
Сахненко Микола Дмитрович

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

Каракуркчі Ганна Володимирівна

Д-р. техн. наук, старший дослідник
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна

Корогодська Алла Миколаївна

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

Єрмоленко Ірина Юріївна

Д-р. техн. наук, старший дослідник
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна

Яр-Мухамедова Гульміра Шаріфовна

Д-р. техн. наук, професор
Інститут експериментальної і теоретичної фізики
Казахського національного університету ім. Аль-Фарабі, Казахстан

ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МЕТАЛ-ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ

***Анотація.** У роботі представлено результати досліджень зі створення металооксидних композиційних покриттів за допомогою електрохімічних технологій. Доведено можливість гнучкого керування складом покривів на основі металів підгрупи заліза з тугоплавкими металами – вольфрамом, молибденом, ванадієм, цирконієм шляхом змінення режимів і параметрів електролізу. Показано позитивний вплив ад-атомів водню на перебіг катодного процесу за рахунок підвищення виходу цільового продукту – металевої складової композиції. Показана доцільність і запропоновано сфери застосування електролітичних композиційних покривів в екологічній та енергетичній галузях.*

Вступ. В теперішній час серед гальванохімічних покриттів значну роль відіграють композитні електрохімічні покриття (КЕП) і матеріали з металевою матрицею, до складу яких в ролі другої фази інкорпоровано оксиди – алюмінію, титану, цирконію або частинки іншої природи – карбіди, бориди та ін. Застосування саме металевої матриці, яку формують на металевій підкладці, має численні переваги [1, 2].

Водночас не менш розповсюдженими є оксидні і конверсійні покриття, головним чином на вентиляльних металах – титані, цирконії, алюмінії, ніобії, танталі. В деяких галузях промислового виробництва (гетерогенний та фотокаталіз, сенсорні елементи, нано- та мікроелектроніка) до складу таких оксидних покриттів включають в ролі легувальних компонентів метали та їхні оксиди, що надає змогу суттєво поліпшувати функціональні властивості таких гетерооксидних композитів [3-5].

Основна частина. Серед практично реалізованих технологій композитних матеріалів і покриттів можна виділити численні групи способів, що різняться за принципами організації – металургійні, термоконденсаційні, просочування та випалу, полімеризації, золь-гель і т.і. Втім можна виокремити сукупність гальванохімічних методів – катодне

осадження, анодне окисдування, зокрема і плазмо-електролітне, електрофорез та ін., візитівкою яких є одностадійність, можливість реалізації на серійному обладнанні, високий рівень адаптації до автоматизації та робототехніки, гнучке керування перебігом процесу, висока продуктивність та інші, не менш значущі елементи, які роблять такі технології майже безальтернативними.

Важливою та унікальною особливістю таких технологій є інверсія природи структурних елементів металоксидних композитів (МОК) за рахунок варіації технологічних засад і параметрів синтезу [6]. Як приклад можна розглядати системи [7, 8], в яких структурні елементи «матриця» і «друга фаза» можна інвертувати за рахунок змінення режимів і параметрів електролізу та компонентного складу електролітів. Саме на таких засадах можна докорінно змінювати вміст та співвідношення окремих фаз, формувати наперед задану геометрію поверхні – від майже дзеркально блискучої до рівномірно поруватої або з високою питомою площею.

Так, зокрема, армування КЕП з нікелевою матрицею оксидом алюмінію підвищує фізико-механічні властивості композиту [9], а інкорпорування нанорозмірних металевих частинок до оксидної матриці підвищує хімічний опір КЕП в лужних середовищах і надає такому покриттю каталітичні властивості.

Якщо розглядати формування МОК за участю оксометалатів, наприклад молібдену або вольфраму, то можна з'ясувати, що відновлення оксометалат-іонів до металу відбувається стадійно через утворення оксидів в проміжному ступені окиснення. Утворені оксиди в подальшому беруть участь в наступних електрохімічних перетвореннях з формуванням уже фазового металевого осаду. Зауважимо, що значна кількість катодних реакцій ускладнена наявністю парціальної реакції виділення водню, ад-атоми якого можуть брати участь в наступному відновленні проміжних оксидів з утворенням металевого покриття. Але при цьому слід взяти до уваги і той факт, що безпосередньо електрохімічне нанесення покривів молібденом, вольфрамом і рядом інших металів з водних розчинів неможливе, в той час як з металами родини феруму вони співосаджуються в сплави, тобто покриття складу $M_1(M_2O_x)$ (де $M_1 = Fe, Co, M_2 = Mo, W, V, Zr...$) за таких умов уже не буде металевим.

При детальному аналізі впливу умов електролізу на склад та морфологію осадів було виявлено той цікавий факт, що склад осадів, зокрема вміст кисню, суттєво залежить від характеру поляризації електродів. Так, зі зміною густини струму електроосадження у межах 2-10 А/дм² в покриттях, нанесених постійним струмом, спостерігається збільшення кількості кисню, що пояснюється недостатньо повним перебігом процесів відновлення оксидів проміжних металів до металевого стану.

Для покриттів, отриманих імпульсним електролізом при зміні співвідношенні часу імпульсу до часу паузи t_i / t_n зі збільшенням густини катодного струму та при збільшенні тривалості паузи вміст кисню зменшується.

Ще одним підтвердженням вищенаведеної тези щодо впливу ад-атомів водню на перебіг катодного процесу є залежність виходу за струмом сплаву від густини струму поляризації. Цікаво відзначити, що електролітичний водень, який виділяється в суміщеній реакції, яка зазвичай вважається зайвою витратою електрики на нецільовий процес, в даному випадку являє приклад позитивного впливу на результат електролізу. Дійсно, продуктивність процесу електролітичного генерування водню залежить лише від густини струму поляризації, тому кількість електрики, що витрачається на цю реакцію, не залежить від характеру поляризації – гальваностатична чи імпульсна. В той же час вихід за струмом сплаву в імпульсному режимі на 10-15 % вище, ніж і гальваностатичному саме за рахунок позитивної ролі ад-атомів водню, які в за рахунок участі в реакції підвищують вихід цільового продукту – металевій складової композиту.

Враховуючи одержані результати можна зробити висновок, що електроосадження покриттів сплавами системи $M_1 - M_2O_x$ (де $M_1 = Fe, Co, M_2 = Mo, W, V, Zr...$) можна проводити як в гальваностатичному режимі, так і поляризацією уніполярним імпульсним струмом. Покриття, отримані постійним струмом, через значно вищу кількість кисню

віднесено до групи композитних матеріалів, а застосування імпульсного електролізу є доцільним для формування більш рівномірних металевих покриттів, в яких кількість інкорпорованої оксидної фази менша.

Саме з таких структурних елементів і формується покриття, яке містить одночасно і металеву, і металоксидну складові. Зауважимо, що за визначенням це монометалева система, в якій і оксидна фаза, і металева матриця утворені одним і тим же елементом, хоча ряд властивостей такої металоксидної системи (МОС) повною мірою відповідає визначенням синергетичних композицій за мікротвердістю, фото- і електрокаталітичними властивостями та ін. [10]. Зауважимо, що розглядати таку МОС, як взірцевий варіант інверсії структурних елементів МОК, складно, оскільки, по-перше, її утворення є результатом лише катодного процесу, хоча продуктами синтезу є і металева, і оксидна фази, та, по-друге, як відзначалось вище, неможливість осадження покриттів індивідуальними металами Mo, W та V з водних розчинів електролітів, а співосадження лише з металами групи феруму, тобто покриттів бінарними або багатокомпонентними сплавами.

Проведені дослідження щодо раціоналізації режимів електролізу склали підґрунтя для розробки варіативної схеми процесу електрохімічного осадження композиційних покриттів. Це надає можливість осаджувати композиційні покриття як цілеспрямованого призначення, так і одержувати синергетичні матеріали з комплексною реалізацією у поверхневих шарах підвищених фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей.

Результати оцінки функціональних властивостей, а саме, корозійної стійкості, мікротвердості, каталітичної активності в електрохімічній реакції відновлення водню та окиснення спиртів, фотокаталітичної активності в реакції деструкції азобарвника метилового жовтогогарячого композиційних електролітичних покриттів на основі сплавів металів підгрупи заліза з вольфрамом, молібденом, ванадієм і цирконієм, дозволяють надати рекомендації щодо практичного застосування синтезованих покриттів (рис. 1).

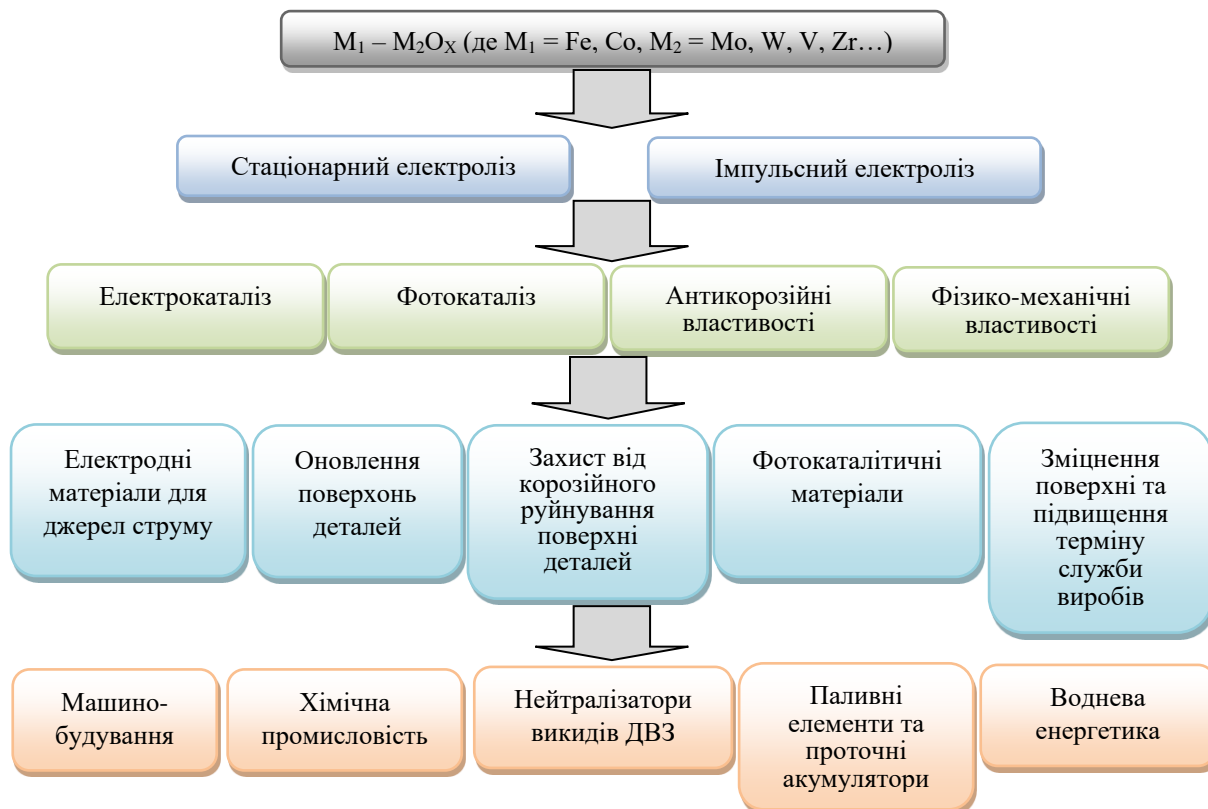


Рис. 1. Перспективні галузі застосування покриттів на основі металів родини заліза з тугоплавкими рідкоземельними елементами

Висновки. Проаналізовано вплив режимів електролізу на формування кисневмісної складової металоксидного композиту та висвітлено роль атомів водню в утворенні композитів за участю оксометалат-іонів та визначені перспективні напрямки використання отриманих матеріалів.

Список використаних джерел:

1. Tseluikin V.N. On the Structure and Properties of Composite Electrochemical Coatings. *A Review Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. Vol. 52. P. 254-266.
2. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Bohoyavlens'ka O.V., Nenastina T.O. Modeling of the Surface Treatment of Passive Metals. *Materials Science*. 2008. Vol. 44. P. 79-86.
3. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Karakurkchi A.V. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. Chapter 38, in: *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications, Springer Proceedings in Physics* 195. O. Fesenko, L. Yatsenko (Eds.), 2017. P. 507-531.
4. Yar-Mukhamedova G.Sh., Ved' M.V., Karakurkchi A.V., Sakhnenko N.D. Mixed Alumina and Cobalt Containing Plasma Electrolytic Oxide Coatings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017. Vol. 213. 012020.
5. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Gorohivskiy A., Galak O., Menshov S., Matykin O. Cobalt and Manganese Oxide Catalytic Systems on Valve Metals in Ecotechnologies. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry*: monograph / editor-in-chief V.Z. Barsukov. Kyiv, 2017. P. 214-223.
6. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Karakurkchi A.V., Mayba M.V. Inversion of Metal Oxide Composites Structural Matrixes. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry*: monograph / editor-in-chief V.Z. Barsukov. Kyiv, 2018. P. 229-236.
7. Borkar T., Harimkar S.P. Effect of electrodeposition conditions and Reinforcement Content on Microstructure and Tribological Properties of Nickel Composite Coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2011. Vol. 205. P. 4124-4134.
8. Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Protsenko V.S., Danilov F.I. Electrodeposition of Composite Fe-TiO₂ Coatings from Methanesulfonate Electrolyte. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016. Vol. 52. P. 532-537.
9. Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Ovcharenko O.O. Physicomechanical Properties of Composite Electrochemical Coatings and Foils Based on Nickel and Reinforced with Al₂O₃. *Materials Science*. 2017. Vol. 53. № 3. P. 374-384.
10. Sachanova Yu.I., Ermolenko I. Yu, Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Nenastina T.O., Yar-Mukhamedova G.Sh. Influence of the Contents of Refractory Components on the Corrosion Resistance of Ternary Alloys Based on Iron and Cobalt. *Materials Science*. 2019. Vol. 54. No. 4. P. 556-566.