

УДК 538.915:543.428.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ Ni,Cu-СОДЕРЖАЩИХ ПЭО-ПОКРЫТИЙ
НА АЛЮМИНИИ И ТИТАНЕ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****Е.А. Коблова¹, А.Ю. Устинов^{1,2}, В.С. Руднев^{1,2}, И.В. Лукиянчук¹, И.В. Черных¹**¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: les@ich.dvo.ru

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

Статья поступила 26 декабря 2016 г.

С доработки — 25 января 2017 г.

С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучен ряд Ni- и/или Cu-содержащих покрытий, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) на алюминии и титане. Определены энергии связи остовных электронов, элементный состав, химическое состояние элементов и особенности структурной организации поверхностных и приповерхностных слоев покрытий. Совокупность полученных данных указывает на схожие закономерности в составе и существенные различия в структуре формируемых покрытий. Показано, что покрытия, сформированные на титане, характеризуются существенно большим содержанием фосфора и, соответственно, фосфатов, в отличие от покрытий, сформированных на алюминии, в которых преобладают оксиды металла-основы и 3d-элементов (Ni или Cu). При этом в обоих случаях Cu концентрируется преимущественно в поверхностных, а Ni — в приповерхностных слоях покрытий.

DOI: 10.15372/JSC20170609

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомный состав, химическое состояние, строение поверхности, плазменно-электролитическое оксидирование, металлооксидные покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более актуальной задачей является создание и исследование новых функциональных материалов различного назначения. Одним из методов, позволяющих формировать самые разнообразные функциональные материалы (защитные, коррозионно-стойкие, декоративные и др.), является метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [1—8]. В результате электрических разрядов в ходе ПЭО на поверхности металла (сплава) образуется оксидный слой, состав, строение и, следовательно, свойства которого можно регулировать, варьируя условия и режимы формирования.

В последние годы ПЭО начали применять для формирования покрытий сложного химического состава с перспективой их применения в катализе [9, 10], медицине [8, 11], в качестве материалов с определенными магнитными характеристиками [12, 13]. В работах [9, 10, 14, 15] исследованы процессы формирования, объемный состав, морфология и способность катализировать реакцию окисления CO в CO₂ Ni- и/или Cu-содержащими ПЭО-покрытиями на алюминии и титане.

ПЭО-покрытия представляют собой сложные по составу и строению композиции, для установления закономерностей которых необходимо их всестороннее изучение с привлечением современных взаимодополняющих методов исследования.

Для определения состава и структуры ПЭО-покрытий в рамках данной работы были проведены систематические исследования Ni- и/или Cu-содержащих покрытий, сформированных на алюминии и титане (с содержанием металла не менее 99 вес.%), методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Определены энергии связи остовных электронов, элементный состав, химическое состояние элементов и особенности структурной организации поверхностных и приповерхностных слоев покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований РФЭС были подготовлены образцы из технически чистых алюминия марки А7 и титана марки ВТ1-0 размерами $5 \times 25 \times 1$ мм, на которых впоследствии были сформированы оксидные слои. Перед ПЭО предварительная подготовка образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ в объемном отношении 4:2:1 при температуре $110\text{--}120^\circ\text{C}$ до образования зеркальной поверхности с последующим промыванием вначале проточной, затем дистиллированной водой. Оксидирование образцов проводили в однополярном режиме с анодной поляризацией при эффективной плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ в течение 5 либо 10 мин в водном электролите, содержащем базовые компоненты Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и Na_2WO_4 (далее в тексте PBW [16]), и электролитах, содержащих помимо указанных компонентов различные количества ацетата никеля и/или меди. В качестве источника тока использовали управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-4/460Н-2-2УХЛ4 (Россия). Электрохимическая ячейка для анодирования состояла из стеклянного стакана объемом 1 л, катода, выполненного в виде змеевика из полый трубки никелевого сплава, и магнитной мешалки. Температура раствора не превышала 30°C . Ниже исследованные образцы обозначены как Al, Ti, Al—PBW, Ti—PBW, Al—Ni_x, Ti—Ni_x, Al—Cu_y, Ti—Cu_y, Al—Ni_x—Cu_y, Ti—Ni_x—Cu_y, где Al и Ti — основа для покрытий, *x* и *y* указывают на концентрацию (моль/л) вводимых в PBW-электролит ацетатов $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и/или $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ соответственно. Для базовых покрытий (Al—PBW, Ti—PBW), Ni-содержащих покрытий на алюминии и титане (Al—Ni_x, Ti—Ni_x) и Cu-содержащих покрытий на титане (Ti—Cu_y) время формирования ПЭО слоев составляло 10 мин, для Cu-содержащих покрытий на алюминии, а также смешанных Ni, Cu-содержащих покрытий на алюминии и титане (Al—Cu_y, Al—Ni_x—Cu_y, Ti—Ni_x—Cu_y) — 5 мин.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) измеряли на сверхвысоковакуумной установке фирмы Specs (Германия), оснащенной 150-миллиметровым электростатическим полусферическим анализатором Phoibos-150. Измерения проводили в режиме постоянной энергии пропускания анализатора при $E_{\text{pas}} = 50 \text{ эВ}$. При этом разрешение спектрометра составляло $\sim 1,8 \text{ эВ}$ для линии $\text{C}1s$ углеводородов. Для ионизации применяли MgK_α -излучение с энергией фотонов $1253,6 \text{ эВ}$. Рабочий вакуум составлял $1\text{--}5 \times 10^{-7} \text{ Па}$. Калибровку спектров проводили по $\text{C}1s$ линиям углеводородов, энергия которых полагалась равной $285,0 \text{ эВ}$. Для снятия верхнего слоя (толщиной $\sim 3 \text{ нм}$) применяли ионное травление, которое проводили в режиме сканирования поверхности образца в течение 5 мин при энергии Ar^+ 5000 эВ и токе $I_{\text{tot}} = 20 \text{ мкА}$. Скорость травления исследованных материалов по нашим оценкам составляет около $0,1 \text{ \AA/с}$. Специальную подготовку образцов перед исследованиями РФЭС не проводили.

Толщину покрытий (*h*) определяли вихретоковым толщиномером ВТ-201 (Россия). Для измерений использовали образцы размерами $22 \times 22 \times 1$ мм. Как следует из полученных данных, для исследованных образцов на титане характерно образование существенно больших по толщине покрытий ($h = 25\text{--}35 \text{ мкм}$), чем на алюминии ($2\text{--}12 \text{ мкм}$), что не противоречит данным, полученным ранее для подобных покрытий [17].

Т а б л и ц а 1

Элементный состав и энергии связи элементов в ПЭО-покрытиях на алюминии (ат. %/эВ)

Образец	Na	Cu	Ni	O	C	P	Al	W
Al	—	—	—	28,6/532,1 29,7/532,3	59,9/285,0 1,8/285,0	—	11,5/74,2 68,5/74,8	—
Al—PBW	1,4/264,6 0,5/264,1	—	—	54,0/531,9 58,5/531,2	12,8/285,0 1,3/285,0	3,9/134,2 1,5/133,6	27,7/74,7 38,1/74,4	0,2/35,8 0,1/35,2
Al—Ni _{0,020}	2,2/264,0 2,0/263,7	—	6,8/856,9 8,8/852,8	51,6/531,8 55,3/531,2	18,9/285,0 5,0/285,0	6,0/133,5 4,6/133,0	14,4/74,0 24,2/73,6	0,1/35,2 0,1/35,3
Al—Ni _{0,080}	0,8/263,8 7,5/264,6	—	9,8/857,1 11,4/853,7	53,5/531,6 53,9/532,1	13,9/285,0 1,6/285,0	6,6/133,6 4,2/134,1	15,0/74,0 21,3/74,7	0,4/35,2 0,1/36,3
Al—Cu _{0,0125}	0,4/264,3 0,7/264,7	2,1/934,8 1,1/933,5	—	38,6/532,0 54,3/531,9	35,7/285,0 3,6/285,0	4,4/134,1 4,6/134,5	18,6/74,7 35,3/75,0	0,2/36,0 0,4/36,4
Al—Cu _{0,0375}	1,5/264,2 0,8/264,3	9,0/935,7 4,2/934,1	—	55,2/531,7 61,9/532,2	15,4/285,0 0,7/285,0	6,1/133,5 4,3/134,3	12,5/74,2 28,0/74,8	0,3/35,5 0,1/36,5
Al—Ni _{0,020} —Cu _{0,0125}	2,0/263,8 1,7/264,5	2,7/933,8 1,3/933,4	3,0/856,6 8,6/853,2	45,0/531,5 45,4/531,9	18,0/285,0 5,8/285,0	9,8/133,8 15,2/134,1	18,9/74,4 19,6/74,8	0,6/35,6 2,4/36,5
Al—Ni _{0,020} —Cu _{0,0375}	1,5/263,9 1,3/264,4	3,7/934,9 2,2/932,5	2,2/856,7 3,2/853,6	42,9/531,5 47,6/532,0	26,0/285,0 4,4/285,0	8,4/133,6 6,8/134,2	14,8/74,4 33,8/75,0	0,5/35,6 0,7/36,5
Al—Ni _{0,080} —Cu _{0,0125}	3,2/264,0 1,8/264,6	1,6/933,6 1,0/933,1	4,6/856,6 6,6/853,4	42,9/531,6 46,2/532,0	25,9/285,0 5,6/285,0	9,5/133,8 9,1/134,4	11,8/74,5 28,9/75,2	0,5/36,0 0,8/36,8
Al—Ni _{0,080} —Cu _{0,0375}	2,5/263,8 1,5/264,8	2,5/934,9 1,3/933,6	3,2/856,5 4,7/853,5	45,0/531,4 47,8/532,3	22,0/285,0 7,2/285,0	11,4/133,5 8,4/134,7	12,9/74,3 28,5/75,3	0,5/35,6 0,6/36,8

Примечание. Здесь и в табл. 2 указаны содержания элементов и через косую черту энергии связи наиболее характерных пиков (Na1s, Cu2p_{3/2}, Ni2p_{3/2}, O1s, Ti2p_{3/2}, C1s, P2p, Al2p, W4f_{7/2}). Значения энергий связи приведены для максимумов соответствующих полос. Верхняя строка — исходный образец, нижняя — после травления Ag⁺.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные подложки. Согласно полученным данным, верхний слой (толщиной ~3 нм) исходных образцов из алюминия и титана (см. Al и Ti в табл. 1, 2), используемых для последующего оксидирования, представляет собой Al₂O₃ или TiO₂ соответственно, с заметной долей углеродсодержащих структур с углеродом в различных состояниях окисления: —COO—, —CO— и —CC—. На наличие Al₂O₃ и TiO₂ указывают характерные значения энергии связи ($E_{св}$) Al2p и Ti2p электронов, равные 74,2 и 458,2 эВ соответственно (см. табл. 1, 2). Присутствие углерода в исследуемых образцах обусловлено как технологическими особенностями приготовления образцов, так и адсорбцией углеродсодержащих соединений из атмосферы.

В приповерхностном слое (на глубине ~3—6 нм), обнажаемом в результате бомбардировки Ag⁺, наряду с исходными оксидами металла-основы (Al₂O₃ и TiO₂) наблюдаются и другие оксиды, в которых металл (Al или Ti) имеет меньшую степень окисления — Ti₂O₃ и TiO, а также Al⁰ и Ti⁰. Присутствие слабоокисленных форм алюминия (доля Al⁰ в верхнем слое составляет 2,6 ат.%, в нижележащем — 46,0 ат.%) и титана (доля Ti⁰ составляет 4,7 и 8,7 ат.% соответственно) отчасти связано с воздействием ионной бомбардировки, но в большей мере, по нашему мнению, обусловлено обнажением низколежащих, недоокисленных атмосферным кислородом слоев исходного образца. Практически полное отсутствие углерода после травления свидетельствует о его локализации в верхнем слое.

Базовые покрытия. Как следует из полученных данных, оксидирование исходных образцов в базовом электролите PBW приводит к окислению более глубоких слоев металла-основы

Элементный состав и энергии связи элементов в ПЭО-покрытиях на титане (ат. %/эВ)

Образец	Na	Cu	Ni	O	Ti	C	P	W
Ti	—	—	—	43,5/530,9 51,2/531,1	11,5/458,2 47,3/458,3	45,0/285,0 1,5/285,0	—	—
Ti—PBW	1,1/1071,6 0,8/1072,3	—	—	61,0/530,8 66,1/530,8	16,4/458,8 23,1/458,7	9,5/285,0 —	10,7/133,1 9,6/133,3	1,3/35,3 0,4/36,0
Ti—Ni _{0,020}	2,9/1071,7 6,3/1072,1	—	4,7/856,7 8,5/853,0	49,1/531,3 55,5/531,2	3,2/458,7 8,1/458,7	26,8/285,0 8,6/285,0	12,8/133,1 12,5/133,3	0,5/35,4 0,5/35,6
Ti—Ni _{0,080}	0,9/1072,0 4,0/1072,7	—	12,3/857,1 15,5/852,8	54,0/531,7 52,7/532,3	1,8/459,1 4,9/459,5	15,9/285,0 8,7/285,0	14,0/133,6 13,0/134,5	1,1/35,7 1,2/36,6
Ti—Cu _{0,0125}	0,9/1071,8 3,6/1072,0	14,0/935,4 10,2/932,9	—	53,4/531,5 60,5/531,0	3,4/459,1 8,9/458,7	15,2/285,0 —	12,1/133,5 16,0/133,1	1,0/35,6 0,8/36,2
Ti—Cu _{0,0375}	1,7/1071,5 1,6/1071,7	1,6/934,0 0,9/932,7	—	59,0/531,0 65,6/530,4	8,8/458,8 17,0/458,1	13,5/285,0 1,4/285,0	14,7/133,3 12,8/132,8	0,7/35,2 0,7/35,0
Ti—Ni _{0,020} —Cu _{0,0125}	0,7/1071,5 4,1/1071,4	4,0/934,8 4,1/932,4	1,5/856,3 5,0/852,6	42,4/531,1 57,0/530,8	3,3/458,5 12,6/458,6	39,4/285,0 5,6/285,0	8,3/132,9 11,1/133,4	0,4/35,4 0,5/35,5
Ti—Ni _{0,020} —Cu _{0,0375}	1,2/1072,0 3,8/1072,3	16,3/935,4 12,3/933,2	2,0/857,0 2,6/853,3	50,5/531,6 54,1/531,4	1,8/459,0 5,3/458,5	16,5/285,0 6,0/285,0	11,0/133,5 15,4/133,6	0,7/35,6 0,5/35,7
Ti—Ni _{0,080} —Cu _{0,0125}	1,2/1071,8 3,7/1072,4	7,2/935,0 5,0/933,0	7,2/856,5 9,1/854,0	52,8/531,3 58,3/531,5	3,0/458,7 9,5/459,0	16,7/285,0 1,7/285,0	11,4/133,4 11,7/134,0	0,5/35,3 1,0/36,2
Ti—Ni _{0,080} —Cu _{0,0375}	1,2/1071,4 3,5/1072,9	5,6/934,7 5,1/933,3	6,5/856,5 10,1/853,5	49,4/531,4 54,6/531,8	2,8/458,7 10,3/459,5	22,6/285,0 5,0/285,0	11,5/133,5 10,9/136,3	0,4/35,8 0,5/36,4

(алюминия или титана), встраиванию базовых элементов электролита — Na, P, W (см. Al—PBW и Ti—PBW в табл. 1, 2) и, соответственно, соединений на их основе (рис. 1, 2). Характерные значения $E_{св}$ указывают на наличие в поверхностных слоях покрытий оксидов и фосфатов металла-основы, фосфата натрия, углеродных соединений и незначительного количества окисленных форм вольфрама. О присутствии в покрытиях фосфатов — исходного Na_3PO_4 , а также $AlPO_4$ и TiP_2O_7 , которые, очевидно, образуются в процессе ПЭО, можно судить из анализа атомного состава покрытий, а также по характерным значениям $E_{св}$ $P2p$ -электронов [18], которые для рассматриваемых покрытий составляют 134,2 и 133,1 эВ соответственно (см. табл. 1, 2). В покрытиях на титане, в сравнении с аналогичными покрытиями на алюминии, наблюдается

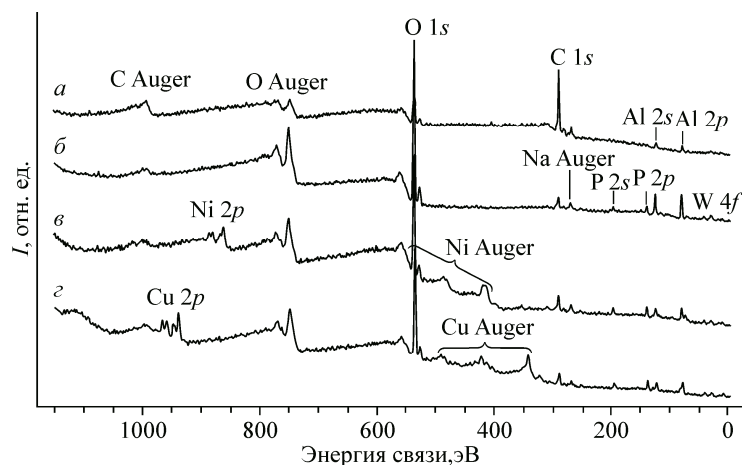


Рис. 1. Обзорные РФЭС спектры покрытий, сформированных на алюминии: Al (а), Al—PBW (б), Al—Ni_{0,080} (е), Al—Cu_{0,0375} (з)

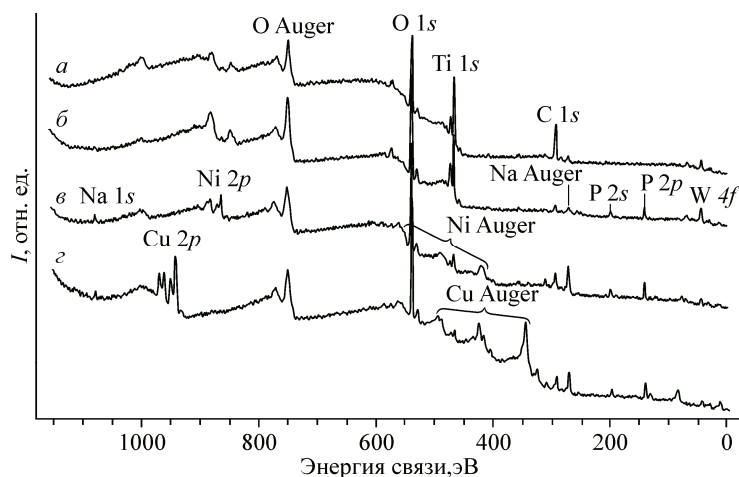


Рис. 2. Обзорные РФЭС спектры покрытий, сформированных на титане: Ti (а), Ti—PBW (б), Ti—Ni_{0,020} (в), Ti—Cu_{0,0125} (г)

менее значительное содержание металла-основы и, соответственно, его оксидов (35—40 ат.% TiO₂). Существенно больше встраивается в них фосфора и, соответственно, фосфатов (например, Ti(PO₃)₃ ~45 ат.% либо TiP₂O₇ до 50 ат.%). Наличие в покрытиях на титане большого количества фосфатов, в том числе и пиррофосфата титана TiP₂O₇, в ходе ПЭО было установлено ранее в работе [19]. Исходя из анализа элементного состава покрытий и стехиометрических соотношений, не исключено присутствие в покрытиях Ti(PO₃)₃, которые, как показано в [20], могут быть синтезированы при высоких температурах, что и наблюдается при ПЭО. В покрытиях, сформированных на алюминии, доля оксида алюминия Al₂O₃ достигает 60 ат.%, а фосфата алюминия AlPO₄ ~20 ат.%. Сложный контур полосы C1s указывает на наличие различных форм углерода: алифатического (около 9 ат.%), окисленного (остальное). Наконец, полоса электронов W4f с максимумом у 35,8 эВ указывает на наличие вольфрама со степенью окисления 6+. Также не исключено, что в базовых покрытиях присутствует и определенная доля соединений бора. Перекрывание полос B1s и P2s не позволяет судить об этом однозначно, однако анализ интенсивностей 2s- и 2p-полос фосфора свидетельствует о такой возможности. На это же указывает встраивание бора (до 10 ат.%) в ПЭО-покрытия на алюминии из боратных электролитов, установленное ранее методом лазерной масс-спектрометрии в работе [21].

Из сравнения поверхностных и приповерхностных слоев покрытий (см. табл. 1, 2) следует, что для приповерхностных слоев характерно более высокое относительное содержание элементов основы и меньшее, особенно в случае алюминия, содержание фосфора (фосфатов). Менее значительным является и содержание в приповерхностных слоях углерода, что характеризует его преимущественную локализацию на поверхности. Следует отметить также и факт близости состояний окисления металла-основы в поверхностных и приповерхностных слоях (отсутствие заметного количества восстановленных при травлении форм). Это указывает на незначительное влияние проведенного ионного травления, что существенно при анализе ряда свойств покрытий.

В целом, исходя из полученных данных, можно полагать, что покрытия, сформированные в электролите PBW как в верхней их части, так и в прилегающем слое, состоят из оксида металла-основы (Al₂O₃ или TiO₂) с внедренными в него добавками в виде фосфата(-ов) металла-основы, фосфата натрия, окисленных форм вольфрама и углеродсодержащих соединений (рис. 3).

Ni-содержащие покрытия. При введении в состав базового электролита PBW ацетата никеля в поверхностном слое формируемых покрытий помимо структурных компонентов, характерных для Al—PBW и Ti—PBW, образуется большое количество никельсодержащих соединений. Наблюдаемые значения $E_{св}$ Ni 2p_{3/2}, лежащие около 857 эВ (см. табл. 1, 2), свидетельствуют о наличии никеля в сильно окисленном состоянии, вероятно, в виде Ni₂O₃, а элементный

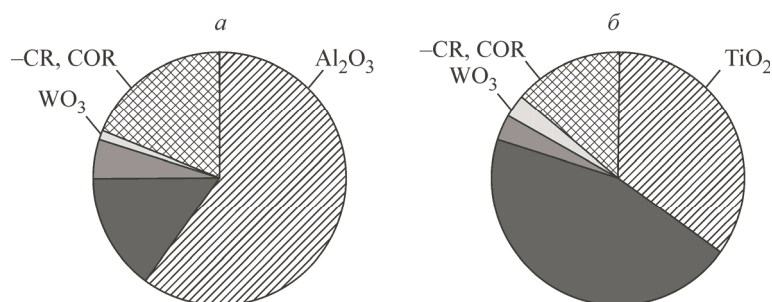


Рис. 3. Предполагаемый состав поверхности базового покрытия на алюминии Al—PBW (а) и титане Ti—PBW (б). R = H, C или O.

Здесь и на рис. 4 представлены совокупные результаты, где площадь сектора отражает усредненное относительное содержание соответствующего компонента в покрытии

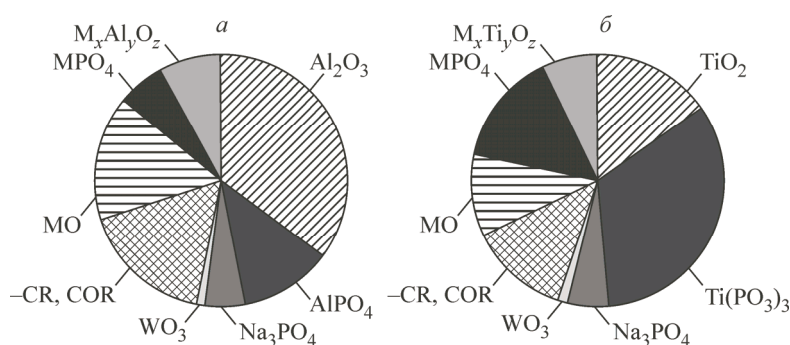


Рис. 4. Предполагаемый состав поверхности Ni- или Cu-содержащего покрытия на алюминии Al—Ni_x (Al—Cu_y) (а) и титане Ti—Ni_x (Ti—Cu_y) (б). М = Ni или Cu. MO, MPO₄ и M_xAl_yO_z и M_xTi_yO_z условно обозначают оксиды 3d-элементов, их фосфаты и структуры шпинельного типа

состав покрытий позволяет предполагать наличие также и фосфатов никеля. Кроме того, экспериментальные факты не исключают наличия в данных покрытиях более сложных формирований по типу шпинелей NiAl₂O₄, доля которых, согласно стехиометрическим соображениям, может достигать 10 ат.%. Содержание соединений никеля в покрытиях, согласно полученным данным (см. табл. 1, 2), увеличивается по мере увеличения в электролите концентрации ацетата никеля.

В целом покрытия, сформированные в Ni-содержащих электролитах (см. Al—Ni_x и Ti—Ni_x в табл. 1 и 2), характеризуются более равномерным сочетанием компонентов по сравнению с покрытиями, сформированными в базовом электролите PBW (рис. 4). Существенным отличием покрытий, сформированных на титане, от аналогичных покрытий на алюминии является большее встраивание в них фосфора и, соответственно, фосфатов 3d-элементов (см. табл. 1, 2 и рис. 4), доля которых может достигать вплоть до 60 ат.%.

Состав покрытий в приповерхностной области (на глубине от 3 до 6 нм), обнажаемой после ионного травления, характеризуется большим содержанием в них Ni, Na, Al, Ti, напротив, существенно меньшим содержанием С, Р и близким к поверхностному содержанием О и W (см. табл. 1, 2). Состояния указанных элементов, судя по их энергиям связи, за исключением Ni, мало отличаются в верхних (поверхностных) и нижележащих слоях покрытий. Никель же в поверхностных слоях покрытий, сформированных как на алюминии, так и на титане, находится в состоянии со степенью окисления 3+; в приповерхностных слоях наряду с этим имеются и менее окисленные формы (рис. 5, а). Относительное содержание таких слабо окисленных форм в покрытиях на алюминии значительно больше, чем в покрытиях на титане, причем в обоих случаях над ними доминируют сильно окисленные формы. Как и присутствие слабо окислен-

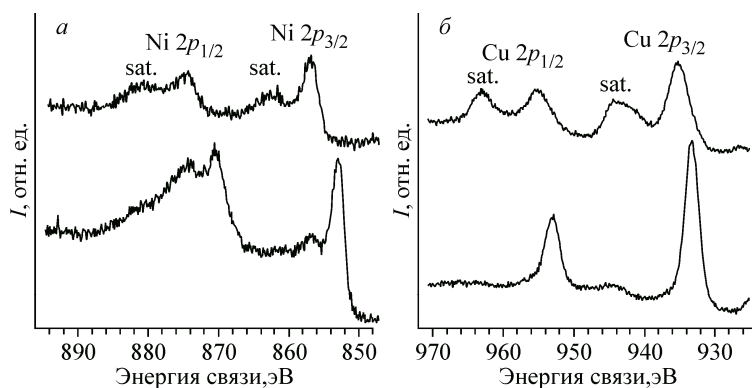


Рис. 5. Детальные спектры Ni2p (а) (образец Ti—Ni_{0,020}) и Cu2p (б) (образец Ti—Cu_{0,0125}).

Верхние спектры — исходная поверхность, нижние — после травления

ных форм алюминия и титана, так и наличие восстановленных форм никеля в низкой степени окисления в приповерхностных слоях покрытий мы в большей степени связываем с обнажением низколежащих недоокисленных атмосферным кислородом слоев исходного образца, в которые никель при формировании покрытий встраивается в данных формах.

Сu-содержащие покрытия. Для верхних слоев медьсодержащих покрытий (см. Al—Cu_y и Ti—Cu_y в табл. 1 и 2) наблюдаются закономерности, подобные установленным для никельсодержащих. Медь в верхних слоях покрытий находится в состоянии Cu²⁺, о чем свидетельствуют форма Cu2p-спектров (наличие сателлитов встряски) (см. рис. 5, б) и значения $E_{св}$ (см. табл. 1, 2). Можно полагать, что данные покрытия наряду с указанными ранее компонентами, присутствующими базовым РВW-покрытиям, содержат CuO; не исключено присутствие Cu(OH)₂, возможно также и нахождение части анализируемой меди в составе шпинелей типа CuAl₂O₄, Cu_xTi_yO_z, на что могут указывать характерные энергии связи линии Cu2p_{3/2} [22—25]. Кроме этого, стехиометрический анализ указывает на то, что определенная часть меди входит в состав фосфатов, доля которых для покрытий на алюминии может достигать 30 ат.%, а для покрытий на титане ~60 ат.%.

В приповерхностных слоях, обнажаемых после стравливания Ag⁺ около 3 нм, наблюдается существенный рост содержания металла-основы, "выгорание" C и значительное уменьшение содержания Cu, что может указывать либо на ее концентрирование преимущественно в поверхностных слоях покрытий, либо на слоистую структуру покрытий с чередованием областей с различным содержанием меди. Данное заключение справедливо для верхней части (около 6 нм) микронных покрытий, формирование которой происходит на финальной стадии ПЭО. Вероятно, именно неравномерным распределением меди по толщине покрытий и обусловлено неодинаковое содержание 3d-элементов в верхних слоях. Состояние окисления меди в приповерхностном слое, как это следует из анализа детальных спектров, — Cu⁺ (см. рис. 5, б).

Ni,Cu-содержащие покрытия. Смешанные покрытия, сформированные в электролитах, содержащих одновременно ацетаты никеля и меди, имеют в своем составе соединения обоих 3d-элементов. Состав их поверхностных слоев существенно зависит от соотношения компонентов в электролите и времени формирования. Однако закономерности изменения содержания и состояния 3d-элементов в смешанных Ni,Cu-содержащих покрытиях подобны тем, что наблюдаются в покрытиях, содержащих Ni или Cu. В частности, увеличивается содержание 3d-элементов с ростом содержания соответствующих ацетатов в электролите, уменьшается содержание никеля и увеличивается содержание меди после травления, наблюдаются менее окисленные формы 3d-металлов после травления (см. Al—Ni_x—Cu_y и Ti—Ni_x—Cu_y в табл. 1 и 2).

Существенно различается содержание фосфора в покрытиях. В смешанных покрытиях на алюминии оно существенно больше, чем в монопокрытиях, в то время как для покрытий на титане такие различия незначительны при общем содержании фосфора более значительном, чем

в покрытиях на алюминии. Это, вероятно, определяет доминирование фосфатов над оксидами в покрытиях на титане и обратную ситуацию в покрытиях на алюминии. Причем, как было показано в [26], состав фосфатов может быть сложным и включать фосфаты как Ti, так и 3d-элементов. По нашему мнению, вероятно, в верхних слоях покрытий реализуется ситуация, когда почти весь наблюдаемый титан входит в состав фосфатов, а 3d-элементы (Ni и Cu) входят как в состав оксидов, так и в значительной мере в состав фосфатов.

ВЫВОДЫ

Совокупность полученных данных характеризует общие закономерности состава и строения изученных покрытий. В процессе оксидирования на металлической подложке формируется слой, состоящий из оксидов и фосфатов металла-основы (Al или Ti), оксидов и фосфатов 3d-металлов (Ni и/или Cu), некоторого количества структур по типу шпинелей, окисленных форм вольфрама и углеродсодержащих соединений. Существенным отличием Ni- и/или Cu-содержащих покрытий, сформированных на титане, от аналогичных покрытий, сформированных на алюминии, является общее незначительное содержание металла-основы и существенно большее содержание фосфора и, соответственно, фосфатов Ti и 3d-элементов. Это определяет доминирование в покрытиях на титане фосфатов металла-основы и 3d-металлов (до 65 ат.%), а в покрытиях на алюминии — их оксидов (до 60 ат.%), что, в свою очередь, вероятно, определяет и различия свойств данных покрытий, в частности, каталитической активности при конверсии CO в CO₂ [26, 27].

Из сопоставления рентгеноэлектронных спектров исходных и травленных образцов следует различное залегание элементов в толще покрытий. Так, при переходе от верхних к нижележащим слоям покрытий наблюдается увеличение содержания алюминия/титана, кислорода, уменьшение содержания углерода, фосфора. Также наблюдается увеличение содержания никеля и, напротив, уменьшение содержания меди, что свидетельствует о концентрировании Cu в поверхностных, а Ni — в приповерхностных слоях покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurze P., Schreckenbach J., Schwarz T.H., Krysmann W. // *Metalloberflaeche*. – 1986. – **40**, N 12. – S. 539.
2. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. – Новосибирск: Наука, 1991.
3. Гордиенко П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. – Владивосток: Дальнаука, 1996.
4. Белеанцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А., Шуленко Е.К., Слонова А.И., Уткин В.В. // *Защита металлов*. – 1998. – **34**, № 5. – С. 471. (Belevantsev V.I., Terleeva O.P., Markov G.A., Shulepko E.K., Slonova A.I., Utkin V.V. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 1998. – **34**, N 5. – P. 416.)
5. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – **122**, N 2-3. – P. 73.
6. Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K., Stevens K.T., Archer J., Poeton A.R., Ryder A. // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. – 2009. – **87**, N 3. – P. 122.
7. Мамаев А.И., Чеканова Ю.Ю., Рамазанова Ж.М. // *Физика и химия обработки материалов*. – 1999. – № 4. – С. 41.
8. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. – Владивосток: Дальнаука, 2013.
9. Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Богута Д.Л., Васильева М.С., Лукьянчук И.В. // *Сер. Критические технологии. Мембраны*. – 2005. – **28**, № 4. – С. 63.
10. Лукьянчук И.В., Тырина Л.М., Руднев В.С. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2009. – **45**, № 5. – С. 527. (Lukiyanchuk I.V., Tyrina L.M., Rudnev V.S. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2009. – **45**, N 5. – P. 580.)
11. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. // *Тихоокеанский медицинский журнал*. – 2012. – № 1. – С. 12.
12. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Medkov M.A., Adigamova M.V., Sergienko V.I. // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – **307**, Part C. – P. 1219.

13. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Харитонский П.В., Фролов А.М., Ткаченко И.А., Морозова В.П. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – **46**, № 5. – С. 494. (Rudnev V.S., Ustinov A.Yu., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A., Morozova V.P., Kharitonskii P.V., Frolov A.M. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2010. – **46**, N 5. – P. 566.)
14. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – **45**, № 1. – С. 75. (Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Kuryavii V.G. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. – **45**, N 1. – P. 71.)
15. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Staedler T., Wybornova S., Васильева М.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – **45**, № 6. – С. 627. (Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Tyrina L.M., Wybornova S., Staedler T., Vasil'eva M.S. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. – **45**, N 6. – P. 709.)
16. Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г., Орлова Т.И. Способ микродугового оксидирования вентиляльных металлов и их сплавов // Пат. 1783004 СССР, МПК С 25 D 11/02. – № 4757905; заявл. 17.10.1989; опубл. 23.12.1992, Бюл. № 47.
17. Руднев В.С., Тырина Л.М., Устинов А.Ю., Выборнова С., Лукиянчук И.В. // Кинетика и катализ. – 2010. – **51**, № 2. – С. 281. (Rudnev V.S., Tyrina L.M., Ustinov A.Y., Lukiyanchuk I.V., Vybornova S. // Kinetics and Catalysis. – 2010. – **51**, N 2. – P. 266.)
18. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. – Minnesota: Perkin-Elmer Corp., 1992.
19. Руднев В.С., Морозова В.П. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. – **44**, № 5. – С. 506.
20. Harrison W.T.A., Gier T.E., Stucky G.D. // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1994. – **C50**. – P. 1643.
21. Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Кайдалова Т.А., Руднев А.С., Гордиенко П.С. // Журн. приклад. химии. – 2000. – **73**, № 6. – С. 926. (Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Kaidalova T.A., Rudnev A.S., Gordienko P.S. // Russ. J. Appl. Chem. – 2000. – **73**, N 6. – P. 982.)
22. McIntyre N.S., Sunder S., Shoesmith D.W., Stanchell F.W. // J. Vacuum Science and Technology. – 1981. – **18**, N 3. – P. 714.
23. McIntyre N.S., Cook M.G. // Analyt. Chem. – 1975. – **47**, N 13. – P. 2208.
24. Strohmeier B.R., Leyden D.E., Field R.S., Hercules D.M. // J. Catalysis. – 1985. – **94**, N 2. – P. 514.
25. Klein J.C., Li C.P., Hercules D.M., Black J.F. // Appl. Spectr. – 1984. – **38**, N 5. – P. 729.
26. Коблова Е.А., Устинов А.Ю., Черных И.В., Лукиянчук И.В., Руднев В.С. // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Сер. Техника и технологии. – 2016. – **18**, № 1. – С. 130.
27. Коблова Е.А., Устинов А.Ю., Черных И.В., Лукиянчук И.В., Руднев В.С. // Вестн. ДВО РАН. – 2015. – № 4. – С. 39.