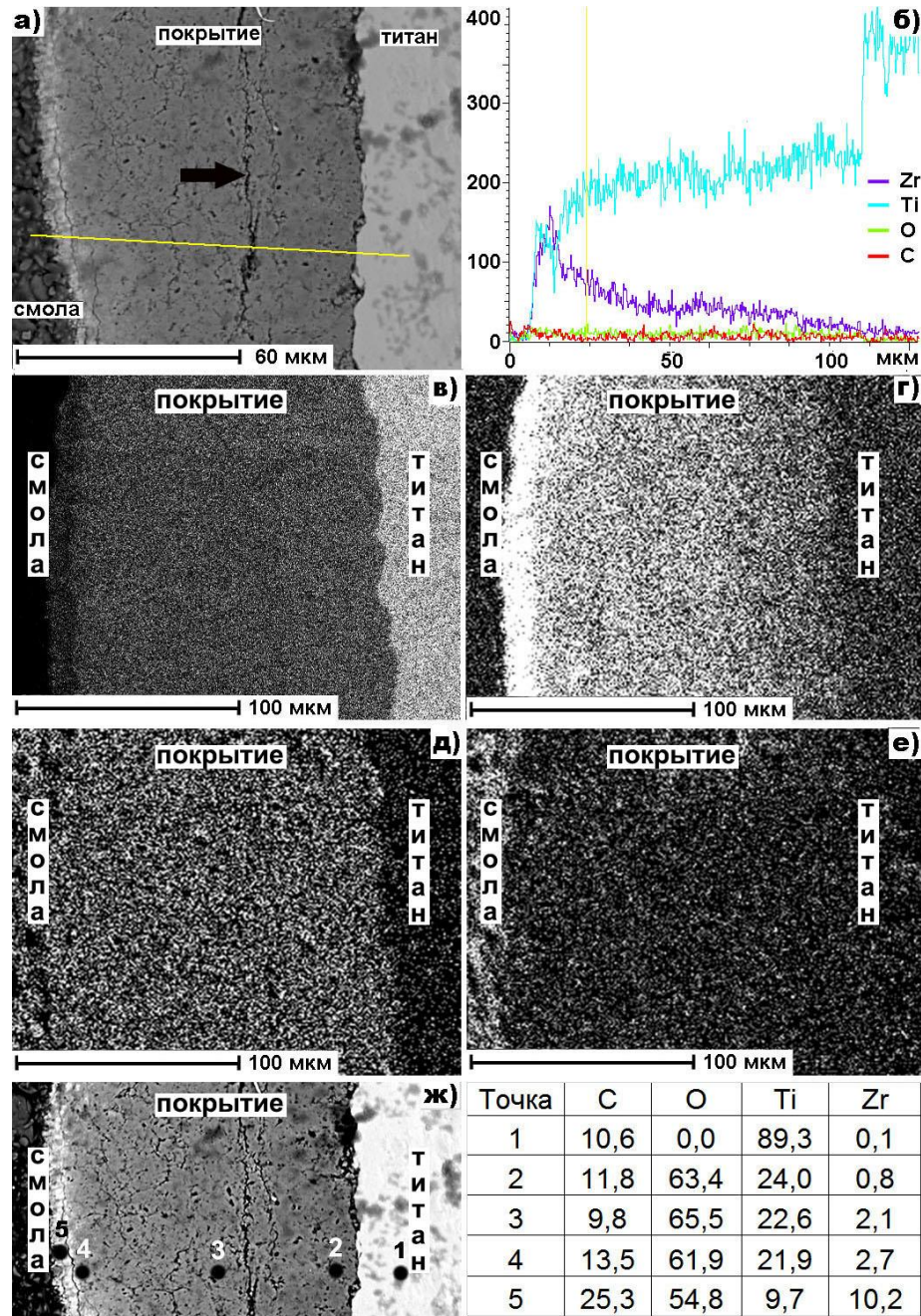


Рисунок 3.10 – Сечение покрытия (а), сформированного при $Q = 720$ Кл/см² ($i=0,2$ А/см², $t=60$ мин). (б) – распределение титана и циркония по сечению. Карты распределения по сечению элементов: (в) – титана; (г) – циркония, (д) – кислорода, (е) – углерода. В таблице приведены концентрации элементов (ат. %) в отдельных «точках», показанных на рисунке (ж)

Общие закономерности в распределении элементов следующие. За исключением поверхностного слоя покрытия, составляющего ~6–9% от общей толщины пленки, содержание кислорода и углерода примерно постоянно по толщине. Для трех разных шлифов получены следующие концентрации кислорода и углерода в толще покрытия (точки 2-4 на рисунках 3.9ж и 3.10ж), соответственно, от 56,7 до 65,5 ат.% (среднее значение 62) и от 8,6 до 14,9 ат.% (среднее значение 11,2). Наличие углерода может быть связано с его натиранием на срез полимера при шлифовании образцов. В связи с этим заметим, что определяемая при этом концентрация углерода на титане (точки 1 на рисунке 3.9ж и 3.10ж) в среднем составляет величину около 9,2 ат.%, то есть, несколько меньше, чем в толще покрытия.

Содержание титана в толще покрытия для разных срезов составляет, в среднем, от 21,7 до 28,9 ат.%. Причем, содержание титана имеет тенденцию к уменьшению от границы раздела титан/покрытие к границе покрытие/полимер (рисунки 3.9б, в, ж и 3.10б, в, ж). Концентрация циркония постоянно растет от границы раздела покрытие/титан к границе раздела покрытие/полимер (рисунки 3.9б, г, ж и 3.10б, г, ж). В слое, контактирующем с титаном, концентрация циркония составляет 0,8 ат.%, а в толще покрытий, по усредненным данным – ~2,8 ат.%. Далее, к поверхности оксидного слоя содержание циркония постепенно повышается. В поверхностном слое, контактирующем с полимером и составляющим ~6–9% от общей толщины покрытия, наблюдается резкое обогащение материала покрытия цирконием (до 10-15 ат.%). Последнее хорошо видно на картах распределения титана и циркония по сечению покрытий (съемки во вторичных электронах) рисунки, 3.9г и 3.10г, а также из данных таблиц к этим рисункам. Концентрации титана и циркония как по сечению покрытий, так и в приповерхностном слое, меняются так, что их сумма остается примерно постоянной величиной. То есть, по толщине покрытия либо перемешаны фазы ZrO_2 и TiO_2 , либо цирконий замещает титан в решетке оксида. Отметим, что по данным, полученным при определении состава поверхности первичных и вторичных слоев, таблица 3.5, содержание циркония на поверхности составляет 15–22 ат.%, титана 5–11 ат.%, кислорода 69–74 ат.%.

Данные получены при анализе поверхностного слоя толщиной ~5 мкм. В целом, они хорошо согласуются с содержанием этих элементов, определенных на срезах в поверхностном слое покрытий.

Ранее факты концентрирования циркония в поверхностном слое ПЭО-покрытий, сформированных на алюминии, титане или магнии, были отмечены при применении в качестве электролитов водных растворов K_2ZrF_6 [107] или водных электролитов-суспензий с введенными дисперсными частичками ZrO_2 [29-31].

Наличие на поверхности слоя, обогащенного соединениями на основе компонентов электролита, в данном случае циркония, может быть следствием особенностей роста покрытий под действием искровых или микродуговых электрических разрядов. Протекание разряда вызывает резкий локальный рост температуры, образование парогазового пузыря и осаждение компонентов электролита на поверхность в области, прилегающей к каналу разряда. После прекращения действия разряда образовавшиеся на основе компонентов электролита соединения, нерастворимые в электролите, останутся на поверхности растущего слоя. В нашем случае это оксиды циркония. В результате процессы, протекающие под действием электрических разрядов, вызовут обогащение поверхности оксидами циркония. В дальнейшем, при нарастании толщины покрытия, этот слой перемещается в глубину покрытия и постепенно перемешивается с образующимися оксидами титана, что понижает концентрацию циркония по отношению к остальным компонентам, формирующим покрытие.

В описанных исследованиях остается открытым вопрос о наличии в пленках углерода. Неясно, встраивается он в пленки в результате ПЭО-обработки или это некий артефакт, связанный с появлением углерода на поверхности или по сечению покрытия в результате манипуляций с последним (попаданием с рук, натиранием при шлифовании и др.). Вместе с тем, углерод определяется во многих ПЭО-структурах [144, 145], в том числе, и в составе микрогранул, имеющих на поверхности [146]. Мы считаем, что вопрос о наличии углерода в анодных ПЭО-структурах, механизмах его возможного встраивания, вклада в строение, свойства

ПЭО-покрытий требует специального изучения и обсуждения.

На основе результатов, приведенных в разделах 3.1.1 и 3.1.2, можно сделать следующие общие заключения. Впервые получены данные о влиянии условий формирования (плотность тока, длительность гальваностатической обработки) на закономерности роста, элементный и фазовый состав, толщину и морфологию поверхности покрытий, формируемых на титане методом плазменно-электролитического оксидирования в электролите с $Zr(SO_4)_2$. Найдено, что при гальваностатическом формировании реализуется двухстадийный рост покрытий. При количестве пропущенного электричества $Q \geq 60$ Кл/см² на первичном слое толщиной ~ 20 мкм образуются участки нового слоя, отличающиеся от первичного фазовым составом, которые с течением времени заполняют всю площадь образца. Установлены закономерности распределения циркония и титана по толщине покрытия. Показано, что, варьируя количество пропущенного электричества Q , на титане можно получать анодные оксидные покрытия толщиной от нескольких до 200 мкм с содержанием циркония до 20 ат.%. Преобладающая фаза в покрытиях – ZrO_2 в моноклинной и тетрагональной модификациях.

3.2. Композиции $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2 / Ti$

3.2.1. Закономерности формирования и состав

Смешанные оксидные системы $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2$ предложено формировать на титане и его сплавах методом ПЭО в водном электролите, содержащем сульфат циркония $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и сульфат церия $Ce_2(SO_4)_3$, взятых в мольном отношении 1:3, 1:1 или 3:1, при концентрации сульфата циркония и сульфата церия в электролите не менее 0,01 моль/л [42]. Композиции $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2 / Ti$, полученные согласно патенту [42] при мольном соотношении компонентов 1:1, были изучены в работах [127, 128] на предмет их каталитической активности в реакции паровой конверсии нафталина, в том числе, после отжига при высоких температурах. Было показано, что покрытия $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2$ обладают достаточно высокой

термической стабильностью: их элементный, фазовый состав и строение поверхности практически не меняются после отжига на воздухе при температуре до 800 °С (рисунок 1.26, таблица 1.3). После отжига при 850 °С поверхность покрыта микрокристаллами TiO_2 , образовавшимся, по-видимому, за счет диффузии титана из титановой матрицы. Каталитические исследования показали достаточно высокую активность композиций $\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_x + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ в реакции паровой конверсии нафталина при температуре до 850 °С (рисунок 1.27).

Вместе с тем, закономерности формирования, состав, строение и свойства покрытий состава $\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_x + \text{TiO}_2$ на титане, сформированных в электролитах с сульфатами циркония и/или церия, в том числе при их разном соотношении остаются малоизученными. В выполненных нами исследованиях, обобщенных в этом разделе, ставили задачи:

– выяснить влияние постепенной замены сульфата циркония (IV) сульфатом церия (III) в электролите на закономерности формирования, состав, строение, морфологию поверхности и противокоррозионные характеристики покрытий на титане;

– установить закономерности изменения элементного и фазового составов, строения поверхности, в том числе на микро- и наноуровнях композиций $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ и $\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_x + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ при воздействии повышенных температур.

Полученные нами данные, их анализ и сделанные заключения опубликованы в работах [142,143, 147-149].

Оксидные Ce-, Zr-содержащие слои на титане ВТ1-0 формировали в течение 5–30 мин при эффективной плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$ в водных электролитах, содержащих церий и цирконий в мольных отношениях 3:1, 1:1 и 1:3. Суммарная концентрация Ce+Zr в электролитах составляла 0,049 моль/л. Концентрация сульфата циркония аналогична использованной в [40-42, 127, 128].

Во всех изученных электролитах, простых и смешанных, в условиях действия электрических разрядов за 10 мин на титане образуются достаточно плотные оксидные слои (рисунки 3.11 и 3.12). Они имеют относительно небольшие по размерам (диаметром меньше или около 1 мкм) выходящие на поверхность устья

пор, при их достаточно регулярном расположении.

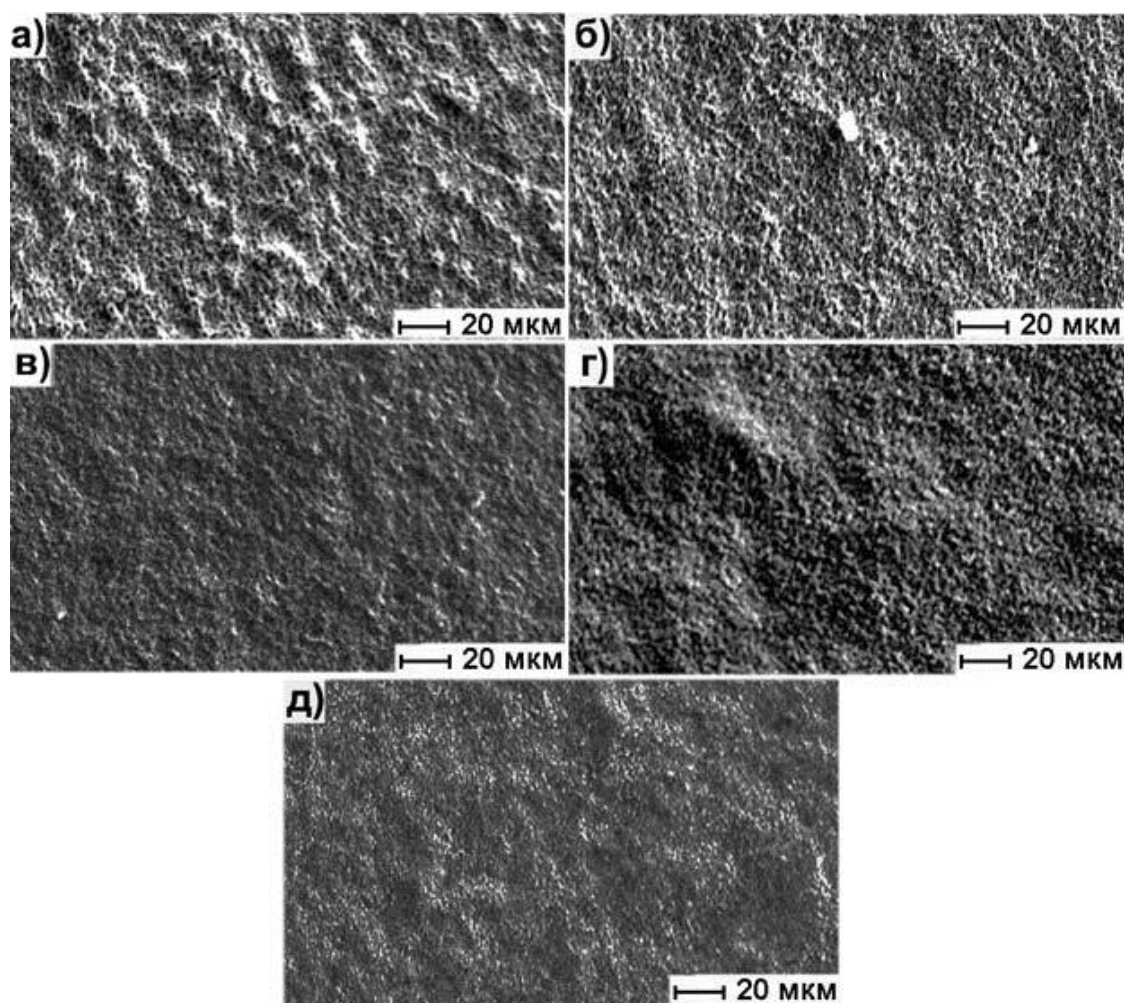


Рисунок 3.11 – Поверхность покрытий, сформированных в электролитах $Zr(SO_4)_2$ (а), $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ 3:1 (б), 1:1 (в), 1:3 (г) и $Ce_2(SO_4)_3$ (д), в течение 10 мин при плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$

Отметим, что в подавляющем большинстве случаев для формирования ПЭО-покрытий применяют щелочные электролиты, например, фосфатные, боратные или силикатные [22, 26]. На поверхности покрытий на сплавах титана или алюминия, формируемых в таких электролитах однополярным током в гальваностатических условиях, имеются как небольшие устья пор, так и крупные, диаметром до 10 мкм, хаотично распределенные по поверхности. В нашем случае относительно малые размеры пор и их довольно регулярное расположение на поверхности (по отношению к покрытиям, сформированным в щелочных электролитах), могут быть связаны с низким значением pH электролита и изменениями

как условий растворения металла основы в электролите, так и форм нахождения его в растворе, что в свою очередь может влиять на особенности протекания разрядных явлений и на места их реализации.

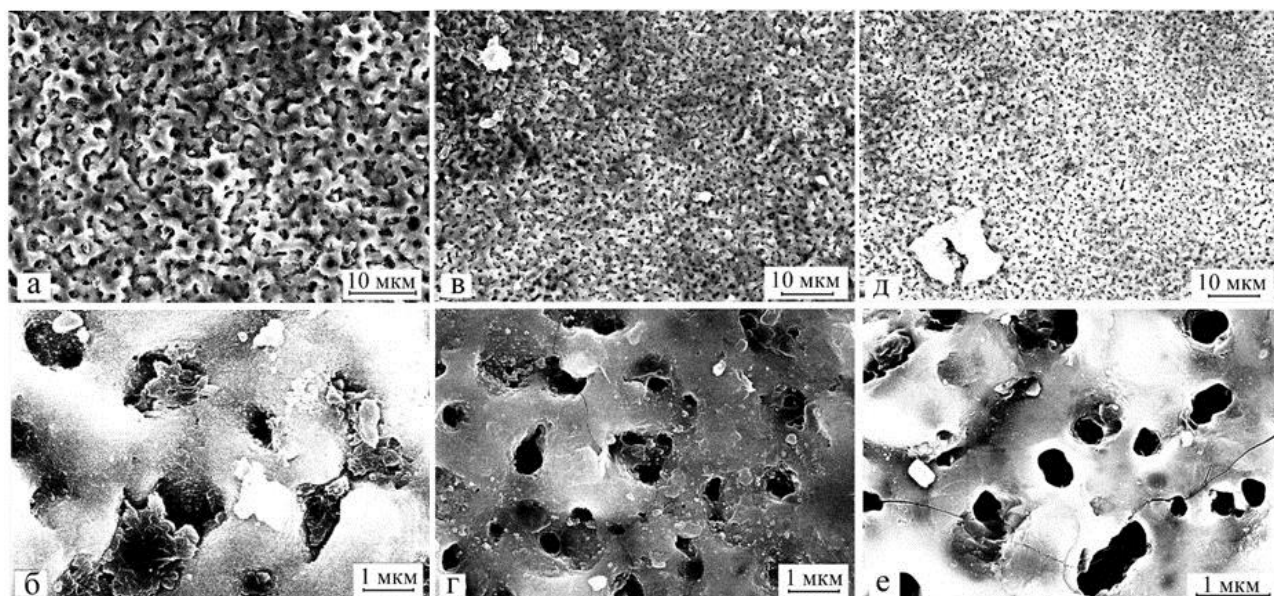


Рисунок 3.12 – Поверхность покрытий на титане, сформированных в электролитах $Zr(SO_4)_2$ (а, б), $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ (1:1) (в, г) и $Ce_2(SO_4)_3$ (д, е), в течение 10 мин при плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$

Так, известно, что при формировании анодных доискровых пленок в кислых электролитах наблюдается правильное чередование поднятий и впадин на поверхности металла уже в первые отрезки времени ведения процесса [96]. Эта регулярная структура влияет на расположение пор и толщину разделяющих их стенок в образующихся покрытиях. С другой стороны, известно, что гидроксиды и оксиды многих переходных элементов, в том числе и титана, в щелочной среде заряжены отрицательно, а в кислой – положительно [150]. Величина pH и особенности адсорбции сульфат-ионов на поверхности анода будут влиять на строение двойного электрического слоя. Возможно, эти факторы сказываются на механизме роста покрытий под действием электрических разрядов в кислых электролитах. Ранее уже отмечали, что в кислых сульфатных электролитах, например, в водном растворе K_2SO_4 или Na_2SO_4 , образуются покрытия с морфологией, близкой к наблюдаемой в наших экспериментах [25].

Как видно из сравнения снимков, полученных на электронном сканирующем микроскопе, наименее пористые покрытия сформированы в смешанных электролитах $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$, а также в электролите с $Ce_2(SO_4)_3$ (рисунки 3.11 и 3.12).

Данные по влиянию времени образования и изменения состава электролита на элементный состав внешнего слоя покрытий, сформированных при постоянной плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$, приведены, соответственно, в таблицах 3.6 и 3.7, а также на рисунках 3.13 и 3.14.

Таблица 3.6 – Влияние времени формирования t на элементный состав внешнего слоя и толщину h покрытий, сформированных на поверхности титана ВТ1-0 в электролитах с мольным отношением $Zr:Ce=3:1$ и $1:3$ при плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$ в течение 10 мин

t , мин	Zr:Ce=3:1				h , мкм	Zr:Ce=1:3				h , мкм
	Ce	Zr	Ti	O		Ce	Zr	Ti	O	
5	2,6	13,7	19,0	64,7	$4,5 \pm 1,2$	2,9	6,1	26,2	64,8	$4,5 \pm 1,1$
10	2,8	14,0	16,8	66,4	$7,7 \pm 1,8$	2,5	6,3	25,8	65,4	$7,6 \pm 1,2$
15	3,0	14,4	16,7	65,9	$8,8 \pm 1,5$	2,1	6,0	25,4	66,5	$7,7 \pm 1,7$
20	2,4	14,0	16,4	67,2	$10,3 \pm 1,8$	2,0	6,0	26,0	66,0	$9,1 \pm 2,0$
30	2,7	14,5	19,3	63,5	$11,8 \pm 2,0$	2,0	7,3	25,0	65,7	$9,0 \pm 1,6$

Таблица 3.7 – Влияние мольного отношения $Zr:Ce$ 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

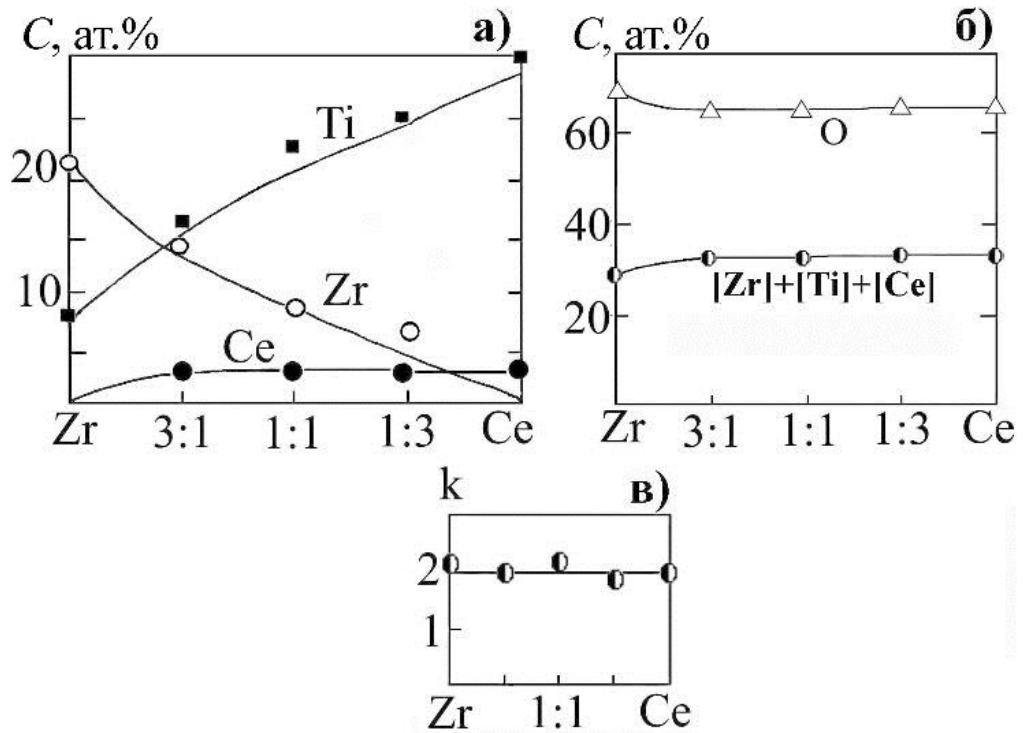


Рисунок 3.13 – Влияние перехода от электролита $Zr(SO_4)_2$ через смешанные растворы $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ к электролиту с $Ce_2(SO_4)_3$ на элементный состав оксидных покрытий (а, б), образованных при плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$ в течение 10 мин, и величину $k = [O, \text{ ат.}\%]/[(Zr+Ti+Ce), \text{ ат.}\%]$ (в). По оси абсцисс отложено мольное отношение катионов циркония к катионам церия в электролите

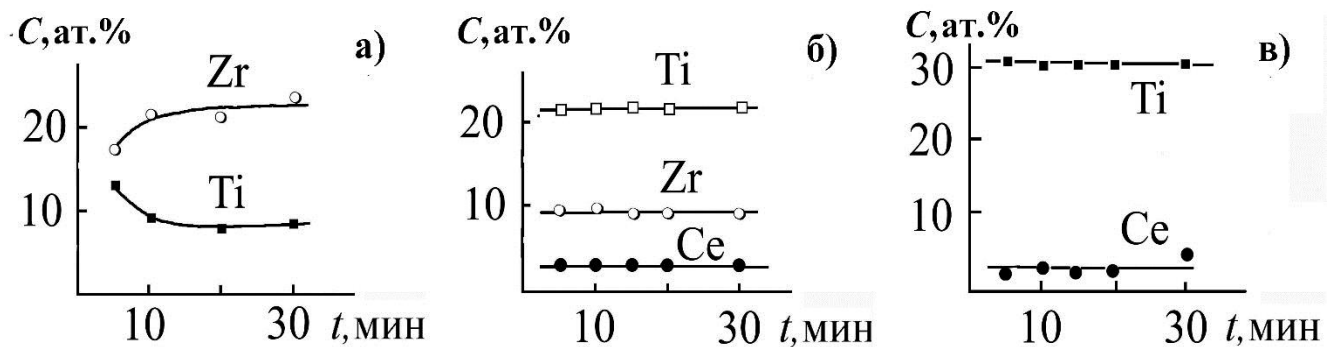


Рисунок 3.14 – Влияние времени плазменно-электролитического оксидирования на элементный состав покрытий, сформированных в электролитах $Zr(SO_4)_2$ (а), $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ (1:1) (б) и $Ce_2(SO_4)_3$ (в)

В электролите с $Zr(SO_4)_2$ (в отсутствие $Ce_2(SO_4)_3$) получены покрытия, содержащие (ат.%) 21,7 Zr, 8,2 Ti и 70,1 O, что согласуется с результатами, полученными ранее [40, 41] и приведенными в разделе 3.1. При переходе к смешан-

ным электролитам с уменьшением в них концентрации $Zr(SO_4)_2$ количество циркония в покрытиях уменьшается, а титана возрастает. При этом цирконий количественно замещается на титан. Церий встраивается в покрытия в количестве 2,0-3,4 ат.%, независимо от концентрации его соли в электролитах. Концентрация кислорода в сформированных покрытиях примерно постоянна и находится в пределах 63,5–70,1 ат.%. Покрытия, сформированные в простом электролите с $Ce_2(SO_4)_3$, содержат (ат.%): 3,4 Ce, 30,1 Ti и 66,5 O. Элементный состав анализируемого внешнего слоя покрытий меняется таким образом, что, как показывает анализ данных, величина $k = [O, \text{ ат. \%}] / [(Zr+Ti+Ce), \text{ ат. \%}] \approx 2$, то есть отношение концентрации кислорода к суммарной концентрации циркония, титана и церия в покрытиях остается равным двум (рисунок 3.13б, в). Исходя из этого факта, можно предположить, что покрытие, по крайней мере, его анализируемый внешний слой толщиной до 5 мкм, построено из оксидов $TiO_2+ZrO_2+CeO_2$.

Как отмечено в разделе 3.1, встраивание циркония в значительных количествах в покрытия по всей вероятности, связано с его подходом к аноду в составе комплексного аниона $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ и дальнейшим его участием в процессах, инициируемых электрическими разрядами. По-видимому, гидролиз соли $Ce_2(SO_4)_3$ протекает по иному механизму. Незначительное встраивание церия (~ 3 ат.%) в анодные оксидные слои, формируемые действием электрических разрядов, косвенно свидетельствует о том, что церий находится в исследуемых электролитах в виде гидратированного катиона или в составе сложных катионов. В электролитах с избытком церия формируются покрытия, состоящие из оксида титана с примесью оксида церия. Отметим, что pH 0,049 М растворов $Zr(SO_4)_2$ и $Ce_2(SO_4)_3$ составляет ~1,5 и ~4,5, соответственно. Смешанные электролиты имеют промежуточные значения pH . Так как на закономерности гидролиза солей влияет величина pH , то не исключено, что при подкислении растворов с сульфатом церия можно будет добиться увеличения встраивания церия в покрытие. Так, недавно показано, что в электролите, содержащем по 0,05 моль/л H_2SO_4 , $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $Ce_2(SO_4)_3$, при плотности тока 0,15 А/см² в течение 30 мин удастся сформировать на титане покрытия, содержащие до 7,5 мас.% церия [151]. Выяснение вопроса о

возможности управления количеством встраиваемого в покрытия церия при изменении pH электролита требует дополнительных исследований.

Как следует из анализа данных, приведенных на рисунке 3.14, изменение времени формирования покрытия в простых и смешанных электролитах в пределах от 5 до 30 мин практически не влияет на элементный состав анализируемого методом микрозондового рентгеноспектрального анализа внешнего слоя (толщиной 2-5 мкм) покрытий. При этом величина $k=[O]/([Zr]+[Ti]+[Ce])$ (ат.%) в исследуемых системах остается близкой или равной двум.

Изменение во времени напряжения на электродах и толщины покрытия при гальваностатическом формировании в изученных электролитах приведено на рисунке 3.15.

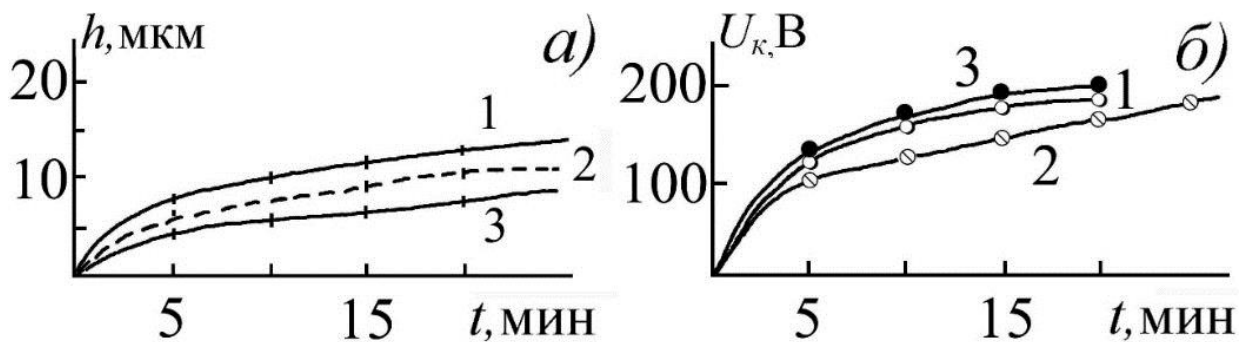


Рисунок 3.15 – Изменение во времени (t) напряжения на электродах (U) и толщины (h) покрытия при гальваностатическом формировании в электролитах: 1) $Zr(SO_4)_2$, 2) $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ (1:1) и 3) $Ce_2(SO_4)_3$

С ростом времени формирования или увеличением количества электричества, пропущенного при формировании через ячейку, наблюдается рост величины напряжения на электродах и увеличение толщины покрытия h .

$$Q = i \cdot t \quad (10),$$

В выражении (10) i – плотность тока, t – время. Следует отметить невысокий выход покрытия по толщине в единицу времени в изучаемых электролитах. Так, после формирования в течение 30 мин толщина покрытия составляет ~ 10 мкм. Т.е. средняя скорость нарастания толщины составляет менее 0,3 мкм/мин. В зависимости от состава электролита наблюдается следующий ряд в распределении

толщины покрытий: $h_{\text{Zr}} > h_{\text{Ce+Zr}} > h_{\text{Ce}}$. Анализ показывает, что зависимость $h = f(Q)$ с хорошим приближением (коэффициент корреляции более 0,95) может быть описана выражением:

$$h = h_0 (Q/Q_0)^n \quad (11),$$

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 11 приведены в таблице 3.8. Отметим, что уравнение 11 описывает поведение толщины покрытия как функции количества пропущенного электричества для данных, приведенных в таблицах 3.3, 3.4 и на рисунке 3.3, раздел 3.1.

Таблица 3.8 – Расчетные значения величин уравнения (10)

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

Ранее уже было показано, что уравнение (11) выполняется при гальваностатическом формировании ПЭО-покрытий в ряде электролитов [26]. Состав электролита и природа вентильного металла определяют значения величин h_0 и n . Так, например, при образовании покрытий на сплаве алюминия n равно 0,87 для электролита с жидким стеклом, 0,45 – для электролитов с гексаметафосфатом натрия и тетраборатом натрия [26]. Как известно, в равновесных безискровых условиях в общем случае изменение толщины покрытий должно подчиняться уравнению, вытекающему из закона Фарадея и имеющему общий вид [96]:

$$h = h_0 + A \cdot Q \quad (12)$$

Очевидно, что степенная зависимость толщины покрытия от количества электричества, пропущенного при их плазменно-электролитическом формировании, причем с показателем степени меньшим единицы, связана с процессами,

инициируемыми электрическими разрядами (затраты энергии и количества электричества на электронный перенос тока, электролиз и термолиз воды, термические превращения электролитического осадка и др.).

На рисунках 3.16 и 3.17 представлены примеры рентгенограмм, а на рисунке 3.17 выполнено сопоставление рентгенограмм изучаемых покрытий.

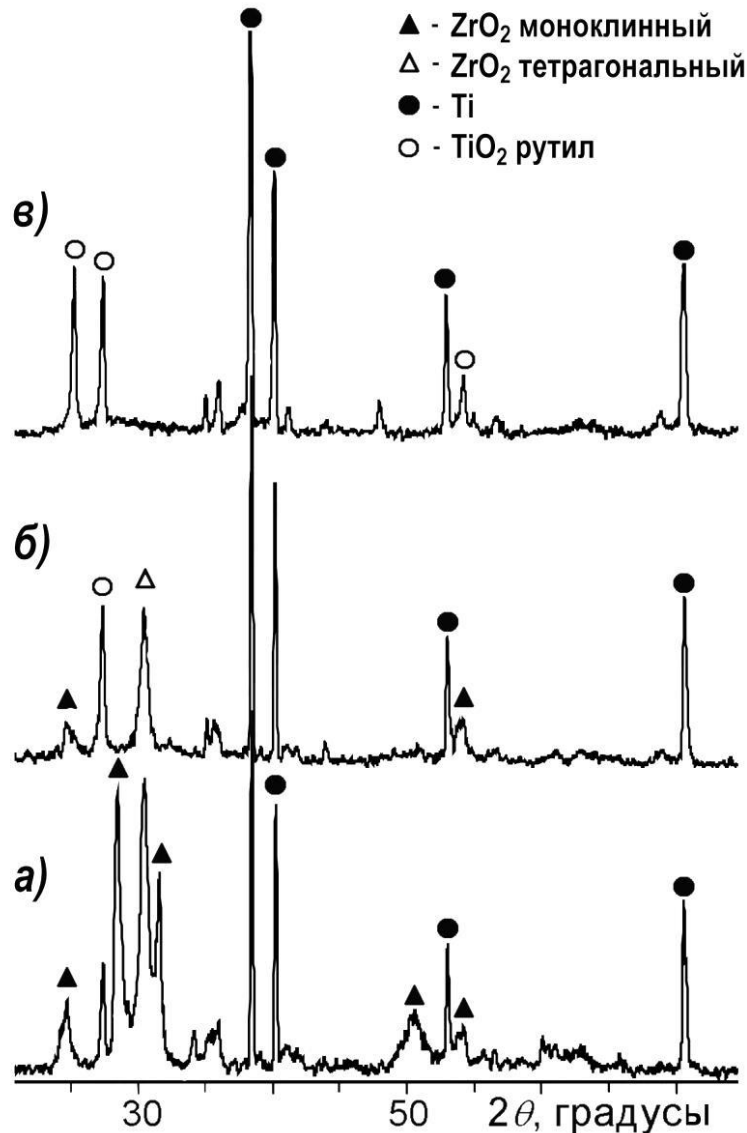


Рисунок 3.16 – Рентгенограммы покрытий, полученных на техническом титане ВТ1-0 при плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$ в течение 10 мин в электролитах: а) $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$; б) $\text{Ce}^{3+} / \text{Zr}^{4+} = 1:1$; в) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$

Покрyтия, сформированные в электролите с $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, содержат кристаллический ZrO_2 в тетрагональной и моноклинной модификациях (рисунки 3.16а и 3.17д). Отметим, что рефлексы на рентгенограммах, характеризующие наличие

тетрагональной и кубической фаз, практически совпадают. Причины, по которым мы их относим к тетрагональной модификации, приведены в разделе 3.1. Слои, полученные в смешанных электролитах $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$, содержат оксид циркония только в тетрагональной (или, возможно, кубической) модификации (рисунки 3.16б и 3.17в). То есть, введение в покрытия церия приводит к стабилизации высокотемпературных фаз ZrO_2 . Хотя нельзя исключить наличия в покрытиях кристаллической фазы $ZrTiO_4$, имеющей основные рефлексы, близкие к тетрагональной (или кубической) фазе ZrO_2 . Кристаллические фазы соединений церия в покрытиях, сформированных в электролите с $Ce_2(SO_4)_3$, методом рентгенофазового анализа не обнаружены (рисунки 3.16в и 3.17а).

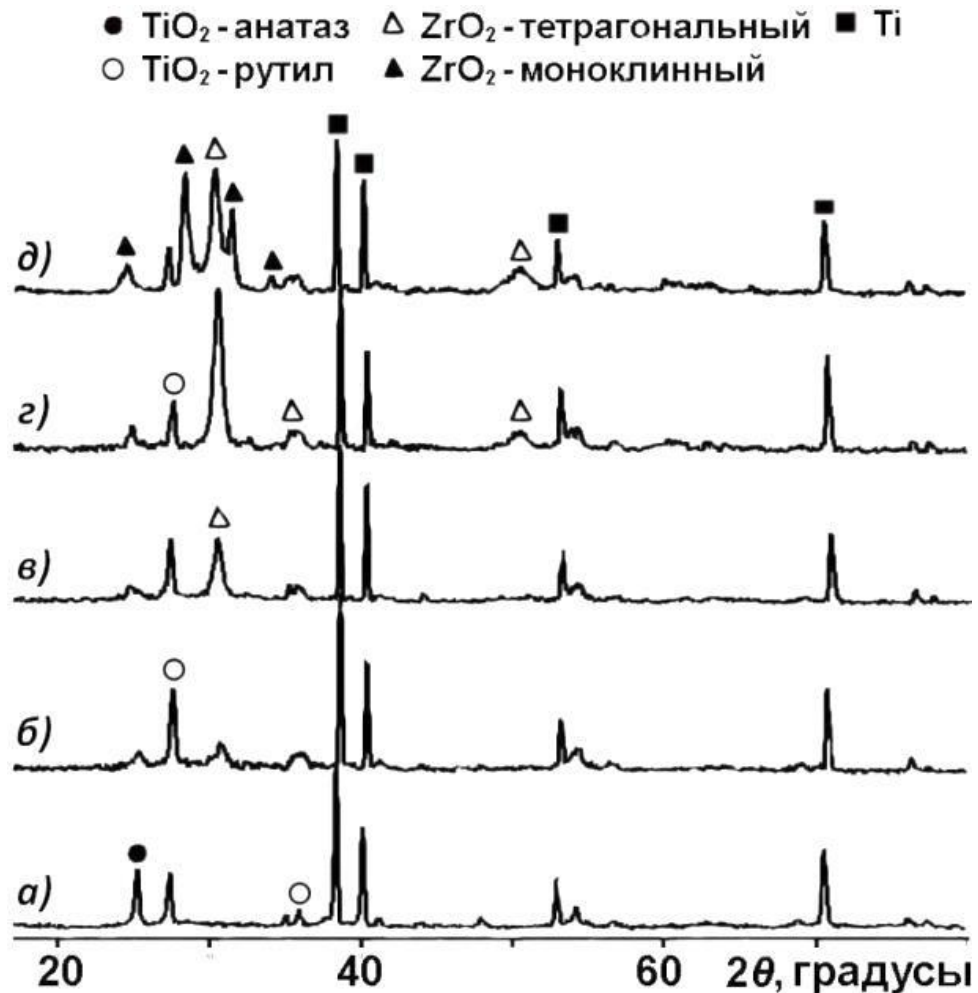


Рисунок 3.17 – Рентгенограммы покрытий, полученных на техническом титане ВТ1-0 в электролитах: а) $Ce_2(SO_4)_3$; б) $Ce^{3+} / Zr^{4+} = 3:1$; в) $Ce^{3+} / Zr^{4+} = 1:1$; г) $Ce^{3+} / Zr^{4+} = 1:3$; д) $Zr(SO_4)_2$

С целью установления влияния высокотемпературного воздействия на состав и устойчивость покрытий был выполнен отжиг образцов с покрытиями при температуре 300, 600, 700 и 800 °С. Верхняя граница отжига выбрана с учетом данных работы [128], в которой показано, что после отжига на воздухе в течение 24 часов при температуре 850 °С поверхность покрытий, сформированных на титане в электролите с отношением $\text{Ce}^{3+}/\text{Zr}^{4+} = 1:1$, покрыта микрокристаллами TiO_2 , образовавшимися, по-видимому, за счет диффузии титана из титановой матрицы (см. рисунок 1.26 литературного обзора).

Отжиг образцов проводили на воздухе в муфельной печи. Образцы помещали в холодную печь, затем нагревали до заданной температуры T и выдерживали при $T=\text{const}$ в течение 4 ч. После печь выключали, и вынимали образцы после естественного остывания печи до температуры ниже 100 °С. После каждого отжига проводили рентгенофазовый анализ образцов.

На рисунке 3.18 и в таблицах 3.9, 3.10 представлены данные по влиянию температуры последовательных отжигов образцов с Zr- и/или Ce-содержащими ПЭО-покрытиями на их фазовый состав.

Как показано на рисунке 3.18 и таблице 3.9, исходные покрытия, сформированные в электролите с $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, содержат оксид титана в модификации рутил и оксиды циркония в моноклинной и тетрагональной модификациях.

При температуре отжига 600 °С и выше на рентгенограммах появляются дополнительные слабые пики, которые свидетельствуют о возможном наличии в составе покрытий двойного оксида ZrTiO_4 (таблица 3.9). Кроме того, при температуре отжига более 600 °С в покрытиях возможно присутствие кубической фазы оксида циркония. При повторном последовательном отжиге при 800 °С покрытие с титана осыпалось. Для покрытий, сформированных в смешанных электролитах, пики, отнесенные к тетрагональной фазе оксида циркония, могут соответствовать и кубической (таблица 3.9). Более точная идентификация на основе полученных рентгенограмм невозможна. Начиная с температуры отжига 300 °С, на рентгенограммах присутствуют слабые пики, которые могут характеризовать присутствие в покрытиях как оксидов церия, так и двойного оксида ZrTiO_4 . Причем, согласно

данным рентгенофазового анализа, в разных покрытиях могут присутствовать оксиды CeO , Ce_2O_3 и CeO_2 , то есть в различных слоях после отжига на воздухе, может присутствовать Ce(II) , Ce(III) и Ce(IV) (таблица 3.9). Отметим также, что по отношению к покрытиям, сформированным в электролите с $\text{Zr(SO}_4)_2$, для покрытий, полученных в смешанных электролитах характерно наличие диоксида титана одновременно в модификациях рутил и анатаз.

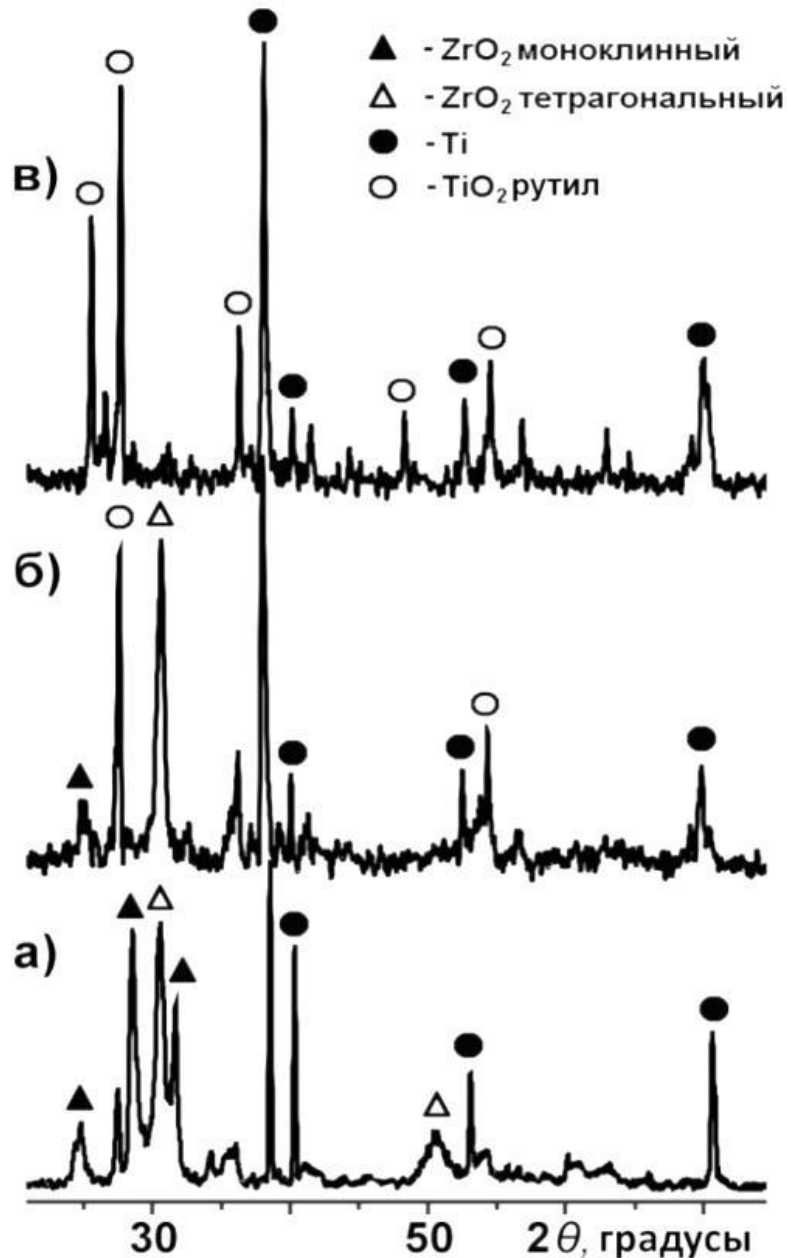


Рисунок 3.18 – Рентгенограммы покрытий, полученных на сплаве титана BT1-0 при плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$ в течение 10 мин в электролитах: а) $\text{Zr(SO}_4)_2$; б) $\text{Ce}^{3+} / \text{Zr}^{4+} = 1:1$; в) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. Образцы с покрытиями последовательно отожжены в течение 4 ч при 300, 600 и 700 °C

Таблица 3.9 – Влияние отжига на воздухе на фазовый состав покрытий с разным содержанием циркония и церия

Отношение Zr:Ce в электролите	Фазовый состав покрытий				
	До отжига	Температура отжига, °С			
		300	600	700	800
Zr	TiO ₂ -р ZrO ₂ -м ZrO ₂ -т	TiO ₂ -р ZrO ₂ -м ZrO ₂ -т	TiO ₂ -р ZrO ₂ -м ZrO ₂ -т(?к) ?ZrTiO ₄	TiO ₂ -р ZrO ₂ -м ZrO ₂ -т (?к) ?ZrTiO ₄	TiO ₂ -р ZrO ₂ -м ZrO ₂ -т(?к) ?ZrTiO ₄
Zr:Ce = 3:1	TiO ₂ -р ZrO ₂ -т (?к)	TiO ₂ -р ZrO ₂ -т (?к) ?ZrTiO ₄ ?Ce ₂ O ₃	TiO ₂ -р ZrO ₂ -т(?к) ?ZrTiO ₄ ?Ce ₂ O ₃	TiO ₂ -р ZrO ₂ -т (?к) ?ZrTiO ₄ ?Ce ₂ O ₃	TiO ₂ -р TiO ₂ -а ZrO ₂ -т(?к) ?ZrTiO ₄ ?Ce ₂ O ₃
Zr:Ce = 1:1	TiO ₂ -р TiO ₂ -а ZrO ₂ -т (?к)	TiO ₂ -р TiO ₂ -а ZrO ₂ -т(?к)	TiO ₂ -р TiO ₂ -а ZrO ₂ -т(?к) ?Ce ₂ O ₃	TiO ₂ -р TiO ₂ -а ZrO ₂ -т(?к) ?Ce ₂ O ₃	TiO ₂ -р ZrO ₂ -т(?к) ?ZrTiO ₄ ?CeO
Zr:Ce = 1:3	TiO ₂ -р TiO ₂ -а	TiO ₂ -р TiO ₂ -а ZrO ₂ -т (?к) ?Ce ₂ O ₃	TiO ₂ -р TiO ₂ -а ZrO ₂ -т(?к) ?Ce ₂ O ₃	TiO ₂ -р TiO ₂ -а ZrO ₂ -т(?к) ?Ce ₂ O ₃	TiO ₂ -р TiO ₂ -а ZrO ₂ -т(?к) ?Ce ₂ O ₃
Ce	TiO ₂ -р TiO ₂ -а	TiO ₂ -р TiO ₂ -а	TiO ₂ -р TiO ₂ -а	TiO ₂ -р TiO ₂ -а ?CeO ₂ ?CeS	TiO ₂ -р ?CeO ₂ ?CeS

Примечание. Обозначение фаз: р – рутил; а – анатаз; м – моноклинная; т – тетрагональная; к – кубическая; ? – возможно наличие фазы. Покрытия сформированы при плотности тока 0,05 А/см² в течение 10 мин

При отжиге покрытий, сформированных в электролите с Ce₂(SO₄)₃, начиная с температуры отжига 700 °С в составе покрытий на основе слабых пиков можно предположить наличие как оксида, так и сульфида церия. Последний факт согласуется с данными работы [151], в которой в электролите состава H₂SO₄, Zr(SO₄)₂·4H₂O и Ce₂(SO₄)₃ на сплаве титана получены ПЭО-покрытия, в составе которых присутствует сульфид церия CeS.

Покрытия, сформированные в смешанных электролитах состава Zr:Ce = 3:1

и $Zr:Ce = 1:1$, не осыпаются с металла основы при последующем отжиге при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (таблица 3.10). При этом достаточно стабильны по фазовому составу. Последнее согласуется с данными работ [127, 128], в которых показано, что покрытия, сформированные на титане в смешанном электролите $Zr:Ce = 1:1$, стабильны по элементному и фазовому составу после отжига на воздухе в течение 24 ч при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Согласно данным РФА, в разных покрытиях могут присутствовать оксиды CeO , Ce_2O_3 и CeO_2 (таблицы 3.9 и 3.10).

Таблица 3.10 – Влияние последовательности отжига образцов с Ce-, Zr-содержащими ПЭО покрытиями при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ на фазовый состав покрытий

Zr:Ce в электролите	Последовательность отжигов при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$			
	1	2	3	4
Zr:Ce = 3:1	TiO ₂ -p ZrO ₂ -т(?к) ?ZrTiO ₄ ?Ce ₂ O ₃	TiO ₂ -p ZrO ₂ -т(?к) ?Ce ₂ O ₃	TiO ₂ -p ZrO ₂ -т(?к) ?ZrTiO ₄ ?Ce ₂ O ₃	-
Zr:Ce = 1:1	TiO ₂ -p ZrO ₂ -т(?к) ?CeO	TiO ₂ -p ZrO ₂ -т(?к) ?CeO	TiO ₂ -p ZrO ₂ -т (?к)	TiO ₂ -p ZrO ₂ -т(?к)

Примечание. Обозначение фаз и условия формирования покрытий как для таблицы 3.9

В таблице 3.11 представлены результаты рентгеноэлектронной спектроскопии по элементному составу поверхностного слоя ($\sim 3\text{ нм}$) сформированных покрытий. Согласно полученным данным на поверхности находится значительное количество углерода. Примерно треть его содержится в группах со связями C-O (окисленный углерод, энергия связи около $289,0\text{ эВ}$), остальное количество - в составе групп C-C или C-H (алифатический углерод, энергии связи около $285,0\text{ эВ}$). После травления поверхности пучком ионов аргона содержание углерода уменьшается, но по-прежнему остается высоким, при этом остается только алифатический углерод. Высокое содержание углерода на поверхности может быть связано

с его сорбцией из воздуха, встраиванием в покрытия при их формировании за счет растворенного в электролите углекислого газа или загрязнением поверхности при манипуляциях с образцами. По-видимому, могут иметь место все причины.

Таблица 3.11 – Элементный состав поверхности (слоя толщиной ~3 нм) по данным рентгеноэлектронной спектроскопии

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

Примечание. В числителе данные для исходной поверхности, в знаменателе - после травления поверхности высокоэнергетическим пучком аргона

Как следует из полученных данных (таблица 3.11), после травления поверхность покрытий, сформированных на титане в Zr- и Ce-, Zr-содержащих электролитах, содержит достаточно высокие концентрации циркония 19-24,5 ат.%. Степень окисления циркония и титана на поверхности – Zr^{4+} и Ti^{4+} . Около трети кислорода на исходной поверхности – это кислород в составе гидроксильных групп (энергия связи 532,0 эВ). Остальное – металлоксидный кислород (530 эВ). После травления остается только металлоксидный кислород.

Согласно полученным данным, как на поверхности, так и в приповерхностном слое изученных покрытий, церий находится в двух состояниях Ce^{4+} и Ce^{3+} . Это следует из разложения полосы $Ce3d_{5/2}$ на составляющие (рисунок 3.19). На поверхности покрытий присутствует около 70 % Ce^{4+} (энергия связи ~882 эВ) и 30 % Ce^{3+} (~886 эВ). Данное заключение согласуется с результатами измерений усредненного элементного состава покрытий и определения их фазового состава.

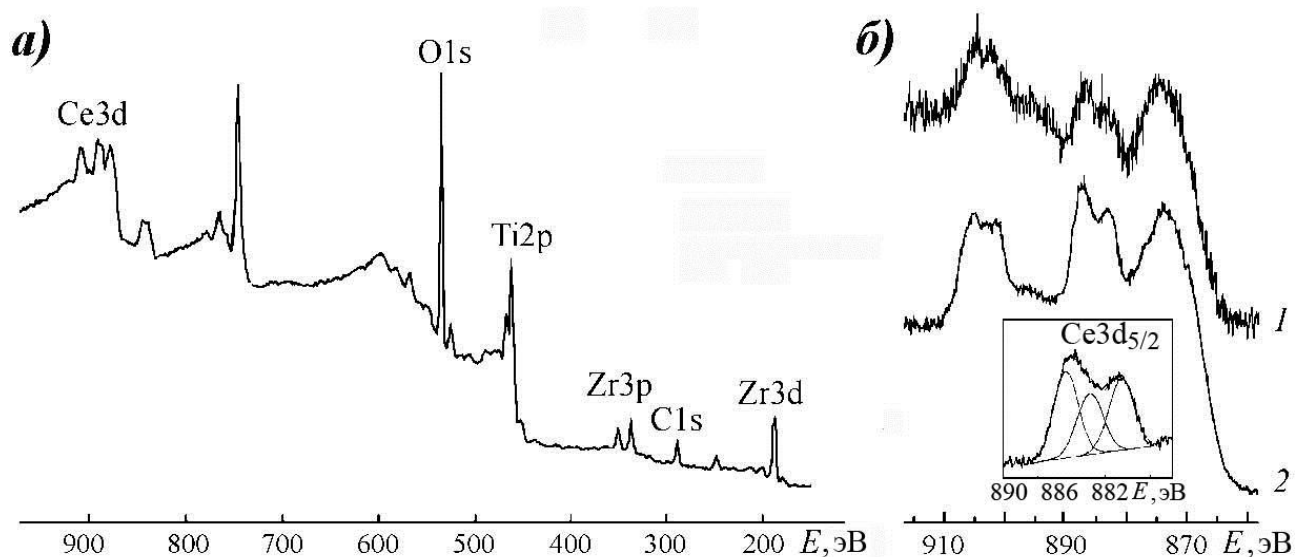


Рисунок 3.19 – Рентгеноэлектронные спектры поверхности образца с покрытием, полученным в электролите $\text{Ce}^{3+} / \text{Zr}^{4+} = 1:1$: (а) – общий вид спектра после травления, (б) – спектр области $\text{Ce}3d$ поверхностного (1) и приповерхностного слоя (2), на вставке – разложение спектра $\text{Ce}3d_{5/2}$ после травления. E – энергия связи, эВ

Таким образом, методом ПЭО на титане в электролите состава $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ получены трехфазные оксидные покрытия $\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_x + \text{TiO}_2$ толщиной около 10 мкм. Соотношение фаз ZrO_2 и TiO_2 в покрытиях можно регулировать, меняя соотношение солей $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ в электролите. Содержание циркония в покрытии может достигать 20 ат.%, а церия 3–5 ат.%. Поверхностные слои (~3 нм) покрытий содержат Ce^{3+} (~30 %) и Ce^{4+} (~70 %).

3.3. Термическое поведение композиций

Ранее, при изучении каталитической активности покрытий, сформированных на титане в электролите $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ с мольным отношением $\text{Zr}:\text{Ce} = 1:1$, в реакции паровой конверсии нафталина было показано, что для них характерна достаточно высокая термическая стабильность: элементный, фазовый состав, строение их поверхности практически не меняются после отжига на воз-

духе в течение 24 ч при температуре до 800 °С (рисунок 1.26, таблица 1.3) [127-128]. После отжига при 850 °С поверхность была покрыта микрокристаллами TiO_2 , образовавшимися, по-видимому, за счет диффузии титана из титановой основы. Как показано в разделе 3.2, покрытия, сформированные в смешанных электролитах $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ в соотношениях 1:1 и 1:3, стабильны по элементному и фазовому составу после трех последовательных отжигов на воздухе в течение 4 ч при 800 °С. В связи с перспективой применения покрытий с цирконием и церием на титане в качестве защитных и в высокотемпературном катализе важно установить закономерности температурного поведения их элементного и фазового состава, строения поверхности, в том числе на микро- и наноуровне. В настоящем разделе приведены экспериментальные результаты по влиянию отжига на воздухе при температуре 850 °С в течение 24 ч на фазовый состав, морфологию поверхности и элементный состав отдельных морфологических поверхностных образований для покрытий $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ (I) и $\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_x + \text{TiO}_2$ (II) на титане и обсуждение полученных данных. Описываемые результаты и сделанные на их основе заключения опубликованы в работах [148, 149, 152].

Оксидные слои формировали на образцах из титана ВТ1-0 размером $20 \times 20 \times 0,5$ мм³. Покрытия (I) получали в электролите, содержащем 34,8 г/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, покрытия (II) - в смешанном электролите, полученном сливанием равных объемов водных растворов 34,8 г/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 27,9 г/л $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. Сложный электролит содержал по 0,049 моль/л катионов церия и циркония, т.е. в мольном отношении церий/цирконий равном 1:1. Анодные покрытия формировали гальваностатически при эффективной плотности тока 0,08 А/см² (для покрытий с цирконием) или 0,2 А/см² (для покрытий с цирконием и церием) в течение 10 и 20 мин.

Отжиг образцов на воздухе при температуре 850 °С проводили в программируемой муфельной печи SNOL 7.2/1100 в 3 этапа, по 8 ч каждый, общей продолжительностью 24 часа. После каждого этапа образцы остывали в печи в течение ~16 ч, затем их вновь нагревали до заданной температуры и выдерживали в этих условиях 8 ч.

3.3.1. Композиции ZrO_2+TiO_2/Ti

На рисунке 3.20 показана поверхность исходных (до отжига) покрытий при разном увеличении. На поверхности чередуются поры (на снимках темные округлые или овальные участки), поднятия вокруг пор и впадины между поднятиями (рисунок 3.20а). Такое строение поверхности характерно для покрытий, формируемых методом ПЭО. Наиболее характерные размеры устьев пор для исследуемой поверхности - до 0,4 мкм (рисунок 3.20), хотя наблюдаются отдельные поры диаметром до 3 мкм. Для примера на рисунке 3.21 дана гистограмма распределения диаметра пор на поверхности покрытия, приведенного на рисунке 3.20а.

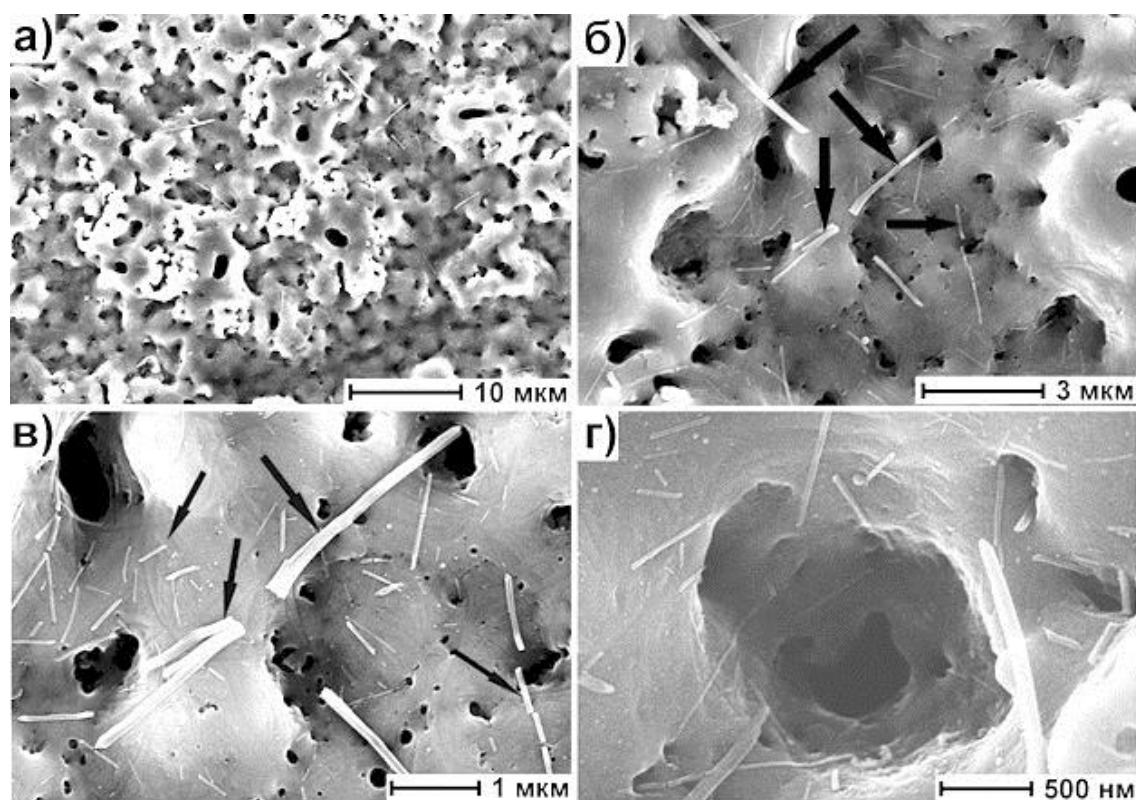


Рисунок 3.20 – Поверхность исходного (до отжига) покрытия при разных увеличениях. Общий вид поверхности (а), поры и вис커сы на поверхности (б-г). Отдельные вис커сы отмечены стрелками. Покрытие на титане сформировано в электролите с $Zr(SO_4)_2$ в течение 10 мин при плотности тока $0,08 \text{ A/cm}^2$

На некоторых участках поверхности имеются вытянутые в длину нанобразования – вис커сы. При больших увеличениях (рисунок 3.20б-г и 3.22) видно,

что это - кристаллоподобные образования диаметром 60–200 нм и длиной 0,4–3 мкм. Большинство вискерообразований сосредоточено в окрестностях пор. Некоторые вискеры частично погружены в поры (рисунки 3.20в, г и 3.22г).

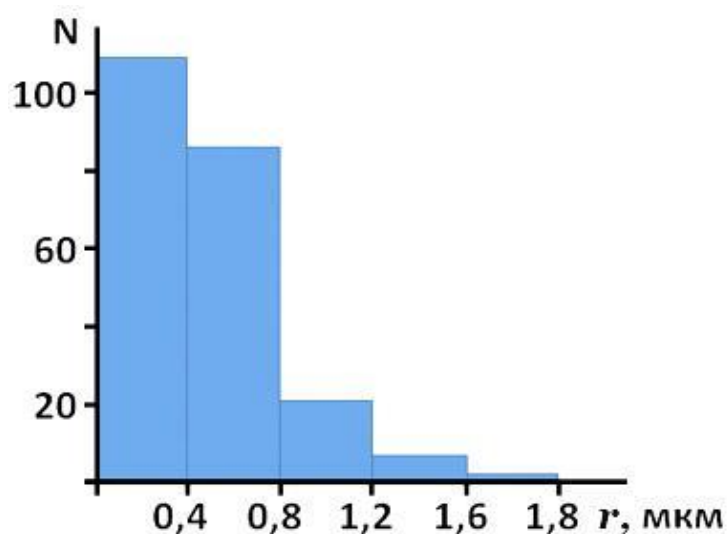


Рисунок 3.21 – Гистограмма распределения диаметров пор на поверхности покрытия

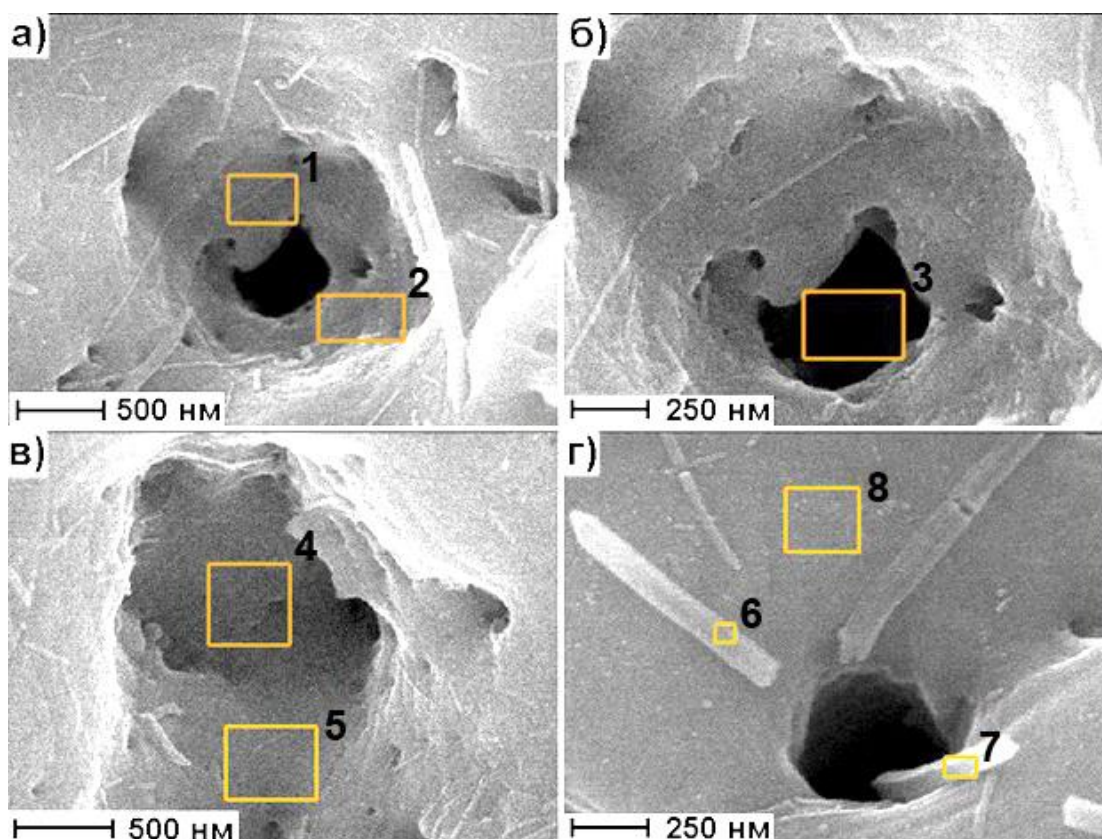


Рисунок 3.22 – Строение отдельных пор и вискеры в окрестностях пор для покрытий, сформированных в электролите с $Zr(SO_4)_2$ в течение 10 мин при плотности тока $0,08 \text{ A/cm}^2$

Считают, что пора – это след искрового или дугового разряда. Наблюдаемое расположение вискеро́в, по-видимому, является следствием их образования в окрестностях действия электрических разрядов, где реализуются высокие температуры (сотни и тысячи градусов), значительные перепады давлений, происходит локальное испарение жидкости и образование парогазового пузырька.

Отметим аналогичное расположение в окрестностях пор углеродсодержащих наносфер и микрогранул, изученных в [146, 153]. Согласно [154], в прианодном слое электролита концентрируются ионы, радикалы, коллоидные частички. В результате действия искровых или дуговых электрических разрядов на границе раздела анод/электролит возникают локальные участки пересыщенных растворов, то есть создаются условия для образования твердых дисперсных частичек. Центры нуклеации – коллоидные частички оксидов металлов, образовавшиеся за счет взаимодействия молекул воды с ионами металла подложки или материалом покрытия, попавшими в электролит в результате эжекции ионов или деструкции оксидного слоя под действием электрических разрядов. Образовавшиеся в прианодной области в окрестностях электрических искровых или дуговых разрядов дисперсные частички (микрогранулы) или нанообразования электрофоретически попадают на поверхность анодной пленки, где концентрируются в дефектных местах, то есть в местах с наибольшей напряженностью электрического поля. С другой стороны, аналогичные процессы могут происходить и в каналах пробоев. В этом случае дисперсные частицы будут оседать в порах и окрестностях пор – следов каналов электрических пробоев. Последнее, судя по концентрированию вискеро́в вблизи пор и их присутствию в порах, вероятно и происходит в нашем случае.

Как видно из данных рисунков 3.20б- г и 3.22, около пор имеется набор вискеро́в различного диаметра и длины. По-видимому, такая картина отражает кинетику их зарождения и роста в условиях, инициируемых электрическими пробоями. За время протекания пробоя и остывания этой зоны после его затухания образуются и растут вискеро́в. Причем преимущество в росте, по-видимому, имеют первоначально образовавшиеся вискеро́в.

Определение элементного состава, выполненное на площадках 2×2 мкм² с помощью дисперсионной приставки электронного сканирующего микроскопа, показало, что в беспористой части покрытий, в среднем, содержится, ат. %: 15,2 Zr; 17,1 Ti и 67,7 O. Эти результаты близки к полученным нами ранее, раздел 3.1, а также к данным, приведенным в работах [40, 41], в которых элементный состав изучали методом рентгеноспектрального микрозондового анализа при сканировании площадок размером 100×200 или 200×300 мкм.

Как показали электронно-микроскопические исследования, многие поры имеют многоуровневое строение (рисунки 3.20г и 3.22). Условно их форму можно представить в виде воронки, ступенчато сужающейся к центру. Примерно в центре поры расположен канал пробоя, диаметр которого для исследуемых покрытий составляет $\sim 0,25$ – $0,5$ мкм. Кроме него, на дне и стенках пор видны более мелкие устья «вторичных» (внутренних) пор. В случаях, представленных на рисунках 3.20 и 3.22, на поверхность выходит расширенное устье диаметром до $1,5$ – 2 мкм. Возможно размеры "устья" соответствуют размерам образовавшегося при искровом разряде парогазового пузырька. Более мелкие внутренние поры, по видимому, следы выхода газов. Но нельзя исключить, что это остатки каналов менее мощных пробоев, реализовавшихся на начальных стадиях протекания ПЭО-процесса и затем «запечатанных» в массиве растущего покрытия. При последующих пробоях они могли вскрыться.

Определение элементного состава как в устьях пор, так и на дне канала, проводили с помощью энергодисперсионной приставки к электронному сканирующему микроскопу, фокусируя зондирующий луч на прямоугольных площадках с размерами сторон от нескольких десятков до сотен нм (рисунок 3.22). Все измерения показали, что дно и стенки пор содержат только восстановленные металлы, преимущественно титан. Например, измерения на площадках 1 – 5 (рисунок 3.22) дали следующие результаты, ат. %:

"устье", измерение 1 – 100% Ti;

"устье", измерение 2 – 62,5% Ti, 37,5 Zr;

"устье", измерение 3 – 100% Ti;

"устье", измерение 4 – 100% Ti;

дно и стенки поры, измерение 5 – 100% Ti.

Поскольку состав поверхности покрытий, измеренный этим же методом, (ат.%): 15,2 Zr; 17,1 Ti и 67,7 O, и состав поверхности, определенный рентгено-спектральным микрозондовым анализом, близки, то приведенные выше измерения состава стенок и дна пор достаточно достоверны. Наличие восстановленных металлов в порах покрытий не противоречит данным, имеющимся в литературе [102, 155-157].

Наличие слоя металлического титана может быть, как следствием выброса титана при пробое из металлической основы и его осаждения в порах, так и результатом восстановления титана из TiO_2 , например, под действием водорода, образующегося при пробое вследствие термолиза воды. Независимо от выделенной площадки, на которую сфокусирован зондирующий луч, глубина анализа при энергодисперсионном анализе не менее 1 мкм (согласно описанию к используемому электронному сканирующему микроскопу с энергодисперсионной приставкой). То есть, толщина слоя восстановленного металла, выстилающего дно и стенки пор, по-видимому, не менее 1 мкм.

Наличие слоя металлического титана предполагает металлический характер проводимости поверхности пор. Между тем, электрическое сопротивление растущего покрытия достаточно значимо (падение напряжения на ванне при завершении процесса формирования покрытий составляет 160-180 В), толщина покрытия нарастает, на поверхности реализуются искровые и дуговые электрические разряды. Это свидетельствует о том, что дно поры не достигает поверхности металла, и между ними существует диэлектрическая прослойка. В качестве последней может выступать прилегающий к металлу барьерный оксидный слой.

Было обнаружено, что на поверхности имеется два типа вискеро-образных элементов, отличающихся элементным составом. Последний определяли с помощью фокусировки зондирующего луча энергодисперсионной приставки на поверхность вискеро-образных элементов, пример приведен на рисунке 3.22г. Для большинства «лежащих» на поверхности вискеро-образных элементов элементный состав близок к составу покрытия. При определении состава

ва вискерев, находящихся в поре, фиксируются только титан и цирконий. Так, для «лежащего» вискера (рисунок 3.22) элементный состав, определенный на площадке 6, ат. %: 12,6 Zr; 20,2 Ti и 67,2 O. Для «стоящего», площадка 7, ат. %: 37,3 Zr и 62,7 Ti. Возможно, в данной системе имеется два типа вискерев: первые близки по составу к оксидному покрытию, вторые – металлические, состоящие из титана и циркония. С другой стороны, различие в составе может быть связано с особенностями анализа элементного состава вискерев. Как отмечено выше, глубина анализа с помощью энергодисперсионной приставки к микроскопу не менее 1 мкм при любой фокусировке зондирующего луча. По-видимому, при определении состава «лежащих» вискерев из-за их малой толщины (60–200 нм) основной вклад дает поверхность, на которой «лежат» вискеры. Отсюда и определяемый состав, близкий к оксидному составу покрытия. Во втором случае – «стоящие» вискеры – определяемый состав, предположительно, более точно отражает состав вискерев. То есть, вероятно наблюдаемые в данном случае вискеры преимущественно состоят из восстановленных циркония и титана. Хотя не исключено, что и в этом случае, как и в предыдущем, мы определяем состав нижележащего слоя, то есть слоя, выстилающего поверхность поры. Безусловно, все эти предположения требуют дальнейших подтверждений.

Образование вискерев, состав дна и стенок пор, резко отличающихся по составу от массива оксидного покрытия, в том числе по содержанию восстановленных металлов, в целом не противоречит имеющимся в литературе данным. В последнее время отмечают наличие в порах покрытий, т.е. в каналах пробоев, кристаллоподобных нано- и микроразмерных образований - одного из продуктов реализуемого в этом месте электрического пробоя [102, 155-157]. Такие кристаллиты отличаются по составу от основного массива покрытия. Например, при применении электролитов с коллоидными частицами гидроксидов железа и/или кобальта металлы концентрируются в порах ПЭО-покрытий в составе нано- или микроразмерных кристаллитов [155]. Кристаллиты содержат значительный избыток металлов электролита и подложки по отношению к количеству кислорода. Так, кристаллиты размером ~50 нм в порах покрытий, сформированных на ти-

тане в электролите $0,066 \text{ M Na}_3\text{PO}_4 + 0,034 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,006 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 + 0,04 \text{ M Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, содержат, ат. %: 5,3 O; 10,1 Ti; 76,9 Fe и 7,7 W. При этом среднее содержание железа на поверхности покрытия 6,5 ат. % [155]. Данные по элементному составу дают основание считать, что в этом случае кристаллиты представляют собой химически неоднородные многофазные системы, содержащие как восстановленные, так и окисленные металлы. Возможно, кристаллиты состоят из металлического ядра, окруженного оксидно-гидроксидной оболочкой. Отметим, что наличие в покрытиях восстановленного железа подтверждают данные рентгенофазового анализа и рентгеноэлектронной спектроскопии [155]. В составе покрытий, полученных на сплаве алюминия Д16 в электролите $\text{NaOH} + \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ также методом рентгенофазового анализа установлено наличие восстановленного железа Fe^0 . Восстановление железа в зонах действия электрических пробоев, по-видимому, связано с наличием в этой области восстановительной атмосферы. Так, показано, что выделяющийся с анода газ на 90% состоит из водорода [158]. Избыток последнего возникает за счет термолитиза воды при повышенных температурах, реализуемых при электрических искровых или микродуговых пробоях.

В литературе имеются сведения о наличии на поверхности ПЭО-покрытий вискеро́в. Так, на поверхности покрытий, полученных на титане методом ПЭО в $0,05 \text{ M Na}_2\text{SiO}_3$ и затем пропитанных в 1 M водном растворе $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре, после их прокаливания на воздухе в течение 4 часов при температуре $350 \text{ }^\circ\text{C}$ и $500 \text{ }^\circ\text{C}$ обнаружены вискеры толщиной около 800 нм и длиной около 10 мкм [159]. Предположительно, вискеры состоят из оксидов марганца MnO_x . В работе [160] показано, что на поверхности сформированных на титане ПЭО-покрытий после их пропитки в водных растворах нитратов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ и отжига на воздухе при температурах выше $700 \text{ }^\circ\text{C}$ растут системы вискеро́в. Причем, первоначально они образуются в порах и в окрестностях пор покрытий. Согласно [160] химический состав вискеро́в – Ni_2TiO_5 . То есть, химический состав вискеро́в резко отличен от состава покрытия, которое содержит оксиды титана, никеля и меди. Образование иглоподных структур на поверхности покрытий

непосредственно в процессе ПЭО-обработки также отмечали в работе [161].

После отжига на воздухе при 850 °С в течение 24 ч поверхность покрытий ZrO_2+TiO_2 на титане видоизменяется (рисунок 3.23).

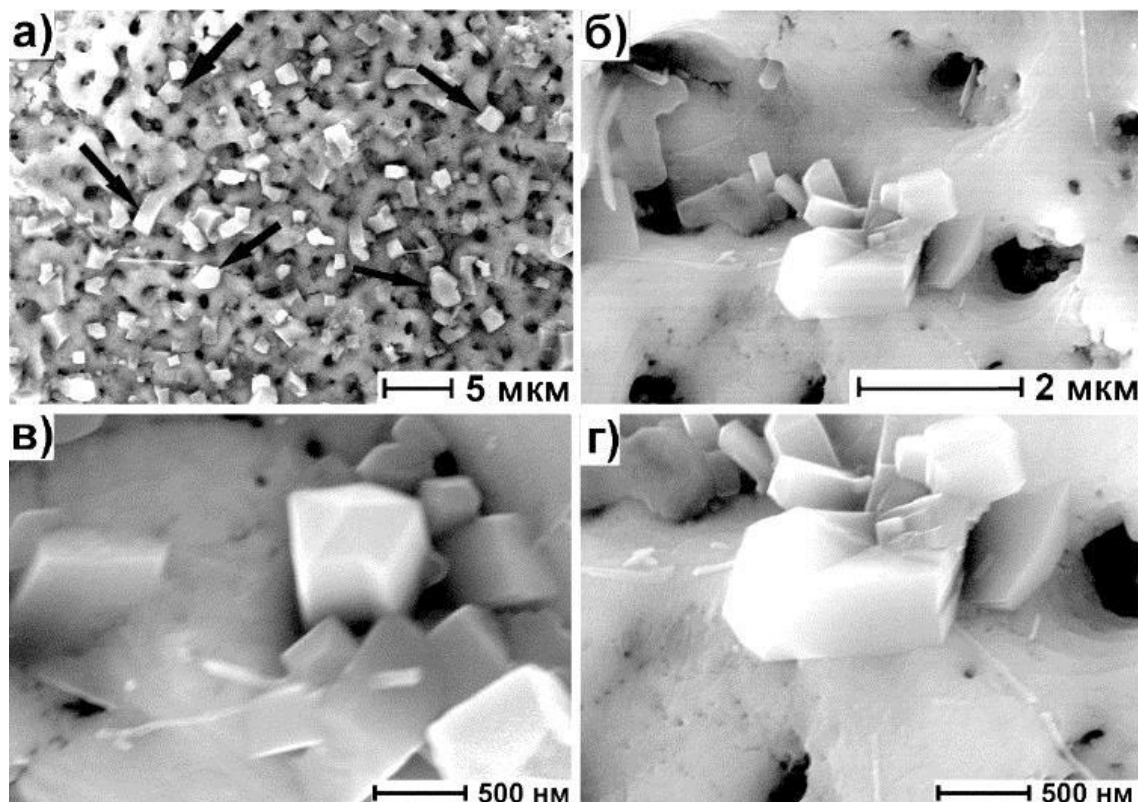


Рисунок 3.23 – Общий вид поверхности покрытия после отжига при 850 °С (а), кристаллы на отожженной поверхности (б-г). Покрытие сформировано в электролите с $Zr(SO_4)_2$ в течение 10 мин при плотности тока 0,08 А/см²

Визуально поверхность как бы оплывает, сглаживается (рисунок 3.23а). На поверхности присутствуют правильно ограниченные нано- и микроразмерные кристаллы и вискеры, которые располагаются внутри или вблизи пор. Отметим, что на поверхности отожженных покрытий (в отличие от исходных) видны вискеры преимущественно небольших размеров (рисунки 3.20, 3.22 и 3.23), причем из снимков можно заключить, что более крупные вискеры выступают в качестве зародышей для роста кристаллов. На снимках 3.23б-г видны «вросшие» в кристалл вискеры.

Данные по усредненному элементному составу беспористых участков поверхности отожжённого покрытия близки к полученным для исходных

неотожженных образцов, ат. %: 14,1 Zr; 11,8 Ti и 74 O. Ниже приведен определенный с помощью энергодисперсионной приставки к сканирующему электронному микроскопу элементный состав нескольких кристаллов, ат. %:

кристалл 1	3,7 Zr; 11,5 Ti; 84,5 O;
кристалл 2	2,8 Zr; 13,1 Ti; 83,6 O;
кристалл 3	8,8 Zr; 25,6 Ti; 63,6 O;
кристалл 4	4,6 Zr; 16,6 Ti; 77,1 O;
кристалл 5	9,4 Zr; 24,9 Ti; 65,7 O.

Видно, что состав кристаллов заметно отличен от состава поверхности покрытия. Согласно элементному составу кристаллов, усредненному по пяти измерениям (ат. %: 5,9 Zr; 18,3 Ti; 74,9 O), отношение концентрации кислорода к суммарной концентрации циркония и титана $C_O/(C_{Zr}+C_{Ti})$ равно 3,1. Если предположить, что кристаллы преимущественно состоят из оксида титана с примесью оксида циркония или двойного оксида титана и циркония, то избыток кислорода (по отношению к ZrO_2 и TiO_2) может указывать либо на наличие кислорода, растворенного в решетках оксидов, либо на присутствие гидроксогрупп.

По-видимому, образование кристаллов связано с диффузией титана при температуре 850 °C из титановой матрицы вдоль стенок пор к поверхности с последующим окислением. Можно предположить, что титан, диффундирующий из титановой подложки при высокой температуре, встречая вискеры, образует с ними общую решетку, т.е. вискеры служат концентратами титана на поверхности.

Избыток в кристаллах титана по отношению к цирконию ($Ti/Zr=2,6-4,7$ для кристаллов 1-5) по сравнению с составом поверхности ($Ti/Zr\approx 0,8$) подтверждает наше предположение о том, что рост кристаллов, в первую очередь, связан 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 с последующим окислением подтверждает резкое утолщение покрытия, наблюдаемое после процедур отжига.

Согласно данным рентгенофазового анализа после отжига в составе покрытий резко возрастает содержание кристаллического TiO_2 (рутила) (рисунок 3.24),

что согласуется с образованием кристаллов, содержащих преимущественно титан и кислород.

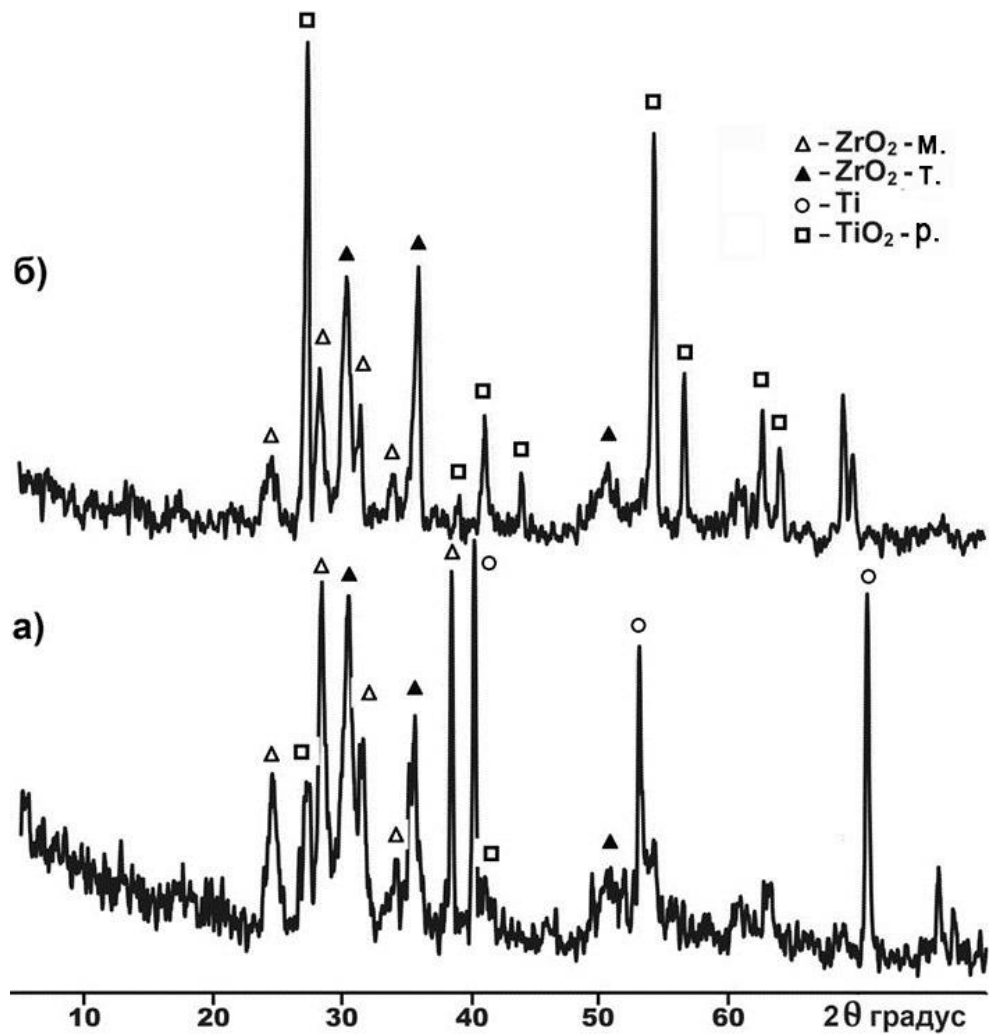


Рисунок 3.24 – Рентгенограммы образцов с покрытием (а) до и (б) после отжига при 850 °С. Покрытие сформировано в электролите с $Zr(SO_4)_2$ в течение 10 мин при плотности тока $0,08 \text{ A/cm}^2$

При механическом воздействии на отожженные образцы, например, при обработке резанием, происходит отслаивание значительных пластов покрытия (рисунок 3.25б). Этого не наблюдается в случае исходных покрытий (рисунок 3.25а). Толщина отслоившегося слоя, измеренная микрометром, составляет 169 мкм. То есть, при отжиге образцов с покрытием на воздухе, толщина покрытия увеличилась с 8 до 169 мкм, что свидетельствует об окислении металла основы как за счет проникновения кислорода по трещинам и порам, а возможно, и вследствие его

диффузии через массив покрытия к металлу основы, так и в результате встречной диффузии титана на поверхность с последующим его окислением.

Этот результат согласуется с данными [162], полученными для покрытий, сформированных ранее методом ПЭО на титане в фосфатно-боратном электролите, где также наблюдали увеличение толщины покрытия с ~20 до ~140 мкм после отжига на воздухе при 900 °С в течение нескольких часов.

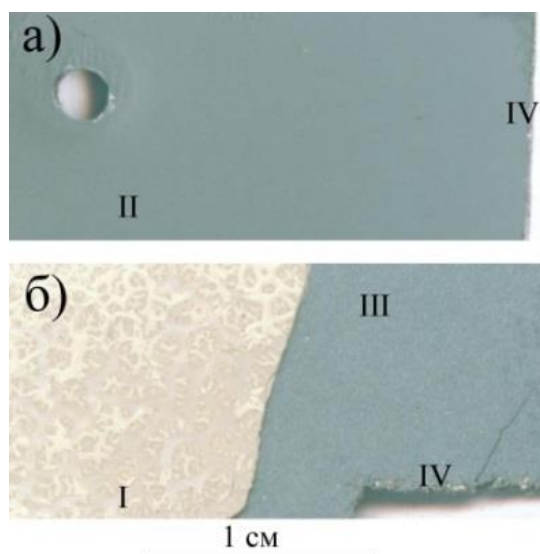


Рисунок 3.25 – Общий вид образца исходного (а) и отожженного в течение 24 ч на воздухе при 850 °С (б). I – покрытие после и II до отжига. III - основа, от которой отслоилось покрытие I. Линии отпиливания кусочков образцов для анализа – IV. Покрытие сформировано в электролите с $Zr(SO_4)_2$ в течение 10 мин при плотности тока 0,08 А/см²

Отслоение покрытия дало возможность исследовать организацию и состав поверхности раздела (рисунок 3.26). Организация поверхности внутреннего слоя отслоившегося покрытия и внешнего слоя титановой основы подобна. Она состоит из отдельных ограниченных блоков размерами до 500 нм (рисунок 3.26б, г). Между блоками имеются пустоты, поры. Состав блоков на поверхности внешнего слоя титановой основы (рисунок 3.26в, г), ат. %:

блок 1	25,1 Ti; 74,9 O;
блок 2	22,8 Ti; 77,2 O;
блок 3	25,3 Ti; 74,7 O;

блок 4	22,3 Ti; 77,7 O;
<u>среднее</u>	28,0 Ti; 72,0 O;
<u>отношение O/Ti</u>	3,04

Состав блоков со стороны покрытия (рисунок 3.26б), ат. %:

блок 1	15,0 Ti; 85,0 O;
блок 2	13,1 Ti; 86,9 O;
блок 3	16,0 Ti; 84,0 O;
блок 4	33,6 Ti; 66,4 O;
блок 5	33,4 Ti; 66,6 O;
блок 6	24,0 Ti; 76,0 O;
<u>среднее</u>	22,6 Ti; 77,5 O;
<u>отношение O/Ti</u>	3,4.

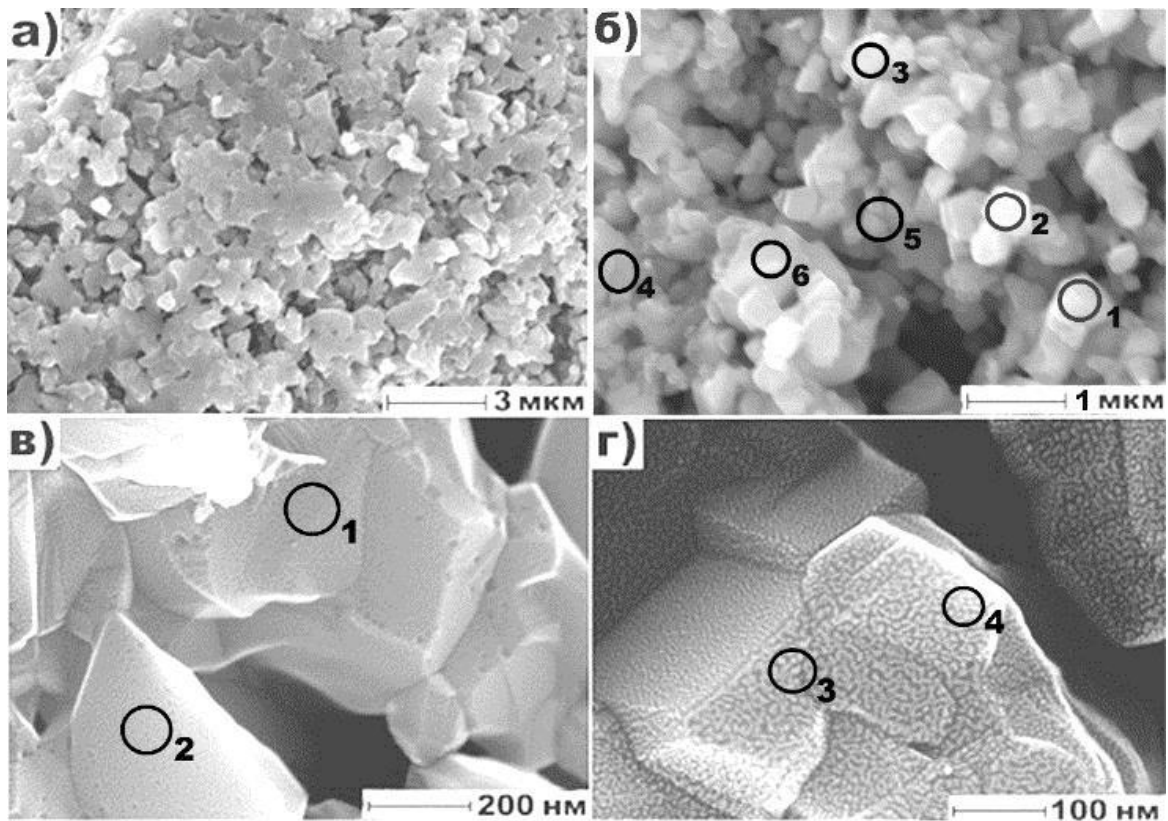


Рисунок 3.26 – Организация поверхности отслоения на покрытии и титановой основе: общий вид со стороны титановой основы (а) и отслоившегося покрытия (б); кристаллические блоки на поверхности раздела со стороны титановой основы (в, г). Круги на снимке – площадки, на которых определяли элементный состав

То есть, поверхность раздела состоит из оксида титана, имеющего блочное строение. Так же, как и кристаллы на поверхности, блоки содержат избыток кислорода: атомное отношение кислорода к титану C_O/C_{Ti} в блоках практически совпадает с атомным отношением $C_O/(C_{Zr}+C_{Ti})=3.1$ в кристаллах на поверхности покрытий.

Из полученных данных можно заключить, 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.

3.3.2. Композиции $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$

Общий вид исходной поверхности покрытия $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$ представлен на рисунке 3.27а. Усредненный по площади состав покрытия (ат. %: 5,4 Zr; 25,3 Ti; 2,1 Ce; 67,2 O) близок к элементному составу, определенному для таких покрытий в [40]. Количество вискероов на поверхности покрытия $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$ (вискероов виден в поре, рисунок 3.27в) заметно меньше, чем на поверхности композиции ZrO_2+TiO_2/Ti (рисунок 3.24). Как и в случае системы ZrO_2+TiO_2 (рисунки 3.20 и 3.22), устья пор имеют многоуровневое строение (рисунки 3.27 и 3.28).

На рисунке 3.27в, показано поднятие и впадина с порами. Состав этих характерных составляющих поверхности приведен ниже, ат. %:

поднятие, точка 1	5,4 Zr, 25,3 Ti, 69,3 O;
шарообразное образование, точка 2	14,8 C, 12,6 Ti, 72,6 O;
«устье» поры, точка 3	6,1 Zr; 42,4 Ti; 51,5 O;
«устье» поры, точка 4	7,7 Zr; 63,7 Ti; 28,6 O.

Церий обнаруживается в районе трещин на поднятиях (рисунок 3.27г), точка 5: ат. %: 3,3 Ce, 8,5 Zr, 25,6 Ti, 62,5 O, и в составе некоторых устьев (рисунок 3.27г) точка 6, ат. %: 6,7 Ce, 13,6 Zr, 53,7 Ti, 26 O. То есть, церий распределен по поверхности неравномерно и концентрируется преимущественно в дефектных местах, возможно, там, где действовали более мощные по сравнению с искровыми микродуговые электрические разряды.

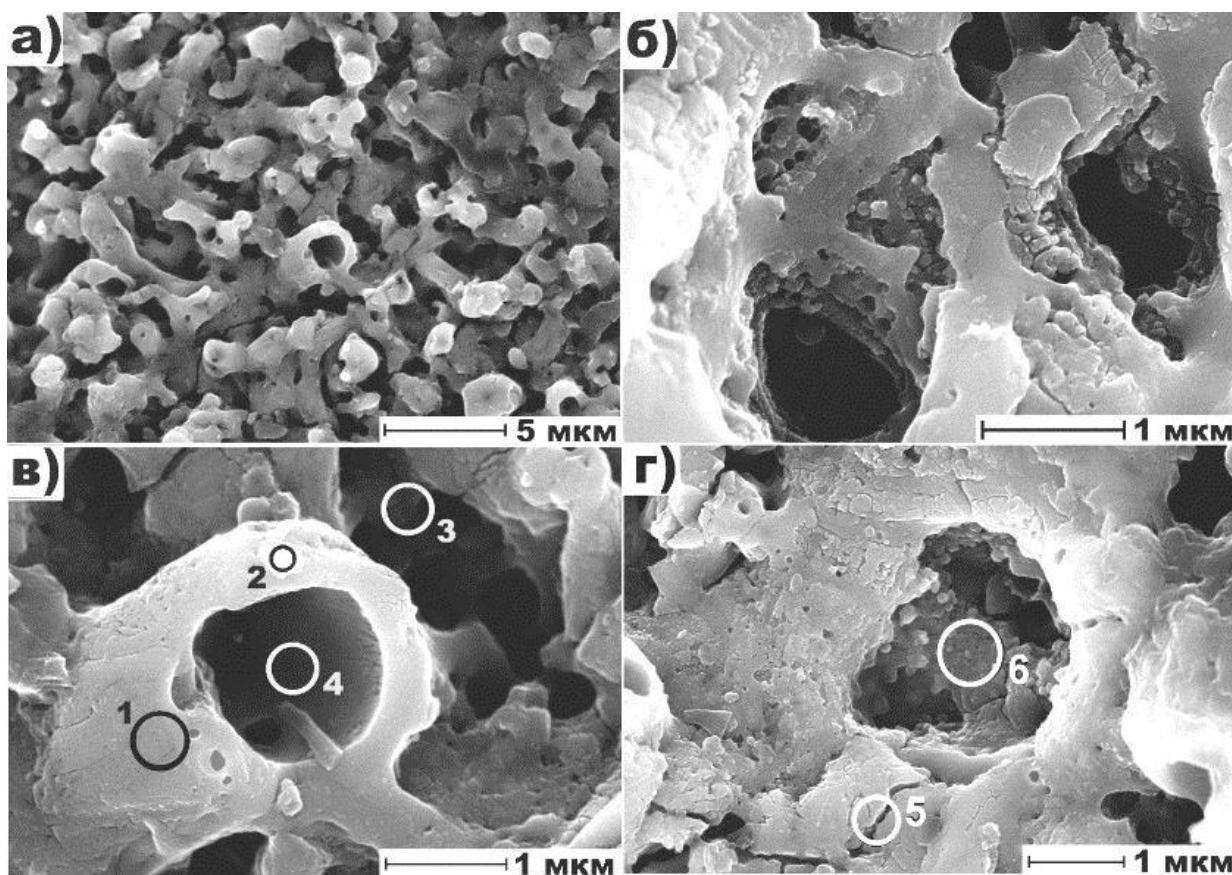


Рисунок 3.27 – Организация поверхности исходного покрытия $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$: а) – общий вид; б-г) – организация отдельных составляющих поверхности. Покрытие сформировано в электролите с $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ в течение 20 мин при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$

Как следует из полученных данных, состав поднятий практически совпадает с усредненным составом покрытий по содержанию циркония и титана и соответствует наличию в них оксидов ZrO_2+TiO_2 . Например, для точки 1 отношение концентрации кислорода к суммарной концентрации циркония и титана $C_O/(C_{Zr}+C_{Ti})$ равно 2,3. В отличие от системы ZrO_2+TiO_2 , где в устьях пор определено 100 ат. % титана, в системе $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$ устья пор состоят из титана (преобладающий элемент), циркония и кислорода. Так как концентрация кислорода недостаточна для образования оксидов всех присутствующих металлов, то часть из них, по-видимому, находится в восстановленном состоянии. Причина восстановления, как уже отмечалось выше, может быть связана с избытком водорода в парогазовом пузыре при протекании разрядных явлений, что показано в [158].

На поверхности видны оплавленные дисперсные частички шаровидной формы (рисунок 3.27 в). Как показано выше, они состоят из углерода, титана и кислорода (точка 2 на рисунке 3.27 в). Подобные шаровидные углеродсодержащие частицы диаметром от 20 до 200 нм изучены в работе [153] для Ni- и Cu-содержащих покрытий, сформированных методом ПЭО. Углерод может встраиваться в покрытия из электролита, в котором за счет поглощения углекислого газа из воздуха присутствуют анионы угольной кислоты.

После отжига покрытия $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$ 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 (рисунок 3.28).

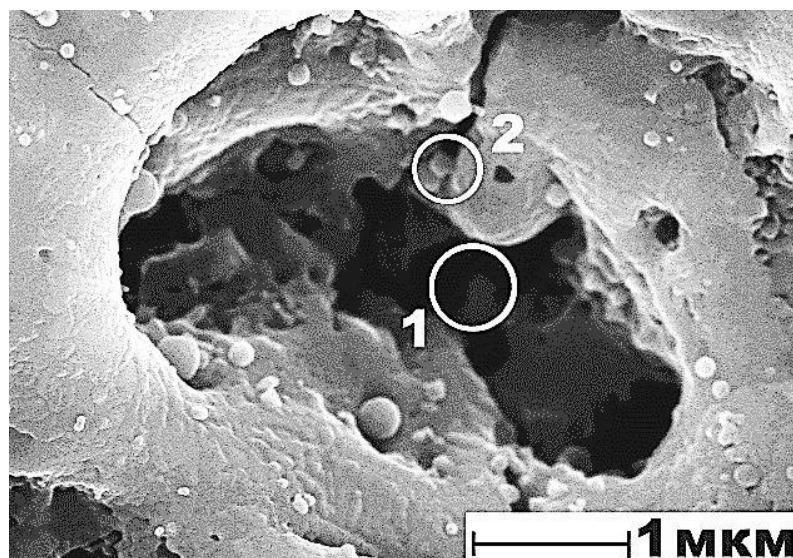


Рисунок 3.28 – Пора в отожженном покрытии $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$

В порах определяются металлы (рисунок 3.28, точка 1), в устьях пор наблюдается повышенное содержание металлов по отношению к кислороду (рисунок 3.28, точка 2), ат. %:

точка 1	10 Zr, 90 Ti;
точка 2	5,5 Ce, 9,3 Zr, 42,9 Ti, 42,4 O.

То есть, как и для покрытий ZrO_2+TiO_2 , часть металлов в устьях пор находится в восстановленном состоянии. Как и для исходных покрытий, отметим наличие на поверхности и в устье пор шаровидных образований.

Достаточно заметное расхождение в составе характерных образований в случае систем ZrO_2+TiO_2 и $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$, по-видимому, может быть связано как с влиянием состава и величины pH электролита (pH 2 и 3,5, соответственно) на механизм роста покрытия под действием электрических разрядов, так и разными условиями формирования покрытий. Отметим, что в первом случае покрытия формировали в течение 10 мин при плотности тока $0,08 \text{ A/cm}^2$, во втором - в течение 20 мин при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$.

В работах [127, 128] (см. раздел 1.6 литературного обзора) ранее показано, что композиции $ZrO_2-CeO_x-TiO_2/Ti$, полученные в электролите, содержащем 8,9 г/л $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и 14,0 г/л $Ce_2(SO_4)_3$ (при мольном отношении $Zr(SO_4)_2/Ce_2(SO_4)_3 = 1:1$, атомном отношении $Zr/Ce=1:2$), в гальваностатическом режиме при эффективной плотности однополярного постоянного тока, равной $0,05 \text{ A/cm}^2$, в течение 20 мин обладают достаточно высокой термической стабильностью: элементный, фазовый состав, строение их поверхности практически не меняется после отжига на воздухе при температуре до $800 \text{ }^\circ\text{C}$. После отжига при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ поверхность покрыта микрокристаллами TiO_2 . Мы не наблюдали образования на поверхности микрокристаллов после отжига при $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Отличие полученных в диссертационной работе результатов от данных работ [127, 128] связано, по-видимому, как с разной концентрацией и соотношением компонентов электролита, так и условиями получения покрытий. Мы применяли электролит, полученный сливанием 1:1 по объему водных растворов $34,8 \text{ г/л } Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $27,9 \text{ г/л } Ce_2(SO_4)_3$, а покрытия формировали в течение 20 мин при плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$. Вопрос о влиянии плотности тока и времени обработки на термическое поведение формируемых ПЭО-покрытий требует дополнительных исследований.

В нашем случае, также, как и покрытия ZrO_2+TiO_2 , покрытия $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$ после отжига при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ отслаиваются при механических деформациях металла основы. Толщина отслоившегося покрытия $\sim 163 \text{ мкм}$. Причины отслоения покрытий одинаковы в обоих случаях – высокотемпературное окисление металла основы при $T > 800 \text{ }^\circ\text{C}$ (в результате диффузии кислорода) и образование утолщенных покрытий с недостаточной адгезией к металлу. Строение и ор-

ганизация поверхности отслаивания аналогична системе ZrO_2+TiO_2 .

Согласно данным рентгенофазового анализа в составе исходного покрытия присутствуют кристаллические фазы оксида циркония в моноклинной и тетрагональной модификациях, оксида титана в модификации рутил и титана. Согласно элементному составу беспористой части покрытия (ат. %: 15,2 Zr; 17,1 Ti и 67,7 O), отношение концентрации кислорода к суммарной концентрации циркония и титана $C_O/(C_{Zr}+C_{Ti})$ равно 2,1, что, согласуется с данными рентгенофазового анализа и соответствует наличию в покрытиях диоксидов циркония и титана (ZrO_2+TiO_2) с незначительным избытком по кислороду.

Сравнение состава и термического поведения Zr- и Ce-Zr-содержащих покрытий наглядно демонстрирует таблица 3.12.

Таблица 3.12 – Сравнение состава и морфологии поверхности композиций после отжига при 850 °С

Композиция	ZrO_2+TiO_2	$ZrO_2+CeO_x+TiO_2$
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_2 , TiO_2	ZrO_2 , TiO_2
Наличие вискеро́в	Вискеры с поперечными размерами 60-200 нм и длиной 400 нм - 3 мкм	Меньшее число вискеро́в
Устье пор, состав, ат. %	100 Ti	6-8 Zr, 42-63 Ti, 28-52 O Присутствуют окисленные и восстановленные Zr, Ti
Образование кристаллов	Образуются	Не образуются

ГЛАВА 4. Применение композиций ZrO_2+TiO_2/Ti и $ZrO_2+CeO_x+TiO_2/Ti$

4.1. Противокоррозионные свойства

Как показано в разделе 3.3.1 диссертации, рисунок 3.12, слои ZrO_2+TiO_2 и $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$ на титане имеют достаточно регулярное распределение по поверхности относительно небольших пор (диаметром около или меньше 1 мкм). Для покрытий, формируемых методом ПЭО, подобные ситуации встречаются нечасто. Причем покрытия, полученные в смешанных электролитах $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$, как видно из данных рисунков 3.11 и 3.12, наиболее плотные.

Согласно данным, приведенным в [40], водные растворы $Zr(SO_4)_2$ могут быть применены в качестве электролитов для формирования на титане и его сплавах плотных, плохо смачиваемых водой покрытий состава ZrO_2+TiO_2 , обладающих защитными свойствами в хлоридных средах. Данные по оценке противокоррозионных свойств покрытий $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$, в том числе формируемых на Ti в электролите $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$, в литературе отсутствуют. Поэтому представляло интерес оценить защитные, противокоррозионные свойства Zr- и Ce-содержащих слоев. Полученные результаты опубликованы в статье [147].

Противокоррозионные свойства оценивали для покрытий $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$, сформированных на образцах титана ВТ1-0 в течение 10 мин при эффективной плотности тока $0,05 \text{ A/cm}^2$ в электролитах, содержащих ионы церия и циркония в отношении 3:1, 1:1 и 1:3, полученных сливанием базовых растворов 35 г/л $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и 27,9 г/л $Ce_2(SO_4)_3$.

Численные значения параметров, характеризующих защитные свойства покрытий, были получены с помощью электрохимической импедансной спектроскопии и метода поляризационных кривых. Электрохимические измерения выполнены в лаборатории «Нестационарных поверхностных процессов» Института химии ДВО РАН (к.х.н. В.С. Егоркин).

На рисунке 4.1 приведены поляризационные кривые для образцов с Ce-, Zr-содержащими покрытиями.

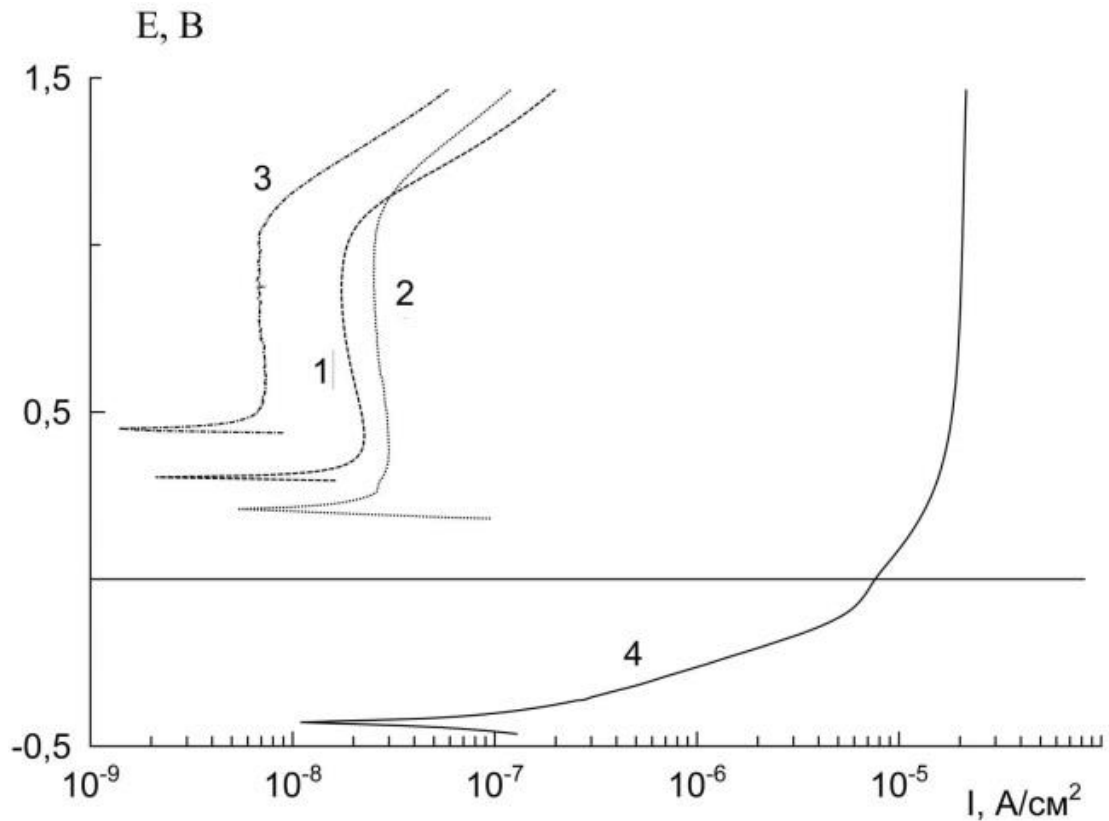


Рисунок 4.1 – Поляризационные кривые, полученные в 3 % NaCl. Цифрами обозначены образцы с ПЭО-покрытиями, полученными в электролитах с различным мольным отношением катионов Ce^{3+} : Zr^{4+} : 1) – 1:1; 2) – 1:3; 3) – 3:1. Для сравнения приведена кривая 4 для образца с естественным оксидом титана

На основании поляризационных кривых и импедансных измерений выполнена оценка величин потенциала свободной коррозии E_K , тока свободной коррозии I_K , и значений модуля импеданса $|Z|$, измеренного на частоте 0,01 Гц и характеризующего полное сопротивление покрытия. Эти величины, как и результаты, полученные ранее для покрытий $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$ на титане, приведены в таблице 4.1.

Анализ данных таблицы 4.1 показывает, что по мере увеличения концентрации церия в электролите антикоррозионные свойства покрытий улучшаются: растет потенциал свободной коррозии и уменьшается ток свободной коррозии, при этом увеличивается полное сопротивление покрытий. Из сравнения данных таблицы видно, что покрытия $\text{ZrO}_2+\text{CeO}_x + \text{TiO}_2$ на титане характеризуются более высокими противокоррозионными свойствами в хлоридных средах, чем $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$.

Таблица 4.1 – Сравнение коррозионных характеристик образцов ZrO_2+TiO_2/Ti и $ZrO_2+CeO_x + TiO_2/Ti$

Образец	Zr:Ce	E_K , В (х.с.э.)	I_K , А/см ²	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$, Ом·см ²	Источник
Естественный оксид	-	-0,43	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$	[163]
ZrO_2+TiO_2	1:0	0,05	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$	[163]
$ZrO_2+CeO_x + TiO_2$	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 – атомное отношение в электролитах; E_K – потенциал свободной коррозии; I_K – ток свободной коррозии; $|Z|$ – модуль импеданса

Так, ток свободной коррозии покрытий (II) с церием находится в пределах $(5,8 - 7,7) \cdot 10^{-9}$ А/см², тогда как для покрытий только с цирконием (I) $2,8 \cdot 10^{-8}$ А/см². Аналогично, величина потенциала свободной коррозии для покрытий типа (II) находится в пределах 0,21–0,45 В, тогда как для покрытий типа (I) составляет величину 0,05 В. Значения модуля импеданса, измеренные на частоте 0,01 Гц и характеризующие полное сопротивление покрытия (II) находятся в пределах $(1,1 - 2,7) \cdot 10^6$ Ом·см², а для покрытий (I) составляют $4,2 \cdot 10^5$ Ом·см². Отметим, что исследуемые покрытия обоих типов по данным импедансной спектроскопии и поляризационных измерений демонстрируют более высокие защитные свойства, чем рекомендуемые в качестве противокоррозионной защиты покрытия, сформированные методом ПЭО на титане в фосфатном электролите, для которых: $I_K = 11,7$ нА/см²; $E_K = 0,15$ В; $|Z| = 0,8 \cdot 10^6$ Ом·см² [164].

То есть, полученные оксидные слои $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2$ на титане проявляют защитные свойства в хлоридных средах. Причем, наилучшими защитными характеристиками из исследованных обладают слои, сформированные в электролите с 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.

4.2. Биосовместимые системы

В последние десятилетия во всем мире ведутся поиски биосовместимых материалов с целью использования их в травматологии, ортопедии и стоматологии. В настоящее время для изготовления медицинских имплантатов широко применяется титан и его сплавы [165]. Биоинертность по отношению к живой ткани титановых имплантатов повышают, нанося на их поверхность покрытия из биоинертных в химическом отношении материалов, в том числе, из диоксида циркония. Он зарекомендовал себя как перспективный биоинертный материал для имплантатов, стентов и катетеров [4, 16, 17]. С другой стороны, с целью повышения сродства титановых имплантатов к костной ткани на их поверхность наносят гидроксиапатит (ГАП) и другие ортофосфаты кальция [4, 16, 17]. Наиболее близкими минеральной составляющей костной ткани являются ГАП $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и трикальциевый фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

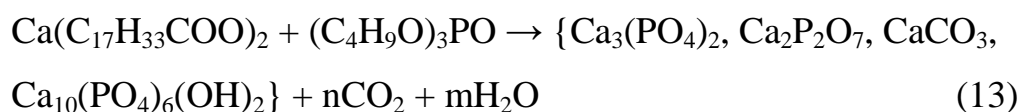
Изучаемые нами композиты $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ являются перспективными материалами для применения в медицинской практике. Начиная с 2014 года в Германии, ПЭО-покрытия, формируемые в водном электролите с $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, наносят на титановые протезы, применяемые в стоматологической практике [166]. Биосовместимые качества таких имплантатов могут быть усилены разработкой методов нанесения на их поверхность дополнительно ГАП или ортофосфатов кальция.

В лаборатории Переработки минерального сырья ИХ ДВО РАН был разработан метод нанесения гидроксиапатита на поверхность полученных композитов $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ из органических экстрактов прекурсоров с последующим отжигом. Данные опубликованы в работе [167].

Для нанесения кальцийфосфатных покрытий использовали ПЭО покрытия $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$, сформированные на титане при плотности тока $0,08 \text{ А/см}^2$ в течение 10 мин в водном электролите, содержащем 34,8 г/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$. Как следует из данных раздела 3.1 диссертации, верхний слой толщиной 6–9% от общей толщины покрытия обогащен цирконием (до 40 ат.%).

Сформированные покрытия пропитывали разработанным и пригото-

ленным в лаборатории Переработки минерального сырья ИХ ДВО РАН растворе олеата кальция $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$ и трибутилфосфата $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ (ТБФ) в бензоле в течение 10 мин. Мольное отношение Са:ТБФ в этих смесях составляло отношениям (1,5–1,7):1. После пропитки образцы нагревали в течение 1 ч при 200 °С (для отгонки растворителя), затем прокаливали в муфельной печи до 600 °С со скоростью нагрева 10 °/мин и охлаждали до комнатной температуры, не вынимая из печи. После отгонки растворителя синтез фосфатов кальция осуществляется в результате отжига при 600–700 °С по схеме:



В зависимости от соотношения ТБФ:Са в инертном растворителе возможно получение различных фосфатов, таких как трикальциевый фосфат, пирофосфат кальция, гидроксиапатит.

После обработки композиций $\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ в описанных выше условиях меняется рельеф исходного покрытия (рисунок 4.2).

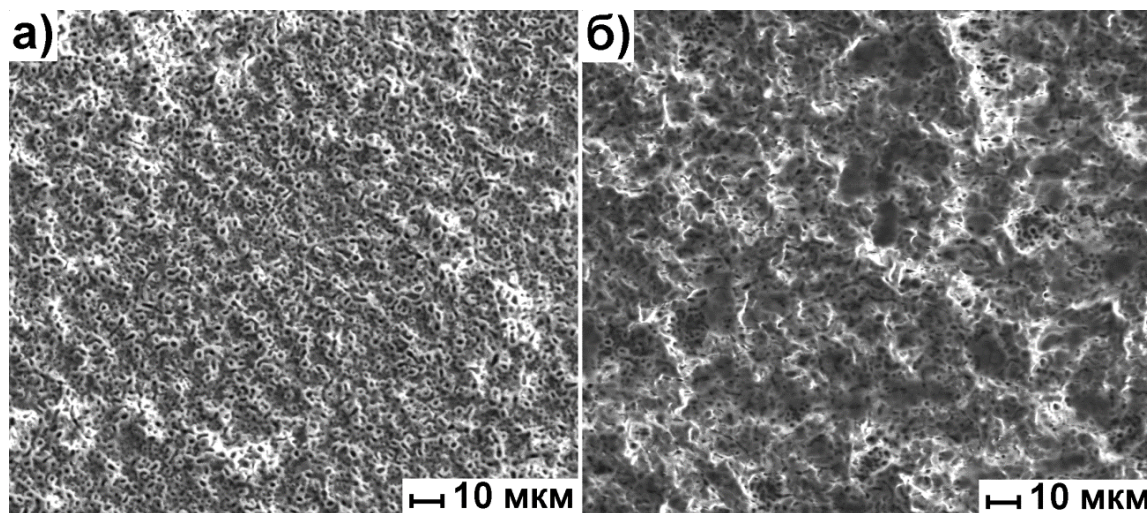


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображения покрытия исходного (а) и дополнительно модифицированного фосфатами кальция (б)

Рельеф становится более грубым, увеличиваются перепады высот между поднятиями и впадинами. С нашей точки зрения, данные изменения связаны с образованием на поверхности участков ("корки"), состоящей из фосфатов Са(II). На поверхности имеются и участки исходного покрытия. Это заключение подтвер-

ждает данные рентгенофазового анализа, приведенные на рисунке 4.3.

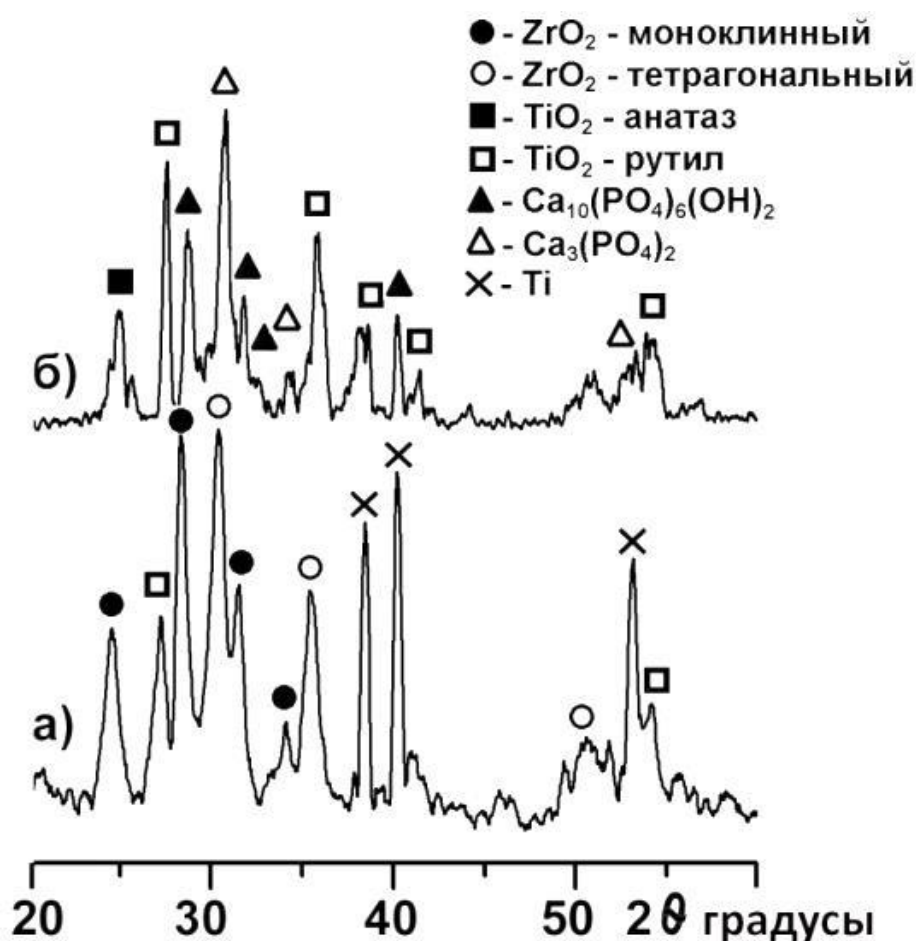


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы исходной оксидной композиции на титане (а) и этой же композиции после нанесения фосфатов кальция (б)

На рентгенограмме исходной композиции видны рефлексы ZrO_2 для тетрагональной и моноклинной модификаций, рефлексы TiO_2 (анатаз, рутил) и титана. После экстракционно-пиролитической обработки дополнительно появляются сигналы, соответствующие кристаллическим фосфатам $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_3(PO_4)_2$.

Таким образом, сочетая методы плазменно-электролитического оксидирования и экстракционного пиролиза получены системы ГАП $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, трикальциевого фосфата $Ca_3(PO_4)_2$ и ZrO_2 на титановой основе. Такие системы, нанесенные на титановые имплантаты, могут иметь хорошие перспективы в медицинской практике. Тем более, что развитые подходы, как ПЭО, так и экстракционный пиролиз, позволяют дополнительно вводить в состав покрытий соединения элементов периодической таблицы, присутствующих в костной ткани.

4.3. Применение в дизайне катализаторов

В последние годы возник интерес к катализаторам на металлической основе, которые отличаются высокой теплопроводностью и механической прочностью, возможностью создания различных форм [82].

Известно, что каталитическая способность Zr и/или Ce-содержащих композиций увеличивается после их промотирования благородными металлами, например, платиной [168]. Окислительно-восстановительные свойства как простых, так и сложных цирконий- и/или церийсодержащих систем изменяются и при введении в них оксидов других переходных металлов [169].

Одним из традиционных и широко используемых приемов приготовления и модификации катализаторов на металлической основе является пропитка предварительно полученных систем MO_x/M в соответствующих растворах с последующей операцией отжига. Представляет интерес выяснить, как скажется на составе и каталитической активности цирконий- и/или церийсодержащих композиций, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования на титане, введение благородных и переходных металлов методом пропитки.

Ввиду вышеизложенного, в лаборатории Плазменно-электролитических процессов были поставлены исследования по модифицированию платиной, оксидами никеля, меди, марганца или железа ZrO_2+TiO_2 или $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$ оксидных слоев на титане, сформированных в электролитах $Zr(SO_4)_2$ или $Zr(SO_4)_2+Ce_2(SO_4)_3$, соответственно, оценены их каталитические свойства в реакции окисления CO в CO_2 . Полученные результаты опубликованы в работах [170, 171]. Автор выражает признательность к.х.н. И.В. Лукиянчук, к.х.н. Тыриной Л.М. и к.х.н. Черных И.В., поставивших эксперименты по исследованию каталитической активности модифицированных покрытий $ZrO_2+CeO_x+TiO_2$ на титане.

В главе 3, раздел 3.3.1 диссертации показано, что при постепенной замене в электролите сульфата циркония сульфатом церия в составе покрытий происходит постепенная замена оксида циркония оксидом титана, при этом концентрация церия в покрытиях остается практически постоянной ~ 3 ат.%. Оксид циркония ши-

роко применяется в составе катализаторов. Применение для этих целей оксида титана мало изучено. Постепенная замена оксида циркония на оксид титана при постоянном содержании церия в ПЭО-покрытии предоставляет дополнительную возможность выяснить, как скажется соотношение оксидов титана и циркония в покрытиях с церием на каталитической активности катализаторов на их основе.

Для формирования Ce-, Zr-содержащих покрытий с различным отношением TiO_2 и ZrO_2 были использованы электролиты на основе двух базовых растворов, содержащих 17,4 г/л $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или 27,9 г/л $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, т.е. по 0,05 моль/л сульфата церия (III) $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ и сульфата циркония $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (IV), соответственно. При их смешении в отношении 0:1, 1:3, 1:1, 3:1, 1:0 по объему были приготовлены Zr- и/или Ce-содержащие растворы. Для их характеристики использовали величину m , определяющую долю раствора сульфата церия в смешанном растворе. Для пяти приготовленных растворов величина m по мере перехода от раствора $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ к раствору $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ составляла 0, 0,25, 0,5, 0,75 и 1. Этим значениям m можно сопоставить атомные отношения Ce(III)/Zr(IV) в электролите, равные 0, 2:3, 2:1, 6:1, 1, соответственно.

Плазменно-электролитическую обработку титана ВТ1-0 в Zr- и/или Ce-содержащих растворах с различной величиной m проводили в течение 7 мин при эффективной плотности тока $i=0,05 \text{ А/см}^2$. После обработки образцы с ПЭО-покрытиями промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Получены покрытия состава $n\text{ZrO}_2+p\text{TiO}_2+z\text{CeO}_x/\text{Ti}$, где $x \leq 2$. Количество церия в покрытиях составляет 2,4–2,7 ат.% и не зависит от его концентрации в электролите. Концентрация кислорода в сформированных покрытиях находится в пределах 65,2–69,4 ат.%. Расчеты, выполненные на основе данных элементного анализа (рисунок 4.4а), показывают, что отношение концентрации кислорода к суммарной концентрации циркония, титана и церия в покрытиях $C_{\text{O}}/C_{\text{Zr}}+C_{\text{Ti}}+C_{\text{Ce}}$ равно или близко 2. Эти данные подтверждают результаты, приведенные в главе 3, раздел 3.3.1.

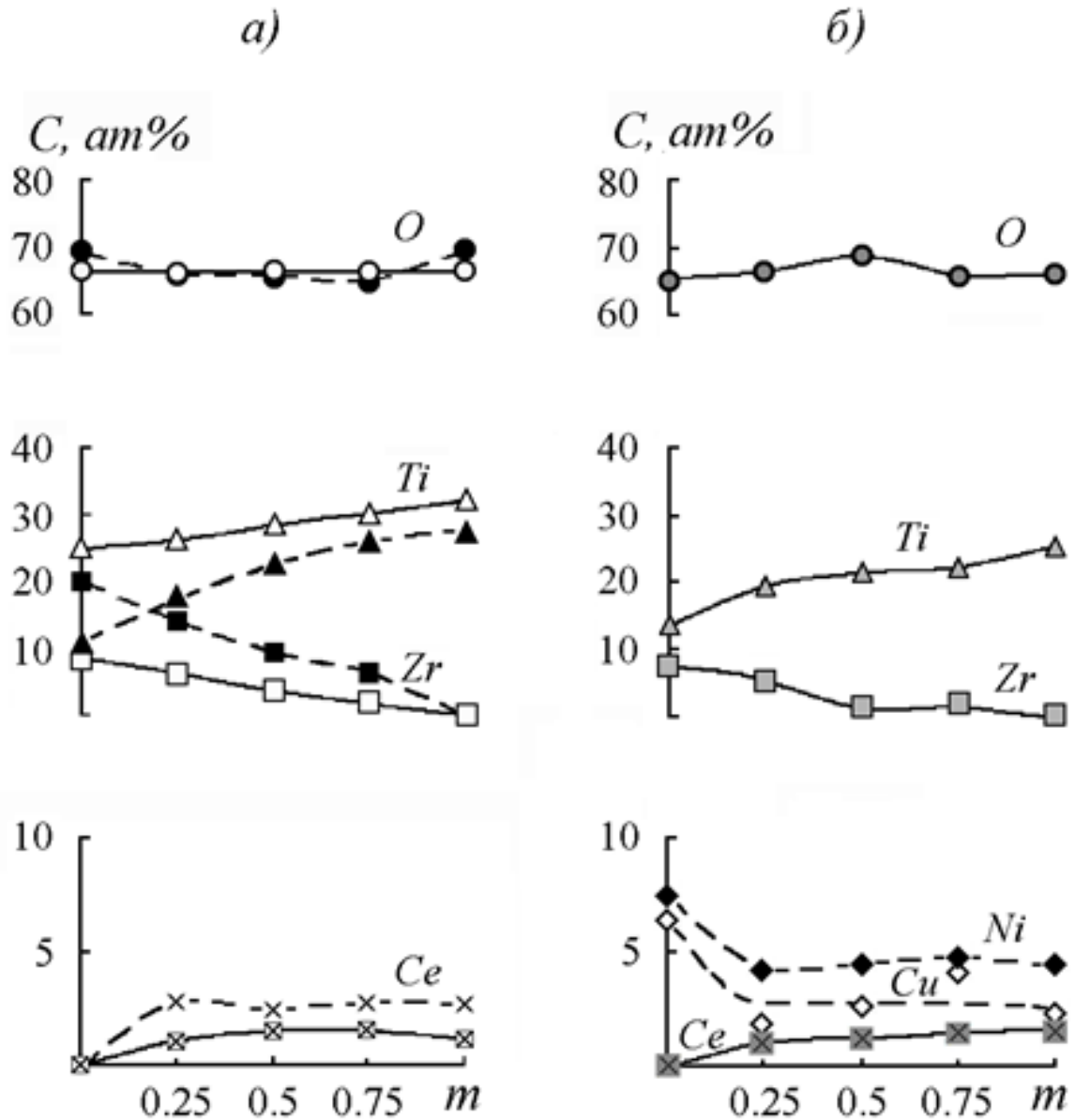


Рисунок 4.4 – Влияние замены 0,05 М раствора $Zr(SO_4)_2$ раствором 0,05 М $Ce_2(SO_4)_3$ на элементный состав (микрондовый анализ) Ce-, Zr-содержащих покрытий, полученных на титане при $i = 0,05 \text{ A/cm}^2$, $t = 7 \text{ мин}$, до (пунктирные линии (а)) и после модифицирования платиной (сплошные линии (а)) и оксидами никеля и меди (б). m – объемная доля раствора 0,05 М $Ce_2(SO_4)_3$ в смешанном Ce-, Zr-содержащем растворе

Платину в оксидные слои вводили методом пропитки образцов с покрытиями в течение 3 мин в водном растворе $2,9 \times 10^{-3}$ моль/л H_2PtCl_6 . Далее образцы сушили при $120 \text{ }^\circ\text{C}$, а затем отжигали на воздухе в муфельной печи при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ течение 2 ч.

Для модифицирования покрытий соединениями никеля и меди образцы пропитывали в течение 1 ч в водном растворе, содержащем 1 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 1 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, с последующей сушкой на воздухе и отжигом в печи при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

При модифицировании платиной композиций $n\text{ZrO}_2+p\text{TiO}_2+z\text{CeO}_x/\text{Ti}$ содержание циркония и церия уменьшается более чем в 2 раза при увеличении концентрации титана и примерном постоянстве концентрации кислорода (рисунок 4.4а). Уменьшение концентрации циркония и церия и увеличение содержания титана по отношению к исходным слоям может быть связано с травящим действием водного раствора платинохлористоводородной кислоты на поверхностный слой покрытия, в котором сконцентрированы цирконий и церий.

Соединения платины методами рентгенофазового и рентгеноспектрального (микронзонд) анализов не обнаружены (таблица 4.2). Применение метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) показало, что концентрация платины в них составляет 0,4 ат. % ($m=0,5$, таблица 4.3, рисунок 4.5). На поверхности покрытий, согласно данным РЭС, присутствует 1,2 ат.% Се, 12,8 ат.% Zr и только 8,3 ат.% Ti.

Согласно данным РЭС (рисунок 4.5), на поверхности платина находится в состояниях со степенью окисления 0 ($E_{\text{ce}}=71,3\text{ эВ}$) и +2 либо +4 ($E_{\text{ce}}=74,8\text{ эВ}$), так как определенные нами значения E_{ce} не противоречат обоим состояниям. Цирконий и титан, как следует из их РЭС-спектров, находятся в степени окисления +4. Исходя из формы 3d-спектров Се (рисунок 4.5), которые практически одинаковы для исследованных исходных и модифицированных платиной образцов, можно полагать, что в обоих случаях преобладает Се(III). Проявление Се(IV) в виде полосы в области 917 эВ незначительно. Содержание Се(IV) в поверхностном и приповерхностном слоях мало. Для модифицированных платиной Се-, Zr-содержащих ПЭО покрытий ($m=0,5$), содержание Ce^{4+} в приповерхностном слое можно оценить в 20–25 %. Разложение экспериментальной полосы $\text{Ce}3d_{5/2}$ на 4 компоненты демонстрирует преобладание Ce^{3+} над Ce^{4+} . Поэтому состав модифицированных платиной композитов можно обозначить как $\text{PtO}_x+n\text{ZrO}_2+p\text{TiO}_2+z\text{CeO}_x/\text{Ti}$, где $\text{CeO}_x=\text{CeO}_2+\text{Ce}_2\text{O}_3$, а $\text{PtO}_x=\text{Pt}+\text{PtO}+\text{PtO}_2$.

Таблица 4.2 – Влияние условий формирования композиций $n\text{ZrO}_2+p\text{TiO}_2+z\text{CeO}_x/\text{Ti}$ на результат их модифицирования платиной и оксидами никеля и меди, а также на температуру полуконверсии $T_{50}\text{CO}$

Исходные покрытия					Модифицированные Pt		Модифицированные Ni, Cu	
m	$U_k, \text{В}$	pH	$h,$ мкм	РФА	РФА	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	РФА	$T_{50}, ^\circ\text{C}$
0	145	1,5	9,0	ZrO ₂ (м), ZrO ₂ (к), TiO ₂ (р)	ZrO ₂ (т, ?к), ?ZrTiO ₄ , TiO ₂ (р, а)	272	ZrO ₂ (т, ?к), TiO ₂ (р, а), NiO, CuO	390
0,25	122	1,5	6,1	ZrO ₂ (к), TiO ₂ (р)	ZrO ₂ (т, ?к), ?ZrTiO ₄ , TiO ₂ (р, а)	328	ZrO ₂ (т, ?к), ?ZrTiO ₄ , TiO ₂ (р, а), NiO	420
0,5	115	2,5	6,3	ZrO ₂ (к), TiO ₂ (р, а)	TiO ₂ (р, а)	328	TiO ₂ (р), TiO ₂ (а), NiO	460
0,75	122	3,0	6,1	TiO ₂ (р, а)	TiO ₂ (р, а)	325	TiO ₂ (р, а), NiO	390
1	149	4,5	5,5	TiO ₂ (р, а)	TiO ₂ (р, а)	282	TiO ₂ (р, а), NiO	450

Примечания: м – моноклинная, к – кубическая модификации ZrO₂, р – рутит, а – анатаз. Условия формирования покрытий: электролит 0,05 М Zr(SO₄)₂ + 0,05 М Ce₂(SO₄)₃ с различным объемным отношением m , U_k – конечное напряжение, $i = 0,05 \text{ А/см}^2$, $t = 7$ мин. ? – слабые рефлексы на рентгенограммах, можно предположить наличие следовых количеств фазы. T_{50} – температура полуконверсии СО в СО₂. РФА – рентгенофазовый анализ

Таблица 4.3 – Содержание элементов по данным рентгеноэлектронной спектроскопии в поверхностном и приповерхностном слоях модифицированных платиной оксидных покрытий, сформированных на титане в Ce-, Zr-содержащем электролите ($m=0,5$)

Покрытие	Элементный состав, ат.%					
	Pt	Ti	Ce	Zr	C	O
Исходное	-	$\frac{2,2}{7,3}$	$\frac{0,4}{2,6}$	$\frac{5,7}{15,8}$	$\frac{53,9}{29,0}$	$\frac{37,8}{45,3}$
Модифицированное Pt	$\frac{0,4}{0,4}$	$\frac{8,3}{10,2}$	$\frac{1,2}{3,0}$	$\frac{12,8}{15,3}$	$\frac{19,2}{13,8}$	$\frac{58,1}{57,3}$

Примечание: в числителе приведены данные для поверхностного, в знаменателе – для приповерхностного слоя на глубине ~ 3 нм

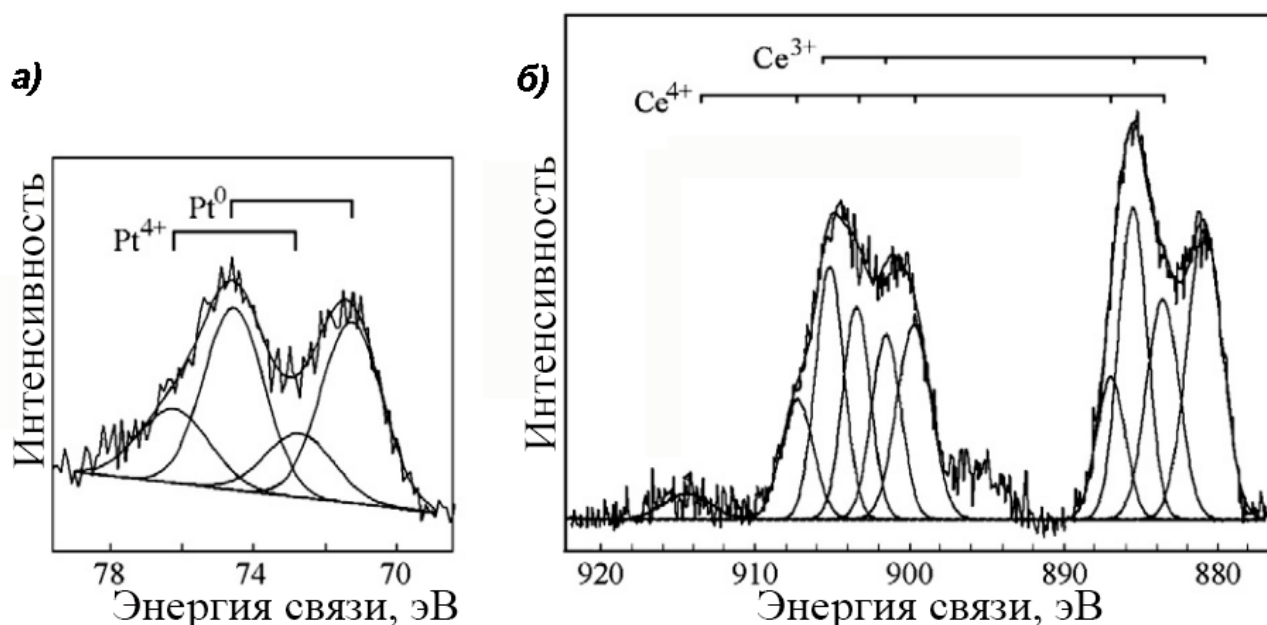


Рисунок 4.5 – Рентгеноэлектронные спектры Pt4f (а) и Ce3d (б) приповерхностного слоя, модифицированного платиной оксидного покрытия, сформированного на титане в Ce-, Zr-содержащем электролите ($m=0,5$)

После пропитки композиций $n\text{ZrO}_2 + p\text{TiO}_2 + z\text{CeO}_x/\text{Ti}$ в растворах нитратов никеля и меди с последующим отжигом в составе покрытий, сформированных в электролите с $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, присутствуют оксиды никеля и меди, а в составе покрытий, сформированных в электролите $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ с различным объемным

отношением m солей (таблица 4.2), – оксиды никеля. Последнее согласуется с количественным содержанием никеля и меди в покрытиях. В покрытиях, полученных в электролите с $Zr(SO_4)_2$, $m=0$, их концентрация выше (рисунок 4.4). Уменьшение содержания никеля и меди, по-видимому, связано с уменьшением пористости покрытий при переходе от «цирконатного» к «цериевому» электролиту и, вследствие этого, с уменьшением их влагоемкости или способности удержать на поверхности пропиточный раствор. Отметим, что после операций пропитки и отжига на поверхности ПЭО-покрытий образуются островки («корки»), содержащие оксиды никеля и меди (рисунок 4.6.) Т.е. количество нанесенного пропиткой и отжигом слоя связано с процессами смачивания-несмачивания поверхности пропиточными растворами.

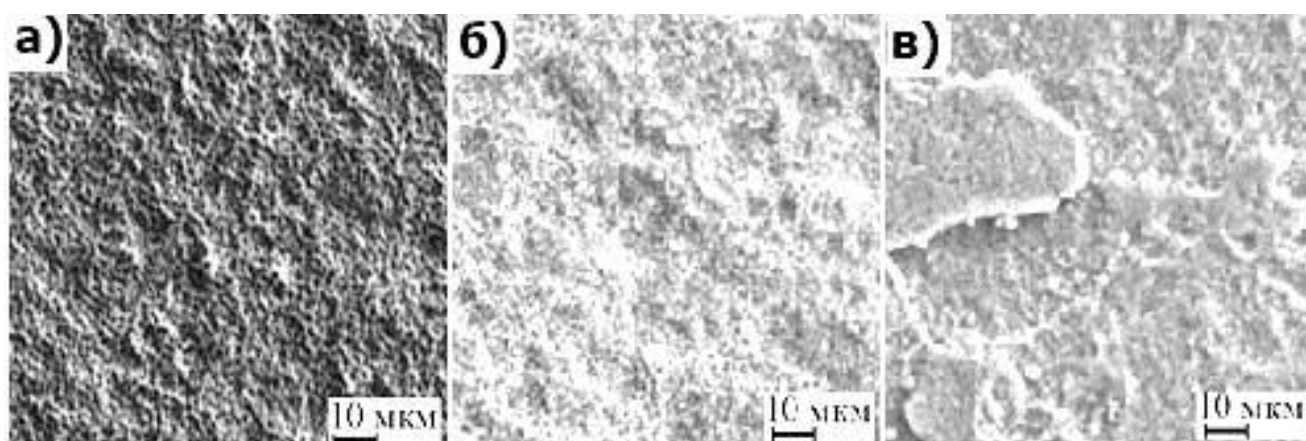


Рисунок 4.6 – СЭМ-изображения поверхности покрытий на титане, сформированных в течение 7 мин при $i=0,05 \text{ A/cm}^2$ в 0,05 М растворе $Zr(SO_4)_2$ до (а) и после модифицирования соединениями платины (б), оксидами никеля и меди (в)

В целом, закономерности изменения элементного и фазового состава модифицированных ПЭО-покрытий (таблица 4.3, рисунок 4.4) при замене в электролите сульфата циркония сульфатом церия подобны установленным для покрытий, полученных в исходном электролите (таблица 3.7, рисунок 3.13) или для покрытий, модифицированных платиной (рисунок 4.4а): постоянство концентрации церия и кислорода, уменьшение содержания циркония и рост содержания титана, исчезновение цирконийсодержащих фаз.

В модифицированных покрытиях ($m \geq 0,25$) концентрация никеля и меди примерно постоянна (4,3–4,7 ат.% Ni и 1,8–4,1 ат.% Cu) и практически не зависят от величины m в электролите для ПЭО (рисунок 4.4б).

Несмотря на то, что в пропиточном растворе мольное отношение Ni:Cu=1:1, в покрытиях атомное отношение Ni:Cu приближается к 2, по-видимому, вследствие преимущественной сорбции на поверхность Ni-содержащих компонентов пропиточного раствора.

Начало каталитического процесса на всех Pt-содержащих исследуемых образцах в используемых в эксперименте условиях происходит при температурах выше 260–300 °С (рисунок 4.7а). Температура 50% конверсии CO T_{50} лежит в области 270–330 °С, а температура полной конверсии T_{100} в условиях тестирований (скорость прокачки газов, концентрация CO на входе в реактор, площадь загруженных образцов) составляет 280–350 °С. Отметим, что немодифицированные покрытия, содержащие диоксид циркония и диоксид титана, в этой области температур не активны и окисления CO на них не наблюдали. Что касается Se-, Zr-содержащих немодифицированных ПЭО-покрытий, полученных в аналогичных условиях, то для них конверсия CO при температуре 500°С в первом цикле каталитических испытаний составляет 13 %, а в повторных циклах увеличивается до 25 %.

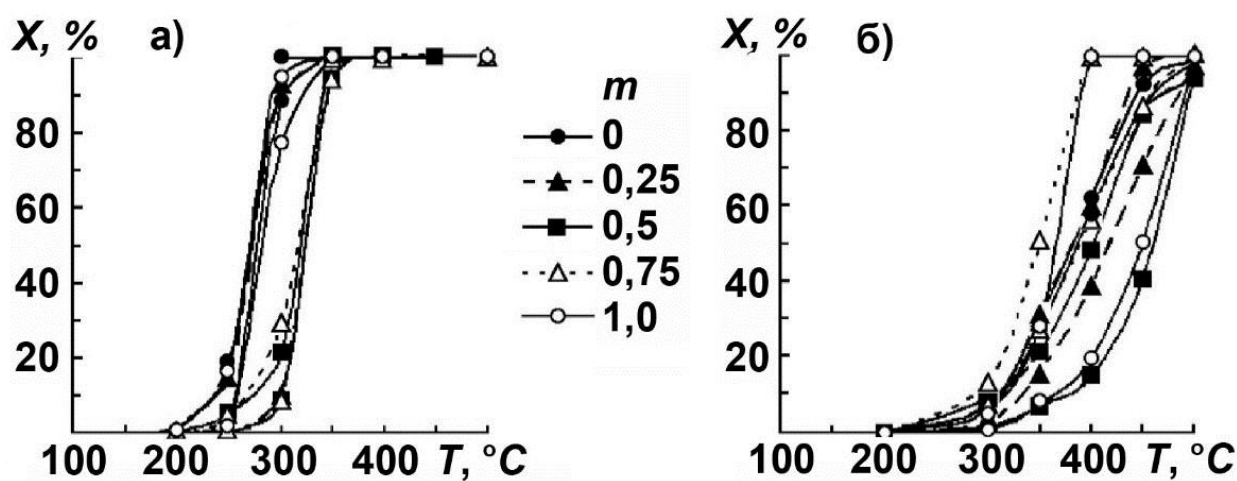


Рисунок 4.7 – Влияние замены 0,05 М раствора $Zr(SO_4)_3$ на 0,05 М раствор $Se_2(SO_4)_3$ на зависимости конверсии от температуры для композиций, модифицированных платиной (а), оксидами никеля и меди (б)

Покрытия, модифицированные оксидами никеля и меди, активны при более высоких температурах, чем покрытия, модифицированные платиной. Заметная конверсия CO для них наблюдается после 310–360 °С (рисунок 4.7б), температура полуконверсии составляет 390–460 °С, полное окисление CO достигается при $T \geq 390-500$ °С.

Полученные Ni-, Cu-содержащие и Pt-содержащие катализаторы активны в окислении CO при температуре выше 300–350 °С и 200–250 °С, соответственно. В той же области температур работают хорошо известные промышленные никель-медные или платиновые катализаторы [172-174]. Как следует из полученных данных (таблица 4.2), постепенная замена оксида циркония оксидом титана при постоянной концентрации оксида церия в нашем случае незначительно влияет на способность исследуемых катализаторов окислять CO в CO₂.

Кроме того, нами было показано, что на основе композитов $n\text{ZrO}_2 + p\text{TiO}_2 + z\text{CO}_x/\text{Ti}$ могут быть получены катализаторы с разнообразными оксидами переходных металлов.

Состав электролитов для получения, режимы формирования покрытий, их состав и некоторые характеристики представлены в таблице 4.4. Покрытия формировали на титане VT1-0.

Таблица 4.4 – Условия образования и характеристики ПЭО-покрытий

Условия формирования			Характеристики покрытий			
Электролит	i , А/см ²	t , мин	h , мкм	R_a , мкм	Фазовый состав	Элементный состав, ат. %
34,8 г/л Zr(SO ₄) ₃	0,2	20	14	1,42	TiO ₂ (p), ZrTiO ₄ , ZrO ₂ (к),	6,3 Zr, 24,8 Ti, 68,9 O,
34,8 г/л Zr(SO ₄) ₃ + 14,2 г/л Ce ₂ (SO ₄) ₃	0,2	20	20	0,37	ZrTiO ₄ , TiO ₂ (p), Ce ₂ O ₃ , ZrO ₂ (к)	7,8 Zr, 2,2 Ce, 21,9 Ti, 68,1 O

Примечание. i , t , h и R_a – эффективная плотность тока, время формирования покрытий, толщина и параметр шероховатости поверхности покрытий, соответственно. R_a измерен с помощью конфокального лазерного микроскопа

В этих экспериментах были применены более высокие плотности тока и длительности обработки, что и вызвало изменения в составе и параметрах покрытий по отношению к описанным в разделах 3.3.1 и предыдущем разделе 4.2. Изменение параметров обработки вызвано желанием получить покрытия с более развитым рельефом.

Полученные образцы были пропитаны в течение 1 ч в водных растворах, содержащих 1 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 0,1 М одного из нитратов следующих металлов: Mn (II), Fe (III), Co (II) или Ni (II). После операции пропитки образцы были отожжены при 500 °С на воздухе в течение 4 ч.

Как и для образцов, описанных в предыдущем разделе, в составе модифицированных покрытий присутствуют оксиды переходных металлов, таблица 4.5. Причем, покрытия, сформированные в Се-содержащем электролите, более окристаллизованы. По-видимому, наличие церия инициирует образование кристаллических фаз.

Таблица 4.5 – Влияние состава ПЭО-покрытий на титане на фазовый состав модифицированных композитов

ПЭО-покрытие/Ti	Фазовый состав			
	Cu-Mn	Cu-Fe	Cu-Co	Cu-Ni
$\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$	CuO , ZrO_2 , ZrTiO_4 , TiO_2	CuO , ZrO_2 , ZrTiO_4 , TiO_2 (p)	CuO , ZrO_2 , ZrTiO_4 , TiO_2 (p)	CuO , NiO , ZrO_2 , ZrTiO_4 , TiO_2 (p)
$\text{Ce}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ + TiO_2	CuO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , ZrO_2 , ZrTiO_4 , Ce_2O_3 , TiO_2 (p)	CuO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , Ce_2O_3 , ZrTiO_4 , TiO_2 (p)	CuO , Co_3O_4 , ZrO_2 , Ce_2O_3 , ZrTiO_4 , TiO_2	CuO , NiO , ZrO_2 , Ce_2O_3 , ZrTiO_4 , TiO_2 (p)

Элементный состав покрытий после модифицирования по данным микрозондового рентгеноспектрального анализа (глубина анализа до 5 мкм) приведен в таблице 4.6, а состав поверхности по данным ретгеноэлектронной спектроскопии

(глубина анализа ~ 3 нм) для образцов с медью и кобальтом представлен в таблице 4.7.

Таблица 4.6 – Элементный состав модифицированных покрытий по данным микрозондового рентгеноспектрального анализа

ПЭО-покрытие/Ti	Элементный состав, ат.%			
	Cu-Mn	Cu-Fe	Cu-Co	Cu-Ni
ZrO ₂ +TiO ₂	1,1 Mn, 3,4 Cu, 9,8 Zr, 17,5 Ti, 68,2 O	1,5 Cu, 3,2 Fe, 9,4 Zr, 18,4 Ti, 67,3 O	1,8 Cu, 1,4 Co, 7,3 Zr, 18,7 Ti, 70,8 O	2,7 Cu, 4,1 Ni, 8,4 Zr, 17,9 Ti, 66,8 O
Ce ₂ O ₃ +ZrO ₂ +TiO ₂	13,7Cu, 13,9 Mn, 2,1 Zr, 0,7Ce, 8,0 Ti, 61,6 O	15,9 Cu, 0,7 Ce, 13,9 Fe, 1,8 Zr, 7,6 Ti, 60,1 O	6,4 Cu, 2,4 Co, 1,6 Ce, 5,8 Zr, 17,2 Ti, 66,6 O	6,1 Cu, 1,2 Ce, 12,4 Ni, 4,1 Zr, 13,7 Ti, 62,5 O

Таблица 4.7 – Элементный состав поверхностного слоя толщиной ~3 нм композиций CuO+Co_xO_y/ПЭО-слой/Ti

ПЭО-покрытие/Ti	Элементный состав, ат.%					
	Cu	Co	O	C	Ti	Zr
ZrO ₂ +TiO ₂	$\frac{18,9}{22,5}$	$\frac{14,2}{24,8}$	$\frac{50,6}{42,4}$	$\frac{13,8}{6,2}$	$\frac{1,0}{1,7}$	$\frac{1,5}{2,4}$
Ce ₂ O ₃ +ZrO ₂ +TiO ₂	$\frac{22,2}{23,5}$	$\frac{15,5}{24,2}$	$\frac{46,0}{39,9}$	$\frac{15,6}{11,5}$	-	$\frac{0,5}{0,9}$

Примечание: в числителе приведены концентрации элементов в поверхностном, в знаменателе – в приповерхностном слое после травления аргоном на глубину ~ 3 нм

Из сравнения данных таблиц 4.6 и 4.7 следует, что переходные металлы концентрируются в поверхностном слое покрытий. Как и для покрытий, модифицированных оксидами никеля и меди (раздел 4.2.1), на поверхности модифициро-

ванных покрытий образуются «островки» или «корка» толщиной менее 5 мкм (оценка толщины из сравнения данных таблиц 4.6 и 4.7, и рисунка 4.8), содержащая оксиды переходных металлов.

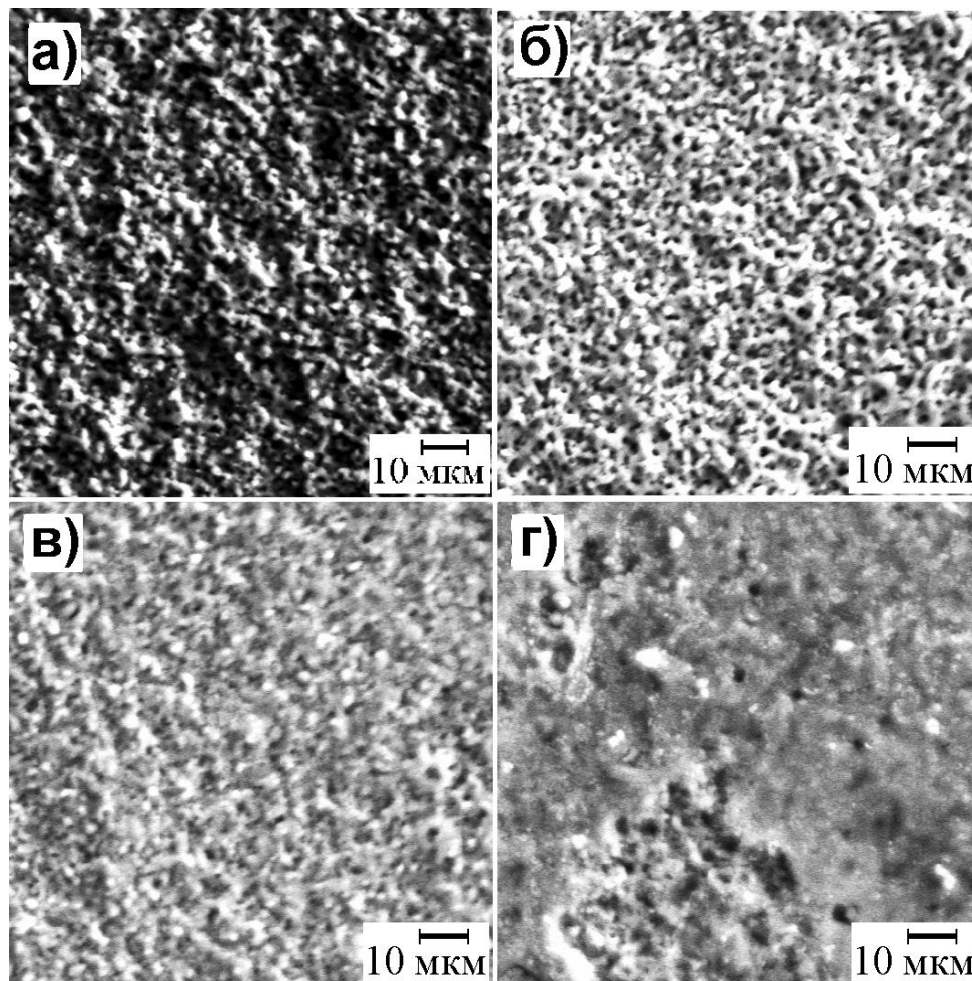


Рисунок 4.8 – Полученные на сканирующем электронном микроскопе снимки поверхности покрытий ZrO_2+TiO_2 (а, в) и $Ce_2O_3+ZrO_2+TiO_2$ (б, г) до (а, б) и после (в, г) модифицирования оксидами меди и марганца

Как показали каталитические исследования, все сформированные композиции активны в окислении CO в CO_2 в области температур 200–300 °C (рисунок 4.9). Согласно графикам зависимости конверсии CO от температуры (рисунок 4.9), ряды активности, определенные для Zr- и Ce-, Zr-содержащих модифицированных покрытий на титане, совпадают: $Cu-Mn > Cu-Co > Cu-Fe > Cu-Ni$. Наиболее активными являются медно-марганцевые оксидные композиции.

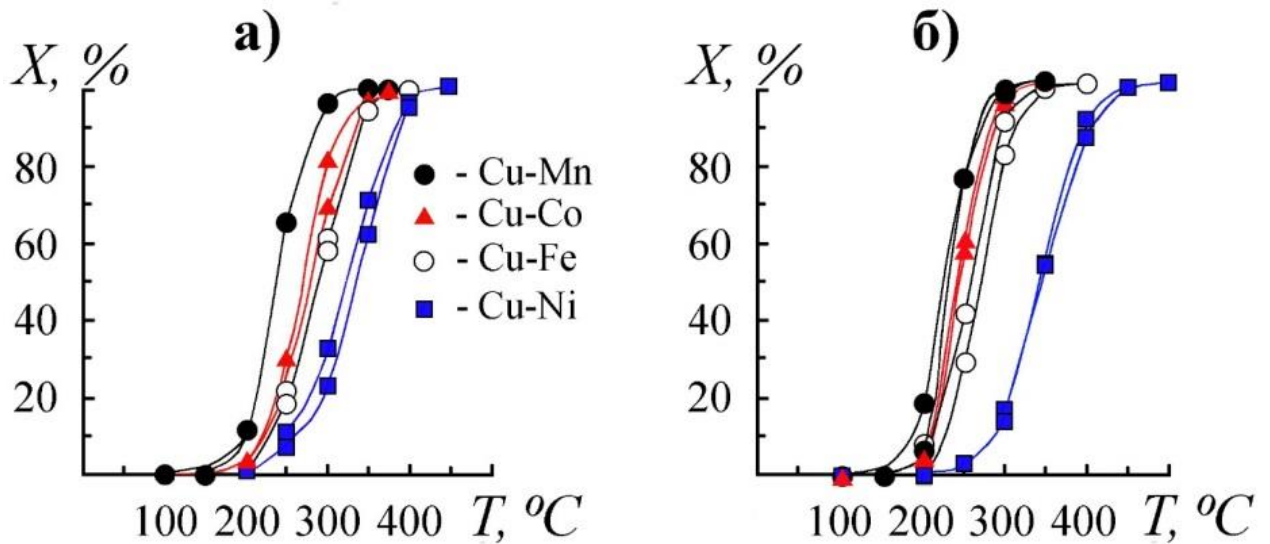


Рисунок 4.9 – Температурная зависимость конверсии СО для ПЭО-покрытий, модифицированных двойными системами оксидов переходных металлов (см. условные обозначения на рисунке). ПЭО-покрытия получены на титане ВТ1-0: а) в Zr-содержащем электролите, б) в Ce-, Zr-содержащем электролите

Таким образом, показано, что композиты $n\text{ZrO}_2+p\text{TiO}_2/\text{Ti}$ и $n\text{ZrO}_2+p\text{TiO}_2+z\text{CeO}_x/\text{Ti}$ могут служить основой для создания методом пропитки и отжига активных в окислении СО в CO_2 катализаторов на титановой основе, содержащих как благородные металлы, так и оксиды переходных элементов или системы оксидов. Полученные и изученные катализаторы перспективны для проверки их активности в катализе различных окислительно-восстановительных реакций. Композиты $n\text{ZrO}_2+p\text{TiO}_2/\text{Ti}$ и $n\text{ZrO}_2+p\text{TiO}_2+z\text{CeO}_x/\text{Ti}$ перспективны для формирования на их основе катализаторов с различными активными соединениями, наносимыми тем или иным способом на их поверхность.

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 $Zr(SO_4)_2$ и $Zr(SO_4)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ 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 $\sim 6-9$ % 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 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 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности покрытия $ZrO_2 + TiO_2$ появляются нано- и

микроразмерные кристаллы. Покрyтия $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2$ на титане с разным соотношением оксидов ZrO_2/TiO_2 стабильны по элементному и фазовому составу до 800 °С.

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 CO в CO_2 катализаторы, содержащие как благородные металлы, так и оксиды переходных металлов. Сочетая методы плазменно-электролитического оксидирования и экстракционного пиролиза получены покрытия с гидроксиапатитом $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$ и ZrO_2 на титановой основе, перспективные для применения в биомедицинской практике.

Список сокращений и обозначений

ПЭО – плазменно-электролитическое оксидирование

ПЭО-покрытие – покрытие, сформированное методом плазменно-электролитического оксидирования

ПЭО-структуры – покрытия, различающиеся морфологией поверхности и набором оксидов, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования

МДО – микродуговое оксидирование

РЭС – рентгеноэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СЭМ-снимки – снимки, полученные на электронном сканирующем микроскопе

РФА – рентгенофазовый анализ

ГАП – гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

ТБФ – трибутилфосфат $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$

Ат.% – атомные проценты

Вес.% – весовые проценты

Me – металл

Список литературы

1. Шевченко М.А., Рубан А.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. № 9. – С. 2–8.
2. Калинович Д.Ф., Кузнецова Л.И., Денисенко Э.Т. Диоксид циркония: свойства и применение // Порошковая металлургия. – 1987. № 11. – С. 98–103.
3. Калита В.И. Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах // Физика и химия обработки материалов. – 2000. № 5. – С. 28–45.
4. Kaluđerović M.R., Schreckenbach J.P., Graf H.-L. Zirconia coated titanium for implants and their interactions with osteoblast cells // Materials Science and Engineering C. – 2014. – V. 44, – P. 254–261.
5. Reddy B.M., Reddy G.K., Rao K.N., Ganesh I., Ferreira J.M.F. Characterization and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{and ZrO}_2$) mixed oxides synthesized by microwave-induced solution combustion technique // Journal of Materials Science. – 2009. – V. 44, № 18. – P. 4874–4882.
6. Кузнецова Т.Г., Садыков В.А. Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 886–905.
7. Гордиенко П.С., Ефименко А.В., Семенова Т.Л. Закономерности синтеза и физико-химические свойства оксидных структур анодных пленок диоксида циркония. Владивосток: Дальнаука, 2001. – 94 с.
8. Yamamura H., Nishino H., Kakinuma K., Nomura, K. Electrical conductivity anomaly around fluorite-pyrochlore phase boundary // Solid State Ionics. – 2003. – V. 158, N. 3–4. – P. 359–365.
9. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of CeO_2 -based materials // Chemical Reviews. – 2016. – V. 116, № 10. – P. 5987–6041.
10. Trovarelli A. Catalysis by ceria and related materials. London: Imperial Col-

lege Press, 2002. – 528 p.

11. Туракулова А.О., Залетова Н.В., Лунин В.В. Зависимость кислородообменных свойств $\text{Ce}_{0.5}\text{-Zr}_{0.5}\text{O}_2$ от метода синтеза // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 8. – С. 1442–1447.

12. Du Y., Du M., Qiao Y., Dai J., Xu J., Yang P. Ce^{4+} doped TiO_2 thin films: characterization and photocatalysis // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69, № 6. – С. 742–746.

13. Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А. Разработка наноструктурированных многокомпонентных каталитических материалов и покрытий на основе Pt, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 11. – С. 1351–1358.

14. Fan C.M., Xue P., Sun Y.P. Preparation of nano- TiO_2 doped with cerium and its photocatalytic activity // Journal of Rare Earths. – 2006. – V. 24, № 3. – P. 309–313.

15. Di S.C., Guo Y.P., Lv H.W., Yu J., Li Z.W. Microstructure and properties of rare earth CeO_2 -doped TiO_2 nanostructured composite coatings through micro-arc oxidation // Ceramics International. – 2015. – V. 41, № 5. – P. 6178–6186.

16. Ishizawa H., Ogino M. Thin hydroxyapatite layers formed on porous titanium using electrochemical and hydrothermal reaction // Journal of Materials Science. – 1996. – V. 31, № 23. – P. 6279–6284.

17. Schreckenbach J.P., Marx G., Schlottig F., Textor M., Spencer N.D. Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical applications // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 1999. – V. 10, № 8. – P. 453–457.

18. De Aza P.N., De Aza A.H., De Aza S. Crystalline bioceramic materials. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. – 2005. – V. 44, № 3. – P. 135–145.

19. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997. – 185 с.

20. Avila P., Montes M., Miró E.E. Monolithic reactors for environmental applications – A review on preparation technologies // Chemical Engineering Journal. –

2005. – V. 109, № 1. – P. 11–36.

21. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий // Тр. Моск. ин-та нефти и газа им. И.М. Губкина. 1985. – Вып. 185. – С. 54–56.

22. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. – 128 с.

23. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.

24. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электролитических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М.: Изд-во «Старая Басманная», 2012. – 496 с.

25. Гордиенко П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1996. – 216 с.

26. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. – 232 с.

27. Руднев В.С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения // Защита металлов. – 2008. – Т. 44, №3. – С. 283–292.

28. Гурко А.Ф., Жуков Г.И., Фесенко А.В., Огенко В.М. Формирование и модифицирование анодных покрытий на алюминии в искровом режиме // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57, № 3. – С. 304–307.

29. Malyshev V.N., Zorin K.M. Features of microarc oxidation coatings formation technology in slurry electrolytes // Applied Surface Science. – 2007. – V. 254, № 5. – P. 1511–1516.

30. Matykina E., Arrabal R., Monfort F., Sceldon P., Thompson G.E. Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions // Applied Surface Science. – 2008. – V. 255, № 5. – P. 2830–2839.

31. Arrabal R., Matykina E., Viejo F. R., Skeldon P., Thompson G.E., Merino M.C. AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles // *Applied Surface Science*. – 2008. – V. 254, № 21. – P. 6937–6942.
32. Снежко Л.А., Павлюс С.Г., Черненко В.И. Анодный процесс при формовке силикатных покрытий // *Защита металлов*. – 1984. – Т. 20, № 2. – С. 292–295.
33. Яровая Т.П., Гордиенко П.С., Руднев В.С., Недозоров П.М., Завидная А.Г. Электрохимический синтез на поверхности вентильных металлов тонких пленок, содержащих оксиды переходных элементов // *Электрохимия*. – 1994. – Т. 30, № 11. – С. 1395–1396.
34. Щукин Г.Л., Беланович А.Л., Савенко В.П., Ивашкевич Л.С., Свиридов В.В. Микроплазменное анодирование алюминия и его медьсодержащего сплава в растворе гексафторцирконата калия // *Журнал прикладной химии*. – 1996. – Т. 69, № 6. – С. 939–941.
35. Yao Z., Jiang Y., Jiang Z., Wang F., Wu Z. Preparation and structure of ceramic coatings containing zirconium oxide on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – V. 205, № 1–3. – P. 303–307.
36. Mu W.Y., Han Y. Characterization and properties of the MgF_2/ZrO_2 composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – V. 202, № 17. – P.4278–4284.
37. Руднев В.С., Килин К.Н., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Яровая Т.П., Кайдалова Т.А. Оксидно-фосфатные слои с соединениями циркония на титане // *Защита металлов*. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 600–606.
38. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Кайдалова Т.А. Оксидные слои с фосфатами титана и циркония // *Журнал неорганической химии*. – 2008. – Т. 53, № 9. – С. 1445–1450.
39. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г. Плазменное электролитическое оксидирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах. Владивосток: Дальнаука, 2008. – 144 с.
40. Патент РФ № 2323278: Способ получения на титане и его сплавах по-

крытий, содержащих оксид циркония / Руднев В.С., Яровая Т.П., Килин К.Н.; опубл. 27.04.2008. Бюл. №12.

41. Руднев В.С., Килин К.Н., Яровая Т.П., Недозоров П.М. Оксидные цирконийсодержащие пленки на титане // Защита металлов. – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 69–71.

42. Патент РФ № 2367519: Способ получения смешанных оксидов церия и циркония / Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М.: опубл. 20.09.2009. Бюл. №26.

43. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 519 с.

44. Лучинский Г.П. Химия титана. – М.: Изд-во «Химия», 1971. – 472 с.

45. Минералы / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бондштедт-Куплетской. Простые окислы. Т. 2, Вып. 2. – М.: Наука, 1965. – 342 с.

46. Цвикер У. Титан и его сплавы. – М.: Изд-во «Металлургия», 1979. – 511 с.

47. Smyth J.R., Jacobsen S.D., Hazen R.M., Comparative crystal chemistry of dense oxide minerals // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2000. – V. 41. – P. 157–186.

48. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. Т. 1. – С. 295–301.

49. Уракаев Ф.Х., Орынбеков Е.С., Назаркулова Ш.Н., Тюменцева О.А., Чупахин А.П., Шевченко В.С., Юсупов Т.С., Кетегенов Т.А. Перспективы применения методов механической активации для получения пигментов на основе диоксида титана из отходов титаномагниевого производства // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005, № 13, – С. 317–323.

50. Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2012. – V. 24, № 19. – P. 1–6.

51. Kim B., Kim D., Cho D., Cho S., Bactericidal effect of TiO_2 photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria // Chemosphere. – 2003. – V. 52, № 1. – P.

277–281.

52. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107, №7. – P. 2891–2959.

53. Аракелян В.М., Арутюнян В.М., Шахназарян Г.Э., Степанян Г.М., Оганесян А.Р. Фотоэлектрохимическое получение водорода с использованием металлоксидных полупроводниковых фотоэлектродов // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2006. – Т. 43, № 11. – С. 78-84.

54. Zhao Y, Li C.Z., Liu X.H., Gu F., Jiang H.B., Shao W., Zhang L., He Y. Synthesis and optical properties of TiO₂ nanoparticles // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61, № 1. – P. 79–83.

55. Paulose M., Shankar K., Yoriya S., Prakasam H.E., Varghese O.K., Mor G.K., Latempa T.A., Fitzgerald A., Grimes C.A. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110, № 33. – P. 16179–16184.

56. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications. ВКС. Tokyo, 1999. – 176 p.

57. Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.Б., Третьяков Ю.Д. Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂, полученных анодным окислением // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – Т.45, №1. – С. 65–69.

58. Блюменталь У.Б. Химия циркония. – М: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 345 с.

59. Миллер Г.Л. Цирконий. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1955. – 391 с.

60. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. – М.: ГЕОС, 2012. – 428 с.

61. Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. – М.: Наука, 1978. – 183 с.

62. Горяева А.М., Еремин Н.Н., Урусов В.С. Атомистическое компьютерное моделирование полиморфных модификаций ZrO_2 и HfO_2 // Сборник тезисов II всероссийской молодежной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Миасс-2010, – С. 147–148.

63. Антонов В.А., Арсеньев П.А., Багдасаров Х.С., Рязанцев А.Д. Высокотемпературные окисные материалы на основе двуокиси циркония – М.: 1982. – С. 4–32.

64. Scott H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system // Journal of Materials Science. – 1975. – V. 10, № 9. – P.1527–1535.

65. Matsumoto S. Recent advances in automobile exhaust catalysts // Catalysis Today. – 2004. – V. 90, № 3-4. – P. 183–190.

66. Харланов А.Н., Туракулова А.О., Лунина Е.В., Муравьева Г.П., Лунин В.В. Термические превращения в ZrO_2 , легированном оксидами иттрия и лантана // Вестник московского ун-та. Серия 2. Химия. – 1998. – Т. 39, № 3. – С. 162–165.

67. Чумакова Н.Н., Кузевич О.В., Орданьян С.С., Пантелеев И.Б. Керамические композиционные материалы в системе $ZrO_2 - ZrN - Al_2O_3$ // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2010. – Т. 34, № 8. – С. 13-16.

68. Salomatina O.V., Kuznetsova T.G., Korchagina D.V., Paukshtis E.A., Moroz E.M., Volcho K.P., Barkhash V.A., Salakhutdinov N.F. Effects of the properties of SO_4/ZrO_2 solid catalysts on the products of transformation and reaction mechanism of R-(+)-limonene diepoxides // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – V. 269, № 1-2. – P. 72–80.

69. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. Каталитические свойства диоксида циркония модифицированного вольфрамат-анионами в реакции изомеризации н-гептана // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52, № 2. – С. 104-108.

70. Kašpar J., Formasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // Catalysis Today. – 2003. – V. 77, № 4. – P. 419–449.

71. Иванова А.С. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO_2 // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50, № 6. – С. 831-849.

72. Леонов А.И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. – Л.: Наука, 1970. – 201 с.
73. Справочник химика / Под ред. Перельмана В.И. – Л.: Химия, 1971. – С. 381.
74. Глушкова В.Б., Сазонова Л.В. Влияние добавок редкоземельных окислов на полиморфизм двуокиси циркония // В кн.: Химия высокотемпературных материалов. – Л.: Наука, 1967. – С. 83-90.
75. Sheu T.S., Tien T.Y., Chen I.W. Cubic-to-tetragonal (t') transformation in zirconia-containing system // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1992. – V. 75, № 5. – P. 1108–1116.
76. Konner R., Ricken M., Nolting J., Riess I. Phase transformations in reduced ceria: determination by thermal expansion measurements // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1989. – V. 78, № 1. – P. 136–147.
77. Conesa J.C. Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide // *Surface Science*. – 1995. – V. 339, № 3. – P. 337–352.
78. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., de Leitenburg C., Dolcetti G. Some recent developments in the characterization of ceria based catalysts // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – V. 323–324. – P. 584–591.
79. Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Рычков В.Н., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Исследование кислородной емкости церийсодержащих оксидов различного состава для катализаторов очистки выхлопных газов автомобилей // *Катализ в промышленности*. – 2007. – № 6. – С. 39–45.
80. Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А., Куцев С.В., Тельнова Г.Б. Формирование пористой структуры многокомпонентных покрытий блочных катализаторов очистки газов // *Перспективные материалы*. – 2007, № 4. – С. 37–40.
81. Круглова М.А., Ярошенко М.П. Синтез цирконийалюминиевой оксидной системы и исследование ее формирования // *Журнал прикладной химии*. – 2007. – Т. 80, № 9. – С. 1425–1431.
82. Montebelli A., Visconti C.G., Groppi G., Tronconi E., Cristiani C., Ferreira C., Kohler S. Methods for the catalytic activation of metallic structured substrates // *Ca-*

talysis Science & Technology. 2014. V. 4, № 9 – P. 2846-2870.

83. Wang P., Li J.P., Guo Y.C., Wang J.L., Yang Z., Liang M.X. The formation mechanism of the composited ceramic coating with thermal protection feature on an Al-12Si piston alloy via a modified PEO process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 682. – P. 357–365.

84. Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А., Шулепко Е.К., Слонова А.И., Уткин В.В. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор // *Защита металлов*. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 471–486.

85. Jiang B.L., Wang Y.M., Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys // *Surface engineering of light alloys / Edited by Hanshan Dong - Boston, New York, Washington: CRC Press. Woodhead Publishing Limited*. – 2010. – P. 110–154.

86. Харитонов Д.Ю., Гуцевич Е.И., Новиков Г.И., Фридман А.А. О механизме импульсного электролитно-искрового оксидирования алюминия в концентрированной серной кислоте – М.: ЦНИИ информ. и техн.-экон. исслед. по атом. науке и технике, 1988. – 17 с.

87. Руднев В.С. Рост анодных оксидных слоев в условиях действия электрических разрядов // *Защита металлов*. – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 296–302.

88. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск: Наука, 1991. – 168 с.

89. Суминов И.В, Белкин П.Н, Эпельфельд А.В, Людин В.Б, Крит Б.Л, Борисов А.М. Плазменно–электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов в 2-х томах, Том II. – М: Техносфера, 2011. – 512 с.

90. Шаталов В.К., Лысенко А.Л. Закономерности роста оксидных пленок при микродуговом оксидировании титановых сплавов: Учебное пособие / Под ред. В.К. Шаталова. — М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 100 с.

91. Shrestha S., Dunn B.D. Plasma electrolytic oxidation and anodised aluminium alloys for spacecraft applications // *In: Surface engineering of light alloys / Edited by Hanshan Dong - Boston, New York, Washington: CRC Press. Woodhead Publishing Limited*. – 2010. – P. 603–641.

92. Тихоненко В.В., Шкилько А.М. Метод микродугового оксидирования // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 2, № 13(56) – С. 13–18.
93. Руднев В.С. Анодно-оксидные слои сложного состава и перспективы их применения для покрытий на легких сплавах // Технология легких сплавов. – 2007, № 2. – С. 121–126.
94. Малышев В.Н., Марков Г.А., Федоров В.А. Особенности строения и свойства покрытий, наносимых методом микродугового оксидирования // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1984, № 1. – С. 26–27.
95. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые микроплазменные процессы в растворах электролитах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 255 с.
96. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. – Л.: Наука, 1990. – 200 с.
97. Гюнтершульце А., Т. Бетц. Электролитические конденсаторы – М.: Оборонгиз, 1938. – 198 с.
98. Егоркин В.С., Вялый И.Е., Синябрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков С.В. Формирование ПЭО–покрытий на титане в микросекундном импульсном режиме // Вестник ДВО РАН. – 2014, № 2. – С. 46–51.
99. Ерохин А.Л., Любимов В.В., Ашитков Р.В. Модель формирования оксидных покрытий при плазменно–электролитическом оксидировании алюминия в растворах силикатов // Физика и химия обработки материалов. – 1996, № 5. – С. 39–44.
100. Dehnavi V. Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation // Electronic Thesis and Dissertation Repository. – 2014. – Paper 2311.
101. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Шулепко Е.К., Слонова А.И. Микродуговое оксидирование // Вестник МГТУ. Серия Машиностроение. – 1992, № 1. – С.34–56.
102. Ракоч А.Г., Мелконьян К.С., А.А. Гладкова., Пустов Ю.А., Савва В.В., Кузнецов Д.В., // Физика и химия обработки материалов. – 2015, № 5. – С. 35–43.
103. Петросянц А.А., Малышев В.Н., Федоров В.А., Марков Г.А. Кинетика

изнашивания покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования // Трение и износ. – 1984. – Т. 5, №2. – С. 350-353.

104. 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.

105. Тимошенко А.В., Гут С., Опара Б.К., Пшибылович К., Магурова Ю.В. Влияние силикатных добавок в растворе гидроксида натрия на строение оксидных покрытий, сформированных на сплаве Д16Т в режиме микродугового оксидирования // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 175–180.

106. Гордиенко П.С., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Кайдалова Т.А. В сб.: Защитные покрытия. Физико-химические свойства. Владивосток: ДВО АН СССР, 1991. – С. 31.

107. Руднев В.С., Яровая Т.П., Майстренко Ю.А., Недозоров П.М., Руднев А.С., Гордиенко П.С. Исследование элементного состава Со- и Zr-содержащих анодных пленок методом лазерной масс-спектрометрии // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т.68, № 10. – С. 1643–1645.

108. Патент 2049162 России, МКИ7 С25 Д11/06. Способ получения защитных покрытий на вентильных металлах и их сплавах / Яровая Т.П., Гордиенко П.С., Недозоров П.М., опубл. 27.11.95. Бюл. № 33.

109. Килин К.Н., Руднев В.С., Недозоров П.М., Яровая Т. П. Некоторые характеристики цирконийсодержащих анодных пленок на алюминии // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, №3. – С. 285–291.

110. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L, Tyrina L.M., Nedozorov P.M., Gordienko P.S. Anodic spark deposition of P, Me(II) or Me(III) containing coating on aluminium and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2001. – V. 497, № 1–2. – P. 150–158.

111. Четырбоцкий А.Н., Лукиянчук И.В., Руднев В.С. Кинетика островкового роста анодно-искровых покрытий // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 3. – С. 536–539.

112. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В., Жемчужин С.Г. Гидролиз циркония (IV) в водных растворах // Журнал неорганической химии. – 1961. – Т. 6, № 3. С. 1233-1246.
113. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. – М.: Наука, 1965. – 240 с.
114. Chen Z., Wu N.Q., Singh J., Mao S.X. Effect of Al_2O_3 overlay on hot-corrosion behavior of yttria-stabilized zirconia coating in molten sulfate-vanadate salt // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 443, № 1–2. – P. 46–52.
115. Miyoshi K., Farmer S.C., Sayir A. Wear properties of two-phase $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ceramics at temperatures from 296 to 1073 K // *Tribology International*. – 2005. – V. 38, № 11-12. – P. 974-986.
116. Sohn Y.H., Lee E.Y., Nagaraj B.A., Biederman R.R., Sisson R.D.Jr., Microstructural characterization of thermal barrier coatings on high pressure turbine blades // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – V. 146–147. – P. 132–139.
117. Vasiliev A.L., Padture N.P. Coatings of metastable ceramics deposited by solution-precursor plasma spray: II. Ternary $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system // *Acta Materialia*. – 2006. V. 54, № 18. – P. 4921-4928.
118. Zhang Y.S., Chen J.M., Hu L.T., Liu W.M., Pressureless-sintering behavior of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60, № 17-18. – P. 2302–2305.
119. Liu J., Byeon J.W., Sohn Y.H., Effects of phase constituents/microstructure of thermally grown oxide on the failure of EB-PVD thermal barrier coating with NiCoCrAlY bond coat // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 200, № 20–21. – P. 5869–5876.
120. Lee B.T., Han J.K., Saito F. Microstructure of sol-gel synthesized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nano-composites studied by transmission electron microscopy // *Materials Letters*. – 2005. – V. 59, № 2-3. – P. 355–360.
121. Luo H., Cai Q., He J., Wei B. Preparation and properties of composite ceramic coating containing $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ on AZ91D magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation // *Current Applied Physics*. – 2009. – V. 9, № 6. – P. 1341–1346.

122. Wang P., Li J., Guo Y., Yang Z., Wang J. Effects of yttrium ion on formation mechanism of ZrO_2 - Y_2O_3 ceramic coatings formed by plasma electrolytic oxidation on Al-12Si alloy // *Journal of Wuhan University of technology, materials science edition*. – 2014. – V. 29, № 5. – P. 1044–1048.

123. Xiaojun W., Xiangdong L., Yongzhen L., Chunxia H., Yuehe D. Effects of Ce(III) on rate of formation and phase compositions of ceramic coatings formed on surface of ZAlSi12Cu2Mg1 by microarc oxidation // *Journal of Rare Earths*. – 2007. – V. 25, Supplement 1. – P. 82–85.

124. Huang Y., Wang Y., Ning C., Nan K., Han Y. Preparation and properties of a cerium-containing hydroxyapatite coating on commercially pure titanium by micro-arc oxidation // *Rare Metals*. – 2008. – V. 27, № 3. – P. 257–260.

125. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М. Плазменно-электролитическое формирование церийсодержащих поверхностных структур на титане и алюминии // *Журнал физической химии*. – 2008. – Т. 82, № 5. – С. 945–948.

126. Руднев В.С., Яровая Т.П., Кайдалова Т.А., Недозоров П.М. Получение церийсодержащих пленок на титане и алюминии // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т.44, № 6. – С. 672–676.

127. Васильева М.С., Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Wiedenmann F., Wybornov S., Яровая Т.П., Jiang X. Каталитическая активность Ce-, Zr- и Mn-содержащих слоев на титане в процессе газификации биомассы // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2012. – Т. 20. – С. 173–180.

128. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Wiedenmann F., Wybomov S., Yarovaya T.P., Jiang X. Thermal behavior and catalytic activity in naphthalene destruction of Ce-, Zr- and Mn-containing oxide layers on titanium // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 258, № 2. – P. 719–726.

129. Shen D., Ma H., Guo C., Cai J., Li G, He Donglei , Yang Q. Effect of cerium and lanthanum additives on plasma electrolytic oxidation of AZ31 magnesium alloy // *Journal of Rare Earths*. – 2013. – V. 31, №. 12. – P. 1208–1213.

130. Lim T.S., Ryu H.S., Hong S.H. Electrochemical corrosion properties of CeO_2 -containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic

oxidation // Corrosion Science. – 2012. – V.62. – P. 104–111.

131. Руднев В.С., Богута Д.Л., Недозоров П.М., Кайдалова Т.А. Оксидно-фосфатные слои, формируемые в полифосфатных электролитах на вентильных металлах // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 2. – С. 257–263.

132. Руднев В.С., Богута Д.Л., Яровая Т.П., Морозова В.П., Руднев А.С., Гордиенко П.С. Микроплазменное оксидирование сплава алюминия в водных электролитах с комплексными анионами полифосфат- Mg^{2+} // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, №5. – С. 520–523.

133. Руднев В.С., Яровая Т.П., Коньшин В.В., Кайдалова Т.А., Морозова В.П., Гордиенко П.С., Богута Д.Л., Белик Е.Н., Руднев А.С. Микроплазменное оксидирование сплава алюминия в водных растворах циклогексафосфата натрия и азотнокислых солей лантана и европия // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 6. – С. 575–581.

134. Руднев В.С., Яровая Т.П., Богута Д.Л., Панин Е.С., Гордиенко П.С. Влияние мольного отношения полифосфат/Me в водном электролите на состав анодно-искровых слоев на сплавах алюминия // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 12. – С. 1457–1462.

135. Справочник металлиста. Том 2. / под ред. А.Г. Рахштадта и В.А. Брострема. – М.: Машиностроение, 1976. – 720 с.

136. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. – Л.: Машиностроение, 1977. – 112 с.

137. Бобров Н.Н., Леонов А.С., Белов А.Н., Демидов М.Б., Титов В.П., Ваннин Е.А., Липишанов П.П. Новые приборы для испытаний каталитических и сорбционных свойств материалов // Катализ в промышленности. – 2005. № 2. – С. 50-58.

138. 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 $Zr(SO_4)_2$ // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т.46, №6. – С.634–639.

139. Малышев И.В., Руднев В.С., Курявый В.Г., Ткаченко И.А. Структура и

некоторые свойства Zr-анодных слоев на титане // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия: сборник статей по материалам международной школы-семинара. Петрозаводск-Урозеро, Россия / Федерал. Агентство по образованию, ГОУВПО «КГПУ». – Петрозаводск: Изд-во КГПУ, – 2010. – С. 4–5.

140. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M., Malyshev I.V. Formation and some properties of plasma-electrolytic protective oxide coating on aluminum and titanium. 9-th International Frumkin Symposium «Electrochemical technologies and materials for 21st century». Moscow, – 2010. – P. 182.

141. Малышев И.В., Руднев В.С., Тырина Л.М. Покрытия на титане с оксидами циркония для применения в сорбции и катализе // Материалы III Международного симпозиума по сорбции и экстракции "Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы". 20-24 сентября 2010 г. Владивосток, Россия, – С. 113 – 116.

142. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Адигамова М.В., Ваганов-Вилькинс А.А., Малышев И.В., Черных И.В. Структура и некоторые свойства многокомпонентных оксидных слоев на титане // 5-й международный симпозиум «Химия и химическое образование» 12–18 сентября 2011 г. Владивосток, Россия. – С. 250–251.

143. Руднев В.С., Адигамова М.В., Малышев И.В., Ваганов-Вилькинс А.А. Гетерогенные многофункциональные оксидные слои на алюминии и титане // Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» г. Москва. С. 363.

144. Вовна В.И., Гнеденков С.В., Гордиенко П.С., Кузнецов М.В., Синяев С.Л., Чердиченко А.И., Хрисанфова О.А. Рентгеноэлектронное исследование поверхностных слоев на титане, полученных методом микродугового оксидирования // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 10. – С. 1208–1211.

145. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Устинов А.Ю., Недозоров П.М. Углерод в оксидных слоях, формируемых действием электрических разрядов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т.47, № 3. – С. 277–285.

146. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. Микрогранулы на по-

верхности анодных пленок // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т.45, №1. – С.75–77.

147. 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 $ZrO_2 + CeO_x + TiO_2/Ti$ и исследование их характеристик // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 517–524.

148. 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.

149. 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.

150. Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. II. Update // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 275. – P. 214–224.

151. Штефан В.В., Смирнова А.Ю. Получение Ce-, Zr-, Cu-содержащих оксидных покрытий на титане методом микродугового оксидирования // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 12. – С. 1309–1316.

152. Малышев И.В. Покрытия с оксидами циркония на титане // Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике. 11-13 мая 2011 г. Владивосток, – С. 58–60.

153. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Wybornova S., Staedler Tosten, Васильева М.С. Организация поверхности многокомпонентных оксидных покрытий на титане // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 627–630.

154. Khokhryakov Ye.E., Butyagin P.I., Mamaev A.I. Formation of dispersed particles during plasma oxidation // Journal of Materials Science. – 2005. – V. 40, №

11. – P. 3007–3008.

155. Rudnev V.S., Lukiyanichuk I.V., Adigamova M.V., Morozova V.P., Tkachenko I.A. The effect of nanocrystallites in the pores of PEO coatings on their magnetic properties // *Surface & Coatings Technology*. – 2015. – V. 269. – P. 23-29.

156. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. Iron-containing coatings obtained by microplasma method on aluminum with usage of homogeneous electrolytes // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258, № 7. – P. 2761–2765.

157. Владимиров Б.В., Крит Б.Л., Людин В.Б., Морозова Н.В., Российская А.Д., Суминов И.В., Эпельфельд А.В. Микродуговое оксидирование магниевых сплавов (обзор) // *Электронная обработка материалов*. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 1-38.

158. Снежко Л.А. Природа анодного газа при плазменно-электролитическом оксидировании // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2014. – Т. 50, № 6. – С. 579-582.

159. Васильева М.С., Руднев В.С., Смирнов И.С. Влияние условий термообработки на каталитическую активность системы MnO_x , $SiO_2/TiO_2/Ti$ // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86, № 1. – С. 123–126.

160. Jiang X., Zhang L., Wybornov S., Staedler T., Hein D., Wiedenmann F., Krumm W., Rudnev V., Lukiyanichuk I. Highly efficient nanoarchitected Ni_5TiO_7 catalyst for biomass gasification // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2012. – V. 4, № 8. – P. 4062–4066.

161. Butyagin P.I., Khokhryakov Ye.V., Mamaev A.I. Microplasma systems for creating coatings on aluminium alloys // *Materials Letters*. – 2003. V. 57, № 11, – P. 1748-1751.

162. Лысенко А.Е., Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А. О термоустойчивости плазменно-электролитических анодных плёнок на алюминии и титане // *Коррозия: материалы, защита*. – 2008, № 3, – С. 25–29.

163. Килин К.Н. Анодные покрытия с оксидами и фосфатами циркония на алюминии и титане: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 – Владивосток, 2011. – 139 с.

164. Синябрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Скоробогатова Т.М., Егоркин В.С.

Особенности поведения защитных покрытий на сплавах титана. I. Свободная коррозия в растворе хлорида натрия // Коррозия: материалы, защита. – 2005, № 10. – С. 19–25.

165. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. Titanium in medicine: Material science, surface science, engineering, biological response and medical applications // Berlin, Germany: Springer-Verlag; – 2001. – 1002 p.

166. Kaluđerović M.R., Schreckenbach J.P., Graf H.L. Review. Titanium dental implant surfaces obtained by anodic spark deposition - From the past to the future // Materials Science and Engineering C. – 2016. – V. 69. – P. 1429–1441.

167. 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.

168. Roh H.S., Potdar H.S., Jun K.W., Han S.Y., Kim J.W. Low temperature selective CO oxidation in excess of H₂ over Pt/Ce-ZrO₂ catalysts // Catalysis Letters. – 2004. – V. 93, № 3–4. – P. 203–207.

169. Турко Г.А., Иванова А.С., Плясова Л.М., Литвак Г.С., Рогов В.А., Славинская Е.М., Полухина И.А., Носков А.С. Влияние условий синтеза и природы переходного металла (Mn, Fe, Co) на свойства Ce-Zr-Y-La-M-O-систем // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 150–160.

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

171. 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 & Coatings Technology. – 2013. – V. 231. – P. 433-438.

172. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. Новосибирск: Наука. 1987. 536 с.

173. Ефремов Н.В., Голоссман Е.З. Основы приготовления и формирования никельмедных каталитических систем на различных носителях и промышленные катализаторы на их основе // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47. № 5. – С. 805-817.

174. Alayon E.M.C., Singh J., Nachtegaal M., Harfouche M., van Bokhoven J.A. On highly active partially oxidized platinum in carbon monoxide oxidation over supported platinum catalysts // Journal of Catalysis. – 2009. – V. 263. – P. 228-238.

Лист благодарностей

Владимиру Сергеевичу Рудневу, а также всем сотрудникам лаборатории Плазменно-электролитических процессов, принимавших участие в выполнении ряда экспериментов, подготовке публикаций. Отдельно выражаю искреннюю благодарность с.н.с., к.х.н. Лукиянчук И.В., н.с., к.х.н. Адигамовой М.В. и н.с. Яровой Т.П. за помощь в выполнении и оформлении диссертационной работы.

Часть экспериментального материала, используемого в диссертационной работе, была получена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН, в том числе:

- шероховатость покрытий на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе измерена Добржанским П.В. и к.х.н. Дмитриевой Е.Э.;
- съемки рентгенограмм покрытий и определение кристаллических фаз в их составе выполнены с.н.с., к.х.н. Кайдаловой Т.А.;
- элементный состав покрытий методом микрозондового рентгеноспектрального анализа определен к.х.н. Недозоровым П.М.;
- определение состава покрытий методом рентгеноэлектронной спектроскопии выполнено д.ф.-м.н., профессором Устиновым А.Ю.;
- часть снимков поверхности на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения получены с.н.с., к.х.н. Курявым В.Г.;
- противокоррозионные характеристики покрытий оценены с.н.с., к.х.н. Егоркиным В.С.;
- модифицирование поверхности покрытий методом экстракционно-пиролитического синтеза осуществлено сотрудниками лаборатории Переработки минерального сырья ИХ ДВО РАН, под руководством д.х.н. Медкова М.А.

Автор признателен сотрудникам ИХ ДВО РАН и всем коллегам принимавшим участие и оказавшим ценную помощь при выполнении обобщенных в диссертации исследований.