

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Штефан Вікторія Володимирівна



УДК 621.35

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ТЕХНОЛОГІЇ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ
МОЛІБДЕН- ТА ВОЛЬФРАМВМІСНИХ ПОКРИТТІВ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків–2019

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант доктор технічних наук, професор
Тульський Геннадій Георгійович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
завідувач кафедри технічної електрохімії.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Нефедов Володимир Георгійович,
Державний вищий навчальний заклад
“Український державний
хіміко-технологічний університет”, м. Дніпро,
завідувач кафедри технології електрохімічних
виробництв та електротехніки;

доктор технічних наук, професор
Кунтий Орест Іванович,
Національний університет “Львівська політехніка”,
м. Львів, професор кафедри хімії і технології
неорганічних речовин;

доктор хімічних наук, професор
Ларін Василь Іванович,
Науково-дослідний інститут хімії при Харківському
національному університеті імені В.Н. Каразіна,
м. Харків, директор.

Захист відбудеться 27.06.2019 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

З дисертацією можна ознайомитися у науково-технічній бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розіслано «23» травня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Електрохімічному одержанню композиційних покриттів, функціональність яких досягається за рахунок включення молібдену, вольфраму і їх сполук, присвячена значна кількість наукових публікацій фахівців з різних країн. Залежно від вмісту тугоплавких елементів, можливо в широкому діапазоні керовано змінювати: твердість, механічну стійкість до стирання та зносу, хімічну стійкість в агресивних середовищах, антикорозійні та електрокаталітичні властивості.

Різноманіття електролітів для одержання покриттів сплавами молібдену та вольфраму сприяє можливості проводити процес з високим виходом за струмом при невисокому вмісті тугоплавкого елемента та високих температурах розчинів. За вище зазначених умов найчастіше використовують слабколужні електроліти. Підвищення вмісту тугоплавкого елемента відбувається за рахунок включення оксигенвмісних сполук, що призводить до появи неметалічних домішок (до 11 % мас.), спричиняючи високі внутрішні напруги і відшарування від основи. Відсутність єдиних уявлень про теоретичні основи електрохімічного процесу одержання матеріалів на основі сполук молібдену та вольфраму гальмує розробку технологічних засад нанесення поліфункціональних покриттів з керованими властивостями. Крім підвищення твердості та антикорозійних властивостей, сплави із вмістом молібдену і вольфраму виявляють синергізм в електрокаталізі, як це було прогнозовано “вулканоподібною залежністю”, встановленою Коровіним М.В.

Також, актуальним є дослідження з удосконалення технологій поверхневої обробки алюмінію, срібла та їх сплавів на основі оксоаніонів молібдену та вольфраму для одержання декоративних “сріблястих” поверхонь, стійких до дії агресивного навколишнього середовища. Неорганічні окисники, до яких належать оксоаніони молібдену та вольфраму, як пасиватори при захисті металевій поверхні, мають значні переваги перед “хроматною” обробкою алюмінію, срібла, їх сплавів. Одержані конверсійні покриття (КП) демонструють декоративні й антикорозійні властивості. У зв’язку із екологічною небезпекою застосування хроматів, їх використання останнім часом обмежене. Для застосування менш небезпечних молібдатів чи вольфраматів є актуальним обґрунтування стану та умов застосування таких оксоаніонів.

Оксидування вентильних металів, а саме титану та його сплавів, проводять з метою одержання каталітично-активних або корозійностійких поверхневих шарів. Останнім часом значна кількість публікацій присвячена дослідженням композицій, що містять оксиди церію, цирконію та міді на титанових сплавах, одержаних різними методами: Печіні, просочення, темплатного синтезу тощо. Одним із сучасних методів формування оксидних покриттів є метод мікродугового оксидування (МДО), що дозволяє керувати процесом включення компонентів електроліту, таких як оксоаніони молібдену чи вольфраму, до складу покриття. Керування процесом введення компонентів визначає склад, структуру, морфологію та інші функціональні властивості оксидного покриття, що може виступати як носій для каталітично-активних речовин, так і виявляти каталіти-

чні властивості. МДО дозволяє одержувати складні оксидні каталітичні системи, що не вдається одержати альтернативними методами.

Електрохімічним оксидуванням титану та його сплавів одержують композиційні оксидні покриття, з TiO_2 в рутильній та анатазній модифікаціях. Остання виявляє термостійкість, пластичність, а також інертність до багатьох хімічних середовищ. Введення до складу покриття оксигенвмісних сполук, до яких відносяться оксоаніони молібдену та вольфраму, дозволяє синтезувати анатазну модифікацію TiO_2 з підвищеною термостійкістю.

Значний прикладний інтерес становлять дослідження, спрямовані на формування тонких електроізоляційних оксидних плівок на поверхні легованої сталі. Електрохімічно сформовані електроізоляційні оксидні плівки з вмістом сполук молібдену мають високу корозійну стійкість в багатьох агресивних середовищах.

Таким чином, виникає необхідність проведення комплексних досліджень для вирішення науково-прикладної проблеми – визначення загального уявлення щодо механізму і кінетики керованого включення молібдену і вольфраму до складу функціональних покриттів для підвищення твердості, хімічної стійкості в агресивних середовищах, антикорозійних, електроізоляційних та електрокаталітичних властивостей, що є актуальним для багатьох галузей промисловості України та визначило напрямок дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” у межах науково-дослідної тематики відповідно до завдань держбюджетних тем МОН України: “Дослідження закономірностей електрохімічного синтезу функціональних покриттів з прогнозованими властивостями” (ДР №0107U000596), “Розробка теоретичних підстав електросинтезу наноструктурованих покриттів нового покоління для екологічно безпечних енерго- та ресурсозберігаючих технологій” (ДР №0110U001244), “Електрокаталітичні наноструктуровані матеріали перетворення енергій в хімічних реакторах, акумуляторах, сонячних батареях, в виробництві хімічних продуктів” (ДР №0113U000440), “Створення модифікованих матеріалів для ефективного електрохімічного перетворювання сонячної енергії у водневу і отримання тепла” (ДР №0115U000535), “Дослідження кінетики електродних процесів в технічній електрохімії” (НДР №0116U000871), міжнародного проекту INTAS № 04-80-7219 “Holistic Strategies For Chromate Replacement in Aluminium Surface Treatments and Protective Coatings” (2005-2007) за підтримки фонду INTAS та концерну Airbus, в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка теоретичних основ та технологічних засад електрохімічного нанесення поліфункціональних покриттів на основі сполук молібдену та вольфраму з керованими властивостями.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

- на підставі термодинамічного аналізу (розрахунків окисно-відновних потенціалів) визначити умови існування оксоаніонів молібдену та вольфраму у водних розчинах для обґрунтування впливу складу електроліту на природу еле-

ктродних процесів за участю співосаджуваних сполук титану, заліза, алюмінію, срібла, кобальту;

- визначити кінетичні параметри, характеристичні критерії електродних реакцій та обґрунтувати роль оксоаніонів молібдену в механізмі спів осадження, для керування вмістом компонентів сплаву; визначити вплив складу електролітів, параметрів електролізу на елементний склад та функціональні властивості покриттів;

- встановити вплив рН електролітів і концентрації: оксоаніонів молібдену, вольфраму на властивості КП на сплаві Д16; оксоаніонів вольфраму на властивості КП на сріблі; та обґрунтувати електрохімічні параметри формування захисних властивостей таких КП;

- визначити кінетичні закономірності синтезу оксидних покриттів, що містять сполуки молібдену та вольфраму, оксидуванням на сплаві ОТ4-0; визначити вплив співвідношення концентрацій компонентів електролітів та режимів оксидування на формування молібден та вольфрамвмісних покриттів; встановити зв'язок між складом одержаних покриттів та їх протикорозійними властивостями, мікротвердістю, каталітичною активністю в конверсії СО; визначити склади електролітів оксидування;

- встановити вплив оксоаніонів молібдену на анодну поведінку сплавів ОТ4-0 та 08Х18Н10 в кислих електролітах, встановити вплив складу електролітів, режиму електролізу на морфологію композиційних оксидних покриттів на сплавах для одержання протикорозійних та електроізоляційних покриттів;

- розробити технологічні параметри: електрохімічного формування оксидних покриттів на титанових, алюмінієвих, залізних і срібних сплавах; гальванічних покриттів сплавами Со-Мо із заданими властивостями, та впровадити результати роботи у промисловість та навчальний процес.

Об'єктом дослідження є гомо- і гетерофазні процеси електрохімічного синтезу композиційних багатокомпонентних систем, що містять сполуки W, Мо на алюмінії; W, Мо, V, Се, Zr, Cu на титані; Мо на залізі; W на сріблі та осадження Мо із Со на міді та нікелі та сплавах на основі цих металів.

Предмет дослідження – кінетичні закономірності та технологічні параметри синтезу композиційних систем, що містять сполуки W, Мо, V, Се, Zr, Cu, Со, з простих та комплексних електролітів; фізико-хімічні, корозійні та каталітичні властивості одержаних поліфункціональних покриттів.

Методи дослідження. При виконанні дисертаційної роботи використано комплекс сучасних експериментальних фізико-хімічних методів. Кінетику анодного окиснення та катодного відновлення досліджували методом лінійної вольт-амперометрії (ЛВА). Елементний та фазовий склад композиційних покриттів визначали за даними рентгенофлуоресцентного та рентгено-структурного фазового аналізів (РФА). Морфологію синтезованих покриттів аналізували за допомогою оптичної та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Корозійну стійкість та властивості складних покриттів вивчали методом потенціометрії та імпедансної спектроскопії (СЕІ). Мікротвердість покриттів визначали за Вікерсом. Активність одержаних покриттів тестували в реакціях електрохімічного виділення водню та окиснення СО, бензолу.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше встановлено наступне:

- розроблено наукову концепцію керування перебігом електрохімічних процесів за участю молібден- та вольфрамвмісних сполук, що базується на урахуванні фізико-хімічних властивостей оксоаніонів у залежності від рН та потенціалу. Це дозволило розширити теоретичну базу проведення керованих електрохімічних процесів одержання молібден- та вольфрамвмісних функціональних покриттів;

- запропоновано механізм співосадження кобальту та молібдену з аміачно-трилонатного та аміачно-пірофосфатного електролітів, який є розвиненням уявлень про осаження сплавів з тугоплавкими металами, що склало основу для розробки нових електролітів осаження покриття Co-Mo з керованим вмістом молібдену;

- встановлено, що зниження рН електроліту та густини струму призводить до зростання вмісту молібдену в сплаві Co-Mo до 85% мас., а виходу за струмом до 90%, що дозволило визначити робочі концентрації компонентів та режим електролізу. Запропоновано технологію одержання сплаву Co-Mo, що забезпечує осаження покриттів з діапазоном вмісту молібдену 10...85% мас. при виході за струмом 75...90%;

- доведено, що використання електролітів пасивації на основі оксоаніонів молібдену та вольфраму призводить до зростання поляризаційного опору на одержаних конверсійних покриттях у 20...40 разів;

- показано, що при мікродуговому оксидуванні ОТ4-0 у пірофосфатних розчинах морфологія поверхні покриття $TiO_x \cdot PO_y \cdot WO_z$ залежить від співвідношення концентрації пірофосфату та вольфраму. Експериментальними дослідженнями встановлено, що такі покриття доцільно використовувати як носії каталітичних сполук на основі церію, міді та цирконію. Температура конверсії CO за присутності сформованих на ОТ4-0 оксидних композицій $Ti|TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$ в сульфатних розчинах знижується до 140 °С;

- доведено, що при мікродуговому оксидуванні ОТ4-0 формуються оксидні покриття, що складаються переважно з оксиду титану з модифікацією кристалічної решітки типу рутил, а при традиційному анодуванні – з оксиду титану з модифікаціями кристалічної решітки типу рутил та анатаз. Присутність в оксидному покритті на титані сполук цирконію та молібдену призводить до зниження питомої провідності покриття, а також забезпечує їх цілісність при температурі до 700 °С. При оксидуванні сталі 08X18H10 в розчинах оксоаніонів молібдену формується електроізоляційне оксидне покриття з опором $2,6 \cdot 10^{10} \dots 3,6 \cdot 10^{10}$ Ом.

Практичне значення одержаних результатів для машинобудівної та хімічної галузей України полягає в створенні теоретичних основ та технологічних засад нанесення поліфункціональних покриттів на основі сполук молібдену та вольфраму з керованими властивостями, що дозволило розробити технологічні параметри гальванічних сплавів, конверсійних та оксидних композиційних покриттів.

Встановлено можливість застосування шару $TiO_x \cdot MoO_y$, як захисного покриття в кисеньвмісній атмосфері при температурі до 700 °С, а шару $FeO_x \cdot MoO_y$, як електроізоляційного покриття.

Доведено можливість практичного застосування сплаву Со-Мо як електрокаталізатора електрохімічного одержання водню. Встановлено технологічні показники електрохімічного одержання гальванічних та оксидних покриттів, що виявляють каталітичну активність при конверсії СО. Розроблено способи одержання корозійностійких покриттів на титанових, алюмінієвих та срібних сплавах.

Ефективність запропонованих технологій, у порівнянні з існуючими аналогами, доведена позитивними результатами: лабораторно-промислових випробувань термостабільних оксидних композицій у ННЦ “Харківський фізико-технічний інститут” (м. Харків); дослідно-промислових випробувань покриттів сплавами Со-Мо, а також цирконій- та церійвмісних оксидних композицій із підвищеною мікротвердістю у ПАО “УКРНАФТОХІМПРОЕКТ” (м. Харків); випробування шарів оксидного покриття на сталі 08X18H10 в лабораторії Huawei Technologies Co., Ltd. (м. Київ). Технологію оксидування сталі впроваджено в ДП “Завод імені В.О. Малишева”. Матеріали на основі вольфрам- та церійвмісних оксидних композицій були використані при розробці каталізатору для очищення продуктів згоряння дизельного палива виробництва ТОВ “Укрспецко” (м. Харків).

Результати дисертаційної роботи використано у підручнику “Технічна електрохімія. Частина 5: Сучасні хімічні джерела струму, електроліз розплавів, електросинтез хімічних речовин”, навчально-методичному посібнику “Анодна поведінка матеріалів на основі рідкісних і розсіяних елементів”. Теоретичні та прикладні результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ “ХПІ” для навчання студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія”.

Науково-технічну новизну розробок підтверджено 3 патентами України на винахід та 7 патентами України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача. Вибір наукової теми роботи, обґрунтування напрямку роботи, постановка мети і завдань, вибір об’єктів дослідження, планування експериментів з визначення кінетичних закономірностей електрохімічних процесів; виконання експериментальних досліджень щодо встановлення впливу технологічних параметрів процесу на склад, морфологію та функціональні властивості покриттів, обробка та узагальнення результатів вимірювань, участь у випробуваннях і впровадженні в промисловість та навчальний процес є особистим внеском здобувача.

Обговорення структури роботи, основних висновків виконано спільно з науковим консультантом д.т.н., проф. Тульським Г.Г. Рентгеноструктурний аналіз покриттів проведено спільно із співробітниками кафедри “Фізики металів та напівпровідників” НТУ “ХПІ”. Дослідження скануючого електронного мікроскопії виконані к.х.н., с.н.с. Корнієм С.А. Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України. Випробування високотемпературної стійкості виконано співробітниками Науково-технічного комплексу “Ядерний паливний цикл” Національного наукового центру “Харківський фізико-технічний інститут”, активності покриттів у реакції окиснення СО виконано співробітниками кафедри “Автоматизація технологічних систем та екологічного моніторингу”, високотемпературного безполуменевого окиснення бензолу – “Інтегровані технології, процеси і апарати” НТУ “ХПІ”. Автор висловлює глибоку подяку д.т.н., проф. Сахнен-

ку М.Д. та д.т.н., проф. Ведь М.В. за участь у виконанні та обговоренні результатів роботи. Експериментальні дані отримані у співпраці з аспірантами здобувача: Шев'якін С.В., к.т.н. Смирнова О.Ю., Єпіфанова А.С., Кануннікова Н.О.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи доповідались на Всеукраїнських та Міжнародних науково-технічних конференціях: “Молодіжний електрохімічний форум” (м. Харків, 2008, 2009, 2010); “Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки” (м. Москва, РФ, 2010); Українській конференції з неорганічної хімії (м. Харків, 2011); “Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей природной среды” (м. Харків, 2012); “Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы” (м. Одеса, 2012); “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, 2013); об'єднаній конференції (“Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии”, “Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей”) (м. Плес, РФ, 2013); “Прикладная физико-неорганическая химия” (м. Севастополь, 2013); “Противокоррозионная защита – ключ к энергетической и экологической безопасности” (м. Москва, РФ, 2013); “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 2013, 2014); конференції з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014); “Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии” (м. Плес, РФ, 2014); конференції з неорганічної хімії (м. Одеса, 2014); International Conference on Physics of Advanced Materials (м. Iasi, Romania, 2014); Українському з'їзді з електрохімії (Чернівці, 2008; Дніпропетровськ, 2011; Харків, 2015); “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів” (м. Львів, 2006, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018); 3nd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry “Promising Material and Processes in Applied Electrochemistry” (Київ, 2018).

Дисертаційна робота доповідалась на засіданні виїзної сесії Наукової ради НАН України з проблем “Електрохімія” (Київ, 2017) та міжкафедральному семінарі НТУ “ХП” (Харків, 2018).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 67 наукових працях, з яких: 27 статей у наукових фахових виданнях України (8 – у виданнях, що включені до наукометричної бази SCOPUS), 3 патентах України на винахід та 7 патентах на корисну модель, 30 у матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації двома мовами, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 361 сторінку; з них 112 рисунків по тексту; 59 таблиць по тексту; 4 таблиці на 4 окремих сторінках; список використаних літературних джерел із 373 найменувань на 44 сторінках; 15 додатків на 61 сторінці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми досліджень, сформульовано мету та основні завдання, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, показано зв'язок з науковими темами, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію результатів роботи.

У першому розділі проаналізовано та узагальнено науково-технічну інформацію щодо електрохімічного синтезу покриттів, що містять молібден та вольфрам. Проаналізовано стан сучасних уявлень про утворення поліаніонів молібдену та вольфраму у водних розчинах в залежності від рН та концентрації. Визначено, що запропоноване Розанцевим Г.М. математичне моделювання розподілу ізополісполук в залежності від рН та концентрацій адекватно описують форму цих сполук у водних розчинах та надають можливість розрахунку концентраційних констант утворення поліаніонів.

Представлено аналіз сучасних підходів до електрохімічного осадження сплавів на основі молібдену та вольфраму з металами групи заліза, на підставі робіт, таких вчених як: Коровін М.В., Кублановський В.С., Соколов А.Ю., Кузнецов В.В., Пуровская О.Г., Gomez E., Subramania A., Lee G.M.C., Tilus V, Сахненко М.Д. Показано, що оптимізація параметрів електролізу одержання сплавів на основі молібдену та вольфраму проводиться керуванням густиною струму та співвідношенням компонентів розчину на склад сплаву. Застосування нестационарних режимів електролізу суттєво не розширює діапазон вмісту тугоплавкого компонента.

Відзначені внески науковців в теорію і практику металоксидних покриттів, серед яких Руднев В.С., Гнеденков С.В., Гордієнко П.С., Черненко В.И., Снежко Л.А., Иванова А.С., Третьяков В.Ф., Гуральський А.В., Бурдейная Т.Н., Березина Л.А., Любушкин Р.А., Недозоров П.М., Суминов И.В., Пивоварова Л.Н., Torres D.L., Королева Е.В., Овчаренко В.И., Федорова А.Н., Каримова С.А., G. Ranga Rao, Mishra V.G., Neiva L.S., Hofmann J., Wabner D.W. Проаналізовано досягнення в розробці конверсійних та оксидних покриттів за участю сполук вольфраму, молібдену, церію, цирконію на поверхні алюмінієвих, титанових та срібних, залізних сплавів. Відзначено, що корозійна стійкість покриттів залежить від природи компонентів, параметрів та умов проведення електрохімічного синтезу.

Зроблено висновок про відсутність науково обґрунтованих підходів для цілеспрямованого електрохімічного синтезу таких покриттів з прогнозованими властивостями, і доцільним є визначення критеріїв керування нанесення поліфункціональних покриттів на основі сполук молібдену та вольфраму. На підставі результатів аналізу літературних даних сформульовано наукову проблему та намічені підходи для її вирішення.

У другому розділі наведено об'єкти та методи досліджень:

- лінійну вольтамперометрію та потенціометрію проводили на потенціостаті IPC-Pro, швидкість розгорнення потенціалу варіювали в інтервалі 0,001...0,1 В/с;

- імпедансну спектроскопію за допомогою потенціостату IPC-Pro і аналізатору частотного відгуку FRA у діапазоні частот 0,03...50 кГц;

- гальваностатичний електроліз здійснювали з використанням стабілізованих джерел постійного струму Б 5-47, Б 5-50;

- температурну обробку зразків проводили в печі SNOL 30/1110 з програматором;

- корозійні випробування проводили методом відкритого посуду, гравіметрії, на лабораторному стенді контактної корозії, високотемпературні випробування в муфельній печі при температурі 500 та 700° С. Дослідження виконані відповідно до стандартів ГОСТ 9.913-90, ISO 11130:2010.

Дослідження будови одержаних покриттів виконувалось із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу:

- рентгенофлуоресцентним аналізом за допомогою портативного спектрометра “СПРУТ”;

- рентгеноструктурний аналіз покриттів проводили з використанням приладу ДРОН-3;

- морфологію поверхні та елементний склад одержаних покриттів досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) ZEISS EVO 40XVP (виробництва фірм Carl Zeiss і Oxford Instruments) із системою мікроаналізу INCA Energy 350 (ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАНУ);

- мікротвердість за Віккерсом визначали на твердомірі ПМТ-3;

- електричний опір ізоляції покриттів вимірювали тераометром Е6-13А.

Тестування активності покриттів проводили у реакції:

- окиснення СО на лабораторній установці проточного типу. Концентрацію СО на виході з реактора визначали на сигналізатор-аналізаторі оксиду вуглецю ДОЗОР виробництва НПП “Оріон”;

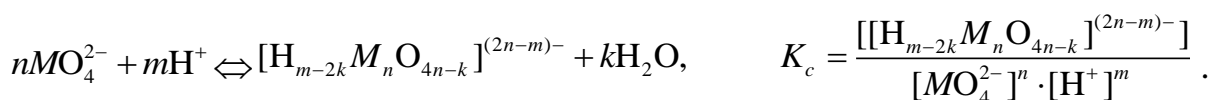
- високотемпературного безполуменевого окиснення бензолу на лабораторному стенді, склад газів на виході з реактора аналізували газоаналізатором “Інфракар”.

Математична обробка експериментальних даних здійснювалася з використанням методу планування експерименту та методів математичної статистики з використанням програмних пакетів Microsoft Office Excel та Statistica.

Третій розділ присвячений розробці теоретичних основ створення функціональних гальванічних, конверсійних, окисно-композиційних покриттів на основі молібдену та вольфраму.

Розвиток уявлень про природу електрохімічних процесів за участю високовалентних сполук молібдену та вольфраму пов’язаний з досягненнями в дослідженні стану їх іонів у водних розчинах. Характер взаємодії іонів або поліаніонних форм, склад і властивості продуктів реакції обумовлено складом іонів, яка залежить від концентрацій компонентів і рН розчину. Керування формою домінуючих оксоіонів молібдену чи вольфраму робить можливим електрохімічний синтез багатокомпонентних покриттів із заданим діапазоном вмісту високовалентного елемента. Особливо чутливі до величини рН електродні потенціали окисно-відновних пар, що включають оксоаніони. Таким чином, для цілеспрямованого електрохімічного синтезу дуже важливим є дослідження форми іонів.

Загальне рівняння утворення ізополіаніонів представлено у вигляді



Для проведення термодинамічного аналізу з можливості існування певних форм сполук молібдену та вольфраму в координатах E – pH виконано розрахунки та одержані рівняння переходу нормальних молібдатів та вольфраматів в ізополісполуки в залежності від концентрації та природи іонів. Розрахунки виконано із залученням математичного моделювання форми ізополісполук в залежності від pH , концентрації (розробка наукової групи під керівництвом Г.М. Розанцева) та розрахунків констант утворення таких сполук.

На рис. 1 представлено залежності E – pH для систем метал–оксоаніон–вода, які описуються одержаними рівняннями за умови, що $c(MO_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л та $c(H_{m-2k}M_nO_{4n-k}^{(2n-m)-}) = 1/2c(MO_4^{2-})$, де $M = Mo, W$. В слабкокислих розчинах існують форми високого ступеня “полімеризації”, але їх окиснювальна здатність не менша ніж для “нормальних” молібдатів чи вольфраматів, а для деяких форм навіть вища. Збільшення pH , наприклад, для систем метал–оксоаніон молібдену–вода (рис. 1, а), призводить до зменшення області потенціалів існування металу та при $pH > 7$ спостерігається область існування MoO_4^{2-} .

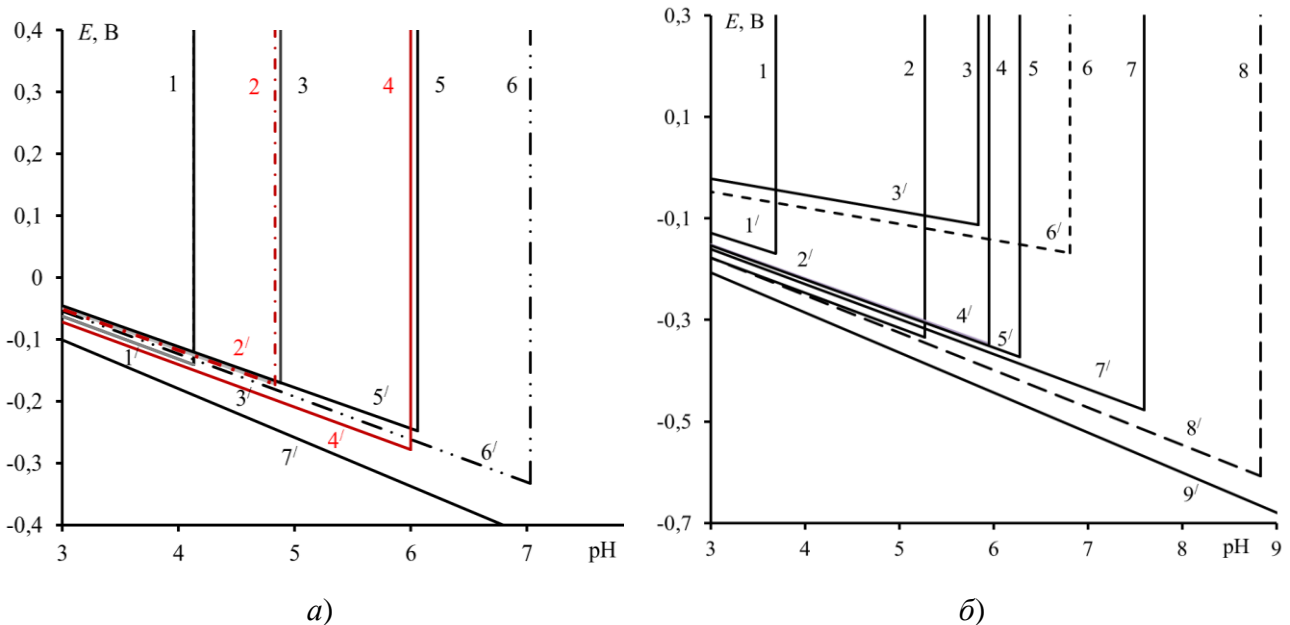


Рисунок 1 – Залежність рівноважного потенціалу від pH водного розчину оксоаніонів:
 а – молібдену: 1 – $MoO_4^{2-}/Mo_2O_7^{2-}$, 2 – $MoO_4^{2-}/HMo_7O_{25}^{5-}$, 3 – $MoO_4^{2-}/Mo_7O_{24}^{6-}$, 4 – $MoO_4^{2-}/HMoO_4^-$,
 5 – $MoO_4^{2-}/H_2Mo_8O_{28}^{2-}$, 6 – $MoO_4^{2-}/Mo_8O_{28}^{4-}$, 1' – $Mo_2O_7^{2-}/Mo$, 2' – $HMo_7O_{25}^{5-}/Mo$, 3' – $Mo_7O_{24}^{6-}/Mo$,
 4' – $HMoO_4^-/Mo$, 5' – $H_2Mo_8O_{28}^{2-}/Mo$, 6' – $Mo_8O_{28}^{4-}/Mo$, 7' – MoO_4^{2-}/Mo ;
 б – вольфраму: 1 – WO_4^{2-}/HWO_4^- , 2 – WO_4^{2-}/H_2WO_4 , 3 – $WO_4^{2-}/HW_7O_{24}^{5-}$,
 4 – $WO_4^{2-}/W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, 5 – $WO_4^{2-}/W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, 6 – $WO_4^{2-}/W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$, 7 – $WO_4^{2-}/W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$,
 8 – $WO_4^{2-}/W_{10}O_{32}^{4-}$, 1' – HWO_4^-/W , 2' – H_2WO_4/W , 3' – $HW_7O_{24}^{5-}/W$, 4' – $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}/W$, 5' –
 $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}/W$, 6' – $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}/W$, 7' – $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}/W$, 8' – $W_{10}O_{32}^{4-}/W$, 9' – WO_4^{2-}/W

Порівняння діаграм двох систем (рис. 1) вказує, що значення рівноважних потенціалів оксоаніонів молібдену є більш позитивними, ніж у сполук вольфраму. Область домінування ізополіаніонних форм вольфраматів доходить до $pH \approx 9$.

Аналіз рівноважних потенціалів показує, що в умовах катодного співвідновлення кобальту та оксоаніонів молібдену або вольфраму термодинамічно можливий перебіг окиснення оксоаніонами металу співосадника та адсорбованих атомів водню. Для розчинів оксоаніонів молібдену такі умови існують при $\text{pH} < 6$, вольфраму – при $\text{pH} < 4$, але вольфрам переходить в нерозчинну сполуку WO_3 . Тому зроблено припущення, що в кислих розчинах катодне відновлення оксоаніонів молібдену відбувається не тільки за рахунок електрохімічної стадії, а і за рахунок реакцій, де відновником виступає співосаджуваний полівалентний метал та водень. Таким чином, проведення катодного процесу в області існування ізополіаніонних форм оксоаніонів призведе до збільшення парціальних катодних густин струму та вмісту тугоплавкого елемента в покритті.

На підставі проведених розрахунків оксоаніонів розширено уявлення про залежність форми і ступеню “полімеризації” утворюваних ізополісполук від pH , потенціалу для системи метал–оксоіон–вода.

Розроблені уявлення пояснюють також електрохімічні процеси в розчинах оксоаніонів за участю металу-основи, схильного до пасивності. На алюмінії, електрохімічні процеси перебігатимуть в межах pH , де метал знаходиться в активному стані. Одним із важелів впливу на величину окисно-відновного потенціалу металу, особливо, які мають електропозитивний окисно-відновний потенціал, є можливість утворення з ним стійких комплексів та зсув потенціалу в електронегативний бік, що призведе до можливості перебігу окисно-відновної реакції за участю металу та окисника, наприклад, срібла та оксоаніона.

Інші механізми мають електрохімічні процеси, що перебігають при окисдуванні металів чи сплавів. Включення сполук молібдену чи вольфраму до складу оксидного шару обумовлюється вбудовуванням їх сполук під час формування оксидного шару та перебігу різних реакцій (гідроліз, термоліз, окисно-відновні реакції, гідратація, тощо). Це призводить до розширення спектру складу композиційних покриттів. Головним важелем при розгляді таких процесів є pH та склад оксоаніону, оскільки використання вольфрамвмісних електролітів при $\text{pH} < 4$ неможливе внаслідок утворення нерозчинного триоксиду вольфраму.

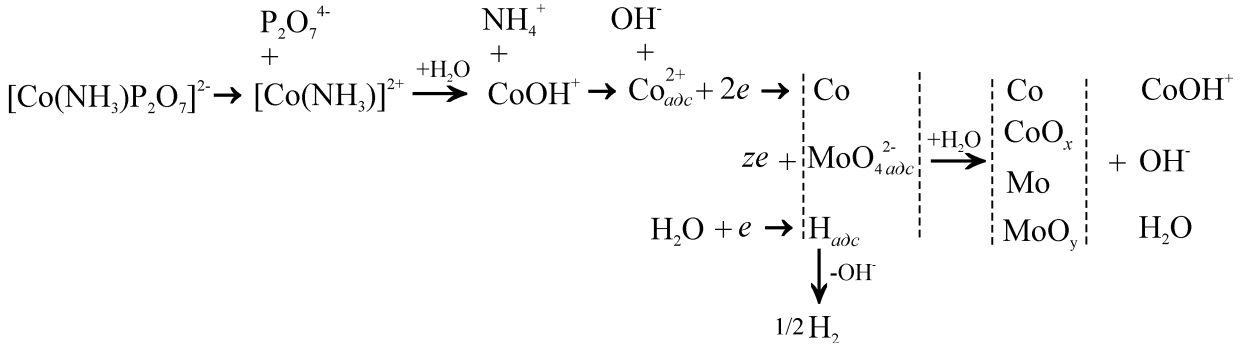
Визначено, що важливим фактором впливу на механізм електрохімічного одержання молібден- та вольфрамвмісних покриттів є стан та окисно-відновний потенціал їх оксоаніонів, які залежать від pH і складу розчину та природи співучасників електродних реакцій.

У четвертому розділі наведено результати застосування визначених теоретичних засад для розробки електролітів одержання сплаву Co-Mo із можливістю варіювання вмісту молібдену у сплаві в діапазоні 5...85% мас., що дозволить керувати каталітичною активністю, мікротвердістю та корозійною стійкістю таких електрохімічних сплавів.

Досліджено вплив форми оксоаніону на кінетику катодних процесів у комплексних електролітах з різним pH : аміачно-пірофосфатний ($\text{pH} > 7$) та аміачно-трилонатний ($\text{pH} < 7$).

Аналіз залежностей ЛВА, кінетичних параметрів, концентраційних залежностей свідчить, що співосадження кобальту з молібденом в аміачно-пірофосфатному

електроліті на жаростійкий та жароміцний сплав H80X20 є багатостадійним процесом ускладненим переносом заряду, дисоціацією комплексів. Значення порядків реакцій за іонами: $p(\text{Co}^{2+})=0,94$, $p(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})=-1,24$, $p(\text{NH}_4^+)=-0,14$, $p(\text{MoO}_4^{2-})=0,09$. Запропоновано схеми процесів сумісного осадження кобальту та молібдену, що перебігають на катоді



На підставі аналізу стадійності катодних процесів обґрунтовано роль сумішених реакцій у формуванні сполук сплаву Co-Mo з полілігандного аміачно-пірофосфатного електроліту.

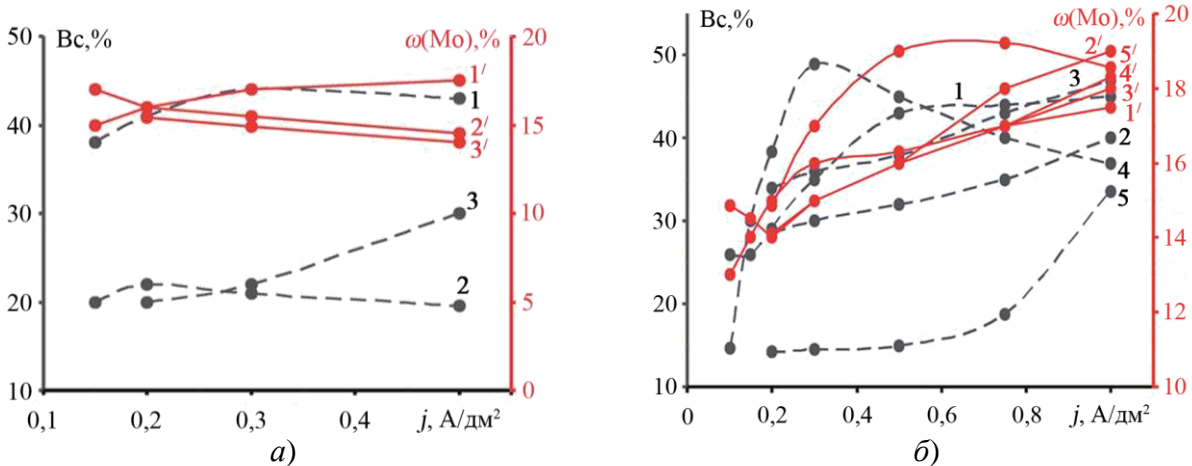


Рисунок 2 – Залежність виходу за струмом та вмісту молібдену від густини струму. Електроліт, моль/л: $\text{CoSO}_4 - 0,1$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 0,1$; а – Na_2MoO_4 : 1,1' – 0,05; 2,2' – 0,1; 3,3' – 0,2; б – NH_4Cl : 1,1' – 0,01; 2,2' – 0,05; 3,3' – 0,1; 4,4' – 0,2; 5,5' – 0,3

Шляхом варіювання концентрацій виявлено, що при зниженні співвідношення $c(\text{Co}^{2+})$ до $c(\text{MoO}_4^{2-})$ вміст молібдену в сплаві знижується (рис. 2,а, крив.1'-3'). Збільшення густини струму та концентрації NH_4Cl призводить до зростання вмісту молібдену, що обумовлено різним складом комплексу (рис. 2,б). За результатами досліджень визначено діапазони концентрацій електроліту, моль/л: CoSO_4 0,15...0,25, Na_2MoO_4 0,02...0,1, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,7...1,4, NH_4Cl 0,08...0,15, параметри електролізу $j=0,2...1$ А/дм², $t=20...25$ °С, що забезпечують осадження покриття сплавом із вмістом молібдену 15...20%.

СЕМ поверхні покриття Co83-Mo17 (рис. 3) демонструє безпористу поверхню, що має глобулярну структуру, яка не залежить від вмісту молібдену. Збільшення вмісту молібдену у сплаві веде до зростання діаметру глобул.

Геометрія годографу комплексного опору сплаву в діапазоні вмісту молібдену 16...19% вказує на еквівалентну схему Войта, останній RC-ланцюг якого є відомою еквівалентною схемою Фрумкіна-Мелік-Гайказяна. Подібна схема ім-

педансу вказує на складний механізм корозійного процесу, що включає уповільнені стадії переносу заряду й адсорбції продукту реакції. Для кобальтового покриття форма годографа істотно змінюється. Імпеданс можна моделювати еквівалентною схемою Ешлера-Рендлса, яка в цьому випадку описує змішану кінетику. Зі збільшенням вмісту молібдену опір переносу заряду зростає на у 20 разів, потенціал корозії зсувається в більш електропозитивний бік на 120 мВ (рис. 4).

Аналізом кінетичних параметрів реакції виділення водню (рис. 5) показано, що зі збільшенням вмісту молібдену в сплаві до 18%мас. кінетичні параметри зростають. Подальше збільшення вмісту молібдену призводить до різкого їх зниження після досягнення максимуму. Таким чином, сплави із вмістом молібдену 16...19%мас. виявляють максимальну каталітичну активність у реакції виділення водню.

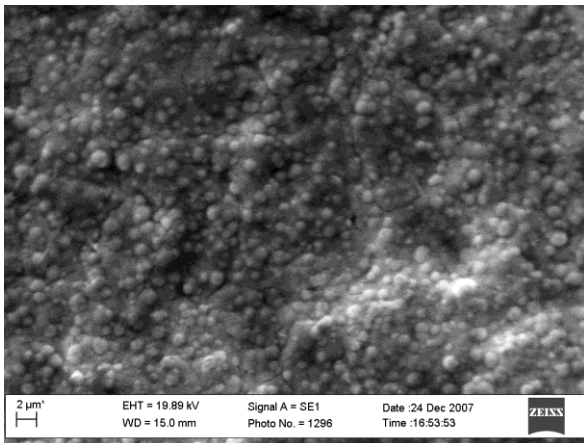


Рисунок 3 – СЕМ поверхні Co83-Mo17 покриття

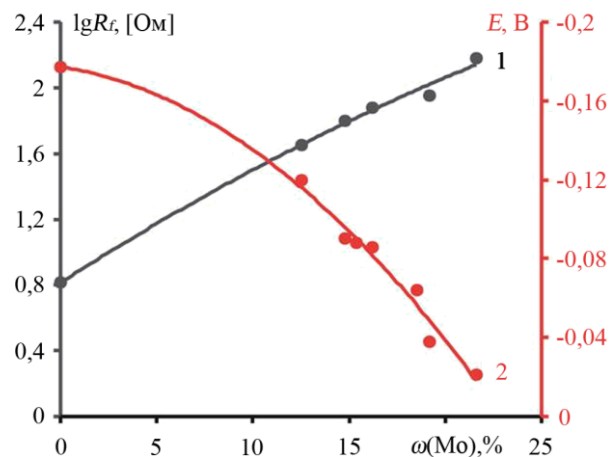


Рисунок 4 – Вплив вмісту молібдену на опір переносу заряду (1) та потенціал корозії (2) сплаву в розчині 0,05 моль/л H_2SO_4

Для вказаного діапазону вмісту молібдену спостерігається максимальний вихід за струмом, що підтверджує запропонований механізм електродних реакцій осадження сплаву. Тестуванням каталітичної активності сплавів Co-Mo показано, що саме Co83-Mo17, осаджений на H80X20, має ступінь конверсії 95...99% при температурі 350...550 °C у модельній реакції окиснення CO.

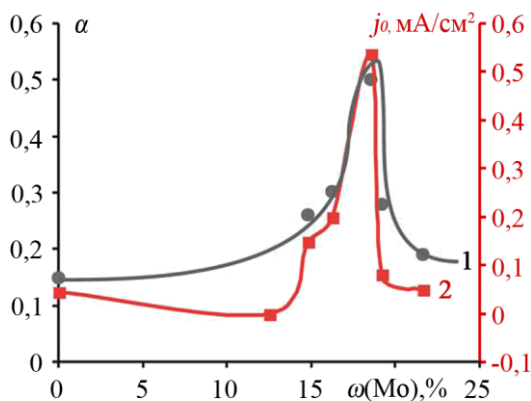


Рисунок 5 – Вплив вмісту молібдену в сплаві на коефіцієнт переносу (1) та густину струму обміну (2) водневої реакції в розчині 0,05 моль/л H_2SO_4

Методом ЛВА досліджено кінетику процесу електроосадження сплаву Co-Mo в аміачно-трилонатному електроліті на мідному електроді. На підставі одержаних залежностей струму піку відновлення іонів кобальту від швидкості розгортки потенціалу показано, що залежність $I_p \cdot s^{-1/2}$ є лінійною і виходить з початку координат. Критерій Семерано дорівнює 0,5. Потенціал піку з ростом швидкості поляризації також має лінійний характер, що вказує на електрохімічну стадію, яка лімітує відновлення іонів кобальту. Додавання до розчину трилону Б (Y) та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ значною мірою змінює механізм відновлення. Залежність струму піку від концентрації має нелінійний характер.

Залежність струму піку від концентрації має нелінійний характер.

при $j = 5 \text{ А/дм}^2$ – $\text{pH} = 3$, при $j = 10 \text{ А/дм}^2$ – $\text{pH} = 2,75$. Одержані дані свідчать про зміну механізму перебігу катодних реакцій за участю сполук кобальту та молібдену зі зміною густини струму та pH електроліту.

Встановлено, що найбільший V_c одержано при кислотності електроліту $1 \dots 4$, густині струму $0,5 \dots 2,5 \text{ А/дм}^2$, за таких умов вихід за струмом складав $75 \dots 90 \%$. Із збільшенням густини струму вміст молібдену зменшується. Найбільший вміст молібдену у сплаві спостерігається при $j = 0,5 \dots 4 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 2 \dots 6$.

Вихід за струмом молібдену в сплаві (V_{Mo}) зменшується із збільшенням густини струму, що пов'язано із підключенням приелектродного шару, спричиняючи зниження окисно-відновного потенціалу оксоаніонів молібдену. При $\text{pH} = 7$, $j = 1 \dots 10 \text{ А/дм}^2$, при $\text{pH} = 6$, $j \geq 2,5 \text{ А/дм}^2$, при $j = 5 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} \geq 5$, а також при $j = 10 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} \geq 4$ спостерігаються дуже низькі значення V_{Mo} , що в свою чергу обумовлює дуже низький вміст молібдену в сплаві.

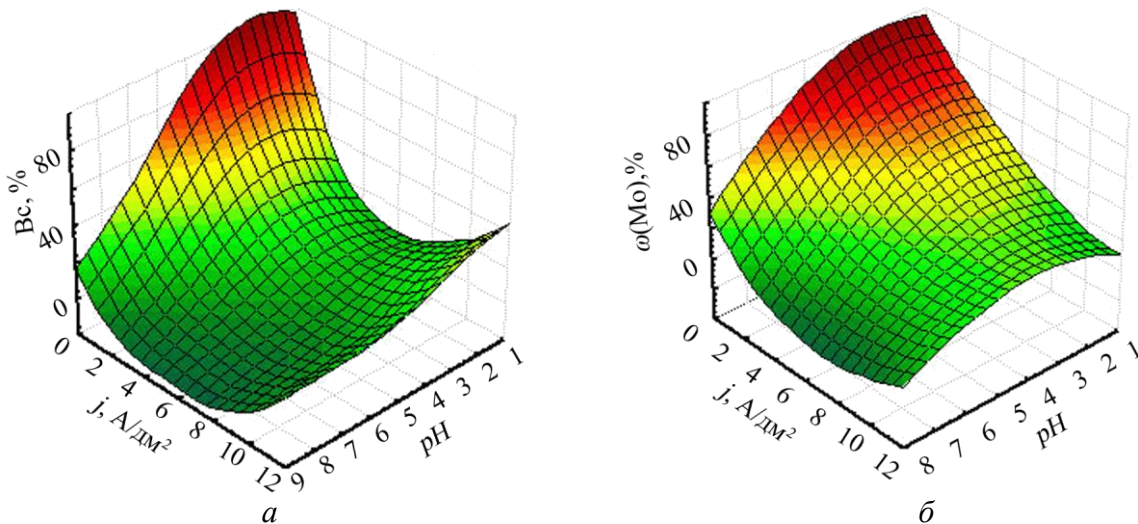


Рисунок 7– Вплив густини струму та pH на вихід за струмом (а) та вміст молібдену (б) в сплаві

Показано, що із збільшенням pH спостерігається зростання V_{Mo} , при досягненні екстремуму, подальше збільшення pH призводить до зниження V_{Mo} . Так, для густин струму $2,5$ та 5 А/дм^2 максимум спостерігається при $\text{pH} = 4$, а для $j = 1 \text{ А/дм}^2$ і 10 А/дм^2 – при $\text{pH} = 3,5$ (рис. 7).

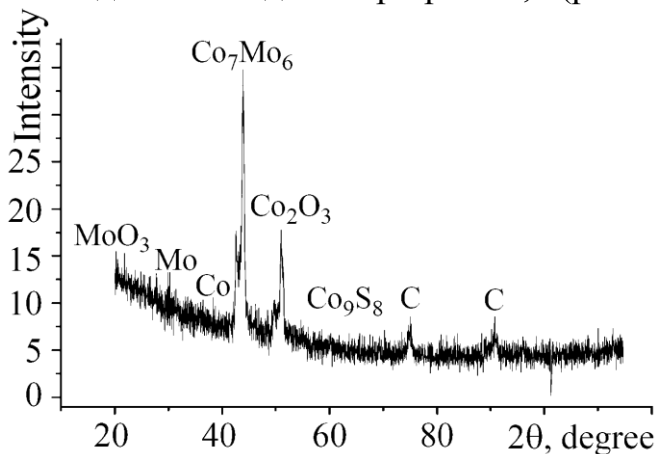


Рисунок 8 – Рентгенограма покриття $\text{Co}_{50}\text{-Mo}_{50}$

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 8) встановлено, що покриття Co-Mo , одержані з полігандного електроліту, містять сполуки: Co_7Mo_6 , Mo , Co_2O_3 , C , Co_9S_8 , Co , MoO_3 . Під час варіювання вмісту молібдену фазовий склад сплаву не змінюється, а змінюється лише співвідношення компонентів. Аналіз знімків СЕМ показав, що покриття утворене в широкому діапазоні $\text{pH} = 2 \dots 7$ і густині струму $1 \dots 10 \text{ А/дм}^2$ є суцільним, як і в аміа-

чно-пірофосфатному електроліті і має глобулярну структуру; збільшення вмісту молібдену у сплаві веде до росту діаметру глобул.

Одержані в результаті досліджень технологічні показники осадження покриття із аміачно-трилонатного електроліту дозволили одержати низку сплавів, для яких визначено наступні функціональні властивості: каталітичну активність реакції виділення водню, корозійну стійкість та мікротвердість.

Результати тестування каталітичної активності покриттів у водневій реакції наведено в табл. 1. У лужних розчинах електролітичний сплав Co75-Mo25 має найбільшу каталітичну активність. Це, в свою чергу, пояснюється утворенням на поверхні покриття інтерметалідів, що відзначаються високою каталітичною активністю. У сульфатних розчинах каталітична активність сплаву Co-Mo дещо інша, аніж у 0,1 та 1 моль/л розчині NaOH. А саме із збільшенням вмісту молібдену у сплаві, перенапряга виділення водню зменшується. Сплав у розчинах H_2SO_4 та Na_2SO_4 має однакову перенапрягу виділення водню, тобто каталітичну активність. Зменшення концентрації розчину NaOH з 1 до 0,1 моль/л призводить до збільшення перенапряги.

Таблиця 1 – Значення перенапряги (В) при $j=2$ А/дм² та кінетичні параметри реакції виділення водню в 1 моль/л NaOH для покриттів Co і Co-Mo, враховуючи істинну поверхню електрода*

$\omega(\text{Mo})$, % мас.	Склад розчину, моль/л				Кінетичні параметри				
	1 NaOH	0,1 NaOH	0,1 H_2SO_4	0,1 Na_2SO_4	a , В	b , В	$\lg(j_0)$, [А/см ²]	$Q_{\text{норм}}$, Кл/см ²	$\lg(j_0)^*$, [А/см ²]
0	0,566	1,144	0,495	0,987	-0,511	-0,103	-8,15	2,12	-4,95
10	0,241	0,336	0,121	0,121	-0,454	-0,118	-4,73	13,16	-3,81
25	0,231	0,307	0,082	0,082	-0,390	-0,106	-4,82	14,94	-3,68
50	0,259	0,340	0,075	0,075	-0,452	-0,120	-5,00	5,21	-3,83
75	0,280	0,366	0,071	0,071	-0,550	-0,138	-4,73	7,89	-3,98
85	0,254	0,390	0,064	0,064	-0,623	-0,154	-4,35	10,75	-4,01

Із залежності логарифму густини струму від вмісту молібдену встановлено, що найбільшу каталітичну активність має сплав Co15-Mo85. Але данні не враховують істинної поверхні, тому наступним кроком було визначення площі істинної поверхні за допомогою методу С.С. Ну та С.У. Weng, на підставі розрахунку площі піку на 8 циклі вольтамперограм. Виходячи з розрахунків найбільш каталітично активним сплавом є Co75-Mo25 (табл.1), що виявляє синергетичний ефект. Такий висновок підтверджується імпедансними вимірами при катодній поляризації $-1,15$ В (рис. 9). Для цього сплаву визначено, що перебіг процесу катодного виділення водню здійснюється за механізмом Горіучі (імпеданс є ємнісним), а для інших – Фольмера.

Корозійну стійкість сплавів Co-Mo визначено методом поляризаційного опору та СЕІ при потенціалі вільної корозії та анодній поляризації. У лужних розчинах введення молібдену в сплав не впливає на геометрію анодної поляризаційної залежності, зсуває потенціал пасивації в негативний бік, розширює область пасивності на 450...500 мВ та не зменшує швидкість корозії сплаву. За

допомогою імпедансних спектрів, одержаних при потенціалі активного анодного розчинення, встановлено, що спектр для покриття кобальтом описується схемою Ешлера-Рендалса, а для сплаву Co-Mo – Войта. Анодне розчинення сплаву контролюється опором переносу заряду та відводом продуктів реакції в об'єм розчину, про що свідчить наявність імпедансу Варбурга.

Спектри імпедансу, зареєстровані при потенціалі вільної корозії в нейтральних розчинах хлоридів, демонструють корозійну стійкість як покриття кобальтом, так і сплавом Co-Mo. Перехід до кислих хлоридних розчинів демонструє чутливість стійкості сплаву до вмісту молібдену (рис. 10), опір збільшується на три порядки. Процес лімітується електрохімічною та дифузійною стадіями. В кислих та нейтральних сульфатних розчинах корозійна стійкість сплаву зростає в міру збільшення вмісту молібдену в сплаві. Доведено, що введення молібдену у склад покриття призводить до збільшення твердості від 267 до 429 кг/мм²; максимальна мікротвердість спостерігається для сплаву Co50-Mo50.

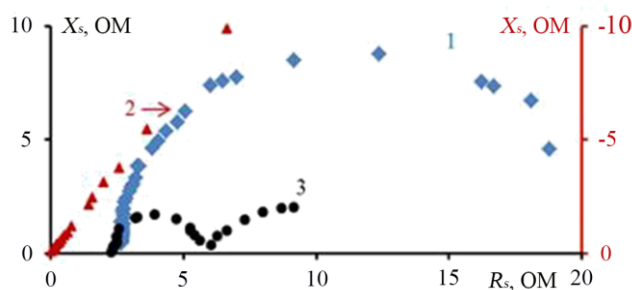


Рисунок 9 – Годографи комплексного опору покриття Co (1) при $E_j = -1,45$ В та Co75-Mo25 (2), Co50-Mo50 (3) при $E_j = -1,15$ В в розчині 1 моль/л NaOH

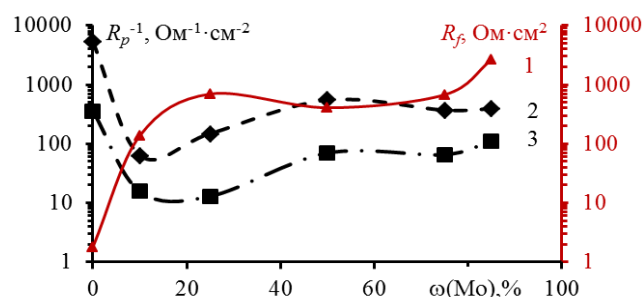


Рисунок 10 – Вплив вмісту молібдену в сплаві на опір переносу заряду сплаву в розчині 5% HCl (1) та поляризаційний опір сплаву в розчинах 0,05 моль/л H₂SO₄ (2), 0,05 моль/л Na₂SO₄ (3)

Підтверджено теоретичні уявлення про роль суміщених реакцій за участю кобальту і водню у відновленні оксоаніонів молібдену при осадженні сплаву Co-Mo, що дозволило керувати вмістом молібдену в сплаві. Визначено технологічні параметри для одержання сплаву відповідно до призначення: максимальну мікротвердість, каталітичну активність, корозійну стійкість.

П'ятий розділ присвячений експериментальному опрацюванню складу електролітів для створення конверсійних покриттів на срібних поверхнях та сплавах алюмінію Д16.

Оцінку окисної здатності оксоаніонів по відношенню до алюмінію здійснено за допомогою ЛВА. На рис. 11 показано, що вольфрамати та молібдати не поступаються хроматам і таким сильним окисникам, як манганат (VII). Операцію наповнення проводили після нанесення анодно-оксидних покриттів (АОП) на сплав Д16, що здійснювали у 20% розчині H₂SO₄ при $j = 1$ А/дм². Тривалість операції наповнення в розчинах оксоаніонів варіювали в межах 5...30 хв. Обґрунтування режимів операції одержання КП проведено на підставі результатів корозійних випробувань в 3% розчині NaCl. Корозійну стійкість покриття оцінено методами СЕІ та поляризаційного опору.

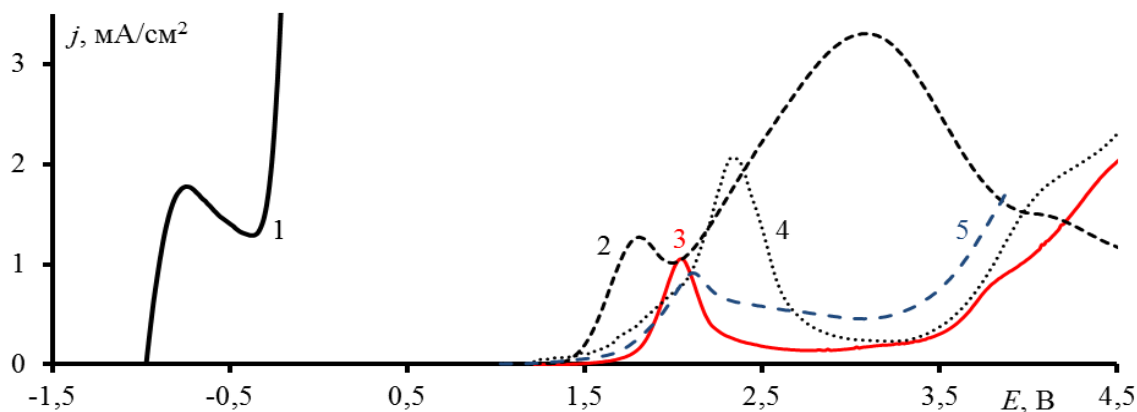


Рисунок 11 – Потенціодинамічні вольтамперограми сплаву Д16 в електролітах, моль/л: 1 – 0,51 NaCl; 2 – 0,1 Na₂WO₄, 3 – 0,1 K₂CrO₄, 4 – 0,1 KMnO₄, 5 – 0,1 (NH₄)₆Mo₇O₂₈.

Швидкість розгортки потенціалу 0,02 В/с

Розрахунок електрохімічних параметрів показує, що із зростанням концентрації оксоаніонів в електроліті наповнення катодна стала Тафеля b_K не змінюється, але з часом значення b_K має тенденцію до зниження, що вказує на зменшення перенапруги катодного реакції корозійного процесу. Анодна стала Тафеля b_A з початку експозиції з ростом концентрації оксоаніону молибдену зростає, після двох тижнів характер залежності змінюється на протилежний і залишається постійним. Це свідчить, що утворення КП ускладнює перебіг катодних та анодних реакцій та з часом експлуатації досягається стаціонарність в механізмі корозійного процесу.

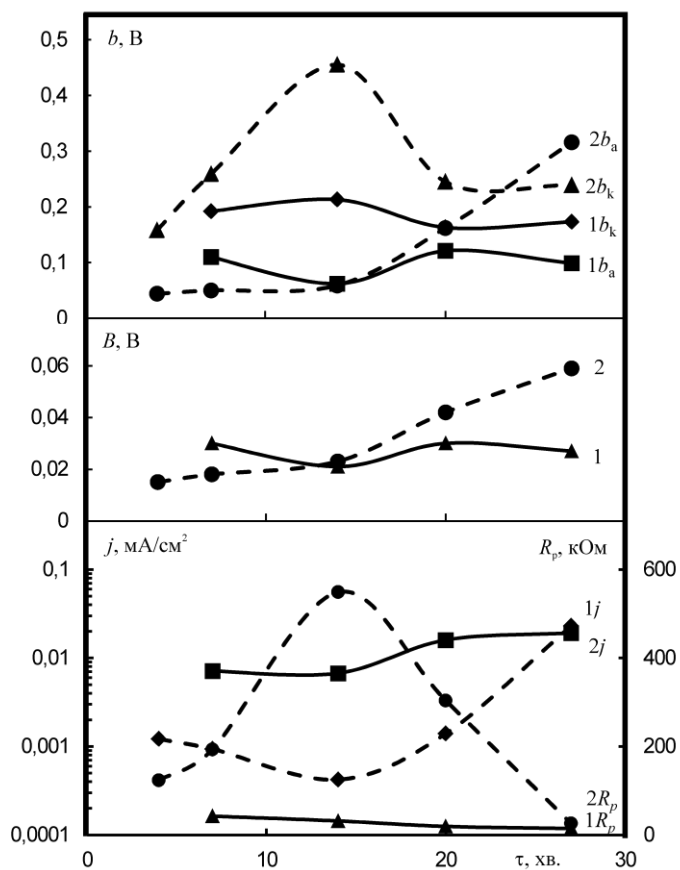


Рисунок 12 – Хронограми корозійних параметрів сплаву Д16 з КП одержаного в розчині 0,15 моль/л (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (1), Na₂WO₄ (2). рН=6,5

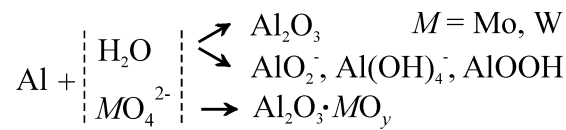
Аналізом часових залежностей (рис.12) показано, що значення поляризаційного опору R_p з часом випробувань знижується, а, отже, швидкість корозії зростає. Хронопотенціограми вказують, що з ростом концентрації оксоаніону потенціал корозії зразків зсувається у позитивний бік.

На годографах електродного імпедансу анодованих зразків, наповнених в розчинах оксоаніонів молибдену, в низькочастотній області є лінійна ділянка, яка відображає дифузійні ускладнення корозійного процесу – наявність імпедансу Варбурга (рис. 13). Таким чином, форма годографа свід-

чить, що зростання концентрації оксоаніонів в електроліті наповнення катодна стала Тафеля b_K не змінюється, але з часом значення b_K має тенденцію до зниження, що вказує на зменшення перенапруги катодного реакції корозійного процесу. Анодна стала Тафеля b_A з початку експозиції з ростом концентрації оксоаніону молибдену зростає, після двох тижнів характер залежності змінюється на протилежний і залишається постійним. Це свідчить, що утворення КП ускладнює перебіг катодних та анодних реакцій та з часом експлуатації досягається стаціонарність в механізмі корозійного процесу.

чить, що зниження швидкості фарадеївського процесу обумовлено зростанням дифузійних ускладнень. Ємність подвійного електричного шару зменшується при переході від кислого середовища до лужного, що свідчить про отримання більш щільного шару КП, одержаного при $pH > 7$.

Встановлено, що збільшення концентрації оксоаніону від 0,05 до 0,15 моль/л веде до зростання значення фарадеївського опору R_f . Форма годографів імпедансу електродів з АОП, наповненому в розчинах оксоаніонів, і лише анодованих зразків істотно відрізняється. При збільшенні часу наповнення від 5 до 30 хв фарадеївський опір R_f зростає, швидкість корозії зменшується, тобто доцільним є збільшення тривалості операції наповнення. При $pH > 8,5$ природна плівка алюмінію втрачає свої захисні властивості, тому можливе утворення AlO_2^- . Перехід алюмінію до активного стану створює можливість для перебігу наступних реакцій



Зі збільшенням pH розчинів наповнення стаціонарний потенціал зсувається в позитивний бік, а швидкість корозії знижується (рис. 14). Розраховані корозійні характеристики показують, що катодна реакція перебігає з дифузійним контролем. Залежність значення анодної постійної Тафеля від кислотності середовища має мінімум для молібдатів при $pH = 6,5$, а при $pH = 9,0$ $b_A \rightarrow \infty$, для вольфраматів при $pH = 8,0$ $b_A \rightarrow \infty$, вказуючи на пасивний стан алюмінію в таких умовах. Величина R_p збільшується з ростом pH і при переході від кислого середовища до лужного змінюється на два порядки. Розраховані значення сталих Тафеля показують, що перенапряга катодної і анодної реакцій не суттєво залежить від тривалості наповнення. Величина поляризаційного опору зі збільшенням часу наповнення зростає.

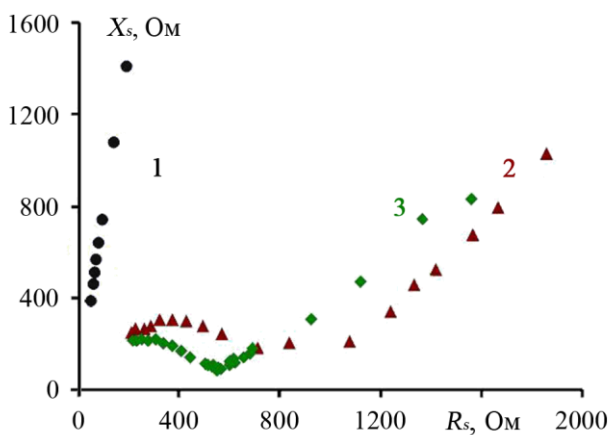


Рисунок 13 – Годографи комплексного опору сплаву Д16 з КП одержаного в розчині $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 0,01 моль/л, $pH=9$. Час експозиції, діб: 1 (1); 7 (2); 21 (3)

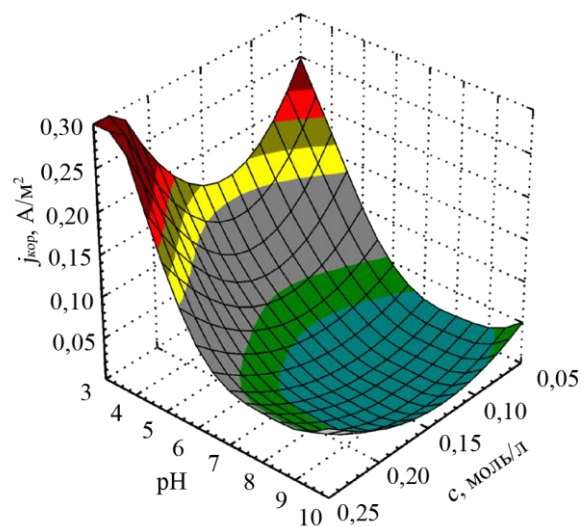
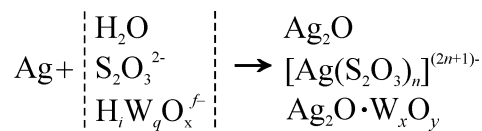


Рисунок 14 – Залежність швидкості корозії сплаву Д16 з КП одержаного в розчині оксоаніона молібдену

Таким чином, варіювання рН в електроліті наповнення АОП змінює форми оксоаніонів та реакцій і підвищує корозійну стійкість системи. При тривалості наповнення $t=15$ хв. швидкість корозії для КП, що одержано в молібдатах $j=69,3$ мА/м², а при $t=30$ хв. $j=14,2$ мА/м², для КП, що одержано в вольфраматах $t=15$ хв $j=7,1$ мА/м², а при $t=30$ хв. $j=1,1$ мА/м².

Результатами досліджень показано, що застосування вольфрамату, як пасиватора для срібних покриттів є альтернативою хроматним. До складу електроліту пасивації, в якості ліганду, на підставі термодинамічного аналізу, обрано тіосульфат-іон. Встановлено, що зі збільшенням концентрації тіосульфату потенціал срібла зсувається в бік негативних значень за рахунок утворення $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{(2n+1)-}$, що дає можливість перебігу ОВР за участю поліаніонів вольфраму та срібла. Порядок реакції по ліганду становить ~ 1 . Збільшення концентрації Na_2WO_4 зсуває потенціал срібла у бік позитивних значень, тобто швидкість розчинення срібла значно зменшується внаслідок утворення КП. Різде гальмування анодного процесу спостерігається вже на початку поляризації. На підставі одержаних результатів запропонована наступна схема утворення КП на сріблі



КП одержано при концентрації пасиватора в межах 0,05...0,5 моль/л, тривалості пасивації – 1...5 хв. Для визначення протикорозійних властивостей КП

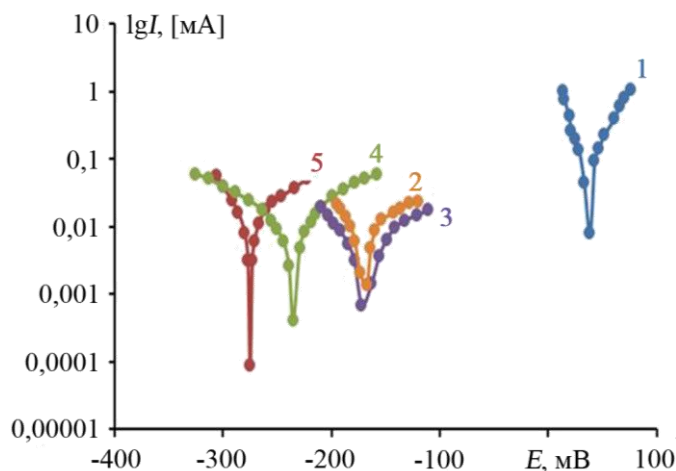


Рисунок 15 – Вольтамперограми в 0,1М розчині NaNO_3 срібних зразків з КП, одержаного протягом 1 хв в розчинах Na_2WO_4 з концентрацією, моль/л: 1 – 0 (без КП); 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,5

застосовано метод поляризаційного опору в водному розчині 1 моль/л NaNO_3 . Зіставлення поляризаційних залежностей срібних зразків з КП, наповнених протягом 1 хв. в розчинах вказує, що потенціал корозії КП зсувається у негативний бік, що свідчить про ускладнення перебігу катодної реакції корозійного процесу. При цьому струм корозії зменшується на порядок

(рис. 15). На підставі експериментальних даних запропоновано склад електроліту пасивації, моль/л: Na_2WO_4 0,075...0,125, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,25...0,75, NaCl – 0,75; тривалість операції 3 хв. Струмовий показник швидкості корозії для срібла склав 10,8 мкА/см², для срібла з КП хроматної пасивації 0,42 мкА/см², а для срібла з КП вольфраматної – 0,22 мкА/см².

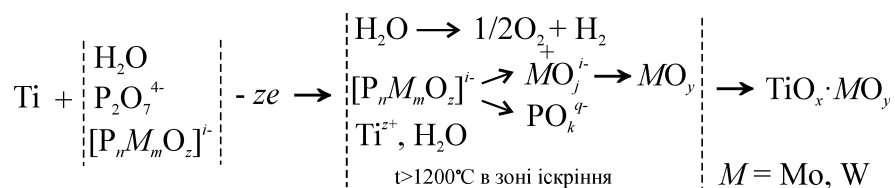
На підставі одержаних результатів корозійних випробувань доведено, що використання оксоаніонів молібдену та вольфраму для створення КП, призводить до утворення пасивних шарів, захисні властивості яких обумовлюються складом

розчинів та тривалістю операції, що дає можливість одержання корозійностійких покриттів.

Шостий розділ присвячено розробці технології одержання корозійностійких, електроізоляційних та каталітично-активних оксидних покриттів, що містять сполуки молібдену та вольфраму, оксидуванням сплаву титану ОТ4-0 та сталі 08Х18Н10.

МДО дозволяє формувати на металах та сплавах анодні шари, що містять як оксиди металу основи, так і оксиди та сполуки компонентів електроліту. Додавання сполук вольфраму, молібдену в пірофосфатний електроліт веде до утворення вольфрамфосфатів $[P_2W_5O_{23}]^{6-}$, $[P_4W_8O_{40}]^{12-}$ чи аналогічних молібдатів та впливає на фазовий та елементний склад МДО-покриттів на сплаві ОТ4-0. Із зростанням концентрації пірофосфату, при значенні густини струму в межах $0,75 \dots 10 \text{ А/дм}^2$ напруга іскріння U_1 знижується. Методом СЕМ було встановлено, що на мікровиступах вміст вольфраму у 4 рази вище ніж у мікровпадинах.

При додаванні оксоаніонів до складу електроліту перехід до мікродугової області характеризується різким зменшенням величини dU/dt (рис. 16) та подальшою її флуктуацією, що може бути пов'язано з такими чинниками: газовиділення та розігрів поверхні у зонах іскріння, що зменшує вихід за струмом процесу. В умовах мікродугових розрядів зменшується доля іонного та збільшується частка електронного струму; змінюються реакції, що перебігають, та параметри оксидного покриття через включення в нього компонентів електроліту за реакціями



Для дослідження структури та протикорозійних властивостей одержаних МДО-покриттів застосовано метод СЕІ. Годограф комплексного опору Ті-електрода з МДО-покриттям у 60% розчині H_2SO_4 має вигляд двох добре розділених півкіл. Годографи комплексного опору електродів з МДО-покриттями модифікованими сполуками вольфраму, молібдену значно відрізняються. Спектр імпедансу має вигляд трьох напівкіл, що пов'язано із структурними особливостями одержаних оксидів, а саме більшої поруватістю шару. За зменшенням швидкості корозії синтезовані композиції можна розташувати у наступний ряд: ОТ4-0, ОТ4-0 з МДО-покриттям не наповненим, ОТ4-0 з МДО-покриттям наповненим сполуками молібдену чи вольфраму.

Наявність сполук молібдену чи вольфраму в покритті зсуває потенціал корозії в негативну область, що свідчить про більш розвинену порувату поверхню оксидного шару. Встановлено, що з підвищенням концентрації пірофосфату в межах концентрації $0,1 \dots 1$ моль/л напруга іскріння та мікродуг знижується, з підвищенням концентрації вольфрамату в межах $0,005 \dots 0,5$ моль/л – зменшується. Це може обумовлюватися як зменшенням товщини оксидного шару, так і включенням в оксид сполук вольфраму проміжних ступенів окиснення, що мають більшу провідність ніж оксид титану. Варіювання співвідношення концентрації

вольфрамату до пірофосфату впливає на вміст елементів в оксидному покритті (рис. 17) та його морфологію (табл. 2). Ріст густини струму призводить до зменшення часу початку іскріння. Збільшення часу початку іскріння спостерігається при зменшенні концентрації вольфрамату та збільшенні – пірофосфату.

Методом СЕІ, при потенціалах вільної корозії протягом 16 діб у розчинах 10% NaOH та 3% NaCl встановлено, що з підвищенням концентрації вольфрамату, в електроліті формування, корозійна стійкість МДО-покриття підвищується.

Таким чином, на підставі експериментальних даних встановлено, що найбільшу корозійну стійкість виявляють оксидні шари із вмістом вольфраму 13...45%, одержані в електроліті складу, моль/л: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,03...0,6, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 0,1...1; $j=0,75...1,25 \text{ A/дм}^2$. Крім того, покриття мають високорозвинену поверхню, що використана, як оксидно-титано-вольфрамовий носій каталітично-активних сполук (рис. 18). Гідроксиди церію, міді та цирконію були відпалені в печі при 400 °С на протязі трьох годин. Залежність ступеня конверсії від температури в реакції окиснення CO до CO_2 свідчить про те, що каталізatori складу $\text{Ti|TiO}_x \cdot \text{WO}_p \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z$ та $\text{Ti|TiO}_x \cdot \text{WO}_p \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$, мають високу каталітичну активність конверсії CO. Каталізatori складу $\text{Ti|TiO}_x \cdot \text{WO}_p \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{CuO}_n$ та $\text{Ti|TiO}_x \cdot \text{WO}_p \cdot \text{CeO}_y$ демонстрували низьку ефективність.

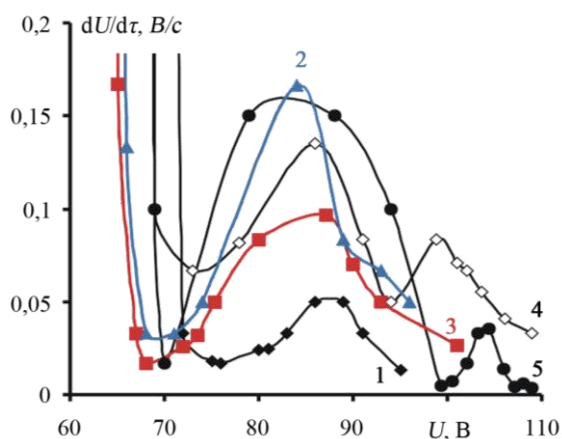


Рисунок 16 – Швидкість зміни напруги процесу МДО сплаву OT4-0 в розчинах, моль/л:
1 – 1 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; з додаванням 2 – 0,01 Na_2MoO_4 ;
3 – 0,01 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 – 0,01 V_2O_5 ;
5 – 0,01 CeO_2 . Густина струму 2,5 A/дм^2

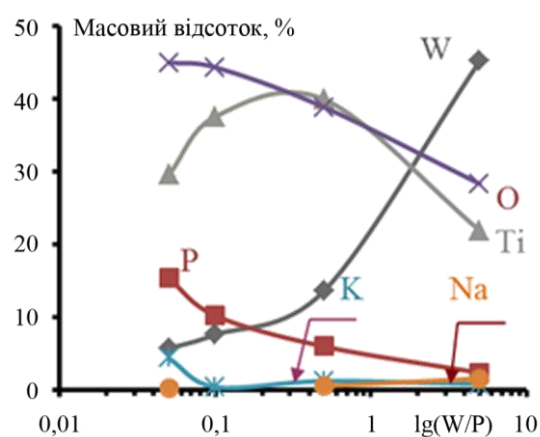


Рисунок 17 – Вплив співвідношення в електроліті МДО концентрації вольфрамату та пірофосфату на масовий вміст елементів в покритті на сплаві OT4-0

З метою встановлення впливу способу одержання каталізатора на його каталітичну активність проведено синтез аналогічної системи із кислих розчинів, вибір яких обумовлено розчинністю солей металів. Оксидно-титановий носій, у складі якого присутній оксид церію, характеризуються стабільними та активними властивостями. Тому подальшим кроком було створення каталізатора методом МДО в електроліті, що містить розчинні сполуки церію, цирконію та міді. Розчин на основі сульфатної кислоти відповідає висунутим вимогам та додавання зазначених сполук призвело до синтезу суцільного оксидного покриття жовто-сірого кольору. В розчині $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ з концентраціями 0,01 та 0,1 моль/л напруга процесу зростає із збільшенням густини струму формовки в межах

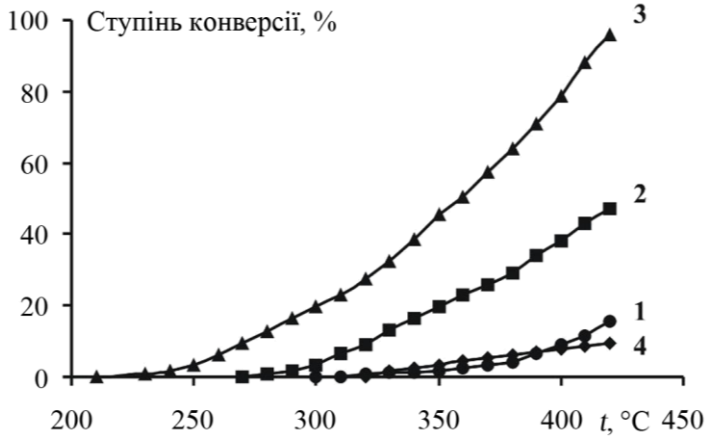
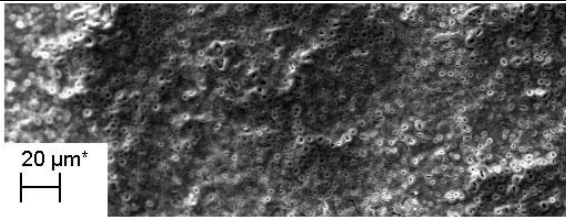
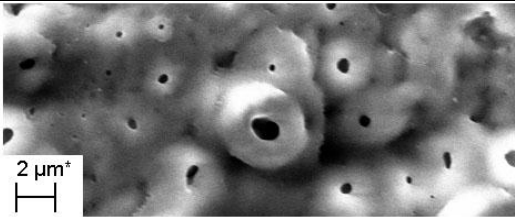
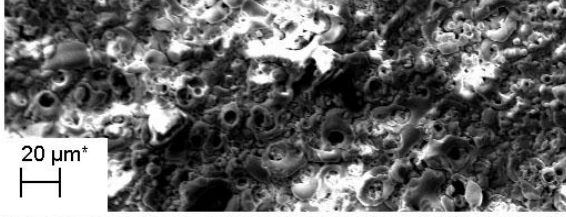
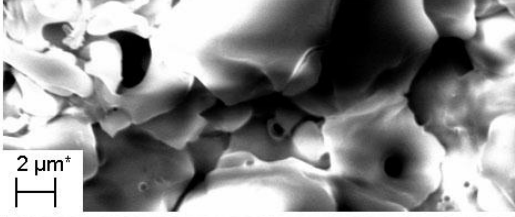
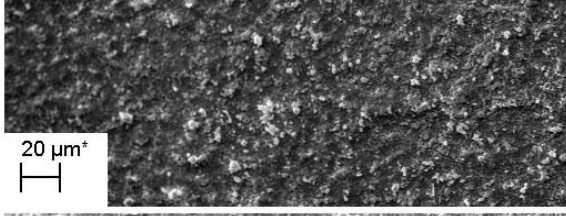
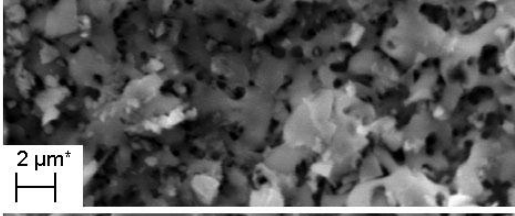
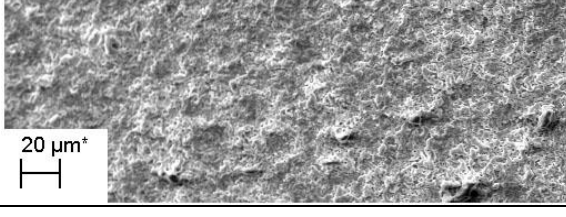
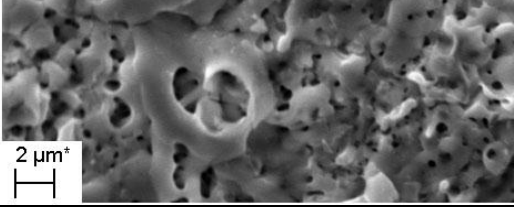


Рисунок 18 – Температурні залежності конверсії CO на каталітичних системах: 1 – $\text{Ti|TiO}_x \cdot \text{WO}_p \cdot \text{CeO}_y$,
2 – $\text{Ti|TiO}_x \cdot \text{WO}_p \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z$,
3 – $\text{Ti|TiO}_x \cdot \text{WO}_p \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$,
4 – $\text{Ti|TiO}_x \cdot \text{WO}_p \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{CuO}_n$

властивостями сульфатної кислоти, а введення церію, цирконію і міді суттєво не впливає на структуру поверхні. За результатами РФА в складі покриттів переважає оксид титану в рутильній і анатазній модифікаціях. У деяких зразках покриттів виявляються кристалічні фази цирконію, міді (табл. 3).

Таблиця 2 – Вплив вмісту вольфраму на морфологію поверхні МДО-покриття.
Густина струму 1 А/дм²

$\omega(\text{W}), \% \text{ мас.}$	x 200	x 2000
5,7		
7,6		
13,62		
45,14		

3...20 А/дм². Додавання у розчин $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в межах концентрацій 0,01...0,1 моль/л та $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у концентраціях 0,01 та 0,05 моль/л призводить до зростання напруги формовки майже до 250 В.

Дані СЕМ підтвердили наявність сполук церію, цирконію і міді у складі отриманих оксидних покриттів, а також виявили пористу і високорозвинену структуру. Показано, що морфологія поверхні формованих матеріалів головним чином визначається

Методом СЕІ встановлено, що присутність в оксидному шарі оксидів церію, міді і цирконію призводить до збільшення провідності покриття. Встановлено, що в ході каталітичних випробувань церійвмісних оксидних покриттів в реакції безполуменевого окиснення бензолу ступінь конверсії склав до 52 %, в реакції окиснення СО – до 60%. Введення іонів міді і цирконію в церійвмісні оксидні покриття знижує температуру окиснення СО до СО₂, конверсія до 99% досягається при температурі 140 °С.

Здійснюючи удосконалення технології одержання каталітично-активних шарів на сплаві ОТ4-0 експериментально доведено можливість одностадійного формування оксидних композицій Ti|TiO_x·CeO_y, Ti|TiO_x·CeO_y·ZrO_z, Ti|TiO_x·CeO_y·ZrO_z·CuO_n у сульфатних електролітах методом МДО та запропоновано відповідні склади електродів (табл.3).

На сплаві ОТ4-0 АОП, що містять сполуки цирконію і молібдену, одержано в сульфатних розчинах. За результатами досліджень методом ЛВА процесу формування оксидних покриттів на сплаві встановлено, що в розчині електроліту, що містить H₂SO₄, NaCl з додаванням Zr(SO₄)₂·4H₂O в межах концентрацій 0,05...0,25 моль/л значення струму пасивності найвище, що пов'язано з утворенням на поверхні електропровідних оксидів титану нижчих ступенів окиснення.

Таблиця 3 – Склад електролітів та синтезованих оксидних покриттів на ОТ4-0, 08X18H10*

Склад електроліту, моль/л	Елементний склад, % мас.	Фазовий склад	Мікротвердість, кг/мм ²
K ₄ P ₂ O ₇ – 1 Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O – 0,5	Ti – 39,88; O – 38,81; W – 13,62	Ti, TiO ₂ (рутил), WO ₃ , WO _{2,9} , W ₁₈ O ₄₉	172
K ₄ P ₂ O ₇ – 1 Na ₂ MoO ₄ – 0,01	Ti – 27,29; O – 47,22; Mo – 0,30	Ti, TiO ₂ (рутил), MoO ₂ , Mo ₂ O ₃ , MoO ₃	165
H ₂ SO ₄ – 0,5 Ce ₂ (SO ₄) ₃ – 0,05	Ti – 48,2; O – 44,2; Ce – 7,0	Ti, TiO ₂ (рутил), TiO ₂ (анатаз)	393
H ₂ SO ₄ – 0,5 Ce ₂ (SO ₄) ₃ – 0,05 Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O – 0,05	Ti – 40,8; O – 36,3; Ce – 7,4; Zr – 15,2	Ti, Ti ₂ O ₃ , Ti ₈ O ₁₅ , Ti ₉ O ₁₇ , ZrO ₂ , ZrO, CeS ₂ , Zr ₃ S ₂	486
H ₂ SO ₄ – 0,5 Ce ₂ (SO ₄) ₃ – 0,05 Zr(SO ₄) ₃ ·4H ₂ O – 0,05 CuSO ₄ ·5H ₂ O – 0,01	Ti – 37,1; O – 40,1; Ce – 6,2; Zr – 16,2; Cu – 0,3	Ti, TiO ₂ (рутил), TiO ₂ (анатаз), CuO, Cu ₃ O ₄ , ZrTiO ₄ , ω-Zr	535
H ₂ SO ₄ – 4,3 NaCl – 2,2 Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O – 0,1	Ti – 57,4; O – 34,1; Zr – 6,7	TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ S ₈ , Ti ₂ S ₃ , Zr ₃ S ₄	220
H ₂ SO ₄ – 4,3 NaCl – 2,2 Na ₂ MoO ₄ – 0,1	Ti – 53,9; O – 41,6; Mo – 4,5	TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ S ₈ , Ti ₂ S ₃ , MoO ₂ , Mo ₂ O ₃ , MoS ₂	195
*H ₂ SO ₄ – 2,4 NaCl – 0,85 Na ₂ MoO ₄ – 0,04	Fe – 59,2; Cr – 3,7; O – 30,1; Mo – 5,3	Fe, Fe _{0,98} O, FeO, (Cr,Fe) ₂ O ₃ , Fe _{1,67} Mo _{1,33} O ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₈ , Mo ₄ O ₁₁	125

Додавання до електроліту Na₂MoO₄ з концентрацією 0,05 моль/л призводить до зсуву потенціалу в бік позитивних значень на 770 мВ унаслідок утворення на

поверхні сплаву титану пасивної плівки (табл. 4). Експериментально встановлено, в сульфатнокислих електролітах з температурою 50...60 °С в межах густин струму 2...3 А/дм² протягом 60 хв утворюються оксидні шари значної товщини з високими адгезійними характеристиками, а залежності напруги формовки мають класичний характер. Зниження температури електроліту до 20...25 °С, густини струму до 1 А/дм², або скорочення часу оксидування до 30 хв. призводить до формування більш тонких та несуцільних оксидних шарів. Визначено, що оксидування сплаву ОТ4-0 в електроліті, що містить H₂SO₄ 4,3 моль/л та 2,2 моль/л NaCl з додаванням Na₂MoO₄ з концентрацією 0,1 та 0,05 моль/л тривалістю більше 40 хвилин веде до розтріскування покриття внаслідок зростання напруженості оксидного шару.

Даними СЕМ підтверджено наявність сполук цирконію, молібдену в складі оксидних покриттів (табл. 3) і встановлено, що їх введення істотно впливає на структуру поверхні формованих АОП.

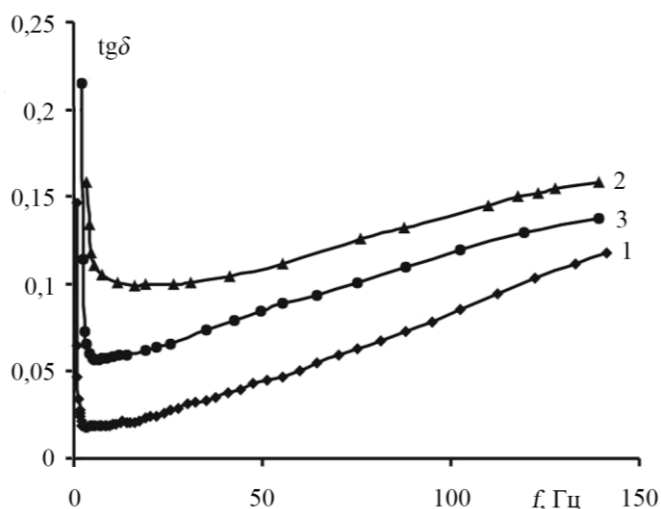


Рисунок 19 – Залежність $\text{tg}\delta$ від частоти змінного струму для оксидних покриттів, які одержано в електроліті, моль/л: H₂SO₄ 4,3, NaCl 2,2 (1); з додаванням Zr(SO₄)₂ 0,1 (2); Na₂MoO₄ 0,05 (3)

гнічення провідності оксидного шару (рис. 19) з 0,4 кОм до 1313,5 кОм у присутності цирконію і до 1,7 кОм – молібдену.

Корозійні випробування АОП проведено при температурі 500 і 700 °С протягом 100 годин. Одержані покриття стабільні і зберігають свої захисні властивості, що дозволило експериментально опрацювати склади електролітів для удосконалення технології синтезу термостійких оксидних покриттів на сплаві ОТ4-0.

Встановлено, що електрохімічним оксидуванням сталі 08X18H10 в сульфатних розчинах одержують оксидні суцільні покриття чорного кольору. Визначено анодну поведінку сталі 08X18H10 методом ЛВА. Наявність оксоаніону молібдену в межах концентрацій 0,01...0,1 моль/л у кислих розчинах впливає на поведінку сталі, потенціал пасивації зсувається у більш електропозитивний бік (табл.4).

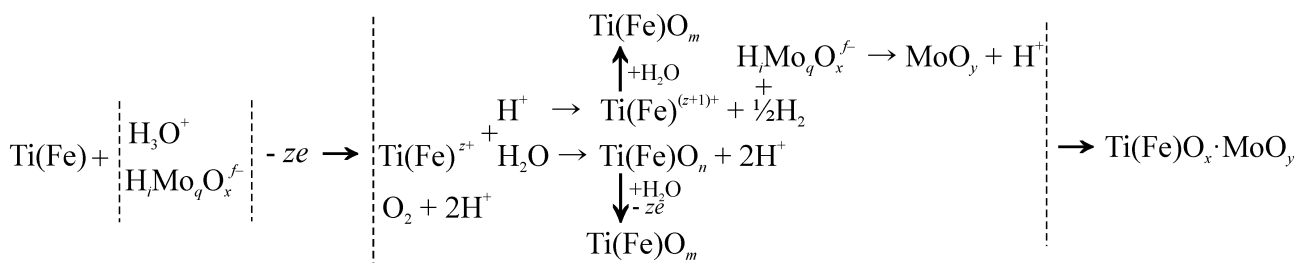
Згідно з результатами РФА в складі покриттів переважає оксид титану в рутильній і анатазній модифікаціях. У покриттях, одержаних з цирконій- і молібденвмісних електролітів, виявляються сульфідні та оксиди титану різних ступенів окиснення, а також кристалічні фази сульфідів цирконію і молібдену (табл. 3).

Методом СЕІ встановлено, що присутність в оксидному покритті сполук цирконію та молібдену призводить до при-

Таблиця 4 – Електрохімічні параметри анодної поведінки сплавів

Склад електроліту, моль/л			Електрохімічні параметри					
08X18H10								
H ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ MoO ₄	E _{j=0} , мВ	E _p , мВ	j _p , мА/см ²	E _{pp} , мВ	j _{pp} , мА/см ²	E _{pit} , мВ
2,4	-	-	-228	-109	5,4	-9	1,2	1185
2,4	0,85	-	-540	-409	52,3	-228	0,5	825
2,4	0,85	0,04	-188	37	78,8	127	0,4	1106
OT4-0								
4,3	2,2	-	-399	-184	8,1	141	0,1	2963
4,3	2,2	0,01	296	312	0,07	976	0,03	1115

Методом РФА показано, що в складі АОП, одержаних в межах густин струму 5...10 А/дм² при температурі 50-55°C, переважають оксиди заліза, а також виявлені оксиди молібдену різного ступеня окиснення (табл. 3). Одержані дані дозволяють запропонувати наступну схему утворення молібденвмісних АОП на сплавах OT-4 та 08X18H10



Методом СЕІ встановлено, що наявність NaCl і Na₂MoO₄ в електроліті оксидування призводить до зростання опору покриття від 0,4 кОм до 9,2 кОм та зниженню дефектності шару. Незначне збільшення значення tgδ₀ пов'язане з збільшенням складової електронного струму, викликаного утворенням оксидів молібдену проміжної валентності в покритті. Додавання зазначених сполук впливає на структуру і колір поверхні утворених АОП. Електроліз із молібденвмісного електроліту призводить до формування покриттів, що мають тоншу глобулярну структуру. Розмір глобул коливається в межах 1...3 мкм, але кількість глобул 3 мкм не перевищує 10%, що призводить до згладженого мікрорельєфу поверхні. Наявність сполук молібдену в оксидному шарі збільшує електричний опір ізоляції на чотири порядки та становить (2,6...3,6)·10¹⁰ Ом, що свідчить про високі ізоляційні властивості покриттів. Результати досліджень закономірностей оксидування сталі та дані опору дозволили запропонувати технологічні параметри одержання електроізоляційного покриття.

У додатках наведено технологічні схеми електрохімічного одержання функціональних молібден- та вольфрамвмісних покриттів, а також акти випробування синтезованих матеріалів у ННЦ "Харківський фізико-технічний інститут", ПАО "УКРНАФТОХІМПРОЕКТ", ВАТ "Укрспецко", Huawei Technologies Co., Ltd., впровадження наукового доробку в ДП "Завод імені В.О. Малишева" та навчальний процес кафедри технічної електрохімії НТУ "ХП", а також технологічні інструкції на гальванічні процеси, оксиду-

вання сплаву ОТ4-0 та сталі 08X18H10 та список опублікованих праць за темою дисертації.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну проблему створення теоретичних основ електрохімічної технології молібден- та вольфрамвмісних покриттів з керованими функціональними властивостями за рахунок цілеспрямованого електрохімічного синтезу за участю оксоаніонів. Проведений комплекс теоретичних та експериментальних досліджень дозволяє сформулювати такі висновки:

1. На підставі розроблених діаграм E -рН для систем метал-оксоаніон-вода визначено термодинамічно можливі області існування оксоаніонів молібдену та вольфраму у водних розчинах, що дозволило обґрунтувати вплив складу електроліту на природу електродних процесів за участю співосаджуваних сполук титану, заліза, алюмінію, срібла, кобальту. Розвинуті уявлення про вплив природи оксоаніонів молібдену та вольфраму на механізм суміщених електродних процесів за участю таких оксоаніонів.

2. Визначено кінетичні параметри, характеристичні критерії електродних реакцій та обґрунтовано роль оксаніонів молібдену в механізмі співосадження компонентів сплаву Со-Мо з полілігандних аміачно-пірофосфатного та аміачно-трилонатного електролітів. Вперше показано, що відновлення оксоаніонів молібдену є невід'ємною частиною катодного процесу при осадженні сплаву Со-Мо та перебігає за рахунок не тільки електрохімічної стадії, але за участю ОВР, де відновниками виступають продукти суміщених електродних реакцій – кобальт та водень. Методом імпедансної спектроскопії показано, що при осадженні сплаву Со-Мо внесок попередньої стадії дисоціації полілігандного комплексу кобальту перевищує ускладнення, які обумовлені стадією відновлення оксоаніону молібдену.

Експериментально доведено теоретичні уявлення про роль іонного стану молібдену при осадженні сплаву Со-Мо. З аміачно-пірофосфатного електроліту, де молібден відновлюється з MoO_4^{2-} , вміст молібдену складає 5...21%, а з аміачно-трилонатного електроліту, де молібден відновлюється з полііонних форм, вміст молібдену складає 10...85 % мас. Природа іону впливає і на властивості одержаних покриттів.

Для сплаву, з вмістом молібдену 16...18% мас., осадженого з аміачно-пірофосфатного електроліту досягнуто зростання: корозійної стійкості сплаву в кислих розчинах до 25 разів; густини струму обміну електродної реакції виділення водню до 15 разів; ступеню конверсії СО до 95% при температурі 350°C.

Для сплаву Со-Мо, осадженого із аміачно-трилонатного електроліту, вихід за струмом 75...90% спостерігається при $j = 1 \text{ А/дм}^2$ та рН = 2...4. Найвищу твердість 429 кг/мм², має сплав із вмістом молібдену 50 % мас.

Встановлено, що найбільшу каталітичну активність в реакції катодного виділення водню має Со75-Мо25. Досягнений синергетичний ефект обумовлено зміною механізму водневої реакції у порівнянні зі сплавами іншого складу.

3. Встановлено вплив рН розчинів і концентрації оксоаніонів молібдену та вольфраму на властивості КП на сплаві Д16. Визначено вплив рН електроліту на природу оксаніонів молібдену та вольфраму та їх участь в пасивації сплаву алюмінію.

На основі експериментально визначених кінетичних показників (сталих Тафеля, поляризаційного опору, швидкості корозії) обґрунтовані діапазони концентрацій та рН середовища для молібденвмісних (0,1...0,15 моль/л, рН=8...9) та вольфрамвмісних (0,01...0,05 моль/л, рН = 8,5...9) розчинів для створення КП на анодованих зразках із сплаву алюмінію Д16.

Показано, що застосування оксоаніонів вольфраму як пасиваторів є альтернативою хроматним пасиваторам срібла. Визначені кінетичні параметри анодної реакції взаємодії оксоаніонів вольфраму зі сріблом та запропоновано механізм електродних процесів. Методом хронопотенціометрії та поляризаційного опору встановлено, що при збільшенні концентрації пасиватора корозійний процес перебігає із ускладненням стадії катодної реакції – дифузії. Обґрунтовано параметри формування захисних КП на сріблі та склад вольфрамвмісного електроліту пасивації, що забезпечує зниження швидкості корозії срібла до 40 разів.

4. Експериментально визначені кінетичні закономірності синтезу оксидних покриттів на сплаві титану ОТ4-0 методом мікродугового оксидування у пірофосфатних молібден- та вольфрамвмісних електролітах. Встановлено, що введення до складу покриттів сполук вольфраму, молібдену збільшує опір оксидних шарів на ОТ4-0 у 60% розчині H_2SO_4 . За зменшенням швидкості корозії одержані матеріали можна розташувати у наступний ряд: ОТ4-0, ОТ4-0 з не наповненим МДО-покриттям, ОТ4-0 з МДО-покриттям наповненим сполуками молібдену чи вольфраму.

Для формування розвиненої поверхні оксидного шару обґрунтоване співвідношення концентрацій компонентів електроліту $c(WO_4^{2-}):c(P_2O_7^{4-}) = 0,5...1$. МДО-покриття на сплаві ОТ4-0, що одержано з пірофосфатного електроліту доцільно використовувати носієм системи $TiO_xWO_p \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$, каталітична активність якої в конверсії СО сягає 95 %. Для одностадійного формування цієї системи запропоновано також електроліти на основі сульфатної кислоти та обґрунтовані режими оксидування. Показано, що церійвмісні МДО-покриття з сульфатних електролітів виявляють високу каталітичну активність у реакціях окиснення бензолу – до 52 % та конверсії СО до 99 %, а введення іонів міді та цирконію у церійвмісні МДО-покриття знижує температуру конверсії СО з 450 °С до 140 °С.

Введення солей церію, цирконію та міді в сульфатнокислий електроліт для формування МДО-покриттів сприяє зменшенню провідності (дефектності) та підвищенню захисних властивостей синтезованих оксидних шарів.

5. Встановлено вплив оксоаніонів молібдену на анодну поведінку сплавів ОТ4-0 та 08Х18Н10 в кислих електролітах. Показано, що оксоаніони молібдену зсувають потенціал даних сплавів в електропозитивний бік, в область повної пасивності, за рахунок окиснювальної здатності оксоаніонів молібдену. Молібден входить до складу покриття у вигляді сполук вищої та проміжної валентності, наявність в оксидному шарі двооксиду титану у кристалічній модифікації

анатазу визначається методом анодної обробки. Встановлені важелі керування (форма оксоаніонів молібдену, склад електролітів, режим електролізу) на морфологію композиційних оксидних покриттів на сплавах OT4-0 та 08X18H10. Запропоновано склади електролітів для формування молібденвмісних покриттів на титані та сталі методом анодного оксидування. Встановлено, що присутність в оксидному покритті сполук молібдену забезпечує їх цілісність при температурі до 700 °С на OT4-0 та збільшує електричний опір ізоляції на чотири порядки на 08X18H10.

6. Розроблено технологічні показники формування оксидних покриттів на титанових, алюмінієвих, залізних й срібних сплавах та гальванічних покриттів сплавами Со-Мо із захисними, каталітичними властивостями та високою мікротвердістю. Дослідно-промисловими випробуваннями експериментальних виробів, з розробленими молібден- та вольфрамвмісними покриттями і складами електролітів на НТК “ЯТЦ” (м. Харків), ННЦ “ХФТІ” (м. Харків), ТОВ “Укрспецко” (м. Харків), Huawei Technologies Co., Ltd. (м. Київ), ПАО “УКРНАФТОХІМПРОЕКТ” (м. Харків) доведено ефективність технологій і високий рівень каталітичних, протикорозійних та інших функціональних властивостей одержаних матеріалів. Результати дисертаційної роботи впроваджено на ДП “Завод імені В.О. Малишева” (м. Харків), у навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Штефан В. В. Коррозионная стойкость конверсионных покрытий сплава Д16 / В. В. Штефан, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Ю. В. Меньшикова // Вісник НТУ “ХП”. – Х.: НТУ “ХП”, 2006. – № 12. – С. 116 – 121.

Здобувачем одержано конверсійні покриття на сплаві алюмінію та виконано їх корозійні випробування, підготовлено рукопис.

2. Штефан В. В. Особливості кінетики електроосадження вольфраму з d^{6-8} -елементами / М. В. Ведь, В. В. Штефан, М. Д. Сахненко, Т. М. Байрачна // Вісник НТУ “ХП”. – Х.: НТУ “ХП”, 2006. – № 25. – С. 68 – 75.

Здобувачем проведено теоретичні розрахунки кінетичних параметрів електрохімічних реакцій відновлення кобальту.

3. Штефан В. В. Моделирование процессов бесхроматной обработки сплавов алюминия / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, В. В. Штефан // Коррозия: материалы, защита. – М.: ИФХ и Э РАН, 2007. – № 1. – С. 33 – 37.

Здобувачем виконано корозійні випробування корозійної стійкості конверсійних шарів на сплаві Д16.

4. Штефан В. В. Функціональні покриття сплавами d^{4-8} -металів / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, В. В. Штефан, Т. О. Ненастіна, Т. М. Байрачна, С. Г. Желавський // Вісник НТУ “ХП”. – Х.: НТУ “ХП”, 2008. – № 15. – С. 25–31.

Здобувачем проведено оптимізацію режиму функціональних покриттів сплавами на основі кобальту.

5. Штефан В. В. Электрохимическое поведение сплава Co-Mo в растворе сульфатной кислоты / В. В. Штефан // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП», 2008. – № 33. – С. 58-61.

6. Штефан В. В. Каталитические материалы на основе сплавов Co-W, Ni-W, Co-Mo, Fe-Co для экотехнологий / Т. Н. Байрачная, В. О. Савченко, В. В. Штефан, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – Х.: ХНАДУ. – 2009. – Вып. 44. – С.111–114.

Здобувачем визначено принципи керування складом покриттів Co–Mo.

7. Штефан В. В. Вплив сполук PPE на мікродугове оксидування сплаву титану OT / В. В. Штефан, О. Ю. Смирнова, О. Г. Варчак // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП», 2009. – №.21. – С.115 – 120.

Здобувачем сплановано експеримент, встановлено закономірності мікродугового оксидування титану в присутності оксометалатів, сформульовано висновки.

8. Штефан В. В. Корозійно-електрохімічна поведінка сплавів d-металів / В. О. Савченко, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, І. Ю. Єрмоленко, В. В. Штефан, Т. М. Байрачна // Фізико–хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ, 2010. – Т. 1, № 8. – С. 55–60.

Здобувачем експериментально встановлено корозійну стійкість сплавів.

9. Штефан В. В. Каталітична активність МДО-покривів на сплаві титану допованих PPE / С. В. Шев'якін, В. В. Штефан, О. Ю. Смирнова // Вісник НТУ «ХП» – Х.: НТУ «ХП», 2010. –№30. – С. 200 – 204.

Здобувачем одержано доповані d-, f-елементами МДО-покриття, сформульовано висновки.

10. Штефан В. В. Кинетика формирования церий- и вольфрамсодержащих МДО-покрытий на титане / В. В. Штефан, С. В. Шевякин, А. Ю. Смирнова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УДХТУ, 2011. – №4.– С.292 – 295.

Здобувачем сплановано експеримент, встановлено вплив оксиду церію на процес мікродугового оксидування сплаву титану, підготовлено рукопис.

11. Штефан В. В. Одержання церійвмісних каталітичних систем / В. В. Штефан, О. Ю. Смирнова, Г. В. Стеценко // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП», 2013. – №47(1020). – С.129 – 135.

Здобувачем постановлено задачу, зроблено вибір об'єктів, одержані оксидні покриття електрохімічним та термохімічним методом.

12. Штефан В. В. Одержання церійвмісних каталізаторів на титані методом мікродугового оксидування / В. В. Штефан, А. В. Дементій, О. Ю. Смирнова, В. Ю. Коваленко, Л. П. Фоміна // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП», 2011. – №59. – С.131 – 134.

Здобувачем проведено аналіз каталітичної активності церійвмісних МДО-покриттів, сформульовано висновки, підготовлено рукопис.

13. Штефан В. В. О строении церийсодержащих оксидных покрытий на титане / В. В. Штефан, А. Ю. Смирнова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УДХТУ, 2013. – №4. – С.195 – 197.

Здобувачем проаналізовано вплив іонних форми церію на фазовий склад оксидних покриттів, сформульовано висновки.

14. Штефан В. В. Электрохимическое формирование церийсодержащих каталитических материалов / В. В. Штефан, А. Ю.Смирнова // Перспективные материалы. – М.: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2014. – №1. – С. 60 – 64.

Здобувачем постановлено задачу, сплановано експеримент, оптимізовано режим електролізу для одержання каталітично-активних матеріалів.

15. Штефан В. Корозійна поведінка феросплавних та оксидних матеріалів на основі титану / В. Штефан, Б. Байрачний, А. Тульська, О. Смирнова // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ, 2014. – спеціальний випуск №10 – Т. 1. – С.84 – 88.

Здобувачем проаналізовано протикорозійні властивості модифікованих оксидних покриттів на титані, підготовлено рукопис.

16. Штефан В. В. Коррозионная стойкость МДО-покрытий на титане, сформированных в W-, Mo-, V-, Se-содержащих электролитах / А. Ю. Смирнова, В. В. Штефан // Коррозия: материалы, защита. – Москва: ООО «Наука и технологии», 2014. – №8. – С.14 – 19.

Здобувачем постановлено задачу та вибір об'єктів, одержано та проаналізовано результати корозійних випробувань оксидних покриттів.

17. Shtefan V. Simulation of the chromate free treatment for aluminum alloys using artificial neural networks / M. Ved, M. Sakhnenko, V. Shtefan // Advances in Materials Science. – Gdansk: GTU, 2007. – V. 7, № 2 (12). – P. 284 – 289.

Здобувачем досліджено вплив сполук d^{4-5} -елементами на корозійну поведінку сплаву алюмінію.

18. Shtefan V. V. Regularities of the deposition of cobalt-tungsten alloys by pulsed currents V. V. Shtefan, M. V. Ved, M. D. Sakhnenko, L. V. Pomoshnyk, L. P. Fomina // Mater. Sci. - 2007. – Vol. 43, Issue 3. – P. 429–433.

Здобувачем встановлено вплив вмісту кобальту в бінарному сплаві на його корозійну поведінку.

19. Shtefan V. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys / T. Nenastina, T. Bairachnaya, M. Ved, V. Shtefan, N. Sakhnenko // Funct. Mater. – 2007. – V. 14, № 3. – С. 395 – 400.

Здобувачем вплив параметрів електролізу на характеристики покриття сплаву на основі кобальту.

20. Shtefan V. New approach to catalytic Co-W alloy electrodeposition / M. Ved, V. Shtefan, T. Bairachnaya, N. Sakhnenko // Funct. Mater. - 2007. – V. 14, № 4. – P. 580 – 584.

Здобувачем проведено аналіз експериментальних результатів осадження сплавів вольфраму, сформульовано висновки.

21. Shtefan V. V. Corrosion and electrochemical properties of binary cobalt and nickel alloys / M. V. Ved, T. O. Nenastina, V. V. Shtefan, T. M. Bairachna, M. D. Sakhnenko // Mater. Sci. - 2008. – Vol. 44, Issue 6. – P. 840–843.

Здобувачем проведено корозійні випробування сплавів.

22. Shtefan V. Computer modeling of the nonchromate treatment of aluminum alloys by neural networks / M. Ved, M. Sakhnenko, V. Shtefan, S. Lyon, S. Oleinyk, L. Bilyi // Mater. Sci. - 2008. – Vol. 44, Issue 2. – P. 216–221.

Здобувачем одержано конверсійні бесхроматні покриття на сплаві алюмінію.

23. Shtefan V. V. Electrochemical formation of cerium-containing oxide coatings on titanium / V. V. Shtefan, A. Yu. Smirnova // Russ. J. Appl. Chem. - 2013. – Vol. 86, Issue 12. – P.1842 – 1846.

Здобувачем постановлено задачу та вибір об'єктів, досліджено кінетику процесу формування церійвмісних оксидних покриттів на сплаві титану з кислото електроліту, досліджено каталітичну активність.

24. Shtefan V. V. Synthesis of Ce-, Zr-, and Cu-containing oxide coatings on titanium using microarc oxidation / V.V. Shtefan, A.Yu. Smirnova // Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51, №12. – P. 1168 – 1175.

Здобувачем постановлено задачу та вибір об'єктів, сплановано експеримент, виконано розрахунки імпедансних вимірів, проаналізовано вплив складу покриття на кінетику окиснення CO.

25. Shtefan V. V. Corrosion of Aluminum in Contact with Oxidized Titanium and Zirconium / V. V. Shtefan, B. I. Bairachnyi, G. V. Lisachuk, O. Yu. Smyrnova, V. A. Zuyok, R. O. Rud, O. V. Voronina // Mater. Sci. – 2016. – Vol. 51, Issue 5. - P. 711 – 718.

Здобувачем постановлено задачу та вибір об'єктів, досліджено вплив окисдування цирконію та титану на контактну корозію алюмінію, підготовлено рукопис.

26. Shtefan V. V. Electrolytic Deposition of Highly Hard Coatings of a Cobalt–Molybdenum Alloy / V. V. Shtefan, A. S. Epifanova, A. A. Koval'ova, B. I. Bairachnyi // Mater. Sci. – 2017. – Vol. 53, Issue 1, P. 47 – 54.

Здобувачем постановлено задачу та вибір об'єктів, проаналізовано кінетику електролітичного осадження сплаву Co-Mo, встановлено вплив складу сплаву на твердість покриттів.

27. Shtefan V. V. Oxidation of Titanium in Zr- and Mo-Containing Solutions / V. V. Shtefan, A. Yu. Smirnova // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. - 2017. – Vol. 53, No. 2. – P. 322 – 328.

Здобувачем постановлено задачу та вибір об'єктів, сплановано експеримент, проаналізовано вплив складу електроліту на корозійну стійкість оксидних покриттів.

28. Пат. на корисну модель 17906 Україна, МПК C25D 3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом нікель-вольфраму / Ладигін О. С., Штефан В. В., Ведь М. В., Сахненко М. Д.; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. - u2006 604477; заявл. 21.04.2006; опубл. 16.10.2006, Бюл. №10.

Здобувачем досліджено вплив концентрацій компонентів електроліту на склад та вихід за струмом сплаву.

29. Пат. на корисну модель 21244 Україна, МПК С23С 22/05, С23С 22/82. Електроліт для одержання захисного покриття на алюмінії та його сплавах / Штефан В. В., Ведь М. В., Сахненко М. Д.; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. - u2006 07748; заявл. 10.07.2006; опубл. 15.03.2007, Бюл. №3.

Здобувачем обґрунтовано режими процесу пасивації в розчинах оксометалатів.

30. Пат. на корисну модель 24601 Україна, МПК С25D 3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт-вольфрам / Штефан В. В., Ведь М. В., Сахненко М. Д., Помошник Л. О.; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. - u2007 00961; заявл. 30.01.2007; опубл. 10.07.2007, Бюл. №10.

Здобувачем опрацьовано режими імпульсного електролізу нанесення сплаву.

31. Пат. на винахід 87365 Україна, МПК С24D 11/00. Спосіб формування каталітично-активного покриття на титанових сплавах / Штефан В. В., Смирнова О. Ю., Коваленко В. Ю., Стеценко Г. В.; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. - u2013 07713; заявл. 17.06.2013; опубл. 10.02.2014, Бюл. №3.

Здобувачем визначено концентраційні інтервали компонентів в електроліті, сформульовано формулу винаходу.

32. Пат. на корисну модель 107117 Україна, МПК С25D 11/00, С25D 3/54. Спосіб формування оксидних покриттів на титанових сплавах / Штефан В. В., Смирнова О. Ю., Стеценко Г. В.; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. - a2013 00629; заявл. 18.01.2013; опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22.

Здобувачем обґрунтовано склад електроліту та формулу винаходу.

33. Пат. на корисну модель 92758 Україна, МПК С25D 3/52. Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден / Помошник Л. О., Штефан В. В., Стеценко Г. В.; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. - a2013 07706; заявл. 17.06.2013; опубл. 10.09.2014. Бюл. № 17.

Здобувачем визначено концентраційні межі компонентів електроліту та режими електролізу.

34. Пат. на корисну модель 100330 Україна, МПК С25D 11/00, С25D 11/06. Електроліт для анодування титанових сплавів / Штефан В. В., Смирнова О. Ю., Лещенко С. А., Фоміна Л. П.; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. - u2014 14175; заявл. 30.12.2014; опубл. 27.07.2015. Бюл. № 14.

Здобувачем обґрунтовано склад електроліту та формулу винаходу.

35. Пат. на корисну модель 100387 Україна, МПК С25D 11/00. Спосіб формування каталітично-активних покриттів на титанових сплавах / Штефан В. В., Смирнова О. Ю.; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. - u2015 00575; заявл. 26.01.2015; опубл. 27.07.2015. Бюл. № 14.

Здобувачем визначено концентраційні межі компонентів електроліту та режими електролізу, сформульовано формулу винаходу.

36. Пат. на винахід 112925 Україна, МПК С25D 3/12, С25D 3/56, С25D 3/52. Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден / Штефан В. В., Спіфано-

ва А. С., Креч А. В.; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. - а2015 03694; заявл. 20.04.2015; опубл. 10.17.2016. Бюл. № 21.

Здобувачем запропоновано ввести до складу електроліту додатковий ліганд – трилон, сформульовано формулу винаходу.

37. Пат. на винахід 113652 Україна, МПК С23С 22/40, С23А 11/18, С09К 13/00, В32В 15/04. Електроліт для формування захисного покриття на сріблі та срібних покриттях / Штефан В. В., Шевякін С. В., Чудеса М. А.; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. - а2015 00065; заявл. 05.01.2015; опубл. 27.02.2017. Бюл. № 4.

Здобувачем запропоновано електроліт оксометалатів для формування конверсійних покриттів, сформульовано формулу винаходу.

38. Штефан В.В. Электрохимический синтез каталитически активных систем / [Т.Н. Байрачная, Т.А. Ненастина, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, В.В. Штефан, Е.В. Богоявленская] // Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта: Всерос. конф. с междунар. участием, 11-14 декабря 2007 г.: тезисов докл. – С. 151 – 153.

Здобувачем досліджено активність вольфрамвмісних покриттів у реакції окиснення вуглеводнів.

39. Штефан В.В. Электроосаждения сплаву кобальт-молибден з комплексного електроліту / [Л.О. Помошник, В.В. Штефан] // VI Всеукр. конф. молод. вчених, студ. та асп. з актуальних питань хімії, 3-6 червня 2008 р.: тез. доп. – Харків: НТК “Інститут монокристалів”, 2008. – С. 136.

Здобувачем проаналізовано вплив ліганду на катодне відновлення кобальту, підготовлено рукопис.

40. Штефан В.В. Электрохимически синтезированные металлические и биметаллические катализаторы для природоохранных технологий / [В.О. Савченко, Т.Н. Байрачная, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, В.В. Штефан, С.И. Зюбанова] // Сотрудничество для решения проблемы отходов: VI Междунар. конф., 8–9 апреля, 2009 г.: матер. конф. – Харьков : НТУ “ХПІ”, 2009 – С.135 – 137.

Здобувачем експериментально досліджено каталітичну активність сплаву.

41. Штефан В.В. Кинетические закономерности осаждения покрытий сплавами кобальта / [В.О. Савченко, М.В. Ведь, В.В. Штефан, Н.Д. Сахненко, Т.Н. Байрачная] // Основные тенденции развития химии в начале XXI века: Междунар. конф. по химии, 21–24 апреля 2009 г.: матер. конф. – СПб: СПбГУ, 2009. – С. 300.

Здобувачем експериментально встановлено кінетичні параметри осадження сплаву кобальту.

42. Штефан В.В. Электрохимический синтез полифункциональных покрытий сплавами / [В.О. Савченко, Т.Н. Байрачная, В.В. Штефан, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко] // Хімія та сучасна технологія: IV Міжнар. наук.-техн. конф. студ., аспірантів та молодих вчених, 22–24 квітня 2009 р.: тез. доп. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2009. – С. 82.

Здобувачем проведено оцінку корозійної стійкості сплавів.

43. Штефан В.В. Вплив складу електроліту на структуру та властивості функціональних покриттів / [В.О. Савченко, М.В. Баніна, О.М. Смирнова, В.В. Штефан, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок] // Львівські хімічні читання–2009: Двадцята наук. конф., 1–4 червня 2009 р.: збір. наук. праць. – Львів : ЛНУ, 2009. – С. 24.

Здобувачем проведено аналіз впливу складу електроліту на функціональні властивості покриттів.

44. Штефан В.В. Влияние режимов электролиза на свойства кристаллических материалов / [В.О. Савченко, М.В. Банина, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, В.В. Штефан] // Рост кристаллов: Школа-семинар молодых ученых, 13–16 сентября 2009 г.: тез. докл. – Харьков : НТК “Институт монокристалів”, 2009. – С.16.

Здобувачем встановлено вплив параметрів електролізу на функціональні властивості оксидних покриттів.

45. Штефан В.В. Влияние допантов редких и рассеянных элементов на процесс микродугового оксидирования сплава Ti-OT / [А.Ю. Смирнова, О.Г. Варчак, В.В. Штефан] // Молодіжний електрохімічний форум: Наук.-техн. конф., 22-25 вересня 2009 р.: тез. доп. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2009. – С.45.

Здобувачем проаналізовано вплив складу електролітів на кінетику оксидування сплаву титану.

46. Штефан В.В. Электрохимический дизайн функциональных покрытий: закономерности формирования, принципы управления составом и свойствами / [Е.В. Богоявленская, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, В.В. Штефан, Т.П. Ярошок] // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов: Международный конф. 1-4 декабря 2009 г.: тез. докл. – Харьков: ХНУ, 2009. – С. 40.

Здобувачем узагальнено експериментальні дані електролізу оксидних покриттів.

47. Штефан В.В. Синтез функціональних покриттів на металах та сплавах / [В.О. Савченко, М.В. Баніна, М.А. Глушкова, В.В. Штефан] // III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 21-23 квітня 2010 р.: тез. доп. – К. : НТУУ «КПІ», 2010. – С. 110.

Здобувачем систематизовано експериментальні дані електрохімічного синтезу складних оксидних покриттів.

48. Штефан В.В. Электрохимический синтез каталитично-активных покрытий на сплавах титану / [С.В. Шев’якін, О.Ю. Смирнова, В.В. Штефан, В.Ю. Коваленко] // Молодіжний електрохімічний форум: Наук.-техн. конф., 21-24 вересня 2010 р.: тез. доп. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2010. – С.41.

Здобувачем проведено аналіз впливу складу електроліту оксидування на каталітичні властивості покриттів.

49. Штефан В.В. Коррозионное поведение оксидированного сплава титана OT / [В.В. Штефан, С.В. Шевякин, А.Ю. Смирнова] // Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки: Всерос. конф. с междунар. участием: 18-22 октября 2010 г: тез. докл. – Москва, 2010. – Т.1– С. 349.

Здобувачем проведено аналіз імпедансних спектрів системи титан-оксид-електроліт, підготовлено тези доповідей.

50. Shtefan V.V. Corrosion stability of aluminium and titanium alloys with micro-arc coating / [V.V. Shtefan, M.V. Banina, M.V. Ved, N.D. Sakhnenko, E.V. Bogojavlenskaja] // Electrochemical technologies and materials for XXI century: 9th International Frumkin symposium, 24-29 October 2010: abstracts – Moscow, 2010. – P. 187.

Здобувачем проведено аналіз експериментальних даних.

51. Штефан В.В. Мікродугове осадження W- та Se-вмісних покриттів на сплавах титану / [В.В. Штефан, С.В. Шев'якін, О.Ю. Смирнова] // XVIII Української конференції з неорганічної хімії, 27 червня – 1 липня 2011 р.: тез. доп. – Харків: ХНУ, 2011. – С.302.

Здобувачем встановлено вплив природи іона вольфраму та церію на кінетику оксидування, підготовлено тези доповідей.

52. Штефан В.В. Протикорозійні властивості покриттів сплавами молібдену / [А.В. Креч, В.В. Штефан] // Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: XXII Відкрита наук.-техн. конф. мол. наук. і спец. КМН – 2011 р.: матер. конф. – Львів: ФМІ, 2011. – С. 84 – 85.

Здобувачем встановлено вплив вмісту молібдену на корозійні властивості електролітичного покриття, підготовлено тези доповідей.

53. Штефан В.В. Синтез оксидних церійсодержащих катализаторов на титане / [А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан] // Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей природной среды: I межотраслевая науч.-практ. конф. мол. уч. и спец., 27 – 28 марта 2012 г.: сборник трудов. – Харьков: ГП УкрНТЦ “Энергосталь”, 2012. – С. 198 – 202.

Здобувачем опрацьовано склад електроліту одержання церійвмісних оксидних покриттів на сплаві титану.

54. Штефан В.В. Формирование церийсодержащих оксидных систем для очистки газовых выбросов / [В.В. Штефан, А.Ю. Смирнова] // Современные ресурсо-сберегающие технологии. Проблемы и перспективы: II Международная научно-практическая конференция, 1 – 5 октября, 2012 г.: сборник докладов. – Одесса: ОНУ им. И.И. Мечникова, 2012. – С.154 – 160.

Здобувачем узагальнено результати каталітичних випробувань.

55. Штефан В.В. Формування оксидних покриттів на сплавах титану / [В.В. Штефан, О.Ю. Смирнова] // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXI Міжнар. наук.-практ. конф., 29 – 31 травня 2013 р.: тез. доп. – Харків: НТУ “ХП”, 2013. – Ч.ІІ. – С.280.

Здобувачем встановлено вплив концентрації солей церію на кінетику мікродугового оксидування.

56. Штефан В.В. Фазовый состав W, Mo, V, Se – содержащих микродуговых покрытий на титане / [А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан] // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: V Междунар. объедин.

конф., Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей: IV Междунар. объедин. конф., 16-20 сентября 2013г.: мат. конф. – Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2013.– С.172.

Здобувачем відпрацьовано склад електролітів мікродугового оксидування.

57. Штефан В.В. Микродуговое осаждение W, Mo, V, Se – содержащих микродуговых покрытий на титан / [А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан] // Прикладная физико-неорганическая химия: II междунар. конф., 23-26 сентября 2013 г.: сборн. труд. – Симферополь: «Dip», 2013. – С.120 – 121.

Здобувачем проаналізовано вплив компонентів на кінетику оксидування, підготовлено тези доповідей.

58. Штефан В.В. Коррозионная стойкость МДО-покрытий на титане сформированных в W, Mo, V, Se – содержащих растворах / [А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан] // Противокоррозионная защита – ключ к энергетической и экологической безопасности: Междунар. конф., 3 – 5 декабря 2013 г.: тез. докл. – Москва: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина Россия, 2013. – С.114.

Здобувачем проведено корозійні випробування, побудовано еквівалентні схеми.

59. Штефан В.В. Структурно-фазовый состав оксидных покрытий на титане / [А.Ю. Смирнова, В.В. Штефан] // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: VI Международная научная конференция, 8 – 12 сентября 2014 г.: тез. докл. – Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2014. – С.169.

Здобувачем проаналізовано експериментальні результати рентгенофазового аналізу, сформульовано висновки.

60. Штефан В.В. Пассивация серебра в вольфраматных растворах / [М.А. Лютая, В.В. Штефан, С.В. Шевякин] // VIII Університетська науково-практична студентська конференція магістрантів Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, 22-24 квітня 2014 р.: матер. конф. – Харків : НТУ “ХПІ”, 2014. – С.53.

Здобувачем узагальнено експериментальні результати, сформульовано висновки.

61. Штефан В.В. Влияние природы анионов электролита микродугового оксидирования титана на свойства формирующихся покрытий / [В.В. Штефан, А.Ю. Смирнова] // XIX українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, 7 – 11 вересня 2014 р.; тез. доп. – Одеса: ОНУ ім. І.І. Мечникова, 2014. – С.272.

Здобувачем встановлено вплив природи іонів на морфологію оксидного покриття, підготовлено тези доповідей.

62. Shtefan V. The corrosion behavior of the alloy based on Ti, Zr, Al and Fe / [A. Herman, V. Shtefan, A. Smyrnova, V. Zuyok, R. Rud] // 10th International Conference on Physics of Advanced Materials: 22-28 september 2014: book of abstracts. – Iasi, Romania, 2014. – P.141.

Здобувачем проведено розрахунок параметрів еквівалентних схем системи метал-оксид-електроліт, підготовлено тези доповідей.

63. Штефан В.В. Фазовий склад титан- та цирконійвмісних оксидних покриттів / [О.Ю. Смирнова, С.П. Мельник, В.В. Штефан] // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: ХХІ Міжнар. наук.-практ. конф., 15-17 жовтня 2014 р.: тез. доп. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2014. – Ч.ІІ. – С.299.

Здобувачем проаналізовано результати рентгенофазового аналізу оксидних покриттів.

64. Штефан В.В. Модельные представления о механизме электрохимического синтеза функциональных покрытий / [В.В. Штефан, А.Ю. Смирнова, Т.В. Школьникова, Т.В. Мельник, А.С. Епифанова, Т.Н. Токайчук, А.В. Креч, С.В. Шевякин, А.А. Смирнов, В.А. Зуек, Р.А. Рудь] // Збірник наукових праць “Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – С.134.

Здобувачем проведено узагальнення експериментальних даних визначення механізму електродних реакцій за участю d-, f-елементів, підготовлено тези доповідей.

65. Штефан В.В. Вольтамперометрия d^4-d^{10} металлов / [В.В. Штефан, А.С. Епифанова, А.М. Мануйлов, Ю.Ю. Кучма, Н.А. Канунникова] // Современные электрохимические технологии и оборудование: Международная научно-техническая конференция, 24-25 ноября 2016: матер. конф. – Минск, 2016. – 275-278 с.

Здобувачем проаналізовано кінетичні параметри електрохімічних процесів за участю срібла, кобальту та молибдену.

66. Shtefan V.V. Study of Morphology and Microhardness of Co-Mo Alloys Films / [V.V. Shtefan, A.S. Yerifanova, I.S. Berezovskyi, T.V. Shkolnikova] // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наностем (присвячена пам'яті проф. Дмитра Фреїка), 15-20 травня 2017р.: матеріали. / За заг. ред. Проф. Прокопів В.В. – Івано-Франківськ : Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2017. – С. 204.

Здобувачем обговорені результати імпедансних вимірів, сформульовані висновки.

67. Штефан В.В. Пути оптимизации электродный процессов с участием меди, серебра, кобальта, молибдена / [В.В. Штефан, А.М. Мануйлов, А.С. Епифанова, Н.А. Канунникова, В.Д. Мироненко] // Inzynieria I technologic Naukowa I Praktyczna Naka swiatowa: problem i innowacji: Konferencji Miedzynarodowej Naukowo-Praktycznej organizowanej dla pracownikow naukowych uczelni, jednostek naukowo-badawczych, 31.10.2017: zbiorartykulow naukowych – Warszawa, 2017. – 76.str.

Здобувачем обговорені результати поляризаційних вимірів для вивчення електродних процесів.

Штефан В. В. Електрохімічні процеси в технології функціональних молібден- та вольфрамвмісних покриттів. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2019 р.

Дисертацію присвячено розробці наукових основ електрохімічних процесів в технології функціональних молібден- та вольфрамвмісних покриттів. Висунуто і експериментально доведено гіпотезу про можливість керування природою електрохімічних процесів, за участю іонів молібдену (VI) та вольфраму (VI), пов’язана з досягненнями в дослідженні стану форм їх іонів у водних розчинах. Доведено вплив природи оксоаніону молібдену на кінетику катодних процесів в комплексних електролітах в широкому діапазоні рН: аміачно-пірофосфатний (рН>7) та аміачно-трилонатний (рН<7). Розвинуті уявлення про керований вплив формою оксоаніонів молібдену на поляризацію катодного процесу для зміни лімітуючої стадії. Підтверджено, що катодні процеси при осадженні сплаву Со-Мо включають відновлення оксоаніонів молібдену за рахунок не тільки електрохімічної стадії, але за участю окисно-відновних реакцій, де відновниками виступають продукти сумішених електродних реакцій – кобальт та адсорбований водень. Визначено вплив складу електролітів, та параметрів електролізу на функціональні властивості покриттів (корозійну стійкість, мікротвердість, каталітичну активність в реакції конверсії СО та електрохімічного виділення водню). Експериментально опрацьовано склади електролітів для створення конверсійних покриттів на поверхнях срібла та сплаві Д16. Доведено, що зміна рН в електроліті наповнення анодно-оксидних покриттів на сплаві Д16 змінює форму оксоаніонів і підвищує корозійну стійкість системи. Встановлено, що зі збільшенням концентрації тіосульфату потенціал срібла зсувається в бік негативних значень за рахунок утворення $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{(2n+1)-}$, що дає можливість перебігу окисно-відновних реакцій за участю іонів вольфраму та срібла. Застосування пасиватора поверхні срібла на основі вольфрамату в 2 рази ефективніше пасиватора на основі хромату. Одержано каталізатор $\text{Ti}|\text{TiO}_x \cdot \text{WO}_p \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$, який відзначається високою активністю конверсії СО (до 95% при 420 °С). Анодно-оксидні покриття на ОТ4-0, що містять сполуки молібдену демонструють зниження провідності та термостійкість анодного шару. Оксидні покриття, що сформовані з молібденвмісного електроліту на сталі 08X18H10, мають електричний опір ізоляції $2,6 \cdot 10^{10} \dots 3,6 \cdot 10^{10}$ Ом. Ефективність наукового доробку доведена позитивними результатами лабораторно-промислових випробувань та впровадження.

Ключові слова: молібден, вольфрам, кобальт, алюміній, срібло, титан, сталь, електрохімічне осадження, конверсійні покриття, композиційні оксидні покриття, корозійна стійкість, каталітична активність.

Штефан В. В. Электрохимические процессы в технологии функциональных молибден- и вольфрамсодержащих покрытий. На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, 2019 г.

Диссертация посвящена разработке научных основ электрохимических процессов в технологии функциональных молибден- и вольфрамсодержащих покрытий. Выдвинута и экспериментально доказана гипотеза о возможности управления природой электрохимических процессов с участием ионов молибдена (VI) и вольфрама (VI), связанная с достижениями в исследовании состояния форм их ионов в водных растворах. Доказано влияние природы оксоанионов молибдена на кинетику катодных процессов в комплексных электролитах в широком диапазоне pH: аммиачно-пирофосфатных (pH>7) и аммиачно-трилонатный (pH<7). Развита предположения об управляемом влиянии формой оксоанионов молибдена на поляризацию катодного процесса для изменения лимитирующей стадии. Подтверждено, что катодные процессы при осаждении сплава Co-Mo включают восстановление оксоанионов молибдена не только за счет электрохимической стадии, но с участием окислительно-восстановительных реакций, где восстановителями выступают продукты совмещенных электродных реакций - кобальт и адсорбированный водород. Определено влияние состава электролитов, и параметров электролиза на функциональные свойства покрытий (коррозионную стойкость, микротвердость, каталитическую активность в реакции конверсии CO и электрохимического выделения водорода). Экспериментально отработаны составы электролитов для создания конверсионных покрытий на поверхностях серебра и сплаве Д16. Доказано, что изменение pH в электролите наполнения анодно-оксидных покрытий на сплаве Д16 меняет форму оксоанионов и повышает коррозионную стойкость системы. Установлено, что с увеличением концентрации тиосульфата потенциал серебра сдвигается в сторону отрицательных значений за счет образования $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{(2n+1)-}$, что дает возможность протекания окислительно-восстановительных реакций с участием ионов вольфрама и серебра. Применение пассиватора поверхности серебра на основе вольфрамата в 2 раза эффективнее на основе хромата. Получен катализатор $\text{Ti}|\text{TiO}_x \cdot \text{WO}_p \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$, который отличается высокой активностью конверсии CO (до 95% при 420°C). Анодно-оксидные покрытия на OT4-0, содержащие соединения молибдена демонстрируют снижение проводимости и термостойкость анодного слоя. Оксидные покрытия, сформированные из молибденсодержащего электролита на стали 08X18H10, имеют электрическое сопротивление изоляции $2,6 \cdot 10^{10} \dots 3,6 \cdot 10^{10}$ Ом. Эффективность научного исследования доказана положительными результатами лабораторно-промышленных испытаний и внедрения.

Ключевые слова: молибден, вольфрам, кобальт, алюминий, серебро, титан, сталь, электрохимическое осаждение, конверсионные покрытия, композиционные оксидные покрытия, коррозионная стойкость, каталитическая активность

Shtefan V. V. Electrochemical processes in the technology of functional molybdenum and tungsten-containing coatings. Manuscript.

Thesis for granting the Degree of Doctor of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, 2019.

The dissertation is devoted to the development of scientific principles of electrochemical processes in the technology of functional molybdenum and tungsten-containing coatings. The hypothesis of the possibility of controlling the nature of electrochemical processes, with the participation of molybdenum (VI) ions and tungsten (VI) associated with the achievements in the study of the state of the forms of their ions in aqueous solutions is formed and experimentally proved. The influence of the nature of molybdenum oxyanion on the kinetics of cathode processes in complex electrolytes within a wide range of pH: ammonium pyrophosphate (pH > 7) and ammonia-trilonate (pH < 7) is proved. The understanding of the controlled influence with the form of molybdenum oxoanions on the polarization of the cathode process for the change of the limiting stage is developed. It has been confirmed that the cathode processes in the precipitation of the Co-Mo alloy include the restoration of molybdenum oxoanions due to not only the electrochemical stage but with the participation of oxidation-reduction reactions in which the reduction products are those of combined electrode reactions - cobalt and adsorbed hydrogen. The influence of the electrolytes composition and electrolysis parameters on functional properties of coatings (corrosion resistance, microhardness, catalytic activity in the reaction of CO conversion and electrochemical hydrogen release) is determined. The compositions of electrolytes are treated experimentally to create conversion coatings on silver surfaces and D16 alloy. It is proved that the change of pH in the electrolyte of the anode-oxide coating on the D16 alloy changes the form of oxoanions and increases the corrosion resistance of the system. It is established that with the thiosulfate concentration increase, the silver potential moves toward negative values due to the formation of $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{(2n+1)-}$, which allows the process of oxidation-reduction reactions involving tungsten and silver polyanions. The use of a silver surface tester on the basis of tungstate is 2 times more efficient than a chromate-based passivator. A catalyst is obtained for the $\text{Ti}|\text{TiO}_x \cdot \text{WO}_p \cdot \text{CeO}_y \cdot \text{ZrO}_z \cdot \text{CuO}_n$ composition, which is characterized by high conversion activity of CO (up to 95% at 420 °C). Anodic oxide coatings on OT4-0 containing molybdenum compounds exhibit suppressed conductivity and heat resistance of the anode layer. The oxide coatings formed from the molybdenum-containing electrolyte on a steel 08X18H10 have an electrical resistance of $2.6 \cdot 10^{10} \dots 3.6 \cdot 10^{10} \Omega$. The effectiveness of scientific study is proved by the positive results of laboratory and industrial testing and implementation.

Key words: molybdenum, tungsten, cobalt, aluminium, silver, titanium, steel, electrochemical deposition, conversion coatings, composite oxide coatings, corrosion resistance, catalytic activity.



Підписано до друку 17.04.2019 р.
Формат 60 x 84 1/16. Папір офсетний.
Друк-цифровий. Умовн. друк. арк. 1,9. Тираж 100 прим. Зам. № 19052101

Надруковано у копі-центрі «МОДЕЛІСТ»
(ФО-П Миронов М.В., Свідоцтво ВО4№022953)
м. Харків, вул. Мистецтв, 3 літер Б-1
Тел. 7-170-354
www.modelist.in.ua