

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.357

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2019.86.1.49

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ТЕРНАРНІ СПЛАВИ КОБАЛЬТУ

¹Ненастіна Т.О., ²Ведь М.В., ²Сахненко М.Д., ²Проскуріна В.О.¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Анотація. Обговорюються функціональні властивості тернарних сплавів Co-Mo-W і Co-Mo-Zr, осаджених у гальваностатичному й імпульсному режимах з пірофосфатно-цитратних електролітів. Електролітичні покриття відрізняються рівномірно розвиненою поверхнею та високим опором корозії. Установлено фізико-механічні властивості покриттів Co-Mo-W.

Ключові слова: потрійні сплави, мікротвердість покриттів, функціональні властивості, морфологія поверхні, корозійна стійкість.

Вступ

У наш час відбувається стрімкий розвиток альтернативної енергетики, нових напрямів у мікроелектроніці, дизайні компактного обладнання та приладів, природоохоронних технологій тощо. Усе це неможливо без використання новітніх матеріалів з широким спектром функціональних властивостей. Одним із шляхів їх створення є формування на поверхні традиційних конструкційних матеріалів тонких шарів електролітичних покриттів, яким властиві корозійна стійкість, твердість, жаростійкість, каталітична активність.

Гальванічні покриття поверхні деталей широко поширені в автомобілебудуванні та авторемонтному виробництві. Такі покриття використовуються для відновлення поверхні зношених деталей, захисту металевих конструкцій від корозії, як декоративне оздоблення тощо.

У зв'язку з цим перспективними є електрохімічні методи нанесення покриттів потрійними сплавами, які забезпечують гнучке управління складом, морфологією і, як наслідок, функціональними властивостями покриттів за рахунок варіювання природи електролітів і режимів електролізу.

Аналіз публікацій

Вибір компонентів для електролітичних сплавів базується на аналізі фізико-хімічних властивостей окремих металів термодинамічної стабільності, спорідненості до водню, кисню і низки інших елементів [1]. На даний час досить затребуваними є матеріали на основі кобальту [2] з легуючими домішками тугоплавких металів (воль-

фраму й молібдену) [3, 4]. Такий вибір пояснюється насамперед високою акцепторною ємністю перерахованих металів, їх здатністю до пасивації та утворення полівалентних оксидів, що обумовлює каталітичну активність, механічну міцність [5, 6] і корозійну стійкість. Додаткове розширення таких функціональних властивостей можливе за рахунок легування поверхневого шару цирконієм [7].

Мета і постановка завдання

Дослідження впливу якісного складу сплаву на корозійну стійкість і мікротвердість покриттів на основі кобальту з тугоплавкими металами стало предметом цієї статті.

Методика

Корозійну стійкість і морфологію поверхні досліджували на електродах з електролітичними покриттями тернарними сплавами завтовшки ~ 5 мкм, складу, ат. %: Co_{69,0}-Mo_{24,0}-W_{7,0} і Co_{78,5}-Mo_{19,0}-Zr_{2,5}.

Покриття наносили з комплексних пірофосфатно-цитратних електролітів на підкладку зі сталі 20. Електроосадження проводили уніполярним та імпульсним струмом за умови варіювання температури, густини струму, частоти та шпаруватості імпульсів. Склад сплавів визначали рентгенофлуоресцентним аналізом на портативному спектрометрі «Спрут». Рельєф і морфологію поверхні аналізували за даними сканувальної електронної (СЕМ) та атомно-силової мікроскопії (АСМ).

Корозійну стійкість покриттів досліджували методом електродного імпедансу в

модельному розчині 0,25 М NaOH. Спектри електрохімічного імпедансу (CEI) реєстрували у двоелектродній комірці з електродами площею 1 cm^2 , що були розташовані на відстані 1 см один від одного на електрохімічному модулі Autolab-30 моделі PGSTAT301N Metrohm Autolab, оснащеному модулем FRA-2 (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот змінного струму 10^{-2} - 10^6 Гц. Управління модулем здійснювали за допомогою програми Autolab 4.9 за стандартною процедурою з подальшим обробленням у пакеті Zview 2.0. Моделювання будови межі розділу фаз здійснювали методом еквівалентних схем. Виміри проведені за умови температури 18 ± 1 °С.

Мікротвердість за Віккерсом (H_v) визначали методом вдавлення алмазної піраміди на твердомірі ПМТ-3, коли навантаження становило $P = 0,2$ кг і час витримки 10 с. Товщина покриттів сплавами для аналізу дорівнювала не менше ніж 30 мкм.

Результати та їх обговорення

Отримані покриття відрізняються рівномірно розвинутою поверхнею, однак слід відзначити наявність на поверхні сітки тріщин унаслідок внутрішніх напружень у разі досить високого вмісту тугоплавких компонентів (рис. 1, 2 а).

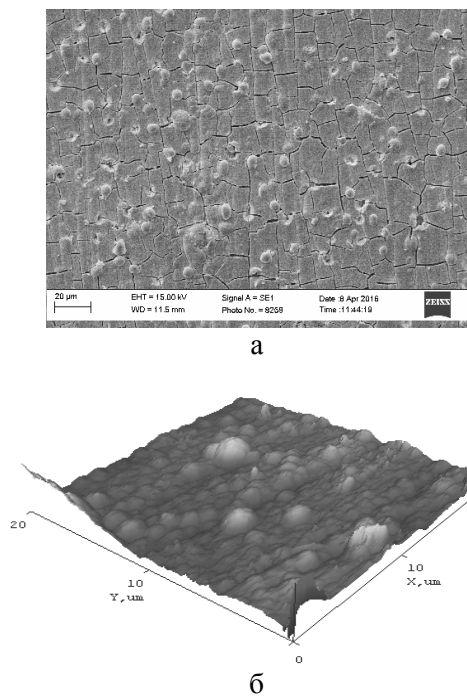


Рис. 1. СЕМ фото (а) і 3D карти поверхні (б) покриттів Co-Mo-Zr

За результатами аналізу даних АСМ слід зазначити, що більш глобулярну і розвинену поверхню мають сплави Co-Mo-Zr (рис. 1 б) порівняно з Co-Mo-W (рис. 2 б).

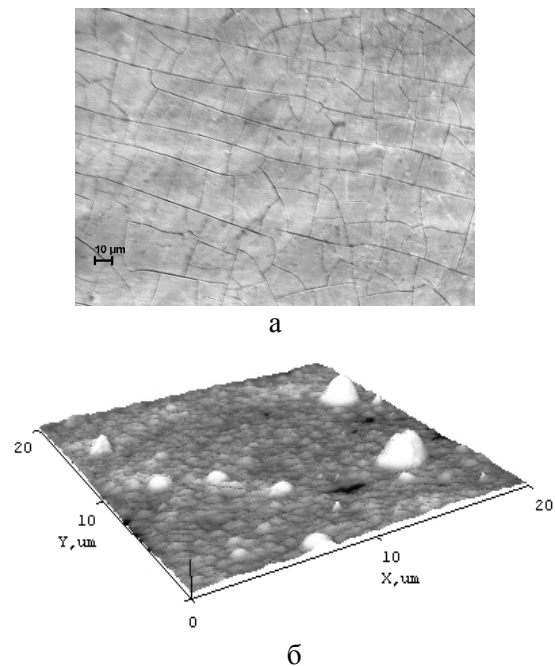


Рис. 2. СЕМ фото (а) і 3D карти поверхні (б) покриттів Co-Mo-W

Для забезпечення високих функціональних властивостей необхідно мати інформацію про корозійну стійкість покриттів. СЕІ електродів з покриттями тернарними сплавами (рис. 3, 4) у координатах Найквіста (рис. 3 а, 4 а) і Боде (рис. 3 б, 4 б) відображають той факт, що системи можуть бути описані модифікованою еквівалентною схемою Войта, характерною для мультифазних систем.

Параметри шорсткості поверхні R_a і R_q покриття Co-Mo-Zr, визначені на площині сканування 20×20 мкм, становлять 0,1 і 0,2 відповідно, а для сплаву Co-Mo-W вони виявляються у п'ять разів меншими – 0,02 і 0,04. Проте рельєф і ступінь розвинення поверхні залишаються сприятливими для каталітичних процесів, які відбуваються не тільки через стадію адсорбції, але й реалізуються в дифузійному режимі.

Така схема зазвичай містить елементи: R_1 – опір електроліту, L – опір індуктивності, CPE – елемент постійної фази (ємність границі розділу фаз), фарадєвський опір R_i . Елементи CPE визначають фрактальність фаз, а їх включення у протифазі вказує на лімітування стадії переносу заряду.

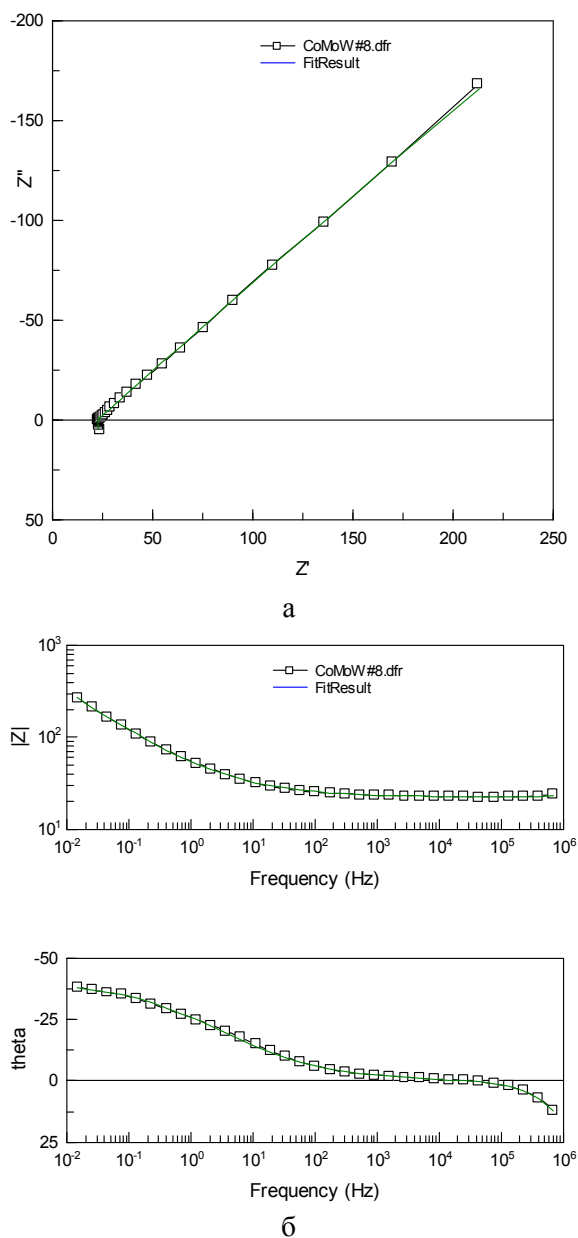


Рис. 3. Спектри електрохімічного імпедансу в координатах Найквіста (а) і Боде (б) для електрода Co-Mo-W

Опір індуктивності $L1$ обумовлено виникненням гальваноманітного ефекту Холла в ділянці високих частот, що властиво для металів змінної валентності, на поверхні яких утворюються гідратовані оксидні плівки. Виникнення гальваноманітного ефекту підтверджується переходом фазового кута в бік позитивних значень на діаграмах Боде.

Добрий збіг експериментальних даних (точки на СЕІ, рис. 3, 4 а, б) і розрахункових залежностей (суцільні лінії) свідчить про коректність підходу до оцінки корозійної поведінки електродів з покриттями.

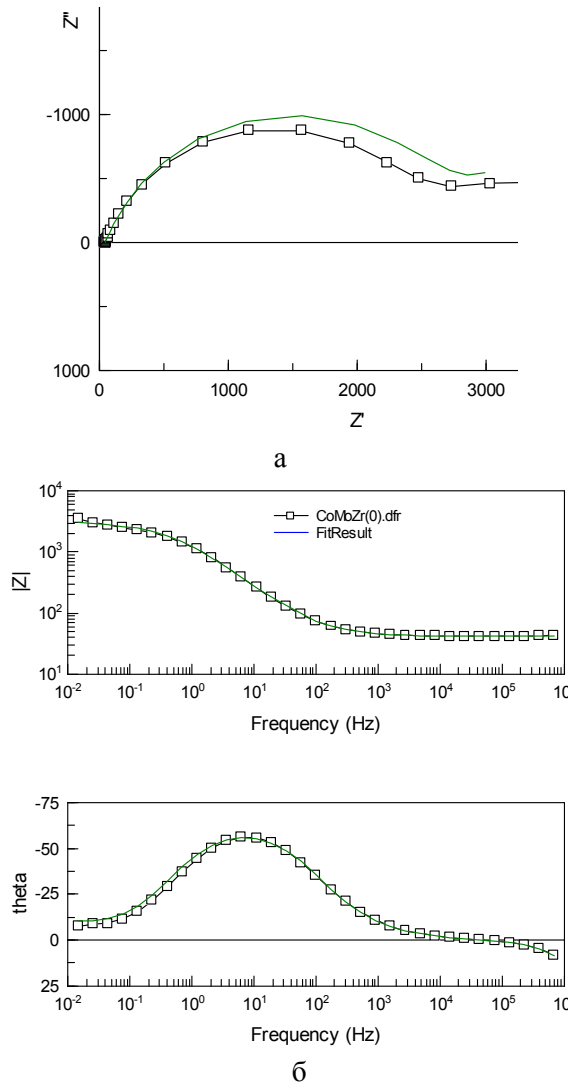


Рис. 4. Спектри електрохімічного імпедансу в координатах Найквіста (а) і Боде (б) для електрода Co-Mo-Zr

На низьких частотах 10^{-2} – 10^2 Гц еквівалентна схема електродів з покриттям Co-Mo-W містить два елементи – фарадєївський опір $R2$ і елемент постійної фази $CPE2$ (рис. 5 а), зокрема значення $CPE2$ знаходиться в межах $0,46 \pm 0,15$, що відповідає середньому значенню $0,5$ і є властивим для дифузії в тонкому шарі.

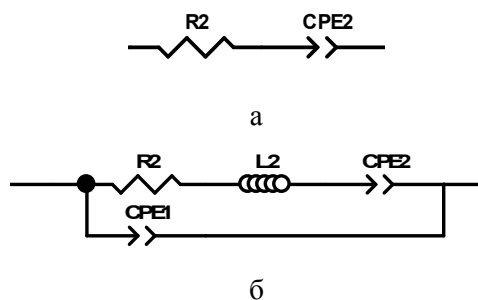


Рис. 5. Еквівалентна схема на низьких (а) і високих (б) частотах для електрода Co-Mo-W

На середніх і високих частотах 10^2 - 10^6 Гц з'являються додаткові елементи: індуктивність L_2 , пов'язана з наявністю власних магнітних властивостей зразка та другий елемент $CPE1$, що характеризує подвійний шар на межі електроліт/покриття (рис. 5 б).

Таким чином, у тонкому поверхневому шарі відбувається дифузія, і межа між плівкою і поверхнею металевої фази не перешкоджає протіканню електричного струму, оскільки абсолютні значення омичного опору коливаються в інтервалі 22–25 Ом. У той же час, за умови потенціалу вільної корозії фарадівський опір системи відповідає швидкості корозії нижче ніж 0,05 мм/рік, що свідчить про хімічну стійкість матеріалу.

Електрод з покриттям $Co-Mo-Zr$ описується більш складною еквівалентною схемою (рис. 6). У низькочастотному діапазоні крім опору електроліту $R1$ і фарадівського опору $R3$, у схему включені елементи дифузійного імпедансу Варбурга $W1$ і недосконалий конденсатор (рис. 6 а), зокрема $CPE2 = 0,76 \pm 0,7$, що характерно для емнісної поведінки системи та явища напівнескінченної дифузії.

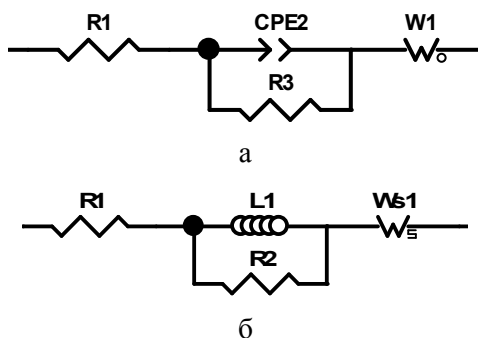


Рис. 6. Еквівалентна схема на низьких (а) і високих (б) частотах для електрода $Co-Mo-Zr$

На високих частотах включається індуктивність $L1$, що пов'язана з власними магнітними властивостями матеріалу, та дифузійний елемент Варбурга в тонкому шарі W_{s1} (рис. 6 б). Таким чином, на високих частотах недосконалий конденсатор (порувата плівка оксидів металів) проявляє власну самоіндукцію, а дифузія обмежується тонким поверхневим шаром.

Опір корозії електрода з покриттям $Co-Mo-Zr$ на порядок вищий порівняно з $Co-Mo-W$, що забезпечує глибинний показник менший ніж 0,01 мм/рік і дозволяє вважати таке покриття підвищено стійким в агресивних середовищах. Вочевидь, це пов'язано з включенням резистивних і

стехіометричних оксидів цирконію до складу поверхневих шарів.

Аналіз фізико-механічних властивостей тернарних сплавів $Co-Mo-W$ свідчить про нададитивне зростання кількісних показників, що характерно для синергетичних сплавів. Дійсно, мікротвердість покриттів $Co-Mo-W$ (MH/m^2) (рис. 7) залежно від співвідношення сплавотвірних компонентів становить 450–1100, що значно перевищує характеристики окремих компонентів [7].

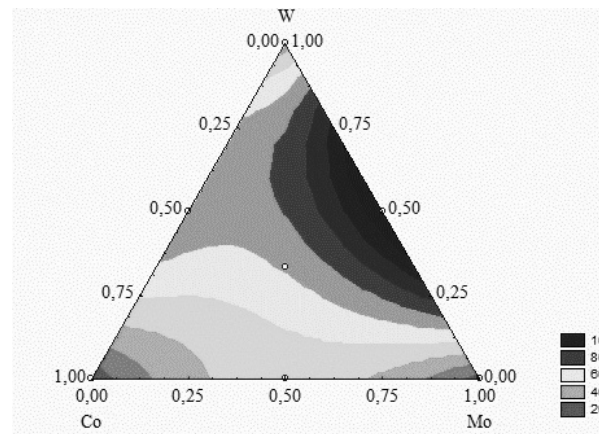


Рис. 7. Мікротвердість за Віккерсом гальванічних покриттів сплавами $Co-Mo-W$

Експериментально встановлено, що загальною тенденцією є зростання твердості покриттів сплавами $Co-Mo-W$ зі збільшенням вмісту тугоплавких компонентів.

Висновки

1. Електролітичні покриття тернарними сплавами $Co-Mo-W$ і $Co-Mo-Zr$, осадженні з комплексних пірофосфатно-цитратних електролітів на підкладку зі сталі 20 постійним або імпульсним струмом за умови варіювання параметрів електролізу, відрізняються рівномірною поверхнею, рельєф і ступінь розвинення якої сприятливі для реалізації каталітичних процесів.

2. Покриттям сплавами $Co-Mo-W$ і $Co-Mo-Zr$ притаманна висока хімічна й корозійна стійкість у лужних середовищах. За значенням глибинного показника корозії вони можуть бути віднесені за десятибальною шкалою до дуже стійких – 4 і 3 бали стійкості відповідно.

3. Мікротвердість покриттів сплавами $Co-Mo-W$ із загальним вмістом тугоплавких компонентів 25–34 мас.% дозволяє рекомендувати їх як зносостійкі для нанесення на

деталі виробів, що працюють в агресивних середовищах і за умов високих температур.

4. Високі мікротвердість і корозійна стійкість покриттів тернарними сплавами Co–Mo–W і Co–Mo–Zr дозволяють розглядати їх як перспективні електродні матеріали хімічних джерел струму, а також як заміну гальванічних покриттів хромом, що використовуються в автомобілебудуванні.

Література

1. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*. 2018. V. 445. P. 298–307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
2. Kublanovskii V.S., Yarpontseva Yu.S., Troshchenkov Yu.N. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys. *J. Applied Electrochemistry*. 2010. Vol. 8, № 3. P. 440–444.
3. Yar-Mukhamedova G. Ved' M., Sakhnenko N., Koziar M. Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies. *Applied Surface Science*. 2017. V. 421. P. 68–76. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.196.
4. Averkov I.S., Baykov A.V., Yanovskiy L.S., Volokhov V.M. Modeling of electrochemical processes in solid oxide fuel cells. *Russian Chemical Bulletin*. 2016. Vol. 65, № 10. P. 2375–2380. doi: 10.1007/s11172-016-1592-8.
5. Venkataraman H., Kunz R., Fenton M. Development of New Tolerant Ternary Anode Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003. № 1503. P. 278–284.
6. Schinder W., Koop Th., Kirschner J. Growth and magnetism of ultrathin electrodeposited cobalt films. *J. Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1999. № 208. P. 93–106.
7. Shefan V.V., Epifanova A.S., Kovalova A.A., Bairachnyi B.I. Electrolytic deposition of highly hard coatings of a Cobalt-Molybdenum alloy. *Materials science*. 2017. № 1. P. 47–54. doi: 10.1007/s11003-017-0042-6.

References

1. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. (2018) Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*, 445, 298–307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
2. Kublanovskii V.S., Yarpontseva Yu.S., Troshchenkov Yu.N. (2010) Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys. *J. Applied Electrochemistry*, 3, 440–444.
3. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Koziar M. (2017) Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies. *Applied Surface Science*, 421, 68–76.

doi 10.1016/j.apsusc.2017.01.196.

4. Averkov I.S., Baykov A.V., Yanovskiy L.S., Volokhov V.M. (2016) Modeling of electrochemical processes in solid oxide fuel cells. *Russian Chemical Bulletin*, 10, 2375–2380. doi: 10.1007/s11172-016-1592-8.
5. Venkataraman H., Kunz R., Fenton M. (2003) Development of New Tolerant Ternary Anode Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 1503, 278–284.
6. Schinder W., Koop Th., Kirschner J. (1999) Growth and magnetism of ultrathin electrodeposited cobalt films. *J. Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 208, 93–106.
7. Shefan V.V., Epifanova A.S., Kovalova A.A., Bairachnyi B.I. Electrolytic deposition of highly hard coatings of a Cobalt-Molybdenum alloy. *Materials science*. 2017. № 1. P. 47–54. doi: 10.1007/s11003-017-0042-6.

Ненастіна Тетяна Олександрівна¹, к.т.н., доц. каф. технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, тел. (057) 707-36-52, chemistry@khadi.kharkov.ua

Ведь Марина Віталіївна², д.т.н., проф. каф. загальної та неорганічної хімії, тел. (057) 707-68-32, vmv@kpi.kharkov.ua

Сахненко Микола Дмитрович², д.т.н., проф. каф. фізичної хімії, тел. (057) 707-63-27, sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Проскурин Валерія Олегівна², к.т.н., асист. каф. загальної та неорганічної хімії, тел. (057) 707-68-32, voproskurina@gmail.com

¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет, 61002, Україна, м. Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25.

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.

Функциональные тернарные сплавы кобальта

Аннотация. Обсуждаются функциональные свойства тернарных сплавов Co-Mo-W и Co-Mo-Zr, полученных в гальваностатическом и импульсном режимах из пирофосфатно-цитратных электролитов. Электролитические покрытия отличаются равномерно развитой поверхностью и высоким сопротивлением коррозии. Установлены физико-механические свойства покрытий Co-Mo-W.

Ключевые слова: тройные сплавы, микротвердость покрытий, функциональные свойства, морфология поверхности, коррозионная стойкость.

Ненастина Татьяна Александровна¹, к.т.н., доц. каф. технологии дорожно-строительных материалов и химии, тел. (057) 707-36-52, chemistry@khadi.kharkov.ua

Ведь Марина Витальевна², д.т.н., проф. каф. общей и неорганической химии, тел. (057) 707-68-32, vmv@kpi.kharkov.ua

Сакненко Николай Дмитриевич², д.т.н., проф. каф. физической химии, тел. (057) 707-63-27, sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Проскурина Валерия Олеговна², к.т.н., ассист. каф. общей и неорганической химии, тел. (057) 707-68-32, voproskurina@gmail.com

¹Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, 61002, Украина, г. Харьков, ул. Ярослава Мудрого, 25.

²Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 61002, г. Харьков, ул. Кирпичева, 2.

Functional ternary cobalt alloys

Abstract. The functional properties of ternary Co-Mo-W and Co-Mo-Zr alloys obtained in galvanostatic and pulsed modes from pyrophosphate-citrate electrolytes are discussed. The effect of the alloy nature on the corrosion resistance and micro hardness of electrode materials based on cobalt with refractory metals has been studied. The coating was applied from complex pyrophosphate-citrate electrolytes on steel substrates. The composition of the alloys was determined by X-ray fluorescence analysis via a portable Sprut spectrometer. The relief and surface morphology were analyzed according to scanning electron (SEM) and atomic force microscopy (AFM) data. The corrosion resistance of the coatings was investigated using the electrode impedance method. Vickers microhardness was determined by indentation of a diamond pyramid. The obtained coatings have a uniformly developed surface with the presence of cracks on the grid surface, which is associated with internal stress at a sufficiently high content of refractory components. The roughness parameters R_a and R_q are 0,1-0,2 for Co-Mo-Zr, and five times less for Co-Mo-W. The corrosion re-

sistance of the Co-Mo-W alloy corresponds to a corrosion rate below 0,05 mm/year, which indicates the material chemical resistance. The corrosion resistance of the Co-Mo-Zr coated electrode is an order of a higher magnitude compared to Co-Mo-W, which provides a depth indicator of less than 0,01 mm/year and allows considering such coating as a highly resistant in aggressive environments. It has been established that the general trend is the increasing hardness of Co-Mo-W alloys coatings with increasing content of refractory components. The high values of micro hardness and corrosion resistance of ternary Co-Mo-W and Co-Mo-Zr alloys coatings make it possible to consider them as a promising electrode materials of chemical current sources, and also as a replacement for chrome electroplating coatings used in automobiles.

Keywords: ternary alloys, microhardness of coatings, functional properties, surface morphology, corrosion resistance.

Nenastina Tetiana¹, Ph.D., Assoc. prof., The department of technology of road-construction materials and chemistry, tel. (057) 707-36-52, chemistry@khadi.kharkov.ua

Ved' Marina², Dr. Sci., Prof., department of general and inorganic chemistry, tel. (057) 707-68-32, vmv@kpi.kharkov.ua

Sakhnenko Nikolai², Dr. Sci., Prof., department of physical chemistry, tel. (057) 707-63-27, sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Proskurina Valeria², Ph.D., assistant, department of general and inorganic chemistry, tel. (057) 707-68-32, voproskurina@gmail.com

¹ Kharkov National Automobile and Highway University, 25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine.

² National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kyrpichova str., Kharkiv, 61002, Ukraine.