

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БУЛГАКОВА АНАСТАСІЯ СЕРГІЇВНА

УДК 621.35

ДИСЕРТАЦІЯ

ТЕХНОЛОГІЯ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ
Co-Mo, Co-Mo-TiO₂

161 – Хімічні технології та інженерія

16 – Хімічна та біоінженерія

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А.С. Булгакова

Науковий керівник:

Штефан Вікторія Володимирівна

доктор технічних наук, доцент

Харків 2020

АНОТАЦІЯ

Булгакова А.С. Технологія електроосадження функціональних покриттів Со-Мо, Со-Мо-ТіО₂. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (16 – Хімічна та біоінженерія). – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Міністерство освіти і науки України, Харків, 2020.

Дисертаційна робота направлена на розробку технології одержання композиційного покриття Со-Мо-ТіО₂ з підвищеними функціональними властивостями.

Об'єкт дослідження – процеси електрохімічного одержання покриттів Со-Мо і Со-Мо-ТіО₂ з комплексних електролітів.

Предметом дослідження є технологічні параметри та кінетичні закономірності електроосадження функціональних покриттів Со-Мо та Со-Мо-ТіО₂ з аміачно-трилонатних електролітів.

У дисертаційній роботі вирішена науково-практична задача розробки процесів електрохімічного одержання покриттів з підвищеними функціональними властивостями.

Дослідження здійснені за допомогою як класичних, так і принципово нових сучасних методів: кінетику катодного відновлення досліджували методом лінійної вольтаметрії (ЛВА) і імпедансної спектроскопії; фазовий склад осадів визначали за даними рентгенофазового аналізу (РФА), морфологію поверхні та елементний склад отриманих зразків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ); мікротвердість покриттів визначали за Вікерсом; каталітичну активність покриттів тестували на реакції виділення водню; корозійну поведінку вивчали методами імпедансної спектроскопії та поляризаційного опору.

У вступі обґрунтована актуальність задач дослідження, показаний зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульована мета та основні задачі, наведена наукова новизна та практичне значення отриманих

результатів, визначений особистий внесок здобувача, відзначена апробація результатів роботи.

В першому розділі здійснений аналітичний огляд джерел інформації. Розглянута актуальність теми на рівні не тільки країни, а й за кордонних шкіл. Опрацьовані статті, в яких приведені дані щодо впливу складу електролітів і режимів електролізу на процеси осадження аналогічних покриттів. Виконаний аналіз методів дослідження функціональних властивостей одержаних матеріалів. Проведена оцінка представлених результатів.

Висвітлені аспекти, на які доцільно звернути увагу при створенні нового електроліту.

На підставі результатів аналізу літературних даних обраний напрям досліджень і сформульовані основні задачі дисертаційної роботи.

У другому розділі описані методи дослідження покриттів Co-Mo і Co-Mo-TiO₂:

– поляризаційні дослідження проводили, використовуючи потенціостат IPC-Pro, за швидкості розгортки потенціалу 0,001- 0,1 В/с.

– дослідження методом імпедансної спектроскопії здійснювали за допомогою потенціостату IPC-Pro і аналізатору частотного відгуку FRA у діапазоні частот 0,03-50 кГц;

– гальваностатичний електроліз проводили з використанням стабілізованих джерел постійного струму Б5-50.

Дослідження структури та складу одержаних осадів виконувались із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу:

– рентгенофазовий аналіз покриттів проводили з використанням приладу ДРОН – 3;

– морфологію поверхні та елементний склад одержаних покриттів досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа;

– мікротвердість за Віккерсом визначали на твердомірі ПМТ–3.

Математичну обробку експериментальних даних здійснювали методами планування експерименту і математичної статистики з використанням програмного пакету Microsoft Office Excel.

Третій розділ висвітлює дослідження методами ЛВА і імпедансної спектроскопії кінетики процесів електроосадження з простих (сульфатних) і комплексних (аміачно-трилонатних) електролітів покриттів кобальтом і сплавами кобальту, зокрема сплавом Co-Mo, композиційного покриття Co-Mo-TiO₂ з полілігандного аміачно-трилонатного електроліту.

Дослідження даного розділу дозволили одержати наступні результати:

- процес електровідновлення іонів кобальту з простого електроліту є незворотнім. Лімітуюча стадія – перенос заряду;

- при додаванні лігандів, солі молібдену та діоксиду титану відбувається зміна механізму катодного процесу. Механізм реакції визначається попередньою хімічною реакцією першого порядку;

- значення порядків реакції підтвердили, що при додаванні лігандів в електроліт процес стає багатостадійним і ускладнюється проміжними стадіями;

- розраховані значення енергії активації вказують на те, що процес в системі «Na₂SO₄-CoSO₄» лімітується електрохімічною стадією, але при утворенні в електроліті комплексів кобальту процес сповільнюється хімічною стадією;

- при електроосадженні молібденового покриття відбувається відновлення оксоіонів молібдату до проміжних ступенів окиснення;

- результати імпедансної спектроскопії, при осадженні осадів Co-Mo та Co-Mo-TiO₂, свідчать про наявність кінетичних та дифузійних ускладнень в механізмі катодного процесу, що обумовлено відновленням оксоаніонів молібдену відповідно до плівково-адсорбційної теорії.

В четвертому розділі обґрунтовані склади електролітів для одержання гальванічного сплаву Co-Mo з можливістю керування мікротвердістю, каталітичною активністю та корозійною стійкістю за рахунок варіювання вмісту молібдену в сплаві. Досліджена структура, фазовий та елементний склад

покриттів Co-Mo та Co-Mo-TiO₂. Проаналізовано вплив режиму електролізу на вміст компонентів осаду.

За дослідженнями даного розділу отримані такі результати:

- вихід за струмом залежить від режиму електролізу та концентрації компонентів електроліту;
- вміст молібдену в осаді Co-Mo зменшується з ростом густини струму та збільшенням рН. Найбільший вміст Мо 85 мас. % у сплаві спостерігається при $j = 1 \text{ А/дм}^2$ та в межах рН= 2–4;
- одержані покриттів добре зчеплені з основою, достатньо рівномірні та дрібнокристалічні;
- результати рентгенофазового та елементного аналізу свідчать про наявність у покритті елементів кобальту, молібдену і титану, їх сполук у вигляді оксидів та інтерметалідів у значній кількості;
- результатами скануючої мікроскопії виявлена високорозвинена структура поверхні композиційного покриття;
- вміст компонентів істотно залежить від густин струму та рН електроліту.

В п'ятому розділі наведені дослідження функціональних властивостей, таких як, мікротвердості, каталітичної активності в реакції виділення водню у розчинах із різним значенням рН, корозійної стійкості в хлоридних та гідроксидних розчинах, анодної поведінки одержаних покриттів у розчинах з широким діапазоном рН.

За результатами досліджень отримані наступні дані:

- наявність молібдену у складі електроліту приводить до збільшення твердості покриттів – найвищу твердість 429 кг/мм² має сплав Co50-Mo50. За значенням мікротвердості (416 кгс/мм²) композиційне покриття Co-Mo-TiO₂ майже не поступається сплаву Co-Mo;
- найбільшу електрокаталітичну активність в реакції виділення водню у водному розчині 0,1 М та 1 М NaOH має сплав Co-Mo із вмістом молібдену 25 мас.%. Введення діоксиду титану приводить до значного зростання

каталітичної активності Co-Mo-TiO₂ у порівнянні із сплавом Co-Mo в розчинах H₂SO₄, NaOH, Na₂SO₄;

– сплави Co-Mo корозійностійкі в хлоридних розчинах (3 % NaCl; 5 % HCl);

– покриття Co-Mo-TiO₂ корозійностійкі у 1 М розчинах NaOH та 0,1 М розчинах NaOH і 0,1 Н H₂SO₄ та Na₂SO₄;

– анодна поведінка покриттів, що містять молібден та діоксид титану аналогічна анодній поведінці кобальтових покриттів, за виключенням значень потенціалів критичних точок поляризаційних залежностей; значення струму корозії осадів з молібденом та композиційних покриттів значно нижчі ніж кобальтових.

У шостому розділі запропоновані карти технологічних процесів осадження покриттів Co-Mo і Co-Mo-TiO₂ з зазначенням основних та допоміжних операції, складів електролітів, режимів обробки.

Ключові слова: сплав, композиційне покриття, кобальт, молібден, діоксид титану, кінетика процесу, лінійна вольтамперометрія, поляризація, імпедансна спектроскопія, рентгенофазовий аналіз, елементний аналіз, структура поверхні, мікротвердість, каталітична активність, технологія.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. Epifanova A.S. 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.

2. Epifanova A.S. Corrosion of Cobalt-Molybdenum Alloys in Chloride Solutions / [V.V. Shtefan, O.O. Smyrnov, A.O. Bezhenko, A.S. Epifanova, N.O. Kanunnikova, M.M. Metenkanych, S.A. Knyazev] // *Mater. Sci.* – 2019. – Vol. 54, Issue 4, P. 512–518.

3. Єпіфанова А.С. Вольтамперометрія осадження сплаву Со–Мо / [В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, О.В. Кобзєв, М.М. Метеньканич] // *Вісник НТУ «ХПІ»*. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2018. – № 39 (1315). – С. 80-83.

4. Єпіфанова А.С. Механізм катодних реакцій осадження сплаву Со-Мо / [В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, М.М. Метеньканич, А.Д. Пойманов, Т.В. Школьнікова] // *Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сер.: Технічні науки*. – 2019. – Т. 30 (69). – № 1, ч. 2. – С. 51-56.

5. Єпіфанова А.С. Структурно-фазовий склад композиційного сплаву Со–Мо–TiO₂ / [В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, М.М. Метеньканич, Т.В. Школьнікова] // *Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сер.: Технічні науки*. – 2019. – Т. 30 (69). – № 2, ч. 1. – С. 131-135.

6. Булгакова А.С. Перспективні електродні матеріали для паливних елементів / [В.В. Штефан, А.С. Булгакова, А.Д. Пойманов, С.А. Лещенко] // *Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сер.: Технічні науки*. – 2020. – Т. 31 (70). – № 1, ч. 2. – С. 92-95.

Опубліковані праці апробаційного характеру:

7. Епіфанова А.С. Модельные представление о механизме электрохимического синтеза функциональных покрытий / [В.В. Штефан, А.Ю. Смирнова, Т.В. Школьнікова, Т.В. Мельник, А.С. Епіфанова, Т.Н. Токайчук, А.В. Креч, С.В. Шевякин, А.А. Смирнов, В.А. Зук, Р.А. Рудь] // *Збірник наукових праць «Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво»*. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 134-135.

8. Єпіфанова А.С. Електролітичне осадження сплаву кобальт-молібден / [А.С. Єпіфанова, В.В. Штефан] // *IX Міжнар. наук.-практ. студ. конф. магістрантів, 05–08 квітня 2016 р.:* тез. доп. – Харків: НТУ «ХПІ», 2016. – Ч.ІІ. – С. 223.

9. Єпіфанова А.С. Катодне відновлення сплаву Со-Мо / [А.С. Єпіфанова, В.В. Штефан] // *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXIV Міжнар. наук.-практ. конф.*, 18-20 травня 2016р.: тез. доп. – Харків: НТУ «ХП», 2016. – Ч. II. – С. 214.

10. Епифанова А.С. 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: Междунар. науч - техн. конф*, 24-25 ноября 2016 р.: матер. Конф. – Минск, 2016. – С. 275-278.

11. Епифанова А.С. Электрохимическое осаждение сплава кобальт-молибден / [Н.А. Канунникова, В.В. Штефан, А.С. Епифанова, И.С. Березовский] // *XI Міжн. наук.-практ. конф. магістрантів та аспірантів*, 18-21 квітня 2017 р.: тез. доп. – Харків: НТУ «ХП», 2017. – Ч. II. – С. 168-169.

12. Yerifanova A.S. Study of morphology and microhardness of Co-Mo alloys films / [V.V. Shtefan, A.S. Yerifanova, I.S. Berezovskyi, T.V. Shkolnikova] // *XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik)*, May15-20 2017 ye.: materials. / Ed. By Prof. Prokopiv V.V. – Ivano-Frankivsk: Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2017, – P. 204.

13. Єпіфанова А.С. Корозійна поведінка сплаву Со-Мо у розчині NaCl / [Ю.М. Ворона, В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова] // *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXV Міжнар. наук. - практ. конф.*, 17-19 травня 2017р., тез. доп. – Харків: НТУ «ХП», 2017. – Ч. II – С. 268.

14. Епифанова А.С. 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. – 68-70.str.

15. Єпіфанова А.С. Дослідження катодного процесу осадження сплаву Со-Мо методом імпедансної спектроскопії / [М.М. Метеньканич, В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова] // *XII Міжн. наук.-практ. конф. магістрантів та аспірантів*, 17-20 квітня 2018 р.: тез. доп. – Харків: НТУ «ХП», – 2018. – Ч.ІІІ. – С. 75-76.

16. Єпіфанова А.С. Анодна поведінка сплава Со-Мо у кислому та нейтральному середовищах / [М.М. Метеньканич, В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, В.Д. Мироненко] / *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVI Міжнар. наук. - практ. конф.*, 16-18 травня 2018р.: тез. доп. – Харків: НТУ «ХП», 2018. – Ч. ІІ. – С. 269.

17. Єпіфанова А.С. Структурно-фазовий состав молибден- и титансодержащих покрытий / [В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, Н.А. Канунникова] // *Современные электрохимические технологии и оборудование*: Междунар. науч - техн. конф., 13-17 мая 2019 г.: матер. конф. – Минск, 2019. – С. 286-290.

18. Єпіфанова А.С. Рентгенофазовий аналіз композиційного покриття Со-Мо-ТіО₂ / [В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, М.М. Метеньканич] // *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVII Міжнар. наук. - практ. конф.*, 15-17 травня 2019р.: тез. доп. – Харків: НТУ «ХП», 2019. – Ч. ІІ.– С 375.

19. Єпіфанова А.С. Дослідження мікротвердості композиційного сплаву Со-Мо-ТіО₂ / [А.Д. Пойманов, В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, М.М. Метеньканич] // *XI Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2019»*, 22-24 квітня 2019 р.: тез. доп. –Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019, – С. 35-36.

20. Єпіфанова А.С. Вплив режиму електролізу на морфологію та елементний склад Со-Мо-ТіО₂ покриттів / [В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, А.Д. Пойманов] // *XVII наук. конф. «Львівські хімічні читання -2019»*, 2-5 червня 2019 р.: збірн. наук. праць / Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, Львів, 2019. – С. У 48.

21. Булгакова А.С. Електрохімічний імпеданс композиційного покриття Co-Mo-TiO₂ / [А.С. Булгакова] // *Міжн. наук.-практ. конф., присвячена 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова*, 7–8 листопада 2019 р.: тез. доп. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019, – С. 147.

Опубліковані праці які додатково відображають наукові результати дисертації:

22. Пат. на винахід 112925 Україна, МПК С25D 3/12, С25D 3/56, С25D 3/52. Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден / Штефан В.В., Єпіфанова А.С., Креч А.В.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – а201307706; заявл.20.04.2015; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.

23. Пат. на кор. мод. 139063 Україна, МПК С25D 3/56, С25D 3/52, С25D 3/12. Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден-діоксид титану / Штефан В.В., Єпіфанова А.С., Метеньканич М.М.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – u201903749; заявл.11.04.2019; опубл. 26.12.2019, Бюл. № 24.

ABSTRACT

Bulgakova A.S. Electrodeposition technology of functional coatings Co-Mo, Co-Mo-TiO₂. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 161 – Chemical technologies and engineering (16 – Chemical and bioengineering). – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The dissertation work is directed on development of technology of reception of a composite covering of Co-Mo-TiO₂ with the raised functional properties.

The object of research is the processes of electrochemical production of Co-Mo and Co-Mo-TiO₂ coatings from complex electrolytes.

The subject of the research is the technological parameters and kinetic regularities of electrodeposition of functional coatings of Co-Mo and Co-Mo-TiO₂ from ammonia-trilonate electrolytes.

In the dissertation work the scientific and practical problem of development of processes of electrochemical reception of coverings with the raised functional properties is solved.

The research was carried out using both classical and fundamentally new modern methods: the kinetics of cathodic reduction were studied by linear voltammetry (LVA) and impedance spectroscopy; the phase composition of the precipitates was determined according to X-ray phase analysis (X-ray diffraction), the surface morphology and elemental composition of the obtained samples were studied using a scanning electron microscope (SEM); the microhardness of the coatings was determined by Vickers; the catalytic activity of the coatings was tested for hydrogen evolution reactions; corrosion behavior was studied by impedance spectroscopy and polarization resistance.

The introduction substantiates the relevance of research objectives, shows the relationship of work with scientific programs, plans, topics, formulates the purpose and main objectives, provides scientific novelty and practical significance

of the results, determined the personal contribution of the applicant, noted approbation of the results.

The first section provides an analytical review of information sources. The relevance of the topic at the level not only of the country but also of foreign schools is considered. The articles in which data on influence of structure of electrolytes and modes of electrolysis on processes of deposition of similar coverings are resulted are processed. The analysis of methods of research of functional properties of the received materials is executed. The evaluation of the presented results is carried out.

The aspects to which it is expedient to pay attention at creation of a new electrolyte are covered.

Based on the results of the analysis of literature data, the direction of research is chosen and the main tasks of the dissertation are formulated.

The second section describes the methods of studying the coatings of Co-Mo and Co-Mo-TiO₂:

- polarization studies were performed using an IPC-Pro potentiostat at a potential sweep rate of 0,001 to 0,1 V/s.

- studies by impedance spectroscopy were performed using an IPC-Pro potentiostat and an FRA frequency response analyzer in the frequency range of 0,03-50 kHz;

- galvanostatic electrolysis was performed using stabilized DC sources B5-50.

Studies of the structure and composition of the obtained sediments were performed using modern physicochemical methods of analysis:

- X-ray phase analysis of coatings was performed using the device DRON -3;

- surface morphology and elemental composition of the obtained coatings were examined using a scanning electron microscope;

- Vickers microhardness was determined on a PMT-3 hardness tester.

Mathematical processing of experimental data was carried out by methods of experiment planning and mathematical statistics using Microsoft Office Excel software package.

The third section covers the study by LVA and impedance spectroscopy of the kinetics of electrodeposition processes from simple (sulfate) and complex (ammonia-trilonate) electrolytes of coatings with cobalt and cobalt alloys, in particular Co-Mo alloy, composite coating of Co-Mo-TiO₂ and electrolyganate.

Studies of this section have yielded the following results:

- the process of electroreduction of cobalt ions from a simple electrolyte is irreversible. Limiting stage - charge transfer;

- with the addition of ligands, molybdenum salt and titanium dioxide there is a change in the mechanism of the cathode process. The reaction mechanism is determined by a preliminary first-order chemical reaction;

- the values of the order of the reaction confirmed that when adding ligands to the electrolyte, the process becomes multi-stage and complicated by intermediate stages;

- calculated values of activation energy indicate that the process in the system "Na₂SO₄ - CoSO₄" is limited by the electrochemical stage, but in the formation of cobalt complexes in the electrolyte, the process is slowed down by the chemical stage;

- during electrodeposition of molybdenum coating is the reduction of molybdate oxoions to intermediate oxidation states;

- the results of impedance spectroscopy in the deposition of Co-Mo and Co-Mo-TiO₂ precipitates indicate the presence of kinetic and diffusion complications in the mechanism of the cathode process due to the reduction of molybdenum oxoanions according to the film adsorption theory.

The fourth section substantiates the compositions of electrolytes for the production of galvanic alloy Co-Mo with the ability to control microhardness, catalytic activity and corrosion resistance by varying the molybdenum content in the alloy. The structure, phase and elemental composition of Co-Mo and

Co-Mo-TiO₂ coatings have been studied. The influence of the electrolysis regime on the content of sludge components is analyzed.

According to the research of this section, the following results were obtained:

- current output depends on the mode of electrolysis and the concentration of electrolyte components;

- the molybdenum content in the Co-Mo precipitate decreases with increasing current density and increasing pH. The highest content of Mo 85 % by weight in the alloy is observed at $j = 1 \text{ A/dm}^2$ and within $\text{pH} = 2-4$;

- the obtained coatings are well adhered to the base, sufficiently uniform and fine-crystalline;

- the results of X-ray phase and elemental analysis indicate the presence in the coating of elements of cobalt, molybdenum and titanium, their compounds in the form of oxides and intermetallics in significant quantities;

- the results of scanning microscopy revealed a highly developed surface structure of the composite coating;

- the content of components significantly depends on the current density and pH of the electrolyte.

The fifth section presents studies of functional properties, such as microhardness, catalytic activity in the reaction of hydrogen evolution in solutions with different pH values, corrosion resistance in chloride and hydroxide solutions, anodic behavior of the obtained coatings in solutions with a wide pH range.

According to the results of research, the following data were obtained:

- the presence of molybdenum in the electrolyte leads to an increase in the hardness of the coatings - the highest hardness of 429 kg/mm^2 has an alloy Co50-Mo50. In terms of microhardness (416 kgf/mm^2), the composite coating of Co-Mo-TiO₂ is almost not inferior to the Co-Mo alloy;

- the highest electrocatalytic activity in the reaction of hydrogen evolution in an aqueous solution of 0,1 M and 1 M NaOH has an alloy of Co-Mo with a molybdenum content of 25 wt. %. The introduction of titanium dioxide leads to a

significant increase in the catalytic activity of Co-Mo-TiO₂ in comparison with the alloy of Co-Mo in solutions of H₂SO₄, NaOH, Na₂SO₄;

– Co-Mo alloys corrosion-resistant in chloride solutions (3 % NaCl; 5 % HCl);

– Co-Mo-TiO₂ coatings are corrosion-resistant in 1 M NaOH solutions and 0,1 M NaOH and 0,1 N H₂SO₄ and Na₂SO₄ solutions;

– the anodic behavior of coatings containing molybdenum and titanium dioxide is similar to the anodic behavior of cobalt coatings, except for the potential values of the critical points of the polarization dependences; the values of corrosion current of molybdenum sludges and composite coatings are much lower than cobalt.

The sixth section offers maps of technological processes of deposition of Co-Mo and Co-Mo-TiO₂ coatings with indication of basic and auxiliary operations, electrolyte compositions, processing modes.

Key words: alloy, composite coating, cobalt, molybdenum, titanium dioxide, process kinetics, linear voltammetry, polarization, impedance spectroscopy, X-ray phase analysis, elemental analysis, surface structure, microhardness, catalytic activity, technology.

LIST OF THE APPLICANT'S PUBLICATIONS

Scientific works in which the main scientific results of the dissertation are published:

1. Epifanova A.S. 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.

2. Epifanova A.S. Corrosion of Cobalt-Molybdenum Alloys in Chloride Solutions / [V.V. Shtefan, O.O. Smyrnov, A.O. Bezhenko, A.S. Epifanova, N.O. Kanunnikova, M.M. Metenkanych, S.A. Knyazev] // *Mater. Sci.* – 2019. – Vol. 54, Issue 4, P. 512–518.

3. Yepifanova A.S. Voltamperometriia osadzhennia splavu Co–Mo / [V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, O.V. Kobziev, M.M. Metenkanych] // Visnyk NTU «KhPI». – Kh.: NTU «KhPI». – 2018. – № 39 (1315). – S. 80-83.

4. Yepifanova A.S. Mekhanizm katodnykh reaktsii osadzhennia splavu Co-Mo / [V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, M.M. Metenkanych, A.D. Poimanov, T.V. Shkolnikova] // Zapysky Tavriiskoho natsionalnogo universytetu im. V.I. Vernadskoho. Ser.: Tekhnichni nauky. – 2019. – T. 30 (69). – № 1, ch. 2. – S. 51-56.

5. Yepifanova A.S. Strukturno-fazovyi sklad kompozytsiinoho splavu Co–Mo–TiO₂ / [V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, M.M. Metenkanych, T.V. Shkolnikova] // Zapysky Tavriiskoho natsionalnogo universytetu im. V.I. Vernadskoho. Ser.: Tekhnichni nauky. – 2019. – T. 30 (69). – № 2, ch. 1. – S. 131-135.

6. Bulhakova A.S. Perspektyvni elektrodni materialy dlia palyvnykh elementiv / [V.V. Shtefan, A.S. Bulhakova, A.D. Poimanov, S.A. Leshchenko] // Zapysky Tavriiskoho natsionalnogo universytetu im. V.I. Vernadskoho. Ser.: Tekhnichni nauky. – 2020. – T. 31 (70). – № 1, ch. 2. – S. 92-95.

Published works of approbation nature:

7. Yepifanova A.S. Modelnye predstavlenye o mekhanizme elektrokhimycheskoho synteza funktsyonalnykh pokrytyi / [V.V. Shtefan, A.Iu. Smyrnova, T.V. Shkolnykova, T.V. Melnyk, A.S. Yepifanova, T.N. Tokaichuk, A.V. Krech, S.V. Sheviakyn, A.A. Smyrnov, V.A. Zuek, R.A. Rud] // Zbirnyk naukovykh prats «Suchasni problemy elektrokhimii: osvita, nauka, vyrobnytstvo». – Kharkiv: NTU «KhPI», 2015. – S. 134-135.

8. Yepifanova A.S. Elektrolitychne osadzhennia splavu kobalt-molibden / [A.S. Yepifanova, V.V. Shtefan]// IKh Mizhnar. nauk.-prakt. stud. konf. mahistrantiv, 05–08 kvitnia 2016 r.: tez. dop. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2016. – Ch.II. – S. 223.

9. Yepifanova A.S. Katodne vidnovlennia splavu Co-Mo / [A.S. Yepifanova, V.V. Shtefan] // Informatsiini tekhnolohii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia: KhKhIV Mizhnar. nauk.-prakt. konf., 18-20 travnia 2016r.: tez. dop. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2016. – Ch. II. – S. 214.

10. Yepifanova A.S. Voltamperometryia $d^4 - d^{10}$ metallov / [V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, A.M. Manuilov, Yu.Iu. Kuchma, N.A. Kanunnykova] // Sovremennyye elektrokhimycheskiye tekhnolohy y oborudovanye: Mezhdunar. nauch - tekhn. konf, 24-25 noiabria 2016 r.: mater. Konf. – Mynsk, 2016. – S. 275-278.

11. Yepifanova A.S. Elektrokhimycheskoe osazhdenye splava kobalt-molybden / [N.A. Kanunnykova, V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, Y.S. Berezovskyi] // XI Mizhn. nauk.-prakt. konf. mahistrantiv ta aspirantiv, 18-21 kvitnia 2017 r.: tez. dop. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2017. – Ch.II. – S. 168-169.

12. Yepifanova A.S. Stady of morphology and microhardness of Co-Mo alloys films / [V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, I.S. Berezovskyi, T.V. Shkolnikova] // *XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik)*, May15-20 2017 ye.: materials. / Ed. By Prof. Prokopiv V.V. – Ivano-Frankivsk: Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2017, – P. 204.

13. Yepifanova A.S. Koroziina povedinka splavu Co-Mo u rozchyni NaCl / [Iu.M. Vorona, V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova] // Informatsiini tekhnolohii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia: KhKhV Mizhnar. nauk. - prakt. konf., 17-19 travnia 2017r., tez. dop. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2017. – Ch. II – S. 268.

14. Yepifanova A.S. Puty optymizatsyy elektrodnykh protsessov s uchastyem medy, serebra, kobalta, molybdena / [V.V. Shtefan, A.M. Manuilov, A.S. Yepifanova, N.A. Kanunnykova, V.D. Myronenko] // Inzynieria I technologic Naukowa I Praktyczna Naka swiatowa: problem i innowacjii: Konferencji Miedzynarodowej Naukowo-Praktycznej organizowanej dla pracownikow naukowych uczelni, jednostek naukowo-badawczych, 31.10.2017: zbiorartykulow naukowych – Warszawa, 2017. – 68-70.str.

15. Yepifanova A.S. Doslidzhennia katodnoho protsesu osadzhennia splavu Co-Mo metodom impedansnoi spektroskopii / [M.M. Metenkanych, V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova] // KhII Mizhn. nauk.-prakt. konf. mahistrantiv ta aspirantiv, 17-20 kvitnia 2018 r.: tez. dop. – Kharkiv: NTU «KhPI», – 2018. – Ch.III. – S. 75-76.

16. Yepifanova A.S. Anodna povedinka splava Co-Mo u kyslomu ta neutralnomu seredovyschakh / [M.M. Metenkanych, V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, V.D. Myronenko] / Informatsiini tekhnologii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia: KhKhVI Mizhnar. nauk. - prakt. konf., 16-18 travnia 2018r.: tez. dop. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2018. – Ch. II. – S. 269.

17. Yepifanova A.S. Strukturno-fazovyi sostav molybden- y tytansoderzhashchikh pokrytyi / [V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, N.A. Kanunnykova] // Sovremennye elektrokhimicheskiye tekhnolohy y oborudovanye.: Mezhdunar. nauch - tekhn. konf., 13-17 maia 2019 h.: mater. konf. – Mynsk, 2019. – S. 286-290.

18. Yepifanova A.S. Rentshenofazovyi analiz kompozytsiinoho pokryttia Co-Mo-TiO₂ / [V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, M.M. Metenkanych] // Informatsiini tekhnologii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia: KhKhVII Mizhnar. nauk. - prakt. konf., 15-17 travnia 2019r.: tez. dop. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2019. – Ch. II.– S 375.

19. Yepifanova A.S. Doslidzhennia mikrotverdosti kompozytsiinoho splavu Co-Mo-TiO₂ / [A.D. Poimanov, V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, M.M. Metenkanych] // KhI Vseukr. nauk. konf. studentiv ta aspirantiv «Khimichni Karazinski chytannia – 2019», 22-24 kvitnia 2019 r.: tez. dop. –Kharkviv: KhNU imeni V. N. Karazina, 2019, – S. 35-36.

20. Yepifanova A.S. Vplyv rezhymu elektrolizu na morfolohiiu ta elementnyi sklad Co-Mo-TiO₂ pokryttiv / [V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, A.D. Poimanov] // KhVII nauk. konf. «Lvivski khimichni chytannia -2019», 2-5 chervnia 2019 r.: zbirn. nauk. prats / Vydavnychiy tsentr Lvivskoho natsionalnoho universytetu imeni Ivana Franka, Lviv, 2019. – S. U 48.

21. Bulhakova A.S. Elektrokhimichniy impedans kompozytsiinoho pokryttia Co-Mo-TiO₂ / [A.S. Bulhakova] // Mizhn. nauk.-prakt. konf., prysviachena 80-richchiu kafedry khimii KhNUMH im. O. M. Beketova, 7–8 lystopada 2019 r.: tez. dop. – Kharkiv: KhNUMH im. O. M. Beketova, 2019, – S. 147.

Published works that additionally reflect the scientific results of the dissertation:

22. Pat. na vynakhid 112925 Ukraina, MPK C25D 3/12, C25D 3/56, C25D 3/52. Elektrolit dlia nanesennia pokryttia kobalt-molibden / Shtefan V.V., Yepifanova A.S., Krech A.V.; zaiavnyk ta vlasnyk patentu NTU «KhPI». – a201307706; zaiavl.20.04.2015; opubl. 10.11.2016, Biul. № 21.

23. Pat. na kor. mod. 139063 Ukraina, MPK C25D 3/56, C25D 3/52, C25D 3/12. Elektrolit dlia nanesennia pokryttia kobalt-molibden-dioksyd tytanu / Shtefan V.V., Yepifanova A.S., Metenkanych M.M.; zaiavnyk ta vlasnyk patentu NTU «KhPI». – u201903749; zaiavl.11.04.2019; opubl. 26.12.2019, Biul. № 24.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1 ОЦІНКА СУЧАСНОГО СТАНУ ПРОБЛЕМИ ОДЕРЖАННЯ	
ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ.....	15
1.1 Бінарні металеві покриття на основі кобальту та молібдену.....	15
1.2 Осадження функціонального сплаву Co-Mo.....	21
1.3 Тернарні покриття на основі кобальту та молібдену .	35
1.4 Композиційні покриття Co-Mo-TiO ₂	40
1.5 Вибір напрямку досліджень. Постановка задач дослідження.....	44
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	
2.1 Підготовка поверхні зразків.....	47
2.2 Електрохімічне осадження	48
2.3 Дослідження катодного процесу осадження покриттів.....	49
2.4 Дослідження морфології поверхні	65
2.5 Рентгенофазові дослідження	66
2.6 Дослідження мікротвердості.....	68
2.7 Дослідження каталітичної активності.....	69
2.8 Дослідження корозійної поведінки	70
РОЗДІЛ 3 МЕХАНІЗМ ОСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ	
Co-Mo та Co-Mo-TiO ₂	75
3.1 Вольтамперометрія відновлення іонів кобальту в простих та комплексних електролітах	76
3.2 Електрохімічне відновлення оксоаніонів молібдену.....	86
3.3 Вольтамперометрія осадження покриття Co-Mo та Co-Mo-TiO ₂	88
3.4 Визначення енергії активації.....	89
3.5 Визначення лімітуючої стадії методом імпедансної спектроскопії.....	91

3.6 Загальна схема процесу осадження покриттів.....	98
3.7 Висновки.....	99

РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ

Co-Mo ТА Co-Mo-TiO ₂	101
4.1 Вплив режиму електролізу на ВС осадження покриття	101
4.2 Вплив режиму електролізу на швидкість осадження	104
4.3 Вплив режиму електролізу на вміст тугоплавкого компонента в покритті.....	105
4.4 СЕМ	106
4.5 Структура та морфологія	107
4.6 РФА.....	110
4.7 Анодний процес.....	113
4.8 Висновки.....	114

РОЗДІЛ 5 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ПОКРИТТЯ Co-Mo ТА Co-Mo-TiO ₂	115
5.1 Дослідження мікротвердості.....	115
5.2 Електрокаталітична активність	118
5.3 Визначення корозійної стійкості методом імпедансної спектроскопії.....	126
5.4 Визначення корозійної стійкості методом ЛВА.....	134
5.5 Висновки.....	146

РОЗДІЛ 6 ТЕХНОЛОГІЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ

ПОКРИТТІВ Co-Mo та Co-Mo-TiO ₂	150
6.1 Характеристика технологічного процесу осадження покриття	151
6.2 Карта технологічного процесу.....	157
6.3 Функціональні показники покриттів.....	158
6.4 Висновки.....	160

ВИСНОВКИ.....	161
---------------	-----

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	164
ДОДАТКИ.....	184