

ТЕРМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ Mn-, W-СОДЕРЖАЩИХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

© К. Н. Килин¹, В. С. Руднев^{1,2*}, И. В. Лукьянчук¹,
М. С. Васильева^{1,2}, Т. А. Кайдалова¹

¹ Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159

² Дальневосточный федеральный университет,
690091, Приморский край, г. Владивосток, ул. Суханова, д. 8

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

Поступила в Редакцию 29 октября 2018 г.

После доработки 27 сентября 2019 г.

Принята к публикации 27 сентября 2019 г.

Изучено термическое поведение поверхности покрытий, сформированных на титановых образцах методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в фосфатно-боратно-вольфраматном электролите, содержащем ацетат марганца в качестве прекурсора. Показано, что высокотемпературный отжиг на воздухе является инструментом для направленного получения ансамблей нано- и микрокристаллов определенного состава и геометрии на поверхности образцов с многокомпонентными ПЭО-покрытиями.

Ключевые слова: титан; плазменно-электролитическое оксидирование; отжиг; архитектура поверхности; вольфрамат марганца

DOI: 10.1134/S0044461819120065

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) — формирование оксидных слоев на металлах и сплавах в электролитах действием электрических искровых и (или) микродуговых разрядов [1]. Особенности процесса позволяют вводить в состав растущих покрытий компоненты электролита. В зависимости от состава и строения ПЭО-покрытия на алюминии, титане, магнии и их сплавах применяют в качестве защитных [1] и биоинертных [2]. Исследуют применение метода ПЭО для получения материалов ПЭО-слой/металл с определенными магнитными [3], каталитическими [4] и сенсорными свойствами [5].

Функциональные свойства ПЭО-покрытий зависят от разных факторов, в том числе от состава и организации их поверхности. Поэтому установление приемов и закономерностей, позволяющих направленно изменять состав и архитектуру поверхности ПЭО-покрытий на нано- и микроуровне, весьма актуально.

Недавно показано, что отжиг на воздухе титановых образцов с ПЭО-покрытиями многокомпонент-

ного состава может приводить к образованию на их поверхности ансамблей нано- и микрокристаллов [6, 7]. Согласно [6], отжиг при 850°C в течение 1 ч ПЭО-покрытий, сформированных на титане в электролите $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, сопровождается образованием ансамблей нановискеров $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{TiO}_7$ на их поверхности. Полученные материалы активны в окислении CO в CO_2 при температурах выше 200°C. По данным [7], в результате отжига на воздухе при 850°C в течение 10–240 мин нанопластины MnWO_4 заполняют всю поверхность ПЭО-покрытий, полученных на титане в электролите $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$. При этом образцы демонстрируют фотокаталитическую активность в разложении метиленового голубого в водном растворе при облучении светом с длиной волны $\lambda < 400$ нм. В обоих случаях [6, 7] отжиг образцов при промежуточных температурах не проводили.

Цель настоящей работы — изучение влияния окислительного отжига в широком интервале температур

(200–850°C) на состав и архитектуру поверхности Mn-, W-содержащих ПЭО-покрытий на титане на микро- и наноуровне.

Экспериментальная часть

ПЭО-слои формировали на титановых пластинах сплава титана ВТ1-0 (содержание Ti выше 99.6%) размером 2×2 см, толщиной 1 мм. Перед оксидированием для стандартизации поверхности образцы химически полировали до зеркального блеска (8–9-й класс чистоты) в смеси $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$ (по объему) при 70°C. Затем образцы промывали дистиллированной водой и сушили при 70°C на воздухе.

Для получения Mn-, W-содержащих ПЭО-слоев использовали тот же подход, что и в [8] при получении покрытий с каталитическими или магнитными характеристиками. Покрытия формировали в водном электролите, содержащем (моль·л⁻¹): $0.066\text{Na}_3\text{PO}_4 + 0.034\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.006\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.1\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (РВWМn-электролит), — в гальваностатическом режиме при анодной поляризации с эффективной плотностью тока $i = 0.1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 10 мин. Источник тока, устройство ячейки для формирования покрытий аналогичны описанным в [8]. После анодирования образцы промывали проточной водопроводной водой, ополаскивали дистиллированной, высушивали в сушильном шкафу при ~70°C.

Полученные образцы с ПЭО-покрытиями отжигали в муфельной печи на воздухе при температурах 200, 350, 500, 700 или 850°C на протяжении 4 ч. Каждый раз отжигали новую партию образцов. Их помещали в холодную печь. После достижения и стабилизации нужной температуры образцы выдерживали в печи 4 ч. Образцы вынимали из печи, остывшей до комнатной температуры.

Толщину покрытий определяли с помощью вихревого толщиномера ВТ 201 (Россия) как среднее значение из не менее чем 25 измерений на обеих сторонах образца. Рентгенограммы образцов с покрытиями получали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α -излучении по стандартной методике. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) использовали программу поиска EVA с банком данных PDF-2. Морфологию и элементный состав поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония) с энергодисперсионным спектрометром UltraDry (ThermoScientific, USA). Перед исследованиями на образцы напыляли золото. Используя энергодисперсионную приставку, исследовали как усредненный состав поверхности при сканировании площадок размерами ~60 × 80 мкм, так и состав характерных образований, фокусируя анализирующий луч на площадках меньших размеров (от ~50 × 50 нм и выше).

Принципиальных изменений в фазовом составе покрытий до температуры отжига 500°C не наблюдается (рис. 1). На рентгенограммах имеются пики, соответствующие оксиду титана в модификации анатаз. Отжиг при температуре 700°C приводит к образованию в составе покрытий кристаллических фаз оксида титана в модификации рутил и вольфрамата марганца MnWO_4 . После отжига при 850°C в составе покрытий наряду с рутилом определяются кристаллические фазы, которые можно отнести как к $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, так и к $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$. Кристаллический MnWO_4 в этом случае не обнаружен. Таким образом, согласно полученным данным покрытия имеют разный фазовый состав после отжига на воздухе при температурах до 500, 700 и 850°C.

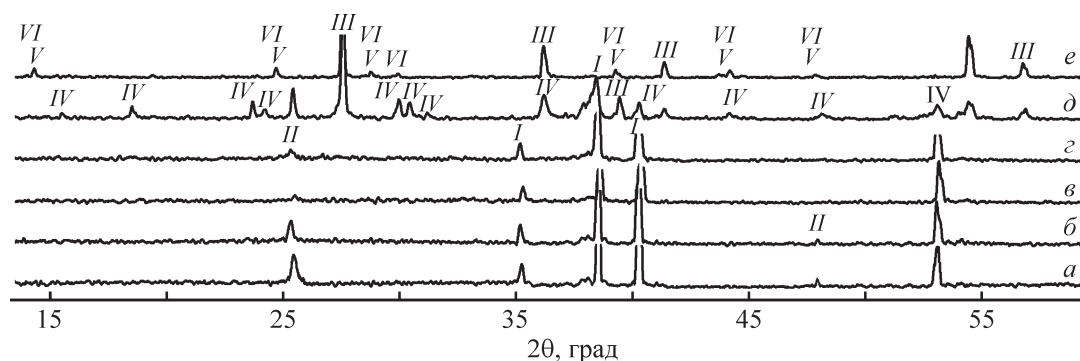


Рис. 1. Влияние температуры отжига на фазовый состав покрытий.

a — образец до отжига; температура отжига (°C): *б* — 200, *в* — 350, *г* — 500, *д* — 700, *е* — 850.

Обозначения кристаллических фаз: *I* — Ti, *II* — $\text{TiO}_2(\text{a})$, *III* — $\text{TiO}_2(\text{p})$, *IV* — MnWO_4 , *V* — $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, *VI* — $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$.

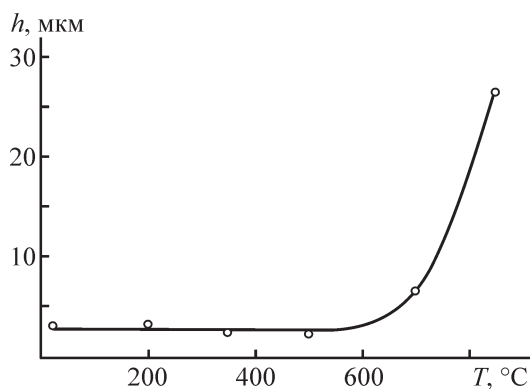


Рис. 2. Влияние температуры отжига на толщину покрытий.

Подобным образом от температуры отжига зависит толщина покрытий (рис. 2). До 500°C толщина покрытий не изменяется. Выше температуры отжига 700°C происходит ее рост. Рост толщины связан с окислением титановой основы вследствие высокотемпературной диффузии кислорода [9].

Электронно-микроскопические исследования поверхности показали, что после отжига при температурах до 500°C поверхность покрытий по составу и морфологии идентична (см. таблицу, рис. 3). После отжига при 700 и 850°C на поверхности покрытий

присутствуют нано- и микрокристаллы (рис. 3, 4), по форме напоминающие прямые правильные призмы. Для образцов, отожженных при 700°C, сечением кристаллов является ромб (рис. 4, в), характерные размеры боковых граней — длина 0.25–1.5 мкм, ширина — 50–500 нм. Для образцов, отожженных при 850°C, сечением кристаллов является шестиугольник (рис. 4, е), длина и ширина боковых граней составляют 140–850 нм и 50–200 нм соответственно.

В таблице представлены данные по среднему элементному составу поверхности и кристаллов после отжига при 700 и 850°C. Наличие углерода в составе поверхностного слоя и кристаллов может быть связано как со встраиванием его из электролита (ацетат-ионы), так и с загрязнением поверхности. Поверхность образцов, отожженных при 700 и 850°C, состоит из участков, занятых кристаллами и свободных от них. Поэтому в этом случае содержание титана заметно выше, а концентрации элементов электролита ниже, чем в составе кристаллов.

В обоих случаях состав кристаллов согласуется с данными рентгенофазового анализа (рис. 1). В составе кристаллов на поверхности образцов, отожженных при 700°C, присутствуют в заметных количествах марганец и вольфрам. РФА показывает наличие в составе покрытий вольфрамата марганца. Логично

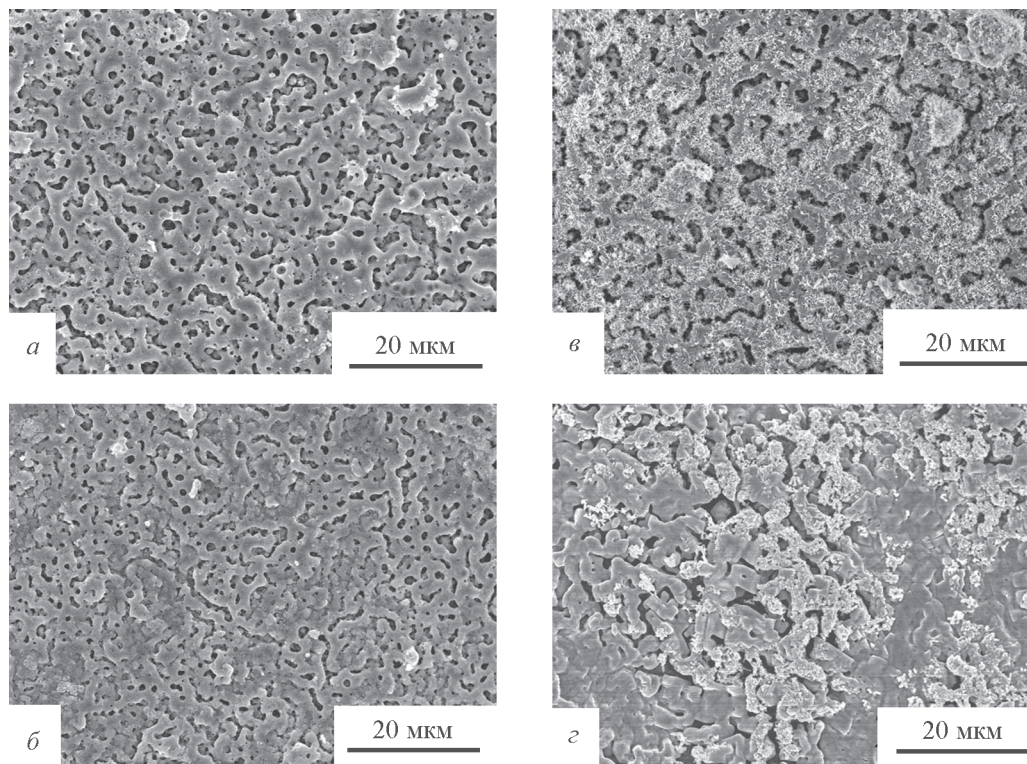


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности покрытий после отжига при 350 (а), 500 (б), 700 (в) и 850°C (г).

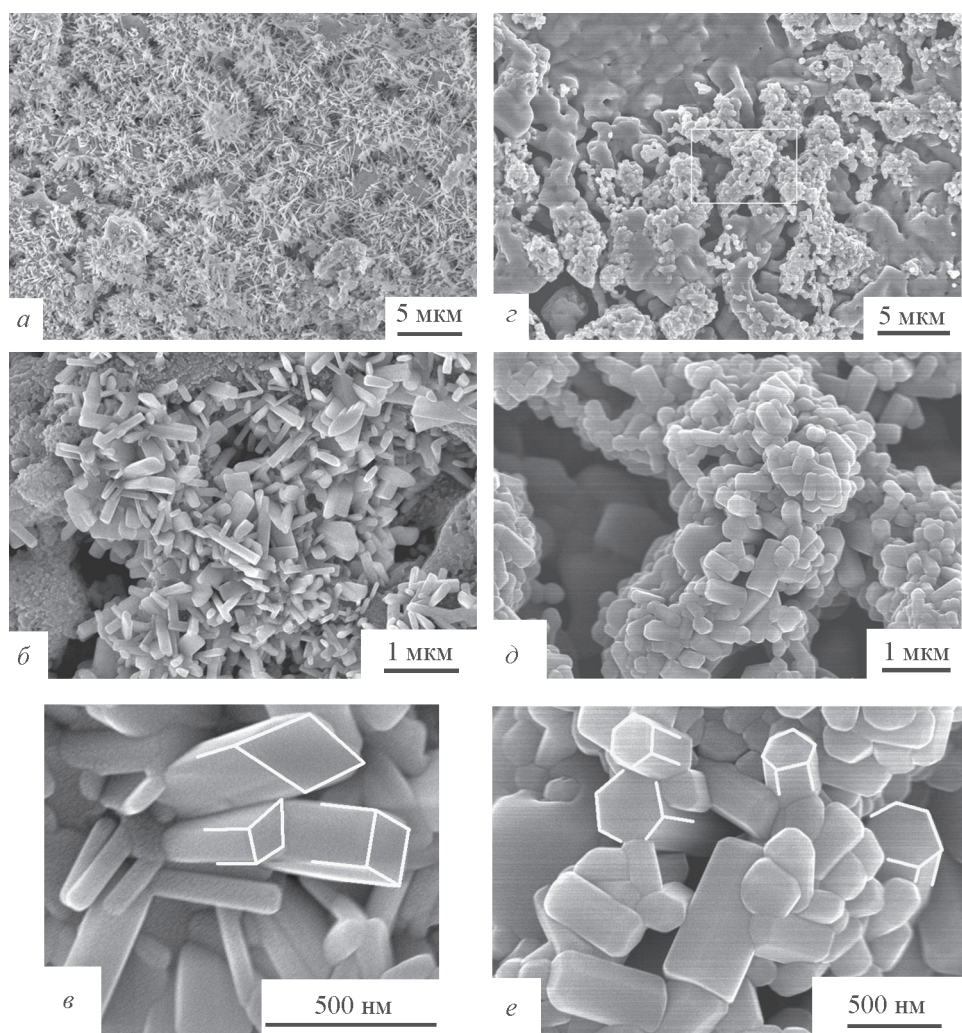


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности покрытий после отжига при 700 (а–в) и 850°C (г–е).

Влияние температуры отжига на элементный состав покрытий и кристаллитов

T, °C	Объект	Элементный состав, ат%						
		C	O	Na	P	Ti	Mn	W
Исходное покрытие	Поверхность	18.5	50.6	—	0.1	16.5	12.8	1.5
350	Поверхность	15.0	55.9	1.5	1.7	17.7	6.3	1.9
500	Поверхность	12.4	56.2	2.1	2.0	19.6	5.9	1.8
700	Поверхность	19.9	48.6	0.2	0.6	18.2	8.2	4.3
	Кристаллиты	22.6	49.3	—	0.1	4.3	15.5	8.2
850	Поверхность	3.0	55.2	4.5	—	27.7	9.5	0.1
	Кристаллиты	6.2	55.0	5.4	—	12.6	20.6	0.2

предположить, что состав микро- и нанокристаллов — MnWO_4 .

В составе кристаллов, образовавшихся на поверхности образцов после отжига при 850°C , отсутствует вольфрам, но содержатся заметные количества марганца, титана и натрия. Учитывая данные РФА (рис. 1), можно предположить, что состав микро- и нанокристаллов в этом случае — $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$.

Термостимулированный рост кристаллов на поверхности образцов, очевидно, связан с массопереносом вследствие высокотемпературных диффузионных процессов. Согласно [7], рост кристаллов MnWO_4 в результате отжига при 850°C обусловлен термодиффузией компонентов электролита, аккумулированных в пористой матрице слоя TiO_2 , а также наличием Mn- и W-содержащих зародышей на поверхности исходного ПЭО-покрытия. При этом первоначально кристаллы растут в порах и окрестностях пор. По-видимому, аналогичный механизм реализуется и в нашем случае — кристаллы преимущественно концентрируются вокруг пор (рис. 4, б, д). В то же время нельзя исключить влияние на рост кристаллов диффузии титана на поверхность и кислорода внутрь покрытий, о чем свидетельствует рост их толщины (рис. 2). В работе [9] наряду с окислением титановой основы вследствие диффузии кислорода наблюдали одновременный выход титана на поверхность с образованием кристаллов рутила, первоначально в области пор. При этом резко возрастала толщина покрытий, что наблюдается и в нашем случае.

Согласно полученным данным, состав кристаллов зависит от температуры отжига первоначально сформированных образцов. Кристаллы, близкие по составу к MnWO_4 , образуются в результате отжига при 700°C . Кристаллы, образовавшиеся после отжига при 850°C , не содержат вольфрама, но содержат натрий. Их вероятный состав — $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$. Отсутствие вольфрама на поверхности после отжига исходных образцов при 850°C можно объяснить разложением аккумулированного в порах Na_2WO_4 и сублимацией WO_3 . Известно, что оксиды вольфрама возгоняются при температурах выше 800°C [10]. Образование $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, очевидно, связано с диффузией натрия, марганца и титана из пор на поверхность ПЭО-покрытий.

Сравнение результатов, полученных в настоящей работе и в [7], показывает, что между ними есть как сходство, так и различие. Общее — образование нано- и микрокристаллов MnWO_4 на поверхности. Однако в наших экспериментах кристаллы MnWO_4 появлялись после отжига при 700°C , а не при 850°C . В последнем случае мы не обнаружили вольфрама в

поверхностном слое, а вероятный состав кристаллов на поверхности — $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$. Различие полученных данных может быть связано с различиями в концентрациях компонентов использованных электролитов, режимах формирования ПЭО-покрытий, а также в условиях отжига образцов на воздухе.

Выводы

Таким образом, при окислительном отжиге при температурах до 500°C состав и архитектура поверхности Mn- и W-содержащих ПЭО-покрытий на титане неизменны. После отжига при температурах 700 и 850°C на поверхности установлено наличие правильно ограниченных микро- и нанокристаллов. Кристаллы, образованные после отжига при 700°C , — правильные четырехугольные призмы предположительного состава MnWO_4 . Кристаллы, образованные после отжига при 850°C , — правильные шестиугольные призмы предположительного состава $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$. Результаты работы показывают, что, изменяя температуру окислительного отжига, можно управлять архитектурой и составом поверхности гетерогенных оксидных покрытий на титане.

Финансирование работы

Работа частично выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2018-0001, и частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 18-03-00418.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кишин Кирилл Николаевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9013-4656>

Руднев Владимир Сергеевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1953-5617>

Лукиянчук Ирина Викторовна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Васильева Марина Сергеевна, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6716-1373>

Кайдалова Таисия Александровна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2249-9087>

Список литературы

- [1] Jiang B. L., Wang Y. M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys // Surface

- engineering of light alloys. Aluminium, magnesium and titanium alloys / Ed. Hanshan Dong. Woodhead Publ. Ltd, 2010. P. 110–154.
- [2] Kaluđerović M. R., Schreckenbach J. P., Graf H. L. Titanium dental implant surfaces obtained by anodic spark deposition — From the past to the future // Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl. 2016. V. 69. P. 1429–1441. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.068>
- [3] Jagminas A., Ragalevicius R., Mazeika K., Reklaitis J., Jasulaitiene V., Selskis A., Baltrunas D. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate // J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. N 2. P. 271–277. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0820-7>
- [4] Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Майба М. В. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана: монография. Нац. техн. ун-т «Харьков. политехн. ин-т». Харьков: НТУ ХПИ, 2015. С. 142–145.
- [5] El Achhab M., Schierbaum K. Structure and hydrogen sensing properties of plasma electrochemically oxidized titanium foils // Procedia Eng. 2012. V. 47. P. 566–569. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.210>
- [6] Jiang Y. N., Liu B. D., Yang W. J., Yang L., Li S. J., Liu X. Y., Zhang X. L., Yang R., Jiang X. Crystalline (Ni_{1-x}CO_x)₅TiO₇ nanostructures grown in situ on a flexible metal substrate used towards efficient CO oxidation // Nanoscale. 2017. V. 9. N 32. P. 11713–11719. <https://doi.org/10.1039/c7nr02633a>
- [7] Jiang Y. N., Liu B. D., Yang W. J., Yang B., Liu X. Y., Zhang X. L., Mohsin M.A., Jiang X. New strategy for the in situ synthesis of single-crystalline MnWO₄/TiO₂ photocatalysts for efficient and cyclic photodegradation of organic pollutants // Cryst. Eng. Comm. 2016. V. 18. N 10. P. 1832–1841. <https://doi.org/10.1039/c5ce02445e>
- [8] Лукиянчук И. В., Руднев В. С., Устинов А. Ю., Морозова В. П., Адигамова М. В., Тырина Л. М., Черных И. В. Бифункциональные Fe-содержащие покрытия, сформированные на сплаве алюминия плазменно-электролитическим оксидированием // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 11. С. 1776–1780 [Lukiyanchuk I. V., Rudnev V. S., Ustinov A. Yu., Morozova V. P., Adigamova M. V., Tyrina L. M., Chernykh I. V. Bifunctional Fe-containing coatings formed on aluminum by plasma-electrolytic oxidation // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 11. P. 1686–1690. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110092>].
- [9] Руднев В. С., Малышев И. В., Лукиянчук И. В., Курявый В. Г. Состав, строение поверхности и температурное поведение композиций ZrO₂ + TiO₂/Ti и ZrO₂ + CeO_x + TiO₂/Ti, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 391–397 [Rudnev V. S., Malyshev I. V., Lukiyanchuk I. V., Kuryavyi V. G. Composition, surface structure and thermal behavior of ZrO₂ + TiO₂/Ti and ZrO₂ + CeO_x + TiO₂/Ti composites formed by plasma-electrolytic oxidation // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. N 4. P. 455–461. <https://doi.org/10.1134/S207020511203015X>].
- [10] Lassner E., Schubert W. D. Tungsten — Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. Springer-Verlag New York Inc., 2012. P. 86.