Возможность синтеза оксидов ванадия плазменно-электролитной обработкой

Б. Л. Крит[a,c,*], П. Н. Гришин[b], Н. В. Морозова[c], Я. В. Долгушин[a], Р. С. Хмыров[c], Р. А. Цырков[a]

[a]*Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), г. Москва, 125993, Россия*
[b]*Университет науки и технологий МИСиС (НИТУ МИСиС), г. Москва, 119991, Россия*
[c]*Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», г. Москва, 127994, Россия*
[*]*e-mail: bkrit@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.06.2025
После доработки 28.07.2025
Принята к публикации 30.07.2025

Впервые на примере сплава ВНМ-1 экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность формирования методом плазменно-электролитной обработки (ПЭО) оксидных слоев на поверхности ванадия. Предложена уточненная формулировка определения вентильных материалов. Изучены особенности проведения ПЭО сплава ВНМ-1 в электролитах различного состава, обсуждены адгезионные и когезионные свойства формируемых слоев. Доказано, что технология ПЭО, наряду и в конкуренции с другими способами, может быть применена для получения оксидов ванадия, предназначенных к многоцелевому использованию.

Ключевые слова: плазменно-электролитная обработка, ванадий, оксиды ванадия, вентильные материалы, покрытия

УДК 621.793
https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.4.01

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки оксидов ванадия востребованы многими отраслями современной науки и промышленности. Это обусловлено тем, что большинству оксидов ванадия свойственно изменение параметров кристаллической решетки в температурном диапазоне от –150 до 400 °С без изменения агрегатного состояния. Следствием подобной трансформации является т.н. фазовый переход полупроводник–металл (ППМ), при котором происходит резкое, в 10–10^{10} раз, но обратимое изменение электрофизических характеристик из-за разницы сопротивлений оксидов в полупроводниковом и металлическом состояниях [1]. Ванадий образует многочисленные соединения с кислородом, из которых наиболее стабильными являются монооксид ванадия VO (или V_2O_2), полуторный оксид V_2O_3, диоксид ванадия VO_2 (или диоксид диванадия V_2O_4) и пятиокись V_2O_5 [2]. В настоящее время наиболее используемым материалом для изучения и практического применения является VO_2, температура фазового перехода ППМ которого составляет 68 °С, а сопротивление при нагреве до этой температуры уменьшается в 10^5 раз [1].

Быстрое и обратимое изменение свойств тонких пленок оксидов ванадия в результате фазового перехода ППМ делает их крайне перспективным для изготовления датчиков, актуаторов, мемристоров и переключателей. Оксиды ванадия применяются в качестве катодного материала в перезаряжаемых магниевых и цинк-ионных батареях [3, 4].

При этом нанесение тонких пленок играет ключевую роль в создании и улучшении различных устройств и систем. Существуют различные технологические процессы нанесения тонкопленочных покрытий оксидов ванадия. В работах [5, 6] задействован метод реактивного магнетронного распыления, широко применяемый для осаждения электропроводящих покрытий и сложных, многослойных оптических конструкций с толщинами слоев в несколько десятков нанометров. Авторами [7, 8] оксидные слои были получены расплавным золь-гель методом с последующим восстановлением образовавшегося пентаоксида ванадия в вакууме [7] и термоокислением в токе кислорода [8]. Отмечается, что основными проблемами при формировании поверхностных оксидных слоев являются сложность синтеза пленки с заданными параметрами фазового перехода ППМ (особенно

Таблица. Составы электролитов для ПЭО

Электролит		Концентрации, г/л
Э1	NaOH	0,1–30
Э2	NaOH + Na_2SiO_3	0,1–5; 5–300
Э3	NaOH + $Na(PO_3)_6$ + Na_2SiO_3	0,1–5; 0,5–8; 5–300
Э4	NaOH + Na_2SiO_3 + V_2O_5	0,1–5; 5–200; 0,5–2
Э5	$NaAlO_2$	0,2–40
Э6	$NaAlO_2$ + NaOH	0,2–40; 0,1–5
Э7	$NaAlO_2$ + NaOH + Na_2SiO_3	0,2–40; 0,1–5; 0,1–60
Э8	H_3BO_3 + Na_2SiO_3	1–25; 5–40
Э9	$Na_2B_4O_7$ + Na_2SiO_3	2–8; 5–40
Э10	NH_4F + NaOH + Na_2SiO_3	0,3–10; 0,1–4; 10–40
Э11	NaOH + $Na(PO_3)_6$ + $NaAlO_2$ + NH_4F	1–5; 0,5–8; 2–15; 1–6

в случае роста пленки большой площади, необходимой для массового производства недорогих устройств) и технико-экономическая адаптивность.

В этой связи, на наш взгляд, заслуживают внимания технологии плазменно-электролитной обработки (ПЭО). Среди разновидностей ПЭО наиболее известно МДО (микродуговое оксидирование, также упоминаемое исследователями как микроплазменное окисление, микродуговой электролиз, анодное искровое осаждение и т.п.), благодаря которому реализуется формирование оксидного покрытия на поверхности вентильных металлов под воздействием разрядов электролитной плазмы. Полученные покрытия обладают высоким уровнем комплекса свойств; также стоит отметить экологичность технологий ПЭО [9–11].

На сегодняшний день исследованы различные аспекты как самого процесса, так и свойства формируемых ПЭО покрытий: изучаются факторы, влияющие на их морфологию, фазовый состав, механические и физические свойства, защитную способность. Уделяется внимание поиску новых функциональных возможностей модифицированных объектов, непрерывно расширяется номенклатура обрабатываемых материалов. На этом фоне представляется странным отсутствие попыток получения оксидов ванадия методом ПЭО: в результате анализа релевантных источников информации нами не обнаружены прецеденты оксидирования ванадия в электролитной плазме.

Соответственно, цель данной работы была сформулирована как исследование принципиальной возможности формирования методом ПЭО оксидных слоев на поверхности ванадия и их структурная характеризация.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы сплава ВНМ-1 размером 25 × 25 × 5 мм перед ПЭО были зачищены с помощью абразивной бумаги различной зернистости и очищены с помощью ацетона, промыты и высушены. Для ПЭО использовали оборудование, состоящее из импульсного источника электропитания собственной разработки, работающего на частоте 50 Гц, ванны для электролита из нержавеющей стали, систем охлаждения и перемешивания электролита, вытяжной вентиляции.

Анодно-катодную обработку проводили в гальваностатическом режиме, используя установку емкостного типа. Плотность переменного тока варьировали в диапазоне 1–80 А/дм^2, продолжительность процесса составляла 5–60 мин. Температуру электролитов поддерживали на уровне 21±3 ºС, что достигалось применением водоохлаждаемой рабочей ванны и перемешиванием. Для проверки способности сплава ВНМ-1 к плазменно-электролитической обработке были использованы электролиты различных типов, определяемых их компонентным составом и концентрациями (см. таблицу).

Измерение pH электролитов проводили при помощи прибора HANNA Instruments pH 211 и поддерживали в диапазоне 10,2–12,8. Толщину покрытий оценивали с помощью вихретокового толщиномера Elcometer 456, прибор предварительно калибровали с применением материала подложки и соответствующих эталонов. Морфологию поверхности покрытия исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi SU8010, структурно-фазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, такой разновидности ПЭО, как микродуговое оксидирование, подвержены преимущественно материалы вентильной группы. Понятие вентильности для металлов ввели А. Гюнтершульце и Г. Бетц [9, 12]. Согласно данному ими определению, к вентильным относятся металлы, которые в

системе металл—оксид—электролит обладают электролитическим вентильным действием, то есть асимметрией проводимости, при которой положительный потенциал на металле с образовавшейся анодной оксидной пленкой соответствует запирающему (обратному) направлению, и наоборот, отрицательный – проводящему (прямому) направлению. К типичным вентильным металлам относятся: алюминий, тантал, титан, ниобий и цирконий, некоторые исследователи причисляют к этому ряду и ванадий [13]. Однако предпринятые нами попытки оксидирования ванадия с использованием наиболее популярных типов электролитов и режимов МДО [9] завершились неудачно. При обработке в щелочных, силикатно-щелочных, фосфатных, алюминатных, боратных электролитах на низких плотностях тока (1–10 А/дм^2) напряжение практически не менялось и составляло около 2–5 В, а на поверхности образцов в течение достаточно продолжительного времени (5–60 мин) видимых изменений не происходило.

Дальнейшее увеличение плотности тока позволило зафиксировать, что, начиная от значений 20 А/дм^2, при обработке в электролитах Э1–Э4, Э8, Э9 происходит установление анодного и катодного напряжений на уровне ~ 120 В, при этом на поверхности сплава после обработки в течение 10 мин образуется пленка толщиной 3–5 мкм темно-зеленого с коричневым оттенком цвета (рис. 1а). Полученный слой изначально имел некоторую дискретность, возрастающую в ходе манипуляций с образцами (сушка, протирка, перемещение, проведение аналитических действий), в результате отслоения цельных фрагментов покрытия.

В электролитах Э5–Э7 с алюминатом натрия при той же плотности тока напряжение доходило до 240 В (анодное) и 200 В (катодное), формируемая объемная пленка имела бело-серую окраску с легкими бурыми тонами. Визуально покрытие выглядело рыхлым, шероховатым, неравномерным, более толстым в сравнении с полученными в других электролитах. При этом из-за разрушения и осыпания при контакте с индентором его точную толщину было затруднительно определить толщиномером, но для оценки можно принять среднее значение 20–30 мкм (рис. 1б).

При ПЭО в электролитах Э10, Э11 анодное напряжение достигало 260 В, а катодное – 210 В. Сформировавшаяся пленка на поверхности образца имела вид оплавленной субстанции темно-коричневого цвета (рис. 1в), толщина синтезированного слоя составила 4–6 мкм к 10-й минуте процесса. При проведении технологических и исследовательских действий эти покрытия продемонстрировали наибольшую стойкость к разрушению.

Различная окраска формируемого слоя, по всей видимости, связана с суперпозицией синтезируемых при ПЭО оксидов: черных VO и V_2O_3, синего VO_2 и красно-желтого V_2O_5 [14].

При проведении ПЭО при плотностях тока свыше 20 А/дм^2 с 15-й минуты во всех опробованных электролитах был отмечен существенный рост напряжения: анодное напряжение поднималось до 390 В, катодное – до 320 В, при этом на поверхности образца начинали загораться крупные микроразряды. При плотности тока 80 А/дм^2 на поверхности образца отмечались яркие разряды, охватывающие значительные по площади участки поверхности; анодное и катодное напряжение при этом доходило до 440 и 420 В соответственно. Формирующиеся на больших плотностях тока покрытия обладали крайне низкой когезионной прочностью и адгезией к основе, в результате чего практически полностью рассыпались и отслаивались после сушки образцов.

Следует отметить, что когезионная прочность всех образующихся при ПЭО оксидов и адгезия формируемых пленок к основе также были невысоки после обработки при 20 А/дм^2 во всех электролитах, использованных в данном исследовании. Когезия снижалась в последовательности Э10, Э11} → {Э1–Э4, Э8, Э9} → {Э5–Э7}. Чем длительней была обработка (в период до ~15 мин), тем более плотной становилась пленка, при этом ее толщина не менялась, оставаясь в пределах вышеуказанных значений. С увеличением продолжительности ПЭО (более 15 мин), равно как и с ростом плотности тока, цельность оксидных пленок ухудшалась, вероятно, из-за эффектов растравливания и прожига. Адгезия формируемых слоев изначально не могла быть высокой, прежде всего из-за неизоморфности кристаллических решеток ванадия (кубическая) и его оксидов (пожалуй, за исключением VO). Кстати, в этой связи уместно скорректировать определение вентильных материалов с позиций их пригодности для ПЭО: таковыми следует считать металлы и сплавы, чьи оксидные пленки, формируемые электрохимическим путем, помимо униполярной проводимости в системе металл–оксид–электролит должны обладать высокой адгезией к основе.

Ниже представлены результаты электронно-микроскопических и полуколичественных XRD исследований полученных слоев. С учетом изложенного во вступительной части акцент был сделан на идентификации синтезированных при ПЭО оксидов.



Рис. 1. Типичный внешний вид покрытий, образованных на поверхности сплава ВНМ-1 в различных электролитах при плотности тока 20 А/дм^2: (а) электролиты Э1–Э4; Э8, Э9; (б) электролиты Э5–Э7; (в) электролиты Э10 и Э11.

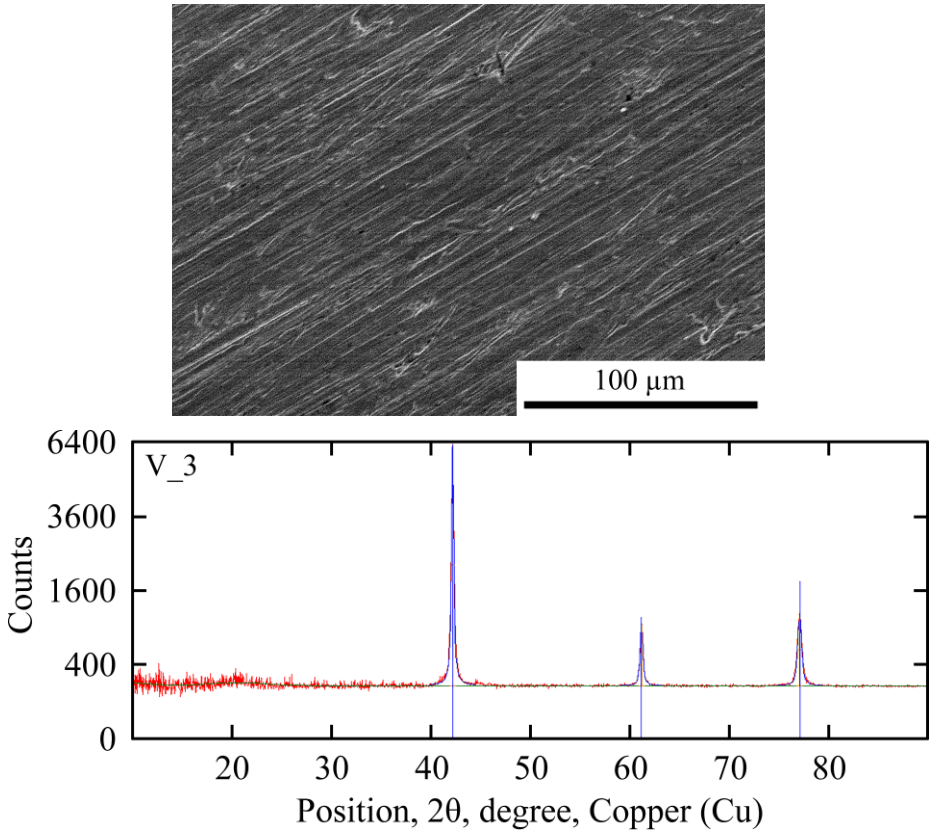


Рис. 2. Данные СЭМ и XRD исследований (сплав ВНМ-1 в исходном состоянии).

На рис. 2 представлены СЭМ-изображение и дифрактограмма исходного сплава ВНМ-1. Можно видеть однородную структуру поверхности со следами подготовки образца, а также отметить соответствие рентгеновских пиков известным из литературы паттернам [15, 16].

На рис. 3–5 представлены характерные СЭМ-изображения и дифрактограммы сплава ВНМ-1 после 15-минутной ПЭО с плотностью тока 20 А/дм^2 в электролитах Э1–Э4, Э8, Э9; Э5–Э7; Э10, Э11 соответственно.

На поверхности сплава, обработанного в электролитах Э1–Э4, отчетливо видна фрагментация оксидной фазы, при этом размеры кластеров составляют 5–20 мкм (рис. 3). Поскольку дифрактограмма практически идентична таковой для исходного сплава (очевидно, вследствие дискретности пленки и незначительного количества оксидов), ее представление в данной статье сочли нецелесообразным.

Типичная морфология сплава, обработанного в аналогичном режиме в электролитах Э5–Э7, показана на рис. 4. Видно, что фрагменты синтезированных при ПЭО оксидных фаз имеют регулярную периодичность, сфероидную форму и слабо консолидированы. Дифрактограмма показывает предположительное присутствие оксидов, близких по составу к VO и V_2O_5, в рентгеноаморфном состоянии с размерами кристаллитов ~ 3 нм, что хорошо согласуется с данными работы [17].

СЭМ-изображения на рис. 5 демонстрируют оплавленную чешуйчатую структуру оксидированного поверхностного слоя сплава ВНМ-1 после 15-минутной ПЭО с плотностью тока

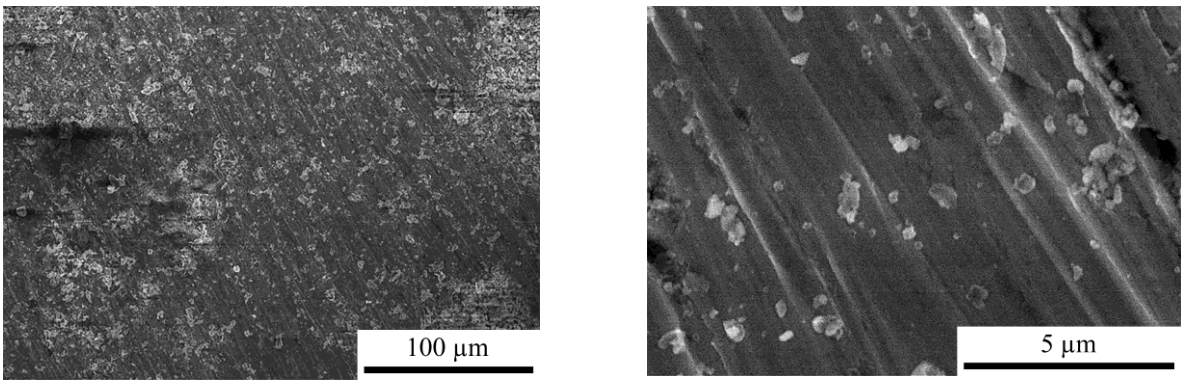


Рис. 3. Данные СЭМ исследований сплава ВНМ-1 после ПЭО в электролитах Э1–Э4 в течение 15 мин ПЭО при плотности тока 20 А/дм^2.

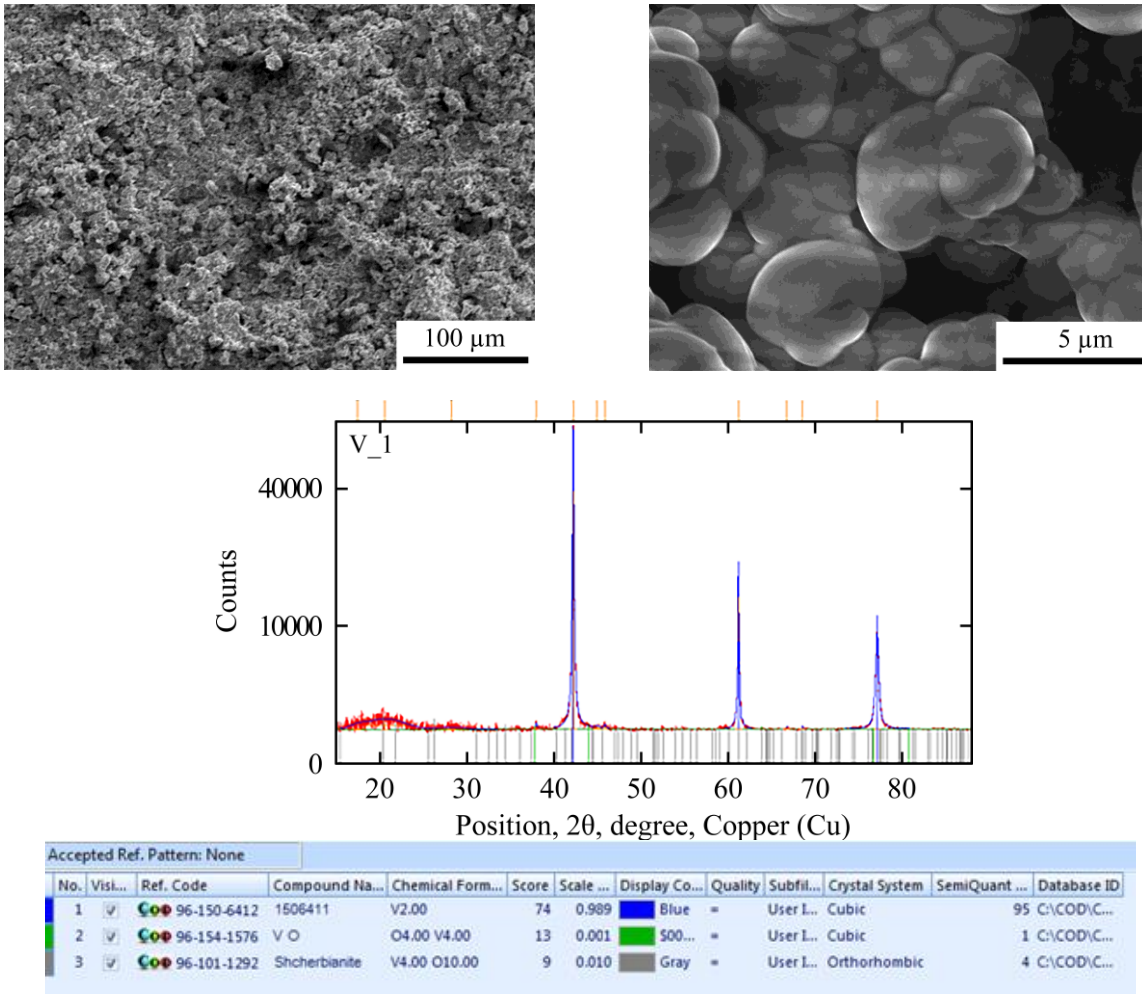
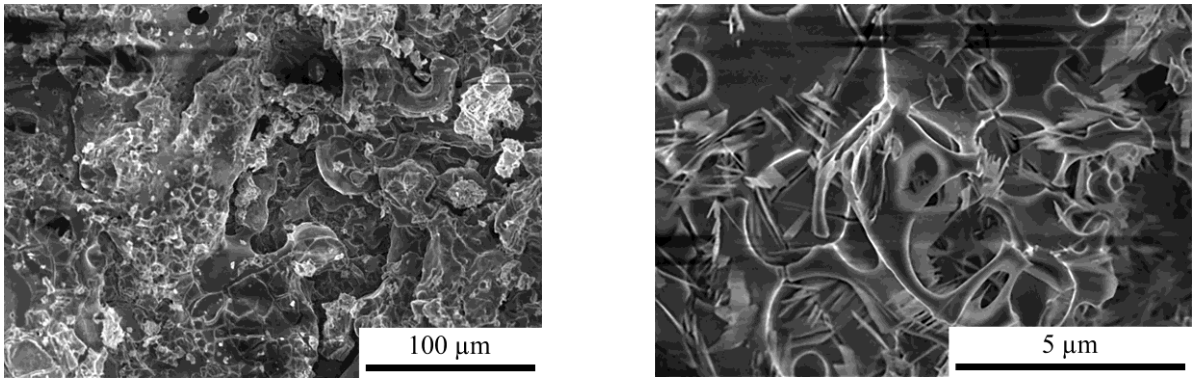
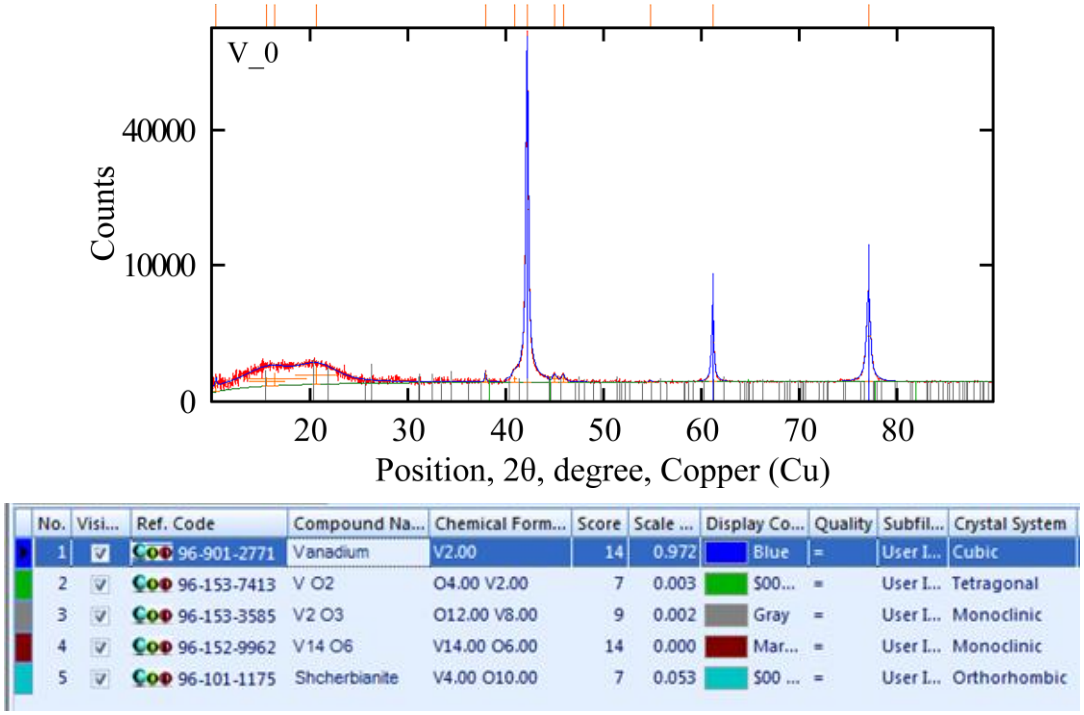


Рис. 4. Данные СЭМ и XRD исследований сплава ВНМ-1 после ПЭО в электролитах Э5–Э7 в течение 15 мин ПЭО при плотности тока 20 А/дм^2.





No.	Visi...	Ref. Code	Compound Na...	Chemical Form...	Score	Scale ...	Display Co...	Quality	Subfil...	Crystal System
1	☑	96-901-2771	Vanadium	V2.00	14	0.972	Blue	=	User I...	Cubic
2	☑	96-153-7413	V O2	O4.00 V2.00	7	0.003	$00...	=	User I...	Tetragonal
3	☑	96-153-3585	V2 O3	O12.00 V8.00	9	0.002	Gray	=	User I...	Monoclinic
4	☑	96-152-9962	V14 O6	V14.00 O6.00	14	0.000	Mar...	=	User I...	Monoclinic
5	☑	96-101-1175	Shcherbianite	V4.00 O10.00	7	0.053	$00 ...	=	User I...	Orthorhombic

Рис. 5. Данные СЭМ и XRD исследований сплава ВНМ-1 после ПЭО в электролитах Э10 и Э11 в течение 15 мин ПЭО при плотности тока 20 А/дм^2.

20 А/дм^2 в электролитах Э10 и Э11. Здесь следует заметить, что сходная с показанной на рис. 5 структура наночешуйчатого V_2O_5 была получена авторами работы [18], применившими гидротермическую методику синтеза в присутствии H_2O_2 и додецилсульфата натрия. Верификация дифрактограмм при помощи данных, содержащихся в работах [19, 20], свидетельствует о вероятном присутствии кристаллизованных оксидов VO_2, V_2O_3, V_2O_5, а также других оксидов (смеси оксидов) в рентгеноаморфном состоянии (размеры кристаллитов ~ 2 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые на примере сплава ВНМ-1 экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность формирования оксидных слоев на поверхности ванадия методом ПЭО. Установлено, что ванадий (аналогично сплавам магния) является трудно оксидируемым ПЭО материалом, в связи с чем для инициирования микродуговых разрядов необходимо прикладывать относительно большие плотности тока для компенсации низкой способности к образованию оксидов и плохой адгезионной способности последних. При работе на малых плотностях тока процесс не может начаться из-за недостаточно активной анодной растворимости оксидов ванадия в большинстве электролитов, а формирование толстых пленок затруднено вследствие низкой скорости образования оксидов и их плохого сцепления с основой.

2. Проведенные эксперименты показали непосредственную связь адгезионной прочности оксидных слоев, формирующихся на поверхности металлов естественным или электрохимическим путем, с возможностью ПЭО. В данном контексте существует необходимость уточнения формулировки определения вентильных материалов. Предложено считать вентильными металлы и сплавы, чьи оксидные пленки, формируемые химическим и электрохимическим путем, обладают высокой адгезией к основе и создают в системе металл–оксид–электролит условия для униполярной электрической проводимости.

3. Изучены особенности проведения ПЭО сплава ВНМ-1 в электролитах различного состава. Установлена слабая эффективность обработки в «стандартных» силикатно-щелочных электролитах, а наибольший выход по току реализуется в растворах, содержащих алюминат. Присутствие в электролитах фтора повышает адгезионные и когезионные свойства формируемых слоев, оставляя при этом их низкий абсолютный уровень.

4. Доказано, что технология ПЭО, наряду и в конкуренции с другими способами, может быть задействована для получения оксидов ванадия, предназначенных к многоцелевому использованию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-30058-П с

использованием ресурсов МИСиС, МАИ и Центра коллективного пользования МГТУ «СТАНКИН».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pergament, A., Stefanovich, G. and Velichko, A., Oxide Electronics and vanadium dioxide perspective: A review. *J. Sel. Top. Nano Electron. Comput.*, 2013, vol. 1, no. 1, p. 24. https://doi.org/10.15393/j8.art.2013.3002
2. Амелина, Г.Н., Жерин, И.И., *Частные реакции ванадия*. Томск: Изд-во Томского политех. унив., 2013. 22 с.
3. Xiu-Fen Ma, Hong-Yi Li, Weiwei Ren, Daibo Gao, et al., A critical review of vanadium-based electrode materials for rechargeable magnesium batteries, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2023, vol. 153, p. 56. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.12.052
4. Ying Liu and Xiang Wu, Review of vanadium-based electrode materials for rechargeable aqueous zinc ion batteries, *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 56, p. 223. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.016
5. Maklakov, S.S., Polozov, V.I., Maklakov, S.A., Mishin, A.D., et al., Post-deposition annealing of thin RF-magnetron sputter-deposited VO_2 films above melting point, *J. Alloys Comp.*, 2018, vol. 763, p. 558. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.014
6. Polozov, V.I., Maklakov, S.S., Maklakov, S.A., Mishin, A.D., et al., Thermally tunable frequency-selective surface based on VO_2 thin film, *Phys. stat. sol. a*, 2020, vol. 217, art. ID 2000452. https://doi.org/10.1002/pssa.202000452
7. Березина, О.Я., Артюхин, Д.В., Величко, А.А., Пергамент, А.Л., и др., Фазовый переход металл–полупроводник в нелегированных и легированных пленках диоксида ванадия. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2009, т. 11, № 3, с. 194.
8. Томина, Е.В., Сладкопевцев, Б.В., Зеленина, Л.С., Термооксидирование полупроводников $A^{III}B^{V}$ с наноразмерным слоем V_2O_5 на поверхности, *Евразийский союз ученых*, 2015, № 1-2 (10), с. 96.
9. Суминов, И.В., Белкин, П.Н., Эпельфельд, А.В., Людин, В.Б., и др., *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов*, т. 2. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
10. Козлов, И.А., Виноградов, С.С., Кулюшина, Н.В., Повышение защитных свойств литейных магниевых сплавов. *Сб. докл. научн.-техн. конф. «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки легких сплавов»*, 2016, с. 22.
11. Ракоч, А.Г., Бардин, И.В., Микродуговое оксидирование легких сплавов, *Металлург*, 2010, № 6, с. 58.
12. Güntherschulze, A. and Betz, H., *Elektrolytkondensatoren: Ihre Entwicklung, wissenschaftliche Grundlage, Herstellung, Messung und Verwendung*. Berlin, Boston: De Gruyter, 1937. https://doi.org/10.1515/9783111646329
13. Melody, B.J., Kinard, J.T. and Wheeler, D.A., *Method of anodizing valve metal derived anode bodies and electrolyte therefore*. US patent 7248462, Jul. 24, 2007.
14. Жаровский, Ф.Г., Пилипенко, А.Т., Пятницкий, И.В., *Аналитическая химия*. Киев: Высшая школа, 1982. 544 с.
15. Pokroy B., Fieramosca J.S., Von Dreele R.B., Fitch A.N., et al., Atomic structure of biogenic aragonite. *Chem. Mater.*, 2007, vol. 19, no. 13, p. 3244. https://doi.org/10.1021/cm070187u
16. Боровицкая, И.В., Коршунов, С.Н., Мансурова, А.Н., Михайлова, А.Б., и др., Проявление эффекта дальнодействия в системе ионы аргона–ванадий и его сплав V–4.51Ga–5.66Cr, *Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2019, № 2, с. 101. https://doi.org/10.1134/S0207352819020033
17. Colligan, M., Lee, Y., Vogt, T., Celestian, A.J., et al., High-pressure neutron diffraction study of superhydrated natrolite, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, vol. 109, no. 39, p. 18223. https://doi.org/10.1021/jp054142x
18. Сараванакумар, Б., Пурушотаман, К.К., Мумалидхаран, Г., V_2O_5 с чешуйчатой структурой: морфология, схема образования и свойства суперконденсатора, *Электрохимия*, 2019, т. 55, № 2, с. 171. https://doi.org/10.1134/S0424857019010134
19. Hoekstra, H.R., Siegel, S. and Gallagher, F.X., Reaction of platinum dioxide with some metal oxides, *Adv. Chem. Ser.*, 1971, vol. 98, p. 39. https://doi.org/10.1021/ba-1971-0098.ch004
20. Tenailleau, C., Suard, E., Rodriguez-Carvajal, J., Gibaud, A., et al., Effect of doping and temperature on the crystal structure of $(V_{1-x}Mo_x)_2O_3$ above and below the metal/insulator transition, *J. Sol. State Chem.*, 2003, vol. 174, no. 2, p. 431. https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00295-0

Summary

For the first time, the principled possibility of forming oxide layers on the vanadium surface using the VNM-1 alloy by the plasma electrolytic treatment (PET) has been experimentally demonstrated. A clarified formulation of the valve materials definition has been proposed. The features of PET for the VNM-1 alloy in different electrolytes were studied, the adhesive and cohesive properties of the formed layers were discussed. It was proven that PET technology, along with and in competition with other methods, can be used to obtain vanadium oxides intended for multi-purpose usages.

Keywords: plasma electrolytic treatment, vanadium, vanadium oxides, valve materials, coatings