

Научная статья
УДК 546.65+541.45+621.793+541.16
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.030

ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА

**Маргарита Витальевна Белобелецкая¹, Надежда Ивановна Стеблевская²,
Михаил Азарьевич Медков³**

^{1, 2, 3}*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*

¹*rita@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3705-0848>*

²*stblevskaya@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3114-443X>*

³*medkov@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9417-0312>*

Аннотация

Комбинированием методов плазменно-электролитического оксидирования и экстракционно-пиролитического синтеза на титане сформированы люминесцирующие композиционные покрытия. Приведены данные по морфологии и составу многокомпонентных композитов. Обсуждена зависимость фазового состава и люминесцентных характеристик комбинированных покрытий от количества циклов нанесения экстракта и температуры отжига. Получены композиты, проявляющие люминесценцию как в широкой области ($\lambda = 450\text{--}720$ нм), так и только в красной области ($\lambda_{\text{max}} \sim 620$ нм) спектра.

Ключевые слова:

европий (III; II), тантал, покрытия, люминесценция, плазменно-электролитическое оксидирование, пиролиз экстрактов

Благодарности:

авторы выражают благодарность Т. П. Яровой и П. М. Недозорову за формирование ПЭО покрытий и исследование морфологии композитов.

Финансирование:

работа выполнена в рамках финансирования государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема FWFN-2022-0001.

Для цитирования:

Белобелецкая М. В., Стеблевская Н. И., Медков М. А. Покрытия на титановой подложке, полученные с использованием экстракционно-пиролитического метода // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 167–172. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.030.

Original article

COATINGS ON A TITANIUM SUBSTRATE OBTAINED USING THE EXTRACTION-PYROLYTIC METHOD

Margarita V. Belobeletskaia¹, Nadezhda I. Steblevskaya¹, Mikhail A. Medkov³

^{1, 2, 3}*Institute of Chemistry, Far East Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

¹*rita@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3705-0848>*

²*stblevskaya@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3114-443X>*

³*medkov@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9417-0312>*

Abstract

Luminescent composite coatings were formed on titanium by combining plasma-electrolytic oxidation and extraction-pyrolytic synthesis methods. Data on the morphology and composition of multicomponent composites are presented. The dependence of the phase composition and luminescent characteristics of the combined coatings on the number of extract application cycles and annealing temperature is discussed. Composites exhibiting luminescence both in a wide range ($\lambda = 450\text{--}720$ nm) and only in the red region ($\lambda_{\text{max}} \sim 620$ nm) of the spectrum were obtained.

Keywords:

europium (III; II), tantalum, coatings, luminescence, plasma-electrolytic oxidation, pyrolysis of extracts

Acknowledgments:

The authors would like to thank T. P. Yarovaya and P. M. Nedozorov for forming the PEO coatings and studying the morphology of the composites.

Funding:

The work was carried out within the framework of financing the state task of the Federal State Budgetary Educational Institution of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, the topic FWFN-2022-0001.

For citation:

Belobeletskaya M. V., Steblevskaya N. I., Medkov M. A. Coatings on a titanium substrate obtained using the extraction-pyrolytic method // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 167–172. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.030.

Введение

Выбор метода синтеза тонкопленочного покрытия зачастую является определяющим в получении конкретного функционального материала [1–3]. Благодаря своей исключительной коррозионной стойкости, высокой механической прочности и биосовместимости титановые сплавы находят широкое применение в качестве ортопедических или стоматологических имплантатов в медицине, в катализе и в других областях [1–2]. Нанесение модифицирующих слоев определенного состава приводит к улучшению или расширению полезных свойств покрытий. Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) позволяет контролировать формирование плотных и высокоадгезивных керамических покрытий на поверхности титановых сплавов, однако в последнее время было показано, что совместное применение ПЭО- и ЭП-методов открывает новые возможности для успешного формирования многослойных композитов «металл/ПЭО-покрытие/ЭП-слой» или «металл/ ЭП-слой/ПЭО-покрытие» с внешней частью нужного химического состава и тем самым с модифицированными функциональными свойствами: магнитными, люминесцентными и биомедицинскими [4–5].

Целью данной работы являлось формирование на титановой подложке люминесцирующих покрытий из неорганических соединений европия и тантала, исследование их строения и свойств.

Результаты

В данной работе предполагалось, применяя ЭП-метод, получить композиты, содержащие политанталаты европия, поэтому использовали насыщенные экстракты как европия (экстрагировался бензольным раствором АА в присутствии 1,10-фенантролина (ФЕН) в соотношении Eu:ФЕН:АА = 1:2:10), так и тантала (экстрагент — бензольный раствор 0,04 моль/л триалкилбензиламмонийсульфата). Для получения покрытий насыщенные экстракты металлов предварительно смешивали в пропорции Eu:Ta = 1:7.

Использовали два вида ПЭО-покрытий, сформированных на титановой основе в гальваностатическом режиме при плотности постоянного тока 0,05 А/см² в водном электролите, содержащем 17,4 г/л Zr(SO₄)₂·4H₂O, а также в электролите 2PBW (50г/л Na₃PO₄ · 12H₂O + 26г/л Na₂B₄O₇ · 10H₂O + 4г/л Na₂WO₄ · 2H₂O).

Обычно поверхности, обработанные методом ПЭО, имеют грубую текстуру и характеризуются микропорами, напоминающими горы или вулканы (рис. 1, а). После нанесения экстракта и отжига при 600 °С на поверхности базовых ПЭО-покрытий на титане образуется дополнительный слой. На рис. 1, для примера, приведена морфология поверхности сформированной 2PBW-электролитом.

Образовавшийся после однократного нанесения экстракта слой не равномерно сплошной, а состоит из отдельных сплошных участков, разделяющих их впадин и округлых пор (рис. 1, б). После трехкратного нанесения пасты экстракта на базовую подложку (титановая подложка после ПЭО-процесса) и отжига при 600 °С морфология поверхности меняется: площадь участков со сплошным слоем модифицирующего покрытия увеличивается, а количество пор сокращается (рис. 1, в). После трехкратного нанесения модифицирующего слоя и отжига при 900 °С образуется более ровное сплошное покрытие (рис. 1, г).

Фазовый состав покрытий после однократного и трехкратного нанесения экстрактов, как видно из данных рентгенографического исследования (рис. 2), отличается друг от друга.

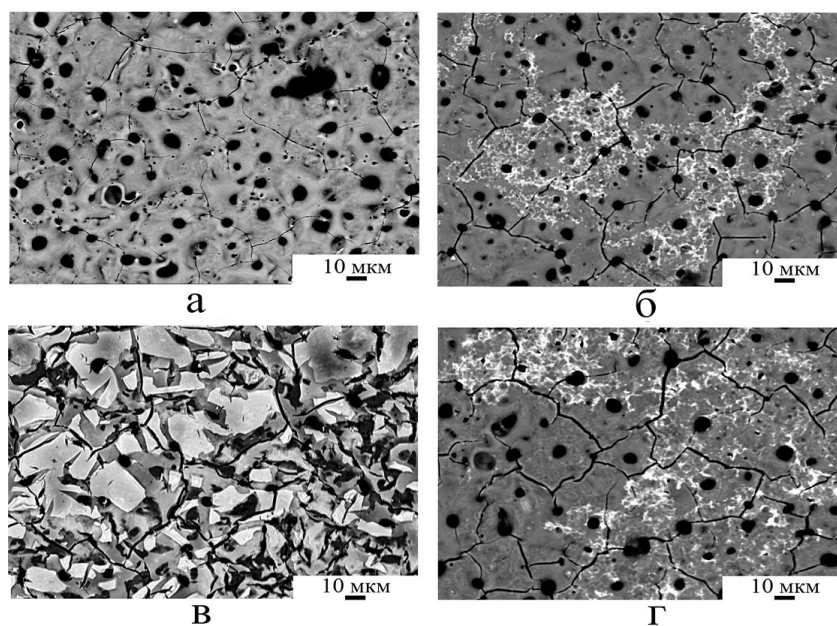


Рис. 1. ЭСМ-фотографии базового ПЭО-покрытия (а), после однократного (б) и трехкратного (в, г) нанесения экстракта и отжига при температуре 600 °С (в) и 900 °С (г) в течение одного часа

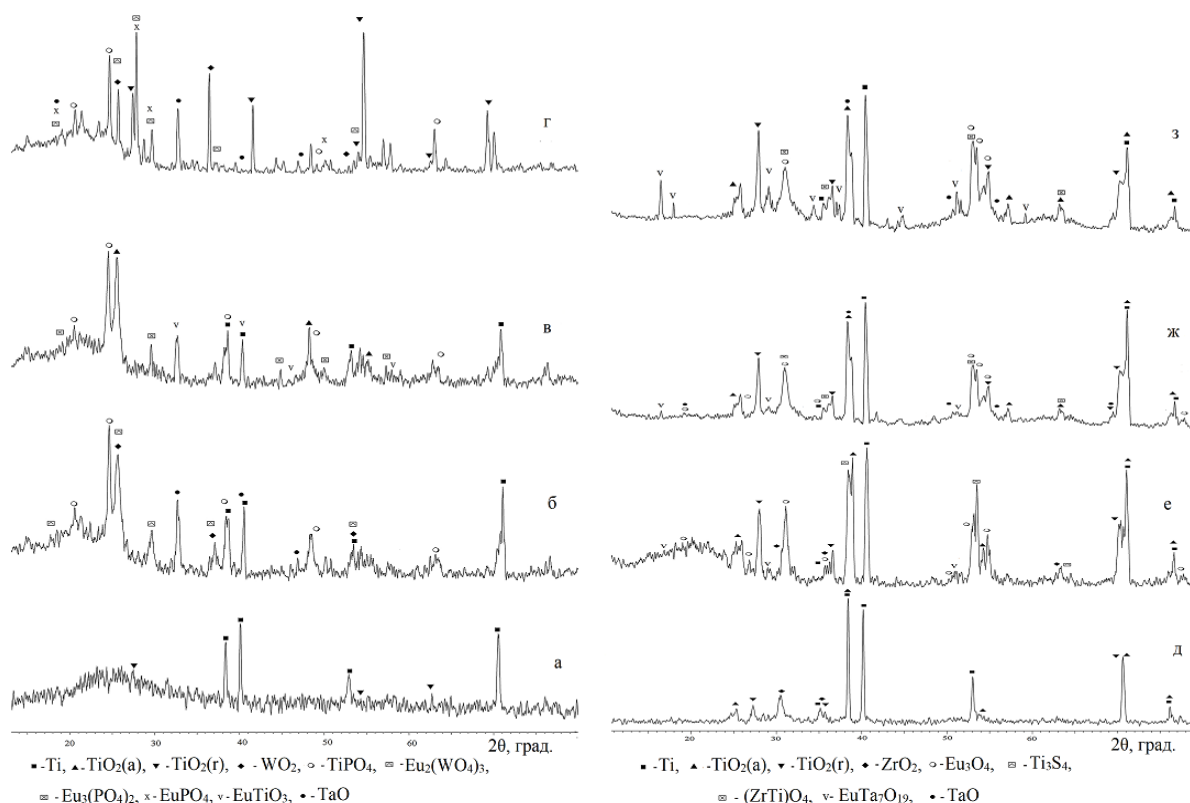


Рис. 2. Дифрактограммы базовых ПЭО-покрытий (а, д) и модифицированных ЭП-методом базовых ПЭО-покрытий (б, в, г, е, ж, з): однократное (б, е) и трехкратное (в, ж) нанесение экстракта и отжиг при 600 °С; трехкратное нанесение экстракта и отжиг при 900 °С (г, з). Кривые а–г относятся к покрытию, сформированному в 2PBW-электролите, кривые д–з — к покрытию, сформированному в электролите $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

В ПЭО-покрытии, сформированном в 2PBW-электролите, после однократного нанесения пасты экстракта и отжига в течение одного часа при 600 °С вместо фазы TiO_2 в рутильной модификации появляются фазы оксидов тантала и вольфрама TaO и WO_2 , а также фазы фосфата титана TiPO_4 и вольфрамата европия $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ (рис. 2). Указанные фазы образуются в результате взаимодействия в процессе отжига из элементов, вошедших в состав покрытия титановой подложки во время ПЭО из 2PBW-электролита (таблица), и элементов, входящих в состав пасты экстракта. Известно, ион Eu^{3+} в таких соединениях, как бораты, фосфаты и алюминаты [6], может быть восстановлен до иона Eu^{2+} на воздухе при высокой температуре. Образование соединений Eu^{2+} в составе модифицирующих слоев обусловлено, по-видимому, восстановлением европия Eu^{3+} , поскольку в муфельной печи в результате сгорания органических компонентов пасты прекурсора самопроизвольно создается восстановительная атмосфера.

После трехкратного чередования процедур нанесения экстракта и отжига в составе комбинированного покрытия по данным рентгенофазового анализа появляется фаза анатаза TiO_2 , а также фазы фосфатов титана TiPO_4 и европия $\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_2$ и фаза EuTiO_3 (см. рис. 2).

Для покрытий на титане с оксидами циркония после однократного нанесения пасты экстракта и отжига в течение одного часа при 600 °С в покрытии присутствуют фазы ZrO_2 и TiO_2 , а также фаза оксида европия Eu_3O_4 ($\text{EuO} \cdot \text{Eu}_2\text{O}_3$) и сульфида титана Ti_3S_4 . Европий (III) частично восстановился, по-видимому, при отжиге органической составляющей пасты-экстракта, как показано выше. Образование фазы сульфида титана Ti_3S_4 происходит, скорее всего, также во время отжига при температуре 600 °С в присутствии органической пасты-прекурсора в результате взаимодействия титана с серой, появившейся в базовом ПЭО-покрытии после плазменно-электролитического оксидирования титановой подложки в электролите — водном растворе сульфата циркония. После трехкратного нанесения экстракта и отжига как при 600 °С, так и при 900 °С, в составе комбинированного покрытия по данным рентгенофазового анализа (рис. 2) содержатся фазы оксида титана, ZrTiO_4 и фазы оксидов тантала Ta_2O и европия Eu_3O_4 и политанталата $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (см. рис. 2).

Люминесцентные характеристики полученных образцов модифицированных покрытий оценивали по спектрам возбуждения люминесценции (рис. 3, а, в) и люминесценции (рис. 3, б, г) при соответствующих длинах волн.

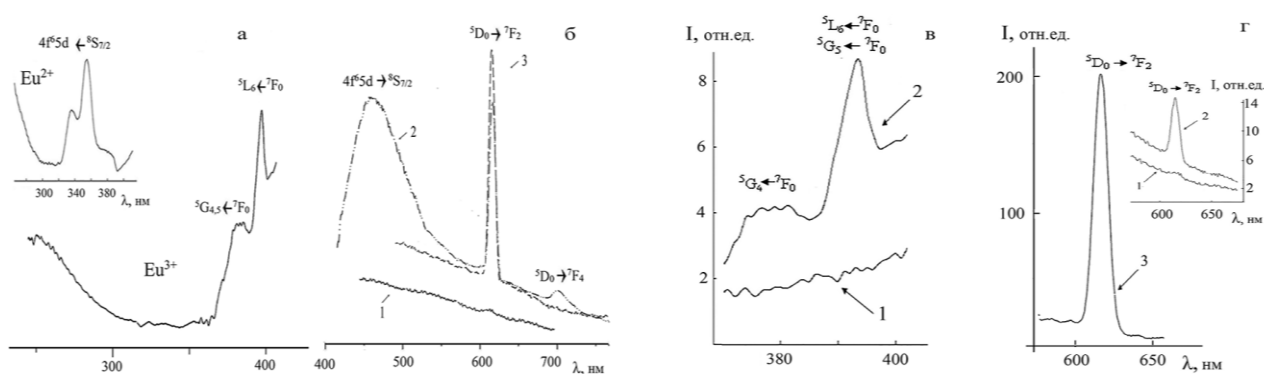


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции с трехкратным нанесением экстракта и обжигом при 600 °С $\lambda_{\text{em}} = 480$ нм и 900 °С $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм (а) и люминесценции при $\lambda_{\text{ex}} = 335$ нм (1) и $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм (2) (б) покрытия, сформированного в 2PBW-электролите (кривая 1 — базовая подложка после ПЭО). Спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм (в) и люминесценции $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм (г); для покрытия с оксидом циркония: 1 — базовая подложка после ПЭО; 2, 3 — базовая подложка после ПЭО с модифицирующим покрытием (2 — при температуре отжига 600 °С; 3 — при температуре отжига 900 °С)

Образцы с модифицированным ЭП-методом покрытием на подложке, сформированной в 2PBW-электролите, проявляют люминесценцию, характерную для ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} (рис. 3) в синей и красной области соответственно [7; 8]. При этом пиролиз органической пасты экстракта при температуре 600 °С в течение одного часа приводит к образованию соединений европия (II),

а при температуре 900 °С — соединений европия (III). Оптимальными условиями получения интенсивно люминесцирующих покрытий являются: трехкратное нанесение пасты экстракта и время пиролиза — один час.

В спектрах люминесценции, полученных при разных температурах отжига покрытий из сложнооксидных соединений европия и тантала на подложке $ZrO_2 + TiO_2/Ti$ (рис. 3, з), регистрируется характерная для иона Eu^{3+} полоса свечения с максимумом ~ 618 нм, соответствующая электродипольному $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -переходу [7; 8].

Выводы

Совмещая методы экстракционно-пиролитического синтеза и плазменно-электролитического оксидирования при трехкратном нанесении пасты экстракта и различных температурах отжига, получены интенсивно люминесцирующие покрытия. Содержащиеся в покрытии люминесцирующие неорганические соединениями европия образовались в результате взаимодействия элементов титановой подложки после обработки методом ПЭО и европия после нанесения пасты экстракта европия и отжига. Полученные данные подтверждают, что сочетание методов ПЭО и ЭП эффективно для получения комбинированных слоев разнообразного функционального назначения.

Список источников

1. Cardoso G. C., Grandini C. R., Rau J. V. Comprehensive review of PEO coatings on titanium alloys for biomedical implants // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. V. 31. P. 311–328.
2. Vakili N., Asefnejad A. Titanium coating: introducing an antibacterial and bioactive chitosan-alginate film on titanium by spin coating // *Biomed. Eng.-Biomed. Tech.* 2020. V. 65. P. 621–630.
3. Hu Y., Wang H., Wang D., Li B., Liang C. High-performance bioceramic coatings of 3D printed titanium alloys via FS-auxiliary micro-arc oxidation manufacturing // *J. Manuf. Process.* 2024. V. 119. P. 337–347.
4. Rudnev V. S., Steblevskaya N. I., Kilin K. N., Medkov M. A., Tkachenko I. A., Belobeletskaya M. V., Adigamova M. V., Lukiyanichuk I. V., Nedozorov P. M. $EuFeO_3/TiO_2/Ti$ composites: formation, composition, magnetic and luminescent properties // *Solid State Phenomena.* 2016. V. 245. P. 178–181.
5. Стеблевская Н. И., Медков М. А., Белобелецкая М. В. Использование экстракционно-пиролитического метода для получения оксидных функциональных пленок и покрытий // *Химическая технология.* 2021. Т. 22. С. 375–384.
6. Wu H., Fei G. T., Ma H. L., Hu Z. M., Gao X. D., Wei Y. S., Zhang J., Zhang L. D. Eu^{2+} -Activated Green-Emitting Phosphor Obtained from Eu^{3+} Ions doping Zeolite-3A in Air Surroundings and Its Efficient Green Light-Emitting Diodes // *Nanoscale Research Letters.* 2019. V. 14. P. 298–305.
7. Wang Z., Ma G., Xie C., Bu X., Mi R., Chen J., Liu Y. Dual-driven ratiometric luminescence behaviour of Eu^{2+} and Eu^{3+} in a single host of $SrAl_2O_4$ prepared in ambient atmosphere // *Journal of Alloys and Compounds.* 2023. V. 941. P. 168912.
8. Ahmed Z., Carvalho, R. d. S., dos Santos A. M., Gambassi F., Bandini E., Marvelli L., Maini L., Barbieri A., Cremona M. Highly Luminescent Europium(III) Complexes in Solution and PMMA-Doped Films for Bright Red Electroluminescent Devices // *Molecules.* 2023. V. 28. 4371.

References

1. Cardoso G. C., Grandini C. R., Rau J. V. Comprehensive review of PEO coatings on titanium alloys for biomedical implants. *J. Mater. Res. Technol.*, 2024, vol. 31, pp. 311–328.
2. Vakili N., Asefnejad A. Titanium coating: introducing an antibacterial and bioactive chitosan-alginate film on titanium by spin coating. *Biomed. Eng.-Biomed. Tech.* 2020, vol. 65, pp. 621–630.
3. Hu Y., Wang H., Wang D., Li B., Liang C. High-performance bioceramic coatings of 3D printed titanium alloys via FS-auxiliary micro-arc oxidation manufacturing. *J. Manuf. Process.*, 2024, vol. 119, pp. 337–347.
4. Rudnev V. S., Steblevskaya N. I., Kilin K. N., Medkov M. A., Tkachenko I. A., Belobeletskaya M. V., Adigamova M. V., Lukiyanichuk I. V., Nedozorov P. M. $EuFeO_3/TiO_2/Ti$ composites: formation, composition, magnetic and luminescent properties. *Solid State Phenomena.* 2016. vol. 245. pp. 178–181.
5. Steblevskaya N. I., Medkov M. A., Belobeletskaya M. V. The Use of the Extraction–Pyrolytic Method for the Production of Oxide Functional Films and Coatings. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2022, vol. 56, pp. 934–941.

6. Wu H., Fei G. T., Ma H. L., Hu Z. M., Gao X. D., Wei Y. S., Zhang J., Zhang L. D. Eu^{2+} -Activated Green-Emitting Phosphor Obtained from Eu^{3+} Ions doping Zeolite-3A in Air Surroundings and Its Efficient Green Light-Emitting Diodes. *Nanoscale Research Letters*, 2019, vol. 14. pp. 298–305.
7. Wang Z., Ma G, Xie C, Bu X., Mi R, Chen J., Liu Y. Dual-driven ratiometric luminescence behaviour of Eu^{2+} and Eu^{3+} in a single host of SrAl_2O_4 prepared in ambient atmosphere. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 941, pp. 168912.
8. Ahmed Z., Carvalho R. d. S., dos Santos A. M., Gambassi F., Bandini E., Marvelli L., Maini L., Barbieri A., Cremona M. Highly Luminescent Europium(III) Complexes in Solution and PMMA-Doped Films for Bright Red Electroluminescent Devices. *Molecules*, 2023, vol. 28, 4371.

Информация об авторах

М. В. Белобелецкая — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Н. И. Стеблевская — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;

М. А. Медков — доктор химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

M. V. Belobeletskaia — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

N. I. Steblevskaya — DSc (Chemistry), Leading Researcher;

M. A. Medkov — DSc (Chemistry), Head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 21.05.2025; одобрена после рецензирования 11.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.
The article was submitted 21.05.2025; approved after reviewing 11.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.