

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Смирнова Олександра Юріївна



УДК 621.35

**УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ
ШАРІВ НА СПЛАВІ ТИТАНУ ОТ4-0**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Штефан Вікторія Володимирівна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
начальник відділу підготовки спеціалістів вищої
кваліфікації

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Калугін Володимир Дмитрович,
Національний університет цивільного
захисту України, м. Харків,
професор кафедри спеціальної хімії
та хімічної технології

кандидат технічних наук, доцент
Поліщук Юлія Валеріївна,
ДВНЗ "Український державний
хіміко-технологічний університет",
м. Дніпропетровськ,
доцент кафедри електрохімічних та
природоохоронних технологій

Захист відбудеться 4 липня 2016 р. о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «___» червня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Титан та його сплави належать до поширених у багатьох галузях техніки конструкційних матеріалів, однак сучасний розвиток промисловості потребує розробки нових та удосконалення існуючих технологій обробки поверхні металів та сплавів для надання певних функціональних властивостей. Поширеними технологіями обробки титану та його сплавів для одержання зносостійких та корозійностійких оксидних шарів є анодування та мікродугове оксидування (МДО). Анодні оксидні плівки, сформовані в різних режимах та електролітах, використовуються в багатьох галузях промисловості і можуть бути перспективні для застосування в гетерогенному каталізі як активні каталізатори або його носії.

Одержання каталітично-активного оксидного покриття найчастіше здійснюють методом просочення відповідними розчинами або суспензіями поруватих підкладок, що не дозволяє досягти міцного зчеплення активного шару з носієм та є багатостадійним трудомістким способом. Застосування оксидування для одержання каталітично-активних систем є перспективним напрямком досліджень, процес формування покриттів, модифікованих каталітично-активними компонентами, склад, будова та властивості таких покриттів недостатньо досліджені.

В останні роки значна кількість публікацій присвячена дослідженням процесів оксидування алюмінію та титану у цирконій- та церійвмісних електролітах для одержання каталітично-активних шарів. Однак, одержані матеріали характеризуються досить низьким вмістом активних компонентів та високою температурою конверсії монооксиду карбону. У той же час, обов'язковою вимогою до носія каталізатора є його стійкість в умовах високих температур, тому доцільно забезпечити стабільність оксидних шарів на сплавах титану у даних умовах за рахунок утворення на поверхні оксиду титану (IV) у модифікації анатаз, що можливо при оксидуванні. У зв'язку з цим дослідження, спрямовані на створення оксидних покриттів, що залишаються стабільними у широкому інтервалі температур та виявляють каталітичні властивості мають широку перспективу.

Отже, удосконалення технології формування оксидних шарів на титані та його сплавах, розробка електролітів та режимів формування оксидних покриттів, що характеризуються термостійкістю та каталітичною активністю в реакціях окиснення CO та вуглеводнів є актуальними науково-практичними завданнями, що визначили напрямок досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії НТУ «ХП» у межах держбюджетних НДР МОН України: «Електрокаталітичні наноструктуровані матеріали перетворення енергій в хімічних реакторах, акумуляторах, сонячних батареях, в виробництві хімічних продуктів» (ДР № 0113U000440), «Створення модифікованих матеріалів для ефективного

електрохімічного перетворювання сонячної енергії у водневу і отримання тепла» (ДР № 0115U000535), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження – удосконалення технології електрохімічного синтезу оксидних покриттів на сплаві титану ОТ4–0 з каталітичними та захисними властивостями за рахунок модифікування оксидних шарів сполуками церію, цирконію, молібдену та міді.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

– експериментально визначити кінетичні закономірності синтезу оксидних покриттів на титані методом мікродугового оксидування у пірофосфатних електролітах, що містять сполуки W, Mo, V, Ce;

– обґрунтувати спосіб одержання та запропонувати електроліти для формування оксидних композицій $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$, $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z$, $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$ методом мікродугового оксидування у сульфатних електролітах;

– запропонувати склад електроліту для формування цирконій- та молібденвмісних покриттів на титані із підвищеною термостійкістю методом анодування;

– експериментально встановити зв'язок між складом одержаних оксидних покриттів та їх властивостями: каталітичною активністю, мікротвердістю, корозійною стійкістю.

– розробити технологічну схему та провести дослідно-промислові випробування каталітичної активності матеріалів одержаних методом мікродугового оксидування у реакції доокиснення CO і випробування термостійкості матеріалів, одержаних анодуванням при температурі до 700°C.

Об'єкт дослідження – процеси електрохімічного синтезу складних оксидних систем, що містять сполуки W, Mo, V, Ce, Zr, Cu на сплаві титану ОТ4–0.

Предмет дослідження – кінетичні закономірності та технологічні параметри процесу формування оксидних систем, що містять сполуки W, Mo, V, Ce, Zr, Cu на титані у пірофосфатних та сульфатнокислих розчинах; фізико-хімічні та каталітичні властивості оксидних покриттів.

Методи дослідження. При виконанні дисертаційної роботи використано комплекс сучасних експериментальних фізико-хімічних методів. Кінетику процесу анодного окиснення досліджували методом лінійної вольтамперометрії (ЛВА). Елементний та фазовий склад оксидних покриттів визначали за даними рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного фазового аналізів. Морфологія синтезованих покриттів аналізували за допомогою оптичної та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Корозійну стійкість та властивості оксидних покриттів вивчали методом потенціометрії та імпедансної спектроскопії. Мікротвердість покриттів за Вікерсом визначали методом втискання алмазної піраміди. Активність одержаних оксидних композицій тестували в реакціях окиснення CO та бензолу.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

– методом мікродугового оксидування сплаву титану ОТ4–0 у

сульфатнокислих електролітах одностадійно синтезовано оксидні композиції $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y$, $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z$, $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$ з високою адгезією до підкладки, розвиненою поверхнею та поруватістю.

– експериментально визначено, що керування складом та властивостями оксидів на сплаві титану ОТ4–0 здійснюється варіюванням концентрації H_2SO_4 в інтервалі 0,5–1 моль/дм³, Ce^{3+} -іонів – в межах 0,05–0,1 моль/дм³, Zr^{4+} -іонів – в межах 0,01 – 0,1 моль/дм³, Cu^{2+} -іонів – в межах 0,01–0,05 моль/дм³, густини струму поляризації 5–30 А/дм²;

– виявлено, що мікротвердість поверхні сплаву титану ОТ4–0, після МДО у сульфатній кислоті зростає у 5 разів при додаванні до електроліту солей церію, цирконію та міді, а опір витoku по дефектах і провідних включеннях оксидного шару зростає на порядок відносно покриттів, сформованих у розчині сульфатної кислоти.

– показано, що цирконій- та молібденвмісні оксидні покриття одержані при оксидуванні сплаву титану ОТ4–0 до напруги 60 В мають високий електричний опір та термостійкість до 700 °С;

– експериментально встановлено, що температура реакції окиснення СО за присутності сформованих на сплаві титану ОТ4–0 оксидних композицій $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$ знижується до 140 °С, за рахунок наявності сполук міді та цирконію, що сприяють підвищенню рухливості кисню.

Практичне значення одержаних результатів для електрохімічної галузі полягає в удосконаленні технології оксидування сплаву титану ОТ4–0 для синтезу оксидних композицій із каталітичними та захисними властивостями. Запропоновано технологію мікродугового оксидування сплаву титану ОТ4–0, що забезпечує одностадійне формування оксидних композицій $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y$, $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z$, $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$, що характеризуються високою каталітичною активністю та низькою температурою реакції конверсії СО (патенти України № 87365, 107117, 100387). Розроблено електроліти та режими оксидування, що дозволяють одержувати на сплаві титану ОТ4–0 міцно зчеплені покриття, що є стабільними при температурі 700 °С (патент України № 100330).

Ефективність запропонованих технологій оксидування доведена позитивними результатами лабораторно-промислових випробувань термостабільних оксидних композицій у ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» (м. Харків) та церійвмісних оксидних композицій із підвищеною мікротвердістю у ПАО «УКРНАФТОХІМПРОЕКТ» (м. Харків). Матеріали на основі церійвмісних оксидних композицій використані у конструкції каталізатору для очищення продуктів згоряння дизельного палива виробництва ООО «Укрспецэко», (м. Харків).

Результати досліджень використано у навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ "ХП" при підготовці навчальних курсів та видання навчально-методичного посібника для студентів спеціальності 6.051301.09 «Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі».

Особистий внесок здобувача. Положення і результати дисертаційної роботи отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз науково-технічних джерел за темою дисертаційної роботи; обґрунтування планів експериментів з визначення кінетичних закономірностей оксидування сплавів титану; виконання експериментальних досліджень щодо встановлення впливу технологічних параметрів процесу оксидування на склад, морфологію та функціональні властивості оксидних покриттів, обробка та узагальнення результатів вольтамперометричних та імпедансних вимірювань, участь у випробуваннях і впровадженні.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи доповідались на: Всеукраїнських конференціях студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання», (м. Харків, 2009, 2010, 2012 р.); Всеукраїнських науково-технічних конференціях «Молодіжний електрохімічний форум» (м. Харків, 2009, 2010 р.); Всеросійській конференції «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки» (м. Москва, Росія, 2010 р.); XVIII Українській конференції з неорганічної хімії (м. Харків, 2011 р.); I міжгалузевій науково-практичній конференції молодих вчених та спеціалістів «Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей природной среды» (м. Харків, 2012 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції «Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы» (м. Одеса, 2012 р.); VI Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2013 р.); Міжнародній об'єднаній конференції V конференції «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» та IV конференції «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей» (м. Плес, Росія, 2013 р.); II Міжнародній конференції «Прикладная физико-неорганическая химия» (м. Севастополь, 2013 р.); Міжнародній конференції «Противокоррозионная защита – ключ к энергетической и экологической безопасности» (м. Москва, Росія, 2013 р.); XXI–XXII Міжнародних науково-практичних конференціях "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (м. Харків, 2013, 2014 р.); V міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014 р.); XII Міжнародній конференції з проблем корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів «Коррозія – 2014» (м. Львів, 2014 р.); VI міжнародній науковій конференції «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (м. Плес, Росія, 2014 р.); XIX українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (м. Одеса, 2014 р.); 10th International Conference on Physics of Advanced Materials (м. Iasi, Romania, 2014 р.); VI і VII Українських електрохімічних з'їздах (м. Дніпропетровськ, 2011 р. та м. Харків, 2015 р.).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено у 36 наукових публікаціях, з них: 8 статей у наукових фахових виданнях України (4 – у

наукометричних базах), 4 статті в іноземних фахових періодичних виданнях (2 – у базі Scopus), 4 патенти України, 20 – у матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку джерел інформації, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 162 сторінок; з них 69 рисунків по тексту; 19 таблиці по тексту; списку джерел інформації з 150 найменувань на 20 сторінках, 6 додатків на 18 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, показано наукову новизну одержаних результатів та практичну значущість роботи.

У **першому розділі** проаналізовано та узагальнено науково-технічну інформацію щодо методів оксидування сплавів титану, поширених електролітів і режимів, уявлень про можливі механізми утворення оксидних покриттів та їх функціональні властивості. Проаналізовано методи та сучасний стан проблеми одержання церійвмісних оксидних систем, що характеризуються високою каталітичною активністю у реакціях окиснення СО та низькою температурою початку окиснення. Висвітлено перспективні напрямки модифікування поверхні титану та його сплавів каталітично-активними композиціями.

У **другому розділі** наведено характеристику використаних реактивів та матеріалів, методу проведення експериментів із зазначенням використаної технічної апаратури, описано алгоритми обробки одержаних даних.

Електрохімічні дослідження проводили на сплаві титану марки ОТ4-0. Для приготування розчинів електролітів використовували реактиви марки «х.ч.» та «ч.д.а.». Оксидування сплаву титану здійснювали з використанням стабілізованого джерела постійного струму Б5-50. Поляризаційні вимірювання виконували на потенціостаті IPC-Pro. Швидкість розгорнення потенціалу варіювали в інтервалі 0,001–0,1 В/с. Склад оксидних покриттів визначали рентгенофлуоресцентним аналізом за допомогою портативного спектрометра «СПРУТ». Рентгеноструктурний аналіз покриттів проводили з використанням приладу ДРОН-3. Морфологію поверхні та елементний склад одержаних покриттів вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) ZEISS EVO 40XVP (виробництва фірм Carl Zeiss, Німеччина і Oxford Instruments, Англія) із системою мікроаналізу INCA Energy 350 (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАНУ, м. Львів). Імпедансні вимірювання виконували за допомогою потенціостату IPC-Pro і аналізатору частотного відгуку FRA у діапазоні частот від 0,03 Гц до 50 кГц. Тестування активності покриттів у реакції окиснення СО проводили на лабораторній установці проточного типу. Концентрацію СО на виході з реактора визначали на сигналізатор-аналізаторі оксиду вуглецю ДОЗОР виробництва НПП «Оріон» (Україна). Тестування активності покриттів в реакції високотемпературного безполуменевого

окиснення бензолу проводили на лабораторному стенді. Склад газів на виході з реактора аналізували газоаналізатором марки «Інфракар». Мікротвердість за Вікерсом визначали на твердомірі ПМТ-3 (ПАО «УКРНАФТОХІМПРОЕКТ», м. Харків).

Третій розділ присвячений розробці експериментальному способу формування методом МДО на сплаві титану ОТ4-0 оксидного шару із поруватою та розвиненою поверхнею, що є носієм для одержання церійвмісних каталітично-активних композицій просоченням. Підвищення питомої поверхні досягали за рахунок введення до складу пірофосфатного електроліту сполук W, Mo, V, Se. Результати СЕМ підтвердили наявність усіх введених елементів у покриттях, синтезованих при густинах струму 2,5 – 5 А/дм². Спектри СЕМ відбивають наявність церію тільки на мікровиступах оксидного шару, що пояснюється низькою розчинністю оксиду церію у пірофосфатному електроліті. Методом імпедансної спектроскопії встановлено тришарову структуру вольфрам-, молібден-, та ванадійвмісних оксидних шарів.

Серед одержаних МДО- покриттів, оксидні шари із вмістом вольфраму 5,7 – 9,6 мас. % сформовані при густині струму 2,5 А/дм² вирізняються найбільш розвиненою поверхнею та губчастою структурою (рис. 1), що обумовлює високу реакційну здатність поверхні, створюючи передумови для використання одержаних покриттів як підкладок для нанесення каталітично-активних шарів методом просочення.

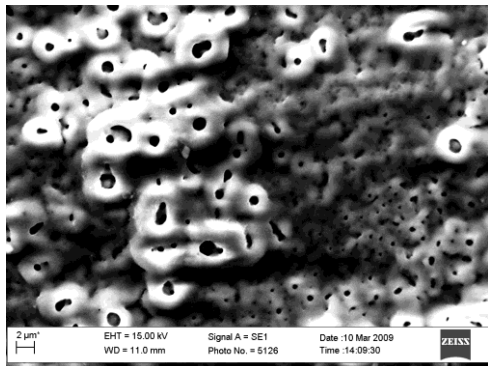


Рисунок 1 – СЕМ поверхні МДО-покриття, синтезованого на сплаві титану ОТ4-0 у розчині 1 моль/дм³ K₄P₂O₇, 0,01 моль/дм³ Na₂WO₄.

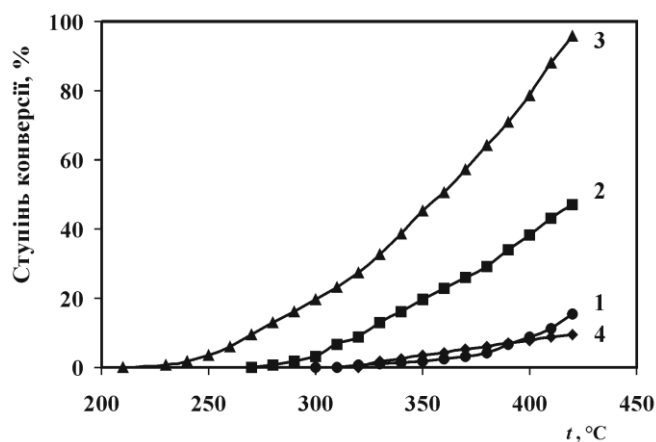


Рисунок 2 – Температурні залежності конверсії CO на каталітичних системах:
 1 – Ti/TiO_x·CeO_y; 2 – Ti/TiO_x·CeO_y·ZrO_z;
 3 – Ti/TiO_x·CeO_y·ZrO_z·CuO_n;
 4 – Ti/TiO_x·CeO_y·CuO_n

На поверхню зразків вольфрамвмісного МДО- покриття наносили суміші гідроксидів церію, цирконію та міді з подальшою термообробкою при температурі 400 °С. Дослідження каталітичної активності одержаних композицій в реакції окиснення монооксиду карбону показали, що найвищий ступінь конверсії демонструє композиція складу Ti/TiO_x·CeO_y·ZrO_z·CuO_n (рис. 2).

У четвертому розділі експериментально визначено особливості синтезу церійвмісних оксидних покриттів на сплаві титану ОТ4-0 методом МДО із сульфатнокислих електролітів. Досліджено кінетику мікродугового оксидування у сульфатній кислоті, визначено вплив концентрації та режиму формування покриттів. Хронологічні залежності напруги формування покриттів на сплаві титану ОТ4-0 у розчині сульфатної кислоти мають класичний характер та відбивають 3 стадії процесу МДО: доіскрову, іскрову та мікродугову (рис. 3).

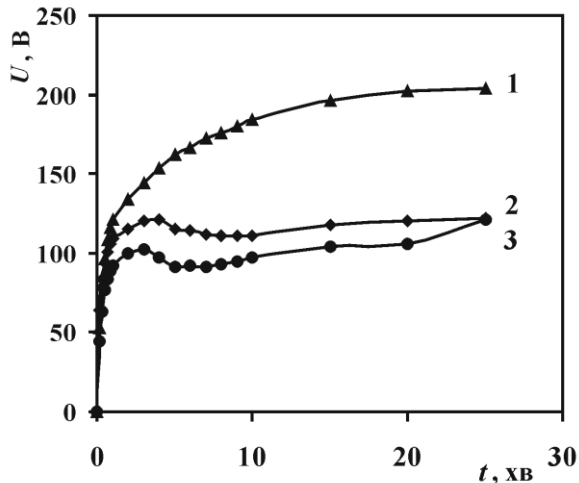


Рисунок 3 – Залежність напруги формовки від часу МДО при густині струму 4 А/дм^2 у розчині H_2SO_4 з концентрацією, моль/дм³: 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 1.

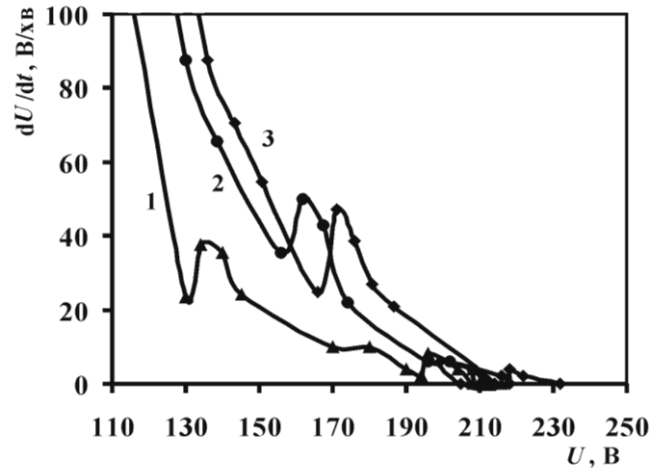


Рисунок 4 – Швидкість зміни напруги процесу МДО у розчині H_2SO_4 з концентрацією $0,25 \text{ моль/дм}^3$ при густині струму, А/дм^2 : 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20

Встановлено, що при мікродуговому оксидуванні сплаву титану ОТ4-0 у розчині сульфатної кислоти збільшення густини струму в діапазоні $3 - 20 \text{ А/дм}^2$ викликає зростання значення напруги формовки (рис. 4). Максимальне значення напруги формовки становить 210 В та спостерігається при синтезі оксидних шарів в розчині H_2SO_4 з концентрацією $0,25 \text{ моль/дм}^3$, при цьому густина струму суттєво не впливає на напругу пробою. Збільшення концентрації H_2SO_4 до $0,5 \text{ моль/дм}^3$ викликає зниження значень напруги початку іскріння та пробою, що сприяє інтенсифікації процесу. При МДО в H_2SO_4 з концентрацією 1 моль/дм^3 процес перебігає з активним пароутворенням, унаслідок локального перегріву розчину сульфатної кислоти в приелектродній області.

Здійснюючи удосконалення технології одержання каталітично-активних шарів на сплаві титану ОТ4-0 досліджено кінетику мікродугового оксидування при додаванні сполук церію, цирконію та міді у розчин сульфатної кислоти і встановлено, що при цьому характер залежностей формування не змінюється, але перехід до області іскріння відбувається при більш високих значеннях напруги (рис.5).

При МДО в розчині $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ з концентраціями $0,05$ та $0,1 \text{ моль/дм}^3$ напруга процесу зростає із збільшенням густини струму формовки в межах $3 -$

20 А/дм². Додавання у розчин електроліту $Zr(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ в межах концентрацій 0,01 – 0,1 моль/дм³ та $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ у концентраціях 0,01 та 0,05 моль/дм³ призводить до зростання напруги формовки майже до 250 В.

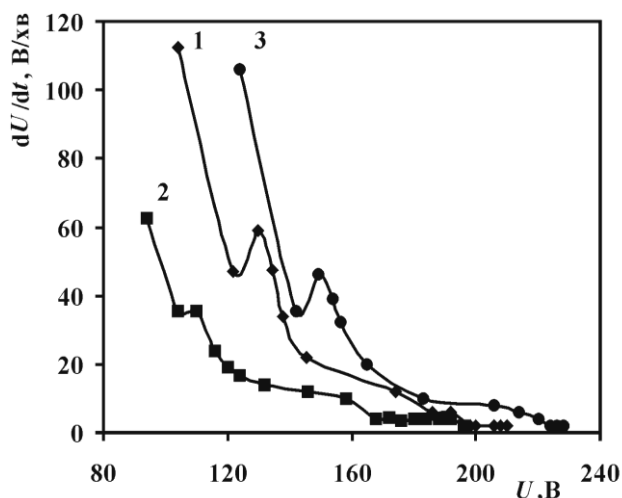


Рисунок 5 – Швидкість зміни напруги процесу МДО при густині струму 15 А/дм² при формуванні оксидних композицій:
1 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$; 2 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z$;
3 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$.

межах 160 – 535 кг/мм² та зростає в ряду $Ti/TiO_x > Ti/TiO_x \cdot CeO_y > Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z > Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$.

Експериментально доведено можливість одностадійного формування оксидних композицій $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$, $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z$, $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$ у сульфатних електролітах методом МДО та запропоновано відповідні склади електролітів (табл. 1). За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що окремі фази оксиду церію в синтезованих покриттях не виявлені, що може свідчити про те, що іони церію знаходяться в твердому розчині і входять у кристалічну структуру покриття.

Виявлено, що мікротвердість синтезованих покриттів знаходиться в

Таблиця 1 – Склад електролітів та синтезованих покриттів

Склад електроліту, моль/дм ³	Елементний склад, ваг. %	Фазовий склад
$H_2SO_4 - 0,5$ $Ce_2(SO_4)_3 - 0,05$	Ti – 48,2; O – 44,2; Ce – 7,0	Ti, TiO_2 (рутил), TiO_2 (анатаз)
$H_2SO_4 - 0,5$ $Ce_2(SO_4)_3 - 0,05$ $Zr(SO_4)_3 \cdot 4H_2O - 0,05$	Ti – 40,8; O – 36,3; Ce – 7,4; Zr – 15,2	Ti, Ti_2O_3 , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} , ZrO_2 , ZrO , CeS_2 , Zr_3S_2
$H_2SO_4 - 0,5$ $Ce_2(SO_4)_3 - 0,05$ $Zr(SO_4)_3 \cdot 4H_2O - 0,05$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O - 0,01$	Ti – 37,1; O – 40,1; Ce – 6,2; Zr – 16,2; Cu – 0,3	Ti, TiO_2 (рутил), TiO_2 (анатаз), CuO , Cu_3O_4 , $ZrTiO_4$, $\omega-Zr$

Результати імпедансних вимірів показують, що при введенні у церійвмісні оксидні шари сполук цирконію та міді відбувається збільшення значень тангенсу кута діелектричних втрат $\tan \delta$, що визначає дефектність оксидного шару, з 0,017 до 0,034. При цьому очікувано збільшується провідність покриттів, що характеризується зниженням значень електричного опору R_y , що визначає провідність по дефектах оксидного шару, з 20 до 10,4 кОм.

Методом лінійної вольтамперометрії встановлено, при додаванні сполук церію, цирконію та міді у розчин сульфатної кислоти потенціал перепасивації зсувається у бік більш позитивних значень, що свідчить про уповільнення процесу розчинення оксидної плівки.

Встановлено, що морфологія поверхні синтезованих оксидних шарів характеризується великою кількістю пор (рис. 6). Високорозвинена порувата структура оксидних композицій має високу реакційну здатність та сприяє виявленню каталітичної активності даними покриттями.

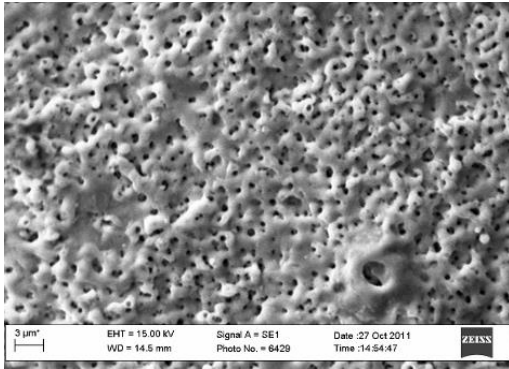


Рисунок 6 – СЕМ поверхні МДО- покриття, синтезованого на сплаві титану ОТ4-0 у розчині $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ Zr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0,01 \text{ моль/дм}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при густині струму 9 А/дм^2

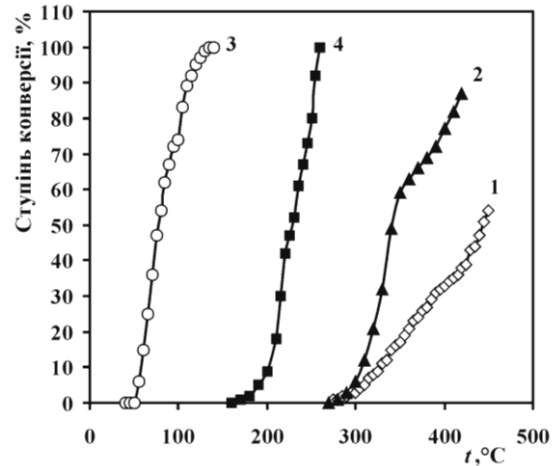


Рисунок 7 – Температурні залежності конверсії CO на каталітичних системах: 1 – $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y$; 2 – $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z$; 3 – $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$; 4 – Pt

За результатами каталітичних випробувань синтезованих оксидних композицій у реакції окиснення CO до CO_2 в інтервалі температур $200 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$, встановили, що композиція $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y$ із вмістом церію $7,06 \text{ мас. } \%$ виявляє максимальну ступінь конверсії при температурі $340 \text{ }^\circ\text{C}$ лише під час третього циклу випробувань. Церійвмісні оксидні шари, одержані з комплексних сульфатних електролітів, що містять цитрат- та тартрат-іони характеризуються низьким вмістом церію та каталітичною активністю (ступінь перетворення $33 - 40 \%$) у реакції конверсії CO. Також одержані системи $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y$ виявляють активність у процесі безполуменового окиснення бензолу. Тестуванням у проточному реакторі встановлено, що ступінь конверсії склав 52% , і даний каталізатор може конкурувати з поширеними аналогами, що містять Pd та оксиди Cu, Ni, Mn, Co, V.

Встановлено, що наявність іонів цирконію у кількості $10 - 16 \text{ мас. } \%$ у церійвмісних покриттях сприяє збільшенню ступеня конверсії CO, а введення іонів міді у кількості $0,1 - 0,3 \text{ мас. } \%$ знижує температуру початку окиснення і вже при температурі $140 \text{ }^\circ\text{C}$ досягається повна конверсія CO (рис. 7).

Таким чином, показано доцільність застосування МДО-покриттів, модифікованих сполуками церію, цирконію та міді для каталітичного окиснення CO. Встановлено, що властивості МДО-покриттів на сплаві титану ОТ4-0 обумовлюються їх складом і морфологією поверхні. Варіювання складу

електролітів та режимів електролізу надає можливість керувати складом оксидних композицій, а отже і рівнем їх функціональних властивостей.

П'ятий розділ присвячений експериментальному опрацюванню складів електролітів для удосконалення технології синтезу термостійких оксидних покриттів на сплаві титану ОТ4–0. За результатами досліджень методом ЛВА процесу формування оксидних покриттів на сплаві титану ОТ4–0 встановлено, що в розчині електроліту, що містить H_2SO_4 4,3 моль/дм³ та 2,2 моль/дм³ NaCl з додаванням 0,1 моль/дм³ $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ значення струму пасивності найвище, що пов'язано з утворенням на поверхні електропровідних оксидів титану нижчих ступенів окиснення. Додавання до розчину сульфатної кислоти Na_2MoO_4 з концентрацією 0,05 моль/дм³ призводить до зсуву потенціалу в бік позитивних значень на 770 мВ унаслідок утворення на поверхні сплаву титану пасивної плівки, а наявність додаткового піку на анодній поляризаційній залежності при потенціалі 2 мВ, ймовірно, пов'язано з пітінгоутворенням (рис. 8, а).

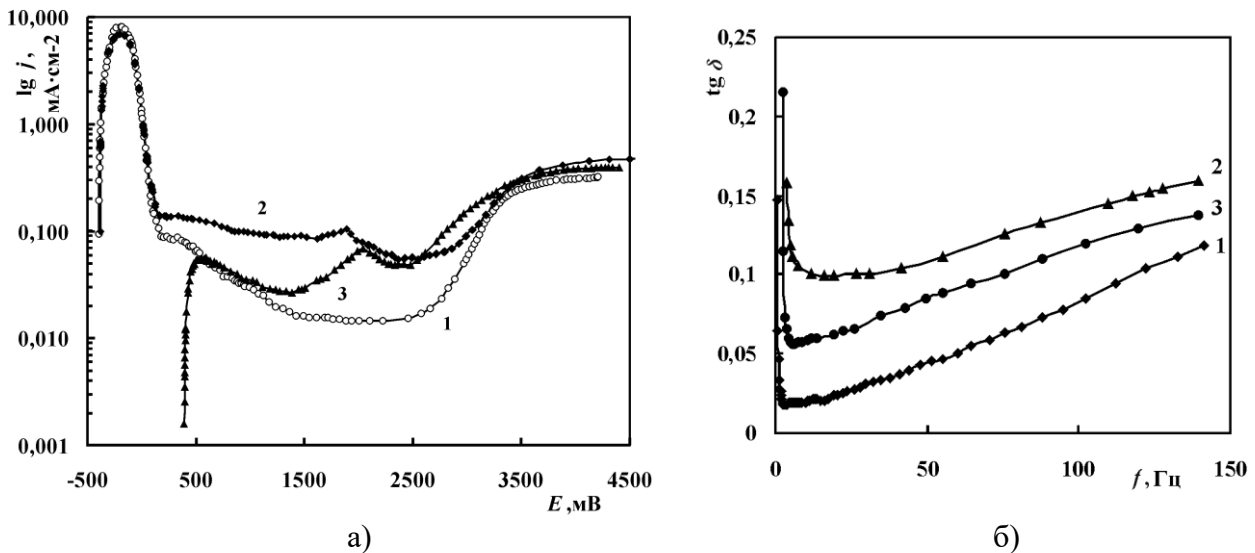


Рисунок 8 – Анодні поляризаційні залежності сплаву титану ОТ4–0 (а) та залежність $\text{tg } \delta$ від частоти змінного струму для оксидних шарів, одержаних при густині струму 3 А/дм^2 (б) в електролітах, що містять $4,3 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $2,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$ (1) та з додаванням $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2) або $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ (3).

Експериментально встановлено, що анодне оксидування сплаву титану ОТ4–0 в сульфатнокислих електролітах з температурою $50 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ в межах густин струму $2 - 3 \text{ А/дм}^2$ протягом 60 хвилин дозволяє одержувати оксидні шари значної товщини з високими адгезійними характеристиками, а залежності напруги формовки мають класичний характер. Зниження температури електроліту до $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$, густини струму до 1 А/дм^2 , або скорочення часу оксидування до 30 хвилин призводить до формування більш тонких та несучільних оксидних шарів. Визначено, що оксидування сплаву титану ОТ4–0 в електроліті, що містить H_2SO_4 $4,3 \text{ моль/дм}^3$ та $2,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$ з додаванням Na_2MoO_4 з концентрацією 0,1 та $0,05 \text{ моль/дм}^3$ тривалістю більше 40 хвилин веде до розтріскування покриття унаслідок зростання напруженості оксидного шару.

За результатами СЕМ встановлено, оксидні шари із вмістом цирконію в 6,7 мас. % характеризуються безпористою структурою, а покриття з вмістом молібдену 4,5 мас. % мають кристалічну структуру (рис.9), що узгоджується з результатами ЛВА. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що одержані покриття складаються переважно з фази оксиду титану у рутильній та анатазній модифікації. Також у цирконій- та молібденвмісних покриттях, окрім оксидів та сульфідів титану різних ступенів окиснення (TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3S_8 , Ti_2S_3), виявлено фази Zr_3S_4 та MoO_2 , Mo_2O_3 , MoS_2 відповідно.

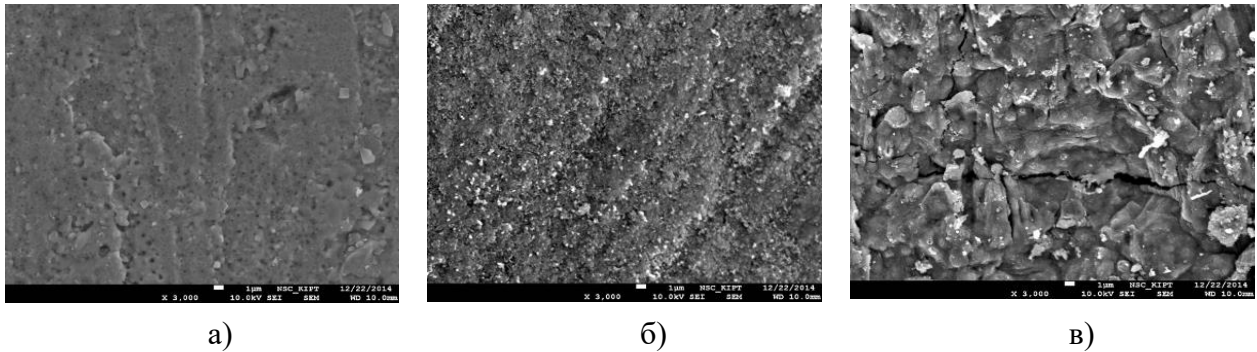


Рисунок 9 – СЕМ поверхні оксидних покриттів, синтезованих на сплаві титану ОТ4–0 в електролітах, що містять $4,3 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $2,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$ (а) та з додаванням $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (б) або $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ (в). Густина струму 3 А/дм^2

Методом імпедансної спектроскопії визначено, що наявність цирконію в оксидному покритті призводить до збільшення електричного опору R_y з 0,4 до 1313,5 кОм порівняно з немодифікованим покриттям. Положення мінімуму $\text{tg } \delta$ та зміна нахилу залежностей залежать від опору електроліту, і наявність в оксидному шарі сполук цирконію та молібдену практично не змінює кут нахилу залежності $\text{tg } \delta$ від частоти в діапазоні частот від 50 до 150 Гц (рис. 8, б). З'ясовано, що молібденвмісні та немодифіковані оксидні покриття ($\text{tg } \delta$ становить 0,198 та 0,156 відповідно) володіють більшою дефектністю, порівняно з цирконійвмісними покриттями ($\text{tg } \delta = 0,073$), що узгоджується з даними СЕМ.

Встановлено, що після термостатування при температурі 700°C протягом 100 годин одержані оксидні покриття зберігають свою цілісність.

Шостий розділ містить технологічні схеми одержання захисних покриттів методом анодування та каталітично-активних покриттів методом мікродугового оксидування, які запропоновані та розроблені на основі комплексу теоретичних і експериментальних досліджень (рис.10).

Використання запропонованої технології анодування сплаву титану ОТ4–0 дозволяє одержувати оксидні шари, що забезпечують захист поверхні сплаву від окиснення в умовах підвищених температур до 700°C за рахунок наявності діоксида титану із кристалічною решіткою анатаза в складі покриттів, утворенню якого сприяє введення в електроліт сполук цирконію та молібдену.

Розроблена технологія мікродугового оксидування сплаву титану ОТ4–0 передбачає застосування церій-, цирконій- та мідьвмісних сульфатних електролітів та забезпечує одностадійне нанесення каталітично активних шарів,

міцно зчеплених з носієм. Сульфат-іони анодно індіферентні та у поєднанні з катіонами церію III та IV, утворюють розчинні сполуки, що обумовлює стабільність запропонованого електроліту протягом тривалого часу.

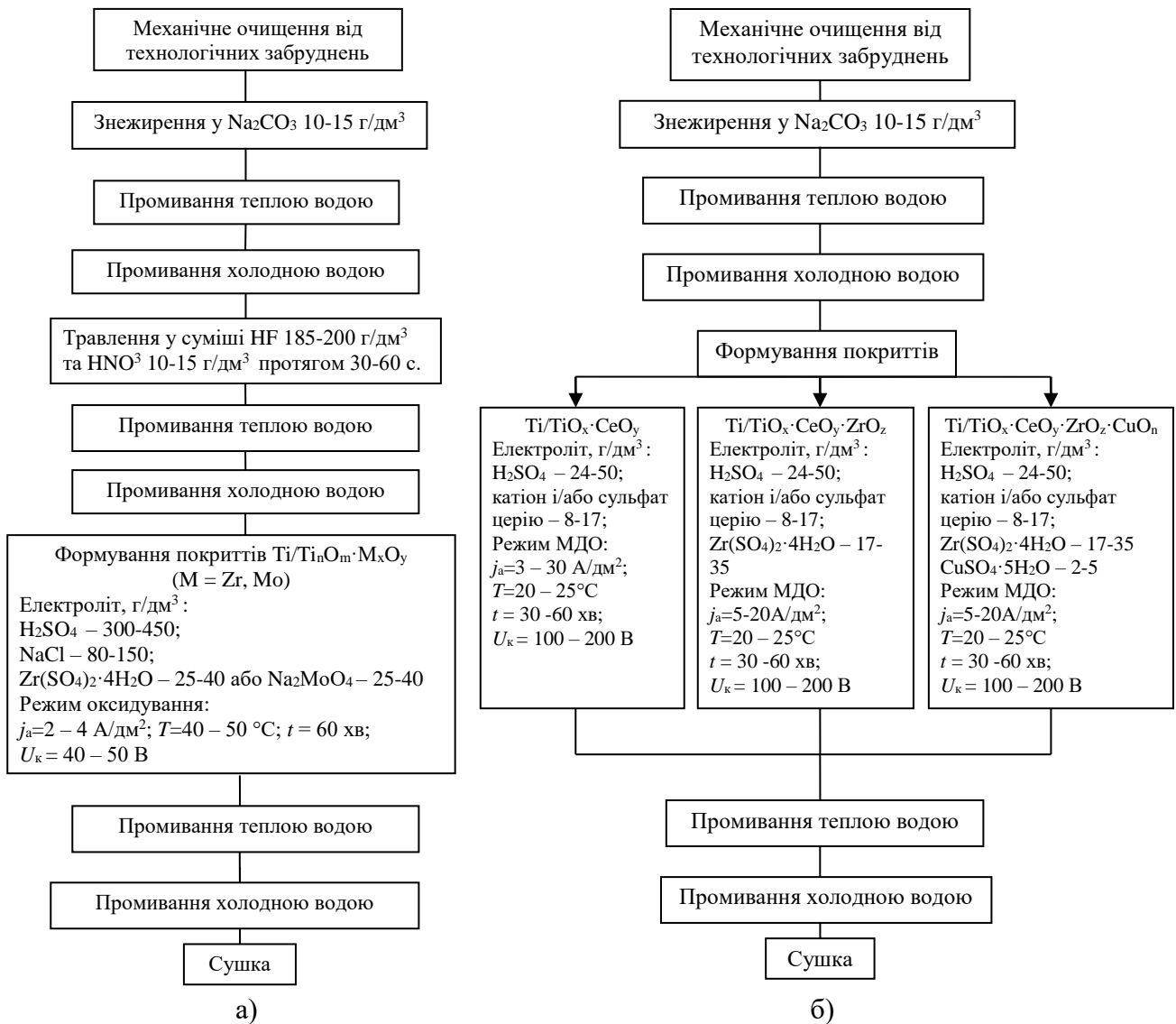


Рисунок 10 – Схеми технологічного процесу синтезу захисних (а) та каталітично-активних (б) оксидних шарів

Каталітична активність оксидних систем $\text{Ti}/\text{TiO}_x \cdot \text{CeO}_y$, $\text{Ti}/\text{TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z$ та $\text{Ti}/\text{TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$ у реакції конверсії CO до CO_2 виявляється у високому ступені конверсії монооксиду карбону при невеликому вмісті вищезазначених елементів, зниженні температури початку окиснення та обумовлена наявністю сполук церію, цирконію та міді у складі синтезованих покриттів та розвиненою поверхнею з високою питомою площею.

Підвищення рівня показників, що характеризують функціональні властивості оксидних покриттів на титані, синтезованих у даній роботі досягається за рахунок удосконалення технології шляхом використання запропонованих у роботі сполук електролітів і режимів електролізу.

У додатках наведено акти випробування синтезованих матеріалів у ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут», ПАО «УКРНАФТОХІМПРОЕКТ», ООО «Укрспецэко», впровадження наукового доробку в навчальний процес кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ», а також технологічні інструкції на процеси оксидування сплаву титану OT4-0 і формування оксидних композицій.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу удосконалення технології електрохімічного синтезу оксидних покриттів на сплаві титану OT4-0 з каталітичними та протикорозійними властивостями за рахунок модифікування оксидних шарів сполуками церію, цирконію, молібдену та міді.

1. Експериментально визначені кінетичні закономірності синтезу оксидних покриттів на титані методом мікродугового оксидування у пірофосфатних електролітах, що містять сполуки W, Mo, V, Ce. Встановлено, що введення до складу покриттів сполук W, Mo, V, Ce збільшує стійкість оксидних шарів на сплаві титану OT4-0 у концентрованій сульфатній кислоті.

2. Обґрунтовано методи одержання каталітично-активних систем, що містять сполуки церію, цирконію та міді. Запропоновано склади електролітів на основі сульфатної кислоти для технології одностадійного формування оксидних композицій $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$, $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z$, $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$ методом мікродугового оксидування.

3. Запропоновано склади електролітів для технології синтезу цирконій- та молібденвмісних покриттів на сплаві титану OT4-0 методом анодного оксидування. Визначено вплив складу електроліту та режимів електролізу на склад, структуру та характеристики покриттів. Наявність в оксидному шарі діоксиду титану у кристалічній модифікації анатазу визначається методом анодної обробки. Встановлено, що цирконій- та молібденвмісні оксидні покриття одержані при оксидуванні сплаву титану OT4-0 до напруги 60 В мають високий електричний опір та термостійкість 700 °С.

4. Експериментальні дослідження каталітичних властивостей оксидних покриттів виявили, що церійвмісні МДО-покриття виявляють високу каталітичну активність у реакціях окиснення бензолу та конверсії CO, а введення іонів міді та цирконію у церійвмісні МДО- покриття знижує температуру конверсії CO. Мікротвердість синтезованих покриттів знаходиться в межах 160-535 кг/мм² та зростає в ряду $Ti/TiO_x > Ti/TiO_x \cdot CeO_y > Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z > Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$. Встановлено, що підвищення захисних властивостей сплаву титану OT4-0 досягається введенням в сульфатнокислий електроліт для формування МДО- покриттів солей церію, цирконію та міді, що виявляється у зменшенні провідності синтезованих оксидних шарів.

5. Розроблено технологічні схеми оксидування сплаву титану OT4-0 для одержання оксидних композицій, що забезпечують підвищення мікротвердості, каталітичної активності та корозійної стійкості. Позитивні результати дослідно-

промислових випробувань корозійної стійкості цирконій- та молібденвмісних покриттів у НТК «ЯТЦ» ННЦ «ХФТІ» дозволяють рекомендувати покриття для захисту деталей з титанових сплавів від окиснення при температурі до 700° С. За результатами каталітичних випробувань встановлено, що церійвмісні МДО-покриття виявляють максимальну ступінь конверсії СО до СО₂ в інтервалі температур 140-450°С і рекомендовані як каталітично-активні шари для знешкодження газових викидів. За результатами використання церійвмісних оксидних покриттів у конструкції каталізатору для очищення продуктів згоряння дизельного палива на ООО «Укрспецэко», (м. Харків) встановлено зниження концентрації СО на 22,1%.

6. Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Смирнова О.Ю. Вплив сполук РРЕ на мікродугове оксидування сплаву титану ОТ / В.В. Штефан, О.Ю. Смирнова, О.Г. Варчак // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – №21. – С.115 – 120.

Здобувачем досліджено кінетику процесу МДО сплаву титану ОТ4-0 у пірофосфатних розчинах з додаванням сполук W, Mo, V, Se.

2. Смирнова О.Ю. Каталітична активність МДО-покривів на сплаві титану допованих РРЕ / С.В. Шев'якін, В.В. Штефан, О.Ю. Смирнова // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – №30. – С. 200 – 204.

Здобувачем розраховано кінетичні параметри модельних реакцій виділення водню та кисню на W-, Mo-, V-, Se-вмісних оксидних покриттях.

3. Смирнова А.Ю. Кінетика формування церій- і вольфрамсодержащих МДО-покрытий на титане / В.В. Штефан, С.В. Шев'якин, А.Ю. Смирнова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УДХТУ, 2011. – №4. – С.292 – 295.

Здобувачем досліджено вплив складу електроліту і режимів процесу оксидування на морфологію покриттів на сплаві титану.

4. Смирнова О.Ю. Одержання церійвмісних каталізаторів на титані методом мікродугового оксидування / В.В. Штефан, А.В. Дементій, О.Ю. Смирнова, В.Ю. Коваленко, Л.П. Фоміна // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. – №59. – С.131 – 134.

Здобувачем досліджено кінетику процесу МДО сплаву титану ОТ4-0 у сульфатнокислому церійвмісному електроліті.

5. Смирнова О.Ю. Одержання церійвмісних каталітичних систем / В.В. Штефан, О.Ю. Смирнова, Г.В. Стеценко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2013. – №47. – С.129 – 135.

Здобувачем досліджено каталітичні властивості церійвмісних покриттів на сплаві титану у реакціях окиснення бензолу та СО до СО₂.

6. Смирнова А.Ю. О строении церийсодержащих оксидных покрытий на титане / В.В. Штефан, А.Ю. Смирнова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УДХТУ, 2013. – №4. – С.195 – 197.

Здобувачем досліджено вплив складу електроліту і режимів процесу оксидування на фазовий склад церійвмісних покриттів на сплаві титану.

7. Smirnova A.Yu. Electrochemical formation of cerium-containing oxide coatings on titanium / V.V. Shtefan, A.Yu. Smirnova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86. – №12. – P. 1842–1846.

Здобувачем досліджено кінетику процесу формування церійвмісних оксидних покриттів на сплаві титану з комплексних органічних електролітів.

8. Смирнова А.Ю. Электрохимическое формирование церийсодержащих каталитических материалов / В.В. Штефан, А.Ю.Смирнова // Перспективные материалы. – М.: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2014. – №1. – С. 60 – 64.

Здобувачем проаналізовано вплив складу електроліту на морфологію та каталітичні властивості церійвмісних покриттів на сплаві титану.

9. Смирнова О. Корозійна поведінка феросплавних та оксидних матеріалів на основі титану / В. Штефан, Б. Байрачний, А. Тульська, О. Смирнова // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2014. – спеціальний випуск №10 – Т. 1. – С.84 – 88.

Здобувачем проаналізовано вплив сполук W, Mo, V, Se у пірофосфатному електроліті на корозійні властивості оксидних покриттів на сплаві титану.

10. Смирнова А.Ю. Коррозионная стойкость МДО-покрытий на титане, сформированных в W-, Mo-, V-, Se-содержащих электролитах / А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан // Коррозия: материалы, защита. – Москва: ООО «Наука и технологии», 2014. – №8. – С.14 – 19.

Здобувачем узагальнено вплив складу електроліту на морфологію поверхні, склад та корозійну стійкість покриттів.

11. Смирнова О.Ю. Вплив оксидування титану та цирконію на контактну корозію алюмінію / В.В. Штефан, Б.І. Байрачний, Г.В. Лісачук, О.Ю. Смирнова, В.А. Зук, Р.О. Рудь, О.В. Вороніна // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2015. – №5. – Т.51. – С.107 – 113.

Здобувачем проведено поляризаційні виміри на сплаві титану ОТ4-0.

12. Smirnova A.Yu. Synthesis of Ce-, Zr-, and Cu-Containing Oxide Coatings on Titanium Using Microarc Oxidation / V.V. Shtefan, A.Yu. Smirnova // Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51. – № 12. – P. 1168–1175.

Здобувачем узагальнено вплив складу електроліту та кінетики процесу формування на електричні та каталітичні властивості покриттів.

13. Смирнова О.Ю. Пат. 87365 Україна, МПК С24D 11/00. Спосіб формування каталітично-активного покриття на титанових сплавах / Штефан В.В., Смирнова О.Ю., Коваленко В.Ю., Стеценко Г.В.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № u2013 07713; заявл. 17.06.2013; опубл. 10.02.2014, Бюл.№3.

Здобувачем запропоновано режими синтезу каталітично-активного покриття.

14. Смирнова О.Ю. Пат. 107117 Україна, МПК С25D 11/00, С25D 3/54. Спосіб формування оксидних покриттів на титанових сплавах / Штефан В.В., Смирнова О.Ю., Стеценко Г.В.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № a2013 00629; заявл. 18.01.2013; опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.

Здобувачем опрацьовано режими формування церійвмісних оксидних шарів.

15. Смирнова О.Ю. Пат. 100330 Україна, МПК С25D 11/00, С25D 11/06. Електроліт для анодування титанових сплавів / Штефан В.В., Смирнова О.Ю., Лещенко С.А., Фоміна Л.П.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № u2014 14175; заявл. 30.12.2014; опубл. 27.07.2015. Бюл. № 14.

Здобувачем запропоновано електроліт для формування захисних покриттів.

16. Смирнова О.Ю. Пат. 100387 Україна, МПК С25D 11/00. Спосіб формування каталітично-активних покриттів на титанових сплавах / Штефан В.В., Смирнова О.Ю.; заявник та власник патенту НТУ «ХП». – № u2015 00575; заявл. 26.01.2015; опубл. 27.07.2015. Бюл. № 14.

Здобувачем запропоновано електроліт та режими синтезу каталітично-активних оксидних композицій.

17. Смирнова О.Ю. Мікроплазмове анодування сплавів титану допованих рідкісними та розсіяними елементами / О.Ю. Смирнова, О.Г. Варчак, В.В. Штефан // Хімічні Каразінські Читання – 2009: всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 21 – 22 квітня 2009 р.: тези доп. – Харків: ХНУ, 2009. – С.52.

Здобувачем визначено оптимальні концентрації компонентів електроліту для формування W-, Mo-, V-, Se-вмісних оксидних покриттів.

18. Смирнова А.Ю. Влияние допантов редких и рассеянных элементов на процесс микродугового оксидирования сплава Ti-OT / А.Ю. Смирнова, О.Г. Варчак, В.В. Штефан // Молодіжний електрохімічний форум: науково-технічна конференція, 22 – 25 вересня 2009 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХП», 2009. – С.45.

Здобувачем визначено оптимальні режими формування W-, Mo-, V-, Se-вмісних оксидних покриттів.

19. Смирнова А.Ю. Каталитическая активность МДО – покрытий допированных РРЭ / А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан // Хімічні Каразінські Читання – 2010: всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 19 – 22 квітня 2010 р.: тези доп. – Харків: ХНУ, 2010. – С.245.

Здобувачем досліджено електрокаталітичні властивості оксидних W-, Mo-, V-, Se-вмісних покриттів.

20. Смирнова О.Ю. Электрохимический синтез каталитично-активных покрытий на сплавах титану / С.В. Шев'якін, О.Ю. Смирнова, В.В. Штефан, В. Ю. Коваленко // Молодіжний електрохімічний форум науково-технічна конференція, 21 – 24 вересня 2010 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХП», 2010. – С.41.

Здобувачем проаналізовано вплив режимів МДО на каталітичні властивості покриттів.

21. Смирнова А.Ю. Коррозионное поведение оксидированного сплава титана OT / В.В. Штефан, С.В. Шев'якин, А.Ю. Смирнова // Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки: всероссийская конференция, 18 – 22 октября 2010 г.: тезисы докл. – Москва, 2010. – Т.1– С.349.

Здобувачем узагальнено вплив введення сполук W, Mo, V, Se у пірофосфатний електроліт на кінетику процесу микродугового оксидування.

22. Смирнова О.Ю. Микродугове осадження W- та Se-вмісних покриттів на сплавах титану / В.В. Штефан, С.В. Шев'якін, О.Ю. Смирнова // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії, 27 червня – 1 липня 2011 р.: тези доп. – Харків: ХНУ, 2011. – С.302.

Здобувачем відпрацьовано режими микродугового оксидування сплаву титану OT4-0 у пірофосфатних електролітах, модифікованих сполуками W, Mo, V, Se.

23. Смирнова А.Ю. Синтез оксидных церийсодержащих катализаторов на титане / А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан // Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей природной сред: I межотраслевая научно-практическая конференция

молодых ученых и специалистов, 27 – 28 марта 2012 г.: сборник научных трудов – Харьков: ГП УкрНТЦ «Энергосталь», 2012. – С. 198 – 202.

Здобувачем досліджено вплив складу електроліту на кінетику формування церійвмісних оксидних покриттів.

24. Смирнова А.Ю. Формирование церийсодержащих оксидных систем для очистки газовых выбросов / В.В. Штефан, А.Ю. Смирнова // Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы: II Международная научно-практическая конференция, 1 – 5 октября 2012 г.: сборник докл. – Одесса: ОНУ им. И.И. Мечникова, 2012. – С.154 – 160.

Здобувачем проаналізовано вплив складу електроліту на каталітичні властивості церійвмісних оксидних покриттів.

25. Смирнова О.Ю. Одержання металооксидних каталітично-активних покриттів на титані / В.Ю. Коваленко, О.Ю. Смирнова, В.В. Штефан // Хімічні Каразінські Читання – 2012: Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 23 – 26 квітня 2012 р.: тези доп. – Харків: ХНУ, 2012. – С.44.

Здобувачем опрацьовано режими синтезу церійвмісних оксидних покриттів.

26. Смирнова А.Ю. Формирование металлоксидных покрытий на титане / А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан, В.Ю. Коваленко, Н.В. Савенко // Хімія та сучасні технології: VI Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 24 – 26 квітня 2013 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2013. – Т.1 – С.239.

Здобувачем визначено оптимальні концентрації компонентів електроліту для синтезу церійвмісних оксидних покриттів.

27. Смирнова О.Ю. Формування оксидних покриттів на сплавах титану / В.В. Штефан, О.Ю. Смирнова // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXI Міжнародна науково-практична конференція, 29 – 31 травня 2013 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХП», 2013. – Ч.ІІ. – С.280.

Здобувачем відпрацьовано склади електролітів та режими формування церійвмісних оксидних покриттів.

28. Смирнова А.Ю. Фазовый состав W, Mo, V, Se – содержащих микродуговых покрытий на титане / А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан // Международная объединенная конференция (V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», IV конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей»), 16 – 20 сентября 2013г.: материалы конф. – Иваново, 2013.– С.172.

Здобувачем узагальнено вплив складу електроліту на морфологію поверхні та склад оксидних покриттів.

29. Смирнова А.Ю. Микродуговое осаждение W, Mo, V, Se – содержащих микродуговых покрытий на титан / А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан // Прикладная физико-неорганическая химия: II Международная конференция, 23 – 26 сентября 2013 г.: сборник научных трудов. – Симферополь, 2013. – С.120 – 121.

Здобувачем відпрацьовано режими МДО сплаву титану ОТ4-0.

30. Смирнова А.Ю. Коррозионная стойкость МДО-покрытий на титане сформированных в W, Mo, V, Se – содержащих растворах / А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан // Противокоррозионная защита – ключ к энергетической и экологической безопасности: Международная конференция, 3 – 5 декабря 2013 г.: тезисы докл. – Москва: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2013. – С.114.

Здобувачем узагальнено результати імпедансних вимірів.

31. Smirnova O.Y. Synthesis of metal oxide thin films containing cerium on titanium alloy by plasma electrolytic oxidation / O.Y. Smirnova, S.P Melnic, M.V. Antsiferova, A.K. Urov // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 9 – 11 квітня 2014 р.: тези доп. – Київ, 2014. – С. 101.

Здобувачем опрацьовано склади електролітів для синтезу Се-вмісних покриттів.

32. Смирнова А.Ю. Структурно-фазовый состав оксидных покрытий на титане / А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: VI Международная научная конференция, 8 – 12 сентября 2014 г.: материалы конф. – Иваново, 2014. – С.169.

Здобувачем досліджено вплив режимів оксидування на склад покриттів.

33. Смирнова А.Ю. Влияние природы анионов электролита микродугового оксидирования титана на свойства формирующихся покрытий / В.В. Штефан, А.Ю. Смирнова // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7 – 11 вересня 2014 р.: тези доп. – Одеса, 2014. – С.272.

Здобувачем проаналізовано вплив складу електроліту на каталітичні властивості оксидних покриттів.

34. Smirnova A. The corrosion behavior of the alloy based on Ti, Zr, Al and Fe / A. Herman, V. Shtefan, A. Smirnova, V. Zuyok, R. Rud // 10th International Conference on Physics of Advanced Materials: 22 – 28 september 2014: book of abstracts. – Iasi, Romania, 2014. – P.141.

Здобувачем проаналізовано дані щодо корозійної стійкості сплаву титану OT4-0 у кислому середовищі.

35. Смирнова О.Ю. Фазовий склад титан- та цирконійвмісних оксидних покриттів / О.Ю. Смирнова, С.П. Мельник, В.В. Штефан // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII Міжнародна науково-практична конференція, 15 – 17 жовтня 2014 р.: тези доп. – Харків: НТУ «ХП», 2014. – Ч.ІІ. – С.299.

Здобувачем досліджено вплив режимів процесу оксидування у сульфатних електролітах на склад оксидних покриттів на сплаві титану OT4-0.

36. Смирнова А.Ю. Модельные представления о механизме электрохимического синтеза функциональных покрытий // В.В. Штефан, А.Ю. Смирнова, Т.В. Школьников, Т.В. Мельник, А.С. Епифанова, Т.Н. Токайчук, А.В. Креч, С.В. Шевякин, А.А. Смирнов, В.А. Зук, Р.А. Рудь // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: зб. наук. праць. – Харків: НТУ «ХП», 2015. – С.134.

Здобувачем узагальнено вплив складу електроліту та режимів процесу оксидування на властивості оксидних покриттів на сплаві титану OT4-0.

АНОТАЦІЇ

Смирнова О. Ю. Удосконалення технології формування оксидних шарів на сплаві титану OT4-0. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2016 р.

Дисертація присвячена удосконаленню технології оксидування сплаву титану ОТ4–0 для створення матеріалів з протикорозійними та каталітичними властивостями. Обґрунтовано склад електролітів і експериментально визначено вплив режимів оксидування на склад, морфологію та властивості оксидних покриттів. Розроблено технологію мікродугового оксидування сплаву титану ОТ4–0 для одержання оксидних композицій $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y$, $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z$, $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$. Експериментально встановлено, що церійвмісні оксидні шари виявляють високу каталітичну активність у реакціях окиснення бензолу та конверсії CO, а введення іонів міді та цирконію у церійвмісні МДО-покриття знижує температуру конверсії CO. Запропоновано склади електролітів для формування цирконій- та молібденвмісних оксидних покриттів із підвищеною термостійкістю. Визначено корозійну стійкість синтезованих матеріалів та їх каталітичну активність в модельній реакції конверсії монооксиду карбону та бензолу.

Ключові слова: електрохімічний синтез, анодно-оксидні покриття, мікродугове оксидування, каталітична активність, сплав титану ОТ4–0.

Смирнова А. Ю. Совершенствование технологии формирования оксидных слоев на сплаве титана ОТ4–0. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 2016 г.

Диссертация посвящена совершенствованию технологии оксидирования сплава титана ОТ4–0 для создания материалов с противокоррозионными и каталитическими свойствами.

Обоснованы методы получения каталитически активных систем, содержащих соединения церия, циркония и меди. Разработана технология одностадийного формирования оксидных композиций $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y$, $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z$, $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$ методом микродугового оксидирования. Установлено, что микротвердость синтезированных покрытий находится в диапазоне 160 – 535 кг/мм² и увеличивается в ряду $\text{Ti/TiO}_x > \text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y > \text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z > \text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$.

Повышение защитных свойств сплава титана ОТ4–0 достигается введением в сульфатнокислый электролит для формирования МДО-покрытий солей церия, циркония и меди, что выражается в снижении проводимости синтезированных оксидных слоев.

Проведены исследования каталитической активности, согласно которым установлено, что полученные церийсодержащие оксидные слои проявляют активность в реакциях окисления бензола и монооксида углерода, а введение ионов меди и циркония снижают температуру конверсии монооксида углерода; оксидные композиции $\text{Ti/TiO}_x \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$ позволяют достигать полной конверсии конверсию CO до CO₂ при температуре 140°C и могут быть рекомендованы в качестве каталитически активных слоев для обезвреживания газовых выбросов.

Предложены составы электролитов для формирования цирконий- и молибденсодержащих оксидных покрытий с повышенной термостойкостью. Установлена зависимость наличия в оксидном слое диоксида титана с кристаллической решеткой модификации анатаз от режима анодной обработки. Установлено, что при микродуговом оксидировании сплава титана OT4–0 в сульфатной кислоте формируются покрытия, состоящие преимущественно из оксида титана с модификацией кристаллической решетки типа рутил, а при традиционном анодировании – из оксида титана с модификациями кристаллической решетки типов рутил и анатаз.

Обоснованы составы электролитов и определено влияние режимов оксидирования на состав, морфологию и свойства оксидных покрытий.

Использование церийсодержащих оксидных покрытий в конструкции катализатора для очистки продуктов сгорания дизельного топлива на ООО «Укрспецэко» позволило снизить концентрацию монооксида углерода на 22,1%. Опытные-промышленные испытания цирконий- и молибденсодержащих оксидных покрытий в НТК «ЯТЦ» ННЦ «ХФТИ» показали техническую эффективность и доказали возможность их применения для защиты деталей из титановых сплавов от окисления при температуре до 700° С.

Результаты диссертационной работы использованы в учебном процессе кафедры технической электрохимии НТУ «ХПИ».

Ключевые слова: электрохимический синтез, анодно-оксидные покрытия, микродуговое оксидирование, каталитическая активность, сплав титана OT4–0.

Smyrnova O. Yu. Improvement of the titanium alloy OT4–0 technology oxide formation. Manuscript.

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University «Kharkiv Politechnical Institute», 2016.

The thesis is dedicated to improvement of titanium alloy OT4–0 oxidizing technology for the creation of materials with anticorrosive and catalytic properties. The electrolytes composition and oxidation mode influence on the oxide coating composition, morphology and properties was established. The technology of titanium alloy OT4–0 microarc oxidation, the oxide composition $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$, $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z$, $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$ synthesis was developed. The cerium-containing oxide layers show high catalytic activity in oxidation benzene and monoxide carbon; insertion cuprum and zirconium ions in cerium-containing oxide layers decrease monoxide carbon conversion temperature experimentally established. The electrolytes composition for zirconium- and molybdenum-containing thermostable oxide coatings synthesis is proposed. The synthesized materials corrosion resistance and catalytic activity in the model reaction of carbon monoxide conversion were determined.

Key words: electrochemical synthesis, anodic oxide coatings, microarc oxidation, catalytic activity, titanium alloy OT4–0.

