

*Микола САХНЕНКО, Ірина СТЕПАНОВА, Олександр ГАЛАК,
Сергій МЕНЬШОВ, Олексій МАТИКІН*

МОРФОЛОГІЯ І ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИВІВ ЗМІШАНИМИ ОКСИДАМИ ТИТАНУ І ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

*Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”
вул. Курнучова, 2, м. Харків, 61002. E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua*

*Mykola SAKHNENKO, Iryna STEPANOVA, Olexander GALAK,
Sergey MENSHOV, Oleksii MATYKIN*

MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF MIXED OXIDE COATINGS OF TITANIUM WITH TRANSITION METALS

*National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kurnyukhova Str., Kharkiv, 61002, Ukraine. E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua*

ABSTRACT

Mixed enamel-like oxide coatings of different composition and surface morphology were obtained by plasma electrolytic oxidizing titanium alloys in biligand alkali diphosphate-citrate electrolytes containing transition metals cations. It was shown sparking and operating voltage dependence on the current density and dopant nature and concentration. EDS, XRD and SEM analysis prove a mixture of Titania and dopant oxides formation with different morphology and distribution of elements across the coatings' thickness. Control of mixed oxides chemical composition, surface topography and conglomerate sizes were carried out by varying the electrolyte composition, the components concentration ratio, and parameters of electrolysis. Incorporation of doping elements in influences the corrosion resistance of hetero-oxide systems in chloride-containing media. The contributions of each doping element and coatings surface morphology in corrosion stability during 30 days exposition have been established.

KEY WORDS: *mixed oxide coatings, transition metals, corrosion, plasma electrolytic oxidizing, morphology.*

ВСТУП

Металоксидним системам на основі моно- та багатокомпонентних композицій за участю вентиляльних і перехідних металів притаманний комплекс унікальних фізико-хімічних і фізико-механічних характеристик, серед яких можна виділити захисні, антифрикційні, каталітичні, магнітні, резистивні, діелектричні та інші властивості. Керування складом покриттів за рахунок їх катодного або анодного модифікування дозволяє одержувати багатокомпонентні полішарові структури, властивості яких виявляються нададитивними [1]. Покриви змішаними оксидами знаходять використання як функціональні матеріали в достатньо агресивних середовищах, до складу яких може входити широкий спектр корозивних субстанцій, тому вивчення їх корозійної поведінки є, безумовно, необхідним аспектом досліджень при визначенні галузей застосування.

Значну зацікавленість викликають дослідження, спрямовані на удосконалення технологій формування оксидних покриттів на сплавах титану, однак переважна більшість традиційних методів не здатні забезпечити достатньо високу адгезію, зносо- та корозійну тривкість у поєднанні з тим чи іншим комплексом властивостей, що зумовлюють функціональне призначення матеріалів і виробів. За таких умов вельми привабливим вбачається метод плазово-електролітичного оксидування (ПЕО), що дозволяє формувати міцно адгезовані композитні або конверсійні покриви з широким спектром функціональних характеристик. Біологічна сумісність і хімічна інертність ПЕО покриттів водночас із прогнозованими трибологічними властивостями становлять значний інтерес для медицини, зокрема технологій ендопротезування [2].

Склад і властивості оксидних шарів на оброблюваному металі залежать від його природи, параметрів процесу електролізу і компонентів (допантив) електролітів. Особливу зацікавленість становлять оксидні системи нестехіометричного складу, оскільки електрохімічні і хімічні процеси пришвидшуються при зростанні ступеня відхилення від стехіометрії. Для поліпшення рівня функціональних властивостей оксидних систем до складу поверхневих шарів додатково можуть вводитись неметали, перехідні, рідкісні і розсіяні елементи.

Успішне розв'язання завдань наукового обґрунтування вибору складу і співвідношення компонентів електроліту та оптимізації параметрів ПЕО сприяють розробці та впровадженню технології покриттів із підвищеним ресурсом, хімічним опором до дії корозивних середовищ, заданими морфологією та трибологічними характеристиками [3]. У роботі досліджено властивості моно- та гетерооксидних систем на основі перехідних і вентильних металів, сформованих на носіях зі сплавів титану в режимі ПЕО, а також оцінено їх корозійну тривкість.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Покриви моно- та змішаними оксидами $TiO_2 \cdot MO_y$ ($M = Co, Ni, Fe$) формували на сплавах титану BT1-0 і OT4-1 (табл.1) методом ПЕО у гальваностатичному режимі із застосуванням стабілізованого джерела постійного струму Б5-50 при варіюванні густини струму i в інтервалі $1 \dots 5 \text{ A/dm}^2$ до максимальної напруги 250 V. Процес здійснювали при охолодженні до $20 \dots 25 \text{ }^\circ\text{C}$ та перемішуванні дифосфатно- цитратного електроліту з додаванням солей перехідних металів. Як катод використовували нержавку сталь.

Таблиця 1. Хімічний склад сплавів титану, мас. %
Table 1 Chemical composition of the titanium alloys, mass. %

Сплав	Ti	Fe	C	Si	N	O	Mn	Zr	Домішки
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

Корозійну тривкість покриттів змішаними оксидами визначали методами поляризаційного опору та імпедансометрії [4]. Спектри електрохімічного імпедансу вимірювали за двохелектродною схемою з копланарними електродами площею 1 cm^2 , розташованими на віддалі 1 cm, на електрохімічному модулі Autolab-30 моделі PGSTAT301N Metrohm Autolab, спорядженому модулем FRA-2 (Frequency Response Analyzer), в інтервалі частот $10^{-2} \dots 10^6 \text{ Hz}$. Керування модулем здійснювали за допомогою програми Autolab 4.9 за стандартною процедурою із наступним опрацюванням в пакеті Zview 2.0. Моделювання будови міжфазової межі здійснювали методом еквівалентних схем, аналізували параметри з похибкою моделювання еквівалентного кола не вище 10 %. Спектри електрохімічного імпедансу в умовах вільної корозії одержували за допомогою мосту змінного струму P5083 у діапазоні частот $0,02 \dots 100 \text{ kHz}$ за кімнатної температури в 0,1 M NaCl протягом терміну експозиції, що становив 30 days.

Фазовий склад і структуру синтезованих оксидних покриттів аналізували із застосуванням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0 у випромінненні залізного анода. Дифрактограми реєстрували в дискретному режимі з інтервалом $0,1^\circ$ при експозиції в кожній точці $15 \dots 20 \text{ sec}$.

Елементний склад покриттів визначали шляхом аналізу характеристичного рентгенівського спектру на енерго-дисперсійному спектрометрі INCA Energy 350. Морфологію покриттів досліджували сканівним електронним мікроскопом ZEISS EVO 40XVP, топографію і шорсткість поверхні – контактним методом із застосуванням сканівного зондового мікроскопу ACM NT-206 (Microtestmaschine Co., зонд CSC-37, кантілівер B, латеральна розподільна здатність 3 nm).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Хоча досліджувані сплави титану (табл. 1) містять майже однакову кількість сторонніх елементів і домішок, але суттєво різняться за змістом мангану. На перший погляд така незначна відмінність складу не повинна суттєво впливати на процеси поверхневої електрохімічної обробки в дифосфатних розчинах, та це не відповідає дійсності і існує, принаймні, декілька причини такої відмінності. Нами було встановлено [5], що струм пасивації OT 4-1 практично втричі вищий, ніж

BT1-0. Таку поведінку сплаву OT4-1 саме і можна пояснити наявністю в його складі до 2 mass. % мангану, який у розведених розчинах дифосфату, які мають лужну реакцію через гідроліз іонів $P_2O_7^{4-}$, окиснюється до розчинних оксоаніонів. При зростанні концентрації дифосфату до $0,01 \text{ mol/dm}^3$, густина струму окиснення сплаву BT1-0 змінюється симбатно на відміну від OT4-1, для якого струм окиснення зменшується. Цей факт можна пояснити двома причинами: по-перше, при збільшенні концентрації дифосфату на порядок ступінь гідролізу зменшується принаймні втричі, що відповідно знижує рН розчину, внаслідок чого швидкість утворення розчинних манганат(VII)-іонів зменшується. Інша причина полягає в наявності конкуренції маршрутів реакцій окиснення легувальних елементів до оксоаніонів або катіонів M^{2+} ($M = Fe, Mn$). Останні, залежно від співвідношення концентрацій комплексоутворювача і ліганду, утворюють або розчинні дифосфатні комплекси, або осади $M_2P_2O_7$. Цілком імовірно, що під час окиснення сплаву OT4-1 у приелектродному шарі відбувається локальне зростання концентрації M^{2+} по відношенню до $P_2O_7^{4-}$, що сприяє утворенню нерозчинних сполук $M_2P_2O_7$, їхній адсорбції на поверхні та гальмуванню реакції окиснення. Водночас швидкість окиснення BT1-0 зростає, оскільки вміст легувальних елементів у його складі впрямую менший, а, відповідно, імовірність утворення розчинних дифосфатних комплексів – суттєво вища. Саме такі попередні відомості, що ґрунтуються на розумінні природи іонних рівноваг у розчинах електролітів, наявності конкурентних маршрутів суміщених анодних реакцій, ролі адсорбційних явищ тощо, необхідно брати до уваги при створенні електрохімічних технологій синтезу покривів на сплавах титану.

Якщо з таких позицій аналізувати характер анодних формувальних залежностей при створенні моно- та гетеро-оксидних покривів, то вони є цілком природними, а їх геометрія підпорядковується класичним уявленням.

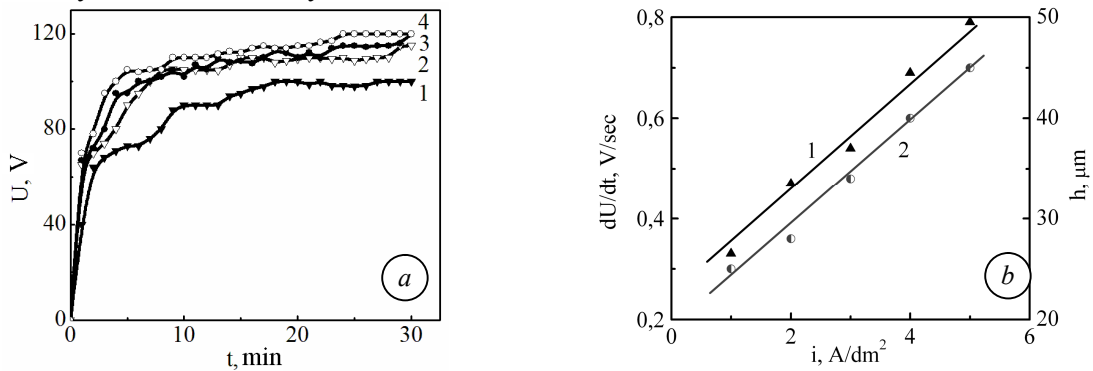


Рис. 1. Хронограми напруги формовки сплаву BT1-0 (a) у 1 М розчині $K_4P_2O_7$ за густин струму i , A/dm^2 : 1 – 1; 2 – 2,5; 3 – 4; 4 – 5; швидкість зміни напруги (1) і товщини покриття (2) від густини струму (b).

Fig. 1. Voltage chronograms (a) for VT1-0 alloy processing in 1 M $K_4P_2O_7$ at current density i , A/dm^2 : 1 – 1; 2 – 2,5; 3 – 4; 4 – 5; current density influence (b) on voltage change rate (1) and coatings (2).

Так, хронограми напруги під час ПЕО сплаву BT1-0 (рис. 1 a) мають класичний вигляд [6]. Ділянки залежностей, які відповідають доіскровій області формування покривів, практично лінійні, що зумовлено зростанням товщини оксидного шару, i , відповідно, її електричного опору. Час виходу на режим іскріння при $i = 2,5 - 5,0 \text{ A/dm}^2$ у всіх досліджених електролітах становить 1...2 min, а оксидні покриття, сформовані в цій області напруги, мають світло-сірий колір, притаманний оксиду титану (IV), що якісно підтверджує утворення в доіскровій області у поліфосфатних електролітах TiO_2 модифікації рутилу [7]. В області іскріння швидкість змінення напруги dU/dt зростає симбатно густині струму. Це відбувається за рахунок термолізу води при локальному підвищенні температури до $700...2000 \text{ }^\circ\text{C}$ в зоні пробою фазового оксиду і екрануванні поверхні бульбашками. Крім того, має місце термічне розкладання компонентів електроліту з наступною їх інкорпорацією до конверсійного шару, а також “заліковування” дефектів покриття переплавленою мінеральною фазою електроліту. Перехід процесу в область мікродугових розрядів характеризується різким зниженням значень dU/dt і наявністю флуктуацій, що свідчить про нестабільність процесу, хоча товщина оксидних покривів і швидкість змінення напруги лінійно залежать від густини струму (рис. 1, b)

Для формування змішаних оксидів титану з металами тріади заліза (Fe, Co, Ni) до складу робочих розчинів вводять додатковий ліганд – цитрат-іон, який сприяє підвищенню стабільності та терміну експлуатації електролітів внаслідок утворення досить стійких комплексів складу $[MCit]^-$ [8], а також сприяє більш рівномірному розподілу металів-допантів у покриві.

Хронограми напруги при формуванні змішаних оксидних покривів (рис. 2) також мають класичний вигляд з трьома характерними ділянками. В електролітах, що містять іони Fe(II) і Co(II), окиснення частинок і формування гетерооксидних покривів $TiO_2 \cdot M_3O_4$ відбуваються ще в доіскровій області (ділянка 1 на рис. 2, a).

З початком іскріння швидкість утворення оксиду титану зменшується, а оксиди допантів M_3O_4 зазнають термічного розкладання. При утворенні мікродуг (ділянка 3, рис. 2, a) процес стає доволі стабільним і напруга змінюється незначно в інтервалі 120–160. Напруга іскріння зростає в такій послідовності: Fe < Co < Ni та лінійно зменшується зі зростанням концентрації допанта для всіх електролітів (рис. 2, b).

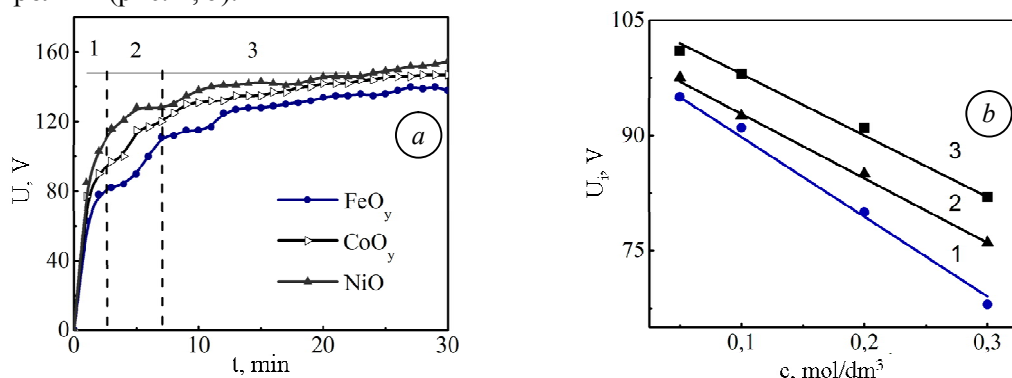


Рис. 2. Хронограми напруги формування гетеро-оксидних покривів при густині струму $1 A/dm^2$ і концентрації допанта $0.1 \text{ моль}/dm^3$ (a) та залежність напруги іскріння U_{sp} від концентрації допанта (b) у дифосфатно-цитратному електроліті: 1 – Fe^{2+} ; 2 – Co^{2+} ; 3 – Ni^{2+} .

Fig. 2. Voltage chronograms (a) hetero-oxide coatings formation at current density $1 A/dm^2$ and dopant concentration in $0.1 \text{ моль}/dm^3$; sparking voltage vs dopant concentration (b) in diphosphate-citrate electrolyte: 1 – Fe^{2+} ; 2 – Co^{2+} ; 3 – Ni^{2+} .

Характер хронограм напруги іскріння (рис. 1), антибатна залежність напруги від концентрації допанта в електроліті (рис. 2), а також характер впливу на неї природи катіона-допанта не є випадковими і зумовлені низкою обставин.

По-перше, залізо і кобальт, на відміну від нікелю, є полівалентними металами, тому можуть утворювати низку оксидів змінного складу, зокрема і нестехіометричних систем типу шпінелі (M_3O_4). Зауважимо, що стійкість ступеня окиснення +3 зменшується $Fe > Co$.

По-друге, оксиди різняться питомим електричним опором, який залежить від кількості катіонних вакансій і кисню у кристалічній ґратці, а також температури. Термічна стабільність оксидів знижується зі зростанням ступеня окиснення металу ($Fe_3O_4 > Co_3O_4$), а найбільш термічно стійкими виявляються оксиди складу MO .

Результати електронномікроскопічних досліджень морфології покривів $TiO_x \cdot FeO_y$; $TiO_x \cdot CoO_y$ і $TiO_x \cdot NiO$ свідчать про формування тороподібних структур поверхні (рис. 3), причому поруватість покривів суттєво нижча порівняно з оксидною системою $TiO_x \cdot MnO_y$ [9].

Аналіз морфології поверхні синтезованих оксидних систем (рис. 3) свідчить про мікроглобулярний характер поверхні TiO_2 (рис 3 a), причому тороподібні утворення (вставка 1) збагачені калієм і фосфором порівняно із матрицею оксиду (вставка 2). При інкорпорації кобальту у склад покриву розміри глобул зростають, а ділянки відмінної морфології стають більш наочними (рис. 3 b), причому кобальт розподілений по поверхні рівномірніше, а тенденція для інших компонентів зберігається. Найвищий вміст допанта і водночас найбільш нерівномірна поверхня формуються за участі катіонів Fe^{2+} (рис. 3, c). Відзначимо, що на відміну від інших гетерооксидних систем для $TiO_x \cdot FeO_y$ вміст допанта нижчий у складі глобул (вставка 1, рис. 3, c) порівняно з матрицею (вставка 2). Встановлений розподіл елементів по поверхні гетерооксидних покривів суттєво впливає на їх корозійну поведінку.

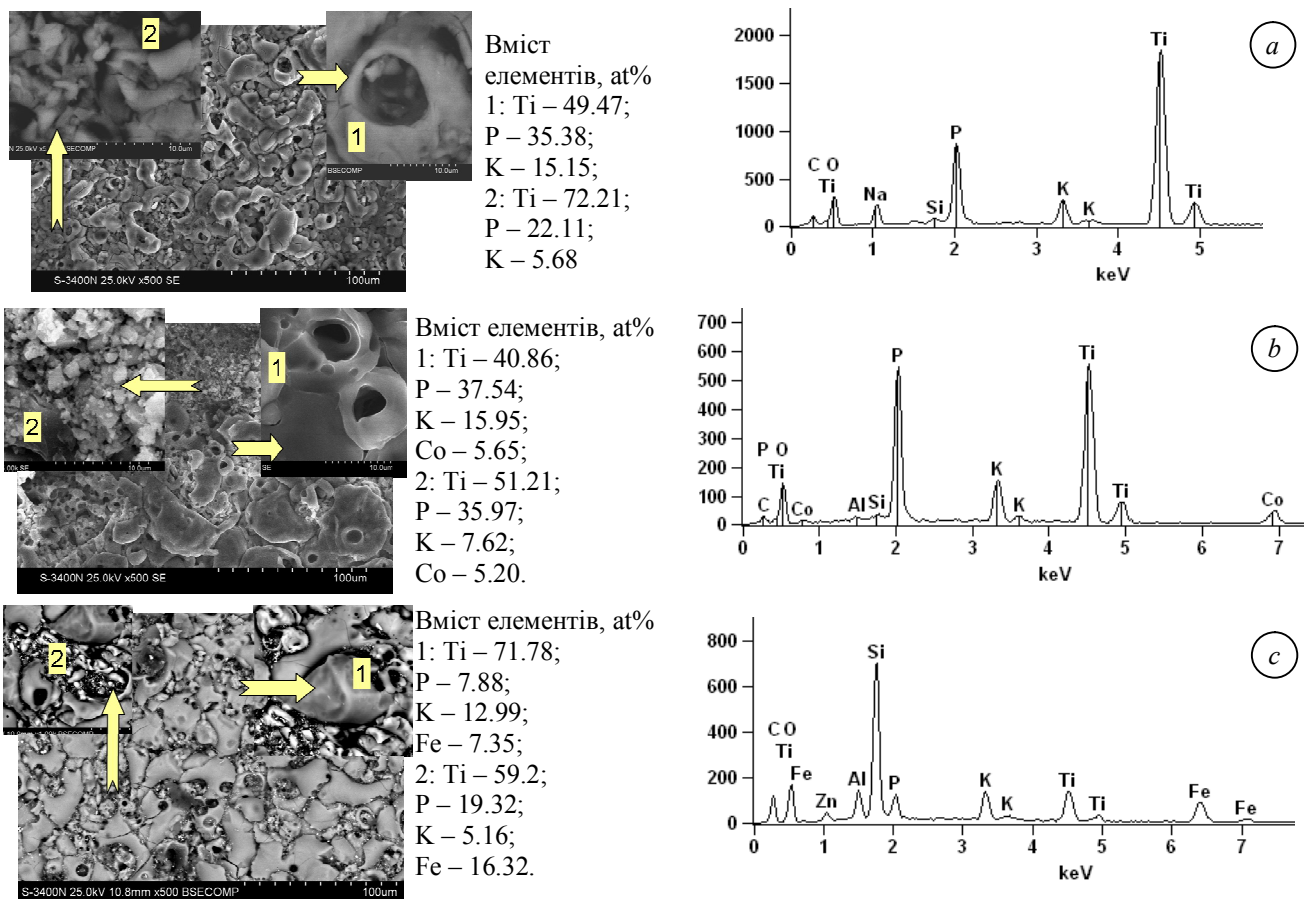


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні та склад оксидних покриттів: TiO_x (a), $\text{TiO}_x \cdot \text{CoO}_y$ (b), $\text{TiO}_x \cdot \text{FeO}_y$ (c).
 Fig. 3. Micrographs of the surface, and composition of oxide coatings: TiO_x (a), $\text{TiO}_x \cdot \text{CoO}_y$ (b), $\text{TiO}_x \cdot \text{FeO}_y$ (c).

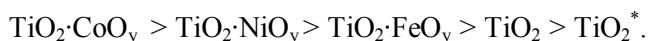
Результати вимірювань електродного імпедансу відбивають високий хімічний опір синтезованих матеріалів у хлоридвмісних середовищах. Співставлення хронограм ємності та опору зразків із покриттями, одержаними за традиційною технологією оксидування, і ПЕО-систем однозначно свідчить про значно вищу корозійну стійкість останніх. Електричний опір оксидних покриттів, сформованих класичним оксидуванням у сульфатній кислоті, на порядок нижчий, а ємність – вища, ніж ПЕО систем, нанесених із дифосфатно-цитратного електроліту. За результатами графоаналітичної обробки даних спектроскопії електродного імпедансу визначено швидкість корозії i_{cor} моно- і гетерооксидних систем. Результати розрахунків цілком очікувано свідчать про вищу корозійну тривкість сформованих у ПЕО режимі покриттів порівняно з результатами фарадеївського оксидування. За результатами тестування корозійної тривкості покриттів змішаними оксидами титану з металами тріади заліза розраховано струмовий j_k і глибинний k_h показники корозії (табл. 2).

Таблиця 2. Струмовий j_k і глибинний k_h показники корозії металоксидних систем
 Table 2. Current j_c and deep k_h corrosion index of metal oxide systems

Оксидна система	$k_h \cdot 10^4$, mm/year		$j_k \cdot 10^6$, A/cm ²	
	час випробувань, days		час випробувань, days	
	5	30	5	30
TiO_2^*	6,28	10,34	5	30
TiO_2	1,90	2,50	0,072	0,118
$\text{TiO}_2 \cdot \text{CoO}_y$	1,05	1,42	0,022	0,028
$\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}_y$	1,19	1,64	0,012	0,016
$\text{TiO}_2 \cdot \text{FeO}_y$	1,55	2,18	0,013	0,019

*класичні оксидні покриття, одержані у розчині сульфатної кислоти.

За корозійною тривкістю досліджувані системи можна надати ранжованим рядом:



ВИСНОВКИ

1. Під час плазмово-електролітичного оксидування у дифосфатних розчинах на сплавах титану формуються емалеподібні оксидні покриви мікроглобулярної морфології, до складу яких, за результатами рентгенофазового аналізу, входить суміш оксидів титану. Управління хімічним і фазовим складом таких покривів, а також топографією поверхні та розміром зерен можна здійснювати варіюванням складу електроліту, концентрації і співвідношення компонентів, а також енергетичними і часовими параметрами електролізу.

2. Введення до складу електролітів оксидування іонів тріади заліза зумовлює включення до складу покривів оксидів легувальних елементів із утворенням складних гетерооксидних систем за рахунок інкорпорації компонентів електроліту і наступних хіміко-термічних перетворень.

3. Встановлено вплив енергетичних параметрів електролізу на фазовий склад і морфологію поверхні гетерооксидних композитів на сплавах титану з перехідними металами, а також вплив складу покривів на їх корозійну тривкість у хлоридвмісних середовищах і визначено роль кожного легувального елемента та морфології поверхні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ведь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей. – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с.
2. Synthesis and Stabilization of Nano-Sized Titanium Dioxide / Z.R. Ismagilov, L.T. Tsikoza, N.V. Shikina, V.F. Zarytova, V. Zinoviev, S.N. Zagrebelnyi // Russian Chemical Reviews. – 2009. – Vol. 78, No. 9. – P. 873–885.
3. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview / P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201, Issue 21. – P. 8746–8760.
4. Електрохімічні методи моніторингу деградації матеріалу конструкцій. Технічна діагностика матеріалів конструкцій: фізичні основи, математичні моделі, інформаційне забезпечення: Довідниковий посібник у 8 томах / За заг. ред. З.Т.Назарчука. Т. 6: / за ред. В.І. Похмурського // В.І. Похмурський, І.М. Дмитрах, М.С. Хома та ін. – Львів: Вид. ПРОСТІР-М, 2017. – 302 с.
5. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Karakurkchi A.V. Morphology and Properties of Coatings Obtained by Plasma-Electrolytic Oxidation of Titanium Alloys in Pyrophosphate Electrolytes. // Prot. Metals and Phys. Chem. Surf. – 2017. – Vol. 53, No. 6. – P.1082–1090.
6. Черненко В.И., Снежка Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 208 с.
7. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Плазменно-электролитическое оксидирование титана и его сплавов. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 344 с.
8. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu. Electrodeposition of Iron–Molybdenum–Tungsten Coatings from Citrate Electrolytes // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 88, Issue 11. – P. 1860–1869.
9. Sakhnenko N., Ved M., Mayba M. et all. Mixed Oxide Films Formed on Titanium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54, No. 2. – P. 203–209.