

МІНІСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
"ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ"

Н.Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, М. В. МАЙБА

**КОНВЕРСИОННЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА
СПЛАВАХ ТИТАНА**

Монография

Харьков 2015

УДК 621.35
ББК 34.663.26
С 22

Рецензенты: *В. Д. Калугин*, д-р хим. наук, проф., профессор кафедры специальной химии и химической технологии Национального университета гражданской защиты Украины,
Г.В. Лисачук, д-р техн. наук, проф., начальник НИЧ Национального технического университета «ХПИ»

Печатается по решению ученого совета Национального технического университета «ХПИ», протокол № 1 от 7.02.2014 г.

Сахненко Н.Д.

С 22 Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана : монография Н.Д. Сахненко, М.В. Веды, М.В. Майба. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2015 . – 176 с. ISBN

Рассмотрены современные электрохимические технологии поверхностной обработки сплавов титана для создания защитных, антифрикционных, диэлектрических и каталитически-активных материалов. Освещены физико-химические основы процессов плазменно-электролитического формирования конверсионных и композиционных покрытий. Детально рассмотрены отдельные стадии электродных реакций, закономерности влияния компонентов электролита и параметров электролиза на состав, структуру и морфологию синтезированных материалов. Значительное внимание уделено вопросам совершенствования технологии композитов на основе активных диэлектриков, фторпластнаполненных и смешанных оксидов, в том числе редких и тугоплавких металлов.

Монография рассчитана на специалистов в области химических технологий, а также преподавателей, аспирантов и студентов высших учебных заведений.

Ил. 62. Табл. 36. Библиогр. 180 назв.

УДК 621.35

ББК 34.663.26

© Н.Д. Сахненко, М.В. Веды,
М.В. Майба, 2015 г.

ISBN

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И СОКРАЩЕНИЙ

a	– константа Тафеля;
a_M	– активность ионов, моль/дм ³ ;
b	– константа Тафеля;
b_a	– постоянная Тафеля для анодной реакции, В;
b_c	– постоянная Тафеля для катодной реакции, В;
c_M	– концентрация ионов металла, моль/дм ³ ;
D	– коэффициент диффузии, м ² /с;
E	– электродный потенциал, В;
E^0	– стандартный потенциал, В;
E_g	– напряженность поля в оксидной пленке, В/м;
$E_{кор}$	– потенциал коррозии, В;
$E_{п}$	– потенциал пика, В;
$E_{п/2}$	– потенциал полупика, В;
E_c	– стационарный потенциал, В;
F	– число Фарадея, А·с/моль;
h	– толщина покрытия, мкм;
H_V	– микротвердость покрытий, МН/м ² ;
$I_{кор}$	– ток коррозии, А;
$j_{кор}$	– плотность тока коррозии, А/м ² ;
j_k	– плотность катодного тока, А/дм ² ;
j_0	– плотность тока обмена, А/дм ² ;
$j_{п}$	– плотность тока пика, А/дм ² ;
k_e	– электрохимический эквивалент металла, кг/Кл;

k_f	– константа скорости переноса заряда;
k_h	– глубинный показатель скорости коррозии, мм/год;
Δm	– изменение массы образца, г;
R	– универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
R_p	– поляризационное сопротивление, Ом;
S	– площадь поверхности электрода, см ² ;
s	– скорость развертки потенциала, В/с;
T	– термодинамическая температура, К;
t	– время обработки, мин;
$U_{и}$	– напряжение искрения, В;
U_{max}	– максимальное напряжение процесса В;
$U_{ПЭО}$	– общее напряжение процесса плазменно-электролитического оксидирования, В;
X	– степень превращения, %;
X_c	– концентрационный критерий;
X_s	– критерий Семерано;
z	– число электронов;
α	– коэффициент переноса в катодном процессе;
$1-\alpha$	– коэффициент переноса в анодном процессе;
ρ	– плотность металла, кг/м ³ ;
ω	– содержание элемента, %;
АПЗ	– анодные поляризационные зависимости;
ПЭО	– плазменно-электролитическое оксидирование;
ПАВ	– поверхностно-активные вещества.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
Глава 1. Синтез и функциональные свойства покрытий на сплавах титана.....	9
1.1 Современные методы получения функциональных покрытий на сплавах титана.....	9
1.2 Синтез допированных покрытий в микродуговом режиме.....	36
Глава 2. Формирование покрытий в растворах дифосфатов.....	42
2.1 Анодное поведение сплавов титана в растворах дифосфатов	42
2.2 Плазменно-электролитическое оксидирование.....	55
2.3 Функциональные свойства металлоксидных систем $Ti Ti_nO_m$...	65
Глава 3. Электрохимический синтез Mn_xO_y -содержащих покрытий... 74	
3.1 Анодное поведение сплавов титана в дифосфатных растворах соединений $Mn(II)$	74
3.2 Закономерности формирования покрытий $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ в плазменно-электролитическом режиме.....	80
3.3 Электрофоретический синтез покрытий $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$	91
3.4 Свойства металлоксидных систем $Ti Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$	104
Глава 4. Покрытия смешанными оксидами титана и d-металлов.....	109
4.1 Оксиды металлов подгруппы железа (Co, Ni, Fe).....	109
4.2 Оксиды редких металлов (V, W, Mo, Zr).....	120
4.3 Функциональные свойства смешанных оксидов титана и переходных металлов.....	131
4.4 Каталитические свойства покрытий смешанными оксидами.....	138
Глава 5. Композиционные покрытия.....	148
5.1 Фторопластсодержащие КЭП.....	148
5.2 Покрытия активными диэлектриками.....	151
5.3 Вариативность разработанных технологий.....	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	160

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение титана и сплавов на его основе в авиакосмической отрасли, судо- и машиностроении, медицине, электронике и многих других областях науки и техники обусловлено наличием комплекса таких важных физико-химических характеристик, как высокая коррозионная стойкость, удельная прочность, жаростойкость и технологичность обработки в сочетании с низкой плотностью. Однако существует ряд причин, ограничивающих использование указанных материалов, в частности, плохие антифрикционные свойства, порождающие проблемы при использовании титановых сплавов в парах трения, высокая химическая активность при проведении сварочных работ и ряд других, эффективное решение которых возможно за счет модифицирования поверхности. С этих позиций наиболее рациональным представляется подход, базирующийся на использовании гальванохимических технологий для нанесения покрытий различного состава и назначения, среди которых применительно к вентильным металлам особо привлекательными выглядят конверсионные и композиционные. Пристальное внимание к ним обусловлено не только возможностью придания с их помощью изделиям широкого спектра функциональных свойств, но также и повышения надежности и ресурса в условиях эксплуатации.

Конверсионными принято называть защитные покрытия, которые получают в результате химической реакции непосредственно на поверхности металла. К числу наиболее часто применяемых в промышленности конверсионных покрытий можно отнести фосфатные, хроматные и оксидные, причем последние используются в течение уже многих столетий.

В последнее время широкое применение находят композиционные электрохимические покрытия (КЭП), в состав которых в качестве добавок, повышающих твердость и износостойкость, как правило, вводят карбиды, бориды, оксиды и алмазоподобные вещества. В большинстве случаев КЭПы получают электролизом из электролитов – суспензий, представляющих собой водные растворы солей металлов с добавкой высокодисперсного порошка, придающего им специфические свойства: износостойкость, твердость, способность к удерживанию смазки и повышенную коррозионную стойкость в условиях воздействия определенных типов механических напряжений.

Принцип получения КЭП основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий соосаждаются дисперсные частицы различных размеров и видов. Включаясь в покрытия, частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают им новые качества (антифрикционные, магнитные, каталитические). Благодаря этому КЭП находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а разработка новых видов композиционных покрытий и поиск путей управления их свойствами является важной научно-технической задачей.

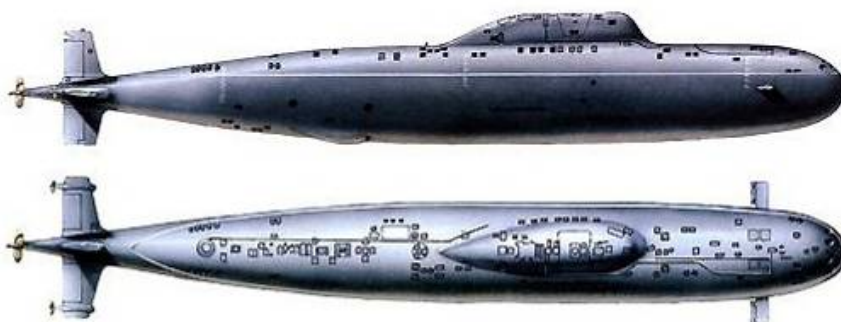
Значительный интерес вызывают исследования, направленные на совершенствование технологий формирования оксидных покрытий, однако подавляющее большинство традиционных методов не способно обеспечить достаточно высокую адгезию, износ- и коррозионную стойкость в сочетании с тем или иным комплексом свойств, определяющих функциональное предназначение материалов и изделий. В этой связи весьма привлекательным представляется метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), который позволяет формировать на поверхности металла прочно сцепленные с основой оксидные покрытия с высокими физико-химическими и физико-механическими характеристиками: диэлектрическими, защитны-

ми, антифрикционными и др. В последнее время ПЭО-покрытия начали успешно применять в качестве носителей каталитических материалов, однако, остается практически не реализованной возможность создания в одном технологическом цикле не только носителей, но и каталитически активных слоев, поскольку в процессе нанесения покрытий за счет включения в их состав компонентов электролита можно создавать условия для формирования простых, сложных и смешанных оксидов, шпинелей и других соединений. Биологическая совместимость и коррозионная стойкость ПЭО-покрытий представляют значительный интерес для медицины, а высокие защитные и антифрикционные свойства обуславливают перспективность и целесообразность их применения в нефтегазовой, химической промышленности, приборостроении, энергетике и экотехнологиях.

В свете изложенного формирование покрытий на титане и его сплавах, а также металлических подложках иной природы методом плазменно-электролитического оксидирования и исследование их функциональных свойств является несомненно актуальным. Успешное решение задач научного обоснования выбора состава и соотношения компонентов электролита, а также оптимизации параметров электролиза создают предпосылки для разработки технологии покрытий, обладающих повышенным ресурсом, химическим сопротивлением к воздействию технологических сред и абразивному износу, повышенными трибологическими характеристиками и каталитической активностью в гетерофазных превращениях.

Именно многофункциональность и востребованность ПЭО-покрытий на сплавах титана во многих отраслях промышленности, как и недостаточное освещение этого вопроса в научно-технической литературе, предопределили цель данной работы.

ГЛАВА 1



СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ ТИТАНА

1.1 Современные методы получения функциональных покрытий на сплавах титана

Ряд уникальных свойств титана и сплавов на его основе обуславливает его востребованность и широкое применение в медицине, коммунальном хозяйстве и многих отраслях промышленного комплекса. В сравнении с другими конструкционными материалами титан обладает двумя главными преимуществами: высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью даже при эксплуатации в жестких атмосферных условиях, а также в контакте со многими агрессивными химическими реагентами [1]. Для некоторых областей применения большое значение имеют и другие свойства титана: немагнитность, высокая температура плавления, низкий коэффициент термического расширения и др. [2–5]. Биологическая инертность по отношению к организму, высокие механические и антикоррозионные

свойства обуславливают его широкое применение в медицине. Титан и его сплавы характеризуются высокой прочностью к усталостному износу при знакопеременных нагрузках, что чрезвычайно важно при изготовлении внутрикостных фиксаторов, внешних и внутренних протезов [6–8].

В настоящее время известно значительное количество способов и методов формирования функциональных покрытий различного назначения, в том числе и на сплавах титана, которые позволяют значительно расширить спектр физико-механических свойств материалов и область их применения [9–13].

Электрохимический способ синтеза оксидных слоев является одним из наиболее технологичных и экономически эффективных, поскольку позволяет получать равномерные по толщине и составу покрытия с высокой адгезией [14–16].

Методы формирования анодных оксидных пленок

Классический и наиболее распространенный способ формирования оксидных пленок – анодирование в водных растворах электролитов. Процесс проводят обычно на постоянном токе в потенцио- и гальваностатическом режимах, т.е. соответственно при постоянных формовочных напряжениях или плотностях анодного тока. В качестве электролитов чаще всего используют растворы кислот (серной, хромовой, щавелевой), реже – растворы солей и щелочные растворы для получения тонких пленок специального назначения: противокоррозионных, износостойких, электропроводных, электроизоляционных, защитно-декоративных и др. [17].

Анодирование в расплавах солей позволяет получать оксидные пленки значительной толщины, характеризующиеся высокой твердостью, коррозионной стойкостью, а также стабильностью параметров. В ходе процесса внедрение анионов электролита в состав анодных оксидных пленок происходит в значительно меньшей степе-

ни, чем в водных растворах, а более высокая температура облегчает взаимодиффузию, благодаря чему становится возможным получение диэлектриков для высоковольтных прецизионных конденсаторов, анодных оксидных пленок на железе и меди с высокими электрофизическими параметрами. Для анодирования в расплавах используют соли и их смеси с низкой температурой плавления и высокой электропроводностью, различные эвтектические смеси и др. [17].

Формирование оксидных пленок можно также осуществлять анодированием в газовой плазме [18] с использованием одной разновидности процесса:

- анодирование в плазме тлеющего разряда постоянного тока, которое проводится в его положительном столбе;
- анодирование в высокочастотном разряде, позволяющее достигать высоких скоростей оксидирования и получать равномерные пленки значительной толщины;
- анодирование в дуге низкого давления, для которого характерны еще более высокая скорость оксидирования и толщина пленки. Однако в ходе данного процесса происходит чрезвычайно быстрое разрушение горячих катодов в атмосфере кислорода, вследствие чего предпочтение отдают оксидным или иридиевым катодам, покрытым торием.

Необходимо отметить, что для всех разновидностей анодирования в газовой плазме следует различать плазменное оксидирование, протекающее на изолированном электроде, а также плазменное анодирование, в ходе которого электрод находится под положительным относительно плазмы потенциалом.

Оксидные пленки, сформированные методом анодирования в газовой плазме на алюминии, кремнии и титане обладают униполярными вольт-амперными характеристиками.

Микродуговое анодирование – особый метод синтеза оксидных слоев, при котором анод частично погружают в электролит, катод располагают над его поверхностью, а между ними зажигают электрический разряд, прикладывая импульсное напряжение величиной 40 – 100 В и замыкая цепь кратковременным контактом между катодом и электролитом [19]. Созданные условия позволяют получить плотную плазму вблизи металла при сохранении невысокой температуры анода (≤ 80 °С) благодаря его контакту с раствором электролита. Возможно также и противоположное расположение электродов, но при этом производительность процесса и характеристики анодных оксидных покрытий снижаются на 15 – 20 %.

Механизм микродугового анодирования содержит элементы анодирования в водных растворах электролитов и анодирования в газовой плазме, но ему также присущи свои характерные особенности. Электроразряд в ходе данного процесса протекает в три стадии: образование канала проводимости; процессы, сопутствующие выделению в нем энергии; разрыв канала с его превращением в газовый пузырь.

Процесс микродугового анодирования обычно осуществляют в растворах на основе серной кислоты. Протекание плазмохимических и термически активированных реакций обеспечивает высокую скорость формирования покрытий, а также позволяет синтезировать пленки значительной толщины с низкой пористостью, которые могут применяться в качестве износостойких, антифрикционных, теплозащитных и электроизоляционных материалов.

Плазменно-электролитическое оксидирование так же, как и микродуговое анодирование, протекает при участии электрических разрядов, однако имеет ряд существенных отличий [20]:

- процесс протекает при погружении в электролит как анода, так и катода;

- разрядные плазменные каналы проводимости образуются не напрямую между анодом и катодом, а в тонком пограничном слое между поверхностью анода и имеющим потенциал противоэлектрода так называемым электролитным электродом, расположенным в локальных, хаотически перемещающихся участках с микро-разрядами;
- плазма не является паровоздушной и образуется в смеси паров электролита и газообразных продуктов электролиза;
- разряд не является нормальным тлеющим, высокочастотным, искровым или дуговым, а имеет более сложный характер;
- обработка проводится чаще в щелочных электролитах на переменном токе при высоких напряжениях (до 1кВ).

К основным преимуществам плазменно-электролитического оксидирования следует отнести:

- отсутствие необходимости в специальной предварительной обработке поверхности;
- возможность формирования покрытий значительной толщины без использования сложного и вредного для окружающей среды холодильного оборудования;
- экологичность и неагрессивность электролитов;
- ряд ценных технологических свойств синтезируемых покрытий, в частности высокая микротвердость и износостойкость, значительные адгезионные характеристики и низкая пористость.

Сущность и характерные особенности метода плазменно-электролитического оксидирования

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – один из наиболее перспективных методов получения неорганических покрытий на металлах. Особенность его заключается в том, что в одном процессе на металлическом аноде синтезируется материал, в состав которого входят соединения окисляющегося металла и компоненты

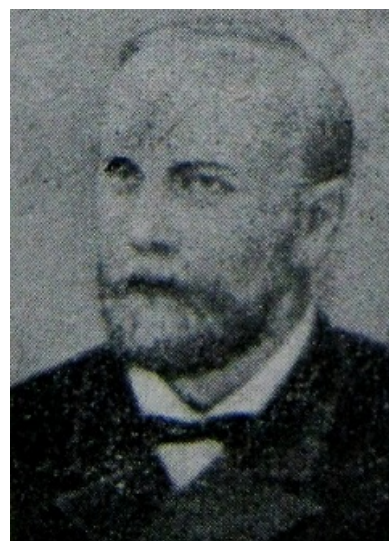
электролита. По достижении напряжения искрения наблюдается резкое увеличение электронной составляющей тока, протекающего через границу раздела металл – электролит, что приводит к существенному повышению температуры в каналах пробоя и быстрому росту оксидного покрытия, а также включению в состав оксида компонентов электролита [21].

По данным ученых, занимающихся микродуговым (плазменно-электролитическим) оксидированием [22], первые исследования в области возникновения микроархивов на электроде были проведены Н. П. Слугиновым [23] и Р. Колли.



Слугинов Николай Петрович (1854 – 1897) – окончил СПб университет в 1876, докторскую степень получил в 1884 г., профессор. С 1886 г. – профессор Казанского университета. В 1881 в магистерской диссертации "Теория электролиза" впервые предложил способ покрытия алюминия тонким непрерывным слоем кристаллического глинозема, имеющего твердость корунда. Первый заметил и исследовал свечение электродов при электролизе и доказал прерывистость тока во время этого явления.

Колли Роберт Андреевич (1845 – 1891 гг.) – физик, профессор по кафедре физики и физической географии в Казанском университете. Колли положил основание физической лаборатории, организовал практические занятия со студентами и сам работал экспериментально. Получил 21 степень доктора физики октября в Московском университете в 1878 г. Стажировался в лаборатории Гельмгольца в Берлине. Опубликовал работу "О свечении электродов" в 1880 г.



Впоследствии искрение на аноде при оксидировании в области повышенных напряжений было исследовано А. Гюнтершульце и Г. Бетцем [24]. В ходе проведения экспериментов они наблюдали значительное газовыделение на аноде, не подчиняющееся закону Фарадея, что, как было установлено позднее [25], связано с термолизом воды в разрядном канале. В ходе исследований на формовочной кинетической хронологической зависимости напряжения были выделены три характерные области (рис. 1.1):

I – доискровая, в которой напряжение на ячейке возрастает по линейному закону;

II – область искрения, определяемая визуальным наблюдением появления электрических разрядов на поверхности электрода, при переходе в которую зависимость $U(t)$ теряет линейный характер;

III – область микродуговых разрядов, характеризующаяся незначительным изменением напряжения, при этом происходит укрупнение разрядов и их объединение в микродуги.

Дальнейшее протекание процесса приводит к переходу в IV область – дуговую, сопровождающуюся снижением скорости роста оксидной пленки практически до нуля, вследствие разрушения покрытия и подложки.

Долгое время искрение считали отрицательным явлением, приводящим к формированию неоднородных и пористых анодных покрытий [25, 26–28].

Началом применения ПЭО в качестве метода для нанесения функциональных покрытий следует считать работы У. Нейла и Л. Грасса опубликованные в 50 – 60-х годах прошлого века, которые были посвящены формированию оксидных покрытий на поверхности алюминиевых сплавов [29, 30]. Ученые смогли использовать искрение на аноде для синтеза сложных оксидных слоев из компонентов подложки и электролита.

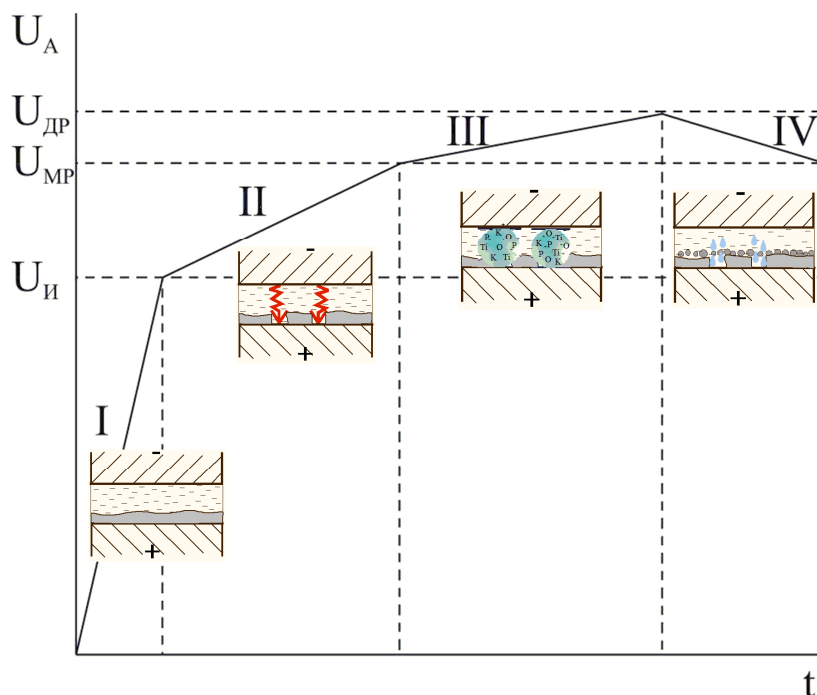


Рисунок 1.1 – Формовочная зависимость процесса плазменно-электролитического оксидирования

Начиная с 70-х годов прошлого века ПЭО, проводимое с целью получения защитных покрытий на алюминии и сплавах на его основе с высокими функциональными свойствами, стало широко изучаться как в нашей стране [31, 32], так и за рубежом [33 – 35]. Появилось огромное количество в значительной степени отличающихся друг от друга описаний механизма формирования микродуговых покрытий, а также возникновения микродуговых разрядов, перемещающихся по поверхности рабочего электрода. Однако даже в настоящее время нет однозначного объяснения механизма протекания процесса ПЭО, знание которого необходимо, для управления этим процессом и стабильного получения покрытий с необходимыми функциональными свойствами.

Наибольшее распространение получили модельные представления о механизме протекания процесса ПЭО на алюминии и титане, в основе которых лежат следующие положения [36–43]:

- пробой парогазовой фазы, образующейся в сквозных порах покрытия;
- вынос плазмы на поверхность каналов микроразрядов;
- наличие параллельно протекающих процессов:
 - экзотермическое взаимодействие окислителей с ювенильной поверхностью дна каналов микроразрядов с последующим окислением испаряющихся атомов металлических компонентов подложки;
 - осаждение на поверхности покрытия или втягивание в каналы микроразрядов оксидов после плазмо- и термохимических преобразований составляющих электролита.

Плазменно-электролитическое оксидирование – сложный процесс формирования покрытий на поверхности электропроводящего материала в высоковольтном режиме, обеспечивающем наличие локальных микроразрядов, перемещающихся по поверхности электрода при его анодной поляризации. ПЭО имеет целый ряд преимуществ по сравнению с другими, применяемыми в промышленности методами: анодированием, химическим оксидированием, электрофорезом, плазменным и газопламенным напылением и др. К главным преимуществам метода ПЭО следует отнести:

- возможность получения антикоррозионных покрытий с более высокими показателями механических свойств (твёрдость, износостойкость, адгезия к металлической основе, усталостное сопротивление);
- минимизация производственных площадей и сокращение продолжительности технологических процессов, поскольку не требуется тщательной предварительной подготовки поверхности деталей и конструкций, обязательной при других методах нанесения защитных покрытий;
- высокая экологическая чистота.

Теоретические представления о механизме процесса ПЭО

Авторы значительного числа работ, посвященных теоретическому обоснованию природы электрического пробоя анодных оксидных пленок, пришли к заключению о лавинном механизме. Указанные предположения имеют достаточно убедительные экспериментальные подтверждения, однако существуют предпосылки, позволяющие считать, что в определенных условиях явление пробоя носит тепловой характер [44–46]. Развитие лавин в значительной степени зависит от способа инжекции электронов в зону проводимости, от подвижности дырок, образующихся в валентной зоне в процессе ионизации и т.д. Поэтому целесообразно рассматривать механизмы пробоя, не связанные с термической неустойчивостью диэлектриков.

В частности, для объяснения свойств оксидных пленок алюминия в системе металл-оксид-электролит использованы представления об ион-индуцированном пробое, согласно которым предполагалось, что в пленке происходит перенос металла от анода к катоду и образование на поверхности последнего металлических выступов, проникающих в оксид. Рост данных выступов приводит к снижению толщины диэлектрика между анодом и катодом и, в то же время, увеличению напряженности поля, что, в свою очередь, вызывает еще большее увеличение выступов. Возникающая таким образом положительная обратная связь приводит к неограниченному росту тока и возникновению локального пробоя. Однако описанный механизм носит чисто качественный характер, хотя и были предприняты попытки его использования для объяснения пробоя оксидов алюминия, тантала, ниобия [47].

Большинство теорий электрического пробоя твердых диэлектриков основаны в той или иной форме на представлениях об ударной ионизации [48–50], согласно которой носителями заряда в пред-

пробивной стадии являются электроны, поскольку ионы находятся на очень низких энергетических уровнях.

Инжектированные с катода в диэлектрик электроны, обладающие достаточной энергией, образуют при столкновении с атомами пары электрон-дырка. Поскольку подвижность дырок в диэлектриках очень мала, они создают положительный заряд, способствующий увеличению напряженности поля у катода и, следовательно, росту тока инжекции. Следует отметить, что неконтролируемый рост тока тормозится за счет дрейфа дырок и их рекомбинации с электронами, поэтому возникновение токовой неустойчивости возможно только по достижении критической напряженности поля.

При рассмотрении механизма пробоя тонких аморфных пленок, в частности, анодных оксидных пленок, многие авторы не учитывают особенностей электрических свойств неупорядоченных диэлектриков и развивают свои идеи, основываясь на классических представлениях об ударной ионизации в кристаллах. Однако развитию ударной ионизации в аморфном диэлектрике препятствует низкая подвижность носителей и рассмотрение данного процесса с позиции общих представлений классических теорий возможно только в рамках модели электронного фазового перехода – изменения типа проводимости от диэлектрической к металлической. В зависимости от характера явлений, тормозящих процесс ударной ионизации, различают ионизационно-дрейфовую (ИД) и ионизационно-рекомбинационную (ИР) модели.

Соотношения, позволяющие определить критическую напряженность поля и время развития пробоя, могут быть получены путем решения системы уравнений [50]:

$$i = AE_{\kappa} \exp\left(-\frac{B}{E_{\kappa}}\right) \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = ep / (\tilde{E}_0 \tilde{E}) \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{i}{q} (\alpha - \sigma) \quad (1.3)$$

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{H}{E}\right) \quad (1.4)$$

где A, B – константы; E_k – напряженность поля у катода;

p – концентрация дырок; α – коэффициент ударной ионизации;

σ – сечение захвата дырок;

$H = E_i / (z \cdot l_e)$; E_i – энергия, необходимая для ударной ионизации;

l_e – средняя длина свободного пробега для электронов до рассеяния их энергии на фононах.

Количественное описание ИР-модели на основании приведенных уравнений предполагает, что инжекция электронов происходит за счет их туннелирования через границу раздела катод–диэлектрик (механизм Фаулера-Нордгейма, уравнение (1.1)). Соотношение (1.2) представляет собой уравнение Пуассона, (1.3) – скорость возникновения дырок, (1.4) – зависимость коэффициента ионизации от напряженности поля. Аналогичные выражения могут быть получены и для ИД-моделей, как в случае малых, так и больших ионизаций. Для ИД-моделей следует также учитывать подвижность дырок, которая зависит от напряженности поля. Выбор в пользу ИД- или ИР-модели в конечном счете определяется подвижностью дырок.

Возникновение пробоя при достижении критической напряженности поля носит вероятностный характер, в то время как решение системы уравнений (1.1) – (1.4) дает строго определенные значения критических величин. В этом недостаток рассмотренной теории, однако, расчеты, выполненные на основании моделей ударной ионизации, согласуются с экспериментальными данными.

Механизм формирования анодных оксидных пленок при ПЭО

Формирование анодных оксидных пленок в ходе плазменно-электролитического оксидирования является сложным процессом, включающим в себя стадии пассивации металла, образование барьерного оксидного слоя, его пробой и обработку электрическими разрядами.

Пассивное состояние достигается за счет образования на поверхности металла моноатомных слоев адсорбированного кислорода, гидроксид-ионов, мономолекулярных оксидных слоев или трехмерных оксидных пленок. Протекание стадии пассивации металла существенно зависит от его природы и анионного состава электролита. Особенно легко пассивное состояние наступает в растворах, содержащих ингибиторы коррозии, которые принято делить на три группы: анионы – сильные окислители; анионы, образующие с металлом труднорастворимые соединения; анионы – слабые окислители.

Возможность получения анодных оксидных пленок на поверхности металла определяется химическим составом пассивного слоя и типом его проводимости. В большинстве случаев наблюдается изменение состава оксида с толщиной (даже в пределах барьерного слоя), причем степень окисленности металла уменьшается в направлении от электролита к поверхности подложки. Тип проводимости пассивной пленки определяется наличием нестехиометрических оксидов и может изменяться в широких пределах в зависимости от ее толщины и состава электролита.

Классическими исследованиями Гюнтершульце и Бетца [51] установлено, что рост оксидной пленки происходит за счет переноса вещества и заряда ионами металла и кислорода. Связь ионного тока I_i с напряженностью поля E в оксиде можно охарактеризовать следующим соотношением:

$$I_i = A \exp(BE), \quad (1.5)$$

где A, B – константы.

Экспоненциальная связь между плотностью тока и напряженностью поля свидетельствует о наличии потенциального барьера на пути реакции оксидирования. Представления о нем положены в основу первых теорий ионной проводимости оксидных пленок. Различия между ними сводятся к локализации этого барьера. Вервей [52] предположил, что основную роль играет энергетический барьер между двумя минимумами потенциальной энергии иона, движущегося в кристаллическом оксиде.

В соответствии с теорией Кабреры-Мотта [53], основную роль играет энергетический барьер на границе раздела металл–оксид. Согласно этой теории, носителями зарядов в пленке являются только катионы металла, которые, достигнув границы раздела, взаимодействуют с электролитом, образуя оксид. Существенной особенностью рассматриваемой теории является неизменность напряженности поля по толщине пленки.

Несмотря на огромное количество исследований, призванных подтвердить справедливость изложенных теорий, сделать выбор в пользу того или иного механизма переноса ионов в пленке не удается. Однако полуширина барьера, вычисленная из постоянной B , оказывается одинаковой как для теории Вервея, так и для теории Кабреры-Мотта. В то же время экспериментальная проверка теории Кабреры-Мотта выявила существенное расхождение между расчетными и опытными величинами, а также искажение линейной зависимости тафелевского наклона от температуры. Расхождения между теорией и опытом легко устраняются, если учесть наличие пространственного заряда, создаваемого в пленке ионами, находящимися в междуузлиях. Только при очень низких концентрациях последних влияние пространственного заряда можно не учитывать и будет иметь силу теория Вервея. Теория Кабреры-Мотта пространственный заряд не учи-

тывает, поскольку предполагается, что скорость процесса формирования пленки определяется скоростью перехода ионов через границу металл–оксид.

Таким образом, напряженность поля в любой точке оксида имеет две составляющие, связанные с вкладом поверхностного и пространственного зарядов. Последний возникает в том случае, когда суммарный заряд движущихся в междуузлиях ионов оказывается некомпенсированным суммарным зарядом электронов, которые в условиях сильного поля удаляются из пленки.

В соответствии с представлениями Дюальда [54], плотность тока формовки на расстоянии x от границы раздела металл – раствор определяется уравнением:

$$i(x) = 2avn(x)sh[Eax/(kT)]exp[-W_0/(kT)], \quad (1.6)$$

где W_0 – высота энергетического барьера между соседними положениями минимума потенциальной энергии, находящимися на расстоянии, равном половине постоянной кристаллической решетки.

Согласно уравнению для слабых полей характерна линейная зависимость плотности тока от напряженности поля. При достаточно высоких напряженностях поля входной барьер может оказаться ниже высоты диффузионного барьера (барьеры внутри пленки) даже в том случае, когда в отсутствие поля между ними наблюдалась обратная зависимость. Следовательно, механизм переноса заряда может изменяться с напряженностью поля.

Фромхольд и Кук [55] рассчитали диффузионный ток в кристаллической решетке, возникающего под действием сильного электрического поля, с учетом пространственного заряда и концентрационных изменений в пленке. Полученные теоретические соотношения сопоставлялись с экспериментальными данными Л. Юнга, подтвер-

дившими предсказанное теорией выпрямление электрического тока на границе металл–пленка.

Рассмотренные модели ионной проводимости предполагают кристаллическое строение оксидных слоев, при этом хорошо известно, что они, как правило, аморфны. Однако, несмотря на данное несоответствие, наблюдается достаточно хорошее качественное согласование между теорией и экспериментом. Наиболее существенным недостатком классической теории роста анодных оксидных пленок является ее неспособность объяснить экспериментальные результаты по определению чисел переноса ионов. В то же время различными авторами методом меченых атомов было показано, что числа переноса катионов и анионов для некоторых оксидов примерно равны. Это означает, что процесс образования пленки происходит в объеме оксида, а не на границе раздела электролит–оксид, как это традиционно считалось (рис. 1.2).

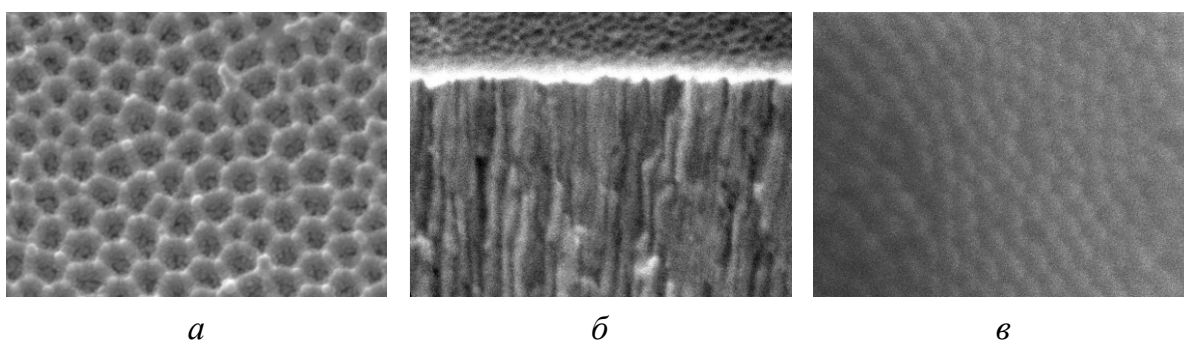


Рисунок. 1.2 – Микрофотографии пористого анодного оксида алюминия, синтезированного при 60 В в растворе 0,5 М $(\text{COOH})_2$:
a – поверхность, *б* – скол, *в* – со стороны барьерного слоя.
Увеличение $\times 100000$.

В работе [56] описан метод определения чисел переноса при помощи меченых атомов, принцип которого заключается в следующем: на поверхность металлического образца посредством ионной бомбардировки наносится небольшое количество радиоактивного индикатора. В ходе дальнейшего окисления образца в электролите

энергия радиоактивных частиц будет зависеть от толщины оксида, выросшего на поверхности металла. Если оксидная пленка образуется только за счет миграции катионов к границе раздела оксид–электролит, индикатор будет находиться на поверхности металла, а энергия радиоактивных частиц – прогрессивно уменьшаться по мере роста толщины пленки. В том случае, когда имеет место только миграция анионов, рост оксидной пленки будет происходить на границе раздела металл–оксид, а атомы радиоактивного индикатора займут место на границе оксид–электролит. Если в переносе заряда принимают участие оба вида ионов, слой радиоактивного индикатора переместится внутрь оксида.

Дигнэмом в рамках теории кооперативного переноса частиц была предпринята попытка учесть отличия в числах переноса катионов и анионов [56]. По его мнению, числа переноса в значительной мере определяются долей заряда, которым обмениваются отдельные молекулярные образования посредством анионов и катионов. Теория Дигнэма предсказывает квадратичную зависимость энергии активации от напряженности поля и оперирует понятиями о дипольных моментах молекулярных образований, способных к быстрым и медленным изменениям поляризации.

Теории ионного переноса не могут объяснить зависимости кинетики роста пленки от состава электролита, поскольку они не рассматривают процессы, происходящие на границе раздела раствор–оксид, покрытой, как правило, слоем хемосорбированных OH^- -групп, возникающих в результате взаимодействия неполярностью координированных ионов металла и кислорода с молекулами воды.

В работах А.Ф. Богоявленского [57, 58] развита плазменно-коллоидная теория, которая, в отличие от теорий ионного переноса, позволяет объяснить такой сложный процесс как гальванолюминесценция. В основе теории лежит идея о существовании непосредственно под растущей оксидной пленкой практически двумерной плаз-

мы, в состав которой входят электроны, анионы электролита, ионы кислорода с различным зарядом, протоны, гидроксо-группы и вода. Ионы алюминия и кислорода образуют кластеры, являющиеся зародышами коллоидных частиц анодного оксида – монон. Агрегаты монон образуют мицеллы гидратированного оксида алюминия, ориентированные по полю. Двойной электрический слой, возникающий на поверхности мицелл в результате адсорбции анионов, препятствует их слиянию и ведет к росту палочкообразных структур. В тех случаях, когда анионы электролита адсорбируются слабо, двойной слой не образуется и на поверхности оксида растет сплошная пленка барьерного типа, как это наблюдается в борнокислых растворах.

Наиболее сложно поддается объяснению включение в состав анодных оксидных пленок компонентов электролита. В ряде работ показано, что даже на начальных стадиях роста происходит включение в объем оксида анионов электролита, в частности сульфат-, фосфат-, силикат-ионов. В пористых пленках анионы появляются в анодном оксиде за счет механического встраивания компонентов раствора. В случае барьерных пленок можно предположить образование химических соединений нестехиометрического состава.

Авторами работы [59] проведено детальное изучение встраивания анионов различной природы в барьерные пленки на алюминии методами послойного спектрального, рентгеноспектрального анализа, а также путем использования радиоактивных индикаторов. Наиболее интенсивно перемещающиеся в барьерный оксид арсенат-, борат- и фосфат-анионы обычно перемещаются от границы раздела электролит – оксид внутрь пленки либо остаются неподвижными. Результирующее направление распределения примесных анионов зависит от соотношения скоростей их движения и скорости роста пленки. В общем случае содержание включенных в оксид анионов определяется их способностью адсорбироваться на поверхности осадка или образовывать соединения нестехиометрического состава.

Авторы работы [60] считают также, что механизм роста покрытия не зависит от физической природы пробоев и мест их локализации, а на электрическую прочность покрытия и парогазовой фазы влияет состав электролита. Возникновение и перемещение микроплазменных разрядов происходит на участках поверхности электрода с достаточно высокой плотностью тока.

Электролиты для формирования ПЭО-покрытий на титане

Формирование ПЭО-покрытий с необходимыми свойствами и параметрами возможно осуществлять только при условии правильного выбора пары металл–электролит. На основании опытных данных электролиты плазменно-электролитического оксидирования титана делятся на 6 групп [61]. К первой из них относятся растворы солей, в которых наступает быстрое растворение подложки (NaCl, NaOH, NaNO₃, HCl). Во вторую группу объединены электролиты, способствующие достижению пассивного состояния металла, в частности это борная, лимонная и винная кислоты и их соли, а также соли угольной и фосфорной кислот. Менее эффективными пассивирующими свойствами, а, следовательно, и худшей способностью создавать условия для искрового разряда обладают янтарная, молочная, адипиновая и уксусная кислоты, которые относятся к третьей группе электролитов для плазменно-электролитического оксидирования. Слабым растворением металла характеризуются вещества четвертой группы – серная кислота, тиосульфат аммония, сульфат натрия. В щавелевой кислоте, ее натриевой соли, ацетате натрия фосфорной кислоте (пятая группа) диапазон напряжений, в которых достигается искровой разряд, довольно узок. В шестую группу включены растворы NaF, KF, дигидрофосфата и сульфита натрия.

Из перечисленных веществ наиболее эффективными для формирования оксидных покрытий на титане являются электролиты на

основе фосфатных соединений, щелочей, силикатов, боратов, карбонатов и цитратов.

В работах [62–65] представлены данные по формированию оксидных покрытий с широким спектром функциональных свойств в электролитах на основе полифосфатных соединений.

Известен электролит для получения в искровом разряде на поверхности титана оксидных слоев, обладающих повышенной твердостью и износостойкостью [66]. Электролит содержит ряд неорганических соединений, в том числе сульфаты, бораты или их смеси. Для наполнения оксидного слоя в состав электролита вводят алюминаты, силикаты, молибдаты и т.д., а также дисперсии карбидов титана, вольфрама, оксиды титана, алюминия или борсодержащие суспензии. Процесс осуществляют в искровом режиме при плотности тока выше 100 А/дм^2 . На поверхности образуется оксидная пленка состава TiO_x ($x = 1 - 2$), микротвердость которой составляет 3600 МПа.

Известен электролит [65], содержащий едкое кали, гексаметафосфат натрия, сульфат магния или алюминия, алюминат натрия, силикат натрия, при соотношении гексаметафосфата к алюминию 3 – 4 : 1. Высокое содержание щелочных компонентов (рН 13) приводит к растравливанию покрытия в процессе ПЭО, осуществляемом при высокой анодной плотности тока. На титане и алюминии образуются тонкие слои (толщиной до 5 мкм), в состав которых входит TiO_2 (анатаз) и рентгеноаморфная фаза на титане. На алюминии по данным рентгенофазового анализа обнаружены только линии подложки (Al). Данные покрытия обладают значительной твердостью, но не могут быть использованы в качестве износостойких.

Электролит для получения защитных покрытий на титане и его сплавах [67] содержащий в своем составе, г/дм³: алюминат натрия 3–10, сульфат щелочного металла 5–15, сульфат магния 10–25 или гидразин-сульфат 10–15, персульфат аммония 0,5–0,8. Оксидирование осуществляют в плазменно-электролитическом режиме. Напря-

жение, подаваемое на анод, составляет 150–300 В, плотность тока 15–40 А/дм², время оксидирования 5–10 мин. Синтезированные покрытия состоят из TiO₂ (рутил) и шпинели Al₂TiO₅.

В состав электролита для формирования покрытий с высокой микротвердостью и износостойкостью [68], содержащего алюминат и сульфат натрия, дополнительно вводят тетраборат натрия и борат алюминия (2 Al₂O₃·B₂O_{3x}·5H₂O) при следующем содержании компонентов, г/л: сульфат натрия 5–12, алюминат натрия 3–8, тетраборат натрия 2–10, борат алюминия 0,25–0,5.

Обработка изделий из алюминия, титана, циркония или их сплавов в электролите [69], компонентами которого является силикат натрия (80–120 г/л), фосфат натрия (5–10 г/л), гидроксид натрия (5–15 г/л) на переменном токе (частотой 50 Гц) плотностью 5–30 А/дм² и напряжении 120–220В в течение 5–80 минут обеспечивают получение покрытий на изделиях из алюминия, титана, циркония и их сплавов с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. За счет управления параметрами плазменно-электролитического оксидирования на переменном токе оказывается возможным в широких пределах регулировать скорость роста оксидного слоя, пористость и поверхностную микротвердость покрытий вследствие изменения содержания в покрытии его составляющих – оксидов алюминия, титана, циркония (Al₃O₃, TiO₂, ZrO₂).

Структура и состав ПЭО-покрытий на титане

Химический и фазовый состав покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании титана в значительной степени зависит от состава и концентрации электролита, в частности, в растворах на основе солей угольной, серной и фосфорной кислот формируются пленки диоксида титана в виде модификаций анатаза и рутила [70]. Соотношение между этими фазами можно изменять в широких пределах путем варьирования содержания компонентов элект-

тролита. Так, с повышением в растворе концентрации сульфат-ионов, основу формируемых покрытий составляет рутил, в то время как электролиты с высоким содержанием фосфатов позволяют увеличить долю анатаза.

Как правило, фазовый состав покрытий изменяется по толщине оксидного слоя. Установлено, что высокотемпературные модификации оксида находятся в его внутренних слоях, а количество низкотемпературных возрастает по направлению к наружной поверхности пленки [71]. В непосредственной близости от металлической подложки плотность, а иногда и состав микродуговых покрытий отличаются от остальной части покрытия. Толщина плотного слоя может составлять 20 – 30 % от общей толщины осадка.

Морфология пленок и их дисперсность могут в широких пределах варьироваться в зависимости от выбора компонентов электролита и режима оксидирования [72]. Однако, следует отметить, что общих принципов выбора условий электролиза, обеспечивающих желаемую структуру покрытий, не существует. Для каждого конкретного электролита и обрабатываемого металла условия проведения электролиза должны определяться экспериментально.

Режим формирования покрытий определяет температуру в канале искрового пробоя, и, следовательно, скорость охлаждения этого канала после завершения процесса разряда. В любом случае поверхность покрытия, контактирующая с электролитом, имеет четкие следы оплавлений. К дефектам покрытия относят незаплавленные каналы пробоя, так называемые кратеры. Степень оплавленности микродуговых покрытий тем больше, чем выше конечные напряжения процесса, поэтому при высоких напряжениях удается получать отложения повышенной плотности.

Дисперсность материала покрытия, в конечном счете, определяется скоростью охлаждения каналов пробоя, вследствие чего тонкие отложения, как правило, мелкодисперсны.

Плазменно-электролитическое оксидирование в электролитах, содержащих в своем составе полимерные анионы (силикатные, фосфатные, вольфраматные и др.), приводит к формированию сложных по химическому составу покрытий [73].

Очень важным с практической точки зрения является вопрос о природе соединений, возникающих в переходном слое металл – оксидный слой и обеспечивающих адгезию покрытий к металлической подложке. Если предположить, что процессы в каналах пробоя аналогичны твердофазному синтезу материалов методом термодиффузионной сварки, появляется возможность использования термодинамического анализа вероятности взаимодействия оксидных покрытий с рядом конструкционных металлов. Метастабильная зернистая структура и случайная ориентация оксидных соединений возникают в результате быстрого выделения теплоты через стенки пор. Наблюдения, выполненные при помощи электронного микроскопа [74], показывают сходство структур осадков, сформированных микродуговым оксидированием и другими методами быстрого оплавления.

Режимы формирования ПЭО-покрытий

Режимы процесса плазменно-электролитического оксидирования значительно более разнообразны, чем в случае классического анодирования. Среди возможных принципов классификации можно выделить системообразующие, что позволяет классифицировать их по следующим признакам:

- типу тока (постоянный, переменный, их наложение);
- полярности приложенного напряжения (анодный, катодный, анодно-катодный и "циклирование" – циклическое изменение полярности режимов с возможным участием бестоковой паузы);
- изменению электрических параметров (гальваностатический, гальванодинамический, потенциостатический, потенциодинамиче-

ский, режим постоянной мощности, режим падающей мощности и т.д.);

- характеру разряда (искровой, микродуговой, дуговой, дуговой электрофорез);
- по степени управления (ручной, полуавтоматический, автоматический);
- способу формирования разряда (мягкий, мягко-жесткий, жестко-мягкий, жесткий) [75 – 77].

Анализируя возможные отличия в характере формирующихся покрытий отметим лишь основные особенности. Так, процесс плазменно-электролитического оксидирования осуществляется как постоянным, так и переменным током. В случае наложения переменного тока на электрод с вентильными свойствами, он разделяется на фарадеевскую и емкостную составляющие. Первая вызывает фарадеевские превращения, а вторая обуславливает образование двойного электрического слоя.

Режим падающей мощности осуществляют при подаче на ячейку плотности тока, обеспечивающей образование на поверхности анода прочной анодной пленки, рост которой приводит к постепенному увеличению анодного потенциала и возникновению искрения. С этого момента начинается формовка покрытия, толщина которого определяется временем выдержки анода в электролите. Однако при достижении определенной толщины ток формовки уменьшается настолько, что дальнейший рост массы практически не происходит [77].

Формирование анодной оксидной пленки в потенциостатическом режиме определяется остаточным током и диэлектрическими параметрами оксидной пленки. Указанные свойства оксидных пленок зависят от плотности тока, конечного напряжения формовки, состава электролита, его температуры и исходного состояния поверхности подложки [78].

Один из распространенных режимов оксидирования, снимающих диффузионные ограничения, – ступенчатое формирование оксидной пленки. Особенностью такого оксидирования является стабилизация напряжения во времени в гальваностатическом режиме формирования оксидного слоя. Наиболее эффективно ступенчатое оксидирование в случае пористых электродов, поскольку при этом снижаются перепады кислотности электролита и его температуры [79–81]. Достаточно двух ступеней гальваностатического оксидирования с задержкой напряжения в течение десяти минут, чтобы снизить температуру внутри пористого анода в конце формирования от 40 до 30 °С. Такое снижение температуры улучшает диэлектрические характеристики оксидных пленок на 15 – 20% [82].

При оксидировании гладких анодов в смешанном режиме (гальваностатический-вольтстатический) [83] оптимальные плотности тока формирования оксидного слоя составляют порядка 1–5 мА·см⁻². Оксидные слои, образующиеся в этих условиях, имеют наиболее высокие диэлектрические свойства. Повышение плотности тока приводит к ухудшению диэлектрических характеристик как химически активированных, так и неактивированных подложек.

Формирование оксидных слоев на пористых подложках [77, 84] аналогично формированию этих слоев на гладких электродах. Особенностью пористого электрода, обладающего вентильными свойствами, является сильно развитая поверхность, заключенная в небольшом геометрическом объеме. Формирование оксидной пленки на наружной поверхности пористого электрода протекает аналогично формированию такой пленки на беспористых электродах. Оксидирование внутренних слоев ограничено объемом электролита в порах, размеры которых могут сравниться с толщиной диффузионного слоя. Массоперенос в объемно-пористых анодах, как и в большинстве электрохимических систем, осуществляется путем диффузии, миграции и конвекции. Разряд молекул воды и низкая скорость диффузии

продуктов реакции способствуют значительному росту концентрации электролита внутри пористого электрода, а рост концентрации электролита и температуры отрицательно сказывается на диэлектрических свойствах оксидных пленок. Для минимизации вклада указанных факторов применяются методы, ускоряющие диффузионные процессы – предварительную вакуумную пропитку электродов, импульсные и переменноточковые режимы оксидирования.

При электрохимическом окислении титана, как правило, образуется пленка, имеющая структуру анатаза с небольшим содержанием рутила. Такие пленки прозрачные, беспористые, прочные и обладают высокой химической стойкостью в нейтральных, слабокислых, слабощелочных растворах солей и окислительных средах. Тонкие фазовые пленки на поверхности запассивированного титана имеют полупроводниковую природу, свободную электронную и ограниченную ионную проводимость. При анодном окислении титана и его сплавов в интервале потенциалов 6 – 18 В толщина оксидной пленки увеличивается с ростом потенциала. При этом изменяется окраска пленки от ярко-желтой до синей или голубой. Оксидные слои значительной толщины образуются при пассивации титана в более жестких условиях: окислении на воздухе при высоких температурах, в окислительных средах при температуре кипения, анодном окислении при высоких потенциалах.

При анодной поляризации титана в растворе серной кислоты с массовой долей 40% в интервале потенциалов 0,7 – 1,4 В с повышением потенциала до значений 0,7 В, 1,0 В и 1,4 В наблюдается снижение толщины оксидного слоя, соответственно, до $4 \cdot 10^{-9}$, $3 \cdot 10^{-9}$ и $2 \cdot 10^{-9}$ м. Электрохимическое поведение пассивного титана определяется в основном толщиной и свойствами барьерного слоя. Внешний слой имеет структуру рутила, а барьерный слой при повышенной температуре состоит из анатаза. Формирование барьерного слоя при

потенциалах 0,14 – 1,4 В ведет к значительному повышению его защитных свойств [85].

Анодные оксидные пленки на вентильных металлах получают также наложением импульсов тока различной формы (прямоугольных, треугольных и др.). В частности, такой процесс изучен на электродах из тантала и алюминия при поляризации их синусоидальными импульсами тока промышленной частоты [86]. Высокое качество пленок, полученных оксидированием прямоугольными и синусоидальными импульсами, объясняют более равномерным распределением заряженных частиц в оксиде, что обеспечивает постоянство напряженности электрического поля.

Жесткость разряда оказывает влияние на время электрохимической и микродуговой обработки материала, действующие значения токов, детерминирующих температуру в разрядном канале, и такие характеристики покрытий, как пористость, твердость, напряжение пробоя и др. Режимы плазменно-электролитического оксидирования классифицируют по способу формирования разряда, который определяется выходными параметрами источника тока. Именно он влияет на начало и окончание плазменно-электролитического разряда в каждом полупериоде [83].

Под мягким режимом подразумевается естественное начало пробоя уже сформированного покрытия в момент, когда напряженность электрического поля на границе металл-оксид-электролит плавно, в соответствии с формой входного синусоидального напряжения, достигает своего критического значения. При жестком режиме начальная разность потенциалов заведомо больше критической, что обеспечивает принудительное начало пробоя. Окончание разряда для мягкого режима определяется емкостью конденсаторного источника питания и классифицируется как естественное, а для жесткого – формой напряжения в сети большой мощности и классифицируется как принудительное. В соответствии с принятой терминологией мяг-

кий режим обеспечивает естественное начало и естественное окончание разряда, мягко-жесткий – естественное начало и принудительное окончание, жестко-мягкий – принудительное начало и естественное окончание, а жесткий – принудительное начало и принудительное окончание разряда.

Таким образом, существенное влияние на свойства оксидных пленок, и прежде всего диэлектрические, оказывают режим оксидирования и вид поляризующего напряжения. Оксидирование переменным током, импульсным и ступенчатым режимами интенсифицируют процесс и позволяет его автоматизировать [87], однако подразумевает использование специального, достаточно сложного оборудования.

1.2 Синтез допированных покрытий в микродуговом режиме

На сегодняшний день предложено достаточно большое количество методов формирования функциональных покрытий, допированных различными компонентами, в частности оксидами переходных металлов [88, 89], однако для подавляющего большинства характерна высокая трудоемкость и многостадийность процесса. Существенную проблему представляет также обеспечение равномерности осадков и достаточной адгезии, тогда как метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет осуществлять формирование оксидной матрицы-подложки и ее заполнение оксидами переходных металлов в одну стадию, в результате чего достигается высокое содержание допанта, равномерность по составу и толщине, а также значительная прочность сцепления покрытий [90].

Титан, равно как и другие вентильные металлы, оксидируют с целью получения покрытий различного назначения, например, для использования в качестве каталитически активных слоев, коррозионно-стойких и антифрикционных покрытий и т.п. Направленный синтез

пленок заданного состава и структуры необходим для создания эффективных защитных покрытий и новых материалов [91]. Покрытия, сформированные в микроплазменном режиме [92] характеризуются биологической инертностью, рентгенопрозрачностью, коррозионной стойкостью, развитой глобулярной структурой. Известно, что оксиды металлов применяют как катализаторы во многих технологических процессах в газовых и жидких средах, как электродные материалы в электросинтезе и химических источниках тока и др. Особый интерес представляют оксиды нестехиометрического состава, поскольку скорость электрохимических и химических процессов повышается при увеличении степени отклонения от стехиометрии [93]. В этой связи отметим, что метод ПЭО позволяет повысить физико-химические свойства изделий и создать универсальные полифункциональные биологически совместимые композиционные материалы с приданием им комплекса необходимых свойств: противокоррозионных, трибологических, биоинертных и др. [94 – 96], а также получать контактную поверхность имплантированных конструкций необходимой структуры и толщины. Оксидные покрытия с регулируемой степенью пористости обеспечивают плотное соединение поверхности имплантата с супраструктурой и, как следствие, хорошее состояние мягких тканей, отсутствие промежутков между компонентами [97]. С другой стороны, анодно-искровым методом в водных электролитах с полифосфатами и ацетатами Zn(II), Mg(II), Ni(II) и Mn(II) на титане получены покрытия с биоцидными свойствами [98], которые могут найти применение как в технике для защиты изделий от микрофлоры, так и в медицине.

Разработка подходов к формированию на металлах и сплавах поверхностных структур, содержащих в определенном соотношении соединения двух-, трех-, поливалентных металлов, в том числе благородных, представляет значительный интерес для создания новых

функциональных материалов, применяемых в катализе, например, для процессов, где требуется высокая теплопроводность [99].

Электрохимической обработкой в гальваностатическом режиме сплавов титана в водных растворах на основе солей $Zr(SO_4)_2$, $K_2[ZrF_6]$ [100] синтезированы пленки, содержащие оксид циркония, которые могут найти применение при изготовлении катализаторов, сорбентов, полупроводниковых приборов, сенсоров, а также защитных покрытий.

В результате исследований авторами [101] был предложен метод формирования на сплавах титана молибденсодержащих антифрикционных слоев в фосфатном электролите с добавлением хлоридов. Выявлено, что антифрикционные свойства покрытий обусловлены наличием рентгеноаморфной фазы, состоящей из мелкодисперсного диоксида титана, модифицированного молибден-, алюминий-, фосфор- и гидроксо-содержащими соединениями. Проведенные испытания покрытий показали снижение коэффициента трения до 0,06 – 0,16.

При анодно-искровом осаждении покрытий в молибдатно-фосфатных электролитах формируются покрытия со значительным содержанием фосфора и молибдена, а для обработки технического титана ВТ1-0 при плотности тока $0,05 \text{ А/см}^2$ [102] предложено использование растворов электролитов на основе $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2H[PW_{12}O_{42}] \cdot 9H_2O$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$. При этом наблюдается совместное встраивание фосфора и вольфрама в оксидные слои. Атомное соотношение P/W в покрытиях составляет 1,2 – 1,6.

В работе [103] обсуждается применение метода плазменно-электролитического оксидирования для формирования на вентилях металлах каталитически активных слоев. Приведены данные [104] синтеза вольфрам-, марганец-, никельсодержащих слоев на титане, их состава и каталитической активности в реакции окисления оксида углерода (II). При исследовании каталитической активности

электрохимически синтезированных оксидно-гидроксидных соединений, в частности, марганца, в реакции разложения пероксида водорода установлено, что из ряда факторов: состав соединений, их общая электрическая проводимость, доля ионной и электронной проводимости, именно ионная составляющая проводимости, характеризующая дефектность структуры соединения, является количественным критерием его каталитической активности.

Методом плазменно-электролитического оксидирования в водных электролитах с полифосфатными комплексами Ni(II) и Cu(II) сформированы оксидно-фосфатные слои на титане [105]. Полученные композиции пленка/Ti проявляют каталитическую активность в окислении CO в CO₂.

Микроплазменным оксидированием сплавов алюминия и титана в водных растворах с полифосфатными комплексами Ni(II) и Fe(II) синтезированы оксидно-фосфатные слои толщиной 5 – 50 мкм [106]. В ходе исследований элементного и фазового состава установлено, что пленки на алюминии состоят из AlPO₄, NiAl₂O₄ и Fe₂O₃, в то время как покрытия, сформированные на титане, представляют собой смесь следующих соединений: Ni₂P₂O₇, Ni_{0,5}TiOPO₄, NaTi₂(PO₄)₃, M^(II)M^(III)Ti(PO₄)₃, FePO₄ Fe₂Fe(P₂O₇)₂.

Введение в состав электролита на основе тетрабората натрия одной из примесей: KMnO₄, Mn(CH₃COO)₂, Pb(CH₃COO)₂, Pb(NO₃)₂, Co₃(PO₄)₂ или K₄[Fe(CN)₆] позволяет в условиях электрических проб формировать на титановом аноде покрытия, содержащие помимо оксида титана, соединения марганца, свинца, кобальта или железа [107 – 109]. Фазовый и элементный состав покрытий зависит как от концентрации солей, так и от их природы.

Для формирования смешанных покрытий на основе оксидов кобальта, марганца и никеля [110] используется обработка титановых электродов ассимметричным переменным током в водных растворах борной кислоты и солей соосаждаемых металлов.

Марганец и его соединения занимают исключительное место среди катализаторов, особенно высок интерес к диоксиду марганца в связи с большим количеством его разновидностей, отличающихся химическими и электрохимическими свойствами и широким использованием во многих технологических процессах.

Диоксид марганца имеет несколько модификаций с разными физическими свойствами и окислительными потенциалами, зависящими от способов получения (α - MnO_2 – криптомелан, β - MnO_2 – пиролюзит, γ - MnO_2 – рамсделит), причем наиболее активной является γ -модификация. Структура диоксида марганца может быть слоистой, шпинельного типа, аморфной, а также туннельной с каналами разного размера [111]. Октаэдры MnO_6 являются основными структурными единицами диоксида марганца той или иной модификации, и вместе с тем, для большинства видов диоксида марганца наблюдают дефицит кислорода (MnO_x , где $1,7 < x < 2$) [112]. Кроме того, в диоксиде марганца в довольно широких пределах может колебаться общее содержание воды: от близкого к нулю для качественного β - MnO_2 до 20–30 % – для аморфных структур. Наиболее привлекательной с точки зрения дефектности и нестехиометрии является связанная вода, т.е. ОН⁻-группы [113].

Одним из наиболее эффективных способов получения оксидов марганца на поверхности металлических носителей, судя по анализу научно-технической информации, следует считать электрохимическое окисление в растворах, содержащих соединения марганца различной степени окисления, что будет способствовать формированию прочно сцепленных с подложкой покрытий смешанными нестехиометрическими оксидами. Так, анодно-искровым окислением в электролитах с полифосфатными комплексами марганца [114] синтезированы марганецсодержащие слои сложного химического состава. Результаты исследований термических свойств и фазового состава покрытий соответствуют представлениям о встраивании в оксидный

слой компонентов электролита вследствие термолиза осадка, содержащего гидратированные полифосфаты металлов, в околопробойных областях.

Таким образом, научно-технические разработки в области создания новых и совершенствования существующих технологий формирования анодно-искровых слоев с прогнозируемыми свойствами, в особенности покрытий смешанными оксидами, являются перспективными и, безусловно, актуальными.

Детальный анализ процессов, протекающих при плазменно-электролитическом оксидировании, позволяет наметить вероятные пути оптимизации условий формирования функциональных покрытий на сплавах титана с использованием кинетических закономерностей анодных реакций и результатов тестирования функциональных свойств покрытий. Указанные обстоятельства предопределили цель исследования – разработку технологии покрытий с каталитическими, противокоррозионными, диэлектрическими и антифрикционными свойствами для сплавов титана с использованием гипотезы о возможности формирования смешанных оксидных систем в высокоэнергетических полях не только за счет включения компонентов электролита в состав покрытий, но и в результате термохимических и внутримолекулярных превращений.



ГЛАВА 2



ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРАХ ДИФОСФАТОВ

2.1 Анодное поведение сплавов титана в растворах дифосфатов

Исследование анодного поведения сплавов титана в дифосфатных растворах создает предпосылки для обоснования состава электролитов и режимов плазменно-электролитического оксидирования при формировании покрытий с необходимым комплексом свойств.

Кинетика анодных процессов изучена методом линейной вольт-амперометрии (ЛВА) на специально изготовленных электродах из сплавов титана ВТ1-0 и ОТ4-1 (табл. 2.1) с рабочей поверхностью $0,2 - 0,3 \text{ см}^2$.

Таблица 2.1 – Химический состав сплавов титана, мас. %

Сплав	Ti	Fe	C	Si	N	O	Mn	Zr	Примеси
BT1-0	99,2–99,7	<0,25	<0,07	<0,1	<0,04	<0,2	–	–	0,3
OT4-1	94,3–97,5	<0,3	<0,1	<0,12	<0,05	<0,15	0,7–2,0	<0,3	0,3

Анализ данных линейной вольтамперометрии базируется на использовании общего уравнения электрохимической кинетики [115]. Исходя из него величину мгновенного тока одностадийного электродного процесса, контролируемого скоростью полубесконечной линейной диффузии реагента к плоскому электроду с постоянной поверхностью, определяют по уравнению Рэндлса-Шевчика [116]

$$I = PzFAcD^{1/2} \left(\frac{zFs}{RT} \right)^{1/2}, \quad (2.1)$$

где P – функция $zFst/2RT$,

A – площадь электрода, см²;

c – концентрация электроактивного вещества, моль/дм³;

D – коэффициент диффузии электроактивного вещества, см²/с;

s – скорость развертки потенциала, В/с.

При потенциале пика $E_{\text{п}}$ функция P приобретает максимальное значение, а уравнение тока пика $I_{\text{п}}$ обратимого процесса имеет вид:

$$I_{\text{п}} = 0,446 \frac{(zF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} AD_o^{1/2} s^{1/2} c_o. \quad (2.2)$$

Логарифмирование уравнения (2.2) дает диагностический критерий Семерано

$$X_s = \left(\frac{\Delta \lg I_{\text{п}}}{\Delta \lg s} \right)_c, \quad (2.3)$$

значение которого для обратимых процессов близко к 0,5, а отношение $I_{\text{п}} \cdot s^{-1/2}$ не зависит от s . Из зависимости тока пика от концентрации рассчитывали критерий:

$$X_c = \left(\frac{\Delta \lg I_{\text{п}}}{\Delta \lg c} \right)_s, \quad (2.4)$$

который для обратимых диффузионных процессов близок к 1, а отношение $I_{\text{п}}/c$ не зависит от c .

Потенциал пика $E_{\text{п}}$ для обратимых электрохимических реакций не зависит от скорости развертки потенциала, а потенциалы пика и полупика $E_{1/2}$ связаны соотношением

$$E_{\text{п}} = E_{1/2} - 1,11 \frac{RT}{zF}. \quad (2.5)$$

При анализе результатов принимали во внимание, что обратимость электродного процесса определяется следующими критериями:

- $E_{\text{п}}$ не зависит от s ;
- ток пика линейно возрастает с увеличением $s^{1/2}$, отношение $I_{\text{п}} \cdot s^{-1/2}$ также не зависит от s , а $X_s = 0,5$;
- ширина пика $E_{\text{ш}} = E_{\text{п}/2} - E_{\text{п}}$, где $E_{\text{п}/2}$ – потенциал при $I_{\text{п}}/2$, $E_{\text{п}/2} = 2,218 \cdot [RT / (zF)]$;
- отношение $I_{\text{п}}/c$ не зависит от c в широком интервале концентраций, а $X_c = 1$.

Ток необратимого процесса описывается уравнением [117]:

$$I = P'z(\alpha z)^{1/2} AD^{1/2} s^{1/2} c, \quad (2.7)$$

где P' – функция для необратимого процесса, аналогичная функции P в (2.2), а ток пика и потенциал пика находят как:

$$I_{\text{п}} = 0,496zFAc_oD^{1/2}\left(\frac{\alpha zFs}{RT}\right)^{1/2}, \quad (2.8)$$

$$E_{\text{п}} = -1,14\frac{RT}{\alpha zF} + \frac{RT}{\alpha zF}\ln\frac{k_s}{D^{1/2}} - \frac{RT}{2\alpha zF}\ln\alpha zs. \quad (2.9)$$

Гетерогенная константа скорости стадии переноса заряда k_f связана с током пика и потенциалом пика уравнением Гохштейна [118]:

$$k_f = 4,35\frac{I_{\text{п}}}{zFcA}\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}E_{\text{п}}\right). \quad (2.10)$$

Как и для обратимых процессов, $I_{\text{п}}$ пропорционален $s^{1/2}$ (\sqrt{s}), поскольку $X_s = 0,5$.

Произведение коэффициента переноса на число электронов αz необратимой стадии можно определить несколькими способами:

- из наклона в координатах $E_{\text{п}} - \lg I_{\text{п}}$, который составляет $\alpha zF / 2,303RT$;
- по угловому коэффициенту в координатах $E_{\text{п}} - \lg s$

$$\frac{\Delta E_{\text{п}}}{\Delta \lg s} = -\frac{2,303RT}{\alpha zF}; \quad (2.11)$$

Основаниями для вывода о необратимости электродного процесса (торможение стадии переноса заряда) считали следующие критерии:

- $E_{\text{п}}$ зависит от s , причем $E_{\text{п}/2} - E_{\text{п}} = 0,048/\alpha z$;
- разность потенциалов пиков $\Delta E_{\text{п}} = E_{\text{па}} - E_{\text{пк}} = 0,0295/\alpha z$, т.е. возрастает на 30 мВ при увеличении s на порядок величины;
- другие критерии совпадают с характеристиками обратимых процессов.

Необратимость электродных процессов, кроме торможения стадии переноса заряда, обуславливают также предшествующая, параллельная или последующая химические реакции. Для таких случаев зависимость $I_{\text{п}}$ от $s^{1/2}$ нелинейна, отношение $I_{\text{п}} \cdot s^{-1/2}$ уменьшается с ростом s , а $X_s = 0,5$.

Наличие адсорбционных осложнений электродных реакций обнаруживаются по характерным признакам:

- адсорбционные волны преимущественно симметричны относительно потенциала пика $E_{\text{п}}$;
- $I_{\text{п}} \cdot s^{-1/2}$ возрастает с увеличением s , а для адсорбции реагента критерий Семерано $X_s = 0,5 - 1$;
- при адсорбции соотношение $I_{\text{п}}/cs^{-1/2}$ с ростом скорости развертки потенциала быстро увеличивается, однако $I_{\text{п}}/cs$ может оставаться практически постоянным;
- значение отношения $I_{\text{п}}/c$ возрастает со снижением концентрации реагента, а при низких концентрациях эта величина становится постоянной;
- при адсорбции реагента $X_c = 0,5 - 1$; $I_{\text{п}}$ не зависит от c , а $I_{\text{п}}/c$ возрастает при низких концентрациях;
- при адсорбции продукта $I_{\text{п}}$ не зависит от c при высоких концентрациях.

При низких концентрациях и высоких скоростях развертки потенциала преобладает вклад адсорбции в отклик системы, тогда как при высоких концентрациях и малых скоростях доминирует влияние кинетического фактора. Анализ совокупности перечисленных кинетических параметров и характеристических диагностических зависимостей составляет основу для определения механизма процессов при формировании оксидных систем.

Электрохимические исследования осуществлены методом линейной вольтамперометрии [119] с использованием лабораторного комплекса, включающего потенциостат ПИ-50-1.1, программатор ПР-8 и ПК, оснащенный платой для автоматической on-line регистрации данных со специально разработанной программой для оцифровки результатов измерений. В состав комплекса входит трехэлектродная ячейка ЯСЭ-2, в качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, значение потенциала контролировали по хлоридсеребряному электроду сравнения ЭВЛ-1М1, который присоединяли электролитическим ключом, заполненным загущенным агар-агаром насыщенным раствором хлорида калия. Поляризационные измерения проведены на сплавах титана ВТ1-0 и ОТ4-1 в потенциодинамическом режиме на фоне 1 моль/дм³ Na₂SO₄ в водных растворах дифосфата калия варьируемой концентрации (табл. 2.2) при изменении скорости развертки потенциала в интервале $s = 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$ В/с.

Таблица 2.2 – Состав растворов

№ раствора	1	2	3	4
Концентрация дифосфата калия, моль/дм ³	0,001	0,003	0,005	0,01

Анодные поляризационные зависимости (АПЗ) сплавов ВТ1-0 и ОТ 4-1 в фоновом растворе 1 моль/дм³ Na₂SO₄ и с добавлением дифосфата (рис. 2.1, 2.2) характеризуются ростом плотности тока при смещении потенциала от стационарного значения в положительную область до 0,5 В, что соответствует ионизации титана по реакции:



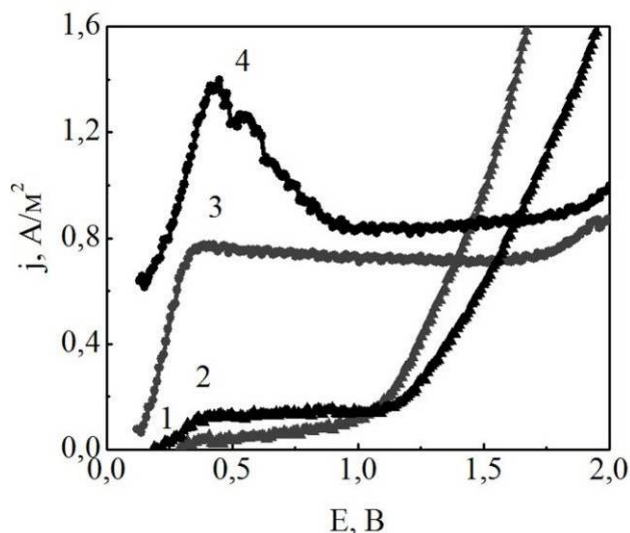
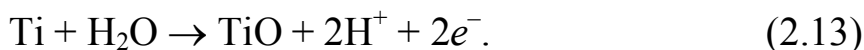
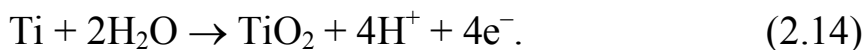


Рисунок 2.1 – Анодные поляризационные зависимости сплавов ВТ1-0 (1, 2) и ОТ4-1 (3, 4) в фоновом растворе 1 М Na₂SO₄ (1, 3) и с добавкой 0,001 М K₄P₂O₇ (2, 4). Скорость развертки потенциала $s = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Максимум поляризационной зависимости соответствует началу процесса пассивации поверхности титана вследствие формирования фазовой пленки оксида, как это наблюдается и для алюминия [120]. В обычных условиях при анодной поляризации в окислительных средах (нейтральных, слабокислых, слабощелочных) титан окисляется, главным образом, до TiO:

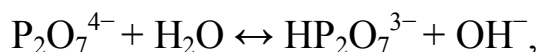


При потенциалах до 2 В на поверхности сплавов титана происходит формирование пленок смешанных оксидов $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$, где $n = 3 - 4$, с преобладанием оксидов Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} . При более положительных потенциалах состав и структура оксидных пленок изменяется вследствие формирования высшего оксида титана :

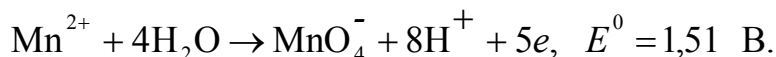
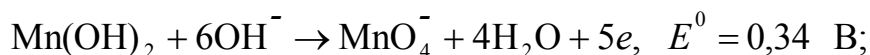
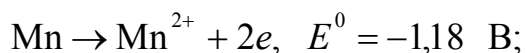
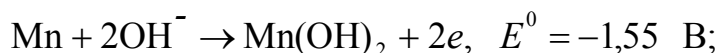


Введение дифосфата приводит к появлению пика на поляризационной зависимости сплава ОТ4-1 и увеличению тока пика вдвое, однако практически не изменяет форму АПЗ сплава ВТ1-0. Такое поведение сплава титана ОТ4-1 можно объяснить присутствием в его

составе легирующих компонентов, в частности марганца, который окисляется в разбавленных растворах дифосфата с образованием оксоанионов. В результате гидролиза слабого аниона многоосновной кислоты $P_2O_7^{4-}$:



происходит подщелачивание электролита, что и облегчает окисление марганца, содержание которого в сплаве ОТ4-1 существенно выше по сравнению с ВТ1-0. Реакции с его участием протекают стадийно в растворах различной кислотности, но при подщелачивании среды значения окислительно-восстановительных потенциалов снижаются, а скорость окисления, соответственно, растет:



(2.15)

При увеличении концентрации дифосфата до 0,01 моль/дм³ (рис. 2.2), плотность тока окисления сплава ВТ1-0 растет, тогда как АПЗ сплава ОТ4-1 характеризуются снижением тока и вырождением пика в волну. Такое поведение сплавов можно объяснить двумя причинами: во-первых, при увеличении концентрации дифосфата на порядок степень гидролиза уменьшается, по крайней мере, в три раза и, соответственно, снижается рН электролита, в результате чего скорость образования растворимых манганат(VII)-ионов падает.

Вторая причина состоит в конкуренции реакций окисления до оксосоединений различной растворимости (2.13 – 2.15) и катионов

легирующих элементов M^{2+} ($M = Fe, Mn$). Последние при локальном превышении произведения растворимости при более высоких концентрациях дифосфата в приэлектродном слое могут образовывать осадки $M_2P_2O_7$. Указанные процессы и приводят к пассивации марганецсодержащего сплава ОТ4-1 [121], тогда как скорость окисления ВТ1-0 растет.

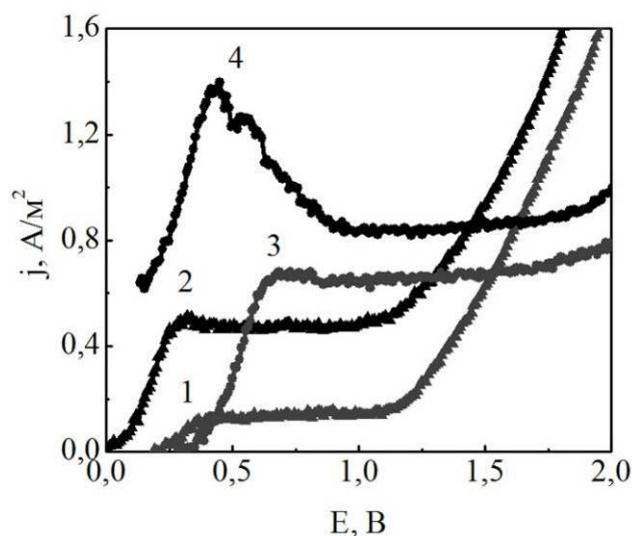


Рисунок 2.2 – Анодные поляризационные зависимости сплавов ВТ1-0 (1, 2) и ОТ4-1 (4, 3) на фоне 1 М Na_2SO_4 при концентрациях $K_4P_2O_7$, М : 0,001 (1, 4) и 0,01 (2, 3). Скорость развертки потенциала $s = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Для установления кинетики электродных процессов при анодной поляризации титана в исследуемых электролитах (табл. 2.2) целесообразно использовать алгоритм анализа поляризационных зависимостей, который базируется на определении характеристических параметров электрохимических реакций.

Коэффициент переноса и эффективное число электронов в лимитирующей стадии анодного процесса αz определены по результатам одного измерения из уравнения Ш. Мацуды и И. Аябэ:

$$E_n - E_{1/2} = -1,85 \frac{RT}{\alpha z F}. \quad (2.15)$$

Рассчитанные по уравнению Я. Гохштейна (2.10) константы скорости гетерогенной реакции окисления сплавов ВТ1-0 и ОТ4-1 в

электролите с концентрацией дифосфата калия 0,01 моль/дм³ при скорости развертки потенциала 10⁻¹ В/с несущественно различаются (табл.2.3). Порядок их величин, согласно предложенной И. Аябэ и Ш. Мацуда классификации процессов с учетом зависимости k_s от s , характеризует рассматриваемый процесс как необратимый с лимитирующей стадией переноса электронов.

Таблица 2.3 – Константы скорости реакций k_s (см/с) анодного окисления сплавов титана в растворах 1М Na₂SO₄ и дифосфата при различных s (В/с)

Материал электрода	Концентрация K ₄ P ₂ O ₇ , моль/дм ³			
	0,01		0,001	
	$s=10^{-1}$	$s=5 \cdot 10^{-3}$	$s=10^{-1}$ В/с	$s=5 \cdot 10^{-3}$ В/с
BT1-0	$5,39 \cdot 10^{-9}$	$1,40 \cdot 10^{-6}$	$3,32 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$
OT4-1	$5,61 \cdot 10^{-9}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$5,98 \cdot 10^{-6}$	$4,33 \cdot 10^{-7}$

При низкой скорости развертки потенциала 5 · 10⁻³ В/с значение k_s для обоих сплавов возрастает практически на три порядка (табл.2.3), что свидетельствует о повышении скорости окисления, но не меняет характеристики процесса как необратимого с лимитирующей стадией переноса заряда. При низкой концентрации дифосфата калия 0,001 моль/дм³ наблюдается инверсия зависимости k_s от скорости развертки потенциала. Следует отметить, что для $s=10^{-1}$ В/с в разбавленном растворе дифосфата константы скорости окисления обоих сплавов возрастают на три порядка по сравнению с более концентрированным, в то время как при $s=5 \cdot 10^{-3}$ величина k_s практически не зависит от концентрации дифосфата (табл.2.3). Такой характер зависимостей k_s от s и $c(K_4P_2O_7)$ указывает на существенный вклад

адсорбции дифосфата в электродный процесс и подтверждает факт пассивации металла.

Концентрационный критерий X_c для сплава ВТ1-0 в растворах электролитов 1 и 4 (табл. 2.2) равен 0,4 и 0,63 соответственно, а для сплава ОТ4-1 X_c чуть выше и составляет 0,46 и 0,65, что подтверждает необратимый характер процесса анодного окисления титана и усиление вклада адсорбции при более высокой концентрации дифосфата калия. Исходя из полученных данных, можно предположить, что в концентрированных растворах повышается вероятность включения соединений фосфора в оксидное покрытие.

Дополнительные сведения о механизме процесса анодного окисления сплавов титана в растворах с варьируемой концентрацией дифосфатов получены из анализа характеристических зависимостей (рис. 2.3, 2.4) изменения плотности тока ($j_{\text{п}}$) и потенциала ($E_{\text{п}}$) пика от скорости развертки потенциала (s) и концентрации $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (c). Рост $j_{\text{п}}$ с увеличением s , характер зависимостей $j_{\text{п}}/\sqrt{s} - s$ и $E_{\text{п}} - \lg s$, подтверждают, что анодный процесс лимитируется стадией переноса заряда. Зависимости $j_{\text{п}} - c$ для обоих сплавов ВТ1-0 и ОТ4-1 линейны и выходят из начала координат, что свидетельствует о протекании необратимых окислительно-восстановительных процессов. Линеаризация зависимости потенциала пика от скорости развертки потенциала в координатах $E_{\text{п}} - \lg s$ для обоих сплавов указывает на формирование фазового оксида на поверхности электрода.

Таким образом, анализ АПЗ сплавов титана позволяет сделать вывод о более высокой скорости окисления ОТ4-1 по сравнению с ВТ1-0 в разбавленных растворах дифосфатов, что связано с наличием в составе ОТ4-1 марганца и большей гетерогенностью сплава. Повышение концентрации дифосфата в электролите приводит к пассива-

ции сплава ОТ4-1, тогда как анодное поведение сплава ВТ1-0 практически не меняется, особенно при низких скоростях поляризации.

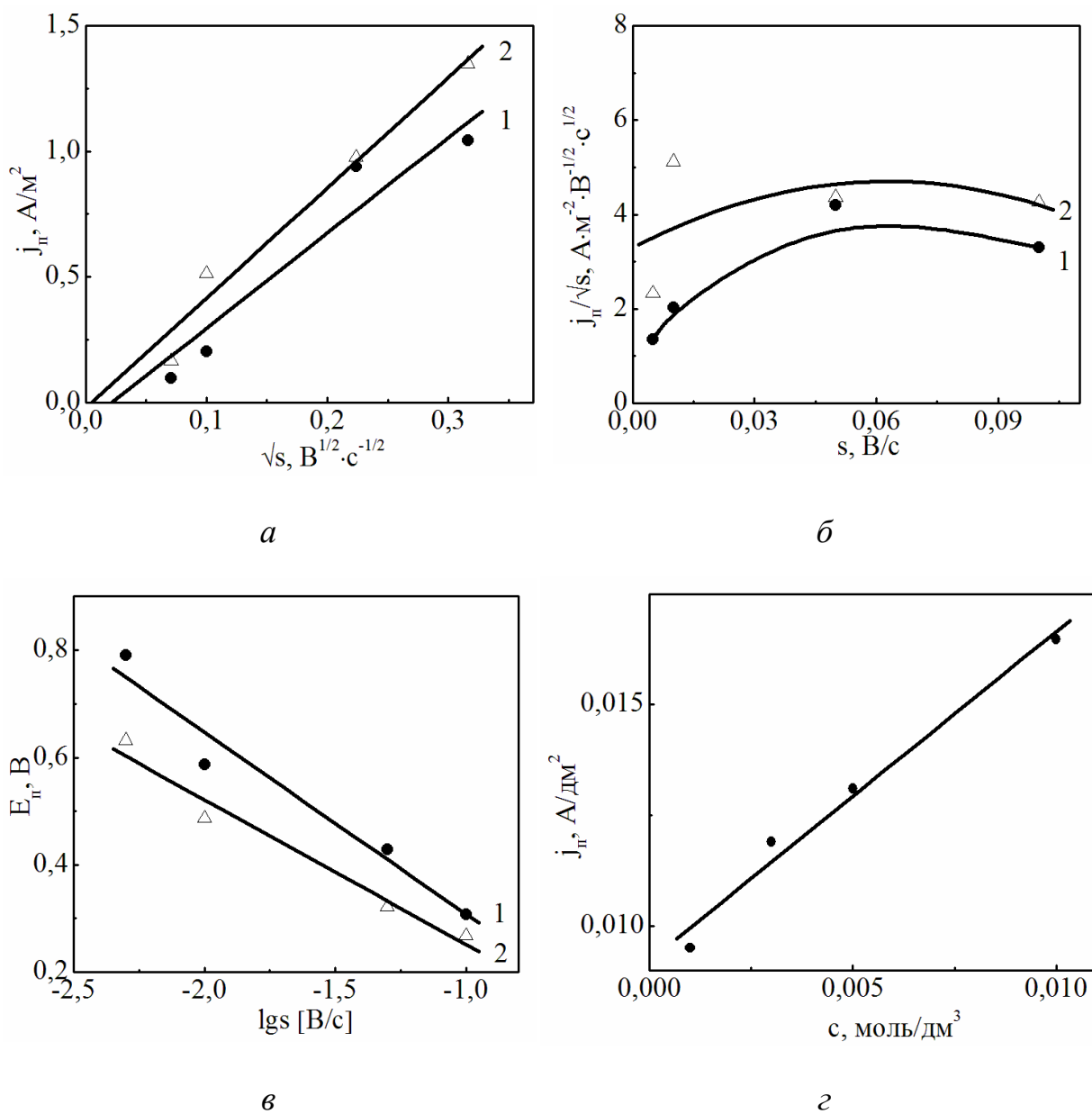
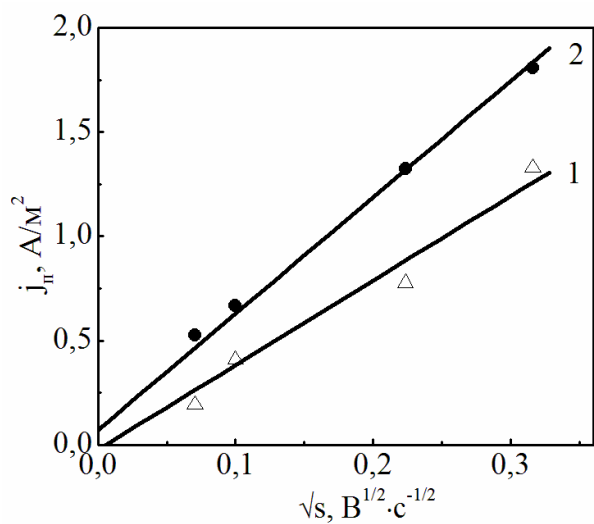
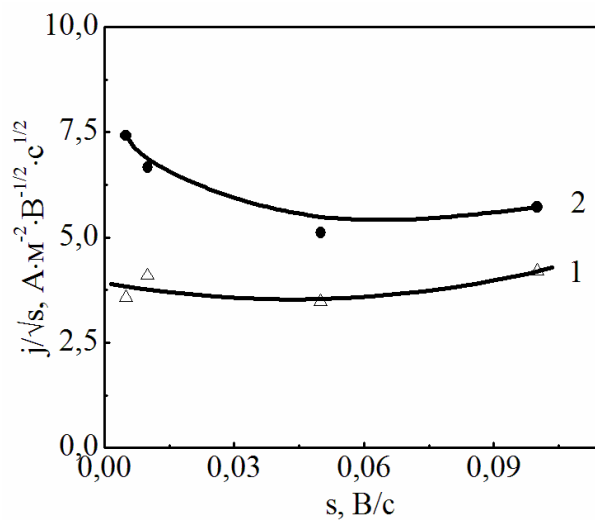


Рисунок 2.3 – Зависимости плотности тока пика $j_{\text{п}}$ (а), характеристического критерия $j_{\text{п}}/\sqrt{s}$ (б), потенциала пика $E_{\text{п}}$ (в) сплава ВТ1-0 от скорости развертки потенциала на фоне 1 моль/дм³ Na₂SO₄ при концентрации K₄P₂O₇, моль/дм³: 0,001 (1); 0,01 (2);

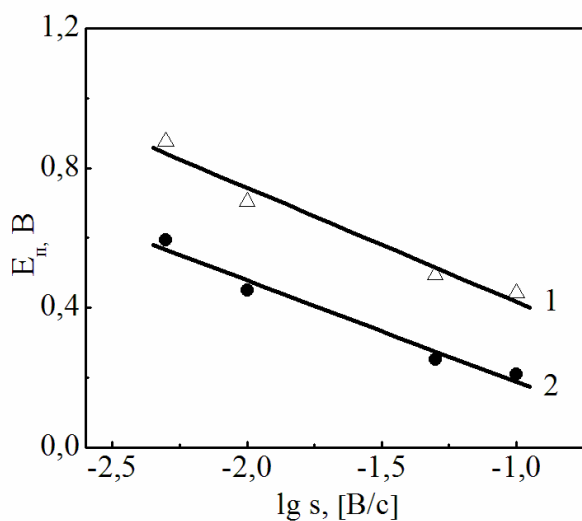
$j_{\text{п}}$ от концентрации K₄P₂O₇ (г) при $s=5 \cdot 10^{-3}$ В/с



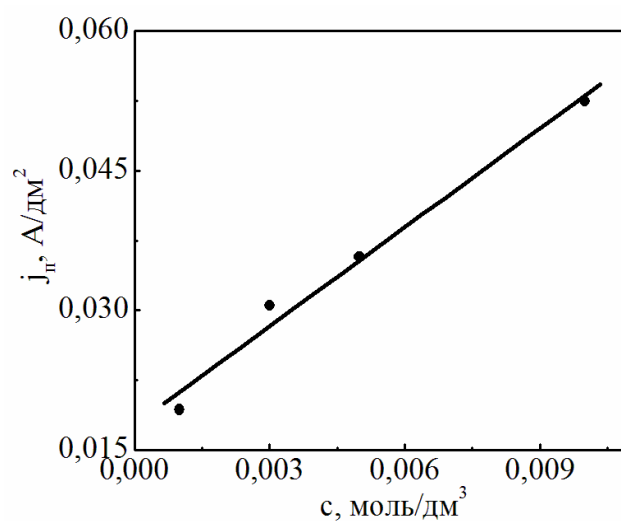
a



б



в



г

Рисунок 2.4 – Зависимости плотности тока пика j_p (*a*), характеристического критерия j_p/\sqrt{s} (*б*), потенциала пика E_p (*в*) сплава титана ОТ4-1 от скорости развертки потенциала на фоне 1 моль/дм³ Na₂SO₄ при концентрации K₄P₂O₇, моль/дм³: 0,001 (1); 0,01 (2); зависимость j_p от концентрации K₄P₂O₇ (*г*) при $s=5 \cdot 10^{-3}$ В/с

2.2 Плазменно-электролитическое оксидирование

Оксидные покрытия формировали на прямоугольных пластинах различного размера и толщины, которые предварительно обрабатывали по стандартной методике [122], включающей механическую очистку от технологических загрязнений, обезжиривание, травление и промывку дистиллированной водой.

Растворы для предварительной подготовки поверхности, рабочие электролиты оксидирования и синтеза покрытий смешанными оксидами приготовлены из сертифицированных реактивов марки "хч" и "чда" (табл. 2.4) на дистиллированной воде. Контроль pH электролитов осуществлен с использованием pH-метра марки pH-150 М. Показатели pH рабочих растворов дифосфата калия концентрациями 0,5 – 1,0 моль/дм³ находятся в пределах 9,0 – 9,2.

Таблица 2.4 – Состав растворов для обработки сплавов титана

Назначение раствора	Реактив	Интервалы концентраций, моль/дм ³	Примечания
Обезжиривание	NaOH	0,2 – 0,3	Предварительная обработка электродов
	или Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O	0,1 – 0,3	
Травление	HF	0,1 – 0,3	Предварительная обработка электродов
	HNO ₃	0,3 – 0,9	
Оксидирование	K ₄ P ₂ O ₇	0,1 – 1,0	Формирование ПЭО покрытия

Плазменно-электролитическое оксидирование сплавов титана проведено в гальваностатическом режиме с использованием стабилизированного источника постоянного тока Б5-50. Плотность тока варьировали в пределах 1 – 5 А/дм², продолжительность обработки

составляла 30 – 60 мин. Для перемешивания растворов и обеспечения их постоянной температуры (температура электролита не должна превышать 25 °С) использована магнитная мешалка ММ-5.

Хронограммы напряжения в процессе плазменно-электролитического оксидирования сплавов титана (рис. 2.5) для всех исследованных электролитов имеют классический вид с разделением на три характерные области: доискровую, зону искрения и микродуговых разрядов. Участки зависимостей, соответствующие доискровой области формирования покрытий, практически линейны, что объясняется ростом толщины пленки и соответственно повышением ее сопротивления. Время до начала искрения во всех исследуемых электролитах составляет 1 – 2 минуты в диапазоне плотностей тока 2,5 – 5,0 А/дм², причем с увеличением плотности тока оксидирования возрастает скорость изменения напряжения dU/dt , напряжение искрения $U_{и}$ и конечное напряжение $U_{к}$ процесса формовки.

Оксидные пленки, сформированные в электролите на основе дифосфата калия в доискровой области, имеют светло-серую окраску, характерную для оксида титана (IV). Данное предположение не противоречит данным [123], согласно которым в доискровой области в фосфатсодержащих электролитах на титане образуется TiO_2 модификации рутила [124].

Анализ фазового состава и структуры синтезированных оксидных покрытий проведен с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 в излучении железного анода. Дифрактограммы регистрировали в дискретном режиме с интервалом $0,1^\circ$ при экспозиции в каждой точке 15–20 с. По результатам анализа установлено, что покрытия включают смесь оксидов титана: Ti_3O , TiO_2 , TiO , Ti_3O_5 , а также включения фазы $Ti(HPO_4)_2$.

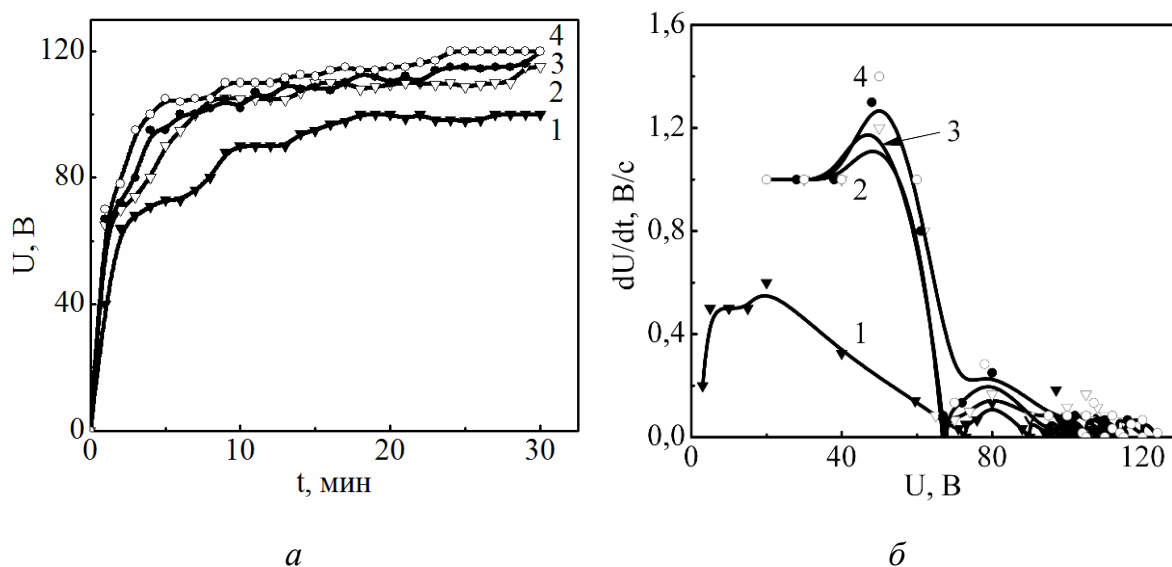


Рисунок 2.5 – Хронограммы напряжения формовки сплава ВТ1-0 в 1 М $K_4P_2O_7$ (а) и скорости изменения напряжения dU/dt (б) при плотностях тока j , A/dm^2 : 1 (1), 2,5 (2), 4 (3), 5 (4)

Зависимость скорости изменения напряжения (рис. 2.5 б) от напряжения $dU/dt - U$ имеет классический характер. В доискровой области величина dU/dt постоянна, однако увеличивается с ростом плотности тока. В области искрения скорость изменения напряжения возрастает, причем, чем выше плотность тока, тем значительнее рост величины dU/dt . Поскольку искрение сопровождается локальным повышением температуры в зоне пробоя фазового оксида по данным [124] до 700 – 2000 °С, становится возможным протекание термолитической реакции с выделением кислорода, пузырьки которого экранируют поверхность. Кроме того, происходит термическое разложение компонентов электролита и включение их в конверсионный слой, а также "залечивание" дефектов покрытия за счет переплавления минеральной фазы электролита, что и приводит к росту dU/dt . По достижении напряжения $U = 60$ В скорость его изменения снижается, затем снова возрастает и наблюдается второй максимум при $U = 80$ В. Такой характер зависимости объясняется рандомизацией процессов образова-

ния – растворения оксидов. Переход в микродуговую область характеризуется резким снижением величины dU/dt и ее дальнейшими флуктуациями, что может быть обусловлено вкладом следующих факторов:

- изменяется природа и механизм протекающих на аноде реакций;
- газовыделение и разогрев поверхности в зонах искрения снижает выход по току процесса;
- в условиях микродуговых разрядов уменьшается доля ионного и возрастает доля электронного тока;
- изменяются параметры оксидного покрытия за счет включения в его состав компонентов электролита.

Все вышеуказанные факторы свидетельствуют о нестабильности процесса оксидирования в микродуговой области, вследствие чего, очевидно, и возникают флуктуации величины dU/dt .

В доискровой области рост толщины оксидного слоя и скорость изменения напряжения процесса плазменно-электролитического оксидирования в гальваностатическом режиме можно определить из уравнений [125]:

$$\frac{dh}{dt} = \lambda \frac{M}{z\rho F} j, \quad (2.16)$$

$$\frac{dU}{dt} = \lambda \frac{M}{z\rho F} E_g j, \quad (2.17)$$

где λ – эффективность формовки, которая определяется как отношение ионного тока к полному току, проходящему через систему;

M – молярная масса оксида, кг/моль;

ρ – плотность оксида, кг/м³;

z – число электронов, участвующих в реакции;

F – число Фарадея;

E_g – напряженность поля в покрытии, В/м;

j – плотность тока формовки А/м².

Зависимость толщины оксидных покрытий и скорости изменения напряжения линейно зависит от плотности тока (рис. 2.6) в полном соответствии с (2.16, 2.17).

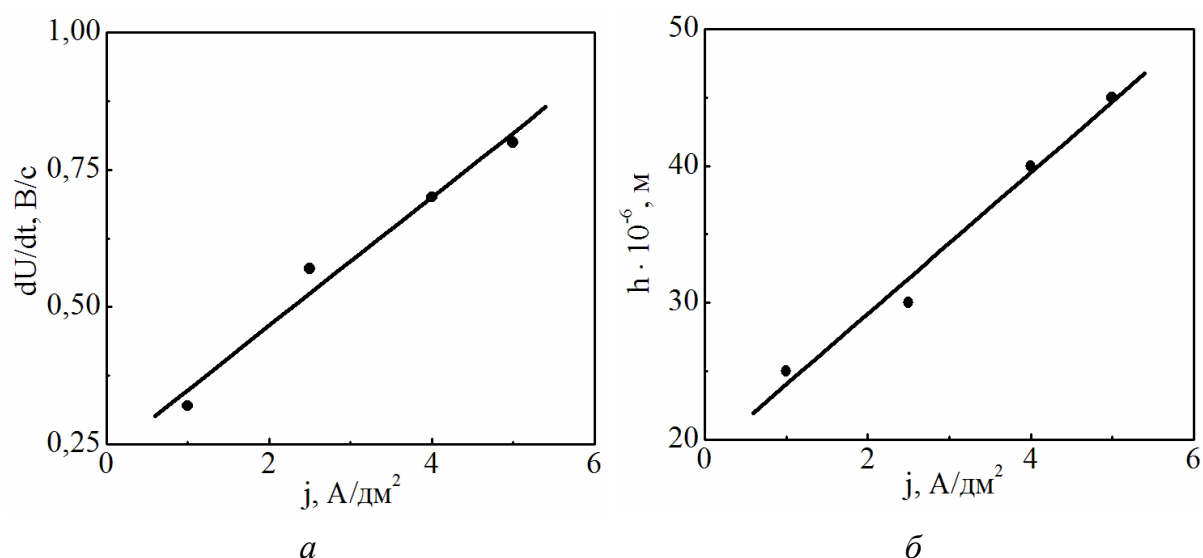


Рисунок 2.6 – Зависимость скорости изменения напряжения (а) и толщины (б) от плотности тока формовки оксидных покрытий на сплаве ВТ1-0 в растворе 1М К₄Р₂О₇

Угловой коэффициент $1/j \cdot dU/dt$ отражает механизм формирования новой фазы в изменяющихся условиях электролиза и может быть определен как тангенс угла наклона $dU/dt, j$ – зависимости. С учетом значений параметров $z = 4$, $M = 84 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $\rho = 4,26 \cdot 10^3$ кг/м³, коэффициента $1/j \cdot dU/dt = 3,50 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹·А⁻¹·м², в предположении, что эффективность формовки λ близка к 100%, поскольку электролит практически не растворяет оксидный слой, по уравнению (2.17) рассчитана напряженность поля в оксидных пленках в доискровой области $E_g = 6,85 \cdot 10^7$ В/м. Оказалось, что для оксидных покрытий на титане эта величина примерно на порядок ниже, чем для

оксида алюминия ($E_g = 2,4 \cdot 10^8$ В/м [126]), что свидетельствует о формировании в доискровой области оксида титана (IV), сопротивление которого, согласно [127], на порядок ниже, чем оксида алюминия.

Напряженность поля в сформированных пленках по окончании процесса оксидирования $E_{гк}$ рассчитывают как :

$$E_{гк(K)} = \frac{U_k}{h}, \quad (2.18)$$

где U_k – конечное напряжение формовки, В; h – толщина покрытия, м.

Напряженность поля в ПЭО-покрытиях толщиной 45 мкм, конечное напряжение формовки которых составляет 120 В, оказалась равной $2,67 \cdot 10^6$ В/м, причем наблюдается снижение значения указанной величины $E_{гк}$ с ростом толщины оксидного покрытия. Такое поведение обусловлено механизмом формирования покрытий (особенностями поляризации, появлением объемных зарядов, участков с различными типами проводимости и др.), а также разогревом оксидной пленки, вследствие чего происходит изменение условий возникновения и протекания разрядных явлений.

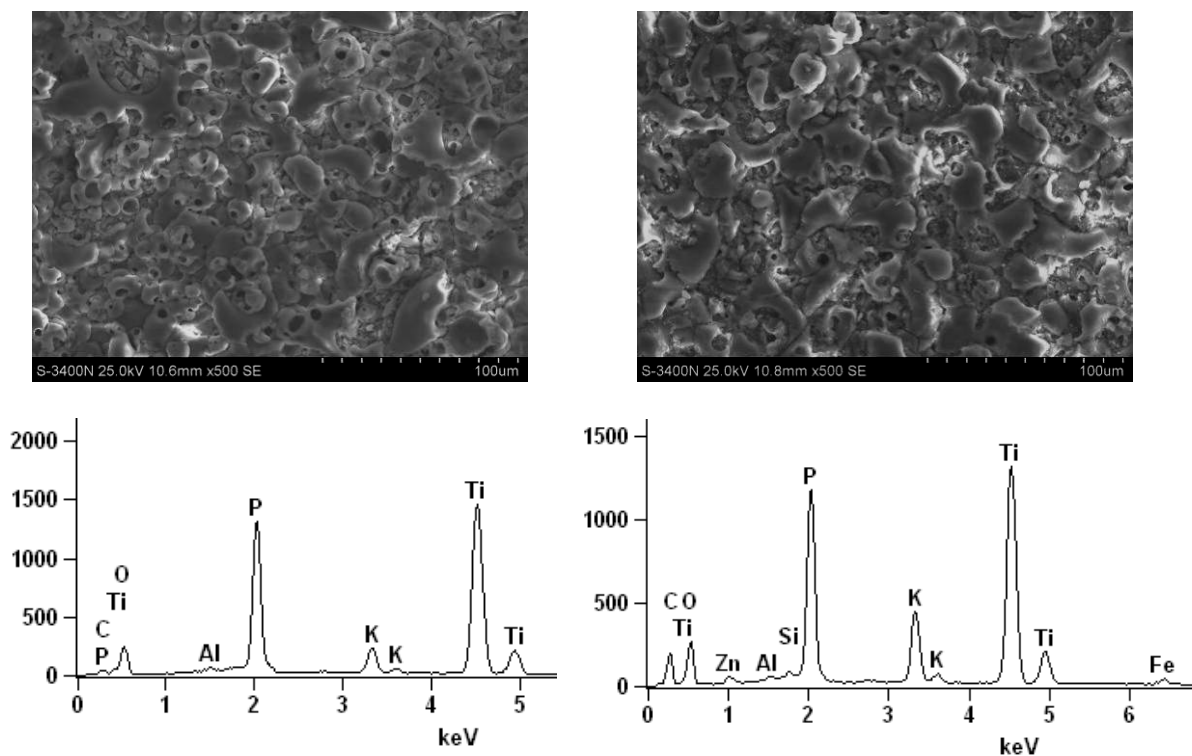
Элементный состав покрытий определяли рентгеновским флуоресцентным методом с применением портативного рентгеновского универсального технического спектрометра "Спрут", относительное стандартное отклонение 10^{-3} – 10^{-2} . Для исследования поверхности образцов использовали сканирующий электронный микроскоп ZEISS EVO 40XVP. Изображение поверхности образцов получали с помощью регистрации вторичных электронов путем сканирования электронным пучком поверхности, что позволило с высокой разрешающей способностью и контрастностью исследовать топографию поверхности [128]. Фотографии поверхности получали при увеличениях

100 – 10000 раз. Для обработки изображений использовали программную среду SmartSEM. Химический состав поверхности определяли с помощью анализа характеристического рентгеновского спектра, который регистрировали с помощью энерго-дисперсионного спектрометра INCA Energy 350. Возбуждение рентгеновского излучения осуществляли облучением образцов пучком электронов с энергией 15 кВ. Визуальный анализ поверхности покрытий проводили с помощью оптического микроскопа марки МБС-9 при 15-кратном увеличении.

Микрорентгеноспектральный анализ и данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют, что кроме TiO_2 , в состав покрытия включаются переплавы компонентов электролита (рис.2.7). Покрытия характеризуются глобулярной структурой, причем в порах преобладает оксид титана, а на торообразных структурах – оксиды фосфора и калия. Следует обратить особое внимание на тот факт, что покрытие на сплаве ОТ4-1 имеет более выраженную рельефную структуру, меньшую пористость и содержит следовые количества легирующих компонентов. С учетом количества кислорода можно считать, что на поверхности сплава ВТ1-0 формируются покрытия, содержащие оксиды TiO_2 , P_2O_5 и K_2O в соотношении 6 : 2 : 1. Достаточно высокое содержание оксида фосфора в покрытиях создает предпосылки для их использования в качестве защитного слоя имплантатов [129].

Термическая обработка образцов с покрытиями при 450 °С в течение 6 часов способствует кристаллизации и выявлению структуры анатаза, а соотношение компонентов в покрытии при этом практически не меняется (рис.2.8 а).

Снижение плотности тока оксидирования до 1 A/дм^2 способствует формированию более равномерной микроглобулярной структуры (рис.2.8 б), включающей смесь мелких игольчатых зерен, повышению содержания оксида титана в поверхностном слое и снижению включений калия, в то время как концентрация фосфора остается неизменной.



Содержание элементов без учета кислорода, ат. %:

Ti – 56,15; P – 34,0; K – 9,35; Al – 0,5 Ti – 50,72; P – 33,76; K – 11,37;
Al – 0,24; Si – 0,83; Fe – 2,06; Zn – 1,02

a

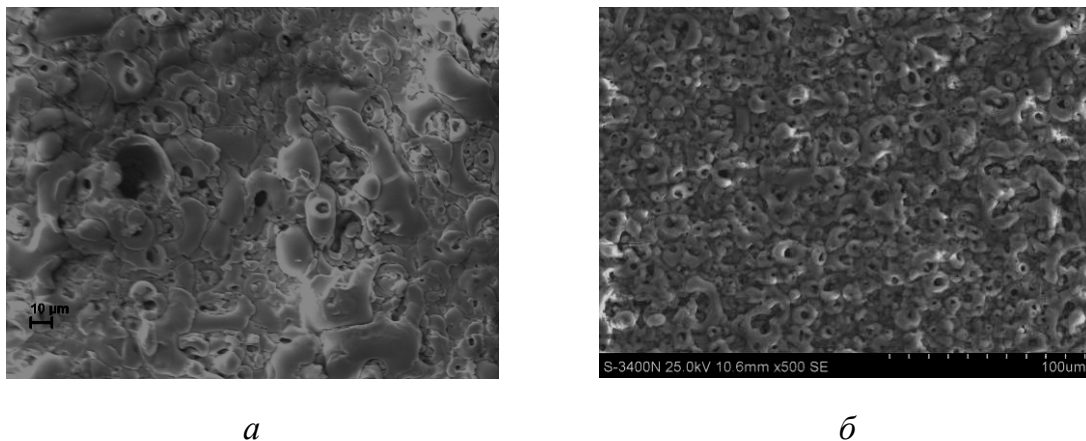
б

Рисунок 2.7 – Морфология и состав покрытий на сплавах VT1-0 (а) и OT4-1 (б), полученных ПЭО в растворе $1 \text{ M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при $j = 4 \text{ A/дм}^2$. Увеличение $\times 1500$

При разбавлении раствора дифосфата калия закономерно возрастает конечное напряжение оксидирования и толщина покрытий, формируемых в течение одинакового промежутка времени (табл.2.5).

Естественно, что толщина покрытий зависит от плотности тока формовки и линейно возрастает с ростом последней (рис.2.6).

Таким образом, варьируя концентрацию дифосфата калия в электролите, плотность тока и время ПЭО можно получать на сплавах титана оксидные покрытия заданного состава, морфологии и толщины.



a Ti – 55,68; P – 34,85; K – 9,37; Al – 0,1 *б* Ti – 61,39; P – 34,86; K – 3,75

Рисунок 2.8 – Морфология и состав покрытий на сплаве VT1-0, полученных ПЭО в растворе 1 М $K_4P_2O_7$: *a* – $j = 4$ А/дм² с последующим прокаливанием; *б* – $j = 1$ А/дм². Увеличение x1500

Таблица 2.5 – Влияние концентрации дифосфата на показатели ПЭО сплавов титана (плотность тока 2 А/дм², время 30 минут)

№	Концентрация дифосфата, моль/дм ³	Конечное напряжение формовки, В	Толщина покрытия, мкм
1	1,0	110	20
2	0,5	140	40
3	0,1	170	55

Особый интерес к плазменно-электролитическим покрытиям на титане обусловлен перспективами их применения для имплантатов, что выдвигает серьезные требования биосовместимости, нетоксичности поверхностных слоев, адгезионной стабильности. Кроме того, необходимо создать такой рельеф поверхности, который обеспечивал бы минимальное трение и повреждение костной ткани при максимальной скорости наращивания биотканей [129].

Апробированные в работе составы электролитов и режимы электролиза позволяют формировать покрытия, удовлетворяющие всем перечисленным критериям. Высокая адгезия оксидного слоя к поверхности титана, обеспечиваемая режимами синтеза, подтверждена результатами дактилоскопического анализа срезов. Вязкое разрушение, наблюдаемое по линии среза (рис. 2.9 *а*) свидетельствует о прочном сцеплении оксидного слоя с основой и стабильности системы $Ti | Ti_nO_m$, что будет предотвращать осколочное разрушение имплантата.

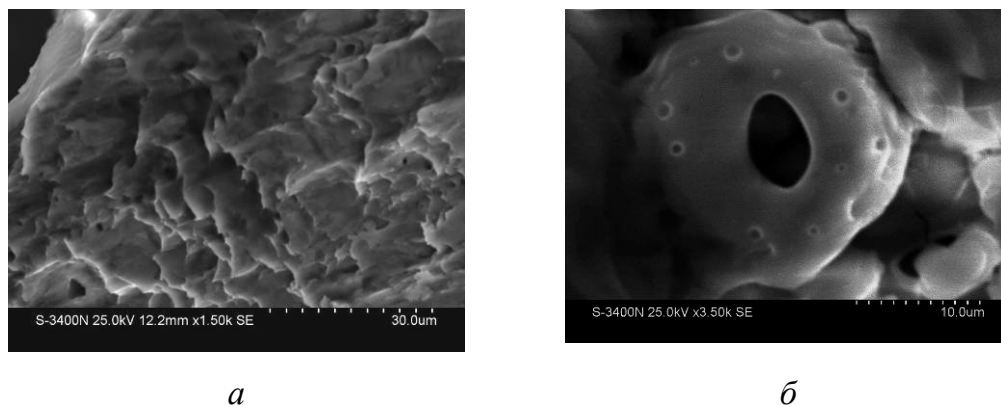


Рисунок 2.9 – Микрофотографии поперечного среза (*а*) и зерна (*б*) ПЭО-покрытий Ti_nO_m

Микроструктура сформированного слоя представляет собой совокупность больших округлых зерен с равномерно распределенными порами, иногда заполненные мелкими зернами или смесью игольча-

тых зерен (рис. 2.9 б). Именно округлые зерна обеспечивают хорошее скольжение по поверхности, что чрезвычайно важно, в частности, для имплантантов тазобедренных суставов, и представляются именно таким рельефом, который обеспечивает максимальную совместимость с биоструктурами.

2.3 Функциональные свойства металлоксидных систем Ti | Ti_nO_m

Сопротивление покрытий абразивному износу

Механическую прочность и износостойкость деталей из сплавов титана можно существенно повысить путем нанесения оксидных покрытий, обладающих стойкостью к абразивному износу. Прочностные свойства зависят не только от состава подложки, но, в основном, определяются толщиной, составом и структурой покрытия.

Скорость абразивного износа материалов $\Delta l / \Delta t$ определяли методом *Callotte* [130] по глубине повреждения покрытия l за период t , на протяжении которого на поверхности образцов остается отпечаток, так называемое кольцо *Callotte*. Методика тестирования состоит в непрерывном прокатывании сферического стального шарика диаметром d 30 мм с постоянным усилием по поверхности образца (рис.2.10). Для испытаний твердых и сверхтвердых материалов стальной шарик дополнительно покрывают абразивной алмазной пастой. Глубину повреждения определяют по геометрическим размерам a и b кольца:

$$l = (a \cdot b) / d. \quad (2.19)$$

Оценка микротвердости покрытий сложными оксидами методически затруднена из-за особенностей их рельефа и неравномерной поверхности. Естественно, что высокие механические характеристики определяются значительной толщиной покрытий, которая зависит

от плотности анодного тока (рис.2.6) и пропорциональна конечному напряжению формовки.

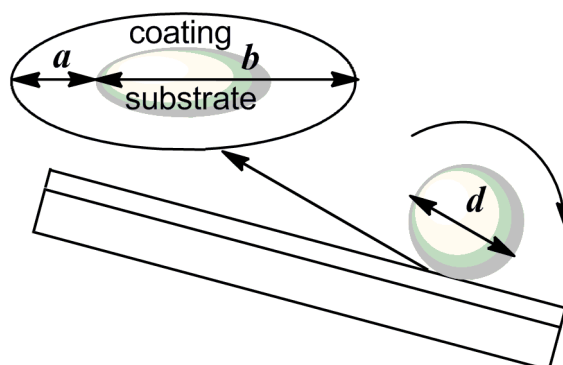
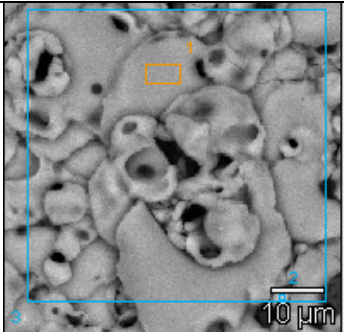
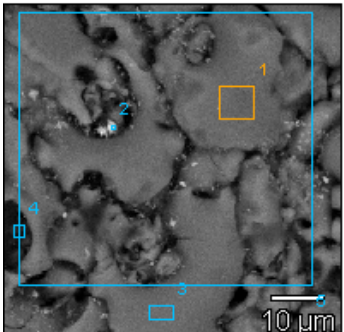
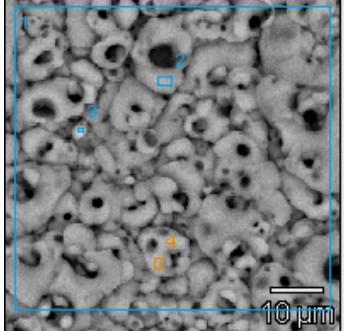


Рисунок 2.10 – Схема определения скорости абразивного износа по методу *Callotte*

Однако в большей степени сопротивление износу обеспечивается составом покрытий, а именно, наличием на поверхности оксидных слоев. Вследствие этого, как следует из таблицы 2.6, с повышением содержания оксидов титана в составе покрытий смешанными оксидами скорость $\Delta/\Delta t$ снижается. Кроме того, ПЭО-покрытия могут содержать переплавленные компоненты электролита, образующие стеклообразную структуру. Как показал анализ распределения основных компонентов по толщине покрытия (рис. 2.11), поверхность обогащена кислородом и фосфором, а при продвижении вглубь покрытия к границе оксид – металл растет атомная доля титана. Естественно, изменяется и состав оксидов титана TiO_x в сторону уменьшения стехиометрического индекса x .

Однозначную зависимость между содержанием компонентов электролита в покрытиях и их механическими свойствами выявить сложно, поскольку покрытия близкого состава имеют разную скорость износа $\Delta/\Delta t$. Можно предположить, что одним из главных факторов, обеспечивающих высокий уровень механических свойств покрытий, кроме их состава и структуры, является морфология поверхности (табл. 2.6).

Таблица 2.6 – Сопротивление оксидных покрытий абразивному износу. Электролит 1 М $K_4P_2O_7$, время ПЭО 30 минут

№	Морфология поверхности и режимы формовки	Состав покрытия на различных участках поверхности, ат.% (без учета кислорода)	Скорость абразивного износа $\Delta l/\Delta t$, мкм/ч
1	 $j = 5 \text{ A/дм}^2; U_k = 115 \text{ В}$	1 Ti – 56,71; P – 37,04; K – 6,25	2,50
		2 Ti – 54,44; P – 32,01; K – 13,55	
		3 Ti – 58,34; P – 33,09; K – 8,57	
2	 $j = 2,5; U_k = 110 \text{ В}$	1 Ti – 53,21; P – 32,71; K – 14,08	1,05
		3 Ti – 48,16; P – 35,81; K – 16,03	
		5 Ti – 52,17; P – 33,76; K – 14,07	
3	 $j = 1,5 \text{ A/дм}^2; U_k = 95 \text{ В}$	1 Ti – 60,72; P – 34,28; K – 5,0	0,45
		2 Ti – 53,48; P – 38,55; K – 7,98	
		3 Ti – 63,74; P – 33,96; K – 2,30	

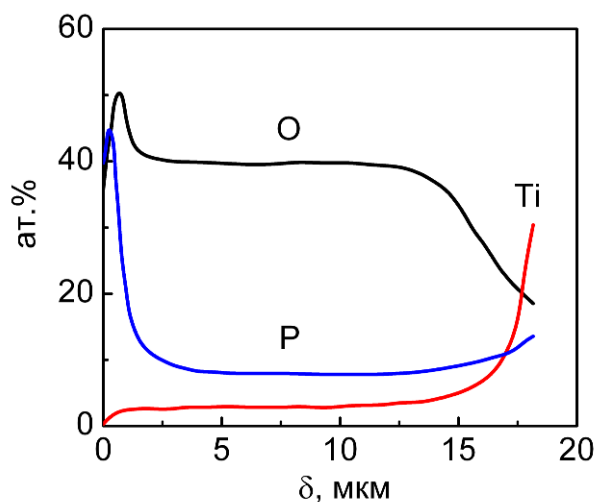
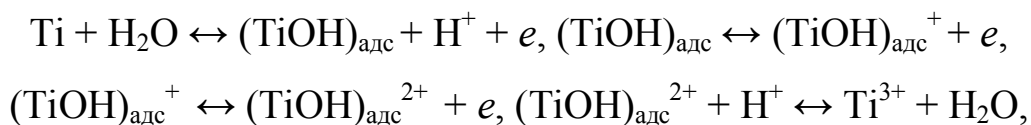


Рисунок 2.11 – Распределение основных компонентов по толщине покрытия (рис.2.8 б). Отметка 0 соответствует поверхности покрытия

Характер поверхности, безусловно, зависит от состава электролита и режимов формовки. Уменьшение размеров зерен и формирование микроглобулярной структуры оксидных систем способствует росту сопротивления абразивному износу, как это наблюдается для покрытия 3 (табл. 2.6). Очевидно также, что уменьшение содержания калия в покрытии при большей концентрации оксидов титана и фосфора приводит к снижению скорости абразивного износа. Оксидные системы более совершенной морфологии обладают и более высокими механическими характеристиками.

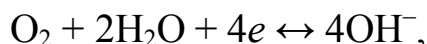
Коррозионная стойкость в агрессивных средах

Коррозия титана в присутствии Cl^- -ионов протекает со смешанной деполяризацией и характеризуется стадийными анодными и катодными реакциями. Анодный процесс включает адсорбцию и последовательное окисление титана до Ti^{3+} :

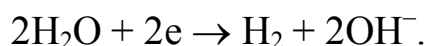


причем роль Cl^- -ионов сводится к депассивации анодных участков.

В нейтральных и щелочных средах преобладает кислородная деполяризация:



однако существует ненулевая вероятность протекания реакции восстановления водорода:



При локальном подщелачивании катодных участков на поверхности металла возникает опасность химического разрушения оксидных покрытий, защитная способность которых снижается и в присутствии ионов-активаторов.

Исследования коррозионного поведения сплавов с оксидными покрытиями проведены методом импедансной спектроскопии с использованием автоматического моста переменного тока Р-5083 на двух частотах 1 и 10 кГц и в диапазоне частот $20-1 \cdot 10^5$ Гц [131]. Измерения по последовательной схеме реализованы с использованием вспомогательных электродов – коаксиально расположенной платиновой сетки или копланарных пластин из коррозионностойкой стали Х18Н10Т. Динамика потенциалов коррозии ПЭО-покрытий в растворе Ринджера (0,15 М NaCl; 0,004 М KCl; 0,004 М CaCl₂) [130], имитирующем биологические среды, а также 2М растворе NaOH определена с использованием цифрового высокоомного вольтметра В7-35.

Данные потенциометрических измерений (табл. 2.7) свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости материалов в щелочных средах и в присутствии ионов-активаторов. Позитивные значения потенциалов коррозии указывают на пассивное состояние системы, что особенно важно, если принять во внимание, что традиционные оксиды титана химически неустойчивы в щелочах и хлорид-содержащих средах. Очевидно, что покрытия, сформированные из разбавленных

электролитов, характеризуются более высокими противокоррозионными свойствами, обусловленными снижением сквозной пористости за счет роста напряжения формовки и толщины покрытия (см. табл. 2.5).

Таблица 2.7 – Потенциал коррозии ПЭО-покрытий Ti_nO_m

Концентрация $K_4P_2O_7$ в электролите формовки, моль/дм ³	Потенциал коррозии, В	
	2М NaOH	раствор Ринджера
0,1	0,43	0,12
0,5	0,41	0,07
1	0,39	0,06

Сопоставление хронограмм емкости и сопротивления образцов с покрытиями, полученными традиционным оксидированием (рис. 2.12), и ПЭО-систем (рис.2.13) однозначно указывает на более высокую коррозионную стойкость последних.

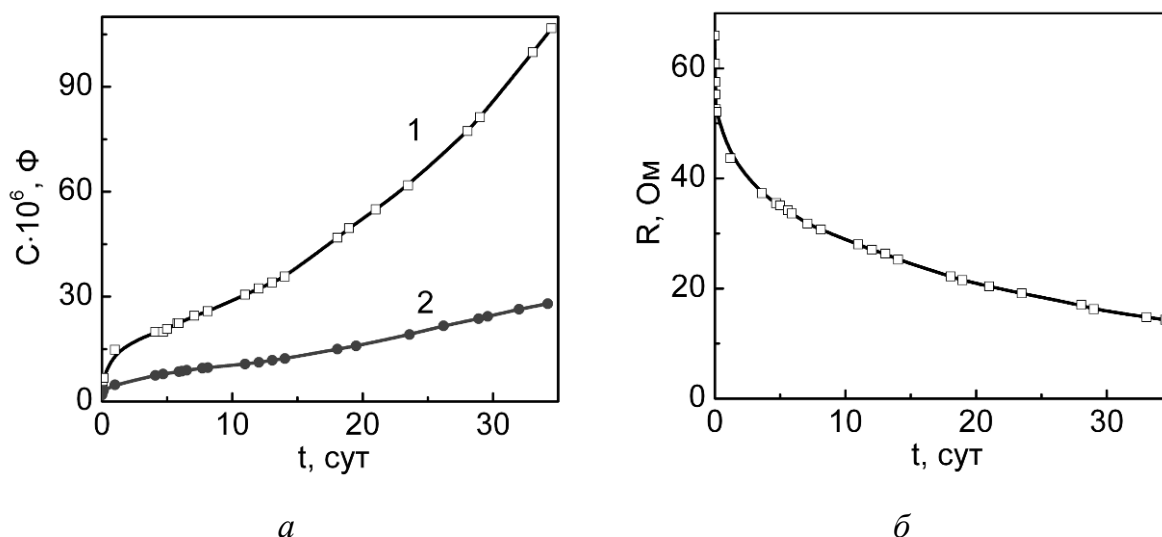


Рисунок 2.12 – Хронограммы емкости (*a* – на частотах f , кГц: 1 – 1; 2 – 10) и сопротивления (*b* – $f=1$ кГц) образцов с оксидными покрытиями, сформированными в серной кислоте. Среда – 0,1 М H_2SO_4

Сопротивление R образцов с традиционным оксидным покрытием ниже, чем ПЭО-покрытий, а емкость C – соответственно выше, причем последняя в течение испытаний в 0,1 М H_2SO_4 возрастает в 30 раз, что является признаком повышения пористости покрытий и уменьшения их толщины. Емкость ПЭО-систем также растет, но после 35 суток остается экспозиции на порядок меньше.

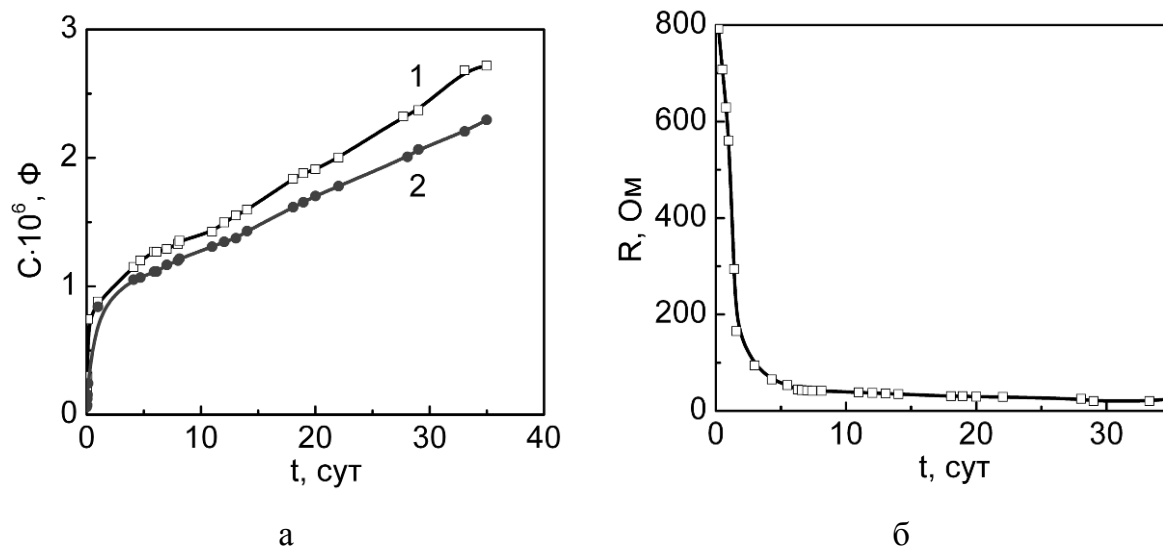


Рисунок 2.13 – Хронограммы емкости (а – на частотах f , кГц: 1 – 1; 2 – 10) и сопротивления (б – $f=1$ кГц) образцов с ПЭО-покрытиями. Среда – 0,1 М H_2SO_4

Сопротивление образцов снижается, а потенциалы коррозии смещаются в отрицательную область (рис. 2.14), что объясняется ростом пористости покрытий. Хронограммы отличаются большим числом осцилляций, поскольку происходит химическое растворение компонентов оксидных покрытий под действием серной кислоты, которое приводит к развитию коррозионного процесса. В то же время образующиеся продукты коррозии замедляют процесс разрушения пленок. Несмотря на смещение в отрицательную сторону, потенциалы образцов с ПЭО-системами благороднее, чем с традиционными оксидными покрытиями, что свидетельствует о высоких защитных свойствах ПЭО-покрытий [132].

По результатам коррозионных испытаний установлено, что при экспозиции в растворах хлорида натрия и серной кислоты покрытия, сформированные в ПЭО режиме, превышают по коррозионному сопротивлению полученные классическим анодированием (табл. 2.8).

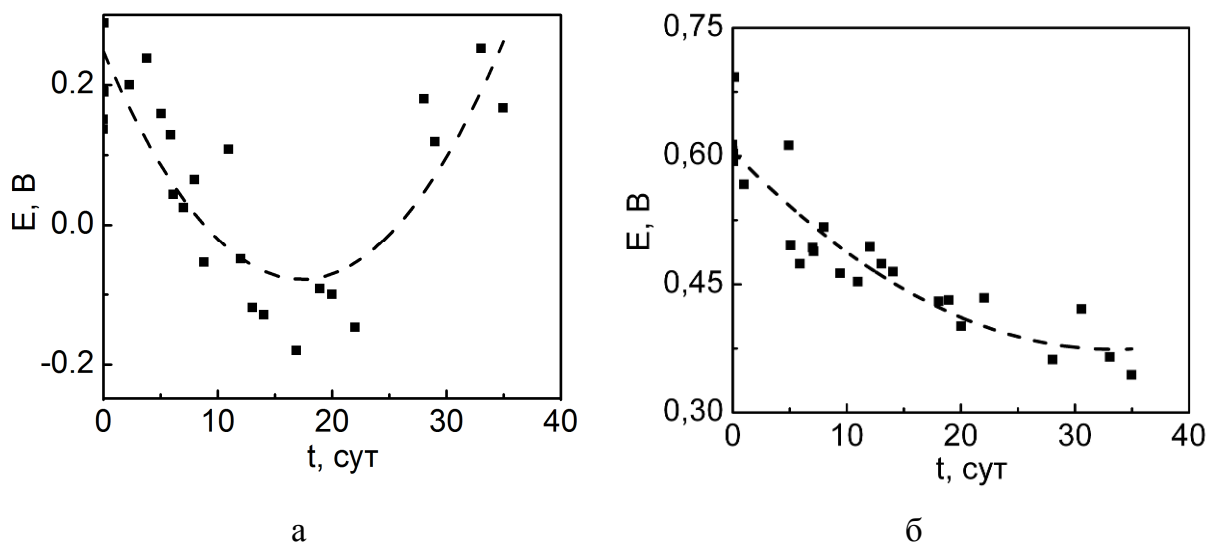


Рисунок 2.14 – Хронограммы потенциалов электродов с оксидным покрытием: традиционным (а) и ПЭО (б). Среда – 0,1 М H₂SO₄

Таблица 2.8 – Показатели скорости коррозии оксидных систем

Коррозионная среда	Покрытие	Показатели скорости коррозии	
		$j_{кор} \cdot 10^6, \text{ A/cm}^2$	$k_h \cdot 10^3, \text{ мм/год}$
0,1M NaCl	TiO ₂ *	4,28	5,66
	TiO _x (ПЭО)	0,30	0,40
0,1M H ₂ SO ₄	TiO ₂ *	10,36	13,56
	TiO _x (ПЭО)	0,43	0,56

* оксидные пленки, сформированные в растворе серной кислоты в доискровом режиме.

Приведенные результаты свидетельствуют, что методом ПЭО в зависимости от времени обработки можно получать на сплавах титана оксидные покрытия толщиной 30 – 100 мкм. Химический и фазовый состав, топография поверхности, размер зерна, стойкость к абразивному износу можно варьировать путем изменения концентрации электролита и плотности тока формовки. Сформированный оксидный слой существенно увеличивает коррозионную стойкость титана в щелочной среде и растворах Ринджера. Полученные покрытия с хорошей адгезией перспективны для био-приложений различного назначения.



ГЛАВА 3



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ Mn_xO_y -СОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

3.1 Анодное поведение сплавов титана в дифосфатных растворах марганца(II)

К числу соединений, представляющих особый интерес с точки зрения каталитических свойств, относятся соединения d-элементов, среди которых соединения марганца отличаются большим разнообразием окислительно-восстановительных реакций, способностью к внутримолекулярному окислению-восстановлению и диспропорционированию.

Исследование начальных стадий анодного окисления титана и его сплавов проводили на фоне 1 моль/дм^3 сульфата натрия в дифосфатных водных растворах, содержащих Mn^{2+} -ионы (табл. 3.1).

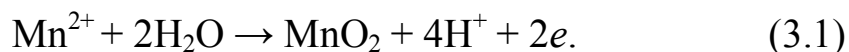
Характер поляризационной зависимости (рис. 3.1), полученной на сплаве ВТ1-0 в растворе с низкой концентрацией Mn^{2+} -ионов

(электролит 1, табл. 3.1), идентичен АПЗ в дифосфатном растворе (рис. 3.1, зависимости 1, 2).

Таблица 3.1 – Состав электролитов, моль/дм³

Компоненты	Электролит			
	1	2	3	4
K ₄ P ₂ O ₇	0,01			
MnSO ₄	0,001	0,003	0,005	0,01

В то же время, высокие значения тока в пассивной области отражают тот факт, что присутствующие в растворе Mn²⁺-ионы окисляются на аноде с образованием оксидов либо гидроксидов различного состава, в том числе и оксида марганца (IV):



Образующийся в щелочной среде гидроксид марганца Mn(OH)₂ также может участвовать в электродном процессе, в результате чего при анодном окислении титана в указанных электролитах на поверхности анода, помимо смеси оксидов титана Ti_nO_m, образуются и оксиды марганца переменной валентности Mn_xO_y.

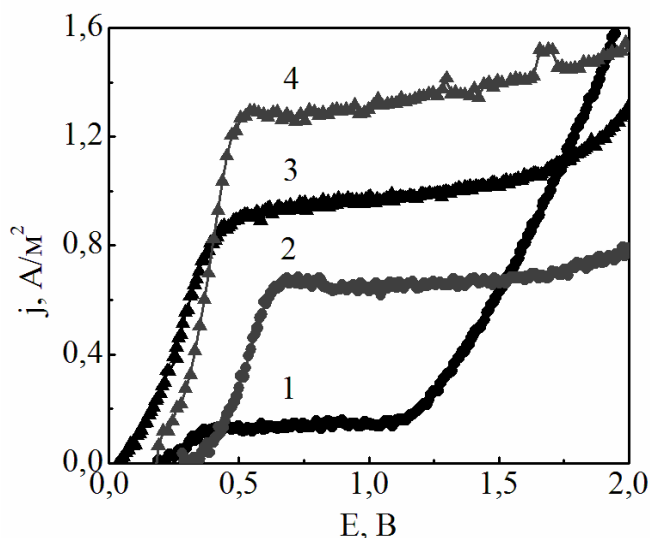


Рисунок 3.1 – Анодные поляризационные зависимости сплавов ВТ1-0 (1, 3) и ОТ4-1 (2, 4) в растворе 0,01М К₄Р₂О₇ (1, 2) и при введении 0,001М МnSO₄ (3, 4) на фоне 1М Na₂SO₄.

Скорость развертки потенциала $s = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Увеличение концентрации сульфата марганца на порядок величины снижает скорость активного растворения титана (рис. 3.2). Рост анодной поляризации ведет к стабилизации тока, а незначительное его увеличение по достижении потенциала +1,0 В происходит вследствие окисления оксидов марганца до растворимых мanganат (VI, VII) анионов. Мanganаты являются достаточно сильными окислителями, поэтому вполне логично предположить, что помимо окисления под действием внешней поляризации параллельно будет происходить химическое взаимодействие титана с этими соединениями марганца, приводящее к "залечиванию" дефектов оксидной пленки. В то же время, образующиеся оксиды титана и марганца существенно различаются значением удельной электрической проводимости (табл. 3.2), поэтому ток пассивности не снижается.

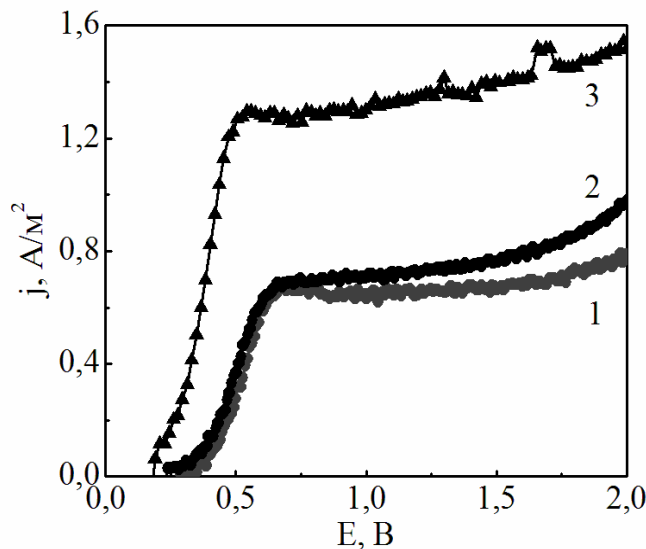


Рисунок 3.2 – Анодные поляризационные зависимости сплава ОТ4-1 в растворе 0,01 М $K_4P_2O_7$ (1) и при введении $MnSO_4$, моль/дм³: 0,01 (2) и 0,001 (3) на фоне 1 М Na_2SO_4 . Скорость развертки потенциала $s = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Выдвинутые предположения подтверждаются результатами анализа характеристических критериев анодной реакции на сплавах титана ВТ1-0 и ОТ4-1 в дифосфатных электролитах с варьируемым содержанием сульфата марганца (см. табл. 3.1).

**Таблица 3.2 – Удельное электрическое сопротивление
и термическая стойкость оксидов [133, 134]**

Металл	Оксид	Удельное электрическое сопротивление ρ (Ом·см) при 293 К	Термическая стойкость
Ti	TiO _x ($x=0,92 - 1,26$)	$3 \cdot 10^{-3}$	1198 – 1298 К $3\text{TiO}_2 + \text{Ti} \rightarrow 2\text{Ti}_2\text{O}_3$
	Ti ₂ O ₃	10^5	1698 – 1798 К $\text{TiO}_2 + \text{Ti} \rightarrow 2\text{TiO}$
	TiO ₂ (анатаз, рутил)	10^{13}	2298 – 1698 К $6\text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{O}_2$
Mn	MnO	$10^9 - 10^{12}$	–
	Mn ₂ O ₃	10^5	1238 – 1388 К $6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$
	Mn ₃ O ₄	$10^4 - 10^5$	1858 К $2\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{MnO} + \text{O}_2$
	MnO ₂	$10^{-1} - 2,8 \cdot 10^{-3}$	828 – 883 К $4\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$

Характер зависимостей предельной плотности тока от скорости развертки потенциала $j_{\text{п}} - \sqrt{s}$, $j_{\text{п}}/\sqrt{s} - s$ (рис. 3.3 а, б; 3.4 а, б) и концентрации $j_{\text{п}} - c$ (рис. 3.3 з; 3.4 з) свидетельствует, что процесс анодного окисления титана в Mn²⁺-содержащих растворах сопровождается химической реакцией и адсорбцией продукта на поверхности электрода. Совокупность полученных результатов служит подтверждением сформулированной нами гипотезы о химическом взаимодействии титана с соединениями марганца, формирования на поверхности сме-

шанных оксидов титана и марганца и участия последних в анодном процессе [135].

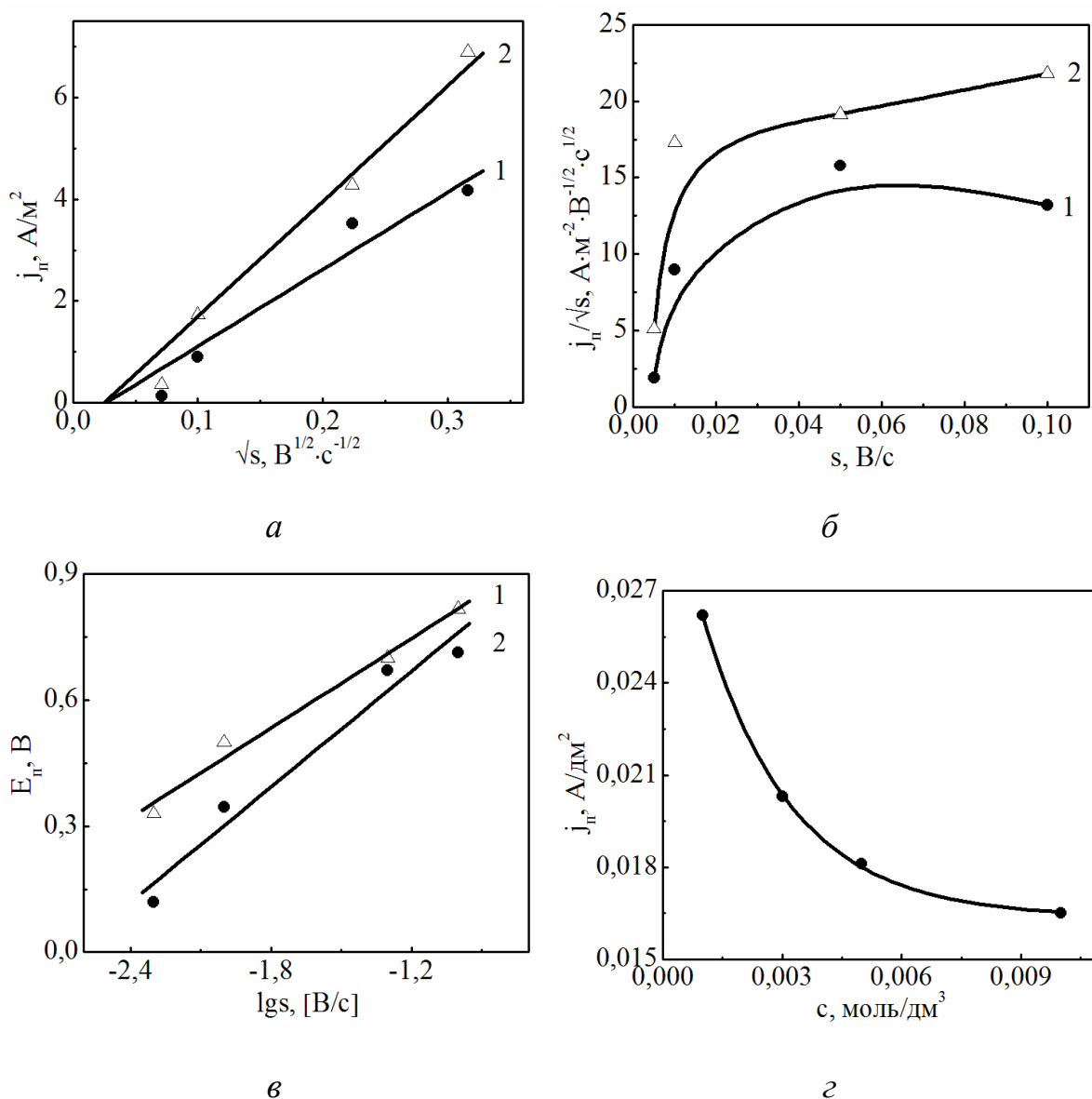


Рисунок 3.3 – Зависимости плотности тока волны (j_p) (а), характеристического критерия (j_p/\sqrt{s}) (б) и потенциала пика (E_p) (в) сплава титана BT1-0 от скорости развертки потенциала в растворе 1 моль/ DM^3 Na_2SO_4 , 0,01 моль/ DM^3 $K_4P_2O_7$ при добавлении $MnSO_4$, моль/ DM^3 : 0,01 (1) и 0,001 (2); j_p от концентрации $MnSO_4$ (г), $s=5 \cdot 10^{-3}$ В/с.

Поляризационные зависимости сплава титана OT4-1 характеризуются более высокими значениями тока, а также смещением потен-

циала в область положительных значений. Причина такого поведения сплава ОТ4-1 обусловлена наличием в его составе марганца, который, окисляясь в анодной реакции, переходит в оксид Mn_xO_y с дальнейшим включением в состав смешанного оксидного покрытия.

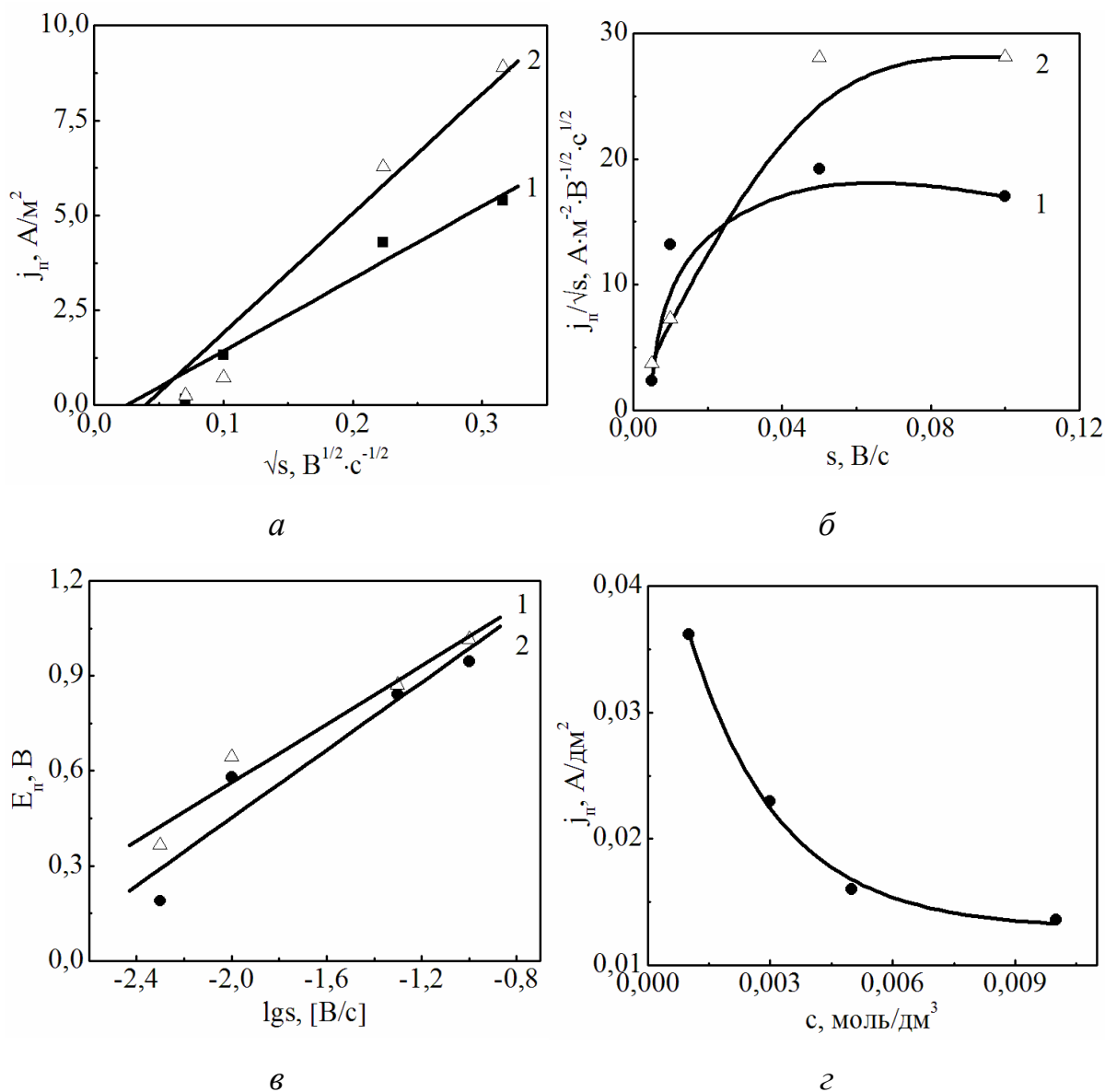


Рисунок 3.4 – Зависимости тока волны (j_p) (а), характеристического критерия (j_p/\sqrt{s}) (б), потенциала пика (E_p) (в) сплава титана ОТ4-1 от скорости развертки потенциала в растворе 1 моль/дм³ Na₂SO₄, 0,01 моль/дм³ K₄P₂O₇ при добавлении MnSO₄, моль/дм³: 0,01 (1) и 0,001 (2); j_p от концентрации MnSO₄ (г) при $s=5 \cdot 10^{-3}$ В/с

Таким образом, для формирования на поверхности сплавов титана покрытий смешанными оксидами $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ в одну стадию оказывается целесообразным использование дифосфатных растворов, содержащих сульфат марганца.

Наличие в электролите дифосфат-ионов способствует образованию растворимых комплексных соединений легирующих компонентов сплава, поэтому оксидное покрытие получается равномерным и сплошным. Маршруты превращений в таких электрохимических системах включают формирование смешанных оксидов титана и легирующих элементов за счет стадийных электрохимических и химических реакций, а также инкорпорацию компонентов раствора в состав конверсионных покрытий.

3.2 Закономерности формирования покрытий $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ в плазменно-электролитическом режиме

Метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет формировать на металлах и сплавах конверсионные слои, содержащие как оксиды обрабатываемого металла, так и соединения, образующиеся из компонентов электролита. Химический состав покрытий, сформированных методом ПЭО, определяют природа оксидируемого металла, параметры процесса и компоненты электролита. Возможность варьирования химического состава анодных слоев на вентильных металлах и сплавах позволяет существенно улучшить их физико-химические свойства [135] и расширить области функционального применения.

Формирование покрытий на титане марки ВТ1-0 осуществляли в базовом электролите на основе дифосфата калия с добавлением соединений-допантов: $MnSO_4$ и $KMnO_4$ (табл. 3.3). Процесс вели в

гальваностатическом режиме с использованием источника постоянного тока Б5-50 при охлаждении (температура электролита не превышала 25 °С) и перемешивании электролита. Плотность тока варьировали в пределах 1 – 5 А/дм², продолжительность обработки составляла 30 – 60 мин.

Поскольку кинетика плазменно-электролитического оксидирования металлов весьма существенно зависит от кислотности электролита [123], важным элементом реализации процесса был мониторинг рН электролитов (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Состав электролитов ПЭО

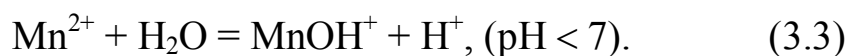
Компонент	Концентрации компонентов, моль/дм ³				
	1	2	3	4	5
K ₄ P ₂ O ₇	1				
KMnO ₄	–	0,1	0,3	–	–
MnSO ₄	–	–	–	0,1	0,3
рН раствора	9,15	9,0	9,0	8,65	9,0

Как и следовало ожидать, рН электролитов находится в щелочной области, поскольку базовый компонент – дифосфат калия – соль, образованная катионом сильного основания и анионом слабой кислоты ($K_d=4,8 \cdot 10^{-9}$), подвергается гидролизу:

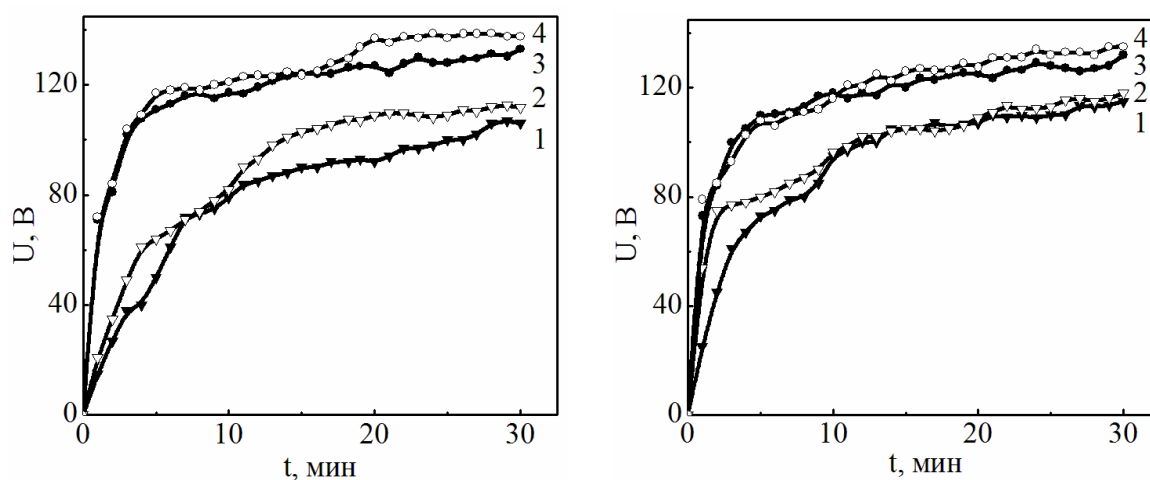


Добавление в состав раствора перманганата калия практически не изменяет водородный показатель электролита, поскольку данное соединение образовано сильным основанием и кислотой средней силы ($K_d=2,0 \cdot 10^{-2}$), поэтому не подвержено гидролизу. Сульфат марганца образован катионом слабого основания ($K_d=4,8 \cdot 10^{-4}$) и сильной ки-

слотой, поэтому подвергается гидролизу с высвобождением ионов H^+ , что ведет к уменьшению pH растворов :



Хронограммы напряжения плазменно-электролитического оксидирования сплавов титана (рис. 3.5) во всех исследуемых электролитах имеют классический вид с разделением на характерные области: доискровую, искровую и микродуговую.



$c[MnO_4^-]$, моль/дм³: 0,1 (1, 3), 0,3 (2, 4) $c[Mn^{2+}]$, моль/дм³: 0,1 (1, 3), 0,3 (2, 4)

a

б

Рисунок 3.5 – Хронограммы напряжения формовки в 1М $K_4P_2O_7$ в присутствии $KMnO_4$ (*a*) и $MnSO_4$ (*б*) при j , А/дм²: 1 (1, 2), 4 (3, 4)

Участки зависимостей, соответствующие доискровой области формирования покрытий, практически линейны, что объясняется ростом толщины пленки оксида титана и, соответственно, повышением ее сопротивления. Время до начала искрения во всех исследуемых электролитах в диапазоне плотностей тока 2,5 – 5,0 А/дм² составляет 1 – 2 минуты. Скорость роста напряжения возрастает с повышением плотности тока.

Оксидные пленки, сформированные в электролите на основе дифосфата калия в отсутствие соединений допантов, в доискровой области имеют светло-серую окраску, соответствующую оксиду титана (IV). Напряжение искрения находится в пределах 55 – 65 В, а стабилизация процесса ПЭО – в интервале 120 – 140 В (табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Параметры процесса формирования покрытий

Электролит	1	2	3	4	5
Напряжение искрения $U_{и}$, В	55	65	65	65	65
Напряжение процесса $U_{ПЭО}$, В	120	130	140	130	120

При переходе в область искрения U , t – зависимость теряет линейный характер, рост напряжения значительно замедляется, очевидно, вследствие включения в состав покрытий компонентов электролита. Особенно хорошо это заметно при формировании покрытий в марганецсодержащих растворах, когда на аноде появляются участки черного цвета произвольной формы, возникающие, в первую очередь, на острых гранях и дефектных местах поверхности. Исходя из цветовой гаммы оксидов марганца (табл. 3.5), можно с уверенностью утверждать, что темные участки образованы оксидами марганца различной степени окисления Mn_xO_y .

При переходе в микродуговую область количество включений возрастает, и постепенно они покрывают всю поверхность электрода. Напряжение процесса практически не изменяется, однако на всех U , t – зависимостях наблюдаются незначительные осцилляции, что, по всей видимости, связано с различным удельным электрическим сопротивлением (см. табл. 3.2) и характером проводимости оксидов марганца (табл. 3.5).

Таблица 3.5 – Характеристики оксидов титана и марганца

Оксид	Цвет	Характер проводимости
MnO	зеленый	диэлектрик
Mn ₃ O ₄	черно-коричневый	полупроводник
Mn ₂ O ₃	бурый	полупроводник p-типа
MnO ₂	черный	полупроводник n-типа
TiO	светло-бронзовый металлический	металлическая проводимость
Ti ₂ O ₃	фиолетовый	полупроводник n-типа
Ti ₃ O ₅	сине-черный	полупроводник n-типа
TiO _{1,75-1,97}	от сине-стального до темно-синего	полупроводник n-типа
TiO _{1,98-2,00}	от темно-синего через соломенно- желтый до белого	полупроводник n-типа
TiO ₂	светло-серый	полупроводник n-типа

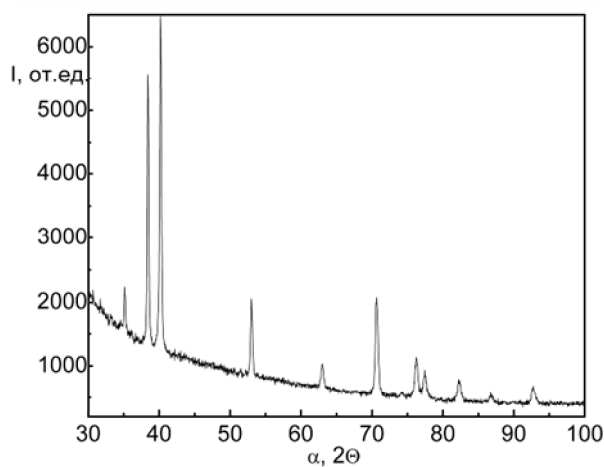
Синтезированные в дифосфатном электролите оксидные покрытия эмалеподобны, а при их изучении с использованием оптической микроскопии можно выделить участки синего и золотисто-желтого цвета, обусловленные присутствием в поверхностных слоях, помимо TiO₂, оксидных соединений Ti₃O₅ и TiO. Результаты рентгенофазового анализа покрытий подтвердили наличие в конверсионном слое смеси оксидов титана: Ti₃O₅, TiO₂ и TiO (табл. 3.6) [136].

ПЭО-покрытия, сформированные из электролитов, в состав которых входили соединения марганца, отличаются наличием островков черного цвета. Безусловно, помимо смеси оксидов титана в слоях присутствуют также оксиды марганца, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа. На дифрактограммах сплава ВТ1-0 с ПЭО-покрытием, полученным в растворе дифосфата калия, присутствуют пики оксидов, указанных в табл. 3.6 и линии, соответствующие

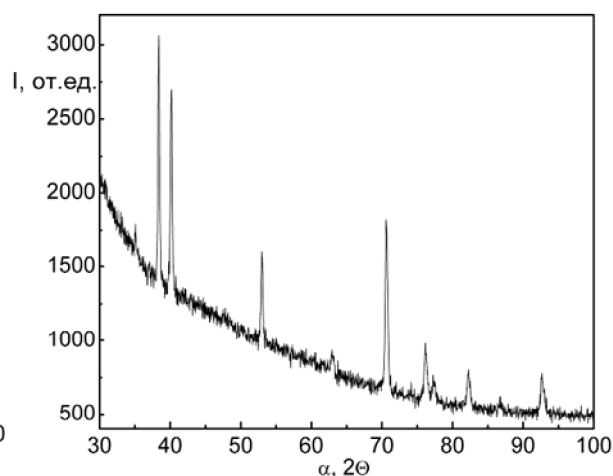
щие структурам Ti_3O и $Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2$ (рис. 3.6 а). Изменение характера дифрактограмм, интенсивности пиков оксидов титана, появление структур Ti_6O и линий оксидов марганца (рис. 3.6 б) указывают на образование смешанных оксидных систем $TiO_x \cdot MnO_y$.

Таблица 3.6 – Фазовый состав покрытий

Состав электролита ПЭО, моль/дм ³	Фазовый состав покрытия
$K_4P_2O_7 - 1$	TiO, TiO_2, Ti_3O_5
$K_4P_2O_7 - 1$ $KMnO_4 - 0,3$	$TiO, TiO_2, Ti_3O_5,$ $MnO_{1,88}, MnO, MnO_2, Mn_2O_3$
$K_4P_2O_7 - 1$ $MnSO_4 - 0,3$	$TiO, TiO_2, Ti_3O_5,$ $MnO_{1,88}, Mn_3O_4, Mn_2O_3$



а



б

Рисунок 3.6 – Дифрактограммы ПЭО-покрытий, полученных в растворах:

а – 1М $K_4P_2O_7$; б – 1М $K_4P_2O_7$, 0,1М $KMnO_4$

Включение оксидов марганца в состав покрытия приводит и к изменению морфологии поверхности (рис. 3.7). На оксидных системах, сформированных плазменно-электролитическим оксидировани-

ем из раствора 1 М дифосфата калия, достаточно крупные области аморфной стеклообразной пленки чередуются с трубчатыми пористыми участками (рис. 3.7 *а*), а поверхность покрытий смешанными оксидами более равномерна, на ней четко видны сфероидальные зерна, а при увеличении 5000 проявляется трубчатая структура оксидов (рис. 3.7 *б*).

Согласно [137] параметры процесса ПЭО, прежде всего – напряжение искрения, зависят от природы обрабатываемого металла, режима процесса и состава электролита. Зависимости скорости изменения напряжения от его текущего значения $dU/dt - U$ (рис. 3.8) также имеют классический характер. Для всех рассмотренных электролитов на зависимостях $dU/dt - U$ после достижения U 65–70 В скорость изменения напряжения снижается, затем при 100 – 110 В происходит переход в микродуговую область и соответствующие флуктуации скорости.

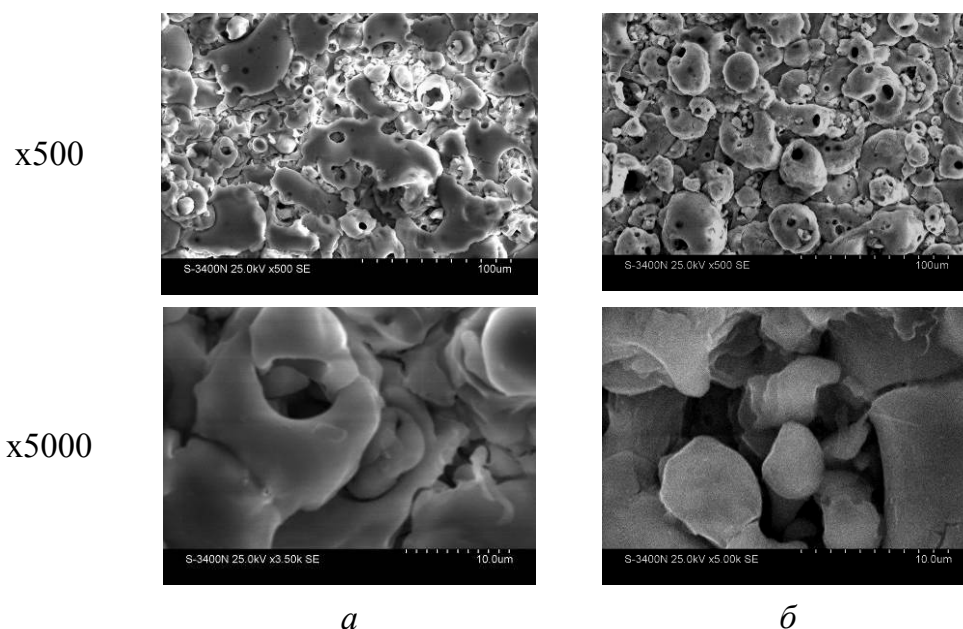


Рисунок 3.7 – Морфология ПЭО-покрытий на сплаве ВТ1-0, полученных из растворов:

а – 1М $K_4P_2O_7$; *б* – 1М $K_4P_2O_7$, 0,1М $KMnO_4$

Следует отметить, что напряжение U_c , при котором прекращается увеличение dU/dt в марганец-содержащих электролитах, выше на 20 – 30 В по сравнению с дифосфатным электролитом. Кроме того, при повышении плотности тока формовки напряжение U_c также растет в отличие от неизменного значения U_c для ПЭО титана в растворе дифосфата калия. Разница в характере зависимостей $dU/dt - U$ безусловно связана с включением оксидов марганца различного состава и электропроводности в конверсионные покрытия.

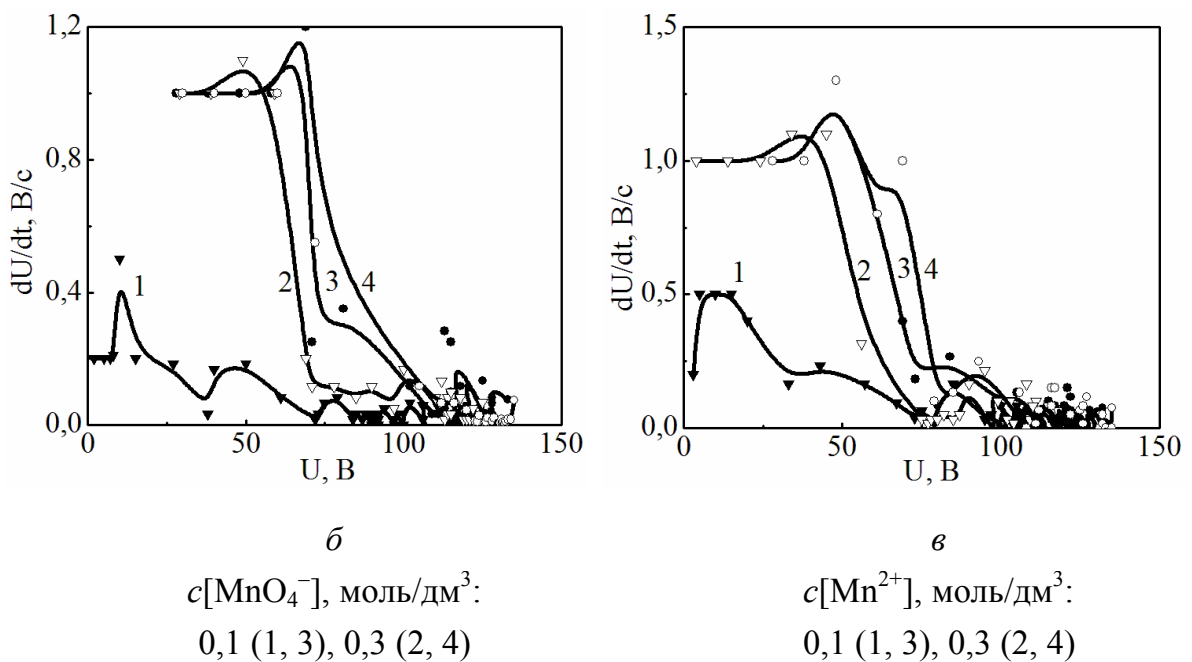


Рисунок 3.8 – Скорость изменения напряжения формовки покрытий в 1М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ с добавлением KMnO_4 (а) и MnSO_4 (б) при j , $\text{A}/\text{дм}^2$: 1 (1, 2), 4 (3, 4)

Скорость изменения напряжения формовки сплава ВТ1-1 во всех электролитах линейно зависит от плотности тока (рис. 3.9) в соответствии с (2.17). Исходя из полученных данных рассчитана напряженность поля в оксидных пленках в доискровой области (табл. 3.7). Близкие значения напряженности поля E_g однозначно указывают на формирование в доискровой области на поверхности сплавов фа-

зового оксида титана, однако, из растворов 3 и 4 возможно образование и смешанных систем с включением оксидов марганца.

Зависимости толщины покрытий от плотности тока при плазменно-электролитическом оксидировании в исследованных электролитах имеют линейный характер (рис. 3.10). Однако удельное приращение толщины на единицу плотности тока в дифосфатном электролите $dh/dj = 5$ мкм/(А·дм⁻²) оказалось меньше, чем в марганецсодержащих, которые в присутствии KMnO₄ составили 9, а в присутствии MnSO₄ – 12 мкм/(А·дм⁻²).

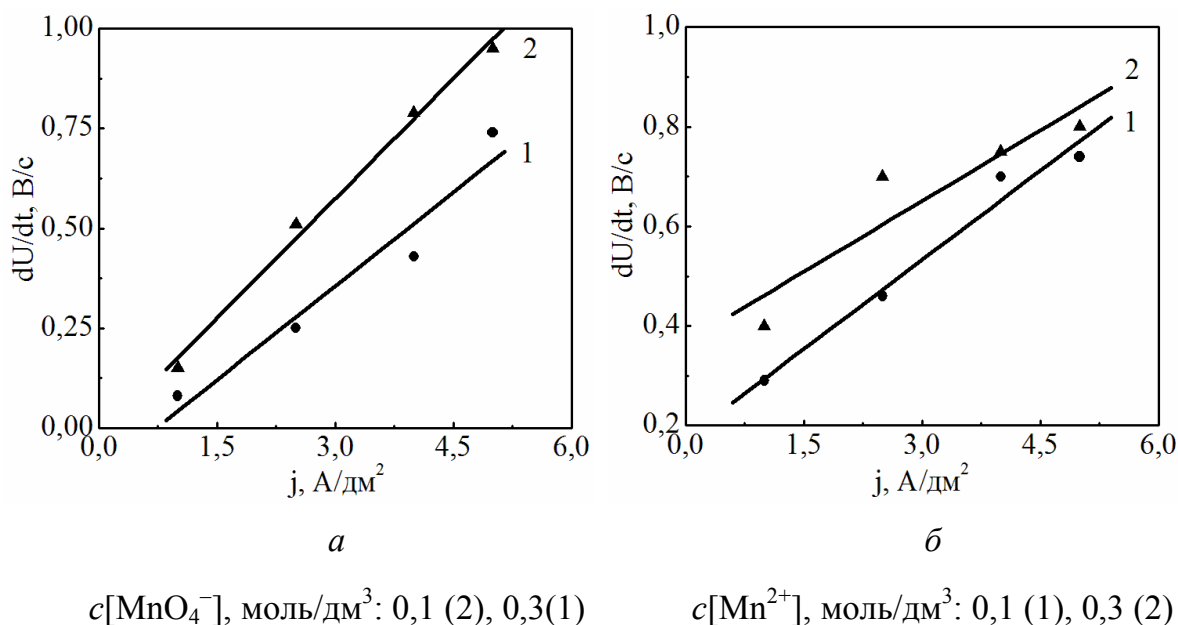
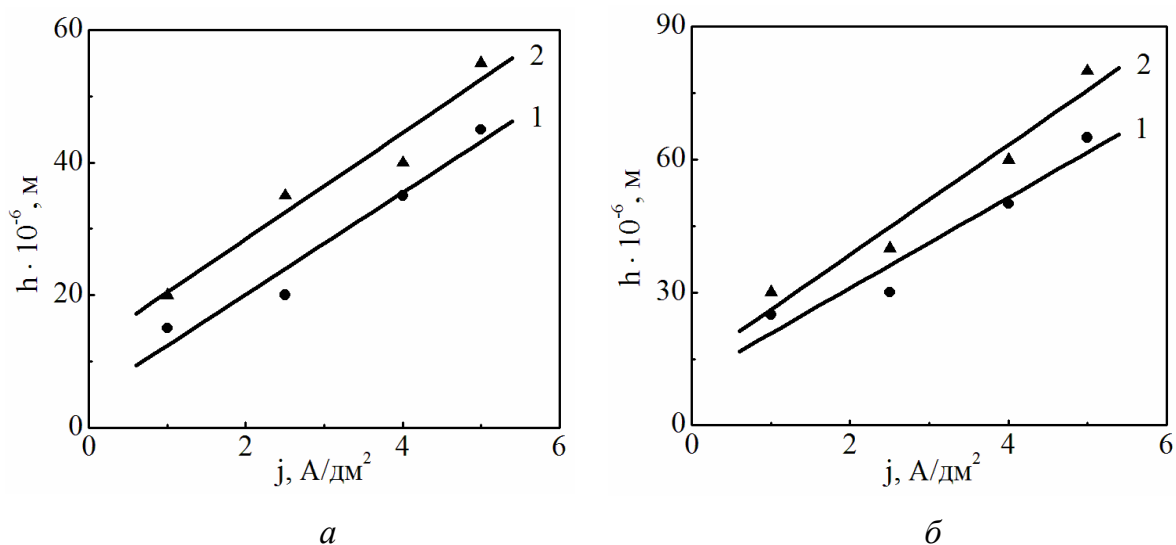


Рисунок 3.9 – Зависимость скорости изменения напряжения от плотности тока в дифосфатном электролите с добавлением KMnO₄ (а) и MnSO₄ (б)

Таблица 3.7 – Напряженность поля в пленках в доискровой области

Электролит	1	2	3	4	5
$(1/j \cdot dU/dt) \cdot 10^3$, В·с ⁻¹ ·А ⁻¹ ·м ²	3,50	3,18	4,53	4,22	3,16
$E_g \cdot 10^{-7}$, В/м	6,85	6,23	8,87	8,26	6,19

Влияние состава электролита на толщину покрытий, полученных при одной и той же плотности тока, безусловно связано с формированием смешанных оксидных систем, причем в электролитах с добавкой сульфата Mn(II) достигается максимальная толщина, а, следовательно, и скорость оксидирования при одинаковом конечном напряжении формовки. Включение оксидов марганца в состав конверсионных покрытий на сплавах титана закономерно влияет на напряженность поля по окончании процесса формовки (табл. 3.8).



$c[\text{MnO}_4^-]$, моль/дм³: 0,1 (2), 0,3 (1)

$c[\text{Mn}^{2+}]$, моль/дм³: 0,1 (1), 0,3 (2)

Рисунок 3.10 – Зависимость толщины покрытий от плотности тока в дифосфатном электролите с добавками KMnO_4 (а) и MnSO_4 (б)

Таблица 3.8 – Напряженность поля в оксидных покрытиях по окончании процесса ПЭО в различных электролитах при $j = 5 \text{ А/дм}^2$

Электролит	1	2	3	4	5
$U_{\text{к}}$, В	120	130	140	130	120
$h \cdot 10^6$, м	45	55	45	65	80
$E_{\text{гк}} \cdot 10^{-6}$, В/м	2,67	2,36	2,27	2	1,75

Действительно, наблюдаемое снижение напряженности поля $E_{гк}$ связано с наличием, кроме титана, достаточно равномерно распределенных по толщине покрытия марганца и фосфора (рис. 3.11), а также следовых количеств калия [136].

Особого внимания заслуживает тот факт, что содержание фосфора во всех покрытиях выше на границе электролит | оксид и убывает вглубь покрытия к границе оксид | Ti, в том же направлении закономерно возрастает содержание титана.

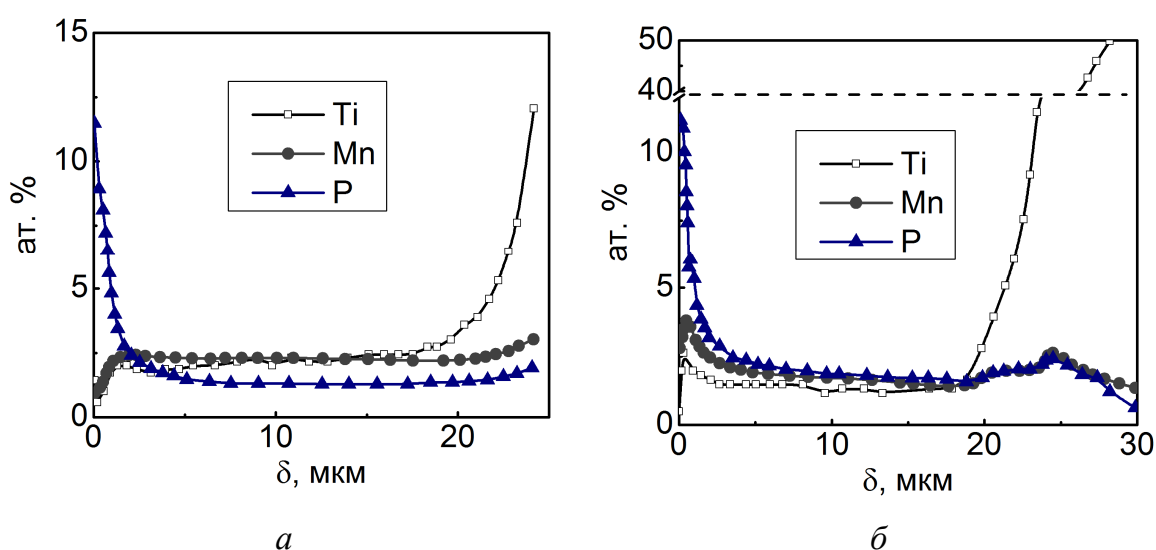
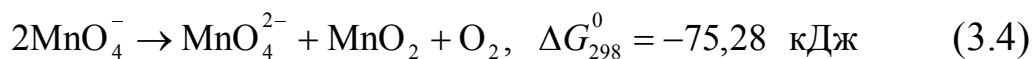


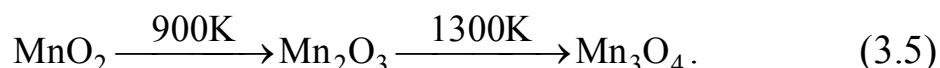
Рисунок 3.11 – Распределение основных компонентов по толщине покрытий на сплаве ВТ1-0, полученных ПЭО в дифосфатном электролите с добавками $KMnO_4$ (а) и $MnSO_4$ (б); остальное – кислород. Координата $\delta=0$ соответствует поверхности покрытия

Количество марганца в оксидных системах зависит от природы допанта: из электролита 1М $K_4P_2O_7$ с добавлением $KMnO_4$ формируются покрытия с равномерным содержанием Mn по толщине на уровне 2,5 – 2,7 ат.%, а на поверхности $\omega(Mn)$ не превышает 1 ат.%. Из электролита 1М $K_4P_2O_7$ и 0,1М $MnSO_4$ получены оксидные системы с содержанием марганца в поверхностном слое 3,8 – 4,0 ат.%, что благоприятно для организации каталитических процессов. Безуслов-

но, причиной такой разницы является диверсификация процессов окисления основного металла и Mn(II), в то время, как из KMnO_4 марганец может включаться в покрытие только вследствие термохимических реакций в зоне искрения [138]:



и высокотемпературных превращений



Анализ особенностей ПЭО сплавов титана в дифосфатных марганецсодержащих растворах дает основания для утверждения о целесообразности и предпочтительности применения электролитов с добавками сульфата марганца(II), в которых обеспечивается максимальный прирост толщины покрытий, а, следовательно, и эффективность процесса ПЭО.

3.3 Электрофоретический синтез покрытий $\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$

Использование разбавленных электролитов позволяет получать коллоидные системы, из которых формируются оксидные пленки заданного состава значительной толщины [139]. Возможность управления составом покрытий в таких условиях обусловлена особенностями поведения коллоидных систем в электрическом поле, в частности, изменением соотношения между электрохимическими и электрофоретическими процессами в зависимости от концентрации оксидообразующих элементов [140].

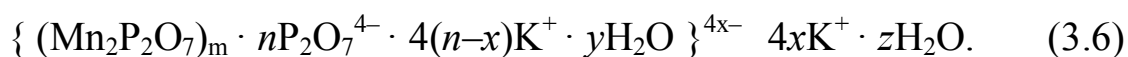
Электрохимические исследования проведены на образцах титана ВТ1-0 в разбавленных электролитах на основе дифосфата калия и сульфата марганца (табл. 3.9) [141]. Содержание дифосфата калия c_1

во всех растворах фиксировали на уровне 0,1 моль/дм³, а концентрация сульфата марганца c_2 при формировании коллоидов составляла 0,05 и 0,1 моль/дм³. Соотношение концентраций компонентов электролита $n = c_1 / c_2$ варьировали в широком интервале путем смешивания исходных растворов в различных пропорциях. Контроль состояния раствора проводился при освещении боковым светом с целью выявления, так называемого конуса Тиндаля, который является признаком коллоидных систем. Покрытия формировали в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/дм².

Таблица 3.9 – Характеристики процесса ПЭО в марганецсодержащих электролитах при $c_1(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 0,1$ моль/дм³

Соотношение компонентов, c_1 / c_2	$c_2(\text{MnSO}_4)$, моль/дм ³	Напряжение искрения U_i , В	Напряжение процесса $U_{\text{ПЭО}}$, В	Толщина покрытия δ , мкм	Прирост массы Δm , г
1	0,1	135	190 – 210	2,5	0,014
2	0,1	150	220 – 230	10,0	0,046
4	0,05	165	265 – 275	12,5	0,008
2	0,05	170	240 – 270	24,5	0,024

Эффект Фарадея-Тиндаля наблюдается во всех растворах, что свидетельствует об их коллоидном состоянии. Формула мицеллы, исходя из природы частиц, присутствующих в растворе и с учетом фактора избытка электролита, имеет вид:



Установлено, что с уменьшением концентрации марганца (II) в электролитах наблюдается рост напряжения искрения и увеличение толщины образующегося оксида, тогда как рост c_2 приводит к паде-

нию напряжения и прекращению искрения. Покрытия наибольшей толщины (см. табл. 3.9) получены из растворов при $c_2 = 0,05$ моль/дм³ и соотношении концентраций компонентов $n = 2$.

В зависимости от концентрации ионов Mn^{2+} соотношение между электрохимическими и электрофоретическими процессами изменяется, поэтому в разбавленных растворах основную часть покрытия составляет диоксид титана, а в более концентрированных – в осадок включаются соединения марганца, о чем свидетельствуют вкрапления черного цвета на поверхности пленки. Можно предположить, что при некоторых соотношениях концентраций компонентов в электролитах происходит подтравливание титановых анодов, поэтому корреляция толщины покрытий с приростом массы не наблюдается.

Анализ зависимости напряжения формовки оксидных покрытий от времени анодирования (рис. 3.12) в электролитах с $n = 2$ и различным содержанием соединений марганца показывает, что напряжение искрения понижается с увеличением концентрации Mn^{2+} -ионов и для исследованных растворов составляет 150 и 170 В, соответственно.

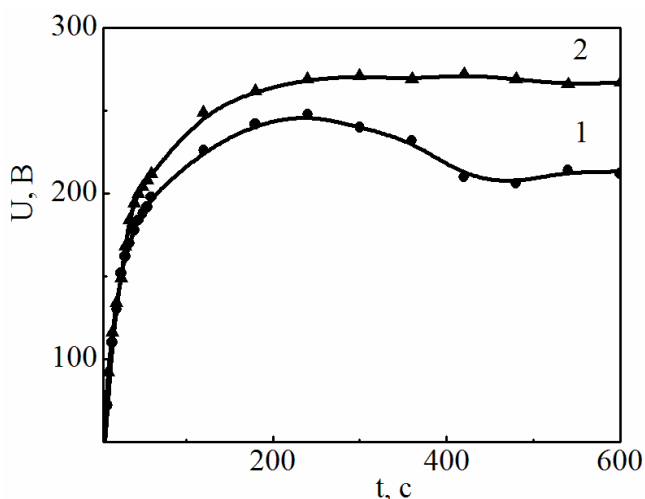


Рисунок 3.12 – Хронограммы напряжения формовки в растворах электролитов с соотношением компонентов $n = 2$ и содержанием сульфата марганца, c_2 , моль/дм³: 0,1 (1) и 0,05 (2)

Зависимости $U(t)$ представляют собой классические формовочные кривые, которые характеризуются резким увеличением напряже-

ния в доискровой области вследствие роста толщины оксидного слоя. В области искрения скорость роста напряжения dU/dt замедляется. Снижение напряжения в области искрения на зависимости 1 (см. рис. 3.12) может быть связано со снижением удельного сопротивления диоксида титана при возрастании температуры в зоне разрядов, а также возможным восстановлением диоксида титана металлическим титаном до оксидов низших степеней окисления полупроводникового или металлического характера, которые имеют более высокую проводимость [142]. Кроме того, спад напряжения может быть связан с включением в состав оксидного покрытия соединений марганца в зонах разрядов. Скорость изменения напряжения в доискровой области уменьшается с ростом напряжения (рис. 3.13), поскольку формирование оксидного слоя конкурирует с его растворением [143]. В области начала искрения фиксируется локальный максимум dU/dt с последующим снижением и асимптотой $dU/dt \rightarrow 0$.

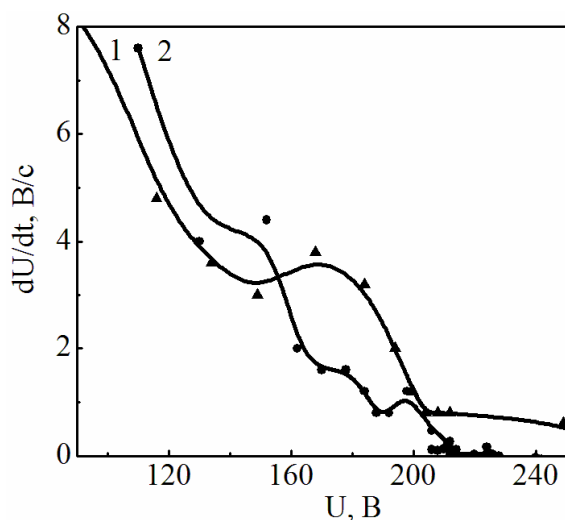


Рисунок 3.13 – Кинетические зависимости процесса ПЭО в электролитах с соотношением компонентов $n = 2$ и содержанием сульфата марганца, c_2 , моль/дм³: 0,05 (1) и 0,1 (2)

Возрастание скорости dU/dt связано с уменьшением растворимости оксида в местах, подвергшихся воздействию искровых разрядов (локальная температура в зоне разряда 700 – 2000 °С [144]), по-

сколькx в состав покрытия включается переплав компонентов раствора. Области локализации искровых разрядов, перемещаясь, изменяют сформированную в доискровой области анодную пленку, уменьшая общую площадь участков, подверженных растворению. Вследствие этого возрастает доля тока, идущего на формирование покрытия, и, соответственно, возрастает величина dU/dt .

Снижение скорости изменения напряжения в области искрения и дуговых разрядов связано с включением в состав оксидных покрытий соединений марганца. Наблюдаемые на зависимостях горизонтальные плато и незначительное возрастание dU/dt свидетельствуют об образовании оксидов с различным удельным сопротивлением. Следует также отметить, что возможна и реализация конкурирующих процессов : уменьшение удельного электрического сопротивления на несколько порядков может происходить при термическом удалении кислорода из оксида титана (IV), тогда как для оксида марганца (IV) потеря кислорода сопровождается существенным ростом ρ (табл. 3.2). Примеси щелочных металлов (0,01–0,05 мас.%) способствуют снижению сопротивления, а включение в состав оксидной пленки переплавов и оксидов фосфора – к его росту.

Избыток сульфата марганца по отношению к дифосфату приводит к закономерному снижению агрегативной стойкости коллоидных систем, поэтому даже в свежеприготовленных растворах наблюдаются явления коагуляции и седиментации. Электролит с соотношением компонентов $n = 1$ является наименее устойчивым, поскольку после двух суток происходит расслаивание фаз и образование осадка. Указанные явления согласуются со стехиометрией реакции образования зародышей:



причем при эквимольном соотношении компонентов в растворе отсутствует необходимый избыток зарядообразующих ионов $P_2O_7^{4-}$, обеспечивающих пептизацию осадка $Mn_2P_2O_7$.

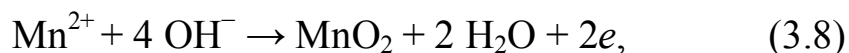
В электролитах с избытком сульфата марганца зарядообразующими являются ионы Mn^{2+} , поэтому гранула имеет положительный заряд:



и не будет перемещаться к аноду. Напротив, повышается вероятность ее участия в катодном процессе.

Избыток содержания дифосфата в электролите способствует:

- образованию мицелл с отрицательно заряженными гранулами, которые в процессе плазменно-электролитического оксидирования движутся в направлении анода и могут включаться в состав оксидной пленки. При этом ион Mn^{2+} может окисляться на аноде с образованием оксидов марганца разной валентности, в том числе и MnO_2 по реакции:



который и визуализуется на поверхности в виде включений черного цвета;

- стабилизации коллоидного раствора вследствие возможного образования комплексов, например $[Mn_{(n-1)}P_nO_{3n+1}]^{n-}$, которые также имеют отрицательный заряд и могут принимать участие в анодном процессе.

Следует отметить что, чем больше избыток дифосфата калия в электролитах, тем выше значения напряжения искрения и толщины оксидных пленок.

Помимо концентрации компонентов электролита на состав и структуру покрытий сложными оксидами существенное влияние оказывает плотность тока формовки. Как видно из рис. 3.14, *а* оксидирование при плотности тока 1 А/дм^2 обеспечивает получение равномерных микропористых оксидных покрытий, а при $1,5 \text{ А/дм}^2$ морфология изменяется: возрастает шероховатость покрытий и число торообразных участков (рис. 3.14, *б*). Таким образом, увеличение тока ПЭО позволяет получать материалы с развитой поверхностью. Результаты анализа элементного состава поверхности сплава ВТ1-0 до и после ПЭО обработки в электролите на основе $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ с добавлением $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ MnSO}_4$ свидетельствуют о формировании смешанных оксидов и включении компонентов электролита в состав покрытий (рис. 3.15).

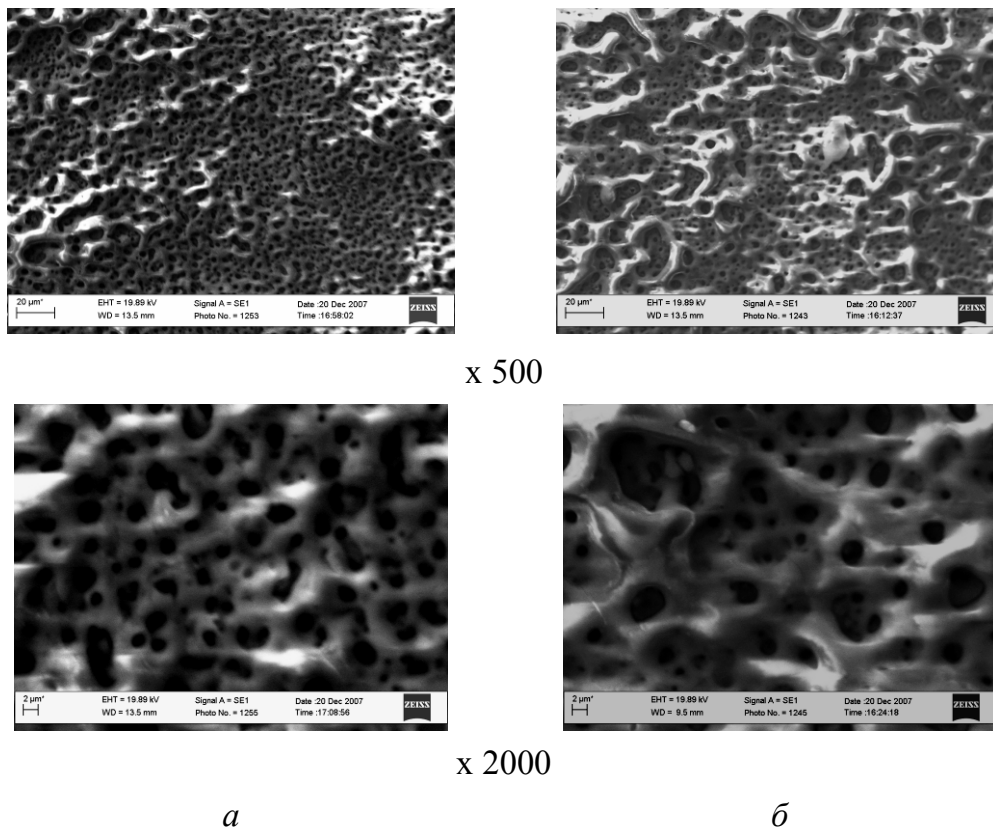
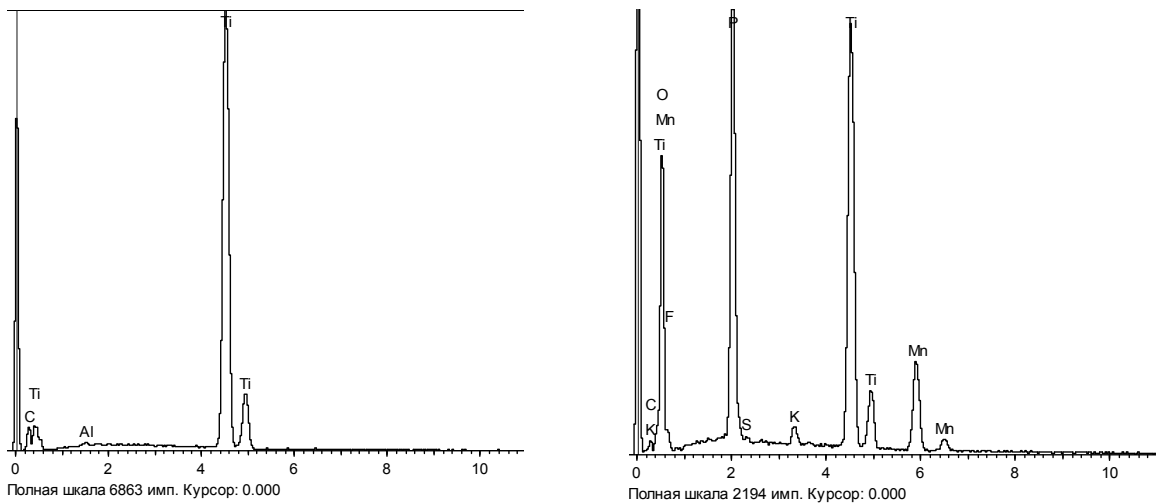


Рисунок 3.14 – Микрофотографии поверхности марганецсодержащих покрытий, сформированных при плотностях тока, А/дм^2 : *a* – 1, *б* – 1,5

**Моделирование процесса формирования покрытий
оксидами $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$**

Содержание марганца в покрытиях смешанными оксидами $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ определяется концентрацией соли марганца в электролите, поэтому представляет несомненный интерес установление взаимосвязи между соотношением компонентов электролита и составом синтезируемых ПЭО-покрытий [145]. Такая модель позволит оптимизировать процесс обработки и уже на стадии синтеза оценивать состав формируемых покрытий.



Состав	Элемент		
	C	O	Ti
мас.%,	0,13	0,27	99,60
ат.%,	0,24	0,46	99,30

а

Состав	Элемент					
	C	O	P	K	Ti	Mn
мас.%,	4,62	48,69	14,36	0,96	20,34	11,03
ат.%,	8,23	66,42	10,29	0,73	9,51	4,82

б

Рисунок 3.15 – Рентгенограммы и состав сплава ВТ1-0 до (а) и после (б) ПЭО в $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ с добавлением $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ MnSO}_4$ при $j = 2,5 \text{ А/дм}^2$

Содержание марганца в ПЭО-покрытиях $\omega(\text{Mn})$ зависит от многих факторов, в частности: концентраций компонентов электролита –

дифосфат-аниона $c_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}}$ и сульфата марганца $c_{\text{Mn}^{2+}}$, их соотношения (n), плотности тока формовки (j), длительности процесса оксидирования (t) и температуры электролита (T), элементного состава обрабатываемого сплава (μ_i) и ряда иных:

$$\omega(\text{Mn}) = f(c_{\text{Mn}^{2+}}, c_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}}, n, j, t, T, \mu_i \dots). \quad (3.9)$$

В первом приближении можно полагать, что параметры вектора (3.9), кроме $c_{\text{Mn}^{2+}}, c_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}}$, и, соответственно, n , в процессе формирования покрытий смешанными оксидами остаются неизменными. Это дает основание предположить существование функциональной связи, отражающей влияние соотношения n концентраций базового компонента – дифосфат-аниона $c_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}}$ и соли марганца $c_{\text{Mn}^{2+}}$ на содержание марганца в покрытиях. По результатам исследований установлено, что указанная зависимость является нелинейной, убывающей с ростом параметра n и асимптотически стремящейся к некоторому предельному значению. Для аппроксимации такой зависимости целесообразно использовать уравнения следующего вида:

$$\omega(\text{Mn}) = an^b, \quad (3.10)$$

где a – параметр масштаба, b – параметр формы.

Путем логарифмирования уравнение (3.10) можно представить в форме, линеаризирующей взаимосвязь параметров в координатах $\lg\omega(\text{Mn}) - \lg n$ с угловым коэффициентом b :

$$\lg\omega(\text{Mn}) = \lg a + b \lg n. \quad (3.11)$$

В результате графоаналитической обработки зависимости $\lg\omega(\text{Mn}) - \lg n$ (рис. 3.16, *a*) получены значения коэффициентов $a = 7,5$ и $b = -0,66$. Таким образом, искомая зависимость имеет вид:

$$\omega(\text{Mn}) = \omega_0(\text{Mn}) \left[\frac{1}{n} \right]^{\frac{2}{3}}. \quad (3.12)$$

Параметр масштаба фактически отражает влияние химического состава электролита и условий электролиза на состав формируемых покрытий, а параметр формы – кинетику синтеза покрытий смешанными оксидами $\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$.

Полученная модель имеет вполне конкретный физический смысл, характеризующий технологические особенности электролиза. Сопоставление результатов расчета по соотношению (3.12) и экспериментальных данных (рис. 3.16, б) убеждает в достаточно высокой достоверности и адекватности полученной модели.

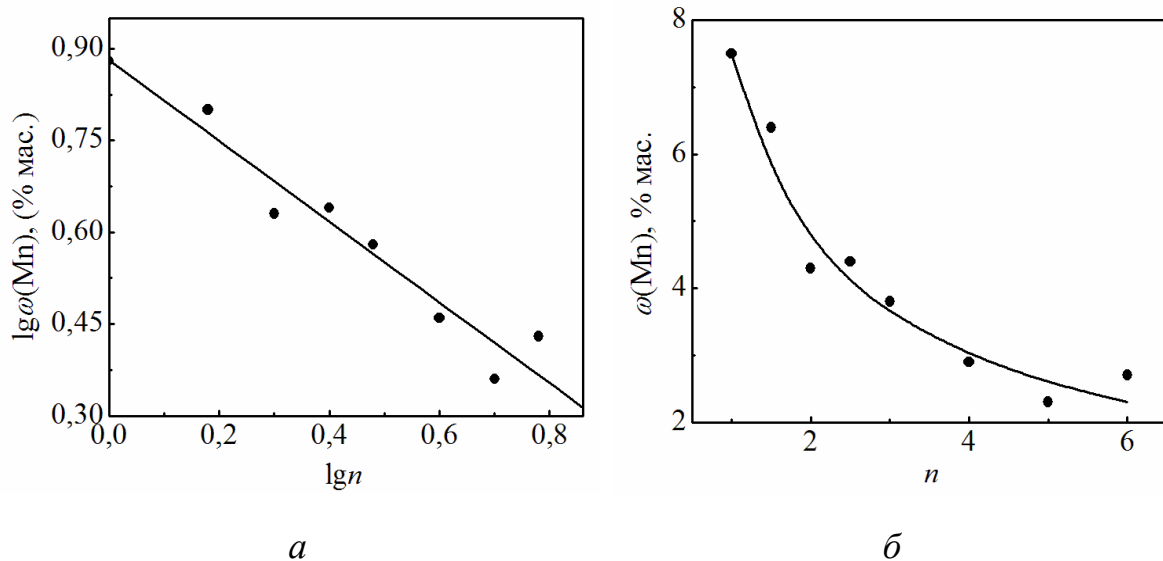


Рисунок 3.16 – Аппроксимация (а) и сопоставление результатов моделирования (б) зависимости содержания марганца в покрытии и соотношения компонентов электролита.

Сплошная линия – расчет, точки – эксперимент.

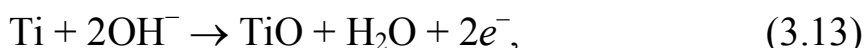
Схема превращений при формировании покрытий $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$

Оксидирование титана является более сложным процессом в сравнении с оксидированием других вентильных металлов, что обусловлено возможностью образования оксидов низших степеней окисления различного состава TiO_x ($0,75 \leq x < 1,3$), Ti_2O_3 , TiO_2 , которые отличаются структурой, химическими и физическими свойствами. Так, в ряду $TiO \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO_2$ основные свойства снижаются, а окислительная способность оксидов возрастает. Кроме того, диоксид титана может взаимодействовать с металлическим титаном с образованием указанных низших оксидов (см. табл. 3.2). Таким образом в системе $Ti - TiO_2$ существует ряда низших оксидов титана: Ti_6O , Ti_3O , Ti_3O_2 , TiO , Ti_2O_3 та Ti_3O_5 , и твердых растворов, образующихся вследствие взаимодействия оксидов друг с другом, с элементарным титаном и диоксидом титана. Низшие оксиды титана являются типично металлическими соединениями, Ti_2O_3 – полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,94 – 0,3 эВ, причем при повышенных температурах (по различным данным: 167 – 367 °С, 200 °С, 177 °С) переходит в полуметалл или металл. TiO_2 – ковалентное соединение, диэлектрик с шириной запрещенной зоны 3,06 эВ, а при нагревании до 140 °С сопротивление TiO_2 снижается. TiO_2 легко восстанавливается до TiO_{2-x} , а появление в TiO_2 даже незначительного количества Ti_2O_3 снижает величину удельного электрического сопротивления на 4 – 10 порядков (см. табл. 3.2).

На основании термодинамического анализа возможных высокотемпературных реакций в разрядном канале [146], приэлектродном слое электролита и на границе оксид / электролит совокупность процессов, протекающих в щелочном растворе в присутствии соедине-

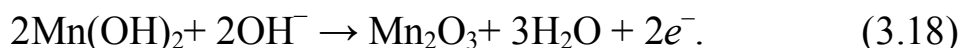
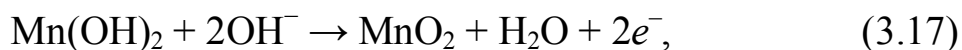
ния Mn(II), можно представить схемой (рис. 3.17), аналогичной по структуре разработанной для сплавов алюминия [147].

Плазменно-электролитическое оксидирование титана протекает стадийно с образованием смеси оксидов TiO, Ti₃O₅ и TiO₂. В щелочном дифосфатном электролите при высоких напряжениях смесь оксидов титана образуется в результате анодного окисления:



Электрохимическое окисление титана и кислорода из молекул воды сопровождается термолизом воды в высокотемпературной зоне разрядного канала с образованием радикалов OH[·] и молекул O₂. Последние диссоциируют с образованием частиц O и O⁻ [148], диффундирующих в фазовом оксиде и окисляющих металл.

В электролитах с манганатом VII калия оксид металла образуется в результате термохимических реакций (3.4, 3.5) в зонах искровых разрядов. В щелочных электролитах на основе дифосфатов и Mn²⁺ помимо реакций (3.7, 3.8) может происходить образование гидроксида марганца Mn(OH)₂, который также окисляется анодно:



Смесь оксидов марганца, в том числе и MnO₂, образующихся в обоих случаях, может включаться в состав пористого оксидного слоя

Ti_nO_m или участвовать в дальнейших высокотемпературных превращениях (3.5).

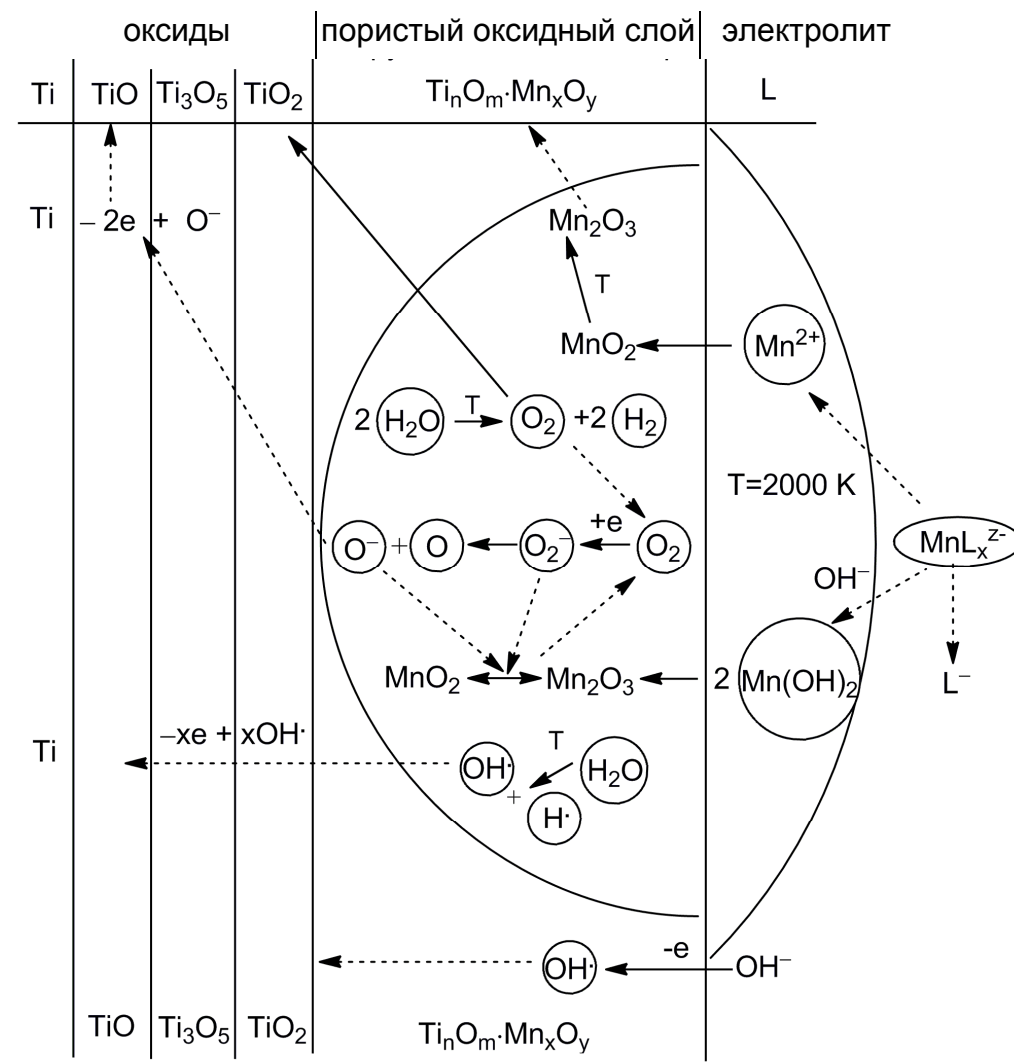


Рисунок 3.17 – Схема превращений при плазменно-электролитическом оксидировании титана в Mn(II)-содержащем электролите

Таким образом, в ходе процесса плазменно-электролитического оксидирования в Mn(II)-содержащем растворе на поверхности сплавов титана происходит формирование сложных оксидных слоев $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$, представляющих собой смесь оксидов титана TiO , Ti_3O_5 , TiO_2 и марганца MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , что подтверждается результатами исследований фазового состава покрытий.

3.4 Свойства металлоксидных систем $Ti | Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$

Коррозионная стойкость в агрессивных средах

Коррозионные свойства марганецсодержащих металлоксидных систем определяли по результатам потенциометрии и импедансной спектроскопии в различных модельных средах. Исследуемые оксидные слои обладают достаточно высоким омическим сопротивлением, что затрудняет использование поляризационных методов при коррозионных испытаниях [149].

Химическое сопротивление покрытий системы $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ определяется рядом факторов, среди которых, помимо состава и толщины, следует назвать морфологию и степень шероховатости поверхности. Особенность процесса ПЭО из марганецсодержащих растворов состоит в росте напряжения искрения $U_{и}$, общего напряжения $U_{ПЭО}$ и толщины формируемого оксида с увеличением концентрации $MnSO_4$ (табл. 3.9). Естественно, что в разбавленных по марганцу растворах основную часть ПЭО-покрытия составляет диоксид титана, а в более концентрированных формируются смешанные оксиды $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$.

Коррозионная стойкость систем с оксидами $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ в растворе хлорида натрия снижается с ростом содержания марганца в электролите ПЭО, а, следовательно, и в покрытии, несмотря рост их толщины (табл. 3.10). Аналогичная зависимость коррозионной стойкости от состава и способа оксидирования получена и при тестировании образцов в растворе серной кислоты (табл. 3.11). Включение в состав покрытий соединений марганца приводит к повышению скорости коррозии в 5 – 8 раз в сравнении с $Ti_nO_{m(ПЭО)}$, однако защитные

свойства систем $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ остаются более высокими, чем у традиционных оксидных пленок [150].

Таблица 3.10 – Характеристики и коррозионная стойкость ПЭО-покрытий в 0,1 моль/дм³ NaCl

Состав электролита, моль/дм ³		Напряжение искрения $U_{и}$, В	Толщина покрытия δ , мкм	Показатели скорости коррозии	
				$j_{кор} \cdot 10^6$, А/см ²	$k_h \cdot 10^3$, мм/год
$K_4P_2O_7$	$MnSO_4$				
1,0	–	65	20	0,428	0,56
	0,1	108	40	0,62	0,82
	0,25	140	43	1,069	1,416
	0,5	150	53	1,316	1,743

Таблица 3.11 – Коррозионная стойкость ПЭО-покрытий в модельной среде 0,1 моль/дм³ H₂SO₄

Покрытие	Показатели скорости коррозии	
	$j_{кор} \cdot 10^6$, А/см ²	$k_h \cdot 10^3$, мм/год
TiO_2^*	4,277	5,66
Ti_nO_m (ПЭО)	0,3	0,4
$Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$	1,46	1,9
TiO_2^*	10,36	13,56
Ti_nO_m (ПЭО)	0,43	0,56
$Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$	2,52	3,28

* оксидные пленки сформированы в растворе серной кислоты в доискровом режиме.

Учитывая основной и амфотерный характер большинства оксидов марганца, можно сделать однозначный вывод об их химической нестойкости в кислой среде. В то же время оксид титана(IV) – соединение преимущественно кислотной природы, поэтому его защитные свойства в кислой среде достаточно высоки, а для ПЭО-покрытий усиливаются за счет включения оксидов фосфора и переплава электролита. Хронограммы потенциалов коррозии сплава ВТ1-0 с покрытием смешанными оксидами $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ с различным содержанием марганца характеризуются флуктуациями и значительным рассеиванием значений вокруг линии тренда (рис. 3.18).

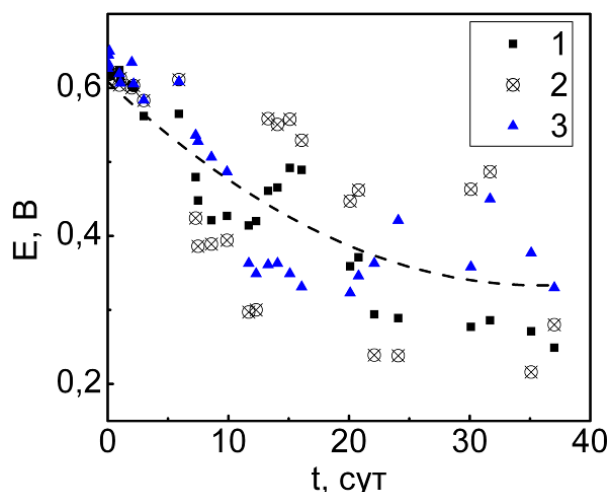


Рис. 3.18 – Хронограммы потенциалов сплава ВТ1-0 с оксидным покрытием $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$, $\omega(Mn)$, ат. %: 1 – 4,82 ; 2 – 3,17 ; 3 – 1,00; среда – 0,1 М H_2SO_4

Снижение потенциалов коррозии в течение 40 суток экспозиции на 300 мВ связано с растворением составляющей Mn_xO_y в кислоте и соответствующим увеличением пористости, а флуктуации обусловлены конкурирующими процессами "залечивания" дефектов.

Сопротивление образцов с покрытиями смешанными оксидами снижается, а емкостная составляющая импеданса соответственно растет в течение испытаний (рис. 3.19), что указывает на увеличение пористости либо уменьшение толщины покрытий.

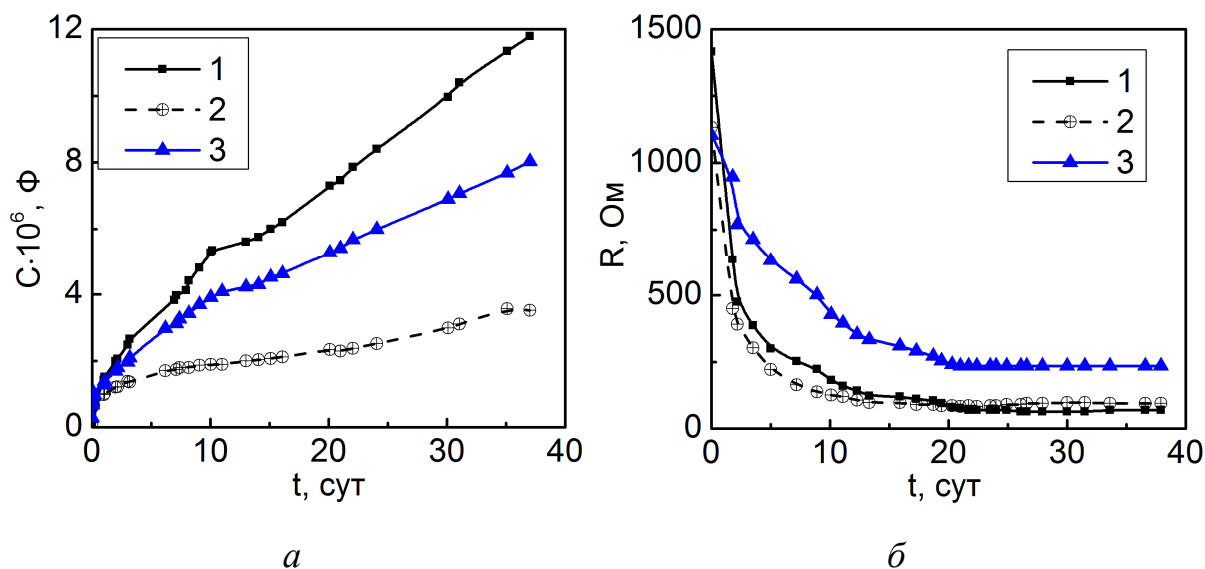
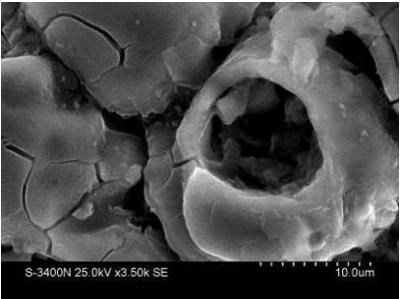
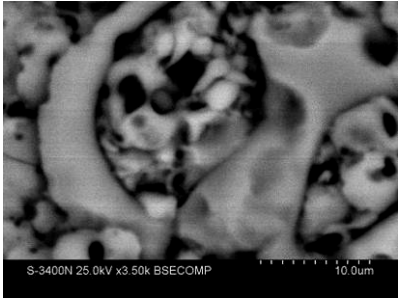
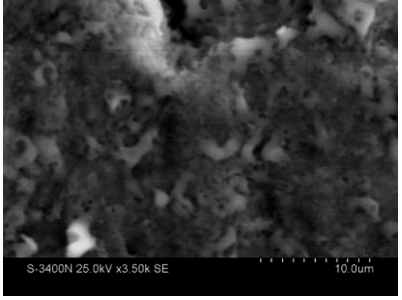


Рисунок 3.19 – Хронограммы емкости (а) и сопротивления (б) образцов сплава ВТ1-0 с оксидным покрытием $\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$, $\omega(\text{Mn})$, ат. %: 1 – 4,82 ; 2 – 3,17 ; 3 – 1,00; среда – 0,1 М H_2SO_4 ; частота 1кГц.

Сопротивление покрытий абразивному износу

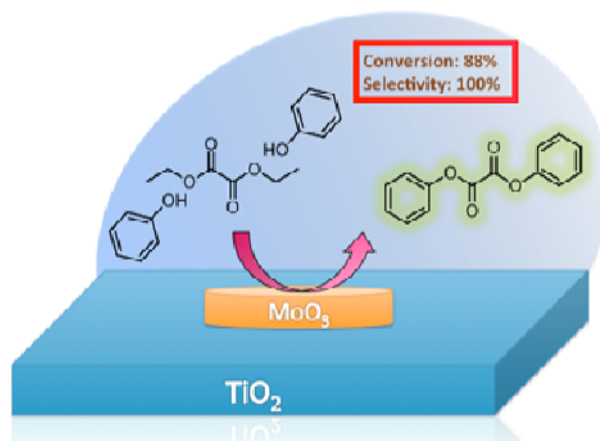
В главе 2 было показано, что сопротивление покрытий абразивному износу существенно зависит от их состава и морфологии поверхности. Уменьшение размеров зерен и формирование микроглобулярной более совершенной структуры поверхности происходит при увеличении содержания титана и марганца в смешанных оксидных системах (табл.3.12), что связано с рандомизацией электрохимических и термохимических реакций по поверхности и в объеме оксидного слоя. Тенденция к снижению скорости абразивного износа действительно совпадает с наблюдаемым измельчением зерна и сглаживанием поверхностных слоев. Безусловно, трибологические характеристики оксидных систем возрастают и за счет снижения содержания в них калия, поскольку включения оксидов щелочных металлов разрыхляет структуру смешанных оксидов [151].

Таблица 3.12 – Сопротивление оксидных покрытий абразивному износу

Состав электролита, моль/дм ³	Микрофотографии поверхности покрытия x2000	Состав покрытия, ат. %	Скорость абразивного износа, $\Delta l/\Delta t$, мкм/ч
K ₄ P ₂ O ₇ – 1		Ti – 31,28 O – 53,40 P – 11,53	2,50
K ₄ P ₂ O ₇ – 1 MnSO ₄ – 0,05		Ti – 40,11 Mn – 1,00 O – 48,75 P – 8,42	1,85
K ₄ P ₂ O ₇ – 1 MnSO ₄ – 0,1		Ti – 40,73 Mn – 3,17 O – 47,42 P – 8,05	0,81

* остальное до 100 % – калий

ГЛАВА 4



ПОКРЫТИЯ СМЕШАННЫМИ ОКСИДАМИ ТИТАНА И *d*-МЕТАЛЛОВ

4.1 Оксиды металлов подгруппы железа (Co, Ni, Fe)

Технологию плазменно-электролитического оксидирования вентильных металлов при высоких напряжениях широко используют для создания покрытий с различными функциональными свойствами (защитными, диэлектрическими, каталитическими и др.) [152]. Покрытия, содержащие оксиды переходных металлов представляют значительный интерес, что обусловлено, в первую очередь, возможностью использования таких слоев в качестве каталитически активных материалов для электрохимических и гетерофазных превращений [138].

Покрытия сложными оксидами $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ ($M = Fe, Co, Ni$) формировали на сплавах титана методом ПЭО в гальваностатическом режиме при напряжении 120 – 160 В, плотности тока 1 – 5 А/дм²

[153, 154]. Электрохимическую обработку проводили в растворах, содержащих дифосфат, цитрат щелочного металла, а также катионы соосаждаемых металлов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (табл. 4.1). Процесс оксидирования проводили в течение 30 – 60 минут при постоянном перемешивании электролита. Температуру в пределах 20 – 25 °С поддерживали проточным циркуляционным охлаждением.

В состав электролита вводят дополнительный лиганд – цитрат-ион, который обеспечивает повышение растворимости солей переходных металлов за счет образования цитратных или смешанных комплексов. Благодаря использованию полилигандных цитратно-дифосфатных систем создаются условия для варьирования содержания переходных металлов в покрытии [155], а, кроме того, повышается стабильность и срок эксплуатации рабочих электролитов.

Таблица 4.1 – Состав электролитов и параметры синтеза оксидных систем

№	Состав электролита		Плотность тока j , А/дм ²	Напряжение искрения $U_{и}$, В	Максимальное напряжение, U_{max} , В
	Компоненты	Концентрация, моль/дм ³			
1	$K_4P_2O_7$ $Na_3C_6H_5O_7$ $FeSO_4$	0,3 0,1 0,1	1,0–5,0	75–80	120–135
2	$K_4P_2O_7$ $Na_3C_6H_5O_7$ $CoSO_4$	0,3 0,1 0,1		80–85	130–140
3	$K_4P_2O_7$ $Na_3C_6H_5O_7$ $NiSO_4$	0,3 0,1 0,1		90–95	145–160

Хронограммы формовочного напряжения смешанных оксидных покрытий (рис. 4.1) имеют классический вид с тремя характерными участками. В доискровой области зависимости $U(t)$ практически линейны, поскольку в течение первых 2–3 минут происходит формирование оксидного слоя на поверхности титана с выходом по току, близким к 100 % [156]. В то же время в электролитах, содержащих Fe(II) и Co(II), на поверхности анода происходит окисление этих частиц и формирование смешанных оксидов состава $TiO_2 \cdot M_3O_4$ еще в доискровой области.

С началом искрения рост напряжения значительно замедляется вследствие пробоя оксидной пленки TiO_2 , скорость образования оксида титана снижается, а оксиды допантов M_3O_4 подвергаются термическому разложению [157]. Переход в область микродуг в таких системах характеризуется незначительным изменением напряжения и относительной стабильностью процесса.

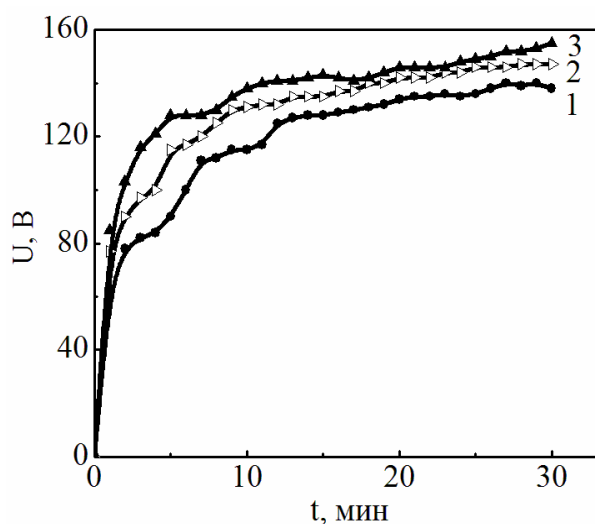
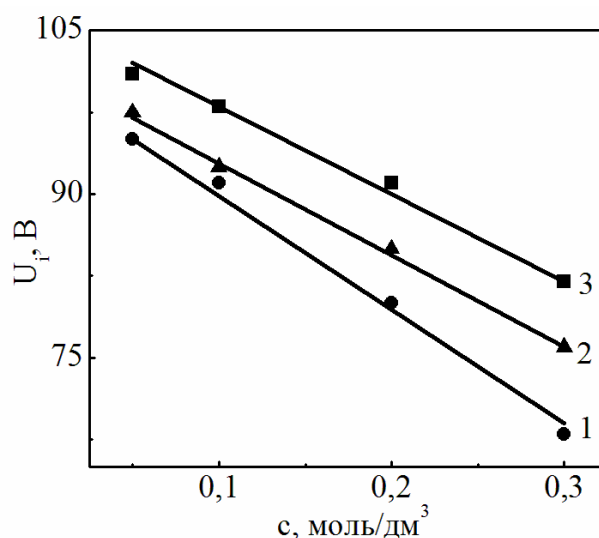


Рисунок 4.1 – Хронограммы напряжения формовки систем на основе оксидов металлов подгруппы железа:
 1 – Fe_xO_y ; 2 – Co_xO_y ; 3 – NiO.
 Концентрация иона-допанта в электролите 0,1 моль/дм³.
 Плотность тока 1 А/дм².

Природа наблюдаемых закономерностей, как и наличие анти-батной зависимости напряжения искрения от концентрации допанта в

электролите (рис. 4.2), а также изменение амплитуды напряжения искрения обусловлены рядом обстоятельств. Во-первых, железо и кобальт, как и ранее рассмотренный марганец, в отличие от никеля, являются поливалентными металлами, поэтому могут образовывать ряд оксидов различного состава, в том числе и нестехиометрических (M_3O_4), являющихся системами типа шпинели.

Рисунок 4.2 – Зависимости напряжения искрения от концентрации допанта в дифосфатно-цитратном электролите:
1 – Fe^{2+} ; 2 – Co^{2+} ; 3 – Ni^{2+}



Следует отметить, что устойчивость степени окисления +3 уменьшается в ряду $Mn > Fe > Co$. Во-вторых, оксиды различного состава различаются значением удельного электрического сопротивления (табл.4.2), которое зависит от количества катионных вакансий и кислорода в кристаллической решетке, а также от температуры. Термическая устойчивость оксидов понижается как с ростом степени окисления металла, так и в ряду: $Fe_3O_4 > Co_3O_4$, а наиболее термостойкими оказываются оксиды состава MO .

Зависимости скорости изменения напряжения (рис. 4.3) аналогичны по своей форме для всех допантов: в доискровой области характеризуются спадом величины dU/dt вследствие окисления катионов допантов и включения их более проводящих оксидов и гидроксидов в поверхностный слой [158].

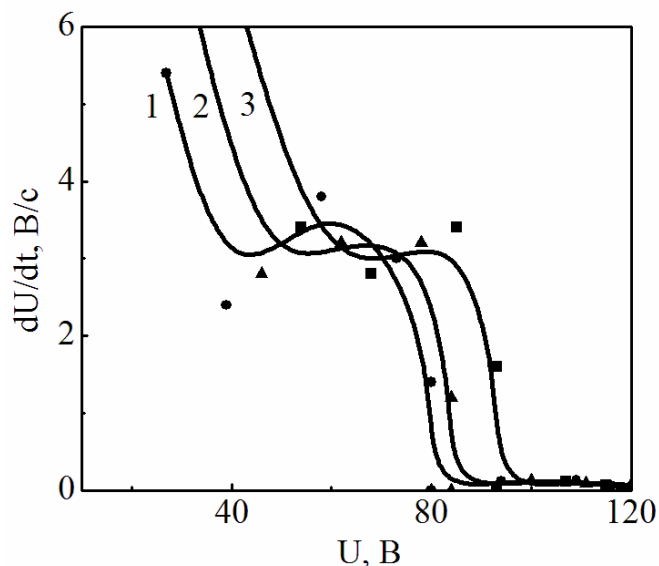


Рисунок 4.3 – Зависимость скорости изменения напряжения формовки покрытий на основе оксидов:
 1 – Fe_xO_y ;
 2 – Co_xO_y ;
 3 – NiO. Концентрация допанта 0,1 моль/дм³.
 Плотность тока 1 А/дм².

При переходе в область искрения на зависимостях наблюдается экстремум, причина которого как раз и состоит в термической диссоциации оксидов поливалентных металлов (табл. 4.2), а для никельсодержащих электролитов – образованием катионных вакансий и соответствующим увеличением удельной электрической проводимости. Дальнейшее снижение скорости изменения напряжения в области искрения и микродуговых разрядов связано с ростом толщины покрытий и включением в состав оксидных покрытий соединений допантов в устойчивой степени окисления.

Результаты микроскопических исследований морфологии покрытий $Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$; $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ и $Ti_nO_m \cdot NiO$ свидетельствуют о формировании торообразной структуры поверхности (рис. 4.4), причем пористость покрытий ниже по сравнению с оксидными системами $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$. Как видно из рисунка 4.4, наибольшее содержание допанта и наименьший размер зерна характерны для систем $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ при прочих равных условиях: одинаковой концентрации солей в электролите и неизменных режимах электролиза.

Таблица 4.2 – Удельное электрическое сопротивление и термическая стойкость оксидов [133, 134]

Металл	Оксид	Удельное электрическое сопротивление ρ (Ом·см) при 293 К	Термическая стойкость
Fe	FeO	$10^5 - 10^8$ полупроводник <i>p</i> - типа	–
	Fe ₂ O ₃	$10^5 - 10^8$	1500 – 1690 К $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$
	Fe ₃ O ₄	$4 \cdot 10^{-3}$ вырожденный полупроводник	T > 1900 К $2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{FeO} + \text{O}_2$
Co	CoO	$10^6 - 10^{10}$	–
	Co ₃ O ₄	$4 \cdot 10^3 - 10^5$	1200 – 1230 К $2\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{CoO} + \text{O}_2$
Ni	Ni _{1-x} O	$10^6 - 10^{13}$	–
	NiO	$10^{13} - 10^{15}$	–

Более крупные глобулы на поверхности никельсодержащих смешанных оксидов перекрывают поры, а на поверхности систем Ti_nO_m·Fe_xO_y появляются сфероиды, вследствие чего она становится более развитой и рельефной.

Анализ элементного состава оксидных систем указывает на включение в матрицу оксида титана легирующих металлов Fe, Co, Ni, а также фосфора и калия, причем содержание допантов в покрытиях растет с увеличением плотности тока формовки и соотношения концентраций лигандов дифосфат / цитрат.

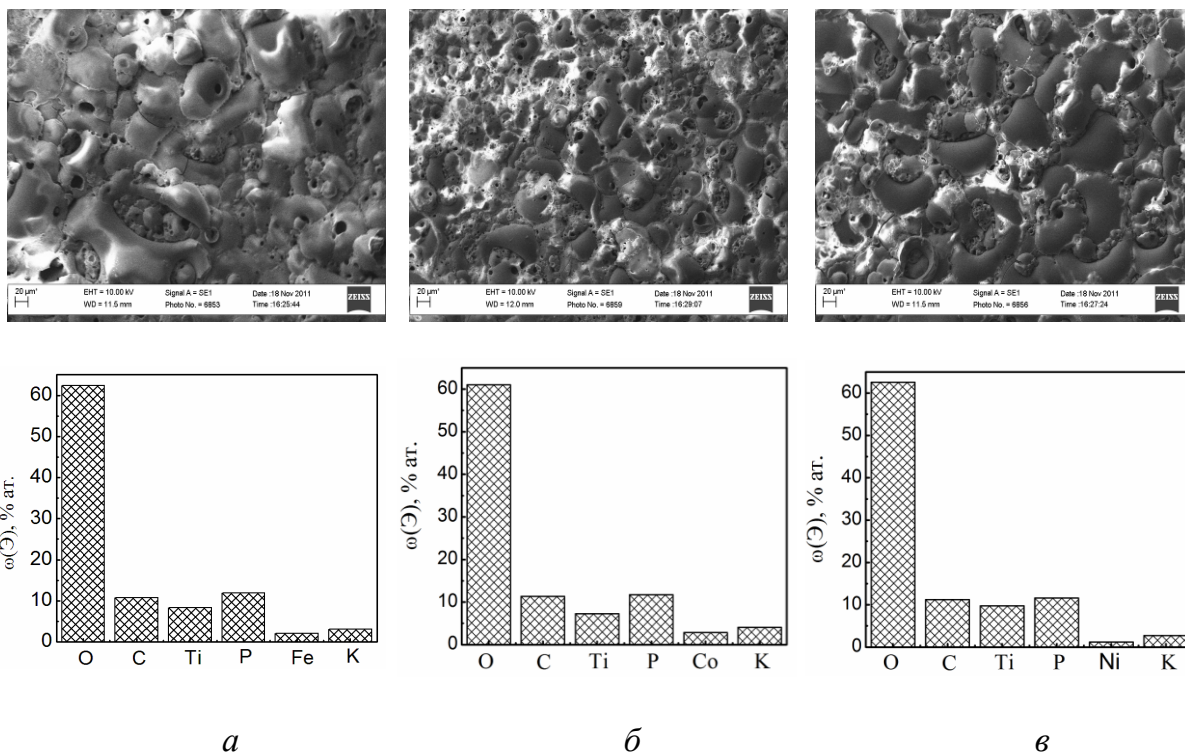


Рисунок 4.4 – Микрофотографии поверхности и состав покрытий сложными оксидами: *a* – $Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$; *б* – $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$; *в* – $Ti_nO_m \cdot NiO$
Увеличение $\times 200$

Распределение основных элементов по толщине покрытия $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ (рис. 4.5) аналогично железо- и никельсодержащим системам и подтверждает факт включения легирующих металлов в матрицу оксида титана, что достигается именно в режиме ПЭО. Вполне закономерным является преобладание титана на границе $Ti |$ оксид и повышение включений фосфора на поверхности покрытия. Именно поэтому в составе поверхностных слоев обнаружен калий, а по толщине покрытия его содержание не превышает 0,5 ат. %.

Изменение характера дифрактограмм, интенсивности пиков оксидов титана и появление пиков оксидов кобальта (рис. 4.6) указывают на образование смешанных оксидов $Ti_mO_n \cdot Co_xO_y$ [159].

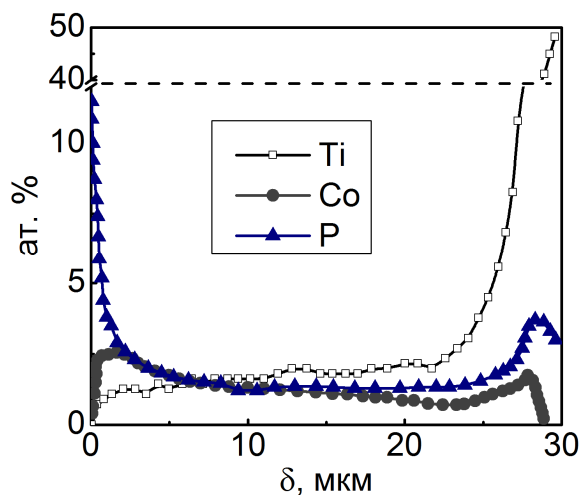


Рисунок 4.5 – Распределение основных компонентов по толщине ПЭО-покрытия $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$; остальное – кислород. Значение $\delta=0$ соответствует поверхности покрытия

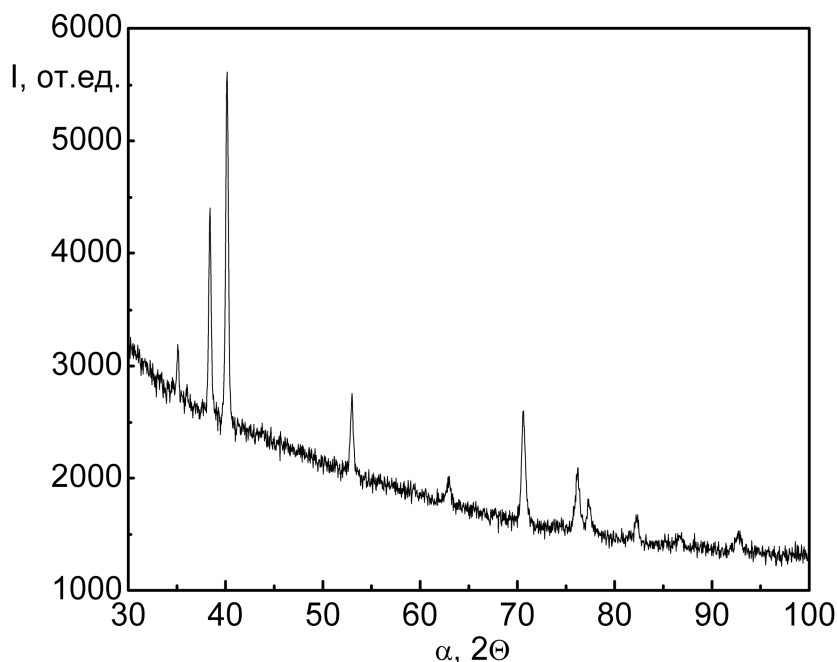


Рисунок 4.6 – Дифрактограмма ПЭО-покрытий смешанными оксидами $Ti_mO_n \cdot Co_xO_y$

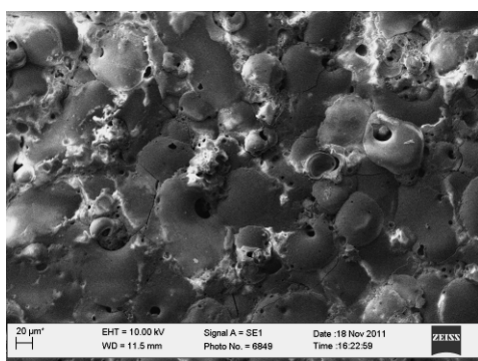
В ходе исследований элементного состава покрытий, синтезированных на сплаве ОТ4-1, обнаружены (табл. 4.3) следы марганца. Поскольку марганец входит в состав сплава ОТ4-1 в количестве 0,7 – 2,0 % масс., очевидно, что присутствие данного элемента в покрытиях обусловлено образованием его оксидов в процессе ПЭО. Возможен и альтернативный путь включения марганца: на начальном этапе

происходит ионизация марганца и переход в электролит с образованием комплексов, а затем – инкорпорация в состав формируемых оксидных слоев под действием электрических разрядов.

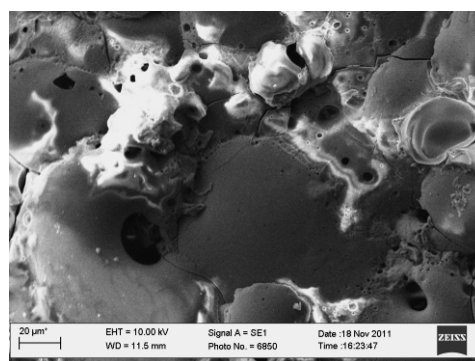
Таблица 4.3 – Элементный состав покрытий смешанными оксидами на сплаве ОТ4-1

Электролит	Содержание элементов, масс.%									
	C	O	Na	P	K	Ti	Mn	Fe	Co	Ni
1	5,98	46,06	1,24	17,07	5,56	18,38	0,19	5,23	–	–
2	6,22	44,54	1,39	16,60	7,24	15,82	0,23	–	7,76	–
3	6,24	46,28	0,58	16,59	4,94	21,65	0,22	–	–	3,17

Особый интерес представляют смешанные системы, включающие все металлы семейства железа, распределенные в матрице оксида титана $Ti_nO_m \cdot (FeCoNi)_xO_y$. Содержание допантов в покрытии различается несущественно (рис. 4.7), поскольку и концентрация их солей в электролите одинаковая.



a



б

Рисунок 4.7 – Микрофотографии поверхности покрытия смешанными оксидами $Ti_nO_m \cdot (FeCoNi)_xO_y$. Состав, масс.% : Ti – 16,54; O – 44,73; P – 16,7; Fe – 2,05; Co – 2,74; Ni – 2,36, остальное – примеси.

Увеличение 200 (*a*) и 500 (*б*)

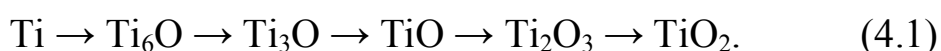
Наименьшее количество железа объясняется образованием в растворе более устойчивых комплексов с лигандами [138], вследствие чего затрудняется их участие в анодном процессе, хотя стабильность электролита существенно растет. Комплексы кобальта с цитрат- и пирофосфат-ионами наименее устойчивы, чем и объясняется его наибольшее в ряду указанных металлов содержание в покрытии.

Мофология поверхности многокомпонентного оксида включает элементы всех трех типов структур: характерную для $Ti_mO_n \cdot Co_xO_y$ микропористую, глоблярный рельеф $Ti_nO_m \cdot NiO$ и тороидальный – $Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$.

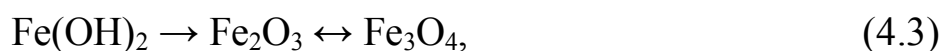
Маршруты реакций формирования покрытий смешанными оксидами титана и металлов подгруппы железа

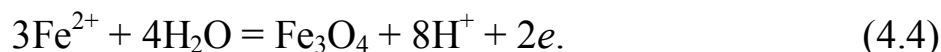
В электролитах, содержащих соли металлов подгруппы железа, на аноде в доискровом режиме одновременно происходят процессы окисления титана и соединений-допантов, причем последние могут протекать по различным маршрутам [135, 138].

Процесс окисления титановой подложки происходит стадийно:



Соли Fe(II) в щелочном растворе, содержащем цитрат- (Cit) и дифосфат-ионы (Piro), образуется смесь комплексных соединений $[FeCit]^-$, $[FePiro]^{2-}$ и гидроксида $Fe(OH)_2$, которые в дальнейшем электрохимически и термически окисляются с образованием смеси оксидов железа:

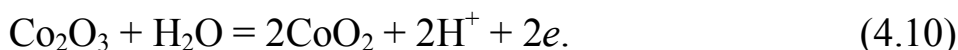
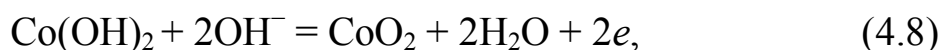
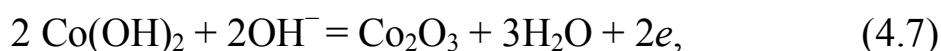
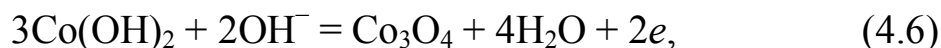




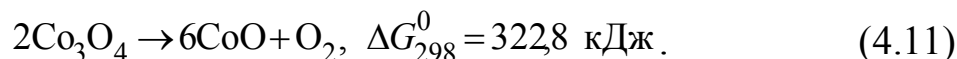
Следует учесть, что оксиды Co_2O_3 и CoO_2 не являются устойчивыми соединениями и существуют в гидратированной форме только при анодной поляризации или в присутствии сильных окислителей, поэтому самопроизвольно разлагаются с выделением кислорода уже при стандартных условиях:



Окисление допанта в кобальт(II)-содержащем электролите может протекать по следующим уравнениям:



В результате перечисленных процессов образуется недостаточно стабильный смешанный оксид кобальта (II, III), кристаллизующийся в решетке шпинели, с удельным сопротивлением $(1,05-1,6) \cdot 10^4$ Ом·см (табл. 4.2). Оксид CoO образуется в разрядном канале при температурах выше 1230 К по эндотермической реакции:



В ходе формирования покрытий в Ni(II)-содержащем щелочном электролите происходит включение оксида никеля в матрицу оксида титана. Оксид NiO – кристаллическое вещество с удельным сопротивлением $10^{13} - 10^{15}$ Ом·см (табл. 4.2), в зависимости от способа по-

лучения и термической обработки имеет окраску от светло- до тёмно-зелёной или чёрной. Существует две кристаллические модификации: α -NiO до $T < 252$ °C, антиферромагнетик, тригональная сингония, параметры элементарной ячейки $a = 0,29549$ нм, $c = 0,7228$ нм, $d = 6,67$ г/см³; β -NiO при $T > 252$ °C, кубическая сингония, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a = 0,41768$ нм, $z = 4$, структура типа NaCl, $d = 7,45$ г/см³ [134].

4.2 Оксиды редких металлов (Mo, W, V, Zr)

Формирование смешанных оксидных систем $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ ($M = Mo, W, V, Zr$) осуществляли на сплавах титана методом плазменно-электролитического оксидирования в гальваностатическом режиме. Электрохимическую обработку проводили в термостатированной ячейке в водных растворах электролитов на основе дифосфатов, боратов и ацетатов щелочных металлов, а также оксидов или оксоанионов металлов-допантов (табл. 4.4) при плотностях тока $1 - 5$ А/дм² и общем напряжении до 250 В. Процесс сопровождался интенсивным перемешиванием электролита при помощи магнитной мешалки и проточным циркуляционным охлаждением. Продолжительность обработки составляла 30 – 90 минут.

Формовочные зависимости (рис. 4.8) во всех электролитах имеют аналогичную форму, однако несколько отличаются от классического вида. Рост напряжения формовки на начальной стадии процесса чрезвычайно замедлен и на хронограммах напряжения наблюдается пологий участок. Очевидно, такой характер U, t – зависимостей связан с конкуренцией процессов формирования фазового оксида титана и его химическим растворением.

По достижении напряжения 50 – 55 В на всех зависимостях наблюдается резкий практически линейный подъем, соответствующий образованию оксидного слоя.

Таблица 4.4 – Состав электролитов и режим ПЭО

№	Состав электролита	Плотность тока j , А/дм ²	Напряжение искрения $U_{и}$, В	Максимальное напряжение, U_{max} , В
1	K ₄ P ₂ O ₇ MoO ₃ Na ₄ B ₄ O ₇	1,0–5,0	90–110	180–190
2	K ₄ P ₂ O ₇ V ₂ O ₅		100–120	190–200
3	K ₄ P ₂ O ₇ Na ₂ WO ₄ Na ₄ B ₄ O ₇		140–160	210–220
4	K ₄ P ₂ O ₇ ZrO ₂ Na ₃ Cit		110–120	230–240

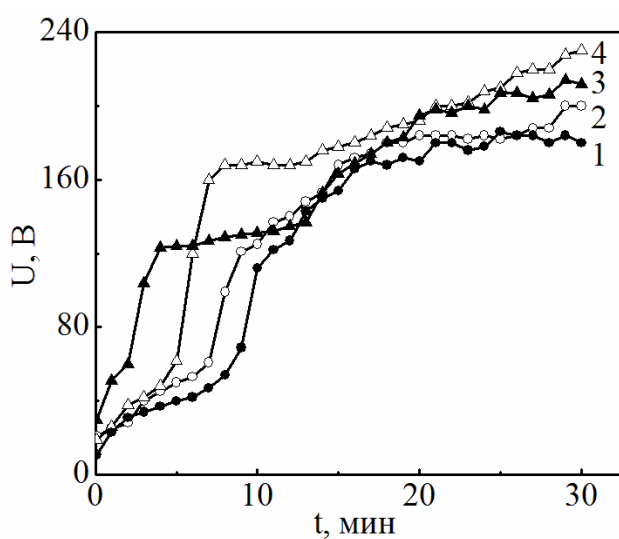


Рисунок 4.8 – Хронограммы напряжения формовки оксидных покрытий:
 1 – Ti_nO_m·Mo_xO_y; 2 – Ti_nO_m·V_xO_y;
 3 – Ti_nO_m·W_xO_y; 4 – Ti_nO_m·Zr_xO_y
 Плотность тока 2 А/дм²

Рост напряжения вновь значительно замедляется с наступлением пробоя пленки, на U, t – зависимостях возникают плато, причем значения первого предельного напряжения U_1 и интервал времени его стабилизации зависят от природы допанта. Очевидно, на этих участках уравниваются реакции образования – залечивания дефектов покрытия, в том числе и с участием компонентов электролита. Напряжение U_1 для систем $Ti_nO_m \cdot (MoVW)_xO_y$ находится на уровне 110 – 120 В, а для $Ti_nO_m \cdot Zr_xO_y$ на 40 В выше.

Микродуговая область характеризуется значительным количеством осцилляций с общим трендом повышения напряжения до 200 – 220 В. Это, очевидно, связано с активным включением в состав покрытий компонентов электролита, образующих соединения с различной степенью окисления и, соответственно, различным удельным сопротивлением и термической стойкостью (табл. 4.5).

Зависимости скорости изменения напряжения формовки для всех оксидных покрытий (рис. 4.9) сходны по форме и в доискровой области характеризуются незначительным спадом с минимумом в области значений напряжения 45 – 50 В, связанным с уравниванием процессов формирования и растворения оксидов титана. С повышением напряжения наблюдается стремительный рост скорости изменения напряжения, отражающий преобладание реакции образования и роста оксида над его растворением. Дальнейшее снижение величины dU/dt , очевидно, является следствием пробоя оксидной пленки, а также протекания сопутствующих ему процессов инкорпорации компонентов электролита и их высокотемпературных превращений в зоне искрения.

Для микродуговой области характерны нестабильность процесса и наличие осцилляций dU/dt , связанных с конкуренцией и стохас-

тическим распределением процессов пробоя – заживления сложной оксидной системы.

Таблица 4.5 – Удельное электрическое сопротивление и термическая стойкость оксидов [133, 134]

Металл	Оксид	Удельное электрическое сопротивление ρ (Ом·см) при 293 К	Термическая стойкость
Mo	MoO ₂	$8,8 \cdot 10^{-5}$ металлическая проводимость	$T > 2100$ $3\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo} + 2\text{MoO}_3$
	MoO ₃	$10^4 - 10^8$ полупроводник	–
W	WO ₂	$3 \cdot 10^{-3}$ полупроводник <i>p</i> -типа	$T > 2150$ $3\text{WO}_2 \rightarrow \text{W} + 2\text{WO}_3$
	WO ₃	$10^3 - 10^5$ полупроводник	При температуре выше 1098 К возгоняется
V	VO ₂	$8 \cdot 10^{-4}$ полупроводник <i>n</i> -типа	–
	V ₂ O ₅	$4 \cdot 10^{-3}$ полупроводник <i>n</i> -типа	1000 – 1550 К $2\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{VO}_2 + \text{O}_2$ (V ₆ O ₁₃)
Zr	ZrO ₂	10^{13} диэлектрик	–

Морфология поверхности и содержание легирующих элементов в покрытии (рис. 4.10) в значительной степени зависит от природы соединения-допанта: при формировании оксидных слоев в растворах на основе диспергированных оксидов редких металлов получены равномерные низкопористые покрытия с содержанием легирующего компонента ω , % масс.: Mo – 3, V – 4 и Zr – 4.

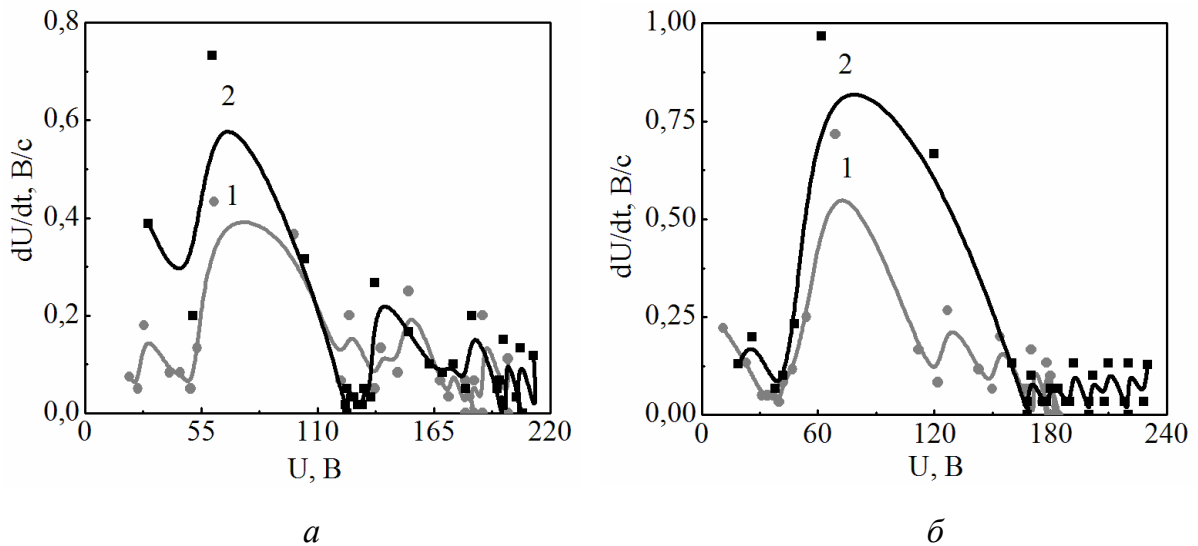


Рисунок 4.9 – Зависимости скорости изменения напряжения формовки покрытий: *a* – $Ti_nO_m \cdot V_2O_5$ (1); $Ti_nO_m \cdot W_xO_y$ (2);
б – $Ti_nO_m \cdot Mo_xO_y$ (1); $Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ (2)

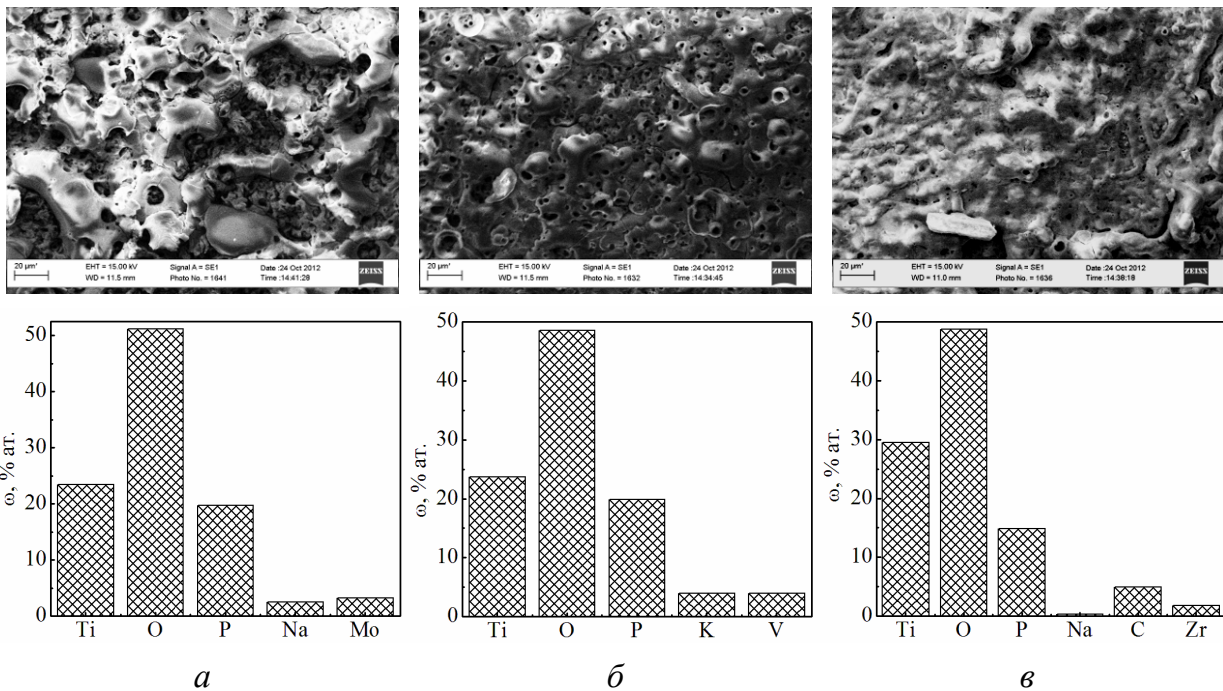
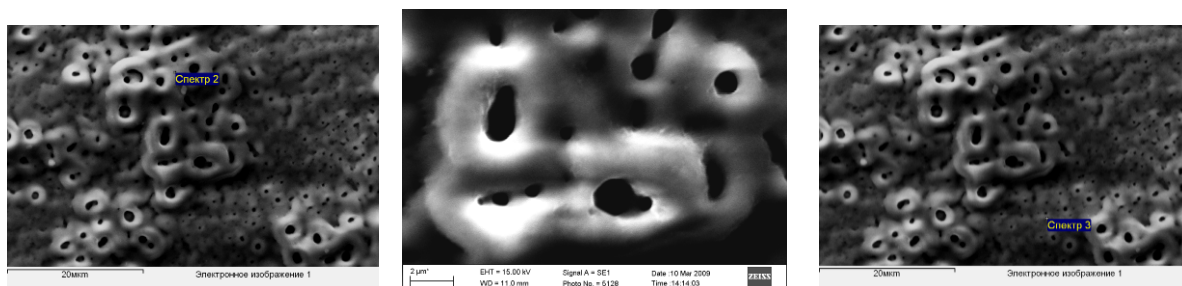


Рисунок 4.10 – Микрофотографии поверхности ($\times 500$) и состав оксидных покрытий: *a* – $Ti_nO_m \cdot Mo_xO_y$; *б* – $Ti_nO_m \cdot V_2O_5$; *в* – $Ti_nO_m \cdot ZrO_2$

Анализ распределения компонентов по поверхности и рельефа покрытий $Ti_nO_m \cdot W_xO_y$, полученных ПЭО в растворах электролитов на основе вольфраматов различной концентрации, позволяет заключить,

что выступы кластеров обогащены вольфрамом (рис. 4.11, *а*), а матрица – титаном (рис. 4.11 *б*), при этом структура осадков – трубчатая.



Содержание основных элементов, масс. %:

Ti – 30,56; O – 43,18; W – 9,57; P – 12,28

а

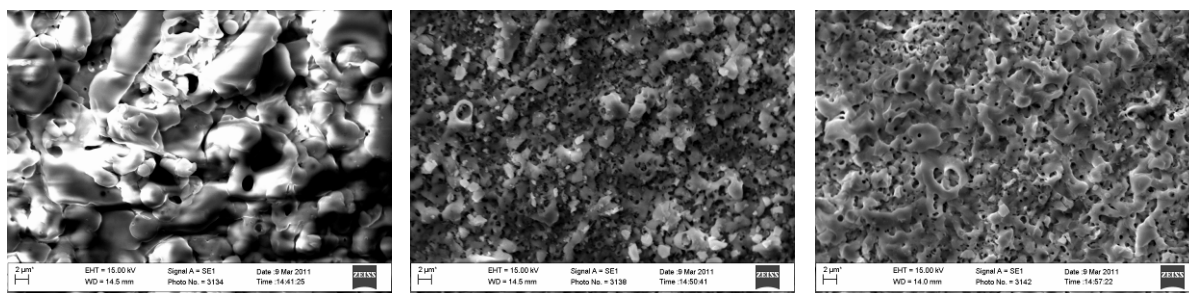
Ti – 54,38; O – 37,33;

W – 2,34; P – 5,06

б

Рисунок 4.11 – Морфология поверхности ($\times 2000$) и элементный состав оксидного покрытия $Ti_nO_m \cdot W_xO_y$ на выступах кластеров (*а*) и во впадинах (*б*).

Следует отметить, что при варьировании концентрации вольфрамата натрия в растворе и увеличении плотности тока можно получить покрытия с различным содержанием допанта, отличающиеся и рельефом (рис. 4.12).



Ti – 29,5; W – 5,7

$j = 1,5 \text{ A/дм}^2$

Ti – 39,6; W – 13,7

$j = 2,5 \text{ A/дм}^2$

Ti – 22,8; W – 44,5

$j = 4,0 \text{ A/дм}^2$

Рисунок 4.12 – Элементный состав и морфология поверхности ($\times 2000$) оксидных покрытий $Ti_nO_m \cdot W_xO_y$

С повышением содержания вольфрама в покрытии крупные кластеры исчезают и формируется более совершенная микроглобулярная структура с округлыми зернами близкого диаметра (до 1 мкм),

а также торообразные структуры. При повышении содержания вольфрама в оксидах более 50 масс.% (10 ат. %) поверхность покрывается сеткой микротрещин из-за высоких внутренних напряжений, связанных и с концентрацией тугоплавкого металла, и с высокой плотностью тока формовки (рис. 4.13).

Исходя из специфики работы синтезированных материалов в роли каталитически активных компонентов сложных систем при повышенных температурах и воздействии различных полей, весьма информативным оказался анализ состава и морфологии поверхности после термической обработки при 450 °С в течение 6 часов. Как видно из рис. 4.14, термообработка приводит к укрупнению размеров зерен и увеличению шероховатости поверхности, а также снижению содержания кислорода.

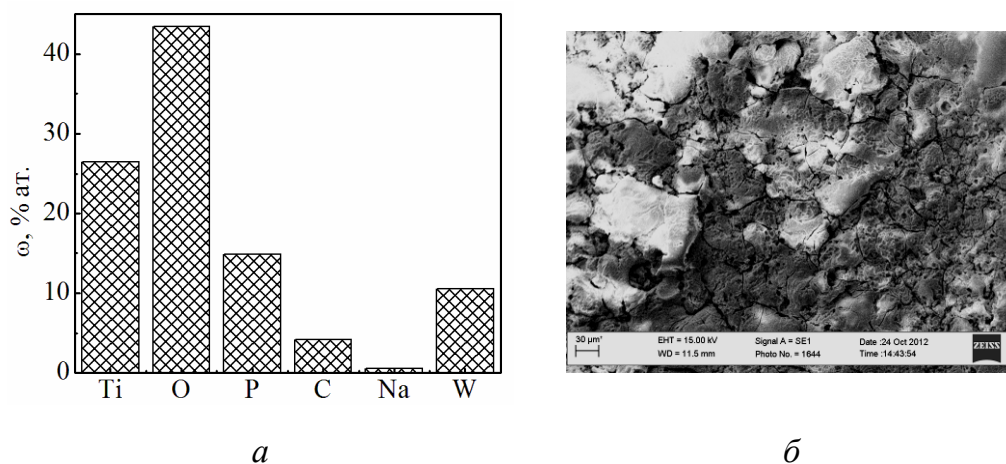
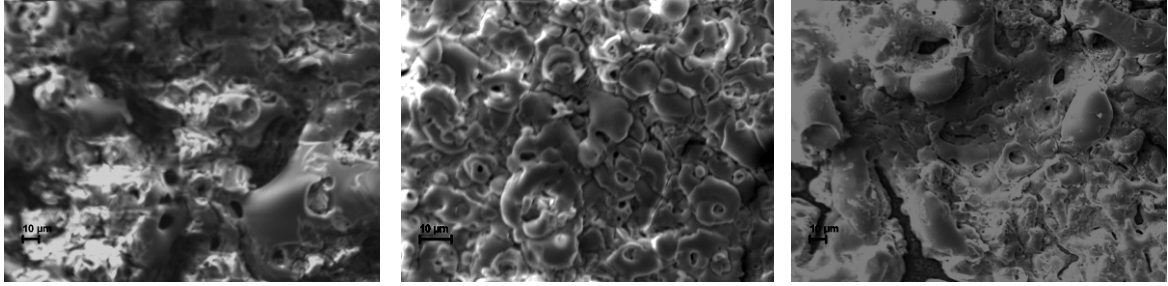


Рисунок 4.13 – Элементный состав (а) и морфология поверхности (б) оксидного покрытия $Ti_nO_m \cdot W_xO_y$, сформированного $j = 5,0 \text{ A/дм}^2$, Увеличение 200

Количественный состав покрытий, как и кластерный характер поверхности, создают предпосылки высокой каталитической активности смещанных оксидов, которая может быть повышена дополнительной термообработкой.



Содержание основных элементов, ат. %:

Ti – 23,56; O – 46,29;	Ti – 31,10; O – 43,25;	Ti – 32,39; O – 45,85;
W – 7,57; P – 17,56	V – 4,09; P – 16,79	Zr – 3,99; P – 15,50

Рисунок 4.14 – Элементный состав и морфология поверхности смешанных оксидных покрытий $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ после термообработки. Увеличение $\times 500$

Оценивая топографию поверхности оксидированного в дифосфате калия сплава титана ВТ1-0, можно сделать вывод, что покрытие является неравномерно шероховатым (рис. 4.15 *a*).

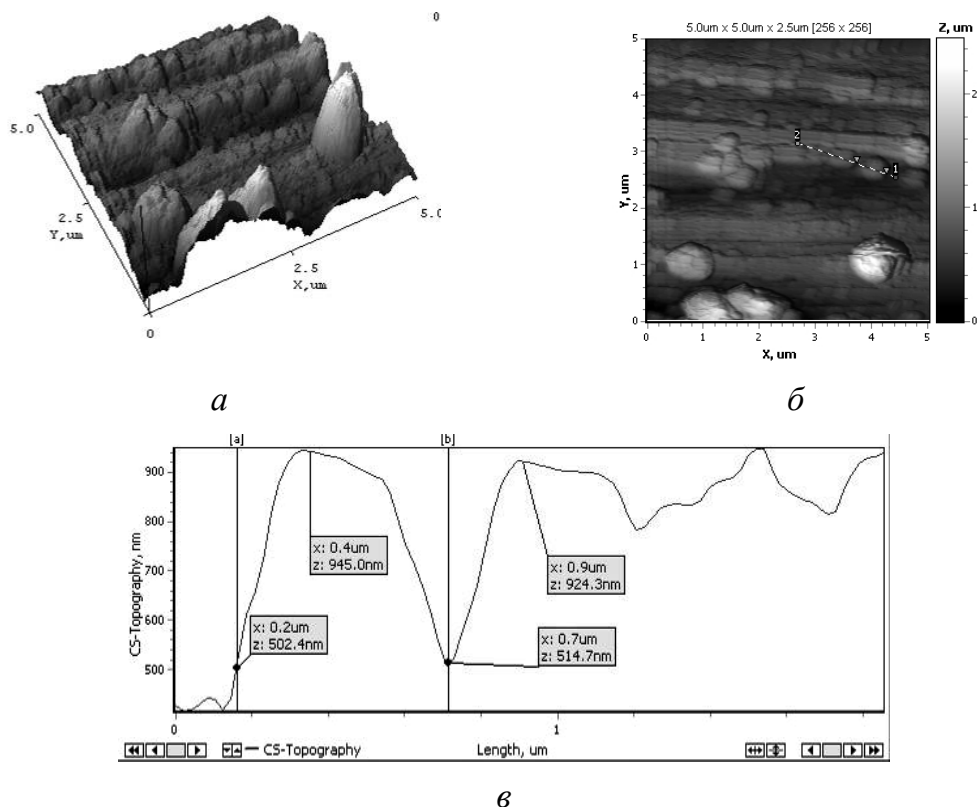


Рисунок 4.15 – 3D- (*a*), 2D-карты (*б*) поверхности и поперечные срезы (*в*) покрытия $Ti | TiO_2$, полученного из 1 М $K_4P_2O_7$, $j = 1,5 \text{ A/дм}^2$, $U = 60 \text{ В}$, $t = 25^\circ\text{C}$. Область сканирования АСМ $5 \times 5 \text{ мкм}$.

Анализ поперечного сечения зерна между маркерами 1 – 2 (рис. 4.15 б) свидетельствует, что размер зерен колеблется в пределах 400 – 500 нм, а высота параболических выступов рельефа – 100 – 400 нм (рис. 4.15 в).

Поверхность оксидного покрытия, допированного цинком, отличается глобулярной структурой и сглаженным рельефом. Агломераты зерен близки по форме к сферическим и состоят из множества мелких зерен размером до 100 нм (рис. 4.16 а). Анализ поперечного сечения агломерата $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ (маркеры 1 – 2) указывает на более равномерное распределение зерен по размерам и высоте. Следует отметить, что размеры агломератов зерен при допировании оксида титана цинком не изменяются и остаются на уровне 400 – 500 нм, однако более равномерно развитая поверхность выглядит предпочтительнее, если использовать такие системы для фотокатализа.

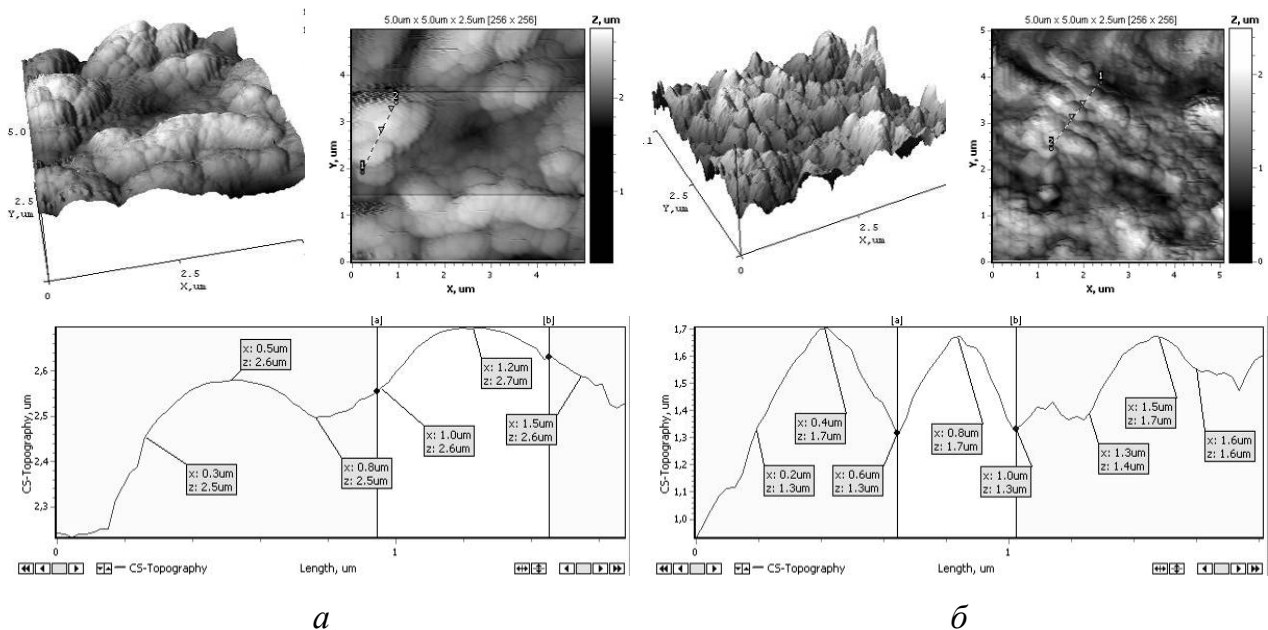


Рисунок 4.16 – 3D-, 2D-карты поверхности и поперечные сечение покрытия $\text{Ti} | \text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ до (а) и после (б) прокаливания. Область сканирования АСМ 5×5 мкм. Содержание цинка 2,6 масс.%

Термическая обработка оксидных покрытий при 450 °С в течение 6 часов для выявления структуры анатаза существенно меняет топографию поверхности (рис.4.16 б). Размеры агломератов уменьшаются до 200 – 400 нм, причем они состоят из множества острых зерен со средним размером 80 – 100 нм. В целом поверхность становится более равномерно развитой и шероховатой, причем разброс выступов рельефа по высоте меньше по сравнению с необработанным материалом. Такой характер поверхности, безусловно, будет способствовать повышению каталитической активности системы $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$.

Топография поверхности системы $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ (рис. 4.17 а) существенно отличается от предыдущих: поверхность имеет мелкокристаллическую структуру с максимальной степенью развития в ряду рассмотренных материалов.

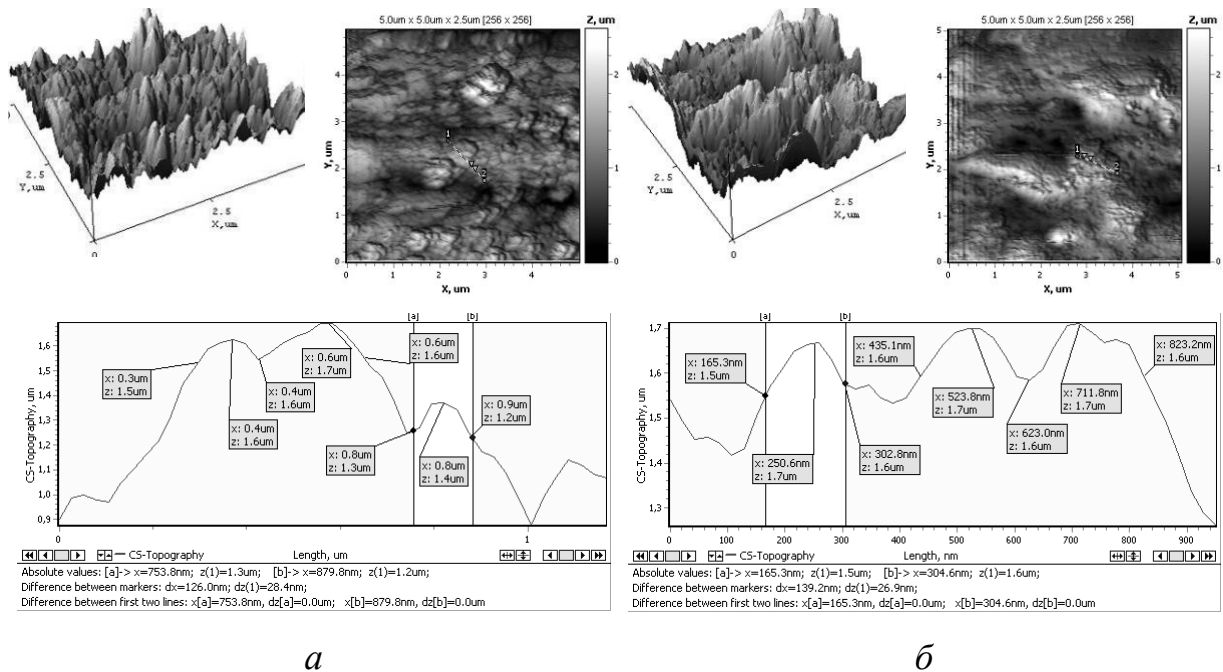


Рисунок 4.17 – 3D-, 2D-карты поверхности и поперечные сечение покрытия $\text{Ti} \mid \text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ до (а) и после (б) прокаливания.

Область сканирования АСМ 5×5 мкм. Содержание циркония 2,1 масс.%

Разброс по размерам агломератов зерен составляет 150 – 300 нм, а по высоте колеблется от 100 до 500 нм. Профиль поперечного сечения агломерата $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ между маркерами 1 – 2 характеризуется разнообразием форм зерен с преобладанием заостренных кристаллов. Термообработка смешанных оксидных покрытий также изменяет топографию поверхности (рис. 4.17 б), однако последствия термического воздействия также отличаются от выше рассмотренных. Рельеф приобретает глобулярную форму и становится более равномерным, размеры агломератов уменьшаются до 140 – 200 нм, а размеры зерен остаются в пределах 80 – 100 нм. Разброс выступов и впадин по высоте также уменьшается в сравнении с необработанным материалом. Равномерно развитая поверхность является одним из факторов, обеспечивающих повышение каталитической активности системы $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ после прокаливания [160].

Таким образом, допирование оксида титана оксидами цинка и циркония приводит к изменению морфологии поверхности и повышению ее удельной площади. Термическая обработка смешанных оксидных систем способствует уменьшению размеров агломератов и зерен и обеспечивает получение равномерно развитой поверхности. Совокупность указанных факторов составляет методологическую основу повышения каталитической активности материалов, особенно в приложении к фотокатализу.

Метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет синтезировать на сплавах титана равномерные микропористые конверсионные и композиционные покрытия с развитой поверхностью, содержащие оксиды редких металлов. Отличительной особенностью синтеза при его технической реализации является вариативность, обусловленная возможностью формирования таких покрытий в

электролитах как на основе оксоанионов допантов, так и их диспергированных оксидов.

4.3 Функциональные свойства смешанных оксидов титана и переходных металлов

Технологию формирования оксидных слоев на поверхности вентильных металлов при высоких напряжениях широко используют для создания покрытий с различными функциональными свойствами, в том числе каталитическими, диэлектрическими, антифрикционными и др. Варьирование состава за счет инкорпорации компонентов электролита позволяет формировать сложные оксидные системы с новыми свойствами.

Покрытия, содержащие оксиды переходных металлов, представляют значительный интерес, что обусловлено, в первую очередь, возможностью их применения в качестве электродных и каталитически активных материалов для электрохимических и гетерофазных превращений [138, 161], износостойких защитных систем, поэтому необходимо располагать информацией о коррозионной стойкости ПЭО-покрытий в средах различной минерализации и агрессивности.

Исследования коррозионного поведения сплавов титана с оксидными покрытиями проведены методом импедансной спектроскопии с использованием автоматического моста переменного тока Р-5083 в диапазоне частот $20-1 \cdot 10^5$ Гц. Измерения импеданса образцов с оксидными покрытиями $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$, содержащими переходные металлы ($M = Mn, Co, Ni, Fe$), проведены в среде 0,1 М NaCl [162] по последовательной схеме с использованием вспомогательных электродов – коаксиально расположенной платиновой сетки или копланарных пластин из коррозионностойкой стали X18H10T. Годографы

импеданса смешанных металлоксидных систем имеют подобную геометрию : на высоких частотах экспериментальные точки являются элементами полуокружности, на низких – появляется линейный участок с углом наклона, близким к 45° , отвечающий импедансу Варбурга (рис. 4.18, *a*).

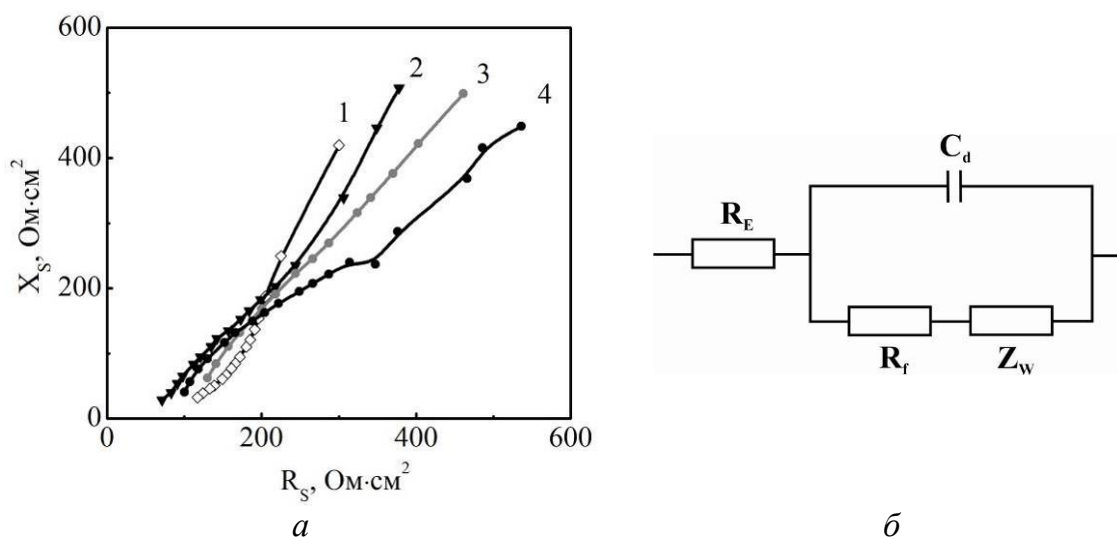


Рисунок 4.18 – Годографы импеданса (*a*) и эквивалентная схема (*б*) оксидных покрытий:

1 – $\text{Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{Mn}_x\text{O}_y$; 2 – $\text{Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{Co}_x\text{O}_y$; 3 – $\text{Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{Ni}_x\text{O}_y$; 4 – $\text{Ti}_n\text{O}_m\cdot\text{Fe}_x\text{O}_y$.

Такой характер годографов позволяет описать металлоксидные системы эквивалентной схемой замещения (рис. 4.18, *б*), содержащей элементы с конкретным физическим смыслом: R_E –сопротивление электролита, C_d на низких частотах соответствует емкости двойного электрического слоя, а параметрические элементы сопротивления R_f и Z_w отображают конечную скорость электрохимической реакции и диффузии, а также их взаимообусловленность. Сопротивление R_f обратно пропорционально токовому показателю коррозии, поэтому может быть использовано для установления коррозионной стойкости материалов [163].

Определенный на основании R_f глубинный показатель коррозии k_h (табл. 4.6), указывает на наивысшую среди исследуемых оксидных систем коррозионную стойкость покрытия $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$. В то же время покрытия смешанными оксидами $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ в ряду исследованных оказались наименее коррозионностойкими [164].

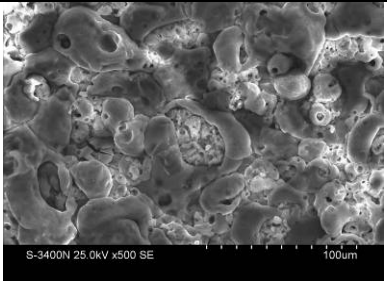
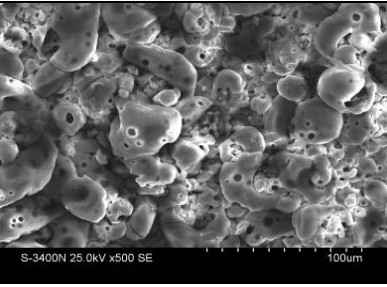
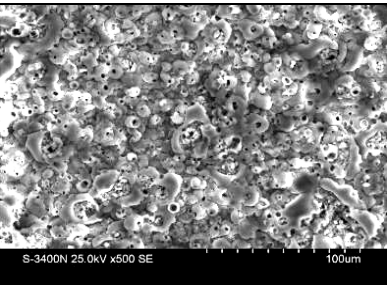
Таблица 4.6 – Показатели коррозии систем $Ti | Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ в растворе 0,1 М NaCl

Коррозионная среда	Покрытие	Глубинный показатель коррозии $k_h \cdot 10^4$, мм/год	Потенциал коррозии $E_{кор}$, В
0,1М NaCl	$Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$	2,33	0,5
	$Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$	0,99	0,159
	$Ti_nO_m \cdot Ni_xO_y$	1,16	0,094
	$Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$	1,55	0,061

Полученные результаты вполне закономерны и укладываются в рамки представлений о термодинамической стойкости металлов-допантов и их оксидов.

Результаты коррозионных испытаний покрытий $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ и $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ в растворах Ринджера и 2 М растворе NaOH (табл. 4.7) также свидетельствуют о максимальной коррозионной стойкости кобальтсодержащих систем, поскольку потенциалы коррозии образцов $Ti | Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ наиболее положительны [159]. Повышение концентрации сульфата марганца в электролите, а следовательно, и содержания марганца в покрытиях приводит к снижению коррозионной стойкости таких оксидных систем. Химическое сопротивление покрытий, несомненно, связано со свойствами допанта, однако надо принять во внимание факт повышения их пористости и уменьшения размеров зерен.

Таблица 4.7 – Показатели коррозии образцов со смешанными оксидными покрытиями

Оксидная система	Состав электролита формовки, моль/дм ³	Микрофотографии поверхности ×1000	Потенциал коррозии $E_{кор}$, В	
			2М NaOH	Раствор Ринджера
$Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$	$K_4P_2O_7 - 1$ $CoSO_4 - 0,1$		0,6	0,9
$Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$	$K_4P_2O_7 - 1$ $MnSO_4 - 0,05$		0,42	0,5
$Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$	$K_4P_2O_7 - 1$ $MnSO_4 - 0,1$		0,4	0,18

Таким образом, коррозионная стойкость, определенная методом переменного тока импеданса, указывает на высокие барьерные свойства покрытий, содержащих оксиды переходных металлов. Годографы импеданса и эквивалентная схема замещения исследуемых металлооксидных систем свидетельствуют, что скорость коррозии контролируется процессами переноса заряда и диффузии.

**Коррозионная стойкость $Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ покрытий
с редкими металлами ($M = V, Mo, W, Zr$)**

Коррозионные испытания образцов с конверсионными ПЭО-покрытиями, содержащими смешанные оксиды редких и тугоплавких металлов, проведены в модельном растворе 0,1 М NaCl.

Построенные по результатам импедансных измерений годографы оксидных систем $Ti_nO_m \cdot V_2O_5$, $Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ (рис. 4.19, зависимости 3, 4) представляют собой фрагменты полуокружностей, отражая кинетический контроль коррозионного процесса [165].

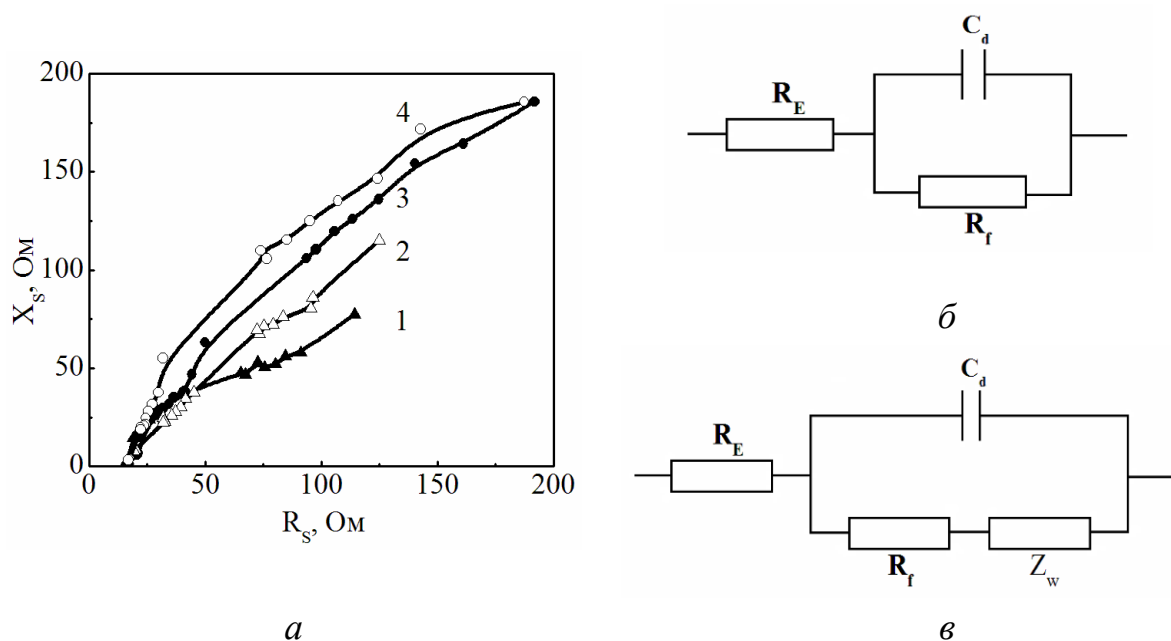


Рисунок 4.19 – Годографы импеданса (а) покрытий смешанными оксидами:

1 – $Ti_nO_m \cdot W_xO_y$; 2 – $Ti_nO_m \cdot MoO_x$; 3 – $Ti_nO_m \cdot V_2O_5$; 4 – $Ti_nO_m \cdot ZrO_2$

и соответствующие эквивалентные схемы замещения для систем

$W_xO_y \cdot Ti_nO_m$, $MoO_x \cdot Ti_nO_m$ (б) та $Ti_nO_m \cdot V_2O_5$, $Ti_nO_m \cdot ZrO_2$ (в)

Годографы импеданса образцов с покрытиями $Ti_nO_m \cdot W_xO_y$, $Ti_nO_m \cdot MoO_x$, содержащими оксиды редких металлов в промежуточ-

ной степени окисления (рис. 4.19 *a*, зависимости 1, 2 соответственно), состоят из двух участков: фрагмента полуокружности и прямой с углом наклона, близким к 45°. Такая форма зависимостей свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле коррозионного процесса.

Значения токового $j_{кор}$ и глубинного k_h показателей скорости коррозии, а также потенциала коррозии $E_{кор}$ свидетельствуют о достаточно высокой коррозионной стойкости исследуемых систем и позволяют отнести материалы к группе весьма стойких (табл. 4.8). Наиболее высокими защитными свойствами обладают покрытия, содержащие оксид циркония. Полученные результаты вполне закономерны, поскольку именно оксид циркония повышает стойкость к питтинговой коррозии.

Таблица 4.8 – Показатели коррозии образцов с покрытиями Ti_nO_m | оксиды редких металлов в растворе 0,1 М NaCl

Покрытие	Показатели скорости коррозии		Потенциал коррозии, $E_{кор}$, В
	$j_{кор} \cdot 10^6$, А/см ²	$k_h \cdot 10^4$, мм/год	
$Ti_nO_m \cdot W_xO_y$	1,509	1,97	-0,17
$Ti_nO_m \cdot MoO$	0,755	0,98	-0,122
$Ti_nO_m \cdot V_2O_5$	0,377	0,49	-0,104
$Ti_nO_m \cdot ZrO_2$	0,279	0,36	-0,08

Таким образом, метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет синтезировать на сплавах титана покрытия, содержащие оксиды редких металлов, различающиеся составом, пористостью, шероховатостью и коррозионной стойкостью в агрессивных средах [166].

Сопротивление смешанных оксидных покрытий абразивному износу

Результаты *Callotte* тестирования систем $Ti | Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ показали, что оксидные покрытия имеют высокую адгезию, поскольку не расслаиваются в поверхностных слоях и не отслаиваются от подложки как в процессе воздействия груза с алмазным абразивом (рис. 4.20 *a*), так и в зоне сквозного разрушения (рис. 4.20 *б*) [136].

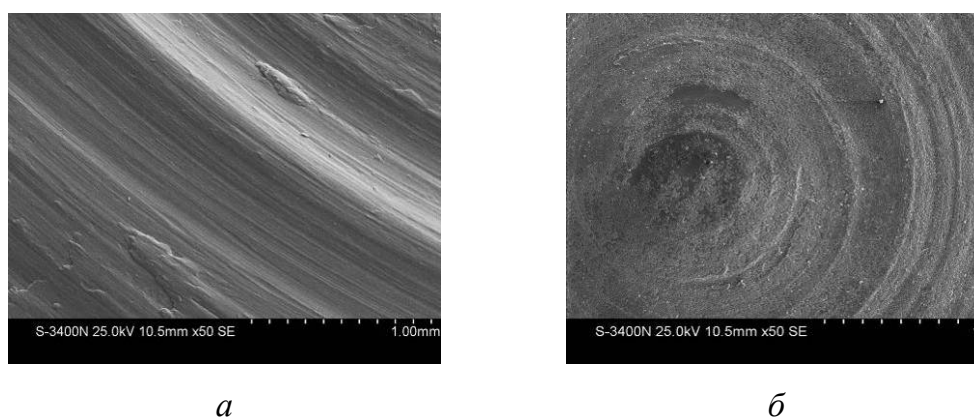


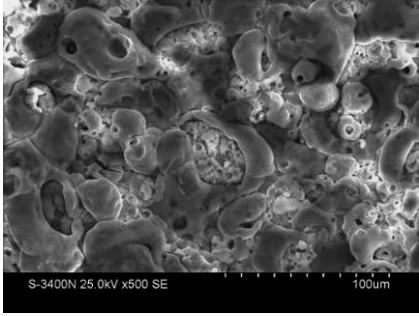
Рисунок 4.20 – Микрофотографии поверхности образца $Ti | Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ в зоне абразивного износа (*a*) и сквозного разрушения покрытия (*б*) после тестирования по методу *Callotte* (x50)

Наиболее показательной является устойчивость к абразивному износу смешанных оксидных систем $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ (табл. 4.8), полученных из дифосфатного электролита в режиме ПЭО. Даже при толщине покрытия 26 мкм достигается снижение скорости истирания шариком с алмазной крошкой благодаря двум обстоятельствам: равномерному распределению кобальта по толщине покрытия (см. рис. 4.5), а также глобулярно-трубчатой структуре и сферической форме агломератов зерен (табл. 4.9).

Механические свойства ПЭО-покрытий на сплавах титана зависят от их состава и морфологии поверхности [167], причем скорость

абразивного износа снижается с уменьшением размера зерна. В свою очередь, изменение состава электролитов и режимов электролиза [168] позволяют управлять содержанием оксидообразующих элементов и структурой сложных металлоксидных систем, а, следовательно, и их функциональными свойствами.

Таблица 4.9 – Характеристики покрытия $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$

Состав покрытия, масс. %	Микрофотография поверхности x1000	Толщина покрытия, мкм	Скорость абразивного износа, $\Delta l/\Delta t$, мкм/ч
Ti – 39,02 Co – 2,11 O – 48,22 P – 7,95 остальное – калий		26	0,75

4.4 Каталитические свойства покрытий смешанными оксидами

Каталитическая активность оксидных систем в реакции электрохимического выделения кислорода

Одним из наиболее перспективных является направление использования сплавов титана с конверсионными многокомпонентными оксидными покрытиями в качестве электродных материалов при электролизе водных растворов солей и щелочей, а также для осуществления различных синтезов, в том числе и в апротонных растворителях [169]. Чаще всего такие электроды являются инертными, однако, в зависимости от природы целевого продукта, необходимо управлять перенапряжением выделения кислорода – основного побочного

продукта всех анодных процессов. Вполне очевидно, что перенапряжение зависит от природы материала и электролита, поэтому электрокаталитическая активность синтезированных оксидных систем целесообразно тестировать в модельной реакции выделения кислорода в различных средах. Критериями каталитических свойств электродных материалов следует, безусловно, считать коэффициенты Тафеля a и b , а также плотность тока обмена кислорода $j_{O_2}^0$, которая не зависит от поляризации и отражает эффективность реакции [170].

Каталитическую активность покрытий смешанными оксидами определяли по данным поляризационных измерений в деаэрированных растворах серной кислоты и гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/дм³ на фоне 1 моль/дм³ сульфата натрия в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 0,01 В/с. Электрохимические исследования проводили по трехэлектродной схеме, рабочая поверхность электродов составляла 1 см². В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый стержень, электрод сравнения – хлоридсеребряный полуэлемент, который присоединяли к ячейке солевым мостиком.

Параметры a , b и $j_{O_2}^0$ определяли из линеаризованных в координатах $\Delta E - \lg j$ зависимостей: коэффициент Тафеля b – как угол наклона $dE/d\lg j$, а плотность тока обмена кислорода $j_{O_2}^0$ – как отрезок, который отсекается на оси абсцисс вблизи стационарного потенциала ($\Delta E \rightarrow 0$). Для сравнительной оценки результатов использовали экспериментальные данные для платинового электрода, полученные в аналогичных условиях.

Анодные поляризационные зависимости (рис. 4.21) свидетельствуют, что выделение кислорода на смешанных оксидных покрытиях начинается при потенциалах 0,2 – 0,5 В, а на платине – при 0,8 В.

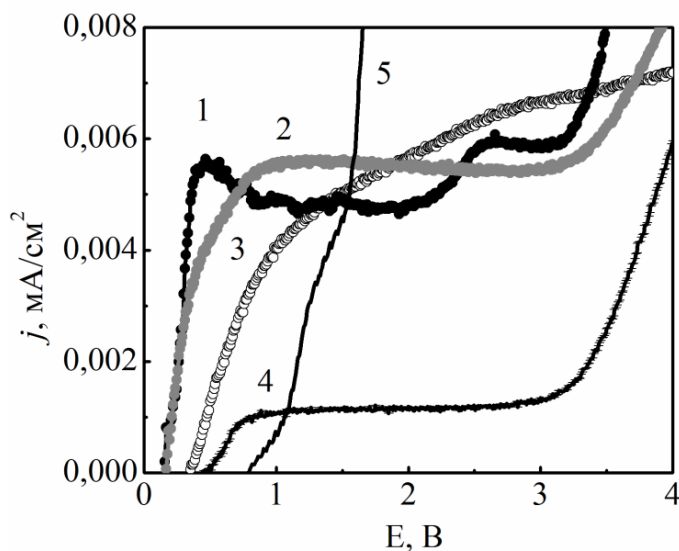


Рисунок 4.21 – Анодные поляризационные зависимости выделения кислорода на смешанных оксидных покрытиях:

1 – $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$,

2 – $Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$,

3 – $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$,

4 – $Ti_nO_m \cdot NiO$,

5 – платиновый электрод.

Скорость развертки потенциала $1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

С использованием экспериментально полученных значений E_j перенапряжение выделения кислорода рассчитывали как:

$$\Delta E = E_j - E_p, \quad (4.12)$$

а с использованием массивов данных $\Delta E - \lg j$ (рис. 4.22) графоаналитическим методом определяли константы a и b уравнения Тафеля:

$$\Delta E = a + b \lg j, \quad (4.13)$$

Плотность тока обмена $j_{O_2}^0$ и коэффициент переноса $(1 - \alpha)$ рассчитывали, используя полученные значения тафельских констант:

$$a = \frac{2,3RT}{(1 - \alpha)zF} \lg j_{O_2}^0, \quad (4.14)$$

$$b = \frac{2,3RT}{(1 - \alpha)zF}. \quad (4.15)$$

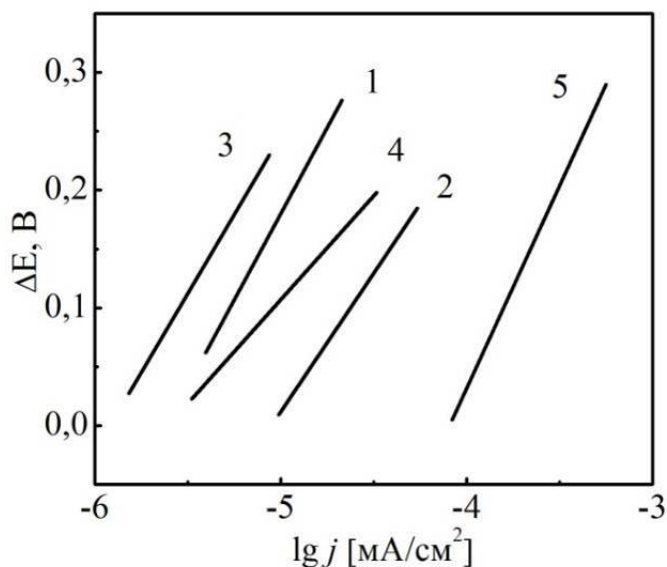


Рисунок 4.22 – Тафелевские анодные поляризационные зависимости выделения кислорода на ПЭО-покрытиях: $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ (1), $Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$ (2), $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ (3), $Ti_nO_m \cdot NiO$ (4) и платиновом электроде (5). Скорость развертки потенциала $1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Углы наклона тафелевских зависимостей $\Delta E - \lg j$ для платинового электрода и оксидной системы $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$ очень близки. В то же время скорость выделения кислорода ($\lg j$) на смешанном оксиде $Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$ практически на порядок величины ниже по сравнению с платиной, а для системы $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$ эта разница составляет два порядка. Кинетические параметры реакции электролитического выделения кислорода – константы уравнения Тафеля a , b и плотность тока обмена $j_{O_2}^0$ (табл. 4.10) для покрытий смешанными оксидами находятся в достаточно узком интервале значений и в одном поле с характеристиками платинового электрода, которые, в свою очередь, хорошо согласуются с литературными данными [170].

Основываясь на результатах анализа параметров модельной электродной реакции можно утверждать, что для оксидных систем характерно торможение стадии молизации кислорода (образование связи $O=O$). Это является предпосылкой успешного использования материалов для ускорения окислительных реакций с его участием.

**Таблица 4.10 – Кинетические параметры реакции
электролитического выделения кислорода**

Материал электрода, содержание допантов ω , % мас.	Константы Тафеля		Коэффициент переноса, (1 - α)	Плотность тока обмена $j_{O_2}^0$, А/см ²
	a , В	b , В		
Pt [117]	1,08	0,118	0,123	$7,04 \cdot 10^{-10}$
Pt _{эсп}	1,10	0,138	0,053	$7,66 \cdot 10^{-9}$
Ti _n O _m ·Mn _x O _y , $\omega(\text{Mn}) = 7,5$	1,12	0,124	0,117	$9,28 \cdot 10^{-10}$
Ti _n O _m ·Co _x O _y , $\omega(\text{Co}) = 7,7$	0,96	0,180	0,082	$4,41 \cdot 10^{-6}$
Ti _n O _m ·NiO, $\omega(\text{Ni}) = 3,2$	1,00	0,167	0,088	$1,03 \cdot 10^{-6}$
Ti _n O _m ·Fe _x O _y , $\omega(\text{Fe}) = 5,2$	0,80	0,143	0,103	$2,54 \cdot 10^{-6}$

***Каталитические свойства покрытий смешанными оксидами в
реакции окисления монооксида углерода***

Каталитическая активность смешанных оксидных систем протестирована в реакции окисления оксида углерода (II) до оксида углерода (IV). Экспериментальные исследования проведены на лабораторном стенде (рис. 4.23) в трубчатом проточном реакторе, изготовленном из кварцевого стекла с коаксиально намотанной нагревающей спиралью [169, 171]. Внутри реактора размещали наборной катализатор, видимая площадь поверхности которого составляла $(4-5) \cdot 10^{-2}$ дм². Исходную смесь воздуха с оксидом углерода (II) концентрацией 1,0 % об. подавали в реактор со скоростью 0,025 дм³/мин.

Температуру реактора повышали от 20 до 450 °С со скоростью 1 °С/с. Концентрацию оксида углерода (II) на входе и выходе из реактора измеряли с использованием системы сигнализаторов-анализаторов "Дозор".

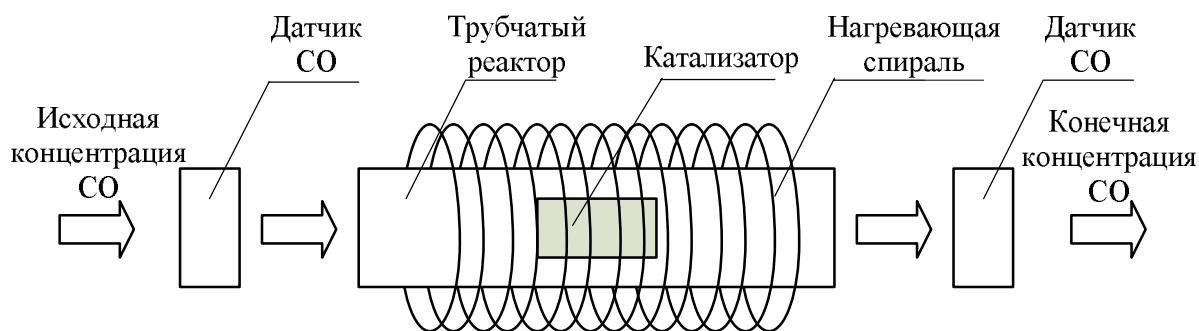


Рисунок 4.23 – Схема стенда для каталитического окисления оксида углерода (II) на каталитических материалах

Каталитическую активность оценивали по следующим показателям: температуре начала процесса окисления, так называемой температуре зажигания T_z , и степени превращения (конверсии) X , %. Последнюю рассчитывают по известному соотношению [171]:

$$X = \frac{c(\text{CO})_{\text{и}} - c(\text{CO})_{\text{к}}}{c(\text{CO})_{\text{и}}} \cdot 100\%, \quad (4.16)$$

где $c(\text{CO})_{\text{и}}$ и $c(\text{CO})_{\text{к}}$ исходная и конечная концентрации оксида углерода (II), %.

Результаты тестирования каталитической активности покрытий смешанными оксидами на основе марганца, никеля, кобальта и железа свидетельствуют, что температура зажигания T_z , отвечающая началу эффективной работы катализатора, для синтезированных оксидных систем находится в интервале 250 – 270 °С (рис. 4.24), а на платине несколько ниже 200 °С.

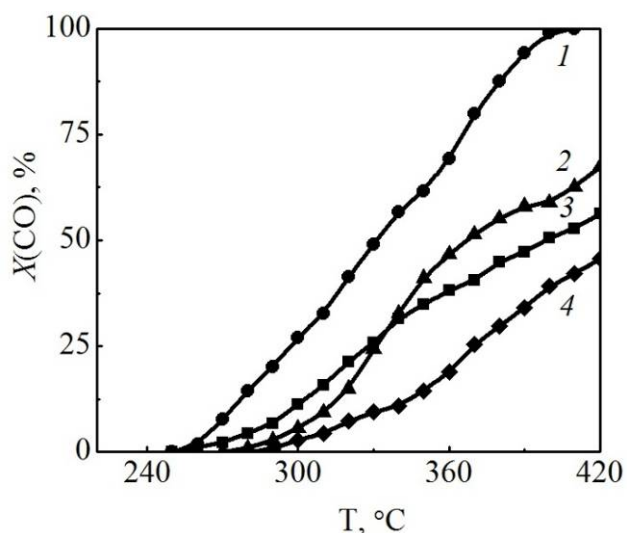


Рисунок 4.24 – Термограммы степени конверсии монооксида углерода на смешанных оксидных покрытиях:

- 1 – $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$;
- 2 – $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$;
- 3 – $Ti_nO_m \cdot NiO$;
- 4 – $Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$.

Наиболее эффективной среди смешанных оксидных покрытий оказалась система $Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$, на которой полная конверсия CO достигается при 400 °C (T_3 250 °C) (табл. 4.11). Оксидные системы $Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$, $Ti_nO_m \cdot NiO$, $Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$ при 420 °C обеспечивают степень конверсии CO 68%, 57% и 46 % соответственно. Полная конверсия монооксида углерода на этих материалах достигается при более высоких температурах.

Таблица 4.11 – Характеристики покрытий смешанными оксидами

Материал электрода	Содержание активного компонента ω , % мас.	Степень конверсии X , %	Температура зажигания T_3 , °C
Pt [117]	100	100	200
Pt _{эксп}	100		
$Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$	$\omega(Mn) = 7,5$	100	250
$Ti_nO_m \cdot Co_xO_y$	$\omega(Co) = 7,7$	68	280
$Ti_nO_m \cdot NiO$	$\omega(Ni) = 3,2$	57	270
$Ti_nO_m \cdot Fe_xO_y$	$\omega(Fe) = 5,2$	46	290

Следует также отметить наличие корреляции степени превращения CO в CO₂ с кинетическими параметрами реакции выделения кислорода (см. табл. 4.9), что является подтверждением предположений относительно каталитических свойств покрытий смешанными оксидами в газофазных реакциях. Так, анализ каталитической активности покрытий смешанными оксидами в реакции окисления CO свидетельствуют о росте степени конверсии в ряду:



и снижении температуры зажигания в ряду:



По скорости реакции выделения кислорода исследуемые оксиды располагаются в форме ранжированного ряда:



На основании изложенного можно констатировать, что Pt и оксиды Fe_xO_y и NiO проявляют высокую каталитическую активность в реакции выделения кислорода с образованием связи O–O, а системы Co_xO_y и Mn_xO_y – в процессе разрушения связи O–O. Это влияние и обеспечивает повышение скорости окисления CO до CO₂.

Фотокаталитические свойства оксидных покрытий

Установление каталитической активности конверсионных покрытий на титане проведено в модельной реакции фотодеструкции красителя метилового оранжевого MO в термостатированном реакторе при температуре 25°C и постоянном перемешивании [172]. Реактор заполняли раствором с концентрацией красителя 2·10⁻² г/дм³ и размещали катализатор, после чего в течение 24 часов выдерживали в

темноте для установления адсорбционного равновесия. Облучение проводили люминесцентной лампой DeLux EBT-01, дающей мягкий ультрафиолет, а в качестве окислителя использовали кислород либо пероксид водорода. Концентрацию МО определяли через одинаковые интервалы времени фотокалориметрическим методом. Обработку результатов измерений и определние степени фотодеструкции, а также кажущейся константы скорости реакции k' проводили по разработанному алгоритму [160].

Было установлено, что допирование металоксидной системы $Ti | TiO_2$ оксидом цинка позволяет повысить степень фотодеструкции МО до 94,9 %, причем наблюдается эффект синергизма, поскольку материал демонстрирует сверхаддитивное повышение каталитической активности по отношению к индивидуальным оксидам (табл. 4.12). Смешанная оксидная система $Ti | TiO_2 \cdot ZrO_2$ также проявляет каталитическую активность и позволяет повысить скорость окисления и степень фотодеструкции на 10 %, а система $Ti | TiO_2 \cdot V_2O_5$ – на 30 % относительно покрытий индивидуальным оксидом титана.

Тестирование каталитической активности конверсионных покрытий смешанными оксидами и композиционных покрытий в модельной реакции окисления МО показало не только их высокую эффективность, но и сенергизм. Установленные значения количественных характеристик фотокаталитической деструкции целого ряда органических соединений дают основания для утверждения о перспективности применения исследованных систем для обезвреживания токсичных реагентов, в частности, таких как формальдегид, фенол и их производных.

Таблица 4.12 – Характеристики фотокаталитической активности оксидных систем, полученных при $j=1,5$ А/дм²

Состав покрытий	Электролит	Степень фотодеструкции, %	$k^2 \cdot 10^2$, мин ⁻¹
Ti TiO ₂	1M K ₄ P ₂ O ₇	51,11	1,39
Zn ZnO		46,13	0,66
Ti Ti _n O _m · ZnO	1M K ₄ P ₂ O ₇ ; 0,5M ZnO	94,90	2,97
	0,5M KOH	82,60	2,61
Ti TiO ₂	0,5M H ₂ SO ₄	28,00	0,88
Zr ZrO ₂		24,10	0,8
		1M K ₄ P ₂ O ₇	18,00
Ti Ti _n O _m · ZrO ₂	0,5M H ₂ SO ₄ ; 0,1M ZrO ₂	59,00	1,69
	1M K ₄ P ₂ O ₇ ; 0,1M ZrO ₂	53,92	1,45
Ti Ti _n O _m · V ₂ O ₅	1M K ₄ P ₂ O ₇ ; 0,1M V ₂ O ₅	68,90	1,89

ГЛАВА 5



КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

В настоящее время значительный интерес представляют исследования в области формирования функциональных материалов путем заполнения оксидной матрицы диспергированными соединениями.

В основу работы положена гипотеза о возможности синтеза функциональных материалов, в первую очередь износостойких и электроизоляционных, методом плазменно-электролитического оксидирования из растворов электролитов в присутствии диспергированных допантов.

5.1 Фторпластсодержащие КЕП

Материалы и покрытия, полученные в плазменно-электролитическом режиме, обладают высокими диэлектрическими свойствами, значительной износо- и коррозионной стойкостью, а также хорошей адгезией, что и обуславливает их применение в раз-

личных отраслях промышленного производства. Однако, несмотря на высокие физико-механические характеристики, такие покрытия проявляют значительные фрикционные свойства в условиях трения [167]. При эксплуатации изделий с таким покрытием наблюдается быстрый износ сопряженных поверхностей, что приводит к снижению работоспособности всего соединения. Улучшение антифрикционных свойств микродуговых покрытий может быть достигнуто за счет заполнения их порового пространства различными смазочными материалами.

Одним из наиболее распространенных материалов для наполнения покрытий является фторпласт. Благодаря наличию в структуре большого количества атомов фтора, он отличается высокой химической, радиационной и коррозионной стойкостью, а также обладает значительной стойкостью к воздействию высоких и низких температур. Этот полимерный материал характеризуется биологической инертностью, низкими коэффициентами трения, водо- и газопоглощения, хорошими диэлектрическими свойствами в широком диапазоне частот и высокой электрической прочностью. Комплекс перечисленных свойств обеспечивает эффективное применение фторпласта в машиностроении, электротехнике, медицине, пищевой промышленности и холодильной технике.

Установлено [173], что введение фторпласта в состав покрытий позволяет улучшить их свойства и значительно расширить области функционального применения. Известен способ получения износостойких покрытий [174], по которому проводят формирование оксидных покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования с последующим заполнением их раствором фторпласта. Такая технология позволяет значительно повысить антифрикционные свой-

ства обрабатываемых изделий. Однако вышеуказанные методы не обеспечивают высокой степени заполнения покрытий фторпластом и необходимой адгезии. Поэтому вызывает интерес возможность формирования оксидного слоя с одновременным заполнением его фторпластом, что позволит повысить равномерность и степень заполнения покрытий, а также значительно улучшить адгезионные свойства.

Формирование таких покрытий осуществляли путем плазменно-электролитического оксидирования сплавов титана ВТ1-0 и ОТ4-1 в дифосфатном электролите, в состав которого вводили диспергированный фторпласт с размером частиц 500 нм (табл. 4.10) [168].

Таблица 5.1 – Параметры процесса формирования фторопластсодержащих покрытий

Компоненты электролита	Концентрация, г/дм ³	Режим процесса	
		j , А/дм ²	U , В
дифосфат калия	150 – 300	0,5 – 2	150 – 200
фторопласт диспергированный	5 – 20		
анионные ПАВ	2 – 10		

Введение в состав электролита поверхностно-активных веществ способствует повышению смачиваемости фторопласта и получению однородных суспензий. Плотность тока в процессе оксидирования варьировали в интервале 0,5 – 2 А/дм², общее напряжение составляло 150 – 200 В. Электрохимическую обработку проводили в течение 30 минут при постоянном интенсивном перемешивании и охлаждении электролита до комнатной температуры.

Хронограммы напряжения формовки покрытий на основе фторпласта (рис. 5.1) имеют классический вид, а стремительный линейный характер U, t – зависимостей в доискровой области свидетельствует о формировании оксидного слоя с высокой скоростью.

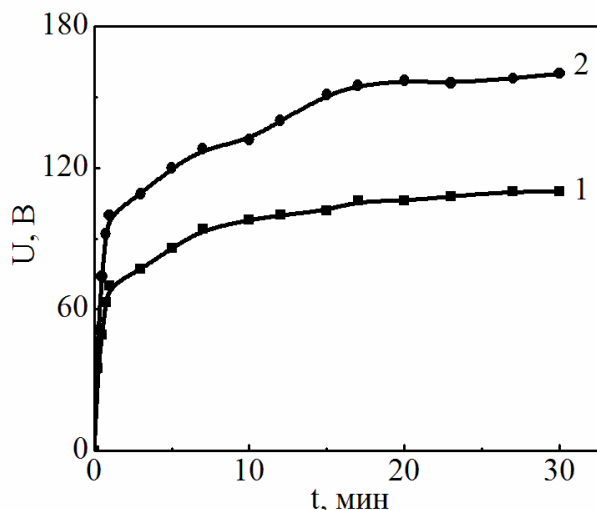


Рисунок 5.1 – Хронограммы напряжения формовки фторпластсодержащих покрытий на сплавах титана: VT1-0 (1) и OT4-1 (2)

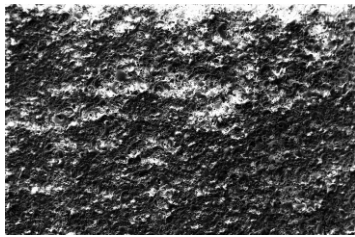
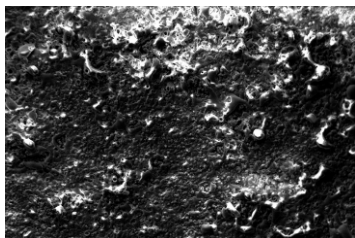
Оксидирование при низких плотностях тока позволяет увеличить продолжительность стадии искрения, что, в свою очередь, способствует формированию равномерных покрытий значительной толщины (табл. 5.2). Морфология поверхности покрытий в значительной степени зависит от материала подложки: на сплаве VT1-0 образуются гладкие равномерные по толщине и структуре пленки, тогда как на подложках из сплава OT4-1 формируются осадки с более развитой поверхностью.

5.2 Покрытия активными диэлектриками

Диэлектрические материалы с нецентросимметричной структурой – кристаллы, поляризованная керамика или ситаллы, электреты, жидкие кристаллы – это так называемые активные диэлектрики, которые представляют интерес для современной физики и техники в

связи с выявленными в них различными поляризационными эффектами [175].

Таблица 5.2 – Характеристики фторопластсодержащих ПЭО-покрытий

Подложка	Напряжение искрения $U_{и}$, В	Максимальное напряжение, U_{max} , В	Толщина покрытия δ , мкм	Микрофотографии поверхности ($\times 200$)
сплав ВТ1-0	50 – 100	110 – 130	30 – 70	
сплав ОТ4-1	70 – 130	150 – 180	50 – 100	

Такие материалы получают, главным образом, спеканием, электронно-плазменным напылением или заполнением пор основы-подложки дисперсным диэлектрическим материалом [176]. Указанные методы являются сложными в реализации и многостадийными, не обеспечивают необходимой равномерности покрытий и адгезии к подложке, поэтому исследование возможности создания покрытий активными диэлектриками за счет формирования конверсионного слоя с одновременным заполнением его пор дисперсным диэлектрическим материалом представляет значительный интерес. С этих позиций несомненно перспективным представляется метод плазменно-электролитического оксидирования, который позволяет формировать в одном процессе конверсионные покрытия, в состав которых входят

соединения металла подложки, минеральной фазы электролита и диспергированная вторичная фаза.

Покрyтия активными диэлектриками формировали на сплавах титана BT1-0 и OT4-1 методом ПЭО в гальваностатическом режиме при плотности тока 10 – 12 А/дм² в водных растворах электролитов на основе дифосфата калия (табл. 5.3) [156, 177]. Оксидирование проводили в течение 10 – 30 минут при перемешивании и охлаждении электролита до 20 – 25 °С. В качестве активного диэлектрика использовали диспергированное соединение Ba_xSr_(1-x)Ti_yZr_(1-y)O₃ с размером частиц 20 – 50 нм. Элементный состав полученных покрытий определяли методом сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа.

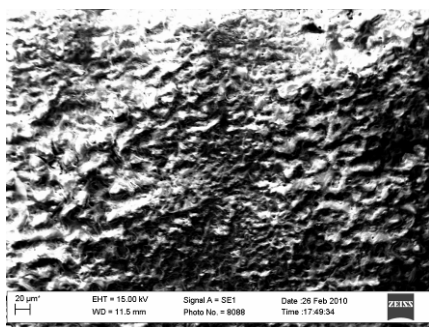
Таблица 5.3 – Состав электролитов для нанесения покрытий активными диэлектриками

№	Базовый компонент электролита	Концентрация, моль/дм ³	Содержание дисперсного вещества, г/дм ³
1	калия дифосфат	0,5	10
2			20
3		1,0	10
4			20

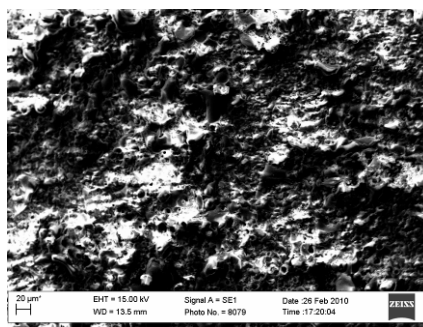
В результате ПЭО формируются покрытия значительной толщины с высокой адгезией. По данным анализа элементного состава установлено, что в состав покрытий включаются Ba, Sr, Ti и Zr, что свидетельствует о наличии керамического диэлектрического соединения в составе оксидных покрытий.

Разбавление базового компонента электролита при одновременном увеличении содержания допанта значительно повышает напряжение процесса и ведет к формированию покрытий толщиной 100 мкм и более с высоким содержанием допанта. Такие покрытия мелкокристаллически и характеризуются низкой шероховатостью и высокой стойкостью к механическому разрушению [178].

Природа материала подложки влияет на структуру и морфологию покрытий [179]. Так, при синтезе покрытий в 0,5 М растворе дифосфата калия с добавлением 20 г/дм³ дисперсного соединения $Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$ на сплаве титана ВТ1-0 формируются плотные мелкокристаллические осадки (рис. 5.2 а), на ОТ4-1 – пленки пористой губчатой структуры (рис. 5.2 б).



а



б

Рисунок 5.2 – Микрофотографии ($\times 200$) \square окритий

$Ti_nO_m \cdot Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$ на сплавах титана ВТ1-0 (а) и ОТ4-1 (б)

Таким образом, использование метода плазменно- электролитического оксидирования открывает возможность синтеза на сплавах титана композиционных покрытий, в качестве наполнителя которых можно использовать как полимерный материал – фторпласт, для создания антифрикционных порккрытий, так и оксидную керамику, в частности $Ti_nO_m \cdot Ba_xSr_{(1-x)}Ti_yZr_{(1-y)}O_3$, как активный диэлектрик. При этом формирование материалов в одну стадию позволяет обеспечить

высокую адгезию к подложке, а также равномерность покрытий по составу и толщине.

Важной технической характеристикой указанных композитов является их электрическая прочность. Испытания электрической прочности проводили в среде атмосферного воздуха при действии постоянного напряжения отрицательной полярности. В качестве катода использовали стальной шарик диаметром 3 мм. Электрическую прочность покрытий определяли путем приложения линейно возрастающего постоянного напряжения отрицательной полярности до электрического пробоя оксидных покрытий. Напряжение плавно повышали от нуля таким образом, чтобы пробой происходил в диапазоне времени от 10 до 20 с после начала подъема напряжения. Количественной характеристикой диэлектрических свойств и электрической прочности служила напряженность поля $E_{пр}$, при которой развивается пробой диэлектрического слоя. Величину $E_{пр}$ определяли из выражения [175]:

$$E_{пр} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{U_{пр}}{h}, \quad (5.1)$$

где $U_{пр}$ – измеренное пробивное напряжение,

h – толщина покрытия,

n – количество измерений.

Пробой твердых диэлектриков является сложным явлением, интерпретация которого представляет определенные трудности, в частности при анализе процессов пробоя оксидных пленок. Из-за разных методик измерений и обработки результатов для одного и того же материала получаются весьма различные результаты. При исследовании пробоя анодной оксидной пленки возникают дополнительные трудности, связанные с существенной неоднородностью оксида по

толщине и наличием локальных дефектов с повышенной проводимостью, поэтому выбор метода может играть определяющую роль в получении достоверных результатов. Из двух наиболее распространенных методов определения пробивного напряжения выбран метод пробоя с шариковым электродом, так как в отличие от метода "самозалечивающегося пробоя", он не приводит к искажению результатов. Пробой производили с применением металлического шарикового электрода, который прижимали к поверхности электрода с постоянным усилием. Шариковый электрод позволяет сканировать поверхность оксида и получать на поверхности от 1 м^2 до 10^5 локальных пробоев.

Значения напряженности поля при электрическом пробое оксидных покрытий на сплавах титана, а также многокомпонентных оксидных систем $\text{Ti}_n\text{O}_m \mid \text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{Ti}_n\text{O}_m \mid$ фторпласт составляют 40–80 кВ/мм и значительно превышают электрическую прочность покрытий, полученных при традиционном оксидировании, что позволяет рекомендовать их в качестве высокопрочных диэлектриков.

5.3 Вариативность разработанных технологий

Полученные результаты положены в основу технологии плазменно-электролитического синтеза конверсионных и композиционных функциональных покрытий на сплавах титана, в частности, оксидных слоев варьируемой толщины и морфологии, смешанных оксидных систем $\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{V}, \text{W}, \text{Zr}$), а также покрытий активными диэлектриками и износостойких электроизоляционных фторпластсодержащих композиций.

Обобщенная схема синтеза функциональных оксидных покрытий (рис.5.3), отражает общие операции и специфические особенности, обеспечивающие получение материала заданного состава и назначения. Разработанные составы электролитов и режимы формирования покрытий отличаются научно-технической новизной и защищены патентами. В зависимости от типа сплава, назначения и области применения оксидированного металла выбирается состав электролита и режимы электролиза.



Рисунок 5.3. Обобщенная схема синтеза функциональных оксидных покрытий на сплавах титана

Наличие установленной ранее взаимосвязи между технологическими параметрами процесса и характеристиками покрытий (толщи-

ной, качественным составом) позволяет осуществлять контроль процесса ПЭО по таким параметрам, как конечное напряжение формовки и время оксидирования.

Экономическая привлекательность и целесообразность применения ПЭО технологии обусловлена возможностью получения покрытий с высоким уровнем функциональных свойств: коррозионной стойкостью, сопротивлением абразивному износу, механической и диэлектрической прочностью, каталитической активностью и др. Формирование всего спектра предложенных композиционных и конверсионных покрытий осуществляется в одном технологическом процессе, что обеспечивает их прочное сцепление с носителем, равномерное распределение по поверхности, и, что важно, обеспечивает снижение энерго- и материалоемкости. Для сравнения, при традиционном изготовлении каталитических материалов TiO_2/MnO_2 [180] технологический процесс гораздо сложнее и включает следующие операции: темплатный синтез мезопористого диоксида титана, жидкофазный синтез систем TiO_2/MnO_2 , термообработку при 600 – 700 К. Такая последовательность операций, даже учитывая их внешнюю простоту, существенно увеличивает время и энергоемкость технологического процесса в сравнении с предложенным электрохимическим методом (табл. 5.4).

Таким образом, функциональные покрытия смешанными оксидами, защитные оксидные пленки, покрытия активными диэлектриками, а также износостойкие фторпластсодержащие слои могут быть успешно нанесены на поверхность сплавов титана различного состава – ВТ1-0 и ОТ4-1. Специфика обработки разных по составу и свойствам сплавов, обусловленная различием легирующих элементов, учитывается путем применения электролитов определенного со-

става и варьированием параметров процесса. При этом последовательность операций и способ электролиза остаются неизменными в соответствии с технологической схемой.

Таблица 5.4 – Технологические показатели синтеза функциональных оксидных покрытий на сплавах титана в режиме ПЭО

Параметры процессов	Оксидные системы	
	Ti_nO_m	$Ti_nO_m \cdot Mn_xO_y$
Рабочая плотность тока, А/дм ²	10 – 30	10 – 20
Толщина покрытия, мкм	20 – 200	20 – 200
Скорость осаждения, мкм/мин	2,5 – 5,0	2 – 3
Микротвердость, Н _V	2500	1200
Удельные энергозатраты, Вт·час/мкм·дм ²	50 – 60	40 – 50

Следует особенно акцентировать внимание на том, что технология является энергосберегающей и предусматривает утилизацию тепла, выделяемого в процессе ПЭО, путем направления потока теплоносителя на поддержание температурного режима ванн теплой и горячей промывки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. – М. : МИСИС, 1999. – 416 с.
2. Уткин Н.И. Metallurgy цветных металлов / Уткин Н.И. – М. : Metallurgy, 1985. – 630 с.
3. Металлы и сплавы – марки, химический состав / [под ред. И.В. Беккерера]. – Ульяновск: УлГТУ, 2007. – 630 с.
4. Schultz R.W. "Titanium" (Chapter 52) Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, ASTM Manual Series: MNL 20, ASTM, Philadelphia, PA, 1995, pp. 493 – 506.
5. Long M., Rack H.I. / Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. Biomaterials, 1998, Sept. – Vol. 19 (18): 1621 – 1639.
6. Brunett D.M. Titanium in medicine : Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications (Engineering Materials) / D.M. Brunett, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. – Berlin; Heidelberg; New York: Springer – Verlag, 2001. – pp. 673 – 948.
7. Kasuga T. Apatite formation on TiO₂ in simulated body fluid / T. Kasuga, H. Kondo, M. Nodami // J. Cryst. Growth. – 2002. – Vol. 235. – pp. 235 – 240.
8. Жакенова С.С. Реконструкция цепи слуховых косточек титановыми протезами при нарушении слуха / С.С. Жакенова, Амангалиев А.Б. // Вестник хирургии, 2011. – № 3 (27). – С. 93 – 101.
9. Подчерняева И.А. Микроструктура излома лазерно-искрового покрытия на титане после абразивного изнашивания / И.А. Подчерняева, В.М. Панашенко, В.М. Верещака, Г.С. Олейник // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів : ФМІ. – 2009. – № 5. – С. 107 – 112.
10. Антонова О.С. Биомиметрическое нанесение наноструктурированных фосфатно-кальциевых покрытий на титан / О.С. Антонова, В.В. Смирнов, Л.И. Шворнева и др. // Перспективные материалы. – М. : ООО "Интерконтакт Наука" – 2007. – № 6. – С. 44 – 48.
11. Шевырев А.А. Нанесение сверхпроводящих ниобиевых покрытий на титан из расплава солей / А.А. Шевырев, В.Н. Колосов // Неорганические материалы. – М. : Наука. – 2011. – Т. 47, № 1. – С. 34 – 40.
12. Пат. 2251589 Российская федерация, МПК⁷ C23C18/08, C23C28/02, C25D3/12, C25D5/14. Способ нанесения двухслойного износостойкого покрытия на титан и его сплавы / Каблов Е.Н., Жирнов А.Д., Ильин В.А. и др.; заявитель и

патентообладатель ФГУП "ВНИИАМ". – 2003130783/02; заявл. 21.10.2003; опубл. 10.05.2005.

13. Пат. 2291918 Российская федерация, МПК C25D11/26, A61F2/02. Кальций-фосфатное покрытие на титане и титановых сплавах и способ его нанесения / Шашкина Г.А., Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Карлов А.В.; заявитель и патентообладатель ИФПМ СО РАН. – 2005116663/02; заявл. 31.05.2005; опубл. 20.01.2007.

14. Sul Y. T. The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes / Y.T. Sul, C.B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson // *Medical Engineering & Physics*. – York : Elsevier. – 2001. – Vol. 23, no. 5. – pp. 329 – 346.

15. Байрачный Б.И. Электрохимия вентильных металлов / Байрачный Б.И., Андрущенко Ф.К. – Харьков : Изд-во Харьковского гос. ун-та высш. школы, 1985. – 143 с.

16. Ашуркевич К.В. Формирование и свойства фотокаталитически толстых пленок с диоксидом титана / К.В. Ашуркевич, И.А. Николаенко, В.Е. Борисенко // Доклады БГУИР.– Минск: БГУИР.– 2012.– № 6 (68). – С.1–6.

17. Справочник по анодированию / [под ред. Е.Е. Аверьянова]. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.

18. Petukhov D.I. Formation mechanism and packing options in tubular anodic titanium films / D.I. Petukhov, A.A. Eliseev, I.V. Kolesnik et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – № 114. – pp. 440 – 447.

19. Суминов И.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. – М. : Техносфера, 2011. – 464 с.

20. Казанцев И.А. Технология получения композиционных материалов микродуговым оксидированием: монография / Казанцев И.А., Кривенков А.О. – Пенза : Информационно-издательский центр ПГУ, 2007.– 240 с.

21. Клапків М. Фазовий склад плазмоелектрохімічних оксидокерамічних покриттів / М. Клапків, В. Посувайло, Б. Стельмахович та ін. // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – Львів : ФМІ. – 2006. – № 5. – С. 750 – 755.

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

23. Слугинов Н.П. Электролитическое свечение / Н.П. Слугинов. – С.-Пб. : Типография Демакова. – 1884. – 66 с.

24. Гюнтершульце А. Электролитические конденсаторы / А. Гюнтершульце, Г. Бетц. – М. : Оборонгиз. – 1938. – 200 с.

25. Тихоненко В.В. Упрочняющие технологии формирования износостойких поверхностных слоев / В.В. Тихоненко, А.М. Шкилько // *Фізична інженерія поверхні*. – 2011. – Т. 9, № 3. – С. 237 – 243.
26. Бехштедт Ф. Поверхности и границы раздела полупроводников / Бехштедт Ф., Эндерлайн Р.М. – Баку: Мир, 1990. – 390 с.
27. Terleeva O.P. Comparison Analysis of Formation and Some Characteristics of Microplasma Coatings on Aluminum and Titanium Alloys / O.P. Terleeva, V.I. Belevantsev, A.I. Slonova et al. // *Protection of Metals*. – 2006. – Vol. 42, № 3. – P. 272 – 278.
28. Жуков С.В. Исследование физико-механических свойств, структуры и фазового состава покрытий, полученных методом микродугового оксидирования / Жуков С.В., Кантаева О.А., Желтухин Р.В. и др. // *Приборы*. – М. МНТО ПМ. – 2008. – №4. – С. 28 – 32.
29. Mc Neil W. Anodic film growth by anion deposition in aluminate, tungstate and phosphate solutions / W. Mc Neil, L.L. Gruss // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1963. – Vol. 110.– no 8 – pp. 853 – 855.
30. Gruss L.L. Anodic Spark Reaction Products in Aluminate, Tungstate and Silicate Solutions / L.L. Gruss, W. Mc Neil // *Electrochem. Technol.* – 1963. – Vol. 1.– no 9–10. – p.283–287.
31. Щукин Г.Л. Некоторые особенности электрохимической обработки алюминия и его сплавов. Теория и практика анодного окисления алюминия: справочник // Г.Л. Щукин, А.Л. Беланович, В.Б. Коледа. – Казань, 1990. – 235 с.
32. Федоров В.А. Формирование упрочненных поверхностных слоев методом микродугового оксидирования в различных электролитах и при изменении токовых режимов / В.А. Федоров, В.В. Белозеров, Н.Д. Великосельская // *Физика и химия обработки материалов*. – 1991. – № 1. – С. 87 – 93.
33. Tompson G.E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications / G.E. Tompson // *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 297. – P. 192 – 201.
34. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Адамсон А. – М.: Мир, 1997. – 320 с.
35. Хенли В.Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов / Хенли В.Ф. – М. : *Металлургия*, 1986. – 152 с.
36. Гордиенко П.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя / П.С. Гордиенко, В.С. Руднев – Владивосток: *Дальнаука*, 1999. – 233 с.
37. Баковец В.В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / В.В.Баковец, О.В.Поляков, И.П. Долговесова. – Новосибирск: *Наука*, 1991. – 168 с.

38. Одынец Л.Л. Физика окисных пленок / Л.Л. Одынец, Е.Я. Ханина Петрозаводск: Изд-во ПГУ, 1981. – 74 с.

39. Руднев В.С. Исследование кинетики формирования ПЭО-покрытий на сплавах алюминия в гальваностатическом режиме / В.С. Руднев, П.С. Гордиенко, А.Г. Курносова, Т.И. Орлова // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 7. – С. 839 – 846.

40. Гордиенко П.С. Плазменно-электролитическое оксидирование титана и его сплавов / П.С. Гордиенко, С.В.Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 344 с.

41. Черненко В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В.И.Черненко, Л.А.Снежко, И.И.Папанова.– Л.: Химия, 1991. – 208 с.

42. Черненко В.И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях / В.И.Черненко, Л.А.Снежко, И.И.Папанова, К.И. Литовченко. – К.: Наукова думка, 1995. – 198 с.

43. Klein N. Electrical breakdown mechanisms in thin insulators / N. Klein // Thin Solid Films. – 1978. – V. 50. – P. 223 – 232.

44. Суминов И.В. Плазменно-электролитическое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В.Суминов, А.В.Эпельфельд, В.Б. Людин и др. – М. : ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.

45. Малышев В.Н. Особенности формирования покрытий методом анодно-катодного микродугового оксидирования / В.Н. Малышев // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 662 – 667.

46. Тырина Л.М. Получение, состав и каталитическая активность модифицированных платиной плазменно-электролитических оксидных структур на алюминии / Л.М. Тырина, В.С. Руднев, П.М. Недозоров и др. // Журнал неорганической химии.– 2011. – Т. 56, № 9. – С. 1503 – 1509.

47. Кусков В.Н. Особенности роста покрытия при микродуговом оксидировании алюминиевого сплава / В.Н. Кусков, Ю.Н. Кусков, И.М. Ковенский, Н.И. Матвеев // Физика и химия обработки материалов. – 1990. – №6. – С. 101–103.

48. Марков Г.А. Плазменно-электролитическое оксидирование / Г.А. Марков, В.И. Белеванцев, О.П. Терлеева и др. // Вестн. МГТУ. Сер. Машиностр. –1992. – № 1. – С. 34 – 56.

49. Yerokhin A.L. Plasma electrolysis for surface engineering. Review / A.L.Yerokhin, X.Nie, A.Leyland, et al. // Surface and Coating Technol. – 1999. – V. 122. – P. 73 – 93.

50. Юнг Л. Анодные оксидные пленки / Л. Юнг – Л. : Энергия, 1967. – 232 с.

51. Гюнтершульце А. Электролитические конденсаторы / А. Гюнтершульце, Г. Бетц. – М. – Оборонгиз. –1938. – 200 с.

52. Verwey E.J.W. The structure of the electrolytic oxide layer on aluminum / E.J.W. Verwey // *z. Kristallograf.* – 1935. – B.94 – № 3–4. – S. 317 – 322.
53. Cabrera N. Theory of the oxidation of metals / N. Cabrera, N. Mott // *Rep. Prog. Phys.* – 1949. – Vol. 12. – no 3. – pp. 163 – 167. doi:10.1088/0034-4885/12/1/308
54. Dewald J.F. A theory of the kinetics of formation of anodic films at high fields / J.F. Dewald // *J. Electrochem. Soc.* – 1955. – V.102. – no 1. – pp. 1 – 6.
55. Fromhold A.T. Kinetics of oxide film growth on metal crystals: thermal electron emission and ionic diffusion / A.T. Fromhold, E.L. Cook // *Phys. rev.* – 1967. – V.163. – no 3. – pp.650–664.
56. Dignam M.J. Mechanism of ion transfer through oxide films / M. Dignam // In: *Oxides and oxide films.* – N.Y. : Marsel Dekker Inc., 1972. – V. 1. – pp. – 80 – 286.
57. Богоявленский А.Ф. Анодирование металлов: межвузовский сборник / А.Ф. Богоявленский, Я.И. Александров. – Казань : КАИ им. А.Н. Туполева. – 1984. – 65 с.
58. Богоявленский А.Ф. О механизме образования анодно-окисных покрытий на алюминии / А.Ф. Богоявленский // *Журнал прикладной химии.* 1972. – Т. 45. – № 3. – С. 682 – 685.
59. Boguta D.L. On Composition of Anodic-Spark Coatings Formed on Aluminum Alloys in Electrolytes with Polyphosphate Complexes of Metals / D.L. Boguta, V.S. Rudnev, T.P. Yarovaya et al // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2002. – V. 75, № 10. – P. 1605 – 1608.
60. Krishtal M.M. Oxide Layer Formation by Micro-Arc Oxidation on Structurally Modified Al-Si Alloys and Applications for Large-Sized Articles Manufacturing / M.M. Krishtal // *Advanced Materials Research,* 2009. – Vol. 59. – pp. 204 – 208.
61. Шандров Б.В. Основы технологии микродугового оксидирования / Б.В. Шандров, Е.М. Морозов, А.В. Жуковский – М. : Альянс, 2008. – 80 с.
62. Rudnev V.S. Properties of Coatings Formed on Titanium by Plasma Electrolytic Oxidation in a Phosphate-Borate Electrolyte / V.S. Rudnev, T.P. Yarovaya, V.S. Egorkin et al // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2010. – V. 83, № 4. – P. 664 – 670.
63. Тырина Л.М. Формирование на титане и алюминии анодных слоев с марганцем, магнием и фосфором / Л.М. Тырина, В.С. Руднев, Е.А. Бозина и др. // *Защита металлов.* – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 366 – 369.
64. Rudnev V.S. Anodic Spark Coatings on Titanium and AMцМ Alloy from Baths Containing Aluminum Polyphosphate Complexes / V.S. Rudnev,

T.P. Yarovaya, V.V. Kon'shin et al // Protection of Metals. – 2003. – V. 39, № 2. – P. 182 – 187.

65. Пат. 1788793 Российская федерация, МПК6 C25D11/26. Электролит для микродугового оксидирования титана и его сплавов / Гордиенко П.С., Хрисанфова О.А., Коркош С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии ДО АН СССР. – 4632560/26, заявл. 15.12.1988; опубл. 27.05.1996.

66. Гордиенко П.С. Формирование износостойких покрытий на титане / П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков, О.А. Хрисанфова и др. // Электронная обработка материалов.– 1990.– Т. 155, № 5.– С.32 – 35.

67. Пат. 2046156 Российская федерация, МПК6 C25D11/04. Электролит для формирования покрытий на вентильных металлах / Гордиенко П.С., Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А. и др.; заявитель и патентообладатель Институт химии ДО РАН. – 5043332/26; заявл. 21.05.1992; опубл. 20.10.1995.

68. Корягин С.И. Способы обработки материалов / С.И. Корягин, И.В. Пименов, В.К. Худяков. – Калининград : Калининградский университет, 2000. – 448 с.

69. Пат. 2238352 Российская федерация, МПК⁷ C25D11/02. Способ получения покрытий / Казанцев И.А., Скачков В.С., Розен А.Е., Кривенков А.О.; заявитель и патентообладатель ПГУ. – 2003126876/02; заявл. 02.09.2003; опубл. 20.10.2004.

70. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л.М. Якименко. – М. : "Химия", 1977. – 264 с.

71. Gong D. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation / D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese et al.// J. Mater. Res. – 2001. – V. 12. – P. 3331 – 3334.

72. Derby B. Characterisation of Interfaces Between Liquid Tin and Alumina in the Presence of Titanium Alloy Additions / B. Derby, S. Holt // Interface Science. – 2004. – V. 12 – P. 29 – 37

73. Пат. 2363775 Российская федерация, МПК⁷ C25D11/26. Способ получения покрытий на изделии, выполненных из титана и его сплавов / Ковалева М.Г., Колобов Ю.Р., Сирота В.В. и др.; заявитель и патентообладатель "БГУ". – заявл. 10.07.2008; опубл. 10.08.2009.

74. Пат. 2238351 Российская федерация, МПК⁷ C25D11/02. Способ получения покрытий / Атрощенко Э.С., Скачков В.С., Казанцев И.А.; заявитель и патентообладатель ПГУ. – заявл. 02.09.2003; опубл. 20.10.2004.

75. Семенова Т.Л. Новый класс сенсоров электронно-ионного типа на основе оксидных структур анодных пленок / Т.Л. Семенова, П.С. Гордиенко, А.В. Ефименко // Электронный журнал "Исследовано в России". –

<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/179.html>.

76. Kim J.-Y. Frequency-dependent pulsed direct current magnetron sputtering of titanium oxide films / J.-Y. Kim, E. Barnat, E. J. Rymaszewski, and T.-M. Lu // J. Vac. Sci. Technol. A – 2001. – V. 19, № 2. – P. 429 – 434.

77. Rudnev V.S. Magnetoactive Oxide Layers Formed on Titanium by Plasma Electrolytic Technique / V.S. Rudnev, A.Yu. Ustinov, I.V. Lukiyanchuk et al // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2010. – V. 46, № 5. – P. 566 – 572.

78. Фишгойт Л.А. Коррозионно-электрохимические свойства интерметаллидов системы титан-алюминий / Л.А. Фишгойт, Л.Л. Мешков // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 1999. – Т. 40, № 6. – С. 369 – 372.

79. Логачева В.А. Формирование тонких пленок оксидов в установке с автоматическим эллипсометром / В.А. Логачева, О.В. Новикова, М.В. Марчуков, А.А. Чуриков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9, № 4. – С. 405 – 410.

80. Талимов А.В. Формирование термостойких анодных окисных пленок и их использование для изготовления фотодиодов на InSb / А.В. Талимов, В.Ю. Филиновский, А.Г. Титов // Прикладная физика. – 2002. – № 4. – С. 134 – 142.

81. Невский О.И. Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Проблемы теории и практики: Монография / О.И. Невский, В.М. Бурков, Е.П. Гришина и др. – Иваново : ГОУ ВПО Иван. гос. хим-технол. ун-т. – 2006. – 282 с.

82. Ланин В.Л. Формирование токопроводящих контактных соединений в изделиях электроники / Ланин В.Л., Достанко А.П., Телеш Е.В. – Минск : Изд. центр БГУ, 2007. – 574 с.

83. Шандров Б.В. Технологическое оборудование для микродугового оксидирования : научное издание / Б.В. Шандров, В.М. Смелянский, Е.М. Морозов, А.В. Жуковский // Автомобильная промышленность.– 2005. – № 10. – С. 28 – 31.

84. Пат. 2152255 Российская федерация, МПК⁷ В01J37/34, В01J21/00, В01J21/04, В01J23/16, В01J23/70 Способ получения оксидных каталитически активных слоев и каталитически активный материал, полученный данным способом / Мамаев А.И., Бутягин П.И.; заявитель и патентообладатель Мамаев А.И. – 98113500/04; заявл. 14.07.1998; опубл. 10.07.2000.

85. Евдокимов В.Д. Технология упрочнения машиностроительных материалов / В.Д. Евдокимов, Л.П. Клименко, А.Н. Евдокимова. – К.: Профессионал, 2006. – 352 с.

86. Меркулов В.И. Основы конденсаторостроения / Меркулов В.И. – Томск : Изд. ТПУ, 2001. – 121 с.

87. А. с. 1339818 СССР. Устройство для преобразования переменного напряжения в асимметрическое переменное / Марков Г.А., Шулепко Е.К., Терлеева О.П. и др. – Оpubл. в БИ, 1987, №35. (HO2M 5/257).

88. Aroutiounian V.M. Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting / V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan // Solar Energy. – 2005. – V. 78. – P. 581 – 592.

89. Loebl P. Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation / P.Loebl, M. Huppertz, D. Mergel // Thin Solid Films. – 1994.– Vol. 251 – P. 72 – 79.

90. Атрощенко Э.С. Технология и свойства композиционных материалов на основе алюминия и титана, полученных методом микродугового оксидирования / Э.С. Атрощенко, А.Е. Розен, Н.В. Голованова и др. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1999. – №10. – С. 36 – 39.

91. Малышев В.Н. Самоорганизующиеся процессы при формировании покрытий методом микродугового оксидирования / В.Н. Малышев // Перспективные материалы. – 1998. – №1. – С. 16 – 21.

92. Суминов И.В. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентильных металлов / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, А.М. Борисов и др. // Известия АН. Серия Физическая. – 2000. – Т. 64. – № 4. – С. 763 – 766.

93. Ростовщикова Т.Н. Катализ реакций хлоролефинов аллильного строения наноразмерными оксидами железа / Т.Н. Ростовщикова, О.И. Киселева, Г.Ю. Юрков и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 318 – 324.

94. Пат. 2385740 Российская Федерация, МПК⁷ А61L27/54, А61F2/02, А61С8/00 Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения / Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П., Толкачева Т.В. и др.; заявитель и патентообладатель ИФПМ СО РАН. – заявл. 17.09.2008; опубл. 10.04.2010.

95. Пат. 2361622 Российская Федерация, МПК⁷ А61L27/06/ А61К6/04. Способ получения биопокрытия на имплантатах из титана и его сплавов/ Родионов И.В., Серянов Ю.В., Бутовский К.Г.; заявитель и патентообладатель СГТУ. – заявл. 09.04.2008; опубл. 20.07.2009.

96. Пат. 2394601 Российская Федерация, МПК⁷ А61L27/06, А61L27/32 Способ модифицирования поверхности имплантатов из титана и его сплавов / М.Б. Иванов, Ю.Р. Колобов, М.А. Трубицын и др.; заявитель и патентообладатель Федеральное агентство по науке и инновациям, БГУ. – заявл. 09.10.2008; опубл. 20.07.2010.

97. Пат. 2397735 Российская Федерация, МПК⁷ А61F2/02, А61F2/30, А61F2/36. – Способ изготовления медицинского имплантата из бета-титанового-молибденового сплава и соответствующий имплантат / Баликтай С., Келлер А.; заявитель и патентообладатель ВАЛЬДЕМАР ЛИНК ГМБХ унд КО. КГ. – 2007135069/14; заявл. 27.02.2006; опубл.27.08.2010.

98. Rudnev V.S. Anodic spark deposition of P, Me(II) or Me(III) containing coating on aluminium and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes / V.S. Rudnev, T.P. Yarovaya, D.L. Boguta et al // J. Electroanal. Chem. – 2001. – V. 497. – № 1–2. – P. 150 – 158.

99. Кондриков Н.Б. Влияние предварительной обработки титана на морфологию поверхности и электрохимические свойства селективных электродов на основе оксидов рутения и титана / Н.Б. Кондриков, Е.В. Щитовская, М.С. Васильева и др. // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2002. – С. 1005 – 1008, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/092.pdf>.

100. Rudnev V.S. Oxide Zirconium Containing Films on Titanium / V.S. Rudnev, K.N. Kilin, T.P. Yarovaya et al // Protection of Metals. – 2008. – V. 44. – № 1. – P. 62 – 64.

101. Гнеденков С.В. Антифрикционные свойства покрытий, полученных методом микродугового оксидирования на титане / С.В. Гнеденков, С.Л. Синябрюхов, О.А. Хрисанфова и др. // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2002. – С. 376 – 387, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/037.pdf>.

102. Руднев В.С. Анодно-искровое осаждение Р- и W- или Мо- содержащих покрытий на сплавы алюминия и титана / В.С. Руднев, И.В. Лукиянчук, В.В. Коньшин, П.С. Гордиенко // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – № 7. – С. 1099 – 1103.

103. Пат. 2152255 Российская Федерация, МПК⁷ В01J37/34, В01J21/00, В01J21/04, В01J23/16, В01J23/70. Способ получения оксидных и каталитически активных слоев и каталитически активный материал, полученных данным способом / Мамаев А.И.; заявитель и патентообладатель Мамаев А.И. – заявл. 14.07.1998; опубл. 10.07.2000.

104. Руднев В.С. Каталитически активные структуры на металлах / В.С. Руднев, Н.Б. Кондриков, Л.М. Тырина и др. // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2005. – № 4 (28). – С. 63 – 67.

105. Rudnev V.S. Comparative Analysis of the Composition, Structure, and Catalytic Activity of the NiO–CuO–TiO₂ on Titanium and NiO–CuO–Al₂O₃ on Aluminum Composites / V.S. Rudnev, L.M. Tyrina, A.Yu. Ustinov et al // Kinetics and Catalysis. – 2010. – V. 51. – № 2. – P. 266 – 272.

106. Rudnev V.S. Iron- and Nickel-Containing Oxide–Phosphate Layers on Aluminum and Titanium / V.S. Rudnev, V.P. Morozova, T.A. Kaidalova et al // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2007. – V. 52. – № 9. – P. 1350 – 1354.

107. Васильева М.С. Формирование и состав содержащих Mn, Co, Pb, Fe анодных слоев на титане / М.С. Васильева, В.С. Руднев, Л.М. Тырина и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46 (5). – С. 164 – 165.

108. Казанцев И.А. Износостойкость композиционных материалов на основе титана, полученных микродуговым оксидированием / И.А. Казанцев, А.О. Кривенков, А.Е. Розен, С.Н. Чугунов // Технические науки. Машиностроение и машиноведение. – 2008. – № 1. – С. 159 – 164.

109. Пат. 2420615 Российская Федерация, МПК C25D11/08, C25D11/26 Изделие производства и способ анодного нанесения покрытия из оксидной керамики на алюминий и/или титан / Долан Шон Э.; заявитель и патентообладатель Хенкель АГ УНД КО КГаА (DE). – 2007119381/02; заявл. 25.10.2005; опубл. 27.11.2008.

110. Смирницкая И.В. Получение металлооксидного электрода на основе оксидов кобальта, марганца и никеля: Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.17.03 - "Технология электрохимических процессов и защита от коррозии" / И.В. Смирницкая. – Новочеркасск, 2010. – 15 с.

111. Andersen T. The Manganese Dioxide Electrodes in Aqueous Solution / T. Andersen // Modern Aspects of Electrochemistry.– 2002.– V.30.– P.313–413.

112. Уэллс К. Структурная неорганическая химия / Уэллс К. – М.: Мир, 1988. – 537с.

113. Сокольский Г.В. Структура и свойства образцов диоксида марганца различного происхождения / Г.В. Сокольский, Н.Д. Иванова, Е.И. Болдырев // Укр. хим. журн. – 1998. – Т.64, 2. – С.118 – 121.

114. Тырина Л.М. Термическое поведение анодно-искровых покрытий с марганцем и фосфором на титане / Л.М. Тырина, В.С. Руднев, С.Б. Буланова и др. // Защита металлов.– 2003.– Т.39. – № 4. – С. 371 – 375.

115. Методы измерения в электрохимии: Пер. с англ. / под ред. Э.Егер, А.Залкинд. – М. : Мир, 1977. – Т.2. – 476 с.

116. Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Э.Штольца; Пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 326 с.

117. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер; пер. с немецкого под ред. Я.М.Колотыркина. – М. : Химия, 1967. – 856 с.

118. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / Г. Хенце; пер. с нем. А.В. Гармаша и А.И. Каменева. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 284 с.
119. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М. : Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
120. Сахненко М.Д. Анодна поведінка алюмінію у водних розчинах дифосфату / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок та ін. // Вісник НТУ "ХПІ". – Х.: НТУ "ХПІ", 2007. – № 32. – С. 16 – 19.
121. Сахненко М.Д. Электрохимия наноламинатов: оксидные покрытия / Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2010. – №47. – С.81–90.
122. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю.Д. Гамбург. – М. : Техносфера, 2006. – 216 с.
123. Иванова Н.Д. Электрохимический синтез наноструктурных оксидов хрома, молибдена, кобальта и их свойства // Н.Д. Иванова, Е.И. Болдырев, О.А. Стадник и др. // Доповіді Національної академії наук України. Хімія. – 2009. – №2. – С.131 – 134.
124. Эпельфельд А.В. Применение технологии микродугового оксидирования для формирования защитных покрытий / А.В. Эпельфельд // Технология машиностроения. – 2004. – № 4. – С. 39 – 44.
125. Пархушин В.П. Исследование состава пористых пленок анодного оксида алюминия в процессе их зарождения и роста / В.П. Пархушин, В.П. Бондаренко, В.А. Лабунов, В.А. Сокол // Электрохимия. – 1984. – Т.20. – №4. – С.530 – 534.
126. Руднев В.С. Рост анодных оксидных слоев в условиях действия электрических разрядов / В.С. Руднев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2007. – Т.43. – № 3. – С. 296 – 302.
127. Ракоч А.Г. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом / А.Г. Ракоч, В.В. Хохлов, В.А. Баутин и др. // Защита металлов. – 2006. – Т.42. – №2. – С. 173 – 184.
128. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – М. : Техносфера, 2005. – 144 с.
129. Krasicka-Cydzik E. Anodic Layer Formation on Titanium and Its Alloys for Biomedical Applications. – 2012, Available from: <http://www.intechopen.com/books/titanium-alloys-towards-achieving-enhanced-properties-for-diversifiedapplications/anodic-layer-formation-on-titanium-and-its-alloys-for-biomedical-applications>

130. Lunarska E. Corrosion resistance of plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD) TiN-coated steel in a range of aggressive environments / E. Lunarska, N. Ageeva, J. Michalski // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – P. 125–130.

131. Ведь М.В. Оцінка імовірності деградації матеріалів під впливом фарадеївських реакцій / М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, Желавський С.Г. та ін. // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – Львів : ФМІ НАН України, 2000. – № 1. – Т. 2. – С. 617 – 622.

132. Vanina M. V. Corrosion stability of aluminium and titanium alloys with microarc coatings / M. V. Vanina, V. V. Shtefan, M. V. Ved et al / *Abstracts of 9th International Frumkin Symposium: Electrochemical Technologies and Materials for 21st century, 24 – 29 October, 2010, Moscow / Edited by Ye.I. Hrusheva*. – М. : ИФ-ХЭ РАН, 2010. – С. 187.

133. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Самсонова Г.В. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

134. Физические величины. Справочник. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1231 с.

135. Майба М. Функциональные покрытия на сплавах титана / М. Майба, М. Ведь, Н. Сахненко. – Saarbrücken : LAP Lambert Academic Publishing, 2013. – 168 с.

<https://www.lap-publishing.com/catalog/details/store/es/book/978-3-659-45398-4/>

136. Лунарска Е. Oxide film formed on Ti by the microarc anodic method / Е. Лунарска, О. Черняева, М. Ведь, М. Сахненко // *Ochrona przed Korozja*. – 2007. – № 11А. – P. 265 – 269.

137. Михеев А.Е. Технологические возможности микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / А.Е. Михеев // *Вестник машиностроения*. – 2003. – № 2. – С. 56 – 63.

138. Ведь М.В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей / М.В.Ведь, М.Д. Сахненко. – Х.: НТУ "ХПІ", 2010. – 272 с.

139. Ведь М. Поверхнева обробка сплавів титану та алюмінію / М. Ведь, М. Сахненко, О. Богоявленська та ін. // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – Львів : ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України. – 2010. – Спецвипуск № 8. – С. 392 – 396.

140. Nie X. Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis / X. Nie, A. Leyland, A. Matthews // *Surface & Coatings Technology*. – 2000. – V. 125, № 1 – 3. – P. 407 – 414.

141. Сахненко Н. Д. Получение смешанных оксидных покрытий на титане методом микродугового оксидирования / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок и др. // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Х. : НТУ "ХПІ", 2008. – № 39. – С. 154 – 158.

142. Сахненко Н. Д. Нанесение покрытий на сплавы алюминия и титана методом микродугового оксидирования / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Е.В. Богоявленская и др. // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Х.: НТУ "ХПІ", 2010. – № 30 – С. 62 – 66.

143. Гордиенко П.С. Вольтамперные характеристики системы металл-оксид-электролит при поляризации электродов импульсным напряжением / П.С. Гордиенко, Е.С. Панин, А.В. Достовалов, В.К. Усольцев // Физикохимия поверхности и защита металлов. – 2009. – Т. 45. – № 4. – С.433 – 440.

144. Гордиенко П.С. Покрытия на вентильных металлах, полученные методом микродугового оксидирования / П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков, В.С. Руднев и др. // В кн.: "Исследования Института материаловедения в области создания материалов и покрытий". – Владивосток: Дальнаука, 2000. – С.138 – 147.

145. Ведь М.В. Моделирование процесса формирования покрытий смешанными оксидами на алюминии / М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, Е.В. Богоявленская // Коррозия: материалы, защита. – М.: ИФХиЭРАН. – 2011. – № 8. – С.42 – 47.

146. Ведь М.В. Закономерности формирования микродугового оксидирования систем для экотехнологий / М.В. Ведь, Т.П. Ярошок, Е.В. Богоявленская, Н.Д. Сахненко // Інтегровані технології та енергозбереження. – Х.: НТУ "ХПІ", 2006. – № 1. – С. 109 – 114.

147. Ведь М.В. Формирование покрытий оксидами марганца и кобальта на сплавах алюминия / М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко // Коррозия: материалы, защита.– М.: ИФХ и ЭРАН. – 2007.– № 10.– С. 36 – 41.

148. Белеванцев В.И. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор / В.И. Белеванцев, О.П.Терлеева, Г.А.Марков и др. // Защита металлов, 1998. – Т.34. – №5. – С.469 – 484.

149. Фокин М.Н. Методы коррозионных испытаний металлов / М.Н.Фокин, К.А. Жигалова. – М.: Металлургия, 1986. – 80 с.

150. Банина М. В. Коррозионная стойкость смешанных оксидных покрытий на титане / М. В. Банина, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь и др. // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Х.: НТУ "ХПІ", 2009. – № 21. – С. 3 – 6.

151. Денисова Н.Е. Триботехническое материаловедение и триботехнология / Н.Е. Денисова, В.А. Шорин, И.Н. Гонтарь и др. – Пенза : Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. – 248 с.

152. Ведь М.В. Принципы повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия: режимы оксидирования / М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, Е.В. Богоявленская // Украинский химический журнал. – К: ИОНХ. – 2010. – Т.76. – № 5. – С. 42 – 48.

153. Пат. 69127 Україна МПК C25D 11/00. Спосіб формування каталітично активних шарів на титані та його сплавах / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Баніна М.В. та ін.; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № u201110234 ; заявл. 22.08.2011 ; опубл. 25.04.2012, Бюл. № 8.

154. Пат. 69126 Україна МПК C25D 11/00. Електроліт для формування функціональних покриттів на титані та його сплавах / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Баніна М.В. та ін.; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № u 201110233 ; заявл. 22.08.2011 ; опубл. 25.04.2012, Бюл. № 8.

155. Sakhnenko M. Modification of electrode materials by alloys and oxide systems / M. Sakhnenko, M. Ved, O. Bogoyavlenska et al / International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" : Conference Proceedings. – Krasnodar, 2011. – P. 177.

156. Сахненко М.Д. Закономірності електрохімічного формування покриттів складними оксидами на поверхні сплавів алюмінію та титану / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок та ін. // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2008. – №15. – С.88 – 94.

157. Glushkova M. A. Functional coatings electrochemical synthesis / M. A. Glushkova, M. V. Ved, N. D. Sakhnenko et al / Book of Abstracts of 6-th International Conference on Chemistry and Chemical Education "Sviridov Readings 2012" / edit. E. I. Vasilevskaya. – Minsk : Publ. Center of BSU, 2012. – P. 57.

158. Сахненко Н. Наноструктурные защитные и каталитические покрытия / Н. Сахненко, М. Ведь, Ю. Александров и др. / VI Міжнародний салон винаходів і нових технологій "Новий Час". – Севастополь, 2010. – С. 56 – 57.

159. Lunarska E. Structure and properties of the oxide layers formed on al alloy by the microarc-anodic treatment / E. Lunarska, M. Ved, N. Sakhnenko, O. Chernayeva // Фізико-хім. механіка матеріалів, Спецвипуск № 7. – Львів: ФМІ НАН України. – 2008. – Т.1. – С.380 – 384.

160. Биканова В.В. Электрохимический синтез фотокаталитических материалов на основе смешанных оксидов $TiO_2 \cdot M_xO_y$ / В.В. Биканова, М.В. Майба, М.В. Ведь // Нанотехнологии. Наука и производство. – М.: Практика. – 2014. – №4 (31). – С.59 – 61.

161. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств / Н.М. Попова. – М. : Химия, 1991. – 176 с.

162. Ведь М. Електрохімічна та корозійна поведінка сплавів та металоксидних систем на основі перехідних металів / М. Ведь, М. Глушкова, М. Сахненко та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів : ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАНУ, 2012. – Спецвипуск № 9. – С. 16 – 20.

163. Sakhnenko N. D. Impedance of electrode with blocked surface / N. D. Sakhnenko, B. I. Bairachnyi, M. V. Ved // Russian journal of electrochemistry. – 1994. – 30. – № 12. – pp.1317 – 1322.

164. Савенко Н. В. Корозійна стійкість покриттів на основі перехідних металів / Н. В. Савенко, М. В. Баніна, М. Д. Сахненко та ін. / Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи : матеріали XXII Відкритої науково-технічної конференції "КМН-2011". – Львів : ФМІ. – 2011. – С. 97 – 100.

165. Сахненко Н.Д. Формирование покрытий оксидами редких металлов на сплавах титана в микродуговом режиме / Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, М.В. Майба, Т.П. Ярошок // Коррозия: материалы, защита. – М.: ИФХЭ РАН. – 2013. – № 8. – С. 34 – 37.

166. Сахненко М. Корозійно-електрохімічні властивості оксидних покриттів на сплавах алюмінію і титану / М. Сахненко, М. Ведь, М. Майба та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ. – 2014. – Спецвипуск №10. – С.250 – 254.

167. Коломейченко А.В. Повышение противоизносных свойств ПЭО-покрытий за счет заполнения их различными материалами / А.В. Коломейченко, Н.В. Титов. // Экономика и производство. Технологии, оборудование, материалы. – 2003. – № 4. – С. 23 – 30.

168. Пат. 60729 Україна МПК С25D 11/00/. Спосіб одержання зносостійких покриттів на вентильних металах / Сахненко М. Д., Ведь М. В., Богоявленська О. В. та ін.; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № u201014929 ; заявл. 13.12.2010 ; опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12.

169. Ведь М. В. Каталитическая активность покрытий на основе переходных металлов / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, М. А. Глушкова и др. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – Киев : Институт газа НАН Украины. – 2012. – № 3. – С. 38 – 43.

170. Глушкова М. А. Формирование материалов на основе переходных металлов для экотехнологий / М. А. Глушкова, М. В. Майба, М. В. Ведь и др. // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків : НТУ "ХПІ", 2012. – № 3 – С. 104 – 106.

171. Снытников П.В. Кинетическая модель и механизм селективного окисления СО в присутствии водорода на платиновых катализаторах /

П.В. Снытников, В.Д. Беляев, В.А. Собянин // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 100 – 109.

172. Sakhnenko N. Characterization and photocatalytic activity of Ti/Ti_nO_m·Zr_xO_y coatings for azo-dye degradation / N. Sakhnenko, M. Ved, V. Bykanova // Functional materials. – 2014. Vol. 21. – no. 4. – pp. 492 – 497.

173. Пат. 2263163 Российская Федерация, МПК⁷ C25D11/02 Способ плазменно-электролитического оксидирования вентильных металлов и их сплавов / Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М.; заявитель и патентообладатель Институт химии ДО РАН. – 2004123494/02; заявл. 30.07.2004; опубл. 27.02.2007.

174. Казуров А.В. Исследование структуры и свойств высоконаполненных металлополимерных композитов и изделий на основе фторопласта-4, полученных взрывной обработкой: Автореферат на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.02.01 "Материаловедение (машиностроение)" / А.В. Казуров. – Волгоград, 2004. – 25 с.

175. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко. – К. : Вища школа, 1980. – 400 с.

176. Мигунов С.Н. Диэлектрические свойства пленок титаната бария-стронция нанометровой толщины / С.Н. Мигунов, А.А. Волков, Г.А. Командин и др. // ЖТФ. – 2008. – Т. 78. – № 11. – С. 99 – 103.

177. Пат. 52663 Україна МПК C25D 11/00. Спосіб одержання покриттів активними діелектриками на сплавах алюмінію та титану / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Богоявленська О.В. та ін.; заявник і власник патенту НТУ "ХПІ". – № u201000064 ; заявл. 11.01.2010 ; опубл. 10.09.2010, Бюл. № 17.

178. Сахненко М. Д. Формування покриттів активними діелектриками на вентильних металах мікродуговим оксидуванням / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, О. В. Богоявленська та ін. // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Х.: НТУ "ХПІ", 2011. – № 31 – С. 15 – 19.

179. Сахненко М. Д. Формування покриттів активними діелектриками на алюмінії та титані / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, М. М. Проскурін та ін. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ, 2011. – № 4(2) – С. 167 – 169.

180. Коцюбинський В.О. Електрохімічні властивості оксидних наноматеріалів / В.О. Коцюбинський // Фізика та хемія поверхні твердого тіла. – Івано-Франківськ : Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2012. – № 1. – С. 4 – 28.

Научное издание

САХНЕНКО Николай Дмитриевич
ВЕДЬ Марина Витальевна
МАЙБА Марина Владимировна

**КОНВЕРСИОННЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ
ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВАХ ТИТАНА**

Монография

Работу в печать рекомендовал Я.Н. Питак
В авторской редакции

План 2014 р., поз. 107

Підп. до друку 10.03.2015. Формат 60 x 84 1/16. Папір офсетн.

Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк.

Наклад 200 прим. Перший завод 35 прим.

Зам. № ZE . Ціна договірна.

Видавництво «Щедра садиба плюс»

Свідоцтво об'єкта видавничої справи:

серія ДК № 4666 від 18.12.2013 р.

61052, Україна, м. Харків, вул. Ярославська, 11

(057)754-49-42

Надруковано у ТОВ «Смугаста типографія»

Україна, 61002, м. Харків, вул. Чернишевська, 28а