

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ГАЛЬВАНІЧНІ ПОКРИВИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИМИ СПЛАВАМИ – ПРОЕКТУВАННЯ, СИНТЕЗ, ДІАГНОСТИКА

*М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО,
Ю. К. ГАПОН, М. О. КОЗЯР*

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

На прикладі бінарних і тернарних сплавів проаналізовані методологічні підходи до селекції легувальних компонентів, оптимізації параметрів електросинтезу і прогнозування властивостей. Встановлено вплив енергетичних параметрів електролізу на фазовий склад і морфологію поверхні гальванічних сплавів тріади заліза (залізо, нікель, кобальт) з тугоплавкими металами – вольфрамом, молібденом і цирконієм. Подано результати тестування синтезованих покриттів залежно від їх призначення, а також оцінено чинники синергізму, обумовлені взаємною дією легувальних елементів. Проаналізовано вплив складу покриттів на їх корозійну тривкість у середовищах різної кислотності та виокремлено роль кожного легувального елемента і морфології поверхні. Обґрунтовано рекомендації до використання вказаних матеріалів у різних галузях промисловості.

Ключові слова: *електролітичні сплави, покриття на основі заліза і кобальту, молібден, вольфрам, цирконій, легувальні метали, корозійна тривкість, механічна міцність, морфологія поверхні.*

Формування функціональних покриттів, що поєднують корозійну тривкість, твердість, зносотривкість і каталітичну активність, є вирішальним для створення новітніх прогресивних матеріалів. Очевидні споживчі переваги покриттів сплавами, порівняно з монометалевими аналогами, спричинили перспективи їх широкого використання, не зважаючи на низку технічних проблем. Створити необхідні аморфні сплави, нанорозмірні, нанокристалічні і наноламінатні структури, тонкошарові матеріали з велетенським магнетним опором або високотемпературною надпровідністю, мультифероїки тощо на основі тривіальних біметалевих композицій виявилось неможливим. Це спричинило в практичній гальванотехніці безальтернативний перехід до багатокомпонентних і синергетичних сплавів, яким притаманне нададитивне посилення функціональних властивостей проти сплавотвірних компонентів та композитів. Проблема загострюється через відсутність чітких алгоритмів проектування багатокомпонентних сплавів з наперед заданими споживчими властивостями, а також значну кількість емпіричних уявлень. Нові завдання потребують і нових підходів, оскільки для дизайну і використання таких покриттів слід встановити зв'язки між складом і функціональними властивостями сплавів та фундаментальними термодинамічними характеристиками сплавотвірних компонентів. До того ж необхідно врахувати багато зовнішніх і внутрішніх чинників, а також застосувати сучасні інформаційні технології. Тому, використовуючи дво- та трикомпонентні сплави, проаналізували методологічні засади вибору сплавотвірних компонентів, оптимізації режимів та параметрів електролізу, а також прогнозування кількісних показників властивостей.

Матеріали та методи досліджень. Покриви подвійними та потрійними сплавами тріади феруму та тугоплавких металів – вольфраму, молібдену і цирконію – формували на мідних та сталевих підкладках з комплексних цитратних, амонійно-цитратних та цитратно-пірофосфатних електролітів у гальваностатичному режимі та уніполярним імпульсним струмом, варіюючи тривалість імпульсу t_i та паузу t_p [1]. Склад покровів визначали рентгено-флуоресцентним аналізом на портативному (“СПРУТ”) та енерго-дисперсійному (INCA Energy 350) спектрометрах, а морфологію вивчали з допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Шорсткість поверхні – контактним методом, застосовуючи сканівний мікроскоп ACM NT-206 зі зондом CSC-37 (кантилівер В, латеральна роздільна здатність 3 nm). За 2D- та 3D-картами поверхні оцінювали розмір кристалітів, шорсткість і ступінь розвинення поверхні покровів. Їх мікротвердість вимірювали приладом PMT-3, корозійну тривкість досліджували в розчинах різної кислотності на фоні 1 M Na₂SO₄, швидкість корозії розраховували за результатами аналізу поляризаційних залежностей та імпедансної спектроскопії.

Результати та їх обговорення. Обґрунтована селекція сплавотвірних компонентів має давню історію, та попри накопичений досвід і багатий фактичний матеріал, годі шукати чітких рекомендацій до електрохімічного дизайну синергетичних сплавів. Тому вельми обґрунтованим є такий перелік утилітарних вимог до вибору сплавотвірних елементів: наявність сировинної бази; технологічні можливості рециклінгу; низька токсичність; термодинамічна сумісність і можливість співосадження в сплав; імовірність реалізації синергетичного ефекту; прогнозні оцінки очікуваних функціональних характеристик.

Існує багато суттєвих відмінностей не тільки в структурі і властивостях металургійних і гальванічних сплавів, хоча вони тісно пов’язані, а й у концентраційних співвідношеннях компонентів у них. Під час електролітичного осадження можуть формуватися сплави, які суттєво різняться фазовим складом і властивостями від одержаних термічним шляхом, що значно розширює технічні можливості електролітичних сплавів. Дослідимо вплив головних зовнішніх і внутрішніх чинників на формування властивостей багатокомпонентних покровів (рис. 1), враховуючи загальновідомий логічний кортеж: **параметри синтезу → склад → будова → властивості → функція → галузь застосування.**

До найважливіших чинників зовнішніх необхідно також віднести поля різної природи (векторні величини), серед яких: електричне (поляризація), зокрема, нестационарні режими електролізу з варіюванням амплітудних і часових характеристик; температурне, що дає можливість регулювати не тільки температуру реакційного простору, а й агрегатний стан окремих елементів (розчини–розплав–газова фаза), при цьому за швидкістю зміни температури $\Delta T/\Delta t$ вдається керувати маршрутами перетворень (пересиченням розчинів, утворенням дво- та тривимірних зародків, аморфних структур тощо); магнітне (чинник в електрохімічних процесах імовірний, однак, вивчений недостатньо); імпульс руху (штучне переміщення в окремих ланках системи, підведення реагентів або видалення продуктів електролізу); опромінювання, яке залежно від природи може призводити до радіолізу, змінювати умови електролізу або структуру і властивості поверхні та окремих фаз і навіть маршрутів перетворень тощо.

До сукупності областей визначення елементів таких електрохімічних систем необхідно додати ще область розмірних ефектів, що є результатом прояву сил як різної природи, так і різної інтенсивності впливу – за переходу від мікро- до макрорівня під час створення технологічних об’єктів, а також реалізації переходу “зверху–вниз” до мікро- і наноструктурних об’єктів, зокрема, ювенільних стадій електрохімічного осадження покровів.

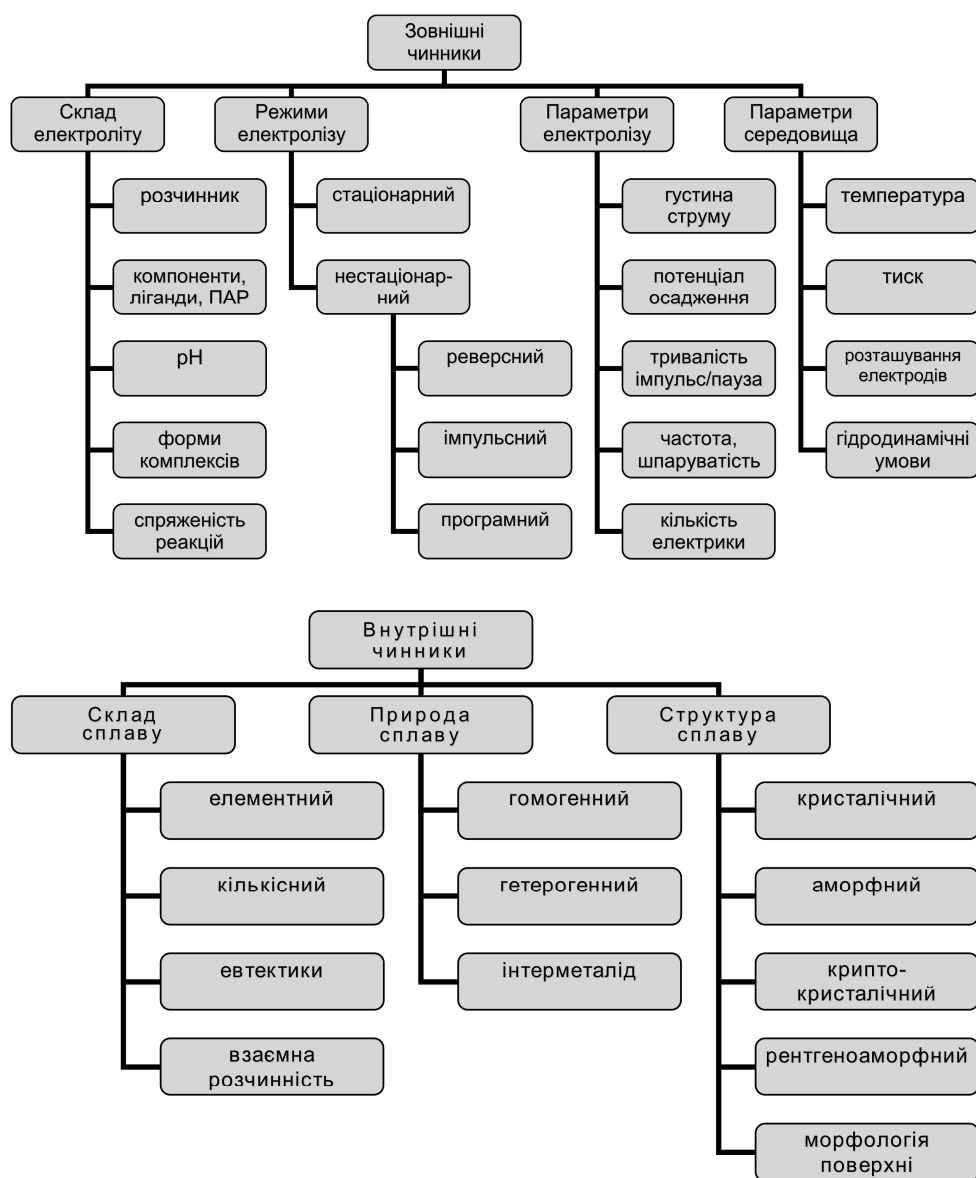


Рис. 1. Зовнішні та внутрішні чинники формування гальванічних сплавів.

Fig. 1. External and internal factors of electrolytic alloys formation.

Подані уявлення екстраполювали на функціональні гальванохімічні технології покриттів з проявом синергетичного ефекту, використовуючи дво- та трикомпонентні сплави, утворені тріадою феруму та тугоплавкими металами. За результатами попереднього прогнозування встановили імовірність реалізації синергетичного ефекту [2, 3], а експериментальні дослідження довели [4–6], що керувати складом, а отже, і функціональними властивостями електролітичних сплавів можна, змінюючи pH електроліту, співвідношення солей сплавотвірних металів у розчині та режими нанесення.

Зокрема, світлі блискучі рівномірні покриття подвійними та потрійними сплавами за участю обох тріад металів одержали з комплексних електролітів під час стаціонарного та імпульсного режимів електролізу з доволі великою швидкістю осадження (до 20 $\mu\text{m}/\text{year}$) і виходом за струмом на рівні 60...85%, що суттє-

во перевищує показники традиційних електролітів та способів нанесення покриттів сплавами феруму. Найдостовірніше відтворюють вплив режимів електролізу та природи тугоплавких металів на перебіг електрохімічних реакцій сплавотворення морфологія та топографія покриттів.

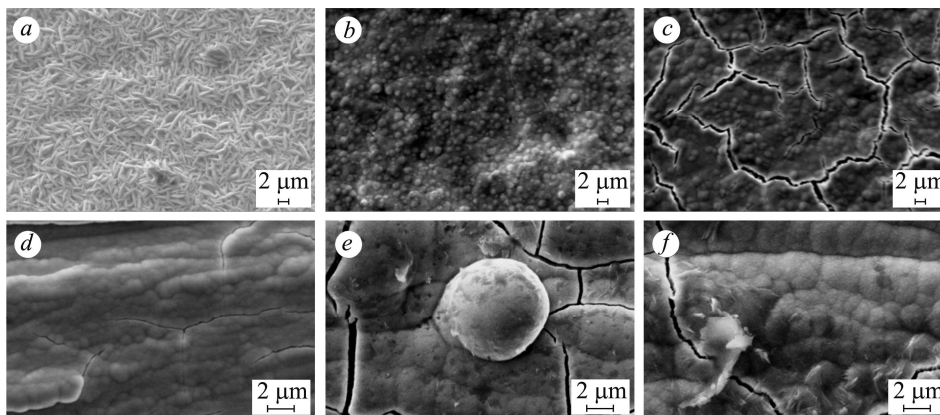


Рис. 2. Морфологія та склад (at.%) покриттів Co (a) і Co–Mo (b, c), а також Co–Mo–Zr (d–f), осаджених за густини струму 3 (a, b, d) і 8 A/dm² (c, e, f), $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 2/10$ ms, $T = 20 \dots 25$ (a–e) та 50°C (f). Збільшення у 2000 (a–c) і 5000 (d–f) разів
(a: 99,7 Co, 0,3 Mo; b: 87,1 Co, 12,9 Mo; c: 90,5 Co, 9,5 Mo; d: 75,4 Co, 21,4 Mo, 3,2 Zr; e: 79,1 Co, 18,5 Mo, 2,4 Zr; f: 86,3 Co, 10,3 Mo, 3,4 Zr).

Fig. 2. Morphology and composition (at.%) of Co (a) and Co–Mo (b, c) coatings, and also Co–Mo–Zr (d–f), deposited with current density 3 (a, b, d) and 8 A/dm² (c, e, f), $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 2/10$ ms, $T = 20 \dots 25$ (a–e) and 50°C (f). Magnification 2000 (a–c) and 5000 (d–f) times
(a: 99.7 Co, 0.3 Mo; b: 87.1 Co, 12.9 Mo; c: 90.5 Co, 9.5 Mo; d: 75.4 Co, 21.4 Mo, 3.2 Zr; e: 79.1 Co, 18.5 Mo, 2.4 Zr; f: 86.3 Co, 10.3 Mo, 3.4 Zr).

Наприклад, рельєф поверхні бінарних покриттів Co–Mo, одержаних в імпульсному режимі з цитратно-пірофосфатного електроліту, вирізняється від кристалічної голчато-пластинчастої структури покриттів кобальтом (рис. 2a), нанесених з цитратного електроліту [6]. Після легування кобальту молібденом формується глобулярна аморфна поверхня (рис. 2b), причому аморфізатором є саме тугоплавкий метал. З підвищенням густини струму закономірно зменшується вміст молібдену і осад розтріскуються через зростання внутрішніх напружень (рис. 2c). Імпульсний електроліз дає можливість осадити потрібний сплав Co–Mo–Zr (рис. 2 d–f), який у гальваностатичному режимі одержати не вдалося [7]. Склад, морфологія та рельєф поверхні суттєво залежать не тільки від співвідношення сполук сплавотвірних компонентів у розчині, але, що важливіше, – від густини струму і температури, що дає можливість гнучко керувати якістю і властивостями матеріалів. Ці енергетичні параметри також впливають і на співвідношення вмісту основного та легувальних компонентів покриття, зокрема, з їх підвищенням зростає кількість кобальту зі зменшенням атомної частки молібдену, тоді як цирконію в межах похибки практично не змінюється. Водночас морфологія поверхні трансформується від аморфної рівномірно-глобулярної зі середнім розміром зерен до 100 nm (рис. 2d), одержаної за амплітуди струму 3 A/dm² при кімнатній температурі, до грубоглобулярної (рис. 2e) при $i = 8$ A/dm². У покриттях зростають також внутрішні напруження, що призводить до появи тріщин, однак, з підвищенням температури напруженість і кількість дефектів знижуються, причому проявляється кристалічна голчато-пластинчаста структура кобальту (рис. 2f) через суттєве зростання його атомної частки. Рентгеноструктурний аналіз синтезованих покриттів сплавами Co–Mo і Co–Mo–Zr свідчить, що одержані

осади – це лише тверді розчини заміщення на основі кобальту. Інтерметалідів у покриттях не виявили навіть після 3 h відпалу зразків з покритвом при 600°C.

У той же час електролітичні покриття Co–Mo–W, осаджені уніполярним імпульсним струмом, глобулярні, але з підвищенням амплітуди катодного струму зростає не тільки загальний вміст тугоплавких металів у сплаві, а й шорсткість поверхні і розміри агломератів за деякого зменшення вмісту неметалічних включень (рис. 3). Мікротвердість таких сплавів (850...930 N·m) більша, ніж покриттів твердим хромом, що і є проявом синергетичного ефекту [8].

Рис. 3. Морфологія і склад покриттів (wt.%) сплавами Co–Mo–W, осаджених на імпульсному струмі 4 A/dm² (a: 64,8 Co; 9,6 Mo; 16,7 W; 3,4 O; 5,5 C) та 8 A/dm² (b: 64,5 Co; 13,1 Mo; 15,5 W; 3,3 O; 3,6 C); $t_{on}:t_{off} = 1:1$.

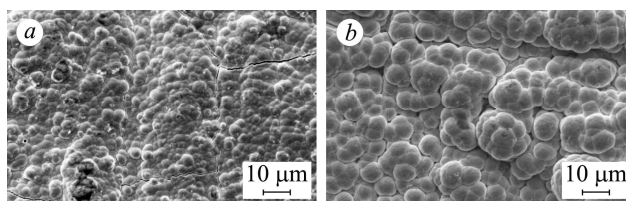


Fig. 3. Morphology and composition of Co–Mo–W coatings (wt.%) deposited by pulse current 4 A/dm² (a: 64.8 Co; 9.6 Mo; 16.7 W; 3.4 O; 5.5 C) and 8 A/dm² (b: 64.5 Co; 13.1 Mo; 15.5 W; 3.3 O; 3.6 C); $t_{on}:t_{off} = 1:1$.

Корозійно-електрохімічні характеристики покриттів

Матеріал електрода, вміст тугоплавких металів, wt. %		E_{corr} , V			Швидкість корозії k_h , mm/year		
		pH 3	pH 7	pH 11	pH 3	pH 7	pH 11
Сталь 20		-0,62	-0,56	-0,43	1,85	0,93	0,12
Fe–Mo–W	17,3 Mo; 12,3 W	-0,26	-0,32	-0,34	0,039	0,039	0,028
Co–Mo–Zr	18,5 Mo; 2,4 Zr	-0,46	-0,50	-0,47	0,001	0,002	0,003
Co–Mo–W	16,1 Mo; 13,8 W	-0,22	-0,41	-0,47	0,001	0,002	0,008

Корозійна поведінка досліджуваних покриттів сплавами залежить не тільки від складу матеріалу і морфології поверхні, а й від pH випробуваних розчинів. У кислому середовищі швидкість корозії сплавів знижується зі зростанням вмісту тугоплавких компонентів, що спричинено утворенням нерозчинних кислотних оксидів. Водночас високу хімічну тривкість у лужних і нейтральних середовищах забезпечують оксиди кобальту. За глибинним показником корозії k_h синтезовані тернарні сплави з вмістом цирконію не менше 2 at.% відносяться до групи 1 – “дуже стійкі”, тому їх можна рекомендувати як захисні або бар’єрні покриття для агресивних середовищ.

ВИСНОВКИ

Запропоновано методологію створення багатокомпонентних сплавів з широким спектром поліпшених функціональних властивостей після синергетичного ефекту. На прикладі дво- та трикомпонентних сплавів на основі тріади феруму (ферум, нікель, кобальт) з тугоплавкими металами (вольфрамом, молібденом і цирконієм) проаналізовано методологічні засади вибору сплавотвірних компонентів, оптимізації режимів та параметрів електролізу. Обґрунтовано головні зовнішні чинники, що впливають на склад і структуру та обумовлюють властивості багатокомпонентних сплавів, оцінено їх роль у формуванні металевих осадів. Оцінено внесок енергетичних параметрів електролізу на елементний і фазовий склад та морфологію поверхні сплавів, вивчено їх вплив на виникнення та інтен-

сивність внутрішніх напружень в осадах. Наведено результати тестування синтезованих покриттів за фізико-механічними та корозійно-електрохімічними показниками, проаналізовано вплив складу покриттів на їх корозійну тривкість у середовищах різної кислотності і висвітлено роль окремих сплавотвірних компонентів та морфології поверхні.

РЕЗЮМЕ. На прикладі бінарних і тернарних сплавів проаналізовані методологічні підходи до селекції легируючих компонентів, оптимізації параметрів електролізу та прогнозування властивостей. Встановлено вплив енергетичних параметрів електролізу на фазовий склад і морфологію поверхні гальванічних сплавів триади заліза (залізо, нікель, кобальт) з тугоплавкими металами – вольфрамом, молибденом і цирконієм. Приведені результати тестування синтезованих покриттів у залежності від їх призначення, а також оцінені фактори синергізму, обумовлені взаємним впливом легируючих елементів. Проаналізовано вплив складу покриттів на їх корозійну стійкість в середовищах різної кислотності і відзначено роль кожного з легируючих елементів і морфології поверхні. Обґрунтовані рекомендації щодо використання вказаних матеріалів в різних галузях промисловості.

SUMMARY. Methodological principles of alloying components selection, optimization of electrolysis parameters as well as prediction of the properties are analyzed using the example of double and triple alloys. The list of the main external factors that affect the composition, structure and determine the properties of multicomponent alloys is provided. Their role in the formation of metal deposits is analyzed. The contribution of energy electrolysis parameters into phase composition and surface morphology of the alloys formed by iron triad (iron, nickel, cobalt) with refractory metals – tungsten, molybdenum and zirconium are established. The results of the testing of the synthesized coatings, depending on their application and synergy factors caused by mutual influence of alloying elements are presented. The influence of coatings composition on their corrosion resistance in environments of varying acidity is analyzed and the role of individual alloying components and surface morphology is shown. Recommendations for the use of such materials in various industries are grounded.

1. *Ведь М. В., Сахненко М. Д.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2010. – 272 с.
2. *Ведь М. В., Сахненко М. Д.* Прогнозування функціональних властивостей електролітичних сплавів // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 4 (1). – С. 107–109.
3. *Сахненко Н. Д., Ведь М. В.* Гальваніческие сплавы: философия синергизма // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – С. 17–20.
4. *Sakhnenko M. D., Ved M. V., and Bairachna T. M.* Electrolytic alloys: origin of synergetic effects // Applied physico-inorganic chemistry. – Simferopol: DIP, 2013. – 54 p.
5. *Ведь М. В., Сахненко М. Д., Ведь М. М.* Моделирование каталитической активности гальванічних сплавів із застосуванням штучних нейронних мереж // Вопросы химии и хим. технологии. – 2008. – № 2. – С. 169–173.
6. *Electrodeposited Cobalt Alloys as Materials for Energy Technology / M. Glushkova, T. Bairachna, M. Ved, M. Sakhnenko // MRS Proceeding.* – 2013. – V. 1491. – mrsf12-1491-c08-15 doi:10.1557/opl.2012.1672.
7. *Electrodeposition of catalytic ternary cobalt based coatings / M. V. Ved, N. D. Sakhnenko, M. A. Glushkova, Yu. K. Hapon, M. A. Kozyar // Вопросы химии и хим. технологии.* – 2015. – № 5. – С. 4–11.
8. *Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten / A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, I. Yu. Yermolenko, S. I. Zyubanova, Z. I. Kolupayeva // Functional Materials.* – 2015. – 22, № 2. – P. 181–187.

Одержано 21.06.2016