

УДК 544.6:544.72.05:544.032

ТЕРМОКОНТРОЛИРУЕМОЕ ОБРАЗОВАНИЕ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛОВ WO_3 НА ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА ТИТАНЕ

© 2019 г. В. С. Руднев^{1,2,*}, М. С. Васильева^{1,2}, И. В. Лукиянчук¹

¹Институт химии ДВО Российской академии наук, Россия, 690022 Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

²Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091 Владивосток, ул. Суханова, 8

*e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 31.07.2018 г.

После доработки 24.01.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Показано, что отжиг на воздухе оксидных слоев, сформированных на титане методом плазменно-электролитического оксидирования и содержащих фазы WO_3 , $MnWO_4$ или $ZnWO_4$, приводит к росту на их поверхности нано- и микроразмерных кристаллов, преимущественно WO_3 . Первоначально кристаллы образуются по периметру пронизывающих покрытие пор. Размеры, состав и число кристаллов зависят от температуры отжига. Обсуждаются возможные причины и механизмы роста кристаллов.

Ключевые слова: титан, плазменно-электролитическое оксидирование, поверхность, отжиг, рост кристаллов

DOI: 10.1134/S0002337X19070145

ВВЕДЕНИЕ

Установление закономерностей контролируемого изменения архитектуры поверхности оксидных покрытий, формируемых на металлах и сплавах методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), представляет научный и практический интерес. Формируемые этим методом композиты металл/оксидный слой находят применение в качестве защитных [1], перспективны как катализаторы [2], для применения в медицине [3], как чувствительные элементы сенсорных устройств [4]. Во всех этих случаях важное значение имеют строение и состав поверхности композитного материала.

ПЭО – синтез оксидных покрытий на металлах в электролитах при потенциалах искровых и микродуговых электрических разрядов в приэлектродной области [1]. Под действием искр и микродуг возможно образование в составе растущего оксидного слоя кислородсодержащих соединений на основе компонентов электролита [5].

Оксиды вольфрама и вольфраматы переходных металлов исследуют как фотолюминесцентные материалы [6], материалы с определенными магнитными характеристиками [7], катализаторы [8]. ПЭО-покрытия, включающие в состав стехиометрические или нестехиометрические оксиды вольфрама, вольфрамовые бронзы, получают в

водных электролитах, содержащих Na_2WO_4 [9, 10] или вольфрамовые изо- и гетерополиоксоанионы [11].

В работах [12, 13] показано, что отжиг при 650–850°C на воздухе титановых образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными в электролите $Na_3PO_4 + Na_2B_4O_7 + Na_2WO_4 + M(CH_3COO)_2$, где $M = Ni(II), Zn(II)$ или $Mn(II)$, дополнительно пропитанных в растворах с нитратами $Ni(II)$ или $Zn(II)$ или без дополнительной пропитки в случае $Mn(II)$, приводит к образованию на поверхности наностержней, наносеток, наночетов, нанополос или нановискеров, соответственно, $NiWO_4$, $ZnWO_4$ или $MnWO_4$. Согласно [12, 13], указанные вольфраматы в аморфном состоянии присутствуют уже в исходном ПЭО-покрытии и являются зародышами роста нанообразований при повышенных температурах. Источником компонентов для роста нанообъектов могут служить аккумулярованные в порах покрытий составляющие электролита или пропиточного раствора.

Аналогично, отжиг при 850°C ПЭО-покрытий, сформированных на титане в электролите с $Ce_2(SO_4)_3 + Zr(SO_4)_2$, приводит к появлению на их поверхности нано- и микроразмерных кристаллов TiO_2 в рутильной модификации [14]. Причем первоначально нанокристаллы растут в порах и

Таблица 1. Состав электролитов и обозначения образцов

Состав электролита	Обозначение образца
Базовый: 0.1 М Na ₂ WO ₄ + 0.84 М CH ₃ COOH + 0.01 М NaOH	Ti/W
Базовый + 0.04 М Mn(CH ₃ COO) ₂	Ti/W,Mn
Базовый + 0.04 М Zn(CH ₃ COO) ₂	Ti/W,Zn

вблизи пор. Высказано предположение, что образование кристаллов связано с высокотемпературной диффузией титана из основы по стенкам пор на поверхность и его окислением с образованием кристаллов с модификацией рутила, соответствующей этой температуре. Продолжительный отжиг приводит к увеличению размеров кристаллов и заполнению ими всей поверхности.

Данные [12–14] показывают перспективу применения отжига ПЭО-слоев сложного оксидного состава на воздухе для термостимулированного роста закрепленных на их поверхности нано- и микрообъектов определенного состава и геометрии.

В настоящей работе изучено влияние отжига на трансформацию состава и архитектуры поверхности ПЭО-покрытий, сформированных на титане в электролите на основе Na₂WO₄.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды изготавливали из листового титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером 2.0 × 2.0 см. Для снятия поверхностного слоя металла и стандартизации поверхности образцы химически полировали в смеси концентрированных кислот HF:HNO₃ = 1 : 3 при 60–80°C в течение 2–3 с.

Для приготовления электролитов использовали коммерческие реактивы: Na₂WO₄ · 2H₂O (“ч. д. а.”), CH₃COOH ледяная (“х. ч.”), NaOH (“ч. д. а.”), Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O (“ч. д. а.”), Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O (“ч. д. а.”) и дистиллированную воду. Состав использованных электролитов и обозначение полученных в них образцов представлены в табл. 1.

Для получения покрытий использовали тиристорный преобразователь типа ТЕР4-100/460Н с импульсной однополярной формой тока. Оксидные пленки на титане формировали в гальваностатических условиях при эффективной плотности тока $i = 0.2$ А/см² в течение 10 мин. Процесс вели в сосуде из термостойкого стекла емкостью 1 л. Катод – трубчатый змеевик из нержавеющей стали марки Х18Н9Т, охлаждаемый водопроводной водой. Начальная температура электролита составляла 14–23°C. После ПЭО образцы промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Сформированные образцы дополнительно прокаливали в муфельной печи на воздухе в течение 1 ч при температурах 700 и 850°C.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α-излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнена в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка данных (PDF-2).

Данные по морфологии, элементному составу поверхности получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-5500 (Япония) с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Глубина анализируемого слоя составляла ~1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана исходная поверхность сформированного покрытия (а) и ее трансформация, вызванная отжигом при 700 (б, в, д) и 850°C (г, е). Во всех исследованных случаях после отжига при температуре 700°C по периметру пор видны цепочки образовавшихся кристаллов правильной геометрической формы (рис. 1б, 1в, 1д). После отжига при 850°C образуются кристаллы заметно больших размеров (рис. 1г, 1е). Кроме того, отжиг при 850°C приводит к изменению строения поверхности основной массы покрытия. Плотная и однородная при выбранном увеличении для исходного покрытия (рис. 1а) и после отжига при 700°C (рис. 1б, 1в, 1д) она преобразуется в массив зернообразных наноразмерных частиц (рис. 1г, 1е).

Изменение архитектуры поверхности, появление на ней нано- и микроразмерных кристаллических образований, хорошо согласуется с данными РФА. Исходные покрытия Ti/W слабо окристаллизованы (рис. 2а), на аморфном фоне присутствуют относительно слабые рефлексы, соответствующие оксиду WO₃, вольфрамовой бронзе Na_{0,28}WO₃ и TiO₂ в анатазной модификации. После отжига при 700 и 850°C покрытия содержат выраженные кристаллические фазы оксида вольфрама (рис. 2б, 2в). После отжига при 850°C, согласно данным РФА, в составе покрытий не содержатся вольфрамовые бронзы, а оксид титана присутствует в высокотемпературной рутильной модификации.

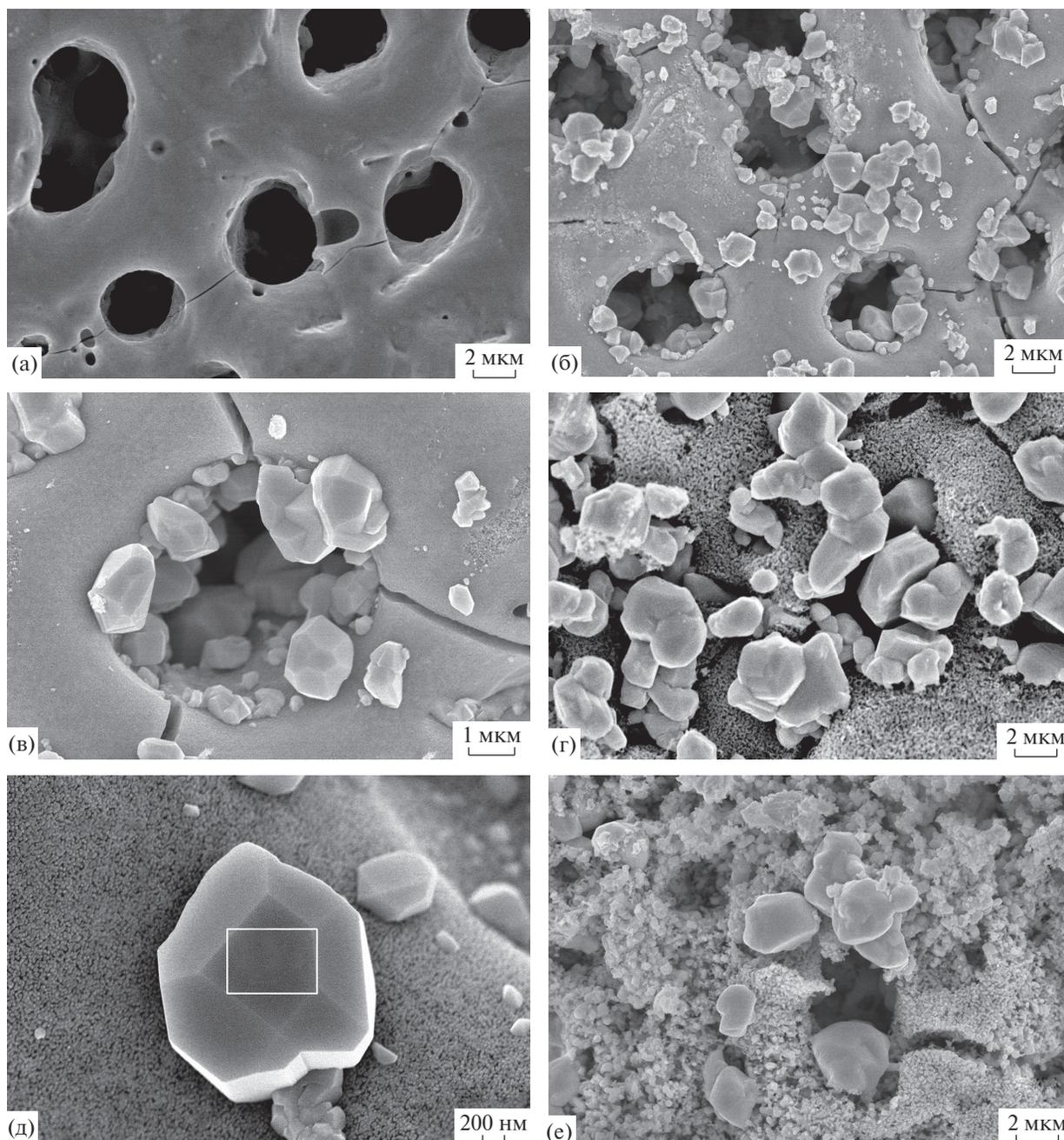


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов Ti/W (а–г), Ti/W,Zn (д), Ti/W,Mn (е) без отжига (а), отожженных при 700 (б, в, д), 850°C (г, е).

Отжиг покрытий Ti/W,Mn и Ti/W,Zn, сформированных в электролитах с дополнительно введенными ацетатами Mn(II) и Zn(II), в общем случае приводит к аналогичным изменениям в строении поверхности и составе покрытий (рис. 1д, 1е, рис. 2г–2е). Основные отличия – более сложная развитая морфология поверхности основного массива покрытия после отжига при 850°C (ср. рис. 1г, 1е) и наличие на рентгенограммах отожженных покрытий кристаллических фаз MnWO₄

и ZnWO₄. Можно отметить слабые пики этих фаз и на рентгенограммах исходных покрытий (рис. 2г).

В табл. 2 представлены результаты определения усредненного состава покрытий и образовавшихся кристаллов. Расчеты, выполненные на основе полученных данных, показывают, что состав отожженных образцов Ti/W соответствует наличию в них соединений TiO₂ и WO₃; Ti/W,Mn – соединений TiO₂, WO₃ и MnWO₄; Ti/W,Zn – соединений TiO₂, WO₃ и ZnWO₄, т.е. полученные данные

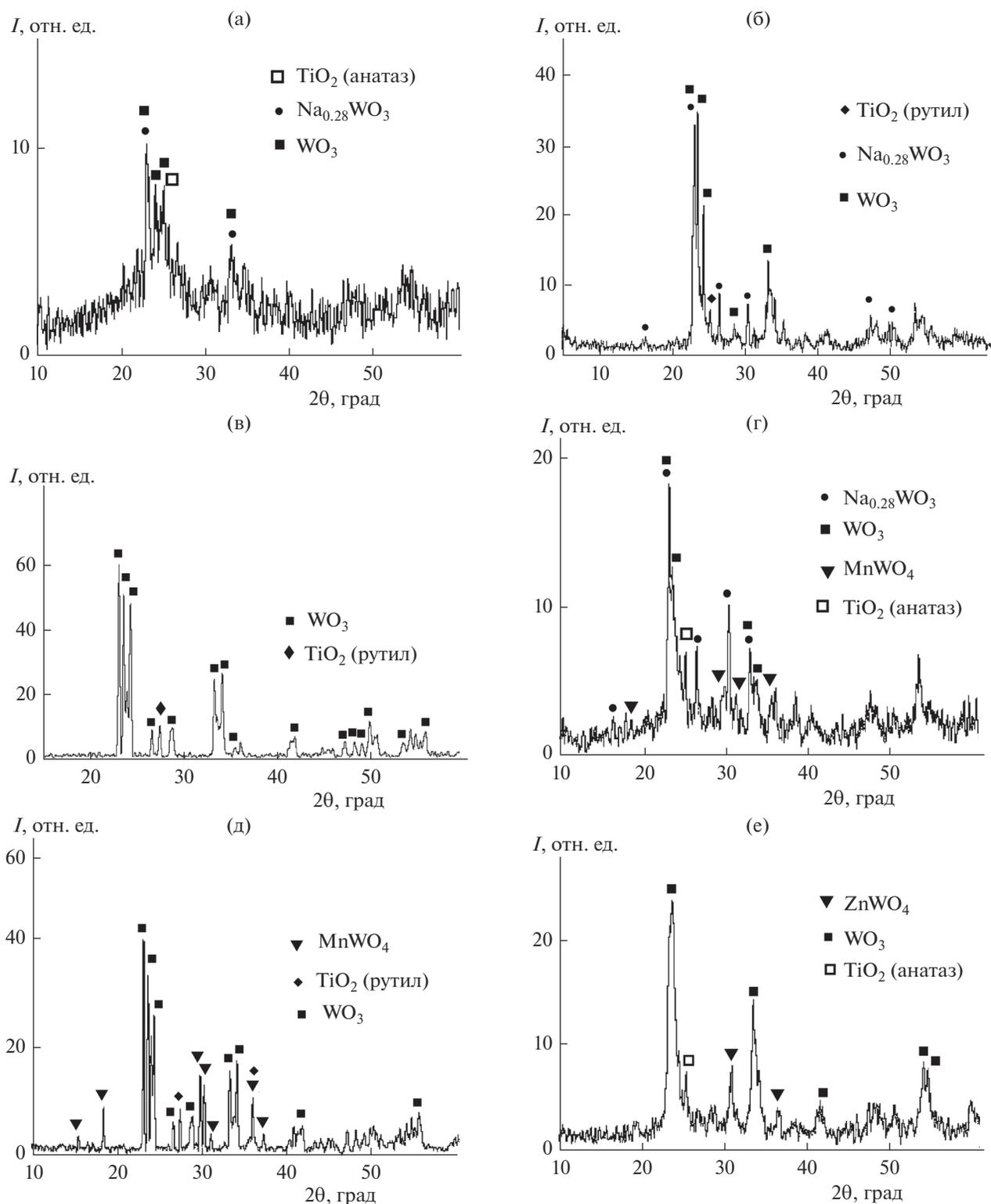


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Ti/W (а–в); Ti/W,Mn (г, д); Ti/W,Zn (е) без отжига (а, г), отожженных при 700°С (б, е), 850°С (в, д).

элементного состава покрытий соответствуют данным РФА (рис. 2). Наличие в ряде случаев углерода может быть следствием как встраивания его из электролита, так и загрязнения образцов.

Кристаллы, образовавшиеся после отжига при 700°С, содержат преимущественно вольфрам и кислород. Причем кислорода недостаточно для образования стехиометрического оксида WO_3 .

Таблица 2. Элементный (ат. %) и расчетный фазовый состав покрытий и образовавшихся кристаллов

Образец	Состав			
	700°C		850°C	
	покрытие	кристалл	покрытие	кристалл
Ti/W	O 70.3; Ti 14.7; W 14.9 (WO ₃ + TiO ₂)	O 62.5; W 37.5 (WO ₃ + ?W)	O 70.3; Ti 19.2; W 10.5 (WO ₃ + TiO ₂)	O 67.7; Ti 12.2; W 20.1 (WO ₃ + TiO ₂ + ?W + ?Ti)
Ti/W,Mn	C 7.2; O 64.0; Ti 3.4; W 16.7; Mn 6.8 (WO ₃ + TiO ₂ + MnWO ₄)	C 11.4; O 66.0; W 23.2; Mn 1.2 (WO ₃ + ?W)	C 5.4; O 62.4; Ti 15.9; W 9.7; Mn 6.6 (WO ₃ + TiO ₂ + MnWO ₄)	C 7.8; O 58.5; Ti 5.9; W 30.1; Mn 0.6 (WO ₃ + TiO ₂ + ?W + ?Ti)
Ti/W,Zn	C 23.0; O 63.0; Ti 10.0; W 14.0; Zn 3.0 (WO ₃ + TiO ₂ + ZnWO ₄)	O 52.2; W 47.8 (WO ₃ + ?W)	Нет данных	Нет данных

Примечание. Покрытие – участки покрытия размером 100 × 75 мкм, кристалл – площадки на кристаллах (рис. 1д, усреднение для 3–5 площадок); в скобках приведен рассчитанный на основе данных по элементному составу предполагаемый фазовый состав покрытий и кристаллов.

Данные по элементному составу позволяют предположить, что кристаллы содержат WO₃ + ?W (табл. 2). После отжига при 850°C в составе образовавшихся кристаллов дополнительно определяется титан, что позволяет предположить их состав как WO₃ + TiO₂ + ?W + ?Ti.

Таким образом, отжиг изученных покрытий при температурах выше 700°C приводит к образованию на их поверхности нано- и микроразмерных кристаллов, содержащих оксид вольфрама. В составе основного массива отожженных покрытий Ti/W,Mn и Ti/W,Zn присутствуют кристаллические фазы соответственно MnWO₄ и ZnWO₄. Однако, в отличие от данных работ [12, 13], мы не наблюдали роста на поверхности кристаллических нанообразований, содержащих эти фазы. Согласно [12, 13], предполагаемые условия роста нанокристаллов MnWO₄ и ZnWO₄ – наличие в составе покрытий кристаллических зародышей этих фаз и поставка компонентов для их роста за счет солей электролита или пропиточного раствора в порах покрытий. По-видимому, причины отличия – в качественном и количественном составе электролитов для ПЭО, в том числе, повышенной в нашем случае концентрации вольфрамата натрия и пониженных концентрациях ацетатов M(II) по сравнению с растворами, использованными в [12, 13].

Как отмечено выше, нано- и микрокристаллы WO₃ после отжига первоначально располагаются по периметру пор и вдоль трещин в массиве покрытий (рис. 1б–1г). При этом видно, что в поре также присутствуют кристаллы (рис. 1в). Складывается впечатление, что образование кристаллов начинается в поре, и растущие, увеличивающиеся в размерах кристаллы вытесняются на поверхность и распространяются по ней. Описанное наблюдение не противоречит предположению [12, 13] о роли оставшегося в порах электролита в образовании

нано- и микрокристаллов при отжиге. С другой стороны, ранее показано, что при температуре отжига на воздухе 850°C поверхность ПЭО-покрытий, образованных на титане в электролите Ce₂(SO₄)₃ + Zr(SO₄)₂, покрывается нано- и микроразмерными кристаллами TiO₂ [14], причем кристаллы первоначально также обнаруживаются около пор, а затем заполняют поверхность. Предположительный механизм – высокотемпературное окисление металла основы за счет диффузии кислорода, встречная диффузия титана по стенкам пор на поверхность, образование, рост и вытеснение на поверхность кристаллов TiO₂. По всей видимости, в исследованных в настоящей работе случаях появление на поверхности кристаллов WO₃ связано с обоими процессами. Например, при температуре отжига 700°C в порах покрытий образуются кристаллы WO₃ за счет оставшихся там компонентов электролита, в нашем случае преимущественно Na₂WO₄. Они растут, и часть их вытесняется на поверхность. При повышении температуры отжига до 850°C в глубине пор начинается образование кристаллов TiO₂. Этот процесс ускоряет выход из пор кристаллов WO₃ и способствует выходу на поверхность кристаллов TiO₂. Косвенное подтверждение этому – наличие титана в составе кристаллов на поверхности (табл. 2).

Кроме того, в ряде работ отмечено наличие после ПЭО в кратерах и порах покрытий восстановленных металлов, содержащихся как в электролите, так и в обрабатываемой основе [15–17]. Нельзя исключить образование кристаллов в порах за счет высокотемпературного окисления этих металлов с последующим их выходом на поверхность.

По-видимому, в термостимулированном образовании и распространении по поверхности ПЭО-покрытий нано- и микрокристаллов могут

играть роль все вышеописанные причины. Выяснение механизма роста кристаллов на поверхности ПЭО-покрытий, возможности управления их составом, размерами и формой требует дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отжиг оксидных ПЭО-покрытий, сформированных на титане в электролитах на основе вольфрамата натрия, при температуре выше 700°C приводит к появлению на их поверхности нано- и микрокристаллов WO₃ правильной геометрической формы. Размеры и количество кристаллов растут с повышением температуры отжига. Кристаллы начинают образовываться по периметру пор, далее распространяясь по поверхности. При дополнительном введении в электролит ацетатов Mn(II) и Zn(II) в составе основного массива покрытий присутствуют кристаллические фазы MnWO₄ и ZnWO₄.

Полученные в работе результаты, а также уже имеющиеся в литературе данные показывают, что отжиг на воздухе при температурах выше 700°C ПЭО-покрытий на титане сложного оксидного состава может быть применен для формирования на их поверхности ансамблей закрепленных нано- и микрокристаллов определенного состава.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00418.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2-х томах. Т. II / Под общ. ред. Суминова И.В. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
2. Patcas F., Krysmann W. Efficient Catalysts with Controlled Porous Structure Obtained by Anodic Oxidation under Spark-Discharge // *Appl. Catal. A-Gen.* 2007. V. 316. № 2. P. 240–249. doi 10.1016/j.apcata.2006.09.028
3. Rokosz K., Hryniewicz T., Raaen S. Development of Plasma Electrolytic Oxidation for Improved Ti₆Al₄V Biomaterial Surface Properties // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. V. 85. P. 2425–2437. doi 10.1007/s00170-015-8086-y
4. Marinina G.I., Vasilyeva M.S., Lapina A.S., Ustinov A.Yu., Rudnev V.S. Electroanalytical Properties of Metal–Oxide Electrodes Formed by Plasma Electrolytic Oxidation // *J. Electroanal. Chem.* 2013. V. 689. P. 262–268. doi 10.1016/j.jelechem.2012.10.032
5. Гордиенко П.С. Образование покрытий на анодно-поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1996. 216 с.
6. Cho H.D., Yoon I.T., Chung K.B., Kim D.Y., Kang T.W., Yuldashev Sh. U. Low-Temperature Photoluminescence of WO₃ Nanoparticles // *J. Lumines.* 2018. V. 195. P. 344–347. doi 10.1016/j.jlumines.2017.11.053
7. Zhou Y.-X., Yao H.-B., Zhang Q., Gong J.-Y., Liu S.-J., Yu S.-H. Hierarchical FeWO₄ Microcrystals: Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic and Magnetic Properties // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 1082–1090. doi 10.1021/ic801806r
8. Zhang C.L., Zhang H.L., Zhang K.Y., Li X.Y., Leng Q., Hu C.G. Photocatalytic Activity of ZnWO₄: Band Structure, Morphology and Surface Modification // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2014. V. 6. P. 14423–14432. doi 10.1021/am503696b
9. Gruss L.L., McNeil W. Anodic Spark Reaction Product in Aluminate, Tungstate and Silicate Solutions // *Electrochem. Technol.* 1963. V. 1. № 9–10. P. 283–287.
10. He J., Luo Q., Cai Q.Z., Li X.W., Zhang D.Q. Microstructure and Photocatalytic Properties of WO₃/TiO₂ Composite Films by Plasma Electrolytic Oxidation // *Mater. Chem. Phys.* 2011. V. 129. P. 242–248. doi 10.1016/j.matchemphys.2011.04.011
11. Лукьянчук И.В., Руднев В.С., Тырина Л.М., Панин Е.С., Гордиенко П.С. Анодно-искровые слои на сплаве алюминия в вольфраматно-боратных электролитах // *Журн. прикл. химии.* 2002. Т. 75. № 12. С. 2009–2015. doi 10.1023/A:1023395616974
12. Jiang Y.N., Liu B., Zhai Z., Liu X., Yang B., Liu L., Jiang X. A General Strategy Toward the Rational Synthesis of Metal Tungstate Nanostructures Using Plasma Electrolytic Oxidation Method // *App. Surf. Sci.* 2015. V. 356. P. 273–281. doi 10.1016/j.apsusc.2015.08.080
13. Jiang Y.N., Liu B.D., Yang W.J., Yang B., Liu X.Y., Zhang X.L., Mohsin M.A., Jiang X. New Strategy to the In-Situ Synthesis of Single-Crystalline MnWO₄/TiO₂ Photocatalysts for Efficient and Cyclic Photodegradation of Organic Pollutant // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. P. 1832–1841. doi 10.1039/c5ce02445e
14. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Wiedenmann F., Wybomov S., Yarovaya T.P., Jiang X. Thermal Behavior and Catalytic Activity in Naphthalene Destruction of Ce-, Zr- and Mn-Containing Oxide Layers on Titanium // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 258. № 2. P. 719–726. doi 10.1016/j.apsusc.2011.07.127
15. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Adigamova M.V., Morozova V.P., Tkachenko I.A. The Effect of Nanocrystallites in the Pores of PEO Coatings on Their Magnetic Properties // *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 269. № 1. P. 23–29. doi 10.1016/j.surfcoat.2015.01.073
16. Rakoch A.G., Magurova Yu.V., Bardin I.V., El'khag G.M., Zharinov P. M., Kovalev V. L. Exothermal Oxidation of the Bottom of Discharge Channels upon Microarc Oxidation of Aluminum Alloys // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2008. V. 44. № 7. P. 710–714. doi 10.1134/S0033173208070114
17. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. Iron-Containing Coatings Obtained by Microplasma Method on Aluminum with Usage of Homogeneous Electrolytes // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. № 7. P. 2761–2765. doi 10.1016/j.apsusc.2011.10.128