

На правах рукописи

Степанова Кристина Вячеславовна

**НАНОПОРИСТЫЕ АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА
ПОРОШКОВОМ СПЛАВЕ ТИТАН-АЛЮМИНИЙ**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук



Москва – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Петрозаводский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Яковлева Наталья Михайловна

Официальные оппоненты: **Юраков Юрий Алексеевич**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур

Малышев Владимир Николаевич, доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», профессор кафедры трибологии и технологий ремонта нефтегазового оборудования

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»

Защита состоится «25» января 2017 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.141.17 на базе ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» по адресу: 248000, Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ имени Н. Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах <http://www.bmstu.ru>, <http://www.bmstu-kaluga.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент



Лоскутов Сергей Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Самоорганизованные оксидные пленки с различными морфологическими характеристиками: пористые и трубчатые создаются на поверхности целого ряда металлов (Ta, Nb, Al, Ti, W, Zr, Hf и др.) и сплавов электрохимическим анодированием [1, 2]. Причиной формирования таких структур является синергия процессов роста и растворения оксидной пленки, реализующаяся под действием электрического поля. Исследование материалов данного класса является актуальным, как с фундаментальной точки зрения изучения процесса самоорганизации, так и благодаря огромному числу как уже реализованных, так и перспективных применений. Такой оксид состоит из тонкого барьерного слоя, прилегающего к металлу, и пористого в виде совокупности гексагонально упакованных пор/трубок, нормальной металлической подложке. Изучение самоорганизованных анодно-оксидных пленок (АОП) целесообразно проводить на разных уровнях масштаба: атомном, исследуя взаимное расположение атомов, и так называемом «мезоскопическом», характеризуя взаимное расположение отдельных структурных элементов (пор, трубок или ячеек).

При анодировании алюминия в различных электролитах, в том числе и фторсодержащих, формируются самоорганизованные нанопористые оксидные пленки с диаметром пор и толщиной, задаваемыми условиями процесса. Такие оксиды широко используются в качестве шаблонов для синтеза различных наноматериалов, а также для ультрафильтрации [1]. Анодирование титана в электролитах, содержащих ионы фтора и хлора, приводит к росту на поверхности оксидных пленок с самоорганизованной нанотрубчатой структурой [2].

Исследование формирования оксидных пленок при анодировании интерметаллидов системы Ti-Al: TiAl, TiAl₃, Ti₃Al во фторсодержащем растворе 10% H₂SO₄ + 0.15% HF [3,4] показало, что в зависимости от соотношения компонент сплава и условий процесса возможно получение самоорганизованных оксидов нанопористой или нанотрубчатой мезоструктурой. Так, для формирования АОП пористого типа следует использовать сплавы Ti-Al с содержанием Al более 19 вес.%. Причем, образующаяся на поверхности TiAl (36 вес.%Al) пористая пленка состоит из оксидов Al₂O₃ и TiO₂ в примерно равном соотношении. Известно, что алюминид титана γ -TiAl (33 до 46 вес.% Al) обладает жаропрочностью и жаростойкостью, сравнимой с никелевыми суперсплавами [5], а предварительное нанесение на поверхность защитных покрытий (вакуумным напылением, металлизацией и микродуговым оксидированием) увеличивает температурный интервал эксплуатации до 1073-1173K [5]. Учитывая сложность предлагаемых технологий, разработка более простых методов нанесения защитных покрытий является актуальной проблемой для реализации высокотемпературных применений γ -TiAl.

Весьма перспективно использование образцов из спеченных порошков TiAl. Дальнейшая модификация поверхности микрочастиц порошка анодированием, приводящая к росту наноструктурированной оксидной пленки, должна увеличить удельную поверхность, а соответственно, улучшить биосовместимость, каталитическую активность, а также жаростойкость и жаропрочность материала. Информации об анодировании порошковых алюминидов титана не обнаружено, поэтому изучение закономерностей роста самоорганизованных наноструктурированных АОП на порошковом TiAl является весьма актуальной задачей, поскольку открывает перспективы создания мультифункциональных наноматериалов.

Известно, что нанокристаллический TiO₂ обладает фотокаталитической активностью [2] под действием УФ-облучения (УФО). Приоритетным направлением последних лет является поиск путей создания оксидов титана с фотокаталитической активностью не только в УФ, но и видимом, и даже инфракрасном диапазоне электромагнитного излучения [6]. Поскольку нанопористые оксидные пленки на TiAl включают наряду с Al₂O₃ и TiO₂, то выполняемое впервые изучение процесса их кристаллизации может оказаться перспективным для получения новых композитных фотокаталитических наноматериалов.

В соответствии с вышесказанным, актуальность изучения закономерностей формирования нанопористых оксидных пленок при анодировании алюминида титана TiAl, их структуры на атомном и мезоскопическом уровнях с сопутствующей оценкой их функциональных свойств, в особенности фотокаталитических, не подлежит сомнению.

Цель работы заключалась в получении и исследовании нанопористых анодных оксидных пленок на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al.

Для достижения указанной цели были решены следующие **основные задачи**:

1. Изучение кинетических закономерностей роста оксидных пленок при анодировании сплава Ti-40вес.%Al во фторсодержащих электролитах.

2. Комплексное изучение атомной и мезоскопической структуры сформированных на поверхности сплава Ti-40вес.%Al нанопористых оксидных пленок.

3. Исследование структурных превращений в самоорганизованных нанопористых анодных оксидных пленках на поверхности сплава Ti-40вес.%Al при термическом воздействии.

4. Изучение электронных и фотокаталитических свойств нанопористых анодно-оксидных пленок на поверхности сплава Ti-40вес.%Al

Научная новизна работы заключается в том, что в ней **впервые**:

1. Разработаны и получены самоорганизованные нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al.

2. Выполнено комплексное исследование структуры полученных пленок на атомном и мезоскопическом уровне.

3. Изучены особенности термической кристаллизации в вакууме и на воздухе разработанных нанопористых анодных оксидных пленок.

4. Установлен факт уменьшения оптической ширины запрещенной зоны титаноксидной компоненты в нанопористых оксидных пленках на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al по сравнению с нанотрубчатым анодным TiO₂.

5. Обнаружена фотокаталитическая активность нанопористых анодно-оксидных пленок под действием электромагнитного излучения видимого диапазона.

Научно-практическая значимость работы заключается в том, что:

1. Установленные закономерности роста и структурообразования нанопористых оксидных пленок важны как для развития теоретических представлений о самоорганизации при электрохимическом анодировании порошковых материалов, так и для «направленного» формирования тонкопленочных оксидов с заданными параметрами.

2. Обнаружение в составе отожженных на воздухе при T=1093K образцов как высокотемпературной фазы α -Al₂O₃, так и оксидной керамики Al₂TiO₅ делает данный способ модификации поверхности перспективным для увеличения температурного интервала эксплуатации γ -TiAl.

3. Показана перспективность применения самоорганизованных нанопористых анодно-оксидных пленок с высокой удельной поверхностью на сплаве Ti-40вес.%Al для создания новых фотокаталитически активных тонкопленочных покрытий с характеристиками, превосходящими существующие аналоги. Диспергированный материал может быть использован в качестве фотокаталитически активного компонента лаков и красок.

4. Полученные в работе результаты могут служить основой разработки новых порошковых multifunctionальных наноматериалов.

Достоверность полученных результатов обеспечена изучением объектов исследования с помощью комплекса взаимодополняющих современных методов и подтверждается воспроизводимостью результатов на большом количестве образцов.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Впервые показано, что при оптимальных условиях анодирования во фторсодержащих электролитах 10% H₂SO₄+0.15%HF и C₂O₂H₆ + 0.25%NH₄F на поверхности порошкового сплава Ti-40вес.%Al происходит формирование рентгеноаморфных самоорганизованных нанопористых оксидных пленок с размерами пор в диапазоне от 40 до 80 нм, толщиной $\delta \cong 0.3$ -1 мкм.

2. Показано, что в результате отжига при T=1093K на воздухе и в вакууме, происходит преобразование аморфной нанопористой оксидной пленки, сформированной на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al, в многофазную поликристаллическую при сохранении регулярно-пористой мезоструктуры.

3. Установлен факт уменьшения оптической ширины запрещенной зоны ($E_g \sim 2.5$ эВ) для рентгеноаморфного оксида гетерогенного состава, сформированного на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al, по сравнению с соответствующей величиной, характерной для диоксида титана ($E_g \sim 3.4$ эВ).

4. Показано, что гетерогенные нанопористые оксидные пленки, полученные на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al, проявляют фотокаталитическую активность под действием электромагнитного излучения видимого диапазона: $\lambda \sim 500-560$ нм.

Личный вклад автора. Работа над диссертацией проводилась автором в период с 2010 по 2016 гг. Основная часть работы выполнена в научно-исследовательской проблемной лаборатории «Физика наноструктурированных оксидных пленок и покрытий» Петрозаводского государственного университета, а также научно-производственной базе ООО «Нелан-оксид плюс», г.Петрозаводск.

Постановка задач, определение направлений исследования, обсуждение и анализ результатов выполнены автором совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором Яковлевой Н.М. Автором лично получены, обработаны и систематизированы экспериментальные данные, приведенные в данной работе. Часть экспериментальных данных получена при участии к.т.н. Кокатева А.Н. (СЭМ) и гл. физика ИГ КНЦ РАН Ининой И.С. (РСА).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках государственного заказа на выполнение НИР по теме «Исследование процесса структурообразования самоорганизованных нанопористых оксидных пленок алюминия и титана», № госрегистрации 01201154064; Министерства экономического развития Республики Карелия (государственные контракты №7-10, №ОК-3/2012), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (У.М.Н.И.К - ГК № 9579р/14204, № 11660р/17193), специальной государственной стипендии главы Республики Карелия (2013-2014 гг.).

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на 24 научных конференциях, в том числе на: 2-ой и 3-ей-Международной школе-семинаре «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2010, 2014); 5 – 7 -ой Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010, 2012, 2015) (Воронеж, 2010, 2012, 2015); II и III Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности (Томск, 2012, 2014); 6-ой научной школе по метрологии и стандартизации в нанотехнологиях и nanoиндустрии (Екатеринбург, 2013); IV Международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС–2013)» (Киев, 2013); 11-й Международной научно-технической конференции. «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы» (Минск, 2014); 2nd International Symposium on Anodizing Science

and Technology (AST 2014) (Japan, Sapporo, 2014); XXV российской конференции и XIX Российском симпозиуме по электронной микроскопии и 2-ой и 3-ей школе молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» (РКЭМ-2014, РЭМ-2015) (Черноголовка, 2014, 2015); IV Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина» (НАНО-2014), (Минск, 2014г); 9-м международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (Минск, 2015); II Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (ХТМ-2015) (Апатиты, 2015); 5th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces. (Kostroma, Russia, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 50 работ, из них 5 статей опубликованных в рецензируемых научных журналах из перечня, рекомендованного ВАК Минобрнауки РФ, получено 2 патента Российской Федерации, 38 материалов и тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка литературы. Общий объем составляет 162 страницы, включая 85 рисунков, 17 таблиц и список литературы из 264 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, определены цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. Первый раздел посвящен обобщению сведений о соединениях систем Ti-Al и Ti-Al-O, кратко обсуждены структура и свойства интерметаллидов TiAl, TiAl₃, Ti₃Al, методы их получения, в том числе порошковая металлургия, описаны кристаллические модификации оксидов алюминия и титана. Рассмотрены результаты работ по изучению механизма термического окисления алюминидов титана. Самоорганизованные регулярно-пористые анодные оксиды Al (ПАОА) и нанотрубчатые анодные оксиды титана (НТАОТ), формируемые на поверхности металлов электрохимическим оксидированием (анодированием), являются предметом обсуждения второго раздела. Обобщается информация об особенностях получения, структуре и свойствах, а также предлагаемых механизмах роста оксидных пленок. Анализируются немногочисленные сведения, посвященные анодированию алюминидов титана. В заключительной части кратко описываются имеющиеся данные о термической кристаллизации анодных оксидов Al, Ti, а также сведения о корреляции структуры НТАОТ и фотокаталитической активности оксидов.

На основании анализа литературных данных сформулирована цель и задачи работы.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, изложению методик эксперимента и обработки данных. Объектами исследования являлись анодно-оксидные пленки (АОП), отделенные и неотделенные от металлических подложек, полученные анодированием Ti-40вес.%Al, а также Ti(BT1-00), Al(A99). Первая группа образцов Ti-40вес.%Al была получена нарезкой слитков, тогда как вторая группа представляла собой прессованные порошки с удельной поверхностью 1600 см²/г. Анодирование проводилось в водных растворах 10% H₂SO₄, 20% H₂SO₄, 10% H₂SO₄ + 0.15% HF, а также в органических электролитах на основе этиленгликоля (C₂O₂H₆ + 0.25% NH₄F) и глицерина (C₃H₈O₃+0.5% NH₄F) в широком диапазоне условий процесса. Формирование АОП осуществлялось с использованием автоматизированных трехэлектродных электрохимических ячеек. Для исследования влияния термического воздействия на структуру и свойства АОП образцы 2-ой группы отжигались на воздухе, в муфельной печи, при различных температурах в диапазоне T = 553 - 1093 К, а также в вакуумной печи (~10⁻⁴ мм рт.ст.) при T=1093 К (30 мин).

Кратко представлены методы исследования состава, структуры и свойств образцов: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), в том числе высокого разрешения и с энергодисперсионным рентгеновским анализом электронов (ЭДСА); атомно-силовая микроскопия (АСМ); инфракрасная Фурье-спектроскопия (ИКФС); рентгеноструктурный анализ (РСА) и рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС). Для количественного анализа СЭМ- и АСМ - изображений объектов использовались программы структурно-морфологического анализа неоднородностей. Толщина оксидных пленок определялась по электронно-микроскопическим изображениям сломов образцов. В ряде случаев с этой целью использовался метод поглощения рентгеновских лучей. По результатам РСА отожженных образцов определялось примерное соотношение фаз оксидов титана: анатаза и рутила (далее, α-TiO₂ и р-TiO₂, соответственно) с использованием формулы

$$X_A = (1 + 1.26 \cdot \frac{I_R}{I_A})^{-1}, \quad (1)$$

где X_A – доля содержания анатаза, I_R, I_A – интенсивности пиков рутила и анатаза, соответственно, а также проводилась оценка размеров области когерентного рассеяния (ОКР), качественно характеризующей размер кристаллитов в отожженных оксидных пленках TiO₂, в соответствии с формулой Шеррера

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (2)$$

где λ – длина волны использованного излучения (1.540562 Å), β-полуширина дифракционного пика, k=0.9-1.

Фотокаталитическая активность объектов исследования изучалась с помощью специально разработанной установки с применением оптического

спектрофотометра ПЭ-5300 ВИ в модельной реакции разложения метилоранжа. Оценка ширины запрещенной зоны (ЗЗ) титаноксидной компоненты АОП для образцов второй группы, а также отделенных от подложки НТАОТ осуществлялась по краю собственного поглощения путем анализа спектров в диапазоне длин волн от 320 до 600 нм с применением оптического спектрофотометра (ПЭ-5300ВИ).

В третьей главе излагаются результаты комплексного исследования особенностей формирования и структуры оксидных пленок, полученных анодированием образцов Ti-40вес.%Al, Al и Ti, во фторсодержащих электролитах.

В первом разделе рассматривается влияние условий процесса (состава электролита, плотности тока, j_a , напряжения, U_a , и времени анодирования) на зависимости $U_a(t)$, $j_a(t)$ и описываются особенности атомной и мезоскопической структуры АОП, полученных анодированием Ti-40вес.%Al (1-я группа образцов). Анализ особенностей роста включает сравнение кинетических зависимостей, полученных при анодировании образцов Ti-40вес.%Al, Al и Ti во фторсодержащих электролитах. На основе полученных данных определяются оптимальные условия анодирования, приводящие к формированию нанопористых оксидных пленок на сплаве Ti-40вес.%Al. Так, было установлено, что анодирование в 10% H_2SO_4 +0.15%HF при напряжении $U_a=20$ В, а в $C_2O_2H_6 + 0.25\% NH_4F$ при $U_a=28$ В формирует на поверхности Ti-40вес.%Al рентгеноаморфные самоорганизованные оксидные пленки со слабоупорядоченной ("аморфной") мезоструктурой пористого слоя (Рис.1).

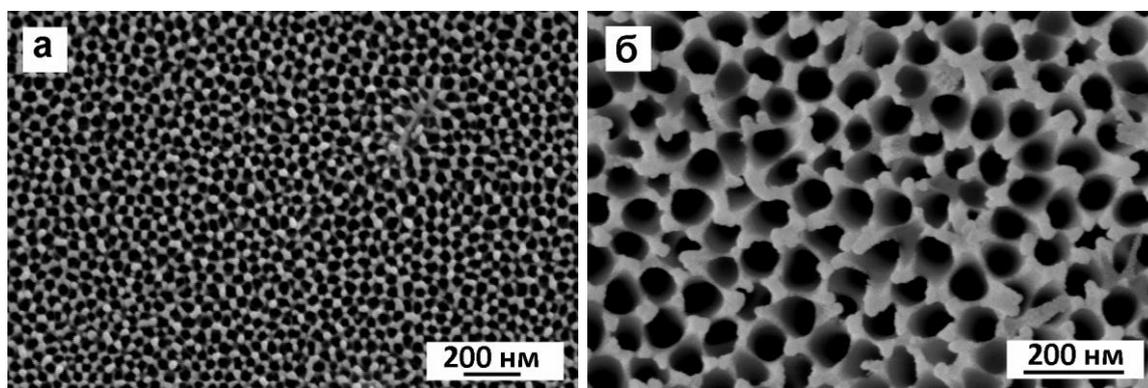


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности пористого слоя АОП, сформированной анодированием Ti-40вес.%Al в 10% $H_2SO_4 + 0.15\% HF$, $U_a=20$ В, 20 мин (а) и в $C_2O_2H_6 + 0.25\% NH_4F$, $U_a=28$ В в течение 6 часов (б)

Указывается, что при оптимальных условиях в 10% $H_2SO_4 + 0.15\% HF$ образуется нанопористая АОП с открытыми порами со средним эффективным диаметром $\langle d_p \rangle \cong (50 \pm 10)$ нм (Рис. 1, а). Тогда как (Рис. 1, б) анодирование в $C_2O_2H_6 + 0.25\% NH_4F$ в течение 6 часов приводит к росту нанопористого оксидного слоя $\delta \sim 20$ мкм и величиной $\langle d_p \rangle = (65 \pm 15)$ нм. Подчеркивается, что кратковременное (20 мин) анодирование в 10% $H_2SO_4 + 0.15\% HF$ позволяет создать на поверхности образцов Ti-40вес.%Al АОП с

открытыми наноразмерными порами, тогда как на отдельных участках поверхности регулярно-пористого слоя оксидных пленок, сформированных в $C_2O_2H_6 + 0.25\% NH_4F$, отмечается присутствие дополнительного, «дефектного» слоя оксида, также характерного для НТАОТ, полученных анодированием в органических фторсодержащих электролитах [2]. Далее обсуждаются результаты изучения состава АОП с помощью ЭДСА и РЭС. Данные ЭДСА свидетельствуют, что элементный состав оксидных пленок представлен в основном Al, Ti, O, количественно соответствующих совокупности TiO_2 и Al_2O_3 в примерно равном соотношении, что согласуется с данными [3, 4]. Дополнительно обнаружено также присутствие F. Таким образом, при анодировании в оптимальных условиях образцов Ti-40вес.%Al формируются АОП гетерогенного состава.

Второй раздел посвящен изучению особенностей формирования АОП при анодировании порошкового сплава Ti-40вес.%Al (образцы 2-ой группы) во фторсодержащих электролитах. Подробно анализируется ход зависимостей $U_a(t)$ и $j_a(t)$ при варьировании условий процесса. Установлено, что для получения кинетических зависимостей, типичных для формирования самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок в $10\%H_2SO_4+0.15\%HF$, оптимальным является анодирование в вольтстатическом режиме при значении напряжения $U_a=15B$ (Рис.2, кривая 2) и гальваностатическом режиме при величине плотности тока $j_a=0.2 \text{ mA/cm}^2$ (Рис. 3, кривая 2).

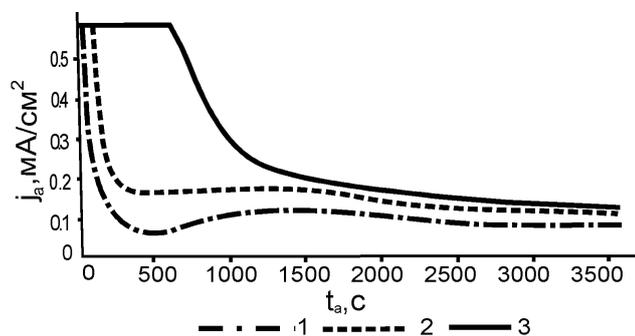


Рис. 2. Кривые $j_a(t)$, полученные при вольтстатическом анодировании в течение 1 часа образцов Ti-40%Al в $10\%H_2SO_4+0.15\%HF$ при различных значениях напряжения U_a : 1 –10В, 2 –15В, 3 –20В

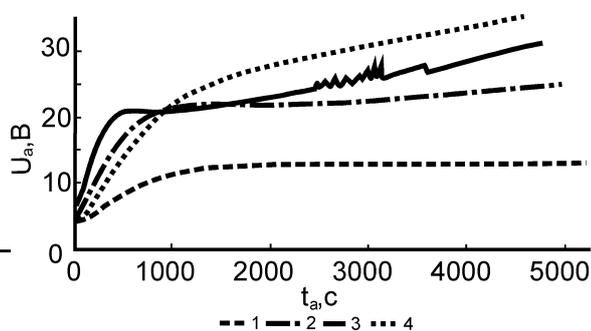


Рис. 3. Кривые $U_a(t)$, полученные при гальваностатическом анодировании в течение 85 мин образцов Ti-40%Al в $10\%H_2SO_4+ 0.15\%HF$ при различных значениях плотности тока j_a : 1 - 0.1 mA/cm^2 , 2 - 0.2 mA/cm^2 , 3 - 0.3 mA/cm^2 ; а также 4 - в $10\%H_2SO_4$ при $j_a=0.2 \text{ mA/cm}^2$

Далее обсуждаются результаты электронно-микроскопических исследований поверхности образцов второй группы (Рис. 4). Показано, что размер частиц исследованных порошков находится в диапазоне от 1-го до 20 мкм, при преобладании мелкодисперсной фазы (Рис. 4, а). После анодирования в $10\%H_2SO_4 +0.15\%HF$ на поверхности частиц порошка четко

проявляется нанопористый рельеф оксида (Рис. 4, б, в) толщиной $\delta \cong 300$ -350 нм (Рис. 4, г). Статистический анализ дает величину эффективного диаметра пор $\langle d_p \rangle = (70 \pm 10)$ нм. Отсюда следует, что в результате анодирования площадь поверхности образцов порошкового сплава Ti-40вес.%Al увеличивается примерно в 20 раз.

При обсуждении результатов анодирования в широком диапазоне условий процесса образцов 2-ой группы в органических фторсодержащих электролитах подчеркивается, что по причине высокой вязкости раствора формирование АОП происходит лишь в тонком поверхностном слое порошковых образцов. Причем, для АОП характерно присутствие неоднородного поверхностного слоя (толщиной до 500 нм), в трещинах которого четко наблюдается регулярно-пористый рельеф оксида с размерами пор 40-80 нм.

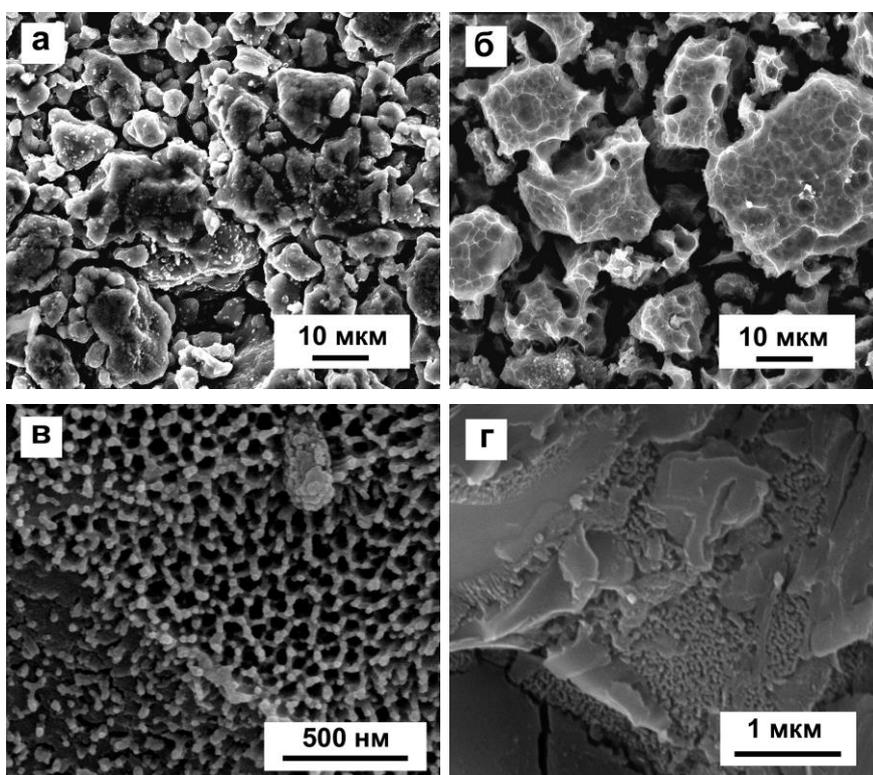


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образцов порошкового сплава Ti-40вес.%Al до (а) и после гальваностатического анодирования в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при $T_a=293K$, $j_a=0.2$ mA/cm², $t_a=85$ мин: торец (б, в) и слом (г)

Данные ЭДСА свидетельствуют, что оксидные пленки в основном состоят из TiO_2 и Al_2O_3 в соотношении 1:1. Следует отметить, что в АОП, сформированных в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF, обнаружено незначительное содержание серы, а для АОП в $C_2O_2H_6$ + 0.25% NH_4F – присутствие фтора, что коррелирует с результатами ИКФС (Рис. 5). Наличие в составе пленки данных элементов обсуждено с точки зрения встраивания анионов электролита в АОП при анодировании.

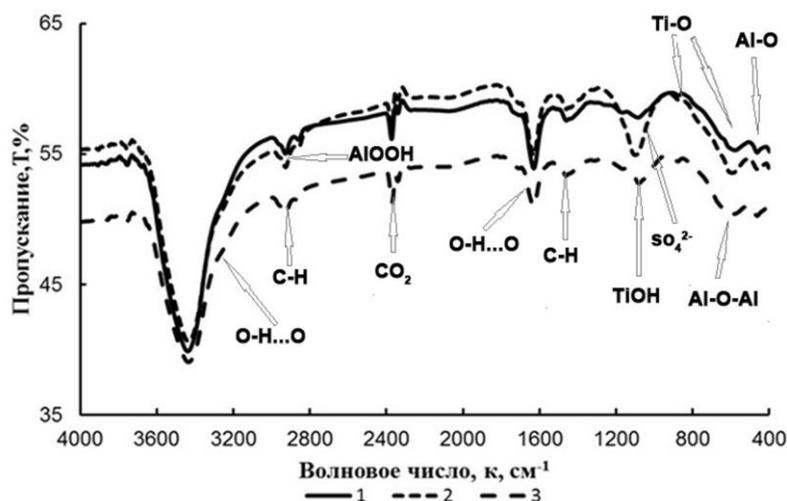


Рис. 5. ИК-спектры поглощения, полученные от порошкового сплава Ti-40вес.%Al: 1 - неанодированного, 2 - анодированного в 10% H_2SO_4 +0.15%, 3 - анодированного в $C_2O_2H_6$ + 0.25% NH_4F

Таким образом, анодирование порошкового сплава Ti-40вес.%Al в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF в гальваностатическом режиме при $j_a=0.2$ мА/см², а также вольтстатическом режиме при $U_a=60$ В в $C_2O_2H_6$ + 0.25% NH_4F приводит к росту на поверхности рентгеноаморфной оксидной пленки гетерогенного состава с размерами пор в диапазоне от 40 до 80 нм, толщиной от 0.3 до 1 мкм. Изучение мезоскопической структуры поверхности после анодирования в $C_2O_2H_6$ + 0.25% NH_4F позволило установить присутствие достаточно толстого (до 500 нм) поверхностного слоя, в трещинах которого четко наблюдается нанопористый рельеф. Сделан вывод о том, что более технологичным является анодирование образцов 2-ой группы в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF, так как позволяет сформировать на поверхности АОП с открытой пористостью.

В четвертой главе рассматриваются результаты комплексного исследования (методами СЭМ, АСМ, РСА, ЭДСА и ИКФС) влияния отжига на воздухе и в вакууме при $T=1093$ К в течение 30 мин на атомную и мезоскопическую структуру нанопористых АОП на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al (образцы 2-ой группы).

В первом разделе представлены результаты термически активированных превращений на воздухе. Указывается, что после отжига отмечается изменение цвета объектов от серого до серо-коричневого. Для отожженных анодированных образцов характерно регулярное пористое строение оксида с размерами пор $d_p \sim 50-70$ нм, они сохраняют целостность, несмотря на появление незначительного числа микротрещин шириной 80-100 нм (Рис. 6, а). Необходимо отметить, что после термообработки в аналогичных условиях АОП, сформированных в органическом фторсодержащем электролите, дополнительный поверхностный оксидный слой преобразуется в совокупность наночастиц с размерами от 40 до 100 нм, присутствует также большое количество мелких трещин длиной 200 нм, шириной ~ 50 нм. Согласно данным ЭДСА и ИКФС после отжига

элементный состав АОП практически не меняется, по сравнению с исходным состоянием отмечается лишь исчезновение следов серы и фтора.

Как следует из данных РСА, после отжига на воздухе происходит переход от аморфного состояния оксидной пленки к многофазному кристаллическому (Таблица 1). Фазовый состав всех исследованных АОП отвечает смеси α -TiO₂ и ρ -TiO₂ (в примерно равном соотношении), а также α -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃, обнаружены следы фаз Ti₂O₃ и оксидной тугоплавкой керамики Al₂TiO₅, присутствие которых также характерно для термических оксидных пленок на сплавах системы Ti-Al [5].

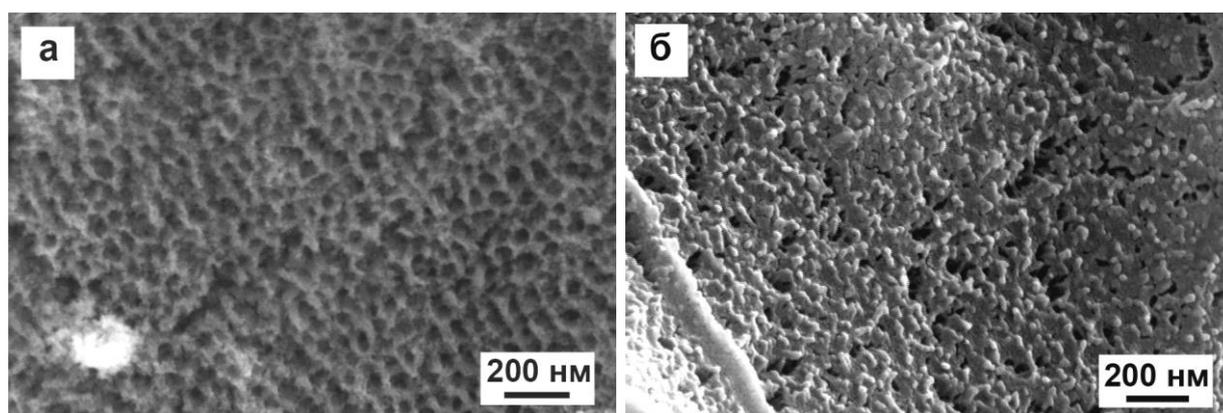


Рис. 6. СЭМ – изображения оксидных пленок на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al, полученных анодированием в 10%Н₂SO₄ + 0.15% HF, отожженных на воздухе (а) и в вакууме (б) при 1093К, 30 мин

Таблица 1.
Фазовый состав образцов Ti и порошкового сплава Ti-Al на разных стадиях обработки

Состояние образцов	Фазовый состав	
До анодирования	Ti	γ TiAl, следы TiAl ₃
После анодирования	Ti, рентгеноаморфный оксид	γ TiAl, следы TiAl ₃ , рентгеноаморфный оксид
Отжиг в вакууме (10 ⁻⁴ мм рт.ст.), 1093К, 30 мин	TiO, Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅ TiO ₂ (анатаз, рутил)	TiAl, Al ₂ O ₃ (α,γ), TiO ₂ (анатаз), Ti ₂ O ₃ , TiO
Отжиг на воздухе, 1093К, 30 мин	TiO ₂ (рутил)	TiAl, Al ₂ O ₃ (α,γ), TiO ₂ (анатаз и рутил), Ti ₂ O ₃ , Al ₂ TiO ₅

Далее проводится сравнение с результатами влияния отжига в аналогичных условиях на структуру и свойства НТАОТ, полученными в работе [2]. В частности установлено, что после термообработки на воздухе оксида, сформированного на поверхности сплава Ti-40вес.%Al, заметно

увеличивается толщина оксида, что характерно и для нанотрубчатого оксида титана по причине доокисления Ti на границе металл/оксид.

Таким образом, после термообработки на воздухе имеет место сохранение нанопористой структуры АОП на сплаве, несмотря на прошедшую кристаллизацию, сопровождающуюся преобразованием рентгеноаморфной пленки гетерогенного состава в многофазную кристаллическую, включающую анатаз ($X_A \sim 40-50\%$), рутил, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также фазы Ti_2O_3 и Al_2TiO_5 .

Во втором разделе обобщены результаты комплексного исследования влияния отжига в вакууме на атомную и мезоскопическую структуру анодно-оксидных пленок на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al. После термообработки образцы приобретают черный цвет с темно-фиолетовым оттенком.

После отжига в вакууме также сохраняется пористая структура объектов исследования (Рис. 6, б), о чем свидетельствуют результаты исследований методами СЭМ и АСМ, появляется лишь ряд мелких трещин длиной ~ 200 нм и шириной 40 нм. Толщина и элементный состав АОП после вакуумного отжига практически не меняется, наблюдается лишь исчезновение следов серы и фтора.

Фазовый состав АОП, отожженных в вакууме, соответствует совокупности фаз анатаза $\alpha\text{-TiO}_2$, $\alpha\text{-}$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Таблица 1). Идентифицируются также следы фаз Ti_2O_3 и TiO, образование которых может быть обусловлено как диффузным уходом кислорода из титаноксидной компоненты, так и процессом доокисления обогащенной титаном поверхности металла.

Таким образом, показано, что термообработка приводит к образованию многофазной кристаллической структуры АОП на сплаве Ti-40вес.%Al, представленной совокупностью фазы $\alpha\text{-TiO}_2$, кристаллических оксидов алюминия ($\alpha\text{-}$ и $\gamma\text{-}$ фазы Al_2O_3), Ti_2O_3 и TiO при сохранении нанопористого строения оксида.

На основе результатов комплексного исследования атомно-молекулярной и мезоскопической структуры АОП на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al до и после термического воздействия с учетом имеющихся представлений о строении термической оксидной пленки на поверхности алюминидов титана [5] и известных особенностях роста нанопористых и нанотрубчатых АОП на Ti при анодировании во фторсодержащих электролитах [3, 4] была предложена модель строения анодного оксида, формируемого на поверхности Ti-40вес.%Al. В рамках этой модели стенки пор представлены в основном TiO_2 , тогда как внешние границы ячеек состоят из Al_2O_3 . В результате термического воздействия, как на воздухе, так и в вакууме происходит преобразование рентгеноаморфного оксида в многофазный кристаллический. При этом в стенках пор образуются нанокристаллиты анатаза и/или рутила, а на границах ячеек - $\alpha\text{-}$ и $\gamma\text{-}$ фазы Al_2O_3 . При отжиге на воздухе дополнительно происходит образование

кристаллитов $p\text{-TiO}_2$ за счет доокисления обогащенного титаном слоя сплава на границе металл/оксид, что и приводит к увеличению толщины оксидного слоя.

В третьем разделе представлены результаты изучения электронных и фотокаталитических свойств анодно-оксидных пленок на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al.

Первая часть раздела посвящена обсуждению результатов оценки оптической ширины запрещенной зоны (E_g) титаноксидной компоненты АОП, сформированных на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al, в сравнении с отделенными НТАОТ (Таблица 2).

Установленный факт уменьшения значения оптической ширины запрещенной зоны для аморфного оксида гетерогенного состава, сформированного на порошках Ti-40вес.%Al, может быть обусловлен присутствием свободных состояний в пределах ширины запрещенной зоны аморфного Al_2O_3 , связанных с кислородными вакансиями, ловушками электронов и дырок, которые способствуют активации дополнительных межзонных переходов электронов и дырок.

Таблица 2.

Значения E_g для АОП Ti-40вес.%Al (1) и НТАОТ (2)

Образец	λ , нм	E_g , эВ	λ , нм	E_g , эВ
	1		2	
Анодированные	495±15	2.50±0.07	365±10	3.40±0.10
После отжига в вакууме	560±15	2.22±0.09	490±10	2.51±0.07
После отжига на воздухе	450±10	2.76±0.06	375±10	3.30±0.08

Причиной выявленной тенденция увеличения ширины запрещенной зоны после отжига на воздухе может быть кристаллизация аморфного оксида алюминия ($E_g=7.3$ эВ) с образованием фаз α - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E_g=8.6$ и 7.8 эВ, соответственно), что снижает вероятность межзонных переходов. Определенное влияние на величину оптической ширины запрещенной зоны должно оказывать и присутствие следов фаз Al_2TiO_5 и Ti_2O_3 ($E_g=3.6$ и 0.13 эВ, соответственно).

Уменьшение значения E_g после отжига в вакууме по всей видимости объясняется присутствием в составе АОП фаз Ti_2O_3 и TiO , имеющих меньшую ширину запрещенной зоны, чем TiO_2 .

Таким образом, впервые установлен факт уменьшения оптической ширины запрещенной зоны ($E_g\sim 2.5$ эВ) для рентгеноаморфного оксида гетерогенного состава, сформированного на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al, по сравнению с соответствующей величиной, характерной для диоксида титана ($E_g\sim 3.4$ эВ). Т.е. для разработанных пленок появление фотокаталитической активности должно инициироваться под действием электромагнитного излучения видимого диапазона с длиной волны $\lambda\sim 500\text{-}560$ нм.

Вторая часть включает результаты качественной оценки фотокаталитической активности анодированного порошкового сплава Ti-40вес.%Al. Впервые показано, что наблюдается устойчивая тенденция в присутствии анодированного порошка к уменьшению исходной концентрации метилового оранжевого, как при засветке в УФ, так и в видимом диапазоне излучения.

В третьей части представлен краткий анализ результатов оценки каталитической активности данных пленок в реакции доокисления CO в CO₂. Испытания на модели из анодированных образцов с общей удельной поверхностью порядка 100м²/г показали шестикратное уменьшение исходного содержания CO в выхлопных газах автомобиля: от 3.3% до 0.5%. Установленный факт подтверждает перспективность проведения дальнейших исследований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Путем изучения влияния условий анодирования порошкового сплава Ti-40вес.%Al на кинетику роста оксидных пленок во фторсодержащем водном электролите (10%Н₂SO₄+0.15%HF) установлено, что оптимальным для формирования саморганизованной нанопористой структуры является применение гальваностатического режима при плотности тока $j_a=0.2$ мА/см². Показано, что при оптимальных условиях на поверхности микрочастиц порошка формируется пористая оксидная пленка толщиной порядка 350 нм и эффективным диаметром основных пор $\langle d_p \rangle = (70 \pm 10)$ нм. Химический состав оксидной пленки представлен в основном Al, Ti, O, а ее структура соответствует совокупности TiO₂ и Al₂O₃ в соотношении, близком 1:1.

2. Анодирование порошкового сплава Ti-40вес.%Al в вольтстатическом режиме при U_a=60В в органическом фторсодержащем электролите C₂O₂H₆ + 0.25% NH₄F, приводит к росту на поверхности рентгеноаморфной нанопористой оксидной пленки гетерогенного состава с размерами пор в диапазоне от 40 до 80 нм, толщиной до 1 мкм.

3. Впервые показано, что в результате термического воздействия в вакууме и на воздухе при T=1093K происходит кристаллизация аморфной нанопористой оксидной пленки, сформированной на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al во фторсодержащих электролитах. При этом сохраняется присущее оксидной пленке строение, характеризуемое наличием регулярно расположенных пор с диаметрами в диапазоне 30-70 нм.

4. Установлено, что фазовый состав отожженных на воздухе анодно-оксидных пленок отвечает смеси кристаллических диоксидов титана (анатаза и рутила), оксидов алюминия (α - и γ -Al₂O₃), присутствует оксидная керамика Al₂TiO₅ и следы Ti₂O₃. Тогда как, отжиг в вакууме приводит к преобразованию рентгеноаморфной оксидной пленки в многофазную кристаллическую, представленную совокупностью нанокристаллитов анатаза, оксидов алюминия (α - и γ -Al₂O₃) с присутствием черных оксидных форм TiO и Ti₂O₃.

5. Впервые установлен факт уменьшения оптической ширины запрещенной зоны ($E_g \sim 2.5$ эВ) для рентгеноаморфного оксида гетерогенного состава, сформированного на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al, по сравнению с соответствующей величиной, характерной для диоксида титана ($E_g \sim 3.4$ эВ).

6. Показано, что гетерогенные нанопористые оксидные пленки, полученные на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al, проявляют фотокаталитическую активность под действием электромагнитного излучения видимого диапазона: $\lambda \sim 500-560$ нм.

7. Установлена устойчивая тенденция уменьшения концентрации метилового оранжевого в присутствии отожженных анодно-оксидных пленок порошкового сплава Ti-Al при засветке как в УФ, так и видимом диапазоне.

8. Полученные в данной работе результаты исследований нанопористых оксидных пленок гетерогенного состава, сформированных анодированием жаропрочного порошкового сплава Ti-40вес.%Al, свидетельствуют о перспективности применения анодного наноструктурирования для получения фотокаталитически активных порошковых материалов с расширенным до видимого света спектральным диапазоном поглощения.

Список цитируемой литературы

1. Lee W., Park S.-J. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures // *Chem. Rev.* 2014. V. 114 (15). P. 7487–7556.
2. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Часть 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах / К.В. Степанова [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2016. Т. 18, № 1. С. 6–27.
3. Self-organized porous and tubular oxide layers on TiAl alloys / H. Tsuchiya [et al.] // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 2397–2402.
4. Berger S., Tsuchiya H., Schmuki P. Transition from nanopores to nanotubes: Self-ordered anodic oxide structures on Titanium/Aluminides // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 3245–3247.
5. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. 520 с.
6. Properties of Disorder-Engineered Black Titanium Dioxide Nanoparticles through Hydrogenation / X. Chen [et al.] // *Scientific Reports.* 2013. V 3, № 1510. P. 1–7.

Основные результаты диссертации изложены:

1. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al / К.В. Степанова [и др.] // *Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия Естественные и технические науки.* 2015. Т. 147, № 2. С. 81–86. (0.38 п.л. / 0.15 п.л.).
2. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Часть 1. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Al и его сплавах

- / К.В. Степанова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17, № 2. С.137–152. (1.0 п.л./0.23 п.л.).
3. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Часть 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах / К.В. Степанова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 1. С. 6–27. (1.38 п.л./0.4 п.л.).
 4. Влияние отжига на структуру нанопористых оксидных пленок на поверхности порошкового сплава титан-алюминий / К.В. Степанова [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 9. С. 54–62. (0.56 п.л./0.3 п.л.).
 5. Каталитически активные композитные материалы с пористой алюмооксидной матрицей, модифицированной наночастицами γ -MnO₂ / К.В. Степанова [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52, № 5. С. 517–524. (0.5 п.л./0.1 п.л.).
 6. Катализатор для очистки выхлопных газов двигателей: патент на полезную модель 111459 РФ / А.Н. Кокатев, К.В. Степанова, Е.А. Чупахина, Н.М. Яковлева, А.Н. Яковлев. заявл. 17.06.2011; опубл. 20.11.2012. Бюлл. №35.
 7. Фильтр для воды на основе анодированных металлов: патент на полезную модель 160451 РФ / А.Н. Кокатев, К.В. Степанова, С.Г. Васильев, Н.М. Яковлева, Е.А. Чупахина, А.М. Шульга. заявл. 04.08.2015; опубл. 20.03.2016. Бюлл. №8.
 8. Нанотрубчатые анодные оксиды титана / К.В. Степанова [и др.] Петрозаводск: Издательский дом ПИН. 2015. 50 с. (3.13 п.л./1.0 п.л.).
 9. Нанопористые анодно-оксидные пленки на сплаве титан-алюминий / К.В. Степанова [и др.] // Материалы 6 всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2012)». Воронеж: Научная книга. 2012. С. 276–277. (0.13 п.л./ 0.1 п.л.).
 10. Степанова К.В., Кокатев А.Н. Каталитически активные нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al // Катализ: от науки к промышленности: Труды II Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых. Томск. 2012. С. 78–80. (0.13 п.л./0.1 п.л.).
 11. Влияние отжига на структуру нанопористых оксидных пленок на порошковом сплаве Ti-Al / К.В. Степанова [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 11-й Междунар. науч.-техн. конф. Минск: Беларуская навука. 2014. С. 269–271. (0.13 п.л./0.1 п.л.).
 12. Влияние термических воздействий на структуру оксидных пленок, сформированных анодированием Ti и его сплавов / К.В. Степанова [и др.] // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: Сб. докл. 9-го междунар. симп. в 2 ч. Ч. 2. Минск: Беларуская навука. 2015. С. 397–404. (0.25 п.л./0.15 п.л.).

13. Кристаллизация наноструктурированных анодно-оксидных пленок на титане и его сплавах / К.В. Степанова [и др.] // Материалы VII всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН -2015)». Воронеж: Научная книга. 2015. С. 286–288. (0.13 п.л./0.06 п.л.).
14. Анодное наноструктурирование поверхности порошкового сплава Ti-40%Al / К.В. Степанова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Спецвыпуск II Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». Апатиты: Издательство Кольского научного центра РАН. 2015, № 5 (31). С. 476–479. (0.20 п.л./0.11 п.л.).

Подписано в печать 26.10.2016. Формат 60x84^{1/16}.
Бумага офсетная. Печ. л. 1.0. Тираж 100 экз. Изд. № 190.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Отпечатано в типографии Издательства ПетрГУ

Республика Карелия, 185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33.