

ABSCHNITT XI. CHEMIE, CHEMIEINGENIEURWESEN UND BIOINGENIEURWESEN

DOI 10.36074/logos-31.03.2023.24

ОСОБЛИВОСТІ СПЛАВОТВОРЕННЯ В ТЕРНАРНІЙ СИСТЕМІ Fe-Co-Mo

НАУКОВО-ДОСЛІДНА ГРУПА:

Сахненко Микола Дмитрович

д-р. техн. наук, проф., завідувач кафедри фізичної хімії
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Тур Юлія Іванівна

канд. техн. наук, старший науковий співробітник науково-дослідної лабораторії
*Військового інституту танкових військ
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»*

Єрмоленко Ірина Юріївна

д-р. техн. наук, старший дослідник, доцент кафедри фізичної хімії
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Корогодська Алла Миколаївна

д-р. техн. наук, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Поспелов Олександр Петрович

д-р. техн. наук, старший дослідник, доцент кафедри фізичної хімії
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

УКРАЇНА

Світовим трендом сьогодення є створення функціональних покриттів, що поєднують спектр функціональних властивостей високого рівня, зокрема корозійну тривкість, твердість, зносостійкість, каталітичну активність у фото- та гетерогенних перетвореннях, керовані магнітні і резистивні параметри та ін., що є вирішальним у створенні новітніх матеріалів, застосування яких значною мірою зумовлює прогрес у багатьох галузях сучасних технологій. Серед сучасних інноваційних технологій формування покриттів сплавами і композитами чільне місце посідають гальванохімічні методи [1], яким притаманні такі позитивні риси як висока продуктивність, можливість нанесення покриттів на складнопрофільовані вироби, відносно низька собівартість, доступність контролю і управління складом матеріалу і технологічним процесом, широке застосування засобів автоматизації та ін, що робить їх майже безальтернативними, особливо в період військового стану в Україні, зумовленого російською навалюю. До переліку технологічних переваг електрохімічних методів осадження тонкоплівкових багатокомпонентних систем, безумовно, відноситься можливість гнучкого керування вмістом

компонентів, станом і морфологією оброблюваної поверхні за рахунок зміни складу електролітів і режимів поляризації (статичні або імпульсні чи реверсивні, зворотний струм або зменшення потенціалу та ін.), що дозволяє одержувати покриття варійованого якісного та кількісного складу і з бажаним комплексом функціональних властивостей [2].

Серед значної кількості гальванохімічних покриттів значне місце посідають тонкошарові плівки покриттів як багатокомпонентними сплавами, яким притаманний синергетичний ефект, так і композитами, зокрема металоксидними. Відзначимо, що в теперішній час чільну увагу привертають покриття на основі сплавів металів підгрупи феруму та тугоплавких – молібдену, ванадію, цирконію, вольфраму та ін., за участю яких можна одержувати покриття обох вищенаведених типів. Такий феномен зумовлений реалізацією електролітичного відновлення вищезначених тугоплавких металів з водних розчинів виключно з металами підгрупи феруму, що надає можливість одержання матеріалів, функціональні властивості і експлуатаційні характеристики яких істотно вищі, ніж у сплавотвірних компонентів, як наслідок синергетичного впливу вихідних компонентів на формування кількісних характеристик кінцевої субстанції [3]. Ще одна особливість такої багатокомпонентної системи зумовлена іонним складом розчинів, оскільки сполуки перелічених тугоплавких d-металів у водних розчинах електролітів, з яких формується металевий осад заліза (нікелю, кобальту або їх бінарного сплаву), присутні у формі оксоіонів [4]. Саме за таких передумов електросинтезу до складу одержаних покриттів включається деяка кількість кисню, оскільки відновлення оксометалатів відбувається стадійно через утворення сполук змінного ступеню окиснення. Це є факти відомі. В той же час, цілком істотно вважати, що змінення кількості кисню у складі покриттів прогнозовано вплине на кількісні показники їх функціональних властивостей. Саме на такому підґрунті ми поставили за мету дослідження оцінити означений вплив за рахунок варіювання саме умов електролізу без змінювання складу електроліту на прикладі тернарної системи Fe-Co-Mo.

Зазвичай для осадження бінарних і потрійних сплавів кобальту з тугоплавкими металами частіше використовують комплексні електроліти, зокрема цитратні, хлоридно-цитратні, дифосфатні і дифосфатно-цитратні, на основі ЕДТА та ін. Нами застосовано цитратний електроліт, як такий, що є найбільш екологічно безпечним при утилізації відпрацьованих розчинів. З огляду на іонний склад розчину процес формування покриттів тернарним сплавом Fe-Co-Mo та металоксидним композитом Fe-Co-MoO_x можна надати сукупністю стадій (рис. 1). Такий потоковий граф відбиває формування іонних рівноваг в розчині електроліту, об'ємної та поверхневої дифузії, перебіг хімічних стадій дисоціації комплексних сполук, перенесення заряду на електродно-активні частинки, в тому числі і стадійне, утворення зародків нової фази, наступну хімічну стадію взаємодії ад-атомів водню з проміжними оксидами молібдену, формування металевого багатокомпонентного осаду. Цей граф включає дифузію, хімічні та електрохімічні перетворення, утворення кристалічної ґратки та ін., що перебігають за трьома кортежами, за участю сполук сплавотвірних металів Fe-Co (**A**), оксометалату (**B**) та протонвмісних частинок (**C**).

Оскільки при електрохімічному виділенні металів підгрупи феруму через їх електрокаталітичну активність катодний процес включає суміщену електродну реакцію виділення водню, це суттєво знижує вихід за струмом і є негативним

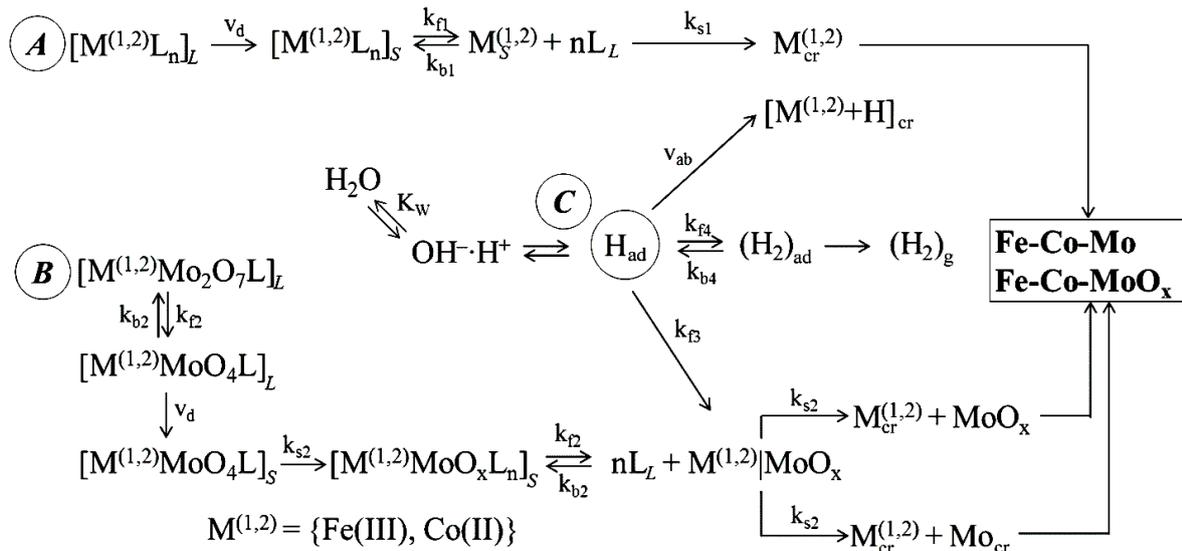


Рис. 1. Узагальнена схема формування металевих і композитних покриттів у системі $Fe^{3+} - Co^{2+} - MoO_4^{2-} - Cit^{3-}$

чинником. В той же час відомо, що ад-атоми водню є частинками з високою реакційною здатністю, тому якщо їх цілеспрямовано використовувати задля реалізації притаманного їм енергетичного потенціалу, то можна хоча б частково анігілювати роль негативного чинника.

Екстраполяція вищенаведеного принципу на процес синтезу покриттів в системі $Fe^{3+} - Co^{2+} - MoO_4^{2-} - Cit^{3-}$ призводить до висновку, що оскільки унеможливити виділення водню не має змоги, а частинки H_{ad} є неодмінним інтермедіатом електродного процесу, то вони можуть відігравати роль відновника при взаємодії з оксометалатами або оксидами проміжного ступеню окиснення MoO_x . Результатом такої взаємодії буде зменшення вмісту кисню у складі покриттів, а як граничний випадок – синтез тернарного сплаву Fe-Co-Mo замість металоксидного композиту Fe-Co-MoO_x. Створити умови для реалізації поставленої мети можна шляхом варіювання режимів електролізу, а саме – при застосуванні сталого струму внесок хімічної стадії відновлення буде мінімальним, а при застосуванні поляризації імпульсним струмом – внесок суттєво зросте за рахунок реалізації під час паузи. Таким чином за однакової кількості пропущеної електрики імпульсний режим електролізу виявляється більш ефективним, оскільки, по-перше, зросте вихід за струмом, та, по-друге, зменшиться вміст кисню у складі тернарного покриття. Це дозволить цілеспрямовано керувати природою цільового продукту електролізу – тернарний сплав / металоксидний композит або створювати шаруваті наноламінати шляхом варіації режиму струму поляризації зі сталого на імпульсний з варіюванням скважності імпульсів та терміну поляризації в окремих режимах. Так, при збільшенні густини струму i_k в покритвах, електроосаджених постійним струмом, вміст кисню зростає з 36 до 47 ат. %, що пояснюється недостатньо повним перебігом процесів відновлення проміжних оксидів молібдену до металевого молібдену та додатковою адсорбцією кисню на свіжоутвореній поверхні (Рис. 2).

Для покриттів, отриманих імпульсним електролізом при співвідношенні тривалості імпульс/пауза $t_i / t_n = 5 \text{ мс} / 10 \text{ мс}$ зі збільшенням i_k залежності різняться – зафіксовано зменшення вмісту кисню до 24 ат.% та при збільшенні тривалості паузи до 50 мс – навіть до 21 ат.%.

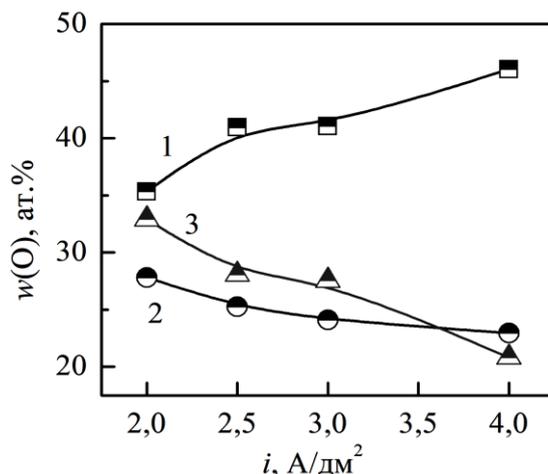


Рис. 2. Вплив густини струму на вміст кисню в покриттях Fe-Co-Mo залежно від режиму електролізу : 1–гальваностатичний, 2–імпульсний, $t_i / t_n = 5$ мс / 10 мс; 3–імпульсний, $t_i / t_n = 10$ мс / 50 мс

Отримані результати, а саме відмінний вміст металевої фази та частинок оксидів молібдену, склали підґрунтя для віднесення покриттів, отриманих з одного електроліту, але за різних режимів електролізу, до двох груп. Катодний осад, синтезований при поляризації постійним струмом, який характеризується високим вмістом кисню і меншим вмістом молібдену, віднесено до композитних покриттів, тоді як покриття, отримані імпульсним електролізом, що містять більшу частку металевого молібдену та помітно меншу кількість кисню, можуть бути класифіковані як металеві. На підставі цього можна очікувати відмінності і у характері поверхні катодних матеріалів та їх властивостей, а відтак – і галузей застосування.

Список використаних джерел:

- [1] Сахненко М.Д., Каракуркчі Г.В., Єрмоленко І.Ю., Яр-Мухамедова Г.Ш., Корній С.А. (2022). Ресурсоощадні електрохімічні технології в реалізації парадигми ІНДУСТРІЇ 4.0. *Resource- and energy-saving technologies in the chemical industry: Scientific monograph*. Riga, Latvia "Baltija Publishing" : 247-264 <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-219-7-11>
- [2] Ведь М.В., Сахненко М.Д. (2010). *Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей*: монографія. Харків: НТУ «ХПІ», 2010.
- [3] Yermolenko I.Y., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Y.I. (2010). Composition, morphology, and topography of galvanic coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanoscale research letters*, 12(1) : 352. 10.1186/s11671-017-2128-3.
- [4] Поп М.С. (1990). *Гетерополи- и изополиоксометаллаты*. Новосибирск: Наука.