

**С.В. ШЕВЯКИН**, аспірант, **В.В. ШТЕФАН**, канд. техн. наук, доц.,  
**О.Ю. СМІРНОВА**, магістрант, НТУ «ХПІ», Харків

## **КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ МДО-ПОКРИВІВ НА СПЛАВІ ТИТАНУ ДОПОВАНИХ РЕ**

В статті розглядається процес мікродугового анодування сплаву титану в лужних розчинах з додаванням сполук рідкісних і розсіяних елементів. Встановлено, що каталітична активність отриманих покриттів порівняна з активністю платини при відносному вмісті допантів у покритті у кількості декількох атомних відсотків.

В статье рассматривается процесс микродугового оксидирования сплава титана в щелочных растворах с добавлением соединений редких и рассеянных элементов. Установлено, что каталитическая активность полученных покрытий сопоставима с активностью платины при относительном содержании допантов в количестве нескольких атомных процентов.

In the article the process of titanium alloy microarc oxidation in alkaline solutions with the addition of rare compounds and trace elements was discussed. The catalytic activity of the coatings was comparable to the activity of platinum when the relative dopant content in the few atomic percent number was found.

Мікродугове оксидування (МДО) дозволяє формувати на металах та сплавах анодні шари, що містять як оксиди оброблюваного металу, так і поряд з останніми, оксиди та сполуки на основі компонентів електроліту.

Хімічний склад покриттів, сформованих даним методом, визначають природа оброблюваного металу, параметри процесу та компонентів електроліту. Можливість варіювання хімічного складу анодних шарів на вентильних металах та сплавах розширює області їх функціонального застосування.

Осадження оксидних шарів на поверхні вентильних металів при високих напругах звичайно використовуються для формування захисних, зносостійких та термостабільних покриттів.

Можливість регулювання процесу, включення компонентів електроліту в оксидні шари металу підкладки представляє певний інтерес, оскільки при цьому формуються складні оксидні системи – прості та змішані оксиди, шпінелі та інші сполуки.

Титан, і його сплави, відрізняються багатьма корисними технологічними й експлуатаційними якостями в порівнянні з іншими конструкційними матеріалами, займають особливе місце серед матеріалів [1].

В роботі наведено експериментальні дані та їх аналіз відносно каталітичної активності МДО-покривів на сплаві титану допованих РРЕ отриманих з досліджених електролітів склад яких представлений в табл. 1.

Таблиця 1

Склад досліджених електролітів

№ електроліту	Склад електроліту				
	с, моль/л				
	Дифосфат лужного металу	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Оксид ванадію	Оксид церію
1	1	0,01	–	–	–
2	1	–	0,01	–	–
3	1	–	–	0,01	–
4	1	–	–	–	0,01

Анодні плівки формували в лужному електроліті, до складу якого вводили домішки речовин – солі Мо, W та оксиди V, Се з перспективою отримання МДО-покривів, які, крім оксиду титану, містять сполуки даних елементів.

Мікродугове окисдування проводили в скляній герметичній двоелектродній комірці, де допоміжним електродом була платинова пластина, а робочим електродом сплав титану ОТ.

Елементний аналіз зразків МДО-покривів, отриманих з електролітів свідчить про наявність допантів у складі оксидної наноструктурованої плівки.

В роботі з наведених електролітів отримали зразки, на поверхні яких в усіх випадках спостерігали порувану оксидну плівку світло-сірого кольору з чорними склоподібними вкрапленнями, що дозволяє припустити утворення на поверхні зразків титан оксиду (IV).

Це припущення підтверджується літературними даними, згідно яких, у доіскровій області в фосфатовмісних електролітах на титані утворюється TiO модифікації рутилу. Важливими критеріями каталітичної активності матеріалів є кінетичні параметри реакцій виділення водню та кисню – тафелівські сталі  $\alpha$  і  $\beta$ , та  $j_0$ -густина струму обміну.

Аналіз цих параметрів дозволяє стверджувати, що підвищення швидкості реакцій виділення водню та кисню та зниження поляризації відбувається на зразках МДО-покривах допованих РРЕ практично в усіх середовищах.

Каталітична активність отриманих поривів у модельній реакції виділення водню. У кислому середовищі найменше значення перенапруги  $\beta$  має зра-

зок допований W (табл. 2), що пояснюється його розвинутою структурою та високою питомою поверхнею.

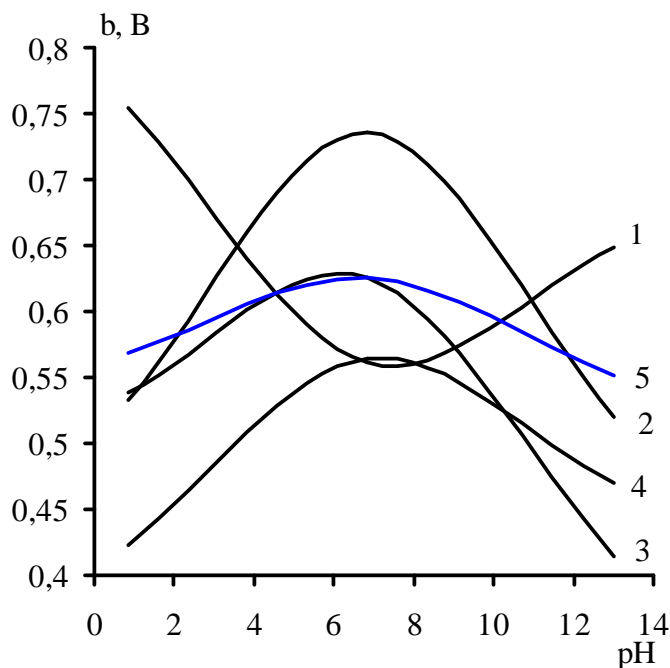
Таблиця 2

Кінетичні параметри реакції виділення водню на допованих МДО-покривах

Склад середовища									
	0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 0,87			0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 6,85			0,1 M NaOH, pH = 13		
	b, В	a, В	Lg <i>j</i> <sub>0</sub> , [мА/см <sup>2</sup> ]	b, В	a, В	lg <i>j</i> <sub>0</sub> , [мА/см <sup>2</sup> ]	b, В	a, В	Lg <i>j</i> <sub>0</sub> , [мА/см <sup>2</sup> ]
TiO <sub>2</sub>	0,755	5,232	-6,929	0,562	3,979	-7,080	0,648	3,733	-5,756
TiO <sub>2</sub> +V	0,533	3,603	-6,758	0,735	4,468	-6,322	0,519	3,376	-6,496
TiO <sub>2</sub> +Mo	0,538	3,479	-6,468	0,626	4,104	-6,664	0,413	2,846	-6,876
TiO <sub>2</sub> +W	0,423	2,686	-6,344	0,565	3,642	-6,451	0,469	2,93	-6,238
TiO <sub>2</sub> +Ce	0,569	3,800	-6,672	0,625	4,256	-6,807	0,552	3,647	-6,606

У лужному середовищі найбільш каталітично активним виявився зразок допований Mo, а у нейтральному середовищі максимальну каталітичну активність виявив недопований зразок МДО-покриву на сплаві титану.

Такий результат можна пояснити тим, що оксид титану (IV) що переважно складає анодно-іскровий покрив має амфотерні властивості. Аналогічні результати відбиває і рис 1.



1 – без доповання; 2 – допований V; 3 – допований Mo; 4 – допований W; 5 – допований Ce

Рис. 1. Залежність перенапруги виділення водню від складу середовища на зразках отриманих покривів

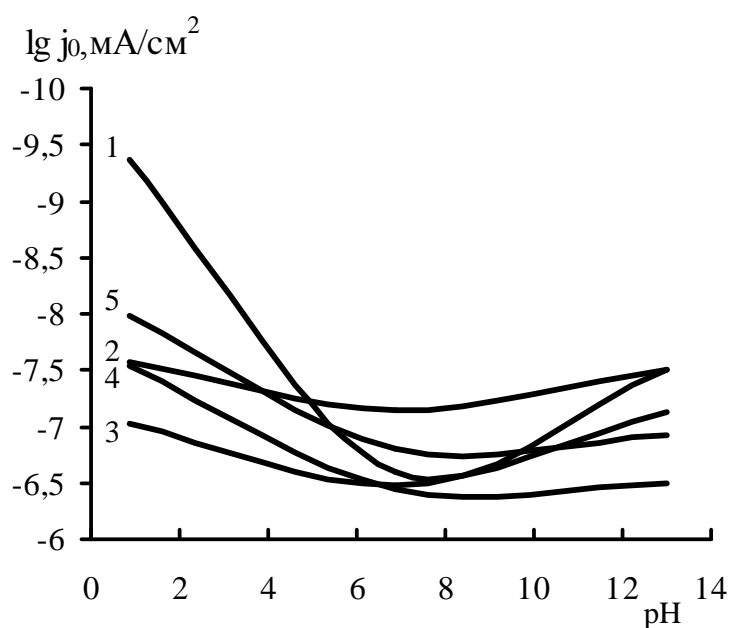
Згідно розрахованих значень сталої Тафеля  $b$ , каталітичну активність отриманих матеріалів у реакції виділення водню можна представити у вигляді наступного ранжируваного ряду:

- для кислого середовища: допований  $W > V > Mo > Ce >$  без допанту;
- для нейтрального середовища: без допанту  $>$  допований  $W > Ce > Mo > V$ ;
- для лужного середовища: допований  $Mo > W > V > Ce >$  без допанту;

Каталітична активність отриманих покриттів у модельній реакції виділення кисню.

Експериментальні залежності демонструють активність отриманих покриттів у модельній реакції виділення кисню.

Розрахунок густини струму обміну показує, що у кислому середовищі найбільшу каталітичну активність виявляє зразок МДО-покриву на сплаві титану допований  $Mo$ , тоді як у нейтральному та лужному середовищах найбільш активним є зразок допований  $W$  (рис. 2).



1 – без допування; 2 – допований V; 3 – допований Mo; 4 – допований W; 5 – допований Ce

Рис. 2. Залежність густини струму обміну кисню від складу середовища на зразках отриманих покриттів

За розрахованими значеннями густини струму обміну (табл. 3), каталітичну активність отриманих матеріалів у реакції виділення кисню можна представити у вигляді наступного ранжируваного ряду:

- для кислого середовища: допований  $Mo > W > V > Ce >$  без допанту;

- для нейтрального середовища: допований  $W > Mo > без допанту > Ce > V$ ;
- для лужного середовища: допований  $W > Ce > Mo > V > без допанту$ ;

Таблиця 3

Кінетичні параметри реакції виділення кисню на допованих МДО-покривах

	Склад середовища								
	0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 0,87			0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 6,85			0,1 M NaOH, pH = 13		
	b, В	a, В	lgj <sub>0</sub> , [мА/см <sup>2</sup> ]	b, В	a, В	lgj <sub>0</sub> , [мА/см <sup>2</sup> ]	b, В	a, В	lgj <sub>0</sub> , [мА/см <sup>2</sup> ]
TiO <sub>2</sub>	1,725	16,63	-9,37	1,426	9,407	-6,595	0,756	5,680	-7,507
TiO <sub>2</sub> + V	0,954	7,23	-7,58	1,061	7,581	-7,145	0,729	5,472	-7,504
TiO <sub>2</sub> + Mo	1,235	8,67	-7,02	1,400	9,081	-6,48	0,834	5,949	-7,130
TiO <sub>2</sub> + W	1,012	7,62	-7,53	1,527	9,839	-6,44	1,32	8,564	-6,488
TiO <sub>2</sub> + Ce	0,846	6,76	-7,99	1,216	8,278	-6,80	0,949	6,577	-6,929

Таким чином, на підставі одержаних в роботі результатів можна зробити наступні висновки:

1. Доведено високу каталітичну активність отриманих МДО-покривів на сплаві титану допованих PPE у електрохімічних процесах.

2. Показано, даний метод мікродугового оксидування дозволяє вводити каталітично активні метали до складу анодного покриву на сплаті титану безпосередньо у процесі формування останнього, забезпечуючи тонкодисперсний розподіл активних каталітичних центрів у вигляді наночасток PPE.

3. Встановлено, що каталітична активність отриманих покривів порівнянна з активністю платини при відносному вмісті допантів у покриві у кількості декількох атомних відсотків.

4. Показана перспективність застосування запропонованого метода формування покривів у галузі розробки та створення нових електродних матеріалів.

**Список літератури:** 1. Гордиенко П.С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 183 с. 2. Цвикер У. Титан и его сплавы / У. Цвикер. – М.: Металлургия. – 1979. – 205 с. 3. Черненко В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В.И. Черненко, Л.А. Снежко, И.И. Папанова. – Л.: Химия, 1991. – 128 с.

Надійшла до редколегії 31.05.10