

УДК 621.357

В.В. Штефан<sup>1</sup>, А.Ю. Смирнова<sup>1</sup>, Т.В. Школьникова<sup>1</sup>, Т.В. Мельник<sup>1</sup>, А.С. Епифанова<sup>1</sup>,  
Т.Н. Токайчук<sup>1</sup>, А.В.Креч<sup>2</sup>, С.В. Шевякин<sup>3</sup>, А.А. Смирнов<sup>4</sup>, В.А. Зук<sup>5</sup>, Р.А.Рудь<sup>5</sup>

## МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

<sup>1</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

<sup>2</sup>Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины

<sup>3</sup>ПАО «Коннектор»

<sup>4</sup>ПАО «Укрнафтохімпроект»

<sup>5</sup>ННЦ НТК «Ядерный топливный цикл» ХФТИ

*В работе представлены материалы по изучению механизма электрохимического синтеза сложных функциональных покрытий. Методом линейной и циклической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии исследована природа электродных реакций и установлены основные факторы, определяющие параметры режима электрохимической обработки металлических материалов. Исследован фазовый состав и каталитические свойства полученных покрытий.*

### Введение

Направленный синтез функциональных покрытий заданного состава на поверхности металлов и сплавов актуален для современной техники и химических технологий. Актуальность темы обусловлена тем, что создание новых материалов с прогнозируемыми свойствами является важным вкладом в решение многих проблем.

В данной работе представлен краткий обзор по результатам исследований, проведенных кафедрой технической электрохимии НТУ «ХПИ» в сотрудничестве с научными и производственными организациями г. Харькова, работающих в следующих направлениях: разработка новых каталитических, электрокаталитических материалов, противокоррозионных, износостойких покрытий.

Улучшение свойств синтезируемых покрытий достигается путем введения в их состав химических элементов, в частности, редких и рассеянных элементов, а также за счет использования современных электрохимических методов обработки металлических материалов.

### Экспериментальная часть

Оксидные пленки формировали на образцах из сплавов титана, серебра, циркония методом химической и электрохимической обработки. Сплавы на основе молибдена наносили на медную и стальную основу.

Покрытия формировали с помощью источника постоянного тока Б5-50 в ячейке с системой терморегуляции и непрерывного перемешивания.

Элементный состав полученных покрытий определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO-40XVP с системой микроанализа INCA Energy 350. Рентгенофазовые исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0.

Для изучения морфологии, структуры и антикоррозионных свойств полученных покрытий был использован метод импедансной спектроскопии. Импедансные измерения активной  $R_s$  и емкостной составляющей  $1/\omega C_s$  ( $\omega$  – круговая частота) проводили на электрохимической системе, представляющей собой потенциостат IPC-Pro и анализатор частотного отклика FRA в диапазоне частот от 0,03 Гц до 50 кГц по последовательной схеме замещения.

Каталитические испытания проводили в реакции окисления СО на установке проточного типа в интервале температур 20–450 °С.

### Анализ полученных результатов

Микродуговым окислением (МДО) из церийсодержащих электролитов получили пористые пленки на титане и на цирконии.

Для установления механизма процесса МДО изучены зависимости скорости изменения напряжения  $dU/dt$  от напряжения формовки при разных плотностях тока. С началом искрения наблюдается рост  $dU/dt$  до напряжения 100–150 В с последующим уменьшением. Природа лиганда определяет геометрию зависимости и её количественные характеристики.

Результаты рентгенофазового анализа полученных церийсодержащих оксидных покрытий на титане показали наличие оксидов титана в модификации рутил и анатаз (рис.1), что приводит к повышению его микротвердости в 2–3 раза.

Результаты СЭМ подтвердили наличие церия в составе оксидных слоев. Высокоразвитая структура покрытий обеспечивает хорошую реакционную способность, и учитывая свойства церия, высокую каталитическую активность: при температуре 340 °С степень конверсии СО в СО<sub>2</sub> достигает 100 %.

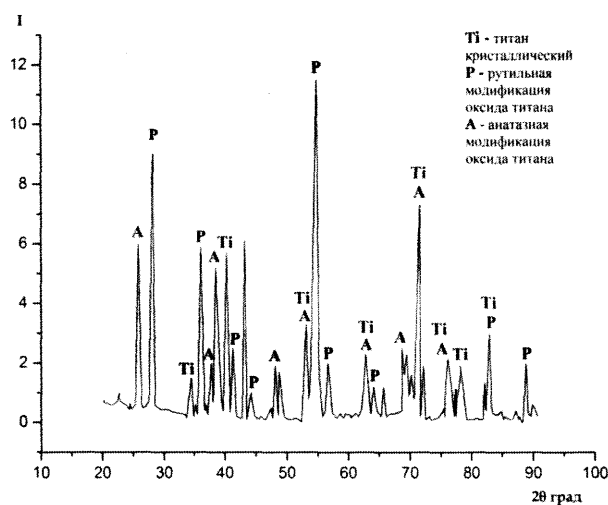


Рис. 1. Дифрактограма МДО-покрива на титані, отриманого із церійсодержащого сульфатнокислового електроліта

Методом поляризаційних вимірювань встановлено, що вміст молибдена в гальванічному сплаві зсуває потенціали критичних точок кривої в електроположителюю або отрицательную область, це суттєво впливає на швидкість утворення оксидної плівки на сплаві і на її захисні властивості. Електродні реакції, що протікають на поверхні молибденового сплаву при катодній поляризації, описуються схемою Войта, а процес виділення водороду лімітується стадією переносу заряду. При потенціалі вільної корозії введення молибдена змінює еквівалентну схему Ешлера-Рэндолса на схему Войта, величина опору переносу заряду зменшується. Електродні реакції на металічному електроді при анодній поляризації описуються схемою Ешлера-Рэндолса, в склад еквівалентної схеми входять опір переносу заряду і імпеданс Варбурга. Тому реакція окислення металу описується сумішної кінетикою, процес лімітується стадією іонізації і відтоком катіонів металу від поверхні електроду в об'єм розчину.

На основі даних поляризаційних вимірювань встановлено механізм електродних реакцій, вклю-

#### MODEL CONCEPTION BY MECHANISM OF ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF FUNCTION COATINGS

V.V. Shtefan, A.Yu. Smirnova, T.V. Shkolnikova, T.V. Melnik, A.S. Epifanova, T.N. Tokaichuk, A.V. Krech, S.V. Shevyakin, A.A. Smirnov, V.A. Zyk, P.A. Rud

In work materials by research of the mechanism of electrochemical synthesis of complex function coatings are presented. The nature of electrode reactions research by method of linear and cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and main factors determining characteristic of electrochemical processing conditions of metal materials are determined. Phase compound and catalytic properties received coatings are investigated.

Key words: alloys, oxide coatings, passivation, impedance, voltammetry.

чающих комплексообразование и оптимальные концентрации компонентов электролита для пассивации серебра на основе оксометаллатов. Результаты импедансных исследований демонстрируют, что разработанный состав в 2 раза эффективнее известных хроматных электролитов.

#### Заключение

На основании проведенных исследований предложены новые электролиты для пассивации, формирования оксидных слоев и покрытий сплавами.

#### Список литературы:

1. Штефан В. В. Анодна поведінка матеріалів на основі рідкісних і розсіяних елементів : навч.-метод. посіб. / В. В. Штефан, В. М. Артеменко, О. Ю. Смирнова, О. В. Богоявленська. – Х. : НТУ «ХПІ», 2014. – 102 с. 2. Пат. 87365 Україна МПК C24D 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 НТУ «ХПІ». – № u2013 07713; заявл. 17.06.2013; опубл. 10.02.2014, Бюл.№3. 3. Пат. 107117 Україна, МПК C25D 11/00, C25D 3/54. Спосіб формування оксидних покриттів на титанових сплавах / Штефан В. В., Смирнова О. Ю., Стеценко Г. В.; заявник та власник НТУ «ХПІ». – № a2013 00629; заявл. 18.01.2013; опубл. 25.11.2014. Бюл. № 22. 4. Штефан В. В. Электрохимическое формирование церийсодержащих оксидных покрытий на титане / В. В. Штефан, А. Ю. Смирнова // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т.86. – Вып.12. – С.1894–1899. 5. Herman A. The corrosion behavior of the alloy based on Ti, Zr, Al and Fe / A. Herman, V. Shtefan, A. Smirnova, V. Zuyok, R. Rud // 10th International Conference on Physics of Advanced Materials: 22–28 september 2014; book of abstracts. – Iasi, Romania, 2014. – P.141. 6. Штефан В. В. Электрохимическое формирование церийсодержащих каталитических материалов / В. В. Штефан, А. Ю. Смирнова // Перспективные материалы. – 2014. – №1. – С. 60–64. 7. Штефан В. Корозійна поведінка феросплавів та оксидних матеріалів на основі титану / В. Штефан, Б. Байрачний, А. Тульська, О. Смирнова // ФХММ. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2014. – Спецвипуск №10 – Т. 1. – С.84–88. 8. Смирнова А. Ю. Коррозійна стійкість МДО-покривів на титані, сформованих в W-, Mo-, V-, Se-содержащих електролітах / А. Ю. Смирнова, В. В. Штефан // Коррозія: матеріали, захист. – Москва: ООО «Наука и технологии». – 2014. – №8. – С.14–19.