

На правах рукописи



КИЛИН Кирилл Николаевич

**Анодные покрытия с оксидами
и фосфатами циркония на
алюминии и титане**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии
наук Институте химии ДВО РАН (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель Доктор химических наук
Владимир Сергеевич РУДНЕВ

Официальные оппоненты Доктор химических наук
Лидия Глебовна КОЛЗУНОВА
Кандидат химических наук, доцент
Андрей Павлович АРТЕМЬЯНОВ

Ведущая организация Учреждение Российской академии наук
Институт неорганической химии СО РАН им.
А.В. Николаева

Защита состоится «_____» _____ 2011 года в _____ часов
на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии
ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159,
Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке
ДВО РАН.

Автореферат разослан «_____» _____ 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.х.н.



О.В. Бровкина

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Материалы, в том числе, покрытия и тонкие пленки на основе оксидов и фосфатов циркония применяют как ионообменные материалы, ионные проводники, термостойкие материалы и защитные покрытия, биоинертные слои, в качестве катализаторов и носителей каталитически активных соединений. Оксид циркония обладает высокой светоотражательной способностью. Поэтому совершенствование известных и развитие новых подходов получения материалов, покрытий, тонких пленок на основе оксидов и фосфатов циркония весьма актуально.

Одним из физико-химических методов формирования при комнатной температуре на поверхности вентильных металлов и сплавов (Al, Ti, Mg, Ta, Zr, Nb и другие) многокомпонентных оксидно-фосфатных поверхностных слоев является плазменно-электролитическое оксидирование. ПЭО - электрохимическая анодная обработка при напряжениях, вызывающих протекание в приэлектродной области электрических искровых или дуговых разрядов. Метод позволяет формировать покрытия, состоящие как из оксидов обрабатываемого металла или сплава, так и слои с включением оксидов или соединений на основе компонентов электролита.

Для получения методом ПЭО ZrO_2 -содержащих оксидных слоев в настоящее время изучают преимущественно два подхода. Первый - применение электролитов с фторокомплексами Zr(IV), например, водных растворов K_2ZrF_6 , второй - применение электролитов-суспензий с дисперсными частицами ZrO_2 определенных размеров и полиморфных состояний. В обоих случаях данные по закономерностям образования, строению, составу, свойствам покрытий не полны. Не оптимизированы условия формирования слоев во взаимосвязи с их свойствами, не развиты альтернативные подходы, не изучалось применение ПЭО для формирования структур с фосфатами Zr(IV). Все это сдерживает применение метода ПЭО для получения функциональных оксидно-фосфатных цирконийсодержащих поверхностных структур на металлах и сплавах.

Из литературы следует: покрытия с фосфатами Zr(IV), по-видимому, могут быть получены методом ПЭО в электролитах с полифосфатными комплексами Zr(IV); перспективным электролитом для формирования покрытий с ZrO₂ может быть водный раствор Zr(SO₄)₂; оптимизация условий формирования светоотражающих покрытий позволит рекомендовать их для декоративных и иных целей.

Цель работы состояла в развитии представлений о закономерностях направленного формирования методом плазменно-электролитического оксидирования на алюминии и титане анодных покрытий с оксидами и фосфатами циркония, в исследовании их состава, строения и физико-химических свойств.

Основные научные задачи, решаемые в работе:

- установить закономерности роста, состав и строение покрытий на титане в электролитах с полифосфатными комплексами Zr(IV), получить данные о взаимосвязи их с величиной мольного отношения $n = [\text{полифосфат}]/[\text{Zr}^{4+}]$ в электролите;

- выяснить закономерности роста покрытий в электролите с Zr(SO₄)₂, изучить влияние величины pH раствора на их состав и строение;

- определить светоотражательные характеристики покрытий с ZrO₂ на алюминии, полученных в электролите с K₂ZrF₆, в том числе, во взаимосвязи с условиями формирования, оценить стойкость их к воздействию ультрафиолета.

Научная новизна. Впервые показано, что для формирования методом ПЭО на титане покрытий с фосфатами циркония могут быть применены электролиты с полифосфатными комплексами Zr(IV). Установлены закономерности влияния величины мольного отношения $n=[\text{полифосфат}]/[\text{Zr}^{4+}]$ в электролите на состав и толщину формируемых покрытий. Обнаружен полислойный механизм роста покрытий. Выявлены закономерности формирования покрытий с оксидами циркония на титане в электролите с Zr(SO₄)₂, влия-

ния на их состав величины рН раствора, биполярного тока. Определено влияние условий формирования на светоотражательные свойства покрытий, сформированных на сплавах алюминия в электролите с K_2ZrF_6 , их стойкость к воздействию ультрафиолетового света.

Практическая значимость работы. Расширены представления о применении метода ПЭО для направленного формирования на титане и алюминии оксидно-фосфатных цирконийсодержащих покрытий с определенными составом, строением, толщиной и свойствами. Установленные закономерности формирования покрытий в электролитах с полифосфатными комплексами Zr(IV) могут составить основу разработки подходов формирования методом ПЭО покрытий с оксидами и фосфатами элементов IV группы Периодической таблицы или их смесей. Оптимизированы условия формирования на алюминии и его сплавах ZrO_2 -содержащих покрытий с максимальными светоотражательными характеристиками. Данные покрытия рекомендованы нами для декоративной отделки изделий из алюминия и его сплавов, в качестве светоотражающих слоев на конструкциях из алюминия и его сплавов. Предложен способ формирования методом ПЭО покрытий с ZrO_2 в моноклинной и тетрагональной модификациях или покрытий с нужным отношением фаз ZrO_2/TiO_2 . Формируемые по данному способу композиции ZrO_2+TiO_2/Ti применяются в лабораторной практике Института химии ДВО РАН как металлоксидные носители каталитически активных соединений и металлов при изготовлении гетерогенных катализаторов. Эти катализаторы исследуются в Институте химии ДВО РАН в катализе реакции окисления CO в CO_2 , в качестве катализаторов дожигания биогазов на кафедре «Энергетики и технологий защиты окружающей среды» Технического университета г. Зюген, Германия, как катализаторы отработанных газов двигателей внутреннего сгорания во ВГУЭС, г. Владивосток, как катализаторы конверсии углеводородов в Институте катализа СО РАН, г. Новосибирск. Разработан способ формирования методом ПЭО на титане слоев с ZrP_2O_7 . Покрытия с ZrO_2 или ZrP_2O_7 рекомендованы нами как защитные, покрытия с ZrP_2O_7 - для применения в ката-

лизе. По результатам работы получено два патента РФ.

Соответствие паспорту научной специальности: диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 5 «изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

Достоверность полученных результатов обеспечена проведением комплексных исследований покрытий взаимодополняющими физико-химическими методами: рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов, рентгеноэлектронной и лазерной масс-спектрологии, электронной сканирующей микроскопии, электрохимическими импедансными исследованиями, а так же воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей экспериментальных данных.

На защиту выносятся:

- установленные закономерности роста, состав, строение покрытий на титане, формируемых в электролитах с полифосфатными комплексами Zr(IV), влияние на закономерности роста и состав величины мольного отношения $n = [\text{полифосфат}]/[\text{Zr}^{4+}]$ в электролите;

- выявленные закономерности роста, состав, строение покрытий, образуемых методом ПЭО на титане в электролите с $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, влияние на эти характеристики величины pH электролита;

- результаты исследований светоотражательных характеристик покрытий с ZrO_2 на алюминии, полученных в электролите с K_2ZrF_6 , стойкости их к воздействию ультрафиолетового света, установленные зависимости состава покрытий, а также их коэффициента светоотражения от условий формирования.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены или представлены на Российских и Международных конференциях и симпозиумах. В том числе, на II и IV Международном симпозиуме «Химия и химическое об-

разование» (2000 и 2007 г., Владивосток); на Международной конференции «Слоистые композиционные материалы» (2001, Волгоград); на Международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов (II и III Самсоновские чтения)» (2002 и 2006 г., Хабаровск); на Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (2004 г., Волгоград); на VII Российской конференции «Механизмы каталитических реакций. MCR7» (2006 г., Санкт-Петербург); на Общероссийской конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (2007 г., Томск); на Международной конференции по химической технологии ХТ*07 (2007 г., Москва).

Публикации. Содержание диссертационной работы изложено в 19 публикациях. В том числе в 7 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 2-х патентах РФ, 10 материалах и тезисах докладов на конференциях.

Личный вклад автора заключался в анализе литературных данных, получении экспериментальных данных, их обработке и обсуждении, участии в подготовке публикаций. Часть экспериментальных данных получена при участии н.с. Т.П. Яровой и к.х.н. П.М. Недозорова. Экспериментальные исследования влияния токовых условий формирования покрытий в электролите $Zr(SO_4)_2$ выполнены совместно с аспирантом И.В. Малышевым.

Диссертационная работа выполнена под руководством д.х.н. Владимира Сергеевича Руднева, которому принадлежит постановка проблемы, определение целей и задач исследования, участие в обсуждении результатов и подготовке публикаций. Автор выражает признательность научному руководителю, а также д.т.н. профессору П.С. Гордиенко, под руководством которого была получена часть результатов по светоотражательным параметрам покрытий.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков, 17 таблиц и список литературы

из 151 наименования.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ по теме «Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ и материалов, в том числе наноразмерных, с уникальными свойствами, перспективными для морских технологий и техники» (№ государственной регистрации 01.2009.64163). Работа выполнялась в рамках гранта РФФИ № 09-03-98511-р_восток_a «Многокомпонентные оксидные слои на металлах» и программы фундаментальных исследований отделения ОХНМ Президиума РАН "Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов".

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, указаны основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава - литературный обзор, в котором рассмотрены физические и химические свойства фосфатов, оксидов циркония, области применений материалов и покрытий на их основе. Приведены данные по свойствам некоторых водорастворимых солей циркония и их водных растворов. Рассмотрены основы метода плазменно-электролитического оксидирования, развитые к настоящему времени подходы применения данного метода для формирования на металлах и сплавах вентильной группы оксидных покрытий, содержащих цирконий.

Во второй главе изложено методическое обеспечение эксперимента.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований закономерностей роста, состава и строения покрытий на титане, формируемых в электролитах с полифосфатными комплексами Zr(IV), в электролите с $Zr(SO_4)_2$, результаты исследований светоотражательных характеристик покрытий с ZrO_2 на алюминии. В каждом разделе сформулированы вытекающие из эксперимента выводы и заключения.

Формирование и состав покрытий в электролитах с полифосфатными комплексами Zr(IV). Нам не известны, предшествующие нашим, публикации

по особенностям формирования покрытий с фосфатами четырехвалентных металлов методом ПЭО в электролитах с полифосфатными комплексами Me(IV). В экспериментах использовали электролиты с гексаметафосфатом натрия $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (30 г/л) или триполифосфатом $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (30 г/л) и дисульфатом циркония $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Покрытия формировали на титане ВТ1-0, при плотности тока, если это специально не оговаривается, $j = 8 \text{ А/дм}^2$ меняя мольное отношение $n = [\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}]/[\text{Zr}^{4+}]$ в электролите.

Изучаемый подход позволяет формировать на вентильных металлах цирконийсодержащие оксидно-фосфатные покрытия, рис.1, 2, табл.1, а установленные закономерности в поведении $C=f(n)$ и $d=f(n)$ аналогичны наблюдаемым при формировании покрытий в электролитах с полифосфатными комплексами Me(II) и Me(III), установленным в предшествующих нашим работам. Аналогичные изменения в составе и толщине формируемых пленок наблюдаются при использовании растворов с $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ (табл. 1). То есть, установленные закономерности $C=f(n)$ и $d=f(n)$ носят общий характер для электролитов с полифосфатными комплексами разнозарядных металлов.

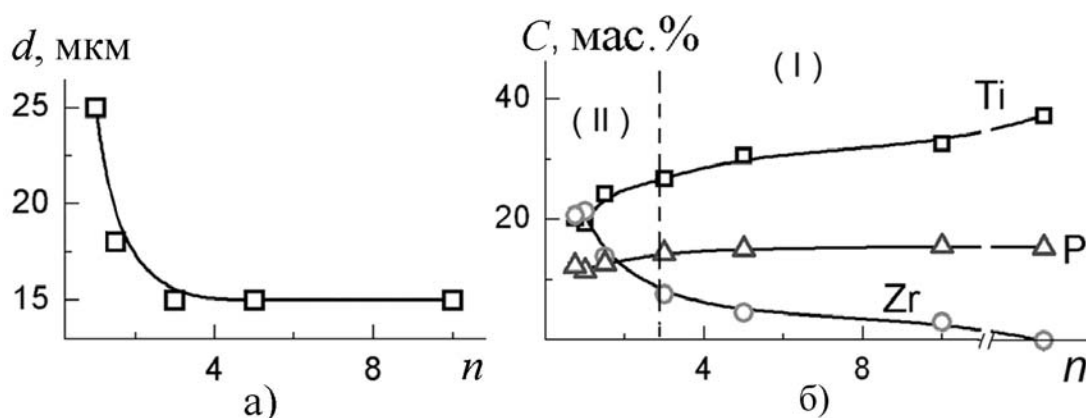


Рис. 1. Влияние величины $n = [\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}]/[\text{Zr}^{4+}]$ в электролите на толщину (а) и элементный состав (б), полученных в течение 10 мин на сплаве титана оксидно-фосфатных слоев.

По мере понижения величины n в электролите, когда $n \geq 3$, в составе формируемых пленок происходит постепенное уменьшение содержания титана с 37 до 27 мас. % и увеличение содержания циркония до 7 мас. %. Количество фосфора в пленках при этом не меняется и составляет ~14,5-15,6 мас.%, толщина пленок в этом диапазоне значений n также практически по-

стоянна ~15-16 мкм. При $n < 3$ растворы выделяют взвесь в виде гидратированных частичек гексаметафосфата Zr(IV). Одновременно, начиная с момента выделения электролитами твердых частичек, наблюдаются, при дальнейшем уменьшении n , заметные изменения содержания циркония (от 7 до 20) и титана (от 27 до 20 мас. %) в формируемых слоях, рост толщины покрытий до 24-25 мкм.

Таблица 1

Влияние природы полифосфата и величины n в электролите на pH раствора, толщину d и элементный состав (мас.%) покрытий на техническом титане ВТ1-0

n	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$					$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$				
	pH	d , мкм	Ti	Zr	P	pH	d , мкм	Ti	Zr	P
-*	6	16	37,2	-	15,4	10	21	36,0	-	11,9
3	6	15	26,8	7,6	14,5	7,5	22	27,0	12,1	11,6
1,5	4	18	24,3	13,9	12,7	5,5	24	20,9	18,6	10,7

Примечание: * - без добавок соли циркония; условия формирования покрытий $j=8 \text{ А/дм}^2$, $t=10$ минут.

Эксперименты показали, что при временах формирования равных или более 10 мин в электролитах с $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ и $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ при $n \leq 1$, а в электролитах с $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ для любых n , в том числе и в растворе одного полифосфата, на первичной пленке образуются участки вторичного слоя, рис. 2.

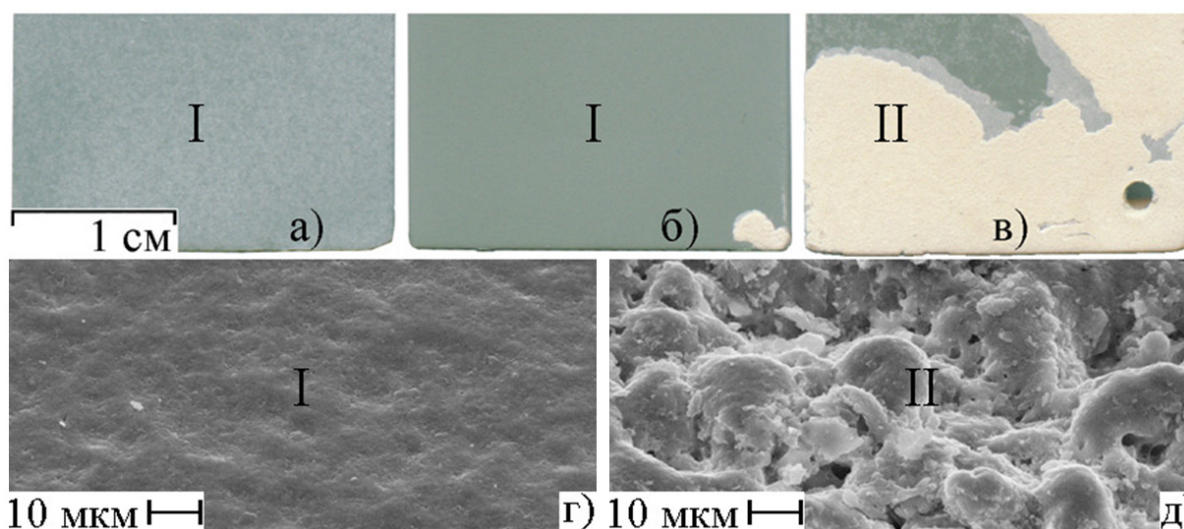


Рис. 2. Организация поверхности первичного I (а, б, г) - $t_\phi=5$ мин, и вторичного II (в, д) - $t_\phi=20$ мин, слоев. Электролит $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, $n=0,5$, $j = 8 \text{ А/дм}^2$.

Толщина вторичного слоя («ступеньки») составляет 50-90 мкм. С тече-

нием времени вторичные слои расширяются, сливаются, занимают всю поверхность. Образуются полислойные структуры. Вторичные слои растут симметрично с обеих сторон образца под действием распространяющихся электрических разрядов. Скорость роста второго слоя при использованной плотности тока $\sim 0,3 \text{ см}^2/\text{мин}$.

Первичный слой покрытий плотный. Вторичный слой характеризуется развитой поверхностью, с впадинами, поднятиями, с размерами $\sim 10 \text{ мкм}$, рис. 2. На поверхности видны устья пор, на снимке окрашенные в черный цвет, с диаметром $\sim 1 \text{ мкм}$. Во вторичном слое выше содержание фосфора, но заметно меньше количество циркония, табл. 2. В первичном слое присутствует кристаллический ZrO_2 , тогда как во вторичном ZrP_2O_7 и в следовых количествах соединения $\text{Na}_2\text{ZrP}_2\text{O}_9$ и $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, рис. 3.

Таблица 2

Элементный и фазовый составы первичных и вторичных слоев, полученных на сплаве титана ВТ1-0 в электролите $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, $n = 0,5$

Слой	Элементный состав, мас. %				Фазовый состав
	Ti	Zr	P	Na	
Первичный	13,5	40,6	7,2	0,2	ZrO_2
Вторичный	10,0	27,6	13,0	0,4	ZrP_2O_7

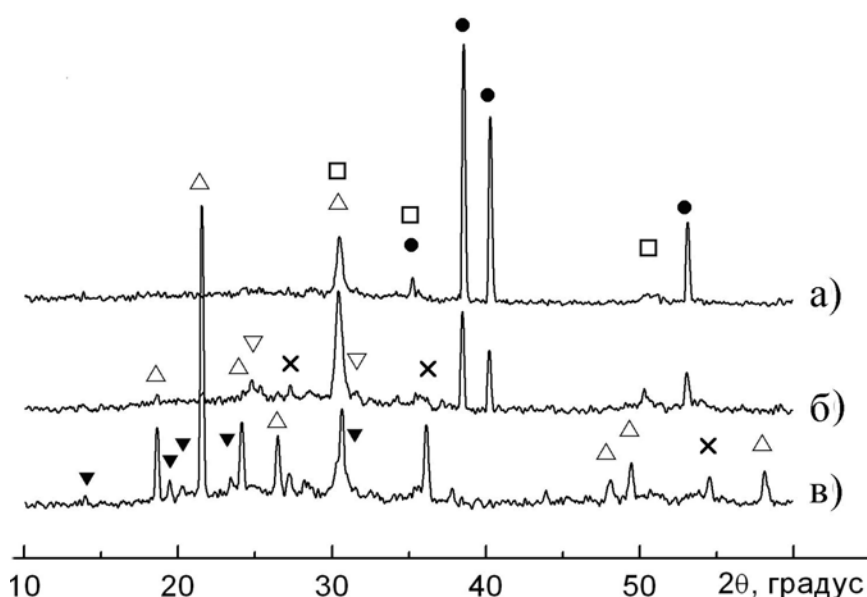


Рис. 3. Фазовый состав слоев, сформированных на сплаве титана ВТ1-0 в электролите с $n=0,5$ за различное время, мин: а) - 5, б) - 10 (первичный слой), в) - 15, (первичный+вторичный слой): \square – ZrO_2 ; \bullet – Ti; Δ – ZrP_2O_7 ; \times – TiO_2 , ∇ – $\text{Na}_2\text{ZrP}_2\text{O}_9$, \blacktriangledown – $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

При избытке в электролите $Zr(SO_4)_2$ ($n=0,5$) сформировали покрытия, содержащие кристаллический ZrO_2 . Этот факт показывает возможность получения покрытий с ZrO_2 в однокомпонентном электролите $Zr(SO_4)_2$.

После отжига на воздухе при температуре $800^\circ C$ в пленках дополнительно кристаллизуются ряд фосфатов: $Ti_4P_6O_{23}$ и TiP_2O_7 (в электролите с полифосфатом); $Ti_{0,8}Zr_{0,2}P_2O_7$ (когда $3 \leq n < 10$); $NaZr_2(PO_4)_3$ (при $n \leq 1$).

Отмеченные особенности в изменении состава поверхностных слоев с величиной n или при отжиге на воздухе, в термическом поведении покрытий согласуются с данными рентгеноэлектронной спектроскопии, рис. 4.

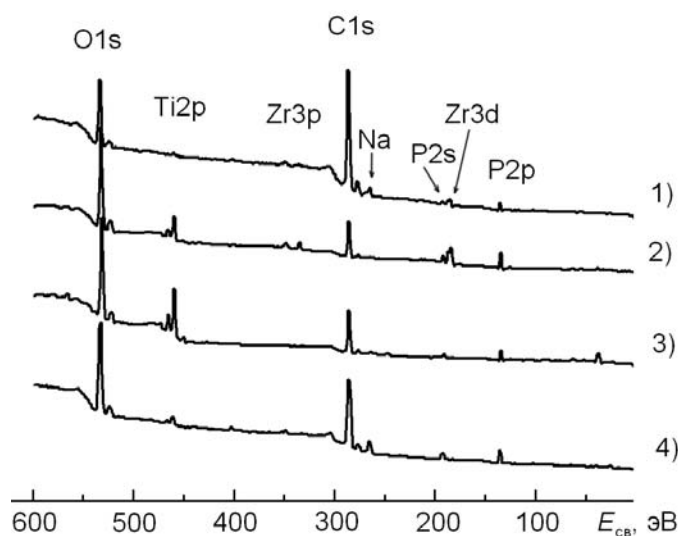


Рис. 4. Рентгеноэлектронные спектры покрытий до отжига (1 и 4) и после (2 и 3): 1) покрытие сформировано в электролите $Na_6P_6O_{18} + Zr(SO_4)_2$, $n=1,5$ (покрытие с цирконием); 4) покрытие получено в электролите $Na_6P_6O_{18}$ (без циркония); 2) покрытие с цирконием после отжига при $800^\circ C$; 3) покрытие без циркония после отжига при $800^\circ C$.

Из значений энергии связи следует, что фосфор на поверхности находится в высокой степени окисления, соответствующей группировкам $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-} , PO_3^- . Состояние циркония и титана – (+4). На поверхности обоих образцов имеется значительное количество углерода. Поскольку линия углерода присутствует и в образцах подвергнутых ионному травлению, то, очевидно, что наличие углерода не связано с внешними загрязнениями, а следствие, либо растворения в электролите атмосферного углекислого газа, либо, что менее вероятно, связывания углерода оксидным слоем при хранении образцов (сорбция CO_2 , CO из воздуха). Согласно значениям энергий связи углерод во внутренней части покрытий может быть в составе карбидов.

В толще покрытий присутствует титан в степени окисления +2, а также, по мере перемещения в глубину покрытий, уменьшается содержание окис-

ленного фосфора при одновременном увеличении восстановленного, находящегося, возможно, в составе фосфидов, рис. 5. Последние факты важны для развития представлений о ПЭО и механизмах образования методом ПЭО покрытий.

Таким образом, впервые показано, что применение водных электролитов с полифосфатными комплексами Zr(IV) позволяет методом ПЭО формировать на титане поверхностные слои, содержащие оксиды и фосфаты титана и циркония. Изменение отношения $n = [\text{полифосфат}]/[\text{Zr}^{4+}]$ в электролите позволяет направленно влиять на состав, строение и толщину покрытий.

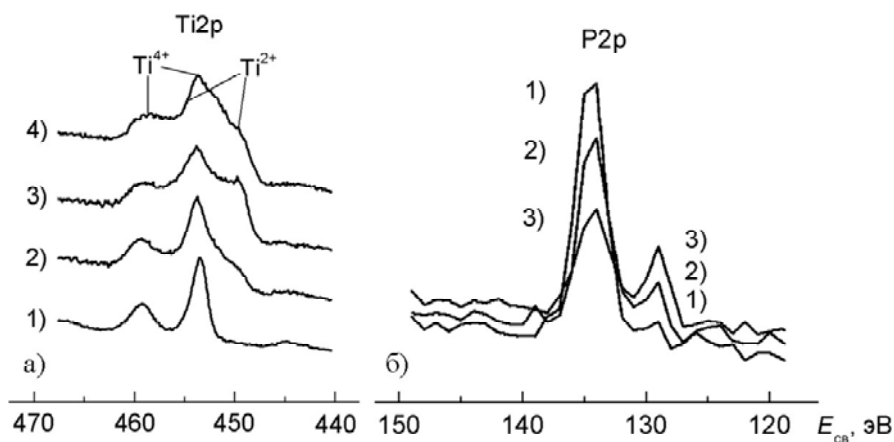


Рис. 5. Изменения в спектрах РЭС после травления покрытий, отожженных при 800°C . Время травления, мин: а) 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 60; б) 1 – 5; 2 – 15; 3 – 60.

Зависимости состава и толщины слоев от величины n в электролите, механизмы образования покрытий в электролитах с полифосфатными комплексами Me(II), Me(III) и Me(IV) подобны, то есть носят общий характер. В случае электролитов с полифосфатными комплексами Zr(IV), в зависимости от длительности обработки, образуются моно- или полислойные поверхностные структуры. Первичные слои толщиной 15-25 мкм содержат кристаллический ZrO_2 , вторичные, толщиной 50-90 мкм, содержат кристаллический ZrP_2O_7 . Отжиг образцов на воздухе при температуре 800°C приводит к дополнительной кристаллизации в покрытиях ряда оксидов и фосфатов титана и циркония, в том числе, TiP_2O_7 , $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Покрытия содержат углерод, предположительно в составе карбидов. Установленные закономерности могут составить основу разработки подходов формирования методом ПЭО покрытий с оксидами и фосфатами элементов IV группы Периодиче-

ской системы или их смесей.

Формирование, состав и некоторые свойства оксидных слоев в электролитах с сульфатом циркония. Для формирования методом ПЭО ZrO_2 -содержащих покрытий на поверхности вентильных металлов в настоящее время применяют преимущественно водные растворы фторокомплексов $Zr(IV)$, например, K_2ZrF_6 или Na_2ZrF_6 . Однако в связи с наличием химически активных фторид-ионов данные электролиты экологически небезопасны. Актуален поиск более экологически приемлемых электролитов и подходов. Как показано в предыдущем разделе, в электролите, содержащем $Zr(SO_4)_2$, на титане образуются покрытия, содержащие ZrO_2 . Из литературного обзора следует, что в водных растворах данной соли присутствуют анионные комплексы, включающие цирконий, что необходимо для формирования методом ПЭО цирконийсодержащих покрытий. В литературе описаны эксперименты по формированию методом ПЭО в электролите с $Zr(SO_4)_2$ на сплаве титана покрытий, содержащих кристаллические фазы TiO_2 и $ZrTiO_4$. Учитывая эти факты, нами выполнены исследования особенностей образования методом ПЭО, состава и некоторых характеристик покрытий в водном растворе $Zr(SO_4)_2$.

Электролит готовили растворением в дистиллированной воде 35 г/л $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ при нагревании до $60^\circ C$ с перемешиванием. Величину pH меняли, добавляя в электролит заданные порции 1М NaOH. Поверхностные слои формировали на образцах из технического титана ВТ1-0 при анодной поляризации, эффективная плотность тока $j=8$ А/дм², продолжительность обработки 10 мин. Температура электролита не превышала $30^\circ C$. В изученных электролитах методом ПЭО на титане формируются плотные, плохо смачиваемые дистиллированной водой покрытия темно-серого цвета толщиной 5-8 мкм, рис. 6, 7, табл. 3.

Слои, сформированные в растворе без добавок щелочи (pH~2), содержат кристаллический ZrO_2 в моноклинной и тетрагональной модификациях, рис. 7. Повышение pH раствора добавлением заданных количеств NaOH приводит к уменьшению содержания в пленках циркония и повышению содержания

титана, рис.7, табл. 3. Расчеты на основе данных табл. 3 подтверждают, что состав пленок соответствует наличию оксидов ZrO_2+TiO_2 . То есть, введением заданных количеств щелочи можно задавать в покрытиях нужное соотношение ZrO_2/TiO_2 . Покрытия плотные, с порами диаметром ~ 1 мкм, ограничено смачиваются водой, рис.6, табл.3. В изученном ряду наименее смачиваемые водой ($\theta=91^\circ$) покрытия, полученные в электролите при значениях $pH\sim 7$.

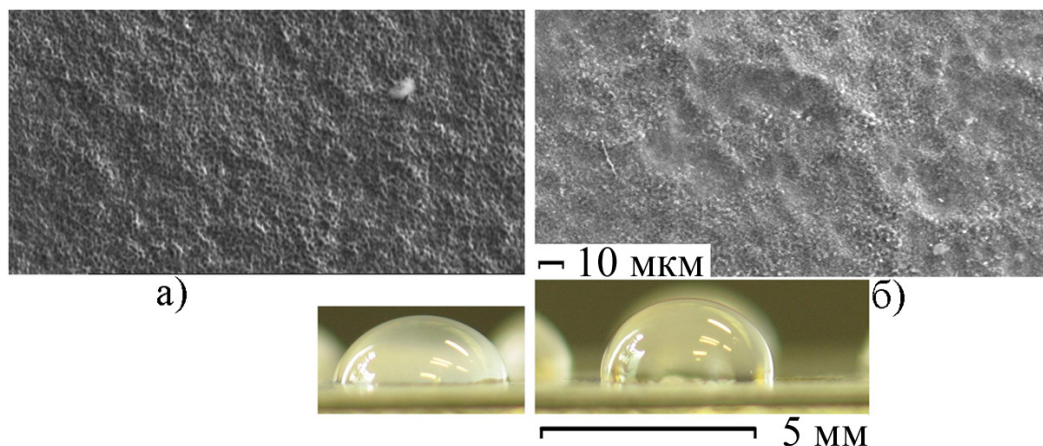


Рис. 6. Организация поверхности и профиль «сидящей» капли дистиллированной воды для покрытий, сформированных при pH электролита: а) 2 и б) 7.

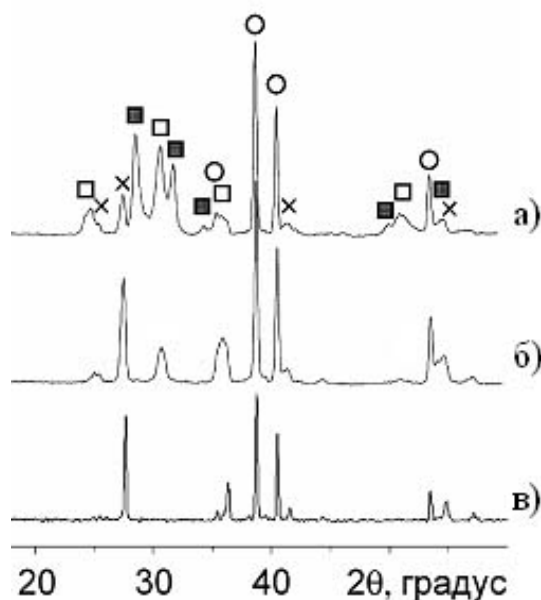


Рис. 7. Рентгенограммы оксидных слоев, сформированных в электролитах с $Zr(SO_4)_2$, pH : а) 2; б) 6; в) 11,5. Обозначения: ■ - моноклинная модификация ZrO_2 , □ - тетрагональная модификация ZrO_2 ; ○-Ti; × - TiO_2

Причина ограниченной смачиваемости водой, как и изменения смачиваемости, определяется, по-видимому, различиями в составе покрытий, их шероховатости, пористости, возможно, наличием на поверхности гидроксид-

дов титана и циркония в определенном соотношении.

Таблица 3

Влияние pH электролита на толщину, величину краевого угла смачивания θ и элементный состав покрытий

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

Примечание: *-покрытия сформированы в фильтрате

Ограниченная смачиваемость сформированных систем TiO_2+ZrO_2/Ti водой, регулярное расположение и относительно малые (~ 1 мкм) размеры пор на поверхности, рис.8, предполагают, что такие покрытия могут обладать удовлетворительными защитными свойствами. В лаборатории нестационар-

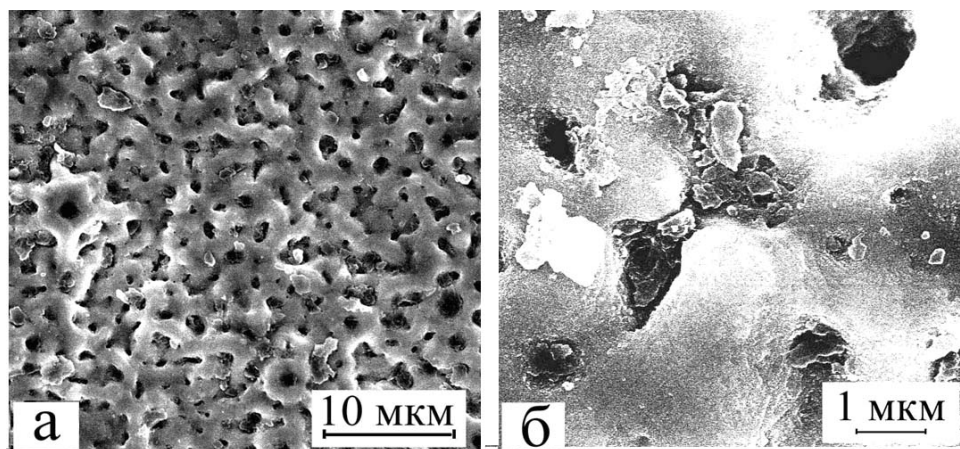


Рис. 8. Структура поверхности покрытий

ных поверхностных процессов Учреждения Российской академии наук Института химии ДВО РАН методом импедансной спектроскопии с использованием потенциостата/гальваностата Series G300 (Gamry Instruments, USA), сопряженного с компьютером, были выполнены (к.х.н. В.С. Егоркин) электрохимические исследования сформированных слоев. Анализ поляризационных кривых, рис. 9, свидетельствует, что наличие системы оксидов ZrO_2+TiO_2 на поверхности титана приводит к облагораживанию стационарного потенциала на 0,48 В, а также снижению тока свободной коррозии в пять раз по отноше-

нию к образцам с естественной оксидной пленкой. Полученные результаты свидетельствуют, что ZrO_2 -содержащие покрытия, формируемые в электролите $Zr(SO_4)_2$ обладают защитными свойствами в хлорсодержащих средах.

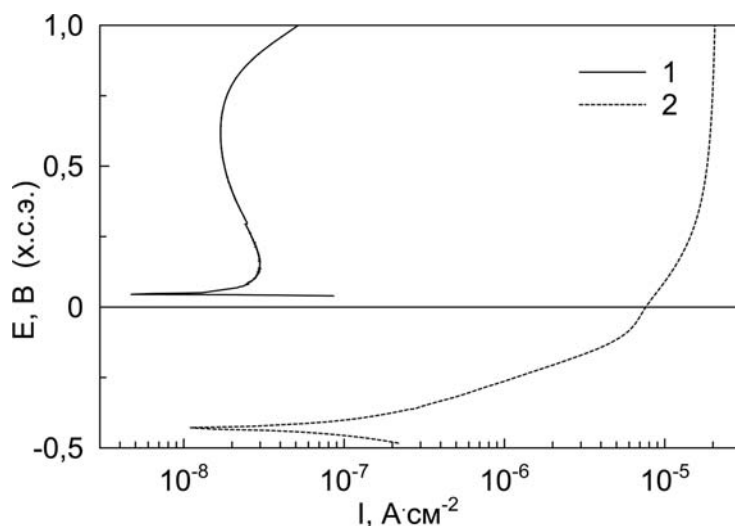


Рис. 9. Поляризационные кривые, полученные в 3 % растворе NaCl для образцов из титана BT1-0: 1– с ПЭО-покрытием, сформированным в электролите $Zr(SO_4)_2$; 2– с естественной оксидной пленкой

Покрyтия снижают токи гальванокоррозии пар Ст3/титан в 10-15 раз (наблюдение в течение месяца), устойчивы к перепадам температур 20-700°C. При испытаниях их нагревали в муфельной печи до температуры 700°C и затем сразу помещали в воду с температурой 20°C («термоудар»). Без видимых изменений покрытия выдержали 10 циклов нагрев/охлаждение. Аналогичные образцы используются в лабораторных экспериментах в качестве носителей каталитически активных соединений. При проведении каталитических измерений они многократно выдерживают ступенчатые циклы нагрев до 500°C – охлаждение до комнатной температуры.

Известно, что в случае формирования методом ПЭО оксидных слоев на алюминии, например, в силикатных электролитах, применение биполярной поляризации способствует образованию сплошных прослоек высокотемпературных фаз оксидов алюминия α - и η - Al_2O_3 . Нами выполнены оценочные эксперименты по влиянию биполярной поляризации на состав покрытий, формируемых на титане в водном электролите с $Zr(SO_4)_2$. В эксперименте задавали отношение эффективных значений токов на катодных и анодных участках j_K/j_A . Эффективная плотность тока в анодный период была неизменной

и составляла 8 А/дм^2 , длительности анодных и катодных импульсов тока составляли $\tau_A = \tau_K = 0,04 \text{ с}$, а время формирования оксидных слоев 10 минут.

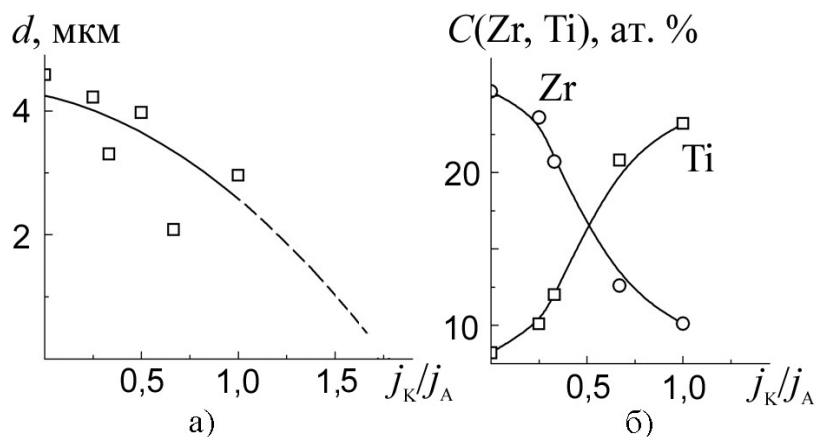


Рис. 10. Влияние отношения эффективных плотностей катодного и анодного токов при формировании в биполярном режиме на толщину и элементный состав формируемых на титане покрытий.

Как следует из рис. 10 введение катодной составляющей до величин $j_K/j_A \leq 0,2$ незначительно сказывается на толщине и содержании титана и циркония в анализируемой поверхностной части покрытий. Вместе с тем, в составе покрытий увеличивается содержание высокотемпературной тетрагональной фазы, рис. 11. Дальнейшее увеличение отношения j_K/j_A приводит к резкому

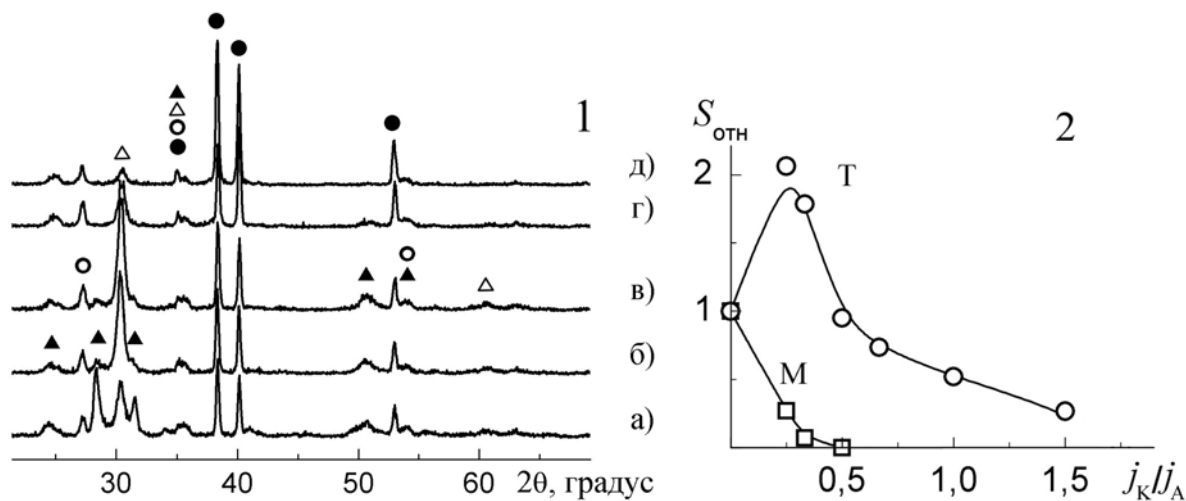


Рис. 11. Влияние отношения эффективных плотностей катодного и анодного токов j_K/j_A при формировании в биполярном режиме на фазовый состав покрытий. 1) j_K/j_A : а) 0; б) 0,25; в) 0,3; г) 0,5; д) 1. Обозначение фаз: \blacktriangle ZrO_2 моноклинный, \triangle ZrO_2 тетрагональный, \bullet Ti, \circ - TiO_2 . 2) S – относительное к исходному ($j_K/j_A=0, S=1$) изменение содержания тетрагональной (Т) и моноклинной (М) фаз, рассчитанное на основе сопоставления площадей наиболее характерных рефлексов.

уменьшению толщины пленок, замещению в слоях циркония на титан. Хотя, по-прежнему, в покрытиях тетрагональная фаза оксида циркония преоблада-

ет над моноклинной. Уменьшение встраивания циркония при увеличении плотности тока в катодном импульсе свидетельствует о преимущественной роли отрицательно заряженных цирконийсодержащих комплексных ионов или частиц из электролита во встраивании в покрытие циркония. При $j_K/j_A > 1,5$ покрытия не образуются. Полученные данные позволяют предположить, что увеличение времени ведения процесса в условиях $j_K/j_A < 0,5$ может привести к получению покрытий по элементному составу близких к формируемым в анодном режиме, но с преобладанием высокотемпературной тетрагональной фазы.

Таким образом, в электролите с $Zr(SO_4)_2$ методом ПЭО на титане в гальваностатических условиях формируются покрытия, содержащие ZrO_2 в моноклинной и тетрагональной кристаллических модификациях. Элементный и фазовый состав покрытий зависят от величины pH электролита; при переходе от кислых к щелочным значениям pH в покрытиях закономерно уменьшается содержание Zr(IV) и увеличивается Ti(IV). Величиной pH можно регулировать соотношение оксидов ZrO_2 и TiO_2 в покрытиях. Покрытия плотные с регулярно расположенными порами размерами ~ 1 мкм, плохо смачиваются водой, обладают защитными свойствами в хлорсодержащих средах, термоустойчивы до $700^\circ C$. Применение биполярной поляризации приводит к снижению толщины покрытий, но позволяет получить покрытие с увеличенным содержанием тетрагональной кристаллической модификации ZrO_2 . Покрытия рекомендованы нами в качестве защитных.

Оптические свойства цирконийсодержащих слоев на сплавах алюминия, формируемых в водном растворе K_2ZrF_6 . Согласно литературным данным, формируемые на сплавах алюминия методом ПЭО в электролите с K_2ZrF_6 покрытия, содержащие до 30 мас. % циркония, кристаллические фазы ZrO_2 и Al_2O_3 декоративны, внешне напоминают «белую эмаль», перспективны как светоотражающие, проявляют удовлетворительные защитные свойства в хлорсодержащих средах. Однако до последнего времени не были оптимизированы условия формирования покрытий с максимальным светоотражением.

Нами исследовано влияние условий формирования в режиме падающей мощности на состав и светоотражательные свойства цирконийсодержащих оксидных слоев, сформированных на алюминии в водном растворе гексафтороцирконата калия.

Покрyтия формировали на сплавах алюминия АМг5 и А7 в водном растворе 12 г/л K_2ZrF_6 . Электрохимическая ячейка состояла из полиэтиленового стакана, объемом 0,5 л и титанового катода. Начальную температуру электролита задавали в интервале от 20 до 70°С. Для изучения воздействия УФ излучения (до 30 часов) на оптические свойства покрытий, последние облучались лампой СВД-120. Расстояние от лампы до образцов ~13 см (ГОСТ 20.57.406). Температура образцов в процессе облучения, измеренная термопарой, расположенной на тыльной стороне образца, не превышала 40°С. При исследовании светоотражения образцов либо измеряли коэффициент светоотражения ρ_i на отдельных длинах волн λ_i в диапазоне 430-670 нм с интервалом 30-50 нм на спектрофотометре Spekol-221, либо записывали непрерывные спектрофотометрические кривые $\rho = f(\lambda)$ на спектральном комплексе КСВУ-12, скорость развертки $\Delta\lambda/\Delta t=10$ нм·мин⁻¹. Искрение на алюминиевом аноде, как и заметное встраивание циркония в покрытие, происходит при напряжениях на электродах не менее 250 В. При $U_{\phi}=550$ В процесс сопровождается мощными электрическими разрядами, вскипанием электролита и с практической точки зрения не выгоден. Поэтому покрытия формировали в интервале напряжений $250 \leq U_{\phi} \leq 500$ В.

Эксперимент показал, что с ростом начальной температуры электролита t_H содержание алюминия в полученных покрытиях снижается, а содержание циркония в покрытиях, сформированных при U_{ϕ} 300-400 В, имеет тенденцию к росту, рис. 12. Наблюдаемое уменьшение содержания в поверхностной части покрытий алюминия и увеличение содержания циркония с повышением температуры электролита связано, по-видимому, с ростом растворимости алюминия и оксида алюминия в электролите. Во всех слоях содержится ZrO_2 тетрагональной кристаллической модификации. Увеличение t_H от 20 до 70 °С,

и снижение $U_{\text{Ф}}$ в диапазоне от 500 до 300 В увеличивает содержание ZrO_2 . Наибольшей степенью кристалличности характеризуются покрытия, сформированные при $U_{\text{Ф}}=300$ В. Толщина слоев, сформированных при $U_{\text{Ф}}$ равных 300 и 400 В, составляет от 6 до 14 мкм и слабо зависит от температуры электролита. Примеры измеренных спектрофотометрических кривых приведены на рис. 13. Чем больше площадь S под кривой $\rho_{\text{ОБР}}^{\text{АВС}}(\lambda)$ для исследуемого

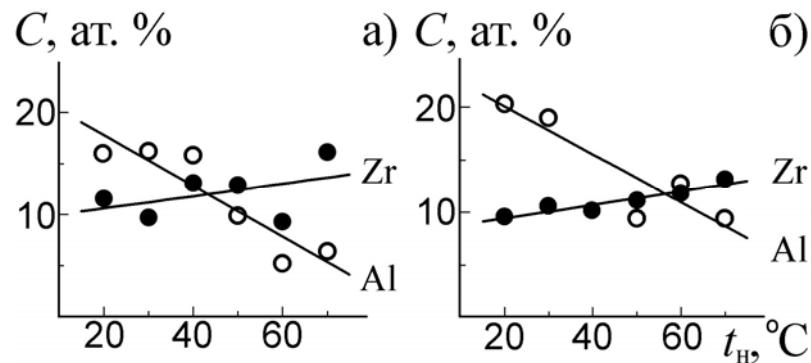


Рис.12. Влияние начальной температуры электролита (K_2ZrF_6) на содержание Zr и Al в покрытиях, сформированных на сплаве алюминия А7 в течение 5 минут при напряжениях формирования $U_{\text{Ф}}$, В: а) 300 В, б) 400 В.

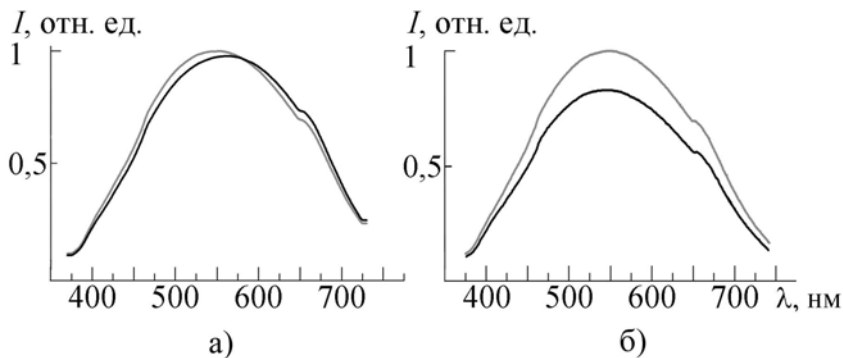


Рис. 13. Кривые $\rho_{\text{ОБР}}^{\text{АВС}}(\lambda)$ (черного цвета) для образцов, сформированных на сплаве алюминия А7 в электролите с начальной температурой $t_{\text{H}} 50^\circ\text{C}$ в течение 5 минут при напря-

жениях формирования $U_{\text{Ф}}$, В: а) – 300, б) – 400 и для таблетки оксида магния $\rho_{\text{MgO}}(\lambda)$ (кривые серого цвета).

образца, тем больше его коэффициент светотражения $\rho_{\text{S}} = S(\rho_{\text{ОБР}}^{\text{АВС}}(\lambda))/S(\rho_{\text{MgO}}(\lambda))$. Наиболее высокими интегральными коэффициентами светотражения характеризуются покрытия, сформированные при $U_{\text{Ф}} \sim 300\text{--}350$ В и $30 \leq t_{\text{H}} \leq 50^\circ\text{C}$, рис. 14. Для них так же характерно возрастание содержания циркония с повышением температуры электролита, рис.12. Эти пленки

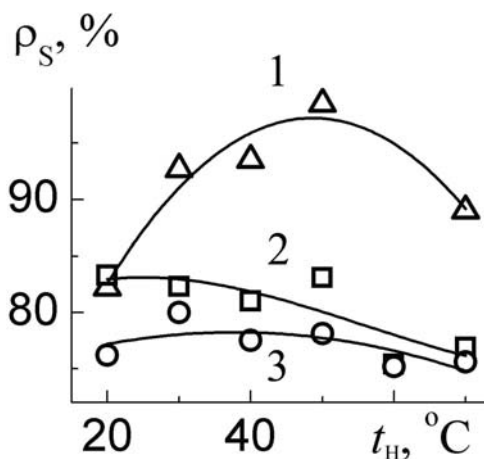


Рис. 14. Зависимость интегрального коэффициента светоотражения покрытий (ρ_s) от начальной температуры электролита (t_n) для различных начальных напряжений формирования U_{ϕ} , В: 1 – 300, 2 – 400, 3 – 500.

наименее шероховаты, рис. 15. По-видимому, именно этими особенностями строения (высокое содержание оксида циркония, малая шероховатость) обусловлен высокий коэффициент светоотражения покрытий, сформированных в данных условиях.

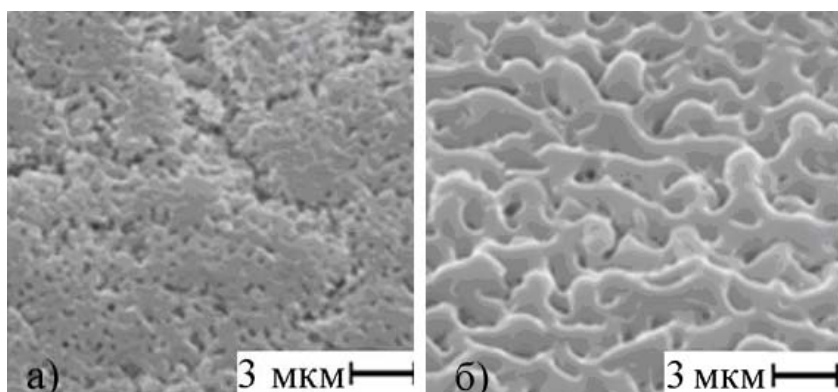


Рис.15. ЭСМ изображение поверхности покрытий, сформированных на сплаве алюминия А7 при различных напряжениях U_{ϕ} , В: а – 300 В, б – 500 В.

На рис. 16. приведены коэффициенты светоотражения покрытия $\rho_i = \rho(\lambda_i)$ в видимой области оптического спектра, $430 \text{ нм} \leq \lambda_i \leq 670 \text{ нм}$ до облучения ультрафиолетовым светом и после. До облучения покрытия коэффициент ρ_s составил 77,4%. После облучения на протяжении 4 ч коэффициент снизился не более чем на 3% – до 74,8%. Вследствие второй, одиннадцатичасовой экспозиции коэффициент светоотражения снизился менее чем на процент – до 74,0%. Соотнесение изменения светоотражения $\Delta\rho_s$ с длительностью экспозиции $\Delta t_{\text{ЭКС}}$ показывает, что средняя скорость убыли интегрального коэффициента светоотражения $\Delta\rho_s/\Delta t_{\text{ЭКС}}$ в первой экспозиции составила 0,65% за час, а во второй – 0,07% за час. Таким образом, наибольшее снижение инте-

грального коэффициента светотражения происходит в первые часы облучения, далее покрытия демонстрируют определенную устойчивость к воздействию УФ света.

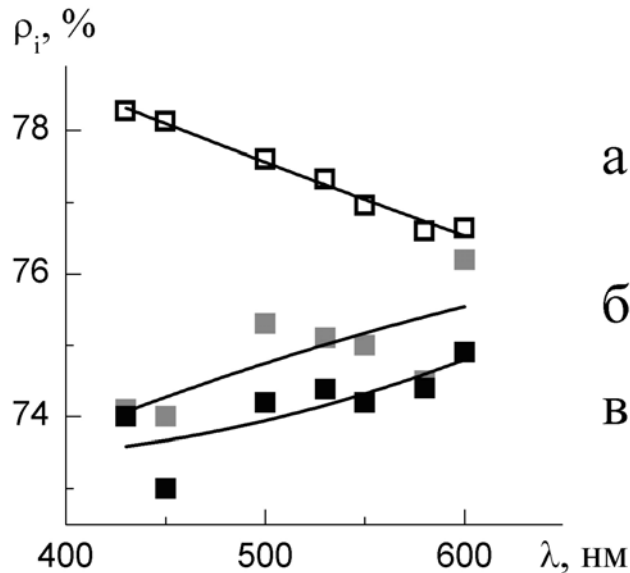


Рис.16. Деградация светотражательной способности покрытия, сформированного методом ПЭО на сплаве алюминия АМг-5 при напряжении 450 В, $t_H=20^{\circ}\text{C}$, вследствие облучения светом ультрафиолетовой лампы: а) светотражение в видимой области спектра до облучения ($\rho_S=77,4\%$), б) после 4 ($\rho_S=74,8\%$) и в) после 15 ч УФ облучения ($\rho_S=74,0\%$).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. С увеличением температуры гексафторцирконатного электролита в поверхностной части слоев, формируемых методом ПЭО на сплаве алюминия в режиме падающей мощности в течение 5 мин, уменьшается содержание алюминия и возрастает количество циркония. Покрытия содержат ZrO_2 тетрагональной модификации. Увеличение напряжения формирования в режиме падающей мощности приводит к уменьшению класса чистоты поверхности, увеличению шероховатости цирконийсодержащих слоев. Наибольшей светотражательной способностью среди изученных обладают покрытия, сформированные в электролитах с температурой в интервале $30-50^{\circ}\text{C}$ при напряжении формирования 300-350 В, что, по-видимому, связано с повышенным содержанием оксида циркония в этих покрытиях и их низкой шероховатостью. Снижение интегрального коэффициента светотражения для изученных покрытий под действием ультрафиолетового света составило несколько процентов. Покрытия рекомендуются как декоративные, светотражающие, в том числе в условиях действия ультрафиолета.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что в водных электролитах с полифосфатными комплексами Zr(IV) метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет формировать на титане поверхностные слои, содержащие оксиды и фосфаты циркония и титана. Установлены закономерности влияния мольного отношения $n = [\text{полифосфат}]/[\text{Zr}^{4+}]$ в электролите на толщину, состав, механизм образования покрытий. Наиболее эффективно формирование содержащих фосфаты циркония покрытий при величинах $0,5 < n < 3$. Установленные закономерности могут составить основу разработки подходов формирования методом ПЭО покрытий с оксидами и фосфатами элементов IV группы Периодической таблицы или их смесей.
2. Обнаружен полислойный механизм роста покрытий в электролитах с полифосфатными комплексами Zr(IV). Получены слои, содержащие ZrO_2 или ZrP_2O_7 . Показано, что отжиг покрытий на воздухе при температуре 800°C сопровождается дополнительной кристаллизацией в покрытиях ряда фосфатов, например, TiP_2O_7 , $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ в зависимости от величины мольного отношения $n = [\text{полифосфат}]/[\text{Zr}^{4+}]$ в электролите.
3. Показано, что в гальваностатических условиях в однокомпонентном электролите с $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ на титане методом ПЭО формируются покрытия, содержащие в среднем до 20 ат. % циркония в составе ZrO_2 в моноклинной и тетрагональной полиморфных модификациях. Применение биполярной поляризации приводит к возрастанию содержания в составе покрытий ZrO_2 в тетрагональной кристаллической модификации и уменьшению содержания моноклинной.
4. Установлено, что, задавая величину pH электролита с $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, можно регулировать соотношение концентраций титана и циркония или, соответственно, соотношение фаз ZrO_2 и TiO_2 в формируемых методом ПЭО покрытиях на титане. При увеличении pH в составе покрытий увеличивается содержание TiO_2 и уменьшается ZrO_2 . Покрытия плотные, ограничено смачиваются водой, устойчивы к перепадам температур $20-700^\circ\text{C}$, перспективны в каче-

стве защитных.

5. Определено, что величина интегрального коэффициента диффузного светоотражения ρ_s в видимой области для цирконийсодержащих покрытий, сформированных на сплавах алюминия АМг5 и А7 в электролите с K_2ZrF_6 , составляет 80-95% относительно эталона MgO. Установлено, что под действием ультрафиолетового света, в условиях испытаний, ρ_s уменьшается на 1-4%. Оптимизированы условия формирования покрытий с наибольшим светоотражением.

Содержание диссертации изложено:

В журналах, рекомендованных ВАК

1. Руднев В.С., Килин К.Н., Малышев И.В., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Попович А.А. Плазменно-электролитическое оксидирование титана в электролите с $Zr(SO_4)_2$ // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46, № 6. С. 634-639.
2. Руднев В.С., Яровая Т.П., Килин К.Н., Малышев И.В. Плазменно-электролитическое оксидирование вентильных металлов в электролитах с соединениями Zr(IV) // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46, № 4. С. 380-386.
3. Руднев В.С., Килин К.Н., Яровая Т.П., Недозоров П.М. Оксидные цирконийсодержащие пленки на титане // Защита металлов. 2008. Т. 44, № 1. С. 69-71.
4. Руднев В.С., Килин К.Н., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Яровая Т.П., Кайдалова Т.А. Оксидно фосфатные слои с соединениями циркония на титане // Защита металлов. 2007. Т. 43, № 6. С. 542-547.
5. Руднев В.С., Богута Д.Л., Килин К.Н., Недозоров П.М., Яровая Т.П. Цирконийсодержащие оксидные слои на титане // Журнал физической химии. 2006. Т. 80, № 8. С. 1530-1531.
6. Килин К.Н., Руднев В.С., Недозоров П.М., Яровая Т.П. Некоторые характеристики цирконийсодержащих анодных пленок на алюминии // Защита металлов. 2006. Т. 42, № 3. С. 285-291.

7. Недозоров П.М., Килин К.Н., Яровая Т.П., Кайдалова Т.А., Панин Е.С., Богута Д.Л., Руднев В.С., Гордиенко П.С. Оптические свойства содержащих ZrO_2 анодных покрытий на алюминии // Журнал прикладной спектроскопии. 2001. Т. 68, № 4. С. 511-514.

В патентах:

1. Патент № 2371390 Российская Федерация. (51) МПК C01G 25/00, C25D 11/26, C01B 25/168. Способ получения тонких слоев пирофосфата циркония / Руднев В.С., Яровая Т.П., Килин К.Н.; Институт химии ДВО РАН. Заявл. 03.04.2008; опубликовано 27.10.2009. Бюл. № 30.

2. Патент № 2323278 Российская Федерация. (51) МПК C25D 11/26. Способ получения на титане и его сплавах покрытий, содержащих оксид циркония / Руднев В.С., Яровая Т.П., Килин К.Н.; Институт химии ДВО РАН. Заявл. 23.08.2006; опубликовано 27.04.2008. Бюл. № 12.