

УДК 669.295.539.121

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2020.91.0.40

ВИКОРИСТАННЯ МДО-ОБРОБЛЕННЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ОКСИДНОГО НОСІЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗАТОРА

Субботіна В.В., Белозеров В.В., Соболев О.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Анотація. У роботі досліджено структуру та властивості покриттів на титанових сплавах ВТІ-0 сформованих в електролітах різних типів (із додаванням KOH , NaAlO_2 , NaOH , $(\text{NaPO}_3)_6$, Na_2SiO_3) за умови анодно-катодного режиму методом мікродугового оксидування (МДО). Установлено, що фазовий склад сформованих МДО-покриттів визначається утворенням Al_2TiO_5 (титанат алюмінію), TiO_2 (рутил) і TiO_2 (анатаз) фаз. Показано, що просочення МДО-покриття платиною дозволяє отримати ефективний каталізатор для очищення від екологічно шкідливих газів шляхом відновлення оксиду азоту. Коефіцієнт очищення перевищує 82 %, а для деяких систем «Pt–МДО-покриття» перевищує 95 %. Найбільший коефіцієнт очищення $\alpha = 96,8$ % отримано для системи «Pt–МДО-покриття» на структурному носії, який сформований в електроліті розчину 1,75 г/л KOH + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2 .

Ключові слова: титановий сплав, мікродугове оксидування, шорсткість, фазовий склад, коефіцієнт очищення.

Вступ

Нейтралізація шкідливих викидів (більшою мірою – оксидів азоту і вуглецю) вихлопних газів автотранспортних машин є нагальним завданням сучасної екології та навколишнього середовища. Ці шкідливі викиди чинять значну подразнювальну дію на слизові оболонки очей, носа, руйнують легені людини. Зокрема оксид азоту, рухаючись по дихальному тракту, взаємодіє з вологою верхніх дихальних шляхів, утворюючи азотну і азотисту кислоти. Ефективним способом очищення відпрацьованих газів від незгорілих вуглеводнів, що й утворювалися з оксидів азоту, є використання нанесених на носії каталізаторів у реакціях довідпалювання і селективного каталітичного відновлення.

Для цього в наш час усе більше поширення набувають гранульовані та монолітні каталітичні системи, які містять активні метали на різних носіях. Носіями застосовують як природні, так і синтетичні матеріали (оксиди, алюмосилікати та ін.).

Аналіз публікацій

Оксиди перехідних металів, а також благородні метали, зокрема нанесені на керамічні моноліти та металеві підкладки, застосовують як каталізатори окиснення-відновлення [1–3]. Активним компонентом використовують один або кілька металів Mn , Fe , Cr , V , Mo , Co , Ni , W , Cu , Sn , Au , Pt , Pd , Rh , Ir , Rh [4], серед яких найбільший ефект пов'язаний із використанням платини

як активного компонента [5]. Для нанесення каталітично активної маси на металевий носій у багатьох випадках необхідно використовувати «підшар», або вторинний носій, який поліпшує зчеплення з підкладкою і надає каталізатору більш високу, порівняно з металом, питому поверхню. Такий каталізатор складається з матриці (матеріалу-носія) і каталітично активного шару. Активність каталітичної системи в цьому випадку визначається її складом (кількістю каталітично активних центрів) і ступенем розвитку поверхні.

Основні вимоги до таких носіїв – більша площа поверхні, пористість, хімічна інертність, термічна стабільність, міцність [6]. Вимоги до носіїв задовольняються МДО-технологією – формуються оксидні покриття із значно розвиненою поверхнею, високопористі в технологічному шарі, міцно зчеплені з основою, термостійкі [7].

Уперше перспектива отримання каталізаторів на металевих поверхнях методом «оксидування в умовах іскрового розряду», який пізніше одержав назву мікродугового оксидування [8] або плазмово-електролітичного оксидування [9], була описана в роботі [10].

МДО одночасно властиві риси двох різних груп методів модифікації: нанесення покриттів (тобто модифікації із приростом товщини) і зміни стану, структури, властивостей поверхні та приповерхніх шарів (тобто без збільшення товщини).

Гарні перспективи для каталітичного застосування мають МДО-покриття на титано-

вих сплавах [11]. Крім того, що покриття на сплавах титану мають каталітичні властивості та можуть бути використані в гетерогенному каталізі, оксид титану також є фотокаталізатором для реакцій нейтралізації токсикантів у газовому середовищі й розчинах [12, 13].

На сьогоднішній день не існує єдиних підходів і принципів у виборі складу електроліту й режиму оксидування. У кожному конкретному випадку вони підбираються емпірично.

Мета і постановка завдання

Мета роботи – використати технологію мікродугового оксидування для створення каталізаторів системи «Pt–МДО-покриття» та

оцінити ефективність працездатності каталізаторів з очищення оксиду азоту.

Тому було необхідно вирішити такі завдання:

- для різних типів електролітів вивчити морфологію поверхні для одержання покриттів із розвиненою поверхнею та шорсткістю;
- вивчити фазово-структурний стан покриттів залежно від умов електролізу;
- дослідити каталітичні властивості системи «Pt–МДО-покриття» за відновлюванням оксиду азоту.

Матеріали і методика досліджень

У роботі використовувалися зразки зі сплаву ВТ1-0 розміром 20 x 20 x 5 мм. Склад сплаву наведено в табл. 1.

Мікродугове оксидування проводилося у ванні об'ємом 100 літрів.

Таблиця 1 – Хімічний склад титанового сплаву

Марка сплаву	Хімічні компоненти, %			
	Ti	Fe	Si	C
ВТ1-0	основа	0,18	0,1	0,07

Під час МДО процесу забезпечувалося охолодження й барботування електроліту [14]. Корпус ванни використовувався як протиелектрод. Застосовувалося джерело живлення конденсаторного типу потужністю 40 кВт, оксидування проводилося в анодно-катодному режимі. Середнє значення напру-

ги становило 380 В. Для виходу процесу на стадію мікродугових розрядів використовувалася щільність струму 40–50 А/дм².

Покриття формувалися в електролітах п'яти типів (табл. 2), склад яких вибирався відповідно до результатів попередніх досліджень [15].

Таблиця 2 – Склади електролітів, які використовувалися для МДО-оброблення сплаву ВТ1-0

№	Склад електролітів
1	2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂
2	2,5 г/л NaOH + 3 г/л NaAlO ₂ + 1 г/л (NaPO ₃) _n
3	1,4 г/л КОН + 10 г/л NaAlO ₂
4	1,75 г/л КОН + 1 г/л Na ₂ SiO ₃ + 2 г/л NaAlO ₂
5	1,75 г/л КОН + 1 г/л Na ₂ SiO ₃ + 2,5 г/л NaAlO ₂

Для приготування електролітів використовували гексаметофосфат натрію (NaPO₃)₆, натрій алюмінієвокислий NaAlO₂, їдкий калій КОН, натрієве рідке скло Na₂SiO₃ і дистильовану воду.

Визначення фазового складу МДО-покриттів здійснювалося за результатами рентгенофазового аналізу. Дослідження проводилися на установці ДРОН-3 (Буревісник, Росія) у монохроматизованому K_α-Cu випромінюванні. Дифракційні спектри знімалися за схемою Бреґга–Брентано на відбиття. Знімання здійснювалося як у безперервному, так і в поточковому режимі із кроком

2θ = 0,1°. Мінімальне виявлення структурних складових близько 1 об. %. Така точність виявлення була визначена шляхом порівняння реперних ліній фаз із базовими сумішами.

Для проведення кількісного фазового аналізу використовувався метод еталонних сумішей [16]. Для цього були побудовані градувальні графіки залежності інтенсивностей ліній порівняння від складу суміші.

Для дослідження рельєфу використовувалася растрова електронна мікроскопія на установці РЕМ МА 101.

Товщина покриття визначалася на вихровому товщинімірі ВТ-10 НЦ. Похибка у

вимірюванні товщини покриття становить не більше ніж 5 % за умови найменшої товщини покриття (близько 10 мкм). Мікротвердість визначалася на приладі ПМТ-3.

На сформовані покриття наносилася платина шляхом просочення зразків у розчин хлориду платини та подальшого відновлення за температури 350–500 °С. Активний компонент (Pt) наносився шляхом занурення в 10 % розчин HPtCl_6 (температура сорбції 25 °С). Час, необхідний для досягнення повної адсорбційної ємності, становив 1 хв. У результаті вміст платини у всіх типах каталізаторів був близько 0,01 г.

Коефіцієнт очищення від оксиду азоту (α) визначався методом евакуйованих колб [17].

Дослідження морфології поверхні, фазово-структурного стану та властивостей покриттів, отриманих методом МДО на титановому сплаві

Тривалість оброблення зразків варіювалася від 20 до 75 хв і забезпечувалася товщиною покриття від 60 до 80 мкм. У разі товщини меншій ніж 50 мкм покриття не задовольняло необхідним вимогам – низька адгезія, низька зносостійкість, слабка розвиненість рельєфу поверхні.

Морфологія і шорсткість поверхні для МДО-покриттів, товщина яких перевищувала 50 мкм, досліджувалася за допомогою растрової електронної мікроскопії.

Морфологічні особливості поверхні покриттів наведено на рис. 1, а – б, а.

Як видно з наведених рисунків, усі покриття мають високу розвиненість поверхні, ступінь якої залежить від умов електролізу.

Видно, що морфологія більшості МДО-покриттів подібна. У горизонтальній площині шорсткість становить 17–25 мкм. Однак структура на рис. 4, 5 і 6 трохи відрізняється формуванням досить більших утворювань (до 200 мкм) у планарній області зростання МДО-покриттів. В інших випадках виникає структурна неоднорідність зі значно меншою базовою шириною до 50 мкм.

У такий спосіб МДО-технологія забезпечує отримання покриттів (на сплаві ВТ1-0), що мають високу розвиненість поверхні та високу шорсткість, тобто ці покриття забезпечують істотне збільшення питомої поверхні, що є однією з основних вимог до оксидної підкладки в процесі створення каталізаторів.

Другою важливою характеристикою МДО-покриттів є їхній фазово-структурний стан.

Рентгенівський фазовий аналіз показав, що покриття складаються з таких фаз: TiO_2 (рутил), Al_2TiO_5 (титанат алюмінію) і TiO_2 (анатаз). Відзначимо, що анатаз є низькотемпературною модифікацією оксиду титану, а рутил – високотемпературною модифікацією, температура поліморфного перетворення становить 500 °С.

На рис. 7 наведений типовий дифракційний спектр МДО-покриття, отриманого в електроліті серії 4 (1,75 г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2). Видно, що фази покриття є кристалічними, а найбільш інтенсивні дифракційні піки належать титанату алюмінію (Al_2TiO_5) і рутилу (TiO_2).

Визначений за даними рентгендифракційних досліджень об'ємний вміст фаз у покриттях, отриманих для різних умов електролізу, наведено в табл. 3. Видно, що для електролізу 1-го типу збільшення часу оксидування від 20 до 60 хв приводить до підвищення питомого вмісту Al_2TiO_5 від 65 до 80 об. %. У цьому випадку відношення вмісту титанату алюмінію ($C_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}$) до рутилу (C_{TiO_2}) збільшується від 2,2 до 5,3.

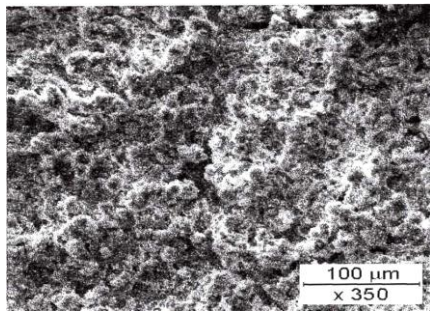
Електроліз в електролітах інших типів не приводить до вмісту титанату алюмінію більше ніж 65 об. % (табл. 3).

Каталітичні здатності отриманих систем випробовувалися шляхом визначення коефіцієнта очищення від окису азоту. Отримані результати коефіцієнтів очищення (α) для різних систем «Pt–МДО-покриття» наведено в табл. 3.

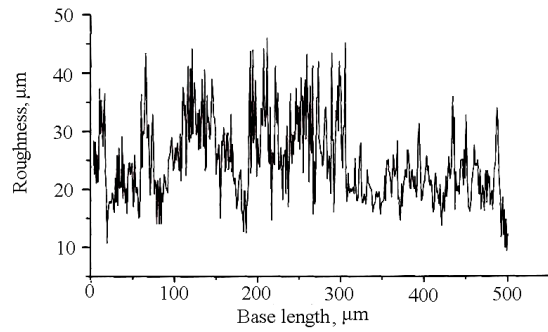
Аналіз результатів, представлених у таблиці, показує, що існує зв'язок між коефіцієнтом очищення і фазовим складом покриття. Так спостерігається залежність між коефіцієнтом очищення і співвідношенням між фазами титанату алюмінію та рутилу.

Тільки в разі певного співвідношення титанату алюмінію і рутилу забезпечується високий коефіцієнт очищення (більше ніж 95 %). З таблиці видно, що для покриттів з високим коефіцієнтом очищення $C_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}/C_{\text{TiO}_2}$ повинно бути близько до 1,7–1,5.

Також на ефективність очищення впливає і шорсткість (розвиненість) поверхні МДО-покриття. Якщо зіставити отримані значення α з результатами досліджень шорсткості поверхні для різного типу покриттів (рис. 1–6), то видно, що найбільшим значенням α відповідають серіям 5, 6 і 7, МДО-покриття для яких були отримані в електролітах 3, 4 і 5 (рис. 4–6).

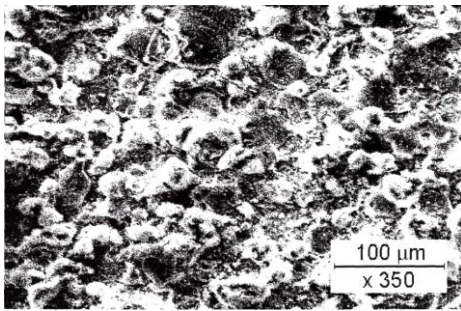


а

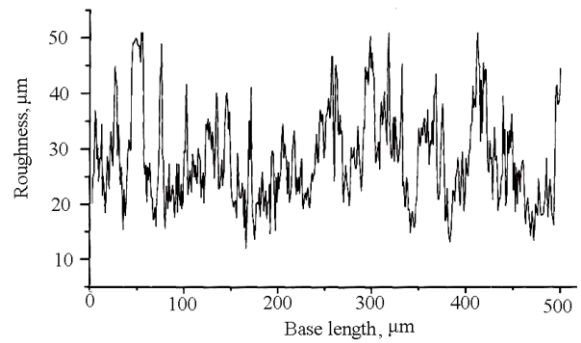


б

Рис. 1. Структура (а) і шорсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані ($h = 100$ мкм, електроліт № 1)

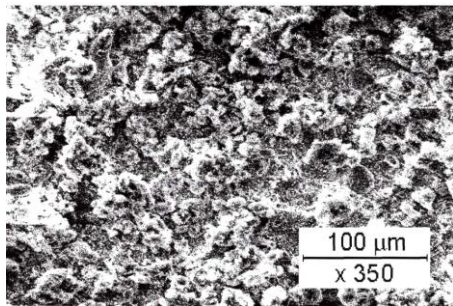


а

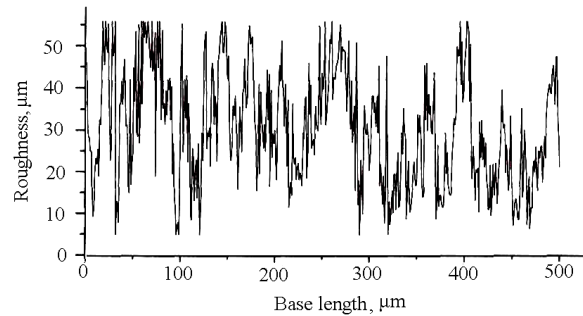


б

Рис. 2. Структура (а) і шорсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані ($h = 60$ мкм, електроліт № 1)

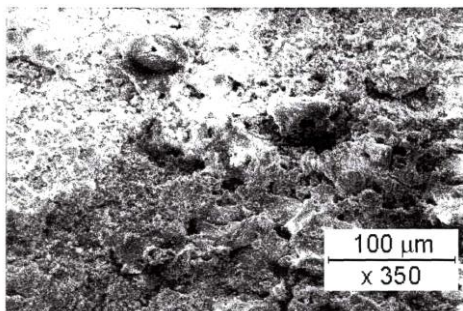


а

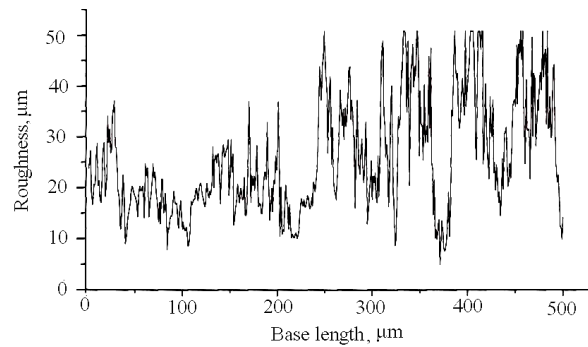


б

Рис. 3. Структура (а) і шорсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані ($h = 80$ мкм, електроліт № 2)

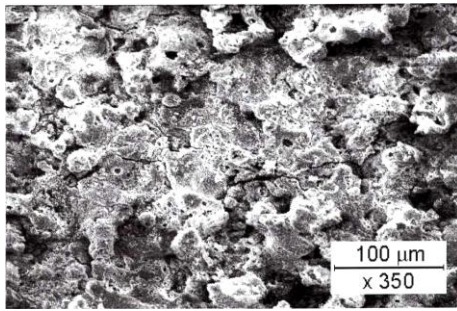


а

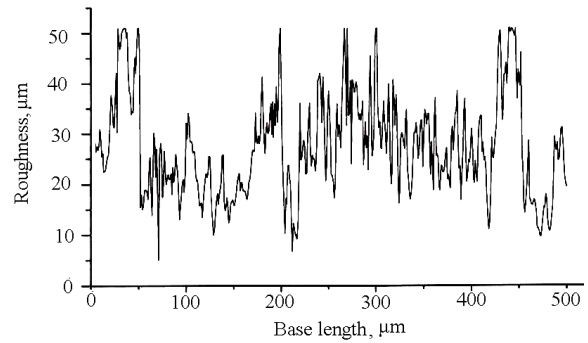


б

Рис. 4. Структура (а) і шорсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані ($h = 100$ мкм, електроліт № 3)

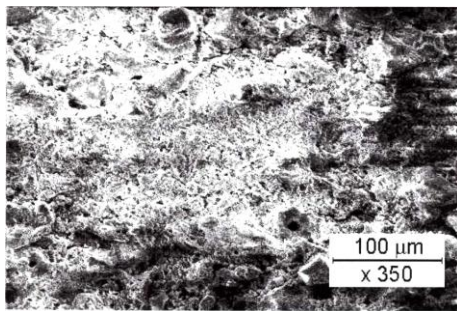


а

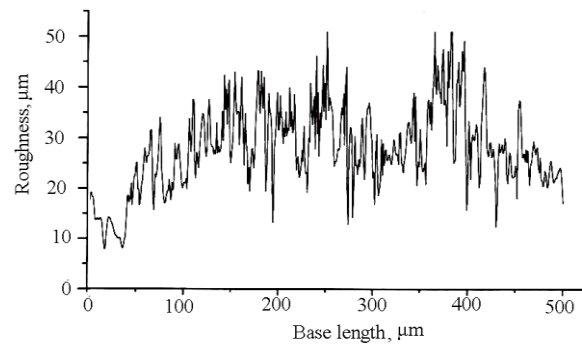


б

Рис. 5. Структура (а) і шорсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані ($h = 80$ мкм, електроліт № 4)



а



б

Рис. 6. Структура (а) і шорсткість (б) поверхні МДО-покриття на титані ($h = 80$ мкм, електроліт № 5)

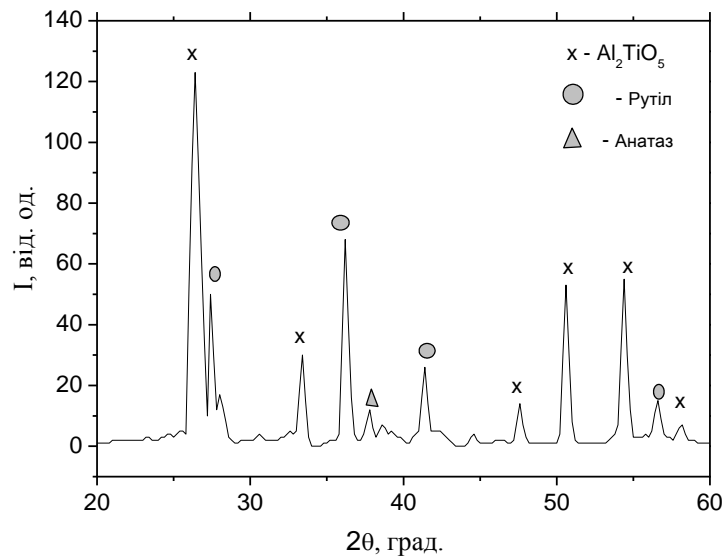


Рис. 7. Ділянка дифракційного спектра МДО-покриття, отриманого в електроліті 4-го типу (1,75 г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2)

Можна побачити, що в таких покриттях у площині границі «базовий шар – електроліт» відбувається явно виражене утворення більших упорядкованих структур розміром 250–300 мкм (рис. 4, б – 6, б). Очевидно саме

такі масштабні утворення забезпечують найбільшу ефективність протікання каталітичних процесів. У той же час шорсткість поверхні МДО-покриттів із високою структурною неоднорідністю в площині границі

«базовий шар – електроліт» і малими планарними розмірами впорядкованих утворювань (50 мкм і менше), що добре видно на рис. 1–

3, не забезпечують найбільшу ефективність каталітичних процесів.

Таблиця 3 – Умови електролізу, фазовий склад і каталітичні властивості (коефіцієнт очищення, α) системи «Pt–МДО-покриття»

№ серії	Умови електролізу		h, мкм	Фазовий склад, об. %			C _{Al₂TiO₅} /C _{TiO₂}	R _z , мкм	α , %
	Тип електролізу	τ , хв		TiO ₂ (рутил)	Al ₂ TiO ₅	TiO ₂ (анатаз)			
1	1	60	100	15	80	5	5,3	17	82,1
2		45	80	20	70	10	3,5	20	82,3
3		20	60	30	65	5	2,2	15	92,8
4	2	60	80	30	65	5	2,2	25	93,8
5	3	60	70	35	60	5	1,7	22	95
6	4	75	80	35	60	5	1,7	22	96,8
7	5	75	80	40	55	5	1,4	20	96,4

Отже, система «Pt–МДО-покриття» забезпечує високі каталітичні властивості (більше ніж 82 %) для всіх зразків, що не поступається каталізаторам на основі платини, що створені іншими способами. Якщо врахувати той факт, що для деяких систем «Pt–МДО-покриття» коефіцієнт очищення $\alpha > 95$ %, то це робить перспективним застосування технології МДО у створенні відбудовних каталізаторів.

Висновки

1. Досліджені можливості використання МДО-покриттів, отриманих у різних електролітах (де компонентами були використані NaOH, NaAlO₂, (NaPO₃)_n, КОН і Na₂SiO₃) й умовах електролізу на титанових сплавах, як носії для газових каталізаторів.

2. Установлена можливість формування розгалуженої поверхні із шорсткістю у вертикальному вимірюванні 17–25 мкм. У горизонтальному вимірюванні виявлено формування впорядкованих структурних утворювань двох типів: з малою базовою шириною (до 50 мкм) і великою шириною (250–300 мкм).

3. Виявлено, що фазовий склад сформованих МДО-покриттів визначається утворенням Al₂TiO₅ (титанат алюмінію), TiO₂ (рутил) і TiO₂ (анатаз) фаз. Основними фазами в покриттях є титанат алюмінію і рутил, а їхнє співвідношення визначаються складом електроліту й умовами електролізу.

4. Просочення МДО-покриття платиною дозволяє отримати ефективний каталізатор для очищення від екологічно шкідливих газів шляхом відновлення окислу азоту. Коефіцієнт очищення перевищує 82 %, а для

деяких систем «Pt–МДО-покриття» перевищує 95 %.

5. Установлено, що найбільший ступінь очищення забезпечує система «Pt–МДО-покриття», структурний носій яких має R_z близько 20 мкм із відносно великою базовою шириною впорядкування (250–300 мкм) у площині «базовий шар – електроліт». Також для таких покриттів характерний вміст основних фаз (титанат алюмінію і рутил) у співвідношенні близькому до 1,5–1,7.

6. Найбільший коефіцієнт очищення $\alpha = 96,8$ % отриманий для системи «Pt–МДО-покриття» на структурному носії, сформованому в електроліті розчину 1,75 г/л КОН + 1 г/л Na₂SiO₃ + 2 г/л NaAlO₂.

7. Можливість досягнення високої ефективності очищення з коефіцієнтом $\alpha > 95$ % робить перспективним застосування технології мікродугового окисдування титанових сплавів для створення відбудовних каталізаторів.

Література

- El-Shobaky H. G. Surface and catalytic properties of Co, Ni and Cu binary oxide systems. *Applied catalysis A: General*. 2004. 278. 1. P. 1–9.
- El-Shobaky H. G., Fahmy Y. M. Nickel cuprate supported on cordierite as an active catalyst for CO oxidation by O₂. *Applied catalysis B: Environmental*. 2006. 63. P. 168–177.
- Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied catalysis A: General*. 2006. 315. P. 1–17.
- He Q., Freakley S. J., Edwards J. K., Carley A. F., Borisevich A. Y., Mineo Y., Haruta M., Hutchings G. J., Kiely C. J. Population and hierarchy of active species in gold iron oxide catalysts for carbon monoxide oxidation. *Nature communications*. 2016. 7. P. 1–8.

5. Luo H., Wu X.D., Weng D., Liu S., Ran R. A novel insight into enhanced propane combustion performance on PtUSY catalyst. *Rare metals*. 2017. 36. P. 1–9.
6. Lukiyanchuk I. V., Rudnev V. S., Tyrina L. M., Chernykh I. V. Plasma electrolytic oxide coatings on valve metals and their activity in CO oxidation. *Applied surface science*. 2014. 315. P. 481–489.
7. Salami N., Bayati M. R., Golestani-Fard F., Zargar H. R. UV and visible photodecomposition of organic pollutants over micro arc oxidized Ag-activated TiO₂ nanocrystalline layers. *Materials research bulletin*. 2012. 47. 4. P. 1080–1088.
8. Veys-Renaux D., Rocca E., Henrion G. Micro-arc oxidation of AZ91 Mg alloy: An in-situ electrochemical study. *Electrochemistry Communications*. 2013. 31. P. 42–45.
9. Curran J. A., Clyne T. W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surface & coatings technology*. 2005. 199. P. 168–176.
10. Patcas F., Krysmann W. Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under sparkdischarge. *Applied Catalysis A*. 2007. 316. P. 240–249.
11. Bagheri S., Muhd Julkapli N., Bee Abd Hamid S. Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. *The scientific world journal*. 2014. 2014. P. 1–21.
12. Yang J., Lv C. Q., Guo Y., Wang G. C. A DFT plus U study of acetylene selective hydrogenation on oxygen defective anatase (101) and rutile (110) TiO₂ supported Pd₄ cluster. *The Journal of chemical physics*. 2012. 136. 10. P. 104–107.
13. Guo D., Wang G. C., Partial oxidation of methane on anatase and rutile defective TiO₂ supported Rh₄ cluster: a density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. 121(47). P. 26308–26320.
14. Belozarov V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T.A., Al-Qawabeha U. F., Al-Qawabah S. M. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. 5. 12–89. P. 52–57.
15. Subbotina V. V., Sobol' O. V., Belozarov V. V., Makhatilova A. I., Shnyder V. V. Use of the method of micro-arc plasma oxidation to increase the antifriction properties of the titanium alloy surface. *Journal of nano- and electronic physics*. 2019. 11. P. 03025-01–03025-05.
16. Клопотов А. А., Абзаев Ю. А., Потекаев А. И., Волокитин О. Г. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении. *Томск: ТГАСУ*. 2012. 275 с.
17. Мищенко А. В., Кузнецов С. И. Термический метод нейтрализации оксидов азота. *Вісник ХНТУ. Інженерні науки*. 2018. № 2(65). С. 35–40.

References

1. El-Shobaky H. G. (2004). Surface and catalytic properties of Co, Ni and Cu binary oxide systems. *Applied catalysis A: General*, 278, 1, 1–9.
2. El-Shobaky H. G., Fahmy Y .M. (2006). Nickel cuprate supported on cordierite as an active catalyst for CO oxidation by O₂. *Applied catalysis B: Environmental*, 63, 168–177.
3. Meille V. (2006). Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied catalysis A: General*, 315, 1–17.
4. He Q., Freakley S. J., Edwards J. K., Carley A. F., Borisevich A. Y., Mineo Y., Haruta M., Hutchings G. J., Kiely C. J. (2016). Population and hierarchy of active species in gold iron oxide catalysts for carbon monoxide oxidation. *Nature communications*, 7, 1–8.
5. Luo H., Wu X. D., Weng D., Liu S., Ran R. (2017). A novel insight into enhanced propane combustion performance on PtUSY catalyst. *Rare metals*, 36, 1–9.
6. Lukiyanchuk I. V., Rudnev V. S., Tyrina L. M., Chernykh I. V. (2014). Plasma electrolytic oxide coatings on valve metals and their activity in CO oxidation. *Applied surface science*, 315, 481–489.
7. Salami N., Bayati M. R., Golestani-Fard F., Zargar H. R. (2012). UV and visible photodecomposition of organic pollutants over micro arc oxidized Ag-activated TiO₂ nanocrystalline layers. *Materials research bulletin*, 47, 4, 1080–1088.
8. Veys-Renaux D., Rocca E., Henrion G. (2013). Micro-arc oxidation of AZ91 Mg alloy: An in-situ electrochemical study. *Electrochemistry Communications*, 31, 42–45.
9. Curran J. A., Clyne T. W. (2005). Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surface & coatings technology*, 199, 168–176.
10. Patcas F., Krysmann W. (2007). Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under sparkdischarge. *Applied Catalysis A*. 316, 240–249.
11. Bagheri S., Muhd Julkapli N., Bee Abd Hamid S. (2014). Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. *The scientific world journal*, 1–21.
12. Yang J., Lv C.Q., Guo Y., Wang G. C. (2012). A DFT plus U study of acetylene selective hydrogenation on oxygen defective anatase (101) and rutile (110) TiO₂ supported Pd₄ cluster. *The Journal of chemical physics*, 136, 10, 104–107.
13. Guo D., Wang G. C. (2017). Partial oxidation of methane on anatase and rutile defective TiO₂ supported Rh₄ cluster: a density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(47), 26308–26320.

14. Belozero V., Sobol O., Mahatlova A., Subbotina V., Tabaza T. A., Al-Qawabeha U. F., Al-Qawabah S. M. (2017). The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition. *Eastern-European journal of enterprise technologies*, 5, 12–89, 52–57.
15. Subbotina V. V., Sobol' O. V., Belozero V. V., Makhatilova A. I., Shnayder V. V. (2019). Use of the method of micro-arc plasma oxidation to increase the antifriction properties of the titanium alloy surface. *Journal of nano- and electronic physics*, 11, 03025-01–03025-05.
16. Klopotov A. A., Abzaev Yu. A., Potekaev A. I., Volokitin O. G. (2012). Osnovi rentgenostrukturnogo analiza v materialovedenii. *Tomsk, Izd-vo Tom. gos. arhit.-stroit. un-ta*, 276.
17. Mishchenko A. V., Kuznetsov S. I. (2018). Termicheskiy metod neytralizatsii oksidov azota. *Visnyk of Kherson national technical university*, 2(65), 35–40.

Субботіна Валерія Валеріївна, к.т.н., доцент, кафедра матеріалознавства, тел.: 067-933-20-68, e-mail: subbotina.valeri@gmail.com.

Білозеров Валерій Володимирович, к.т.н., професор, кафедра матеріалознавства, e-mail: belozerovalerii@gmail.com.

Соболь Олег Валентинович, д.ф.-м.н., професор, кафедра матеріалознавства, тел.: 099-772-18-07, e-mail: sool@kpi.kharkov.ua, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002, Україна.

Use of MAO-treatment of titanium alloy to create a heterogeneous oxide carrier

Abstract. Problem. MAO (micro-arc oxidizing) coatings on titanium alloys have good prospects for catalytic applications. However, this technology requires the detailed research. **Goal.** The goal of the work was to use the technology of microarc oxidation to create catalysts of the system “Pt-MDO-coating” and to evaluate the efficiency of the catalysts for the purification of nitric oxide. **Methodology.** X-ray structural analysis (DRON-3) in radiation K_{α} -Cu, microhardness measurement (PMT-3) with 100 gr load, measurement of coating thickness (vortex thickness gauge BT-10NTs), relief analysis used scanning electron microscopy on the installation of SEM MA 101, and determination of the coefficient of purification from nitric oxide. **Results.** Possibilities of using MAO coatings obtained in different electrolytes (where NaOH, $NaAlO_2$, $(NaPO_3)_n$, KOH and Na_2SiO_3 were used as components) and electrolysis conditions on titanium alloys as carriers for gas catalysts are investigated.

The possibility of forming a branched surface with a vertical roughness of 17–25 microns is established. In the horizontal measurement, the forming of

ordered structural formations of 2 types was revealed: with a small base width (up to 50 μm) and a large width (250–300 μm).

It was found out that the phase composition of the formed MAO coatings is determined by the formation of Al_2TiO_5 (aluminum titanate), TiO_2 (rutile) and TiO_2 (anatase) phases. The main phases in the coatings are aluminum titanate and rutile, and their ratios are determined by the composition of the electrolyte and electrolysis conditions.

The impregnation of the MAO coating with platinum makes it possible to obtain an effective catalyst for purification from environmentally harmful gases by nitrogen oxide reduction. The cleaning coefficient exceeds 82 %, and for some systems “Pt-MAO-coating” exceeds 95 %. It is established that the highest degree of purification is provided by “Pt-MAO-coating” systems, the structural carrier of which has R_z about 20 μm with a relatively large base ordering width (250–300 μm) in the “base layer – electrolyte” plane. Also, such coatings are characterized by the content of the main phases (aluminum titanate and rutile) in a ratio close to 1.5–1.7. The highest purification coefficient $\alpha = 96.8$ % was obtained for the “Pt-MAO-coating” system on a structural carrier formed in 1.75 g/L KOH + 1 g/L Na_2SiO_3 + 2 g/L $NaAlO_2$ electrolyte solution. **Originality.** The applied method of structural engineering made it possible to establish the phase ratio and the type of roughness required for the creation of the oxide carrier with a high gas purification coefficient. **Practical value.** The possibility of achieving high purification efficiency with a purification factor $\alpha > 95$ % makes it promising to use the technology of microarc oxidation of titanium alloys for the creation of reducing catalysts.

Key words: titanium alloy, microarc oxidation, roughness, phase composition, cleaning factor.

Subbotina Valeria, PhD, Department of Materials Science, tel. 067-933-20-68, e-mail: subbotina.valeri@gmail.com.

Belozero Valery, PhD, Professor, Department of Materials Science, e-mail: belozerovalerii@gmail.com.

Sobol Oleg, Doctor of Physics and Mathematics Sciences, Professor, Department of Materials Science, tel.: 099-772-18-07, e-mail: sool@kpi.kharkov.ua, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kirpichova str., 2, Kharkiv, 61002, Ukraine.

Использование МДО-обработки титановых сплавов для создания оксидного носителя гетерогенного катализатора

Аннотация. В работе исследованы структура и свойства покрытий на титановых сплавах ВТ1-0, сформированных в электролитах различных типов (с добавлением KOH, $NaAlO_2$, NaOH, $(NaPO_3)_6$, Na_2SiO_3) при анодно-катодной режиме методом микродугового оксидирования (МДО). Установлено, что фазовый состав сформирован-

ных МДО-покрытий определяется образованием Al_2TiO_5 (титанат алюминия), TiO_2 (рутил) и TiO_2 (анатаз) фаз. Показано, что пропитки МДО-покрытия платиной позволяет получить эффективный катализатор для очистки от экологически вредных газов путем восстановления оксида азота. Коэффициент очистки превышает 82 %, а для некоторых систем «Pt-МДО-покрытия» превышает 95 %. Наибольший коэффициент очистки $\alpha = 96,8\%$ получен для системы «Pt-МДО-покрытия» на структурном носителе, сформированном в электролите раствора 1,75 г/л КОН + 1 г/л Na_2SiO_3 + 2 г/л NaAlO_2 .

Ключевые слова: титановый сплав, микродугового оксидирования, шероховатость, фазовый состав, коэффициент очистки.

Субботина Валерия Валериевна. к. т. н., доцент, кафедра материаловедения, тел.: 067-933-20-68.
e-mail: subbotina.valeri@gmail.com

Белозеров Валерий Владимирович, к.т.н., профессор, кафедра материаловедения, e-mail: belozеров.valerii@gmail.com.

Соболь Олег Валентинович, д.ф.-м.н., профессор, кафедра материаловедения, тел.: 099-772-18-07, e-mail: sool@kpi.kharkov.ua, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, 61002, Украина.
