

ГЕНЕЗИС ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ СПЛАВАМИ Й ГЕТЕРООКСИДНИМИ КОМПОЗИТАМИ СИСТЕМИ FE – CO – MO

Сахненко М. Д., Корогодська А. М.

ВСТУП

Під час утворення композитних електрохімічних покриттів, зокрема під час анодного оксидування металеві матриці, синтезуються різноманітні оксидні сполуки, як моно-, так і змішані гетерооксидні, факт утворення яких іноді підтвердити дуже складно¹. Це зумовлено тим, що найчастіше такі сполуки входять до складу інтерметалідів або їх твердих розчинів, які під час рентгенофазового аналізу мають аналогічні дифрактограми з дещо зміщеними дифракційними максимумами, а рентгеноструктурний аналіз вказує лише на наявність кисню, а не утворення оксидних фаз. Застосування електронної мікроскопії в такому випадку є більш ефективним методом аналізу, але під час застосування електрохімічних методів нанесення основні складові частини покриття виділяються найчастіше в глобулоподібному вигляді із зародковими елементами упорядкування фаз, тому й такий метод дослідження не повною мірою відбиває перебіг процесів утворення основних фаз під час формування покриття.

1. Передумови проблематики дослідження

Прогнозування фазового складу металоксидних композитних електрохімічних покриттів, сформованих у режимі як катодного осадження з оксометалатвмісних електролітів, зокрема вольфраматів, молібдатів і ванадатів, так і анодних реакціях в режимі плазмо-електролітного оксидування (далі – ПЕО), можливе за допомогою методів фізичної хімії багатокомпонентних оксидних систем, які широко використовуються для визначення фазового складу композиційних оксигенвмісних матеріалів іншої природи^{2 3}.

¹ Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості : монографія / І.Ю. Єрмоленко, М.В. Ведь, Г.В. Каракуркчі, М.Д. Сахненко. Харків : ФОП Бровін О.В., 2019. 248 с.

² Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики : монографія. Харьков : ХНЭУ, 2013. 250 с.

³ Тарнопольская Р.А. Применение геометрического метода к изучению многокомпонентных систем. *Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров*. 1967. Вып. 10 (LVII). С. 3–14.

Використання такого методу можливе й доцільне також із того боку, що під час електрохімічного оксидування в режимі ПЕО в місці локалізації розряду температури сягають понад 2 000 °С, тому залежності фазового складу, які використовуються в запропонованому методі, від температури є з достатньою вірогідністю достовірними.

Серед практично важливих оксигенвмісних композитних матеріалів значне місце посідає система Fe – Co – Mo – O як основа функціональних покриттів багатоцільового призначення – корозійнотривких, магнітних, фото- й електрокаталітичних, для зміцнення поверхні й інших. Тому для керування складом, а отже, і властивостями таких матеріалів доцільно дослідити чотирикомпонентну систему Fe – Co – Mo – O й визначити її основні співіснуючі фази, зокрема оксидні.

2. Методика дослідження

Для встановлення субсолідусної будови багатокомпонентних систем використовували термодинамічний метод аналізу, який дозволив теоретично здійснити розв'язання вищезначених завдань із використанням порівняно незначного числа термічних констант сполук, які входять до складу систем, а також нескладного математичного апарату, не вдаючись до трудомістких експериментів^{4 5 6}.

Покриви системи Fe – Co – Mo формували з комплексного цитратного електроліту⁷, який готували з реактивів кваліфікації «х.ч.» і «ч.д.а.»: Fe₂(SO₄)₃·9H₂O (ГОСТ 9485); CoSO₄·7H₂O (ГОСТ 4462); Na₂MoO₄·2H₂O (ГОСТ 10931); Na₃C₆H₅O₇·2H₂O (ГОСТ 22280); Na₂SO₄ (ГОСТ 4166); H₃BO₃ (ГОСТ 9656). Формування електрохімічних покриттів здійснювали на підкладках зі сталі 3 (Ст 3). Електроосадження тернарних сплавів у гальваностатичному режимі здійснювали за допомогою джерела постійного струму Б5-47. Формування в імпульсному режимі проводили з використанням потенціостату ПІ-50-1.1 із програматором ПР-8. У процесі електролізу використовували комірку стандартного зразка для електрохімічних вимірювань ЯСЕ-2 (ТУ 25-05). Модифікований варіант для проведення експериментів у лабораторних умовах являв собою

⁴ Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Київ: Наукова думка, 1970. 544 с.

⁵ Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А.С. Бережной, Я.Н. Питак, А.Д. Пономаренко, Н.П. Соболев. Киев : УМК ВО, 1992. 172 с.

⁶ Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. Київ: Наукова думка, 1988. 193 с.

⁷ Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Karakurkchi H.V., Yermolenko I.Yu. Functional Properties of Fe – Mo and Fe – Mo – W Galvanic Alloys. *Mater. Sci.* 2016. Vol. 51. № 5. P. 701–710.

циліндричну комірку, облаштовану трьома входами зі стандартними шліфами – для робочого електрода, на поверхню якого нанесено синтезований електродний матеріал, допоміжного й електрода порівняння⁸.

3. Двокомпонентні системи

Системи метал – кисень завжди привертала до себе увагу матеріалознавців, зокрема металургійного напрямку, оскільки в межах їх вивчення можливе регламентування не тільки основних параметрів отримання металу або сплаву, але й умов їх подальшої експлуатації⁹. З огляду на вищевикладене в дослідженні розглянуто лише ті фази, існування яких підтвержене й не викликає сумнівів.

Система Fe – O найбільш вивчена, оскільки вона є однією з фундаментальних у теорії багатьох металургійних процесів, а також для інтерпретації ряду генетичних питань, пов'язаних з утворенням рудних родовищ. Вельми важливою вона є для розуміння багатьох явищ, що спостерігаються в процесі корозії заліза та його сплавів¹⁰¹¹¹².

У такій системі термодинамічно й хімічно стійкими є фази FeO, Fe₃O₄ та Fe₂O₃. Вюстит (FeO) має структуру типу NaCl. Згідно з авторами¹³ структура вюститу належить до типу твердих розчинів вираховування. За температур нижче -70 °C кубічна структура переходить у ромбоєдричну¹⁴, а за високого вмісту кисню за такого переходу виникає тетрагональна структура¹⁵.

Магнетит (Fe₃O₄) характеризується структурою типу шпінелі. Тверді розчини, утворені магнетитом з іншими феритами, наприклад, цинком, кобальтом, міддю, також кристалізуються в шпінельній структурі, мають надзвичайно важливе значення в технології

⁸ Сачанова Ю.І., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ненастіна Т.О., Проскуріна В.О. Варіювання режимів електролізу – універсальний метод керування складом гальванічних покривів. *Вісник НТУ «ХП»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія : збірник наукових праць. Харків : НТУ «ХП», 2020. № 1'2020. С. 23–27.

⁹ Диаграммы состояния силикатных систем. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, И.А. Бондарь, Ю.П. Удалов. Ленинград : Наука, 1969. 372 с.

¹⁰ Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных и др. Москва : Металлургия, 1986. 440 с.

¹¹ Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / ред. С.В. Шухардин. Москва : Наука, 1979. 248 с.

¹² Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник : В 3 т. Т. 2. / ред. Н.П. Лякишев. Москва : Машиностроение, 1997. 1024 с.

¹³ Badro J., Struzhkin V.V., Shu J., Hemley R.J., Mao H.-K., Kao C.-C., Rueff J.-P., Shen G. Magnetism in FeO at Megabar Pressures from X-Ray Emission Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 83. Is. 20. P. 4101–4104.

¹⁴ McCammon C.A. Magnetic properties of Fe_xO (x > 0.95): Variation of Néel temperature. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 1992. Vol. 104–107. Part 3. P. 1937–1938.

¹⁵ Kubaschewski O. Iron-Binary Phase Diagrams. Berlin (Germany) : Springer-Verlag, 1982. 185 p.

магнітних матеріалів. За температур нижче $-154\text{ }^{\circ}\text{C}$ кубічна структура перетворюється або в ромбодричну, або в ромбічну¹⁶.

Гематит є α -модифікацію Fe_2O_3 , ізоструктурною з корундом ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Друга модифікація – γ -форма Fe_2O_3 – аналогічна $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, але є феромагнітним матеріалом, а β -фаза, що утворюється в результаті окиснення металевого заліза за температур $200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, має структуру, подібну до структури шпінелі. У¹⁷ повідомляється ще про одну гексагональну феромагнітну модифікацію, $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Діаграма стану системи $\text{Fe} - \text{O}$ в частині, обмеженій вюститом і гематитом, наведена на рис. 1¹⁸.

Система $\text{Co} - \text{O}$ (рис. 2) є аналогічною до системи $\text{Fe} - \text{O}$, оскільки обидва метали належать до тріади заліза. Вона важлива для металургії кобальту, виробництва твердих, жаротривких і кислотривких сплавів, а також магнітних матеріалів. У системі виявлені тверді розчини кисню в металевому кобальті, а також чотири оксиди – CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3 і CoO_2 ¹⁹.

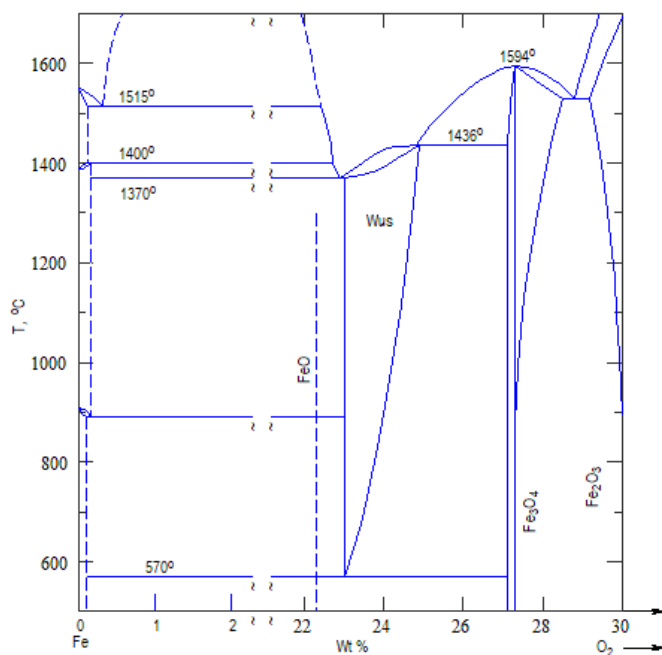


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Fe} - \text{O}$ в частині, обмеженій вюститом і гематитом

¹⁶ Jacobsson E. Solid State EMF Studies of the System $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ in the Temperature Range 1000 to 1600 K. *Scand. J. Metall.* 1985. Vol. 14. P. 252–256.

¹⁷ Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2nd, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim (Germany) : Wiley-VCH, 2006. 703 p.

¹⁸ Sundman B. An assessment of the $\text{Fe} - \text{O}$ system. *J. Phase Equilibria.* 1991. Vol. 12. Is. 2. P. 127–140.

¹⁹ Jacob K.T., Hajra J.P. Thermodynamic Properties and Phase Boundaries of $\text{Co} - \text{O}$ Solutions. *Z. Metallkde.* 1985. Vol. 76. Is. 10. P. 709–713.

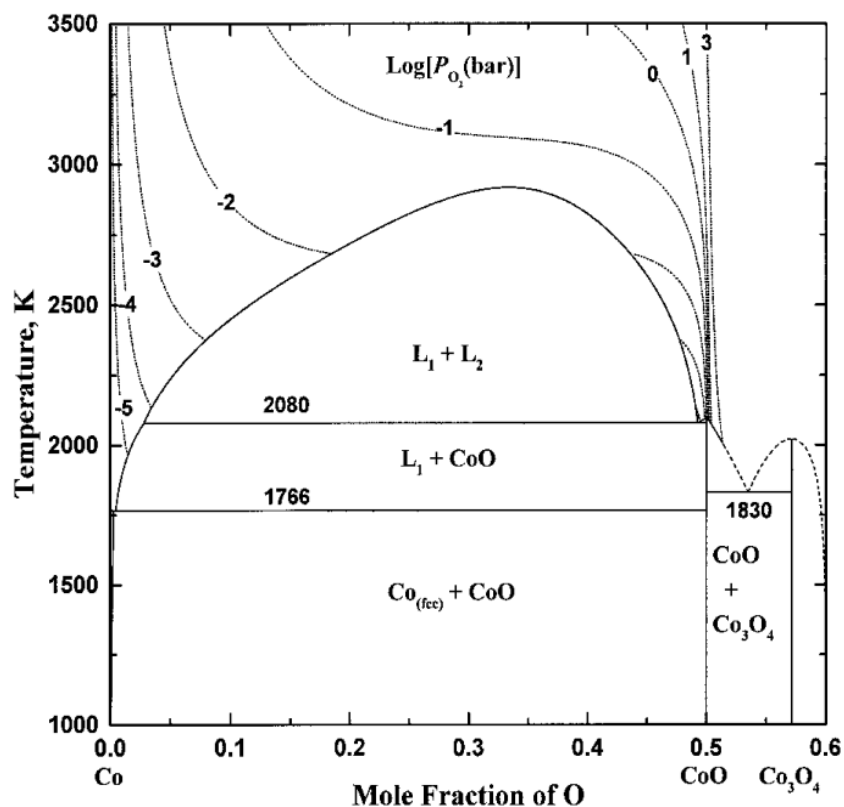


Рис. 2. Діаграма стану системи Co – O

Водночас існування двох останніх оксидів не остаточно доведене, тому в дослідженні вони враховуватись не будуть^{20 21}.

У температурній області, близькій до кімнатної, CoO зазнає фазового перетворення. Згідно із Жауше й авторами²² точка Кюрі лежить поблизу 20 °С, а за Катті й Сандорне²³ ґратка CoO нижче точки Кюрі піддається незначному стисканню уздовж однієї з кубічних осей і з кубічної перетворюється в тетрагональну.

Для CoO характерна здатність поглинати кисень. Так, утворений за низьких температур CoO поглинає кисень вже за 18–20 °С. Хоча водночас можна дійти до складу, що відповідає формулі Co₃O₄, однак зміни кристалічної ґратки CoO не відбувається, що вказує, вочевидь, на абсорбцію кисену. Якщо процес поглинання кисену

²⁰ Chen M., Hallstedt B., Gauckler L.J. Thermodynamic assessment of the Co-O system. *J. Phase Equilibria*. 2003. Vol. 24. Is. 3. P. 212–227.

²¹ Kuznetsov V.I., Sadykov V.A., Razdobarov V.A., Klimenko A.G. The Structural Features of Cobalt Oxides: ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy, TEM, and Static Magnetic Susceptibility Measurements. *J. Solid State Chem.* 1993. Vol. 104. Is. 2. P. 412–421.

²² Jauch W., Reehuis M., Bleif H.J., Kubanek F. Crystallographic Symmetry and Magnetic Structure of CoO. *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 64. Is. 5. P. 052102-1–052102-3.

²³ Catti M., Sandrone G. Ab initio Study of Corundum-Like Me₂O₃ Oxides (Me = Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni). *Faraday Discuss.* 1997. Vol. 106. P. 189–203.

відбувається за 120–200 °С, то утворюється гратка Co_3O_4 . За 400 °С перетворення CoO в Co_3O_4 відбувається дуже швидко. Co_3O_4 належить до групи шпінелей та утворює дрібні чорні кубічні октаедри, однак не є феромагнітною речовиною. За звичайних температур Co_3O_4 – парамагнетик. Рот²⁴ показав, що за 40 К Co_3O_4 піддається антиферомагнітному перетворенню та нижче зазначеної температури є антиферомагнетиком.

Система $\text{Mo} - \text{O}$ (рис. 3) становить значний інтерес для технологій композиційних матеріалів²⁵. У системі існує значна кількість оксидів змінного складу, найбільш стійкими з яких є MoO_2 (δ -фаза), MoO_3 (α -фаза) і проміжні оксиди: Mo_8O_{23} (β -фаза), Mo_4O_{11} (γ - та η -фаза) і $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ (χ -фаза).

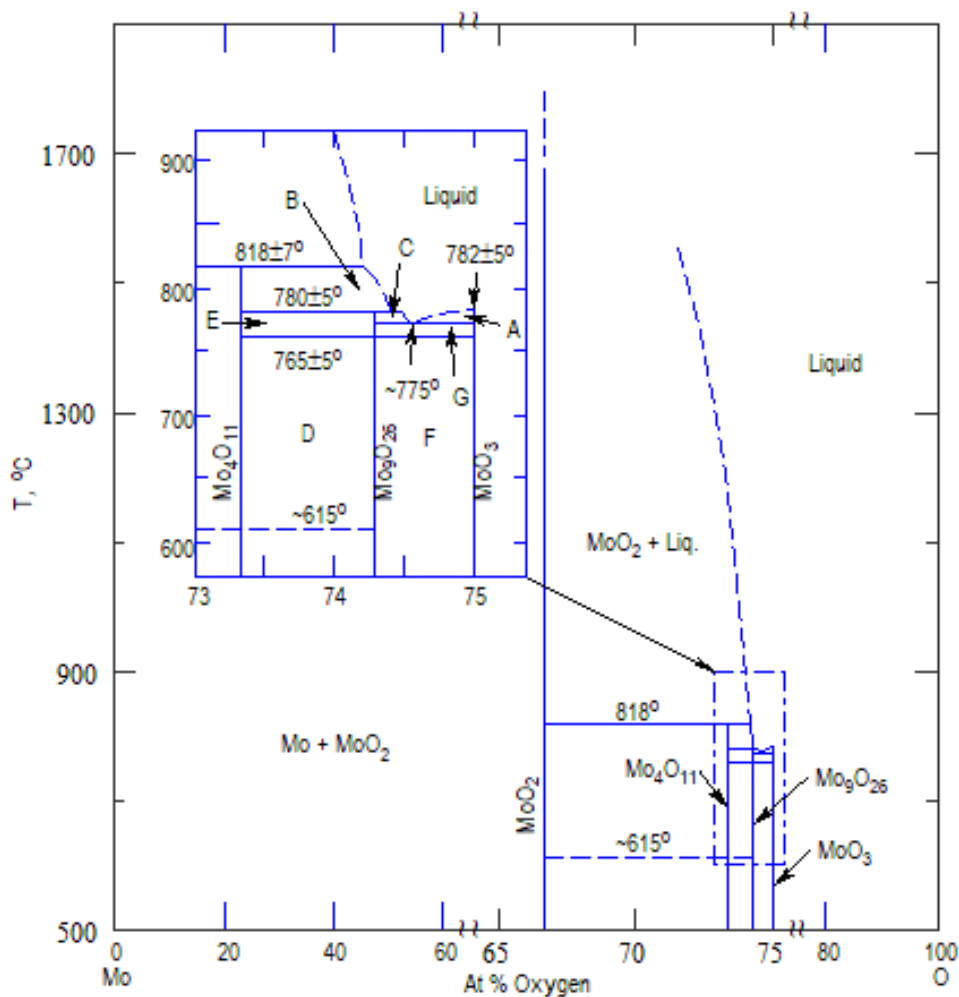


Рисунок 3. Діаграма стану системи $\text{Mo} - \text{O}^{26}$

²⁴ Roth W.L. The magnetic structure of Co_3O_4 . *Journ. Phys. Chem. Solids*. 1964. Vol. 25. № 1. P. 1–10.

²⁵ Bygden J., Sichen Du, Seetharaman S. A Thermodynamic Study of the Molybdenum – Oxygen System. *Metall. Mater. Trans. B*. 1994. Vol. 25. Is. 6. P. 885–891.

²⁶ Brewer L., Lamoreaux R.H. The Mo-O system (Molybdenum-Oxygen). *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1980. Vol. 1. Is. 2. P. 85–89.

MoO₂ належить до моноклінної симетрії²⁷ та характеризується наявністю фотоелектричного ефекту. Для фази Mo₄O₁₁ визначено поліморфні модифікації: нижче 615 °C існує моноклінна фаза, вище – ромбічна, а в разі нагрівання вона плавиться з розкладанням на MoO₂ та розплав змінного складу. Mo₁₇O₄₇ за 630 °C розкладається на ромбічну γ-Mo₄O₁₁ та β-Mo₈O₂₃. Остання розкладається на MoO₃ та ромбічну Mo₄O₁₁ за 785–800 °C. Фаза оксиду MoO₃ має октаедричну структуру²⁸.

У системі Fe – Co подвійні сполуки відсутні, існують лише необмежені тверді розчини.

У системі Fe – Mo (рис. 4) існує ряд твердих розчинів і два інтерметаліди, з яких натепер повністю підтвердженою є фаза складу Fe₃Mo₂.

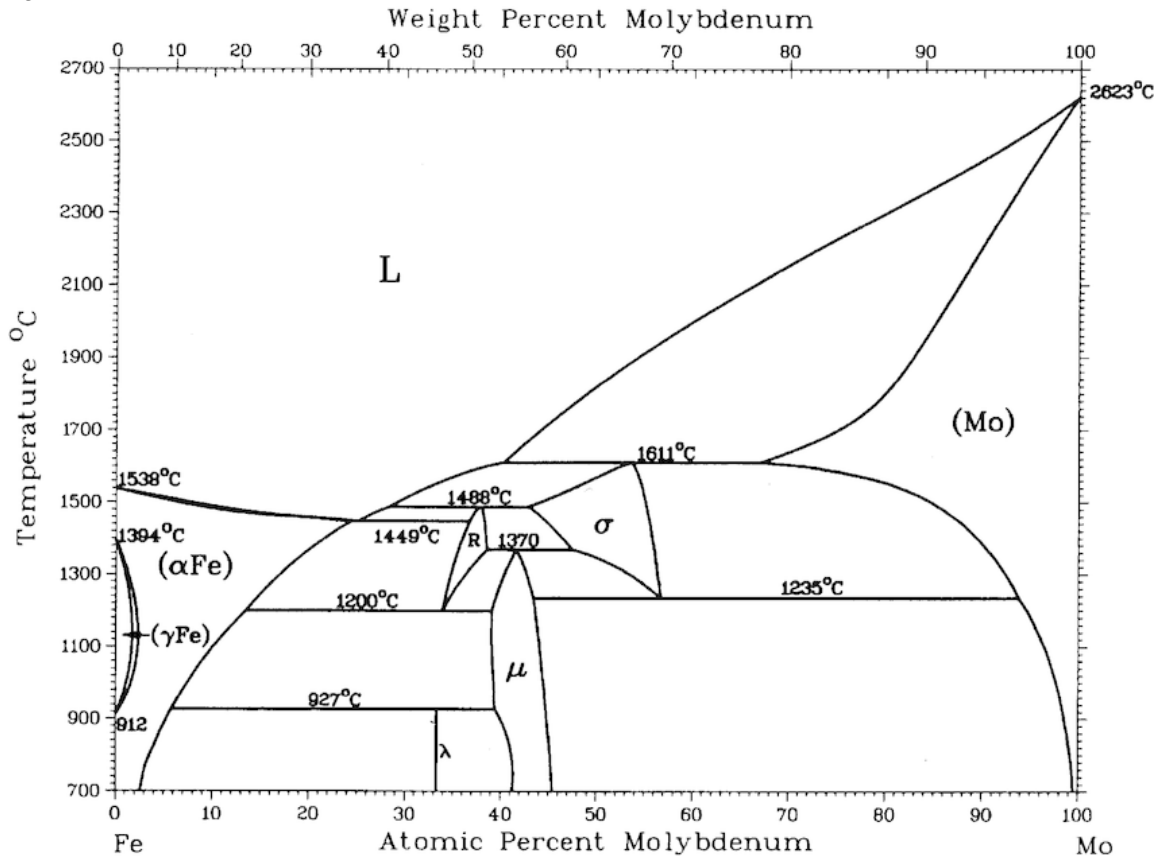


Рисунок 4. Діаграма стану системи Fe – Mo²⁹

²⁷ Ben-Dor L., Shimony Y. Crystal Structure, Magnetic Susceptibility and Electrical Conductivity of Pure and NiO-Doped MoO₂ and WO₂. *Mater. Res. Bull.* 1974. Vol. 9. Is. 6. P. 837–844.

²⁸ Cox P.A. Transition Metal Oxides. An introduction to their electronic structure and properties. Oxford (U.K.): Clarendon Press, 2010. 284 p.

²⁹ Guilletmet A.F. The Fe – Mo (Iron–Molybdenum) system. *Journal of Phase Equilibria: Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1982. Vol. 3. No 3. P. 359–367.

Фаза є стабільною до 1480 °С, кристалізується в гексагональній сингонії³⁰.

У системі Co – Mo (рис. 5), як і у феритній, існує низка обмежених твердих розчинів^{31,32}.

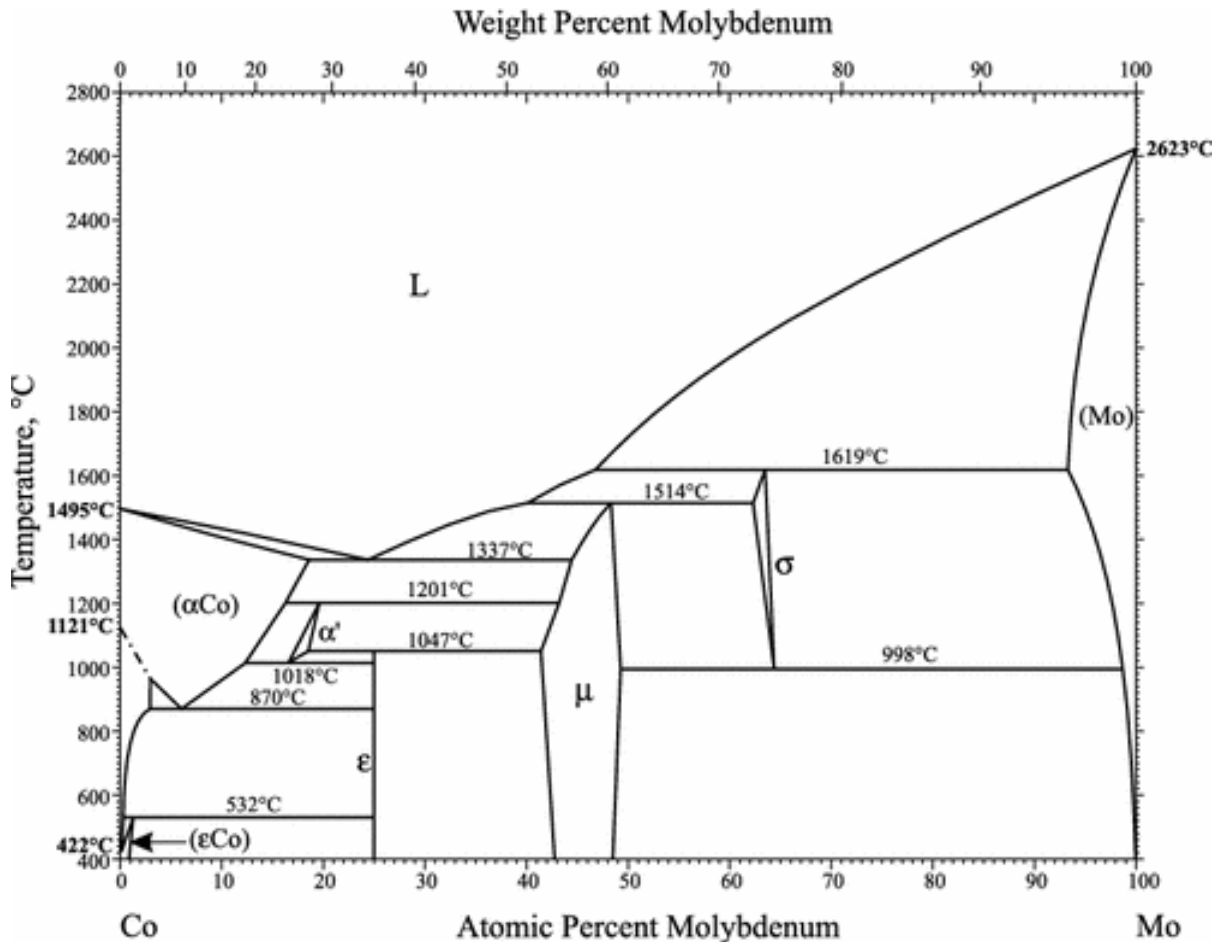


Рисунок 5. Діаграма стану системи Co – Mo³³

З відомих інтерметалідів підтверджено існування ε-фази складу Co₃Mo та μ-фази складу Co₇Mo₆^{34 35}.

³⁰ Rezhukhina T.N., Kashina T.A. Thermodynamic properties of Fe₂Mo, Fe₃Mo₂, and FeMoO₃: galvanic-cell measurements using solid-oxide electrolyte. *J. Chem. Thermodynamics*. 1978. Vol. 10. P. 279–288.

³¹ Okamoto H. Co – Mo (Cobalt – Molybdenum) System. *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2007. Vol. 28. No. 3. P. 300.

³² Davydov A., Kattner U.R. Thermodynamic Assessment of the Co-Mo System. *J. Phase Equilibria*. 1999. Vol. 20. No 1. P. 5–16.

³³ Davydov A., Kattner U.R. Revised Thermodynamic Description for the Co-Mo System. *J. Phase Equilibria*. 2003. Vol. 24. No. 3. P. 209–211.

³⁴ Oikawa K., Qin G.W., Sato M., Kitakami O., Shimada Y., Sato J., Fukamichi K., Ishida K. Magnetically induced phase separation and magnetic properties of CoMo hexagonal-close-packed structure thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83. Is. 5. P. 966–968.

³⁵ Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Самелюк А.В., Ткач В.Н. Формирование фазового состава и механических свойств литых многокомпонентных эквиатомных сплавов, содержащих μ-фазу. *Композиты и наноструктуры*. 2015. Т. 7. № 4. С. 241–258.

4. Тернарні системи

Що стосується потрійних систем, які входять до складу чотирьохкомпонентної, то найбільш вивченими з них є молібдатні.

Систематичне визначення фаз і сполук, що виникають у системі Fe – Mo – O, проведено авторами³⁶ в контексті кінетичних досліджень. Для діапазону температур 800–1 100 °С встановлено існування потрійних сполук Fe_2MoO_4 , $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, FeMoO_4 та $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Наголошується на співіснуванні вюстити й Fe_2MoO_4 , а також на низькій взаємній розчинності цих двох сполук. Сполука складу FeMoO_4 має структуру вольфрамиту, а фаза $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (або $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) – орторомбічну структуру. У перетині FeO – MoO₂ за 900–1 200 °С в атмосфері CO утворюються потрійні сполуки Fe_2MoO_4 та $\text{Fe}_4\text{Mo}_6\text{O}_{16}$, причому остання представлена як $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. Доведено співіснування Fe_2MoO_4 з Fe_3O_4 ³⁷. Субсолідусна будова системи Fe – Mo – O наведена на рис. 6.

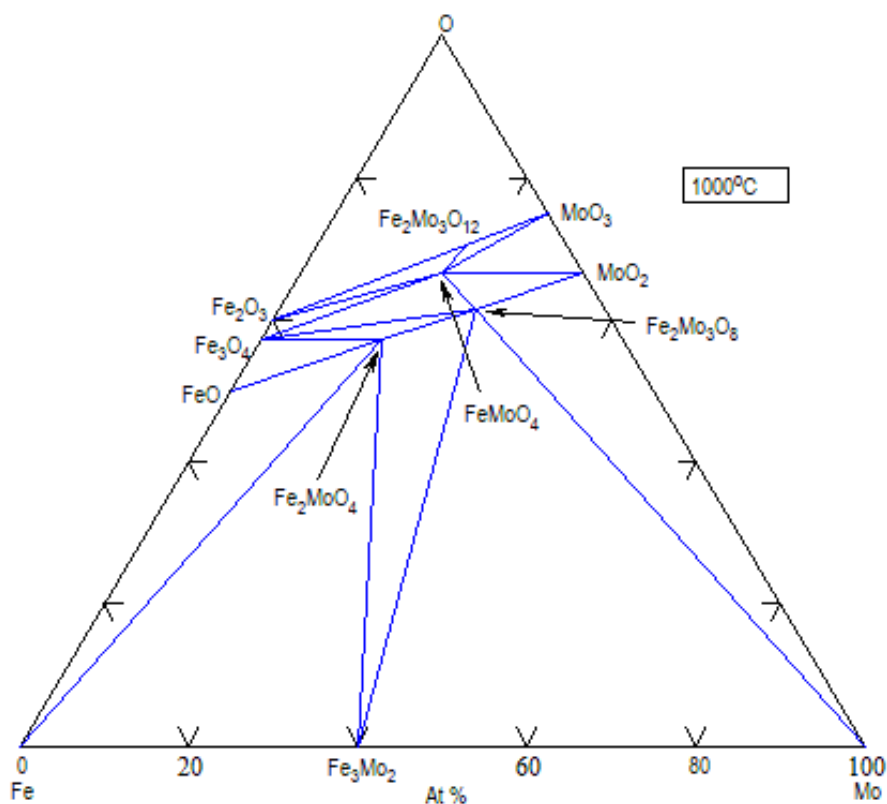


Рисунок 6. Субсолідусна будова системи Fe – Mo – O

³⁶ Schmahl N.G., Dillenburg H. Phasengleichgewichte und Thermodynamik der ternären Systeme Fe – Mo – O und Fe – W – O. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*. 1972. Bd. 77. S. 113–126.

³⁷ Koyama K., Harada T. Phase Diagram of Fe – Mo – O System at 1173~1473 K. *J. Japan Institute of Metals and Materials*. 1994. Vol. 58. Is. 12. P. 1401–1407.

Система Co – Mo – O (рис. 7) докладно розглянута в³⁸ за 1 200 К. Виявлено дві стабільні потрійні сполуки складу Co₂Mo₃O₈ та CoMoO₄ та встановлено, що сполука Co₂Mo₃O₈ перебуває в рівновазі з багатими на кобальт металевими твердими розчинами.

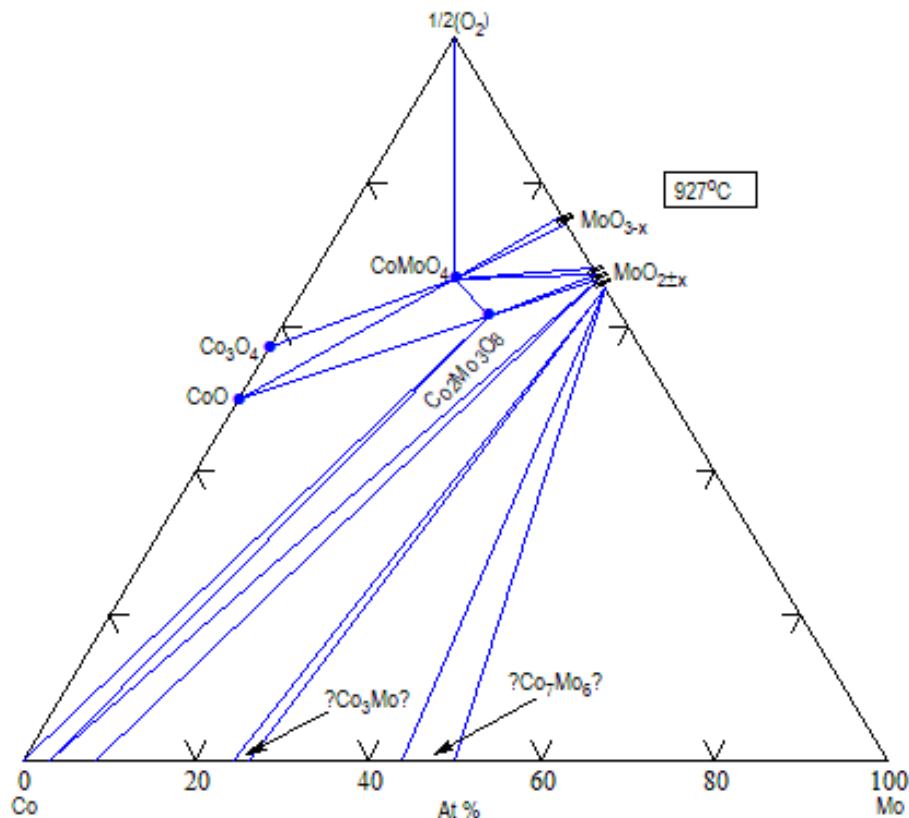


Рисунок 7. Субсолідусна будова системи Co – Mo – O

Установлено, що інші фази сплавів кобальту й інтерметаліди перебувають у рівновазі з MoO₂, а для високотемпературної α-модифікації CoMoO₄ відбувається спотворення кристалічної ґратки за 1 145 ± 5 К^{39 40}.

Система Fe – Co – O (рис. 8) важлива в багатьох областях виробництва, зокрема в металургії спеціальних видів сталей. Ця система також є фундаментальною в дослідженні корозії нержавіючої сталі й у виробництві металевого кобальту шляхом виплавки.

³⁸ Jacob K.T., Vana Varamban S. Phase equilibria and thermodynamic properties of ternary oxides in the system Co – Mo – O. *J. Alloys and Compounds*. 1998. Vol. 280. P. 138–146.

³⁹ Manthiram A., Gopalkrishnan J. New A²⁺Mo⁴⁺O₃ oxides with defect spinel structure. *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15. P. 207–211.

⁴⁰ Maruyama T., Saito Y. Dissociation Process of CoMoO₄ and Phase Relation in Co – Mo – O System. *Denki Kagaku*. 1990. Vol. 58. P. 498–502.

Оскільки ферум і кобальт належать до однієї групи й ізоморфно можуть заміщувати один одного, у системі наявні значні області твердих розчинів⁴¹.

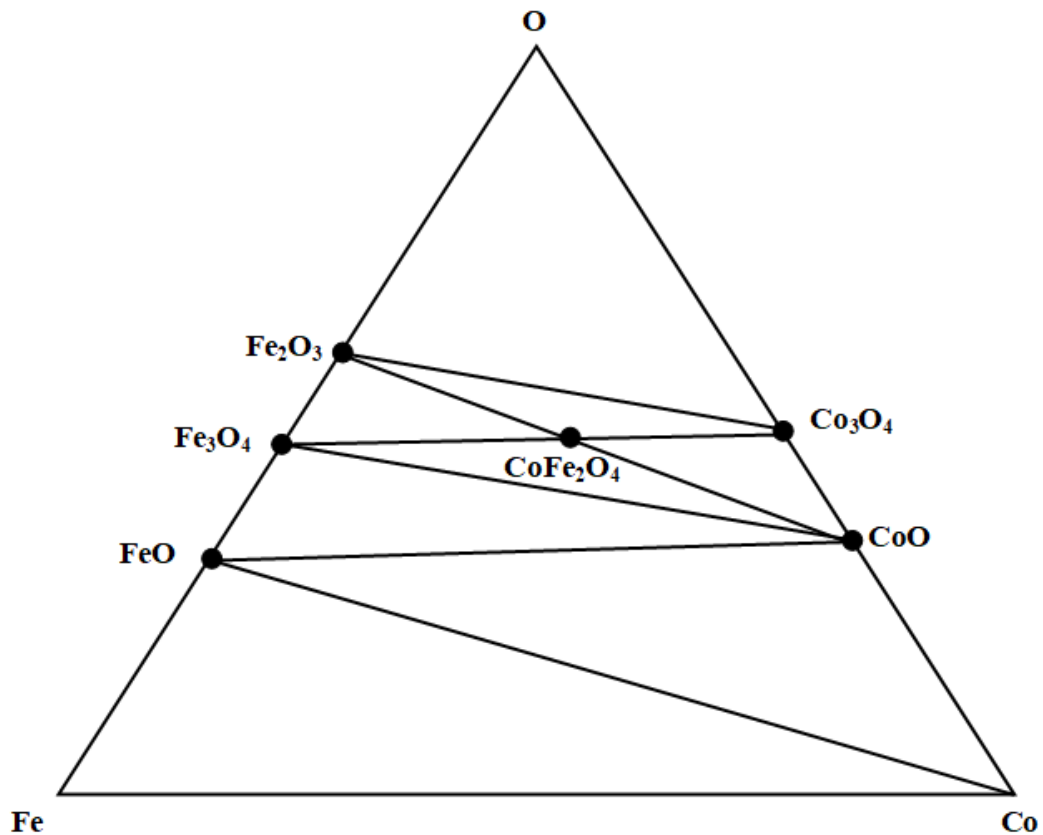


Рисунок 8. Субсолідусна будова системи Fe – Co – O

Однозначним є співіснування вюститу й CoO, Fe₃O₄ і Co₃O₄. Єдиною складною сполукою системи є кобальтовоферитова шпінель. Відзначається також співіснування металевого кобальту з вюститом, Fe₃O₄ зі шпінеллю CoFe₂O₄.

Система Fe – Co – Mo (рис. 9) є основою для отримання технологічно привабливих сплавів, які відрізняються підвищеними механічними властивостями, такими як поєднання твердості й пластичності⁴².

Ю

⁴¹ Jung I.-H., Deckerov S.A., Pelton A.D., Kim H.-M., Kang Y.-B. Thermodynamic evaluation and modeling of the Fe – Co – O system. *Acta Materialia*. 2004. Vol. 52. Is. 3. P. 507–519.

⁴² Каракуркчі Г.В., Сахненко М.Д., Єрмоленко І.Ю., Індіков С.М., Горохівська Н.В., Сарай В.В. Функціональні електрохімічні покриття в технологіях подвійного призначення. *Вісник НТУ «ХП»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях : збірник наукових праць. Харків : НТУ «ХП», 2021. № 2 (8). С. 101–112.

У такій системі фазу складу $(\text{Fe},\text{Co})_7\text{Mo}_6$ можна розглядати як ряд обмежених твердих розчинів на основі фази Co_7Mo_6 та феруму, що дозволяє вважати доведеним співіснування таких фаз⁴³.

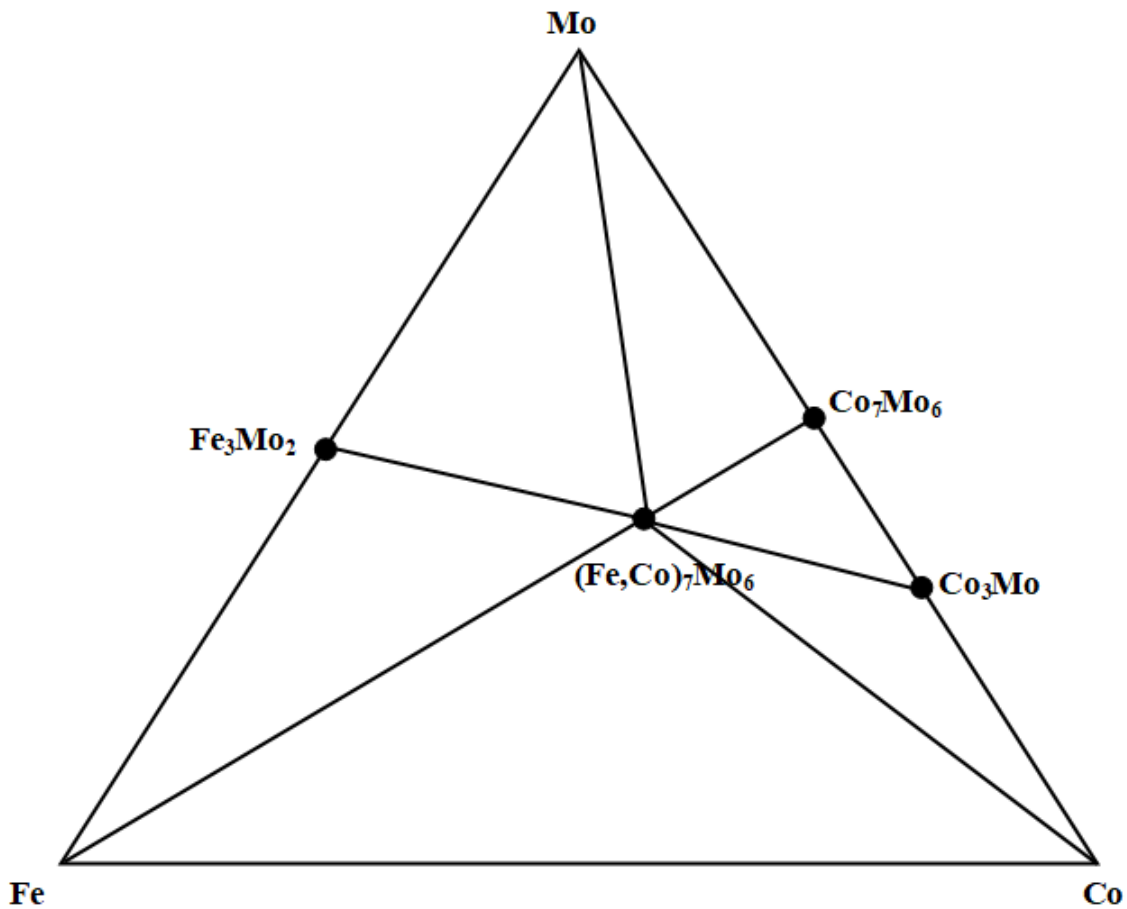


Рисунок 9. Субсолідусна будова системи Fe – Co – Mo^[45]

У ряді публікацій наголошено на співіснуванні твердого розчину на основі μ -фази з молібденом, таким чином, співіснування інтерметаліду Fe_3Mo_2 з μ -фазою виникає з умов геометричної необхідності⁴⁴. За умови співіснування Co з μ -фазою наявність співіснуючої коноди між μ -фазою та молібдатом кобальту також стає геометрично необхідною^{45 46}.

⁴³ Ohnuma I., Enoki H., Ikeda O., Kainuma R., Ohtani H., Sundaman B., Ishida K. Phase equilibria in the Fe–Co binary system. *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. Is. 2. P. 379–383.

⁴⁴ Eidenberger E., Schober M., Schmolzer Th., Stergar E., Leitner H., Staron P., Clements H. Analysis of the multistage phase separation reaction in Fe – 25 at % Co – 9 at % Mo. *Physica status solidi: A*. 2010. Vol. 207. Is. 10. P. 2238–2246.

⁴⁵ Das D.K., Rideout S.P., Beck P.A. Intermediate Phases in the Mo – Fe – Co, Mo – Fe – Ni, and Mo – Ni – Co Ternary Systems. *J. Minerals, Metals & Materials Soc.* 1952. Vol. 4. Is. 10. P. 1071–1075.

⁴⁶ Van Loo J.J., Bastin G.F., Vrolijk J.W.G.A., Hendriks J.J.M. Phase Relations in the Systems Fe – Ni – Mo, Fe – Co – Mo and Ni – Co – Mo at 1100 °C. *J. Less-Common Metals*. 1980. Vol. 72. Is. 2. P. 225–230.

Нами отримано високоефективні покриття композиціями системи Fe – Co – Mo. Конкурентне співосадження Co з Mo під час формування сплаву Fe – Co – Mo віддзеркалюється збагаченням покриття кобальтом через молібден у разі збільшення концентрації компонентів електроліту⁴⁷. Вміст молібдену у сформованих покриттях може сягати 15–31 ат. % за умови концентрації Co на рівні 26–48 ат. %. Морфологія покриттів Fe – Co – Mo змінюється від дрібнокристалічної до глобулярної з підвищенням густини катодного струму під час електролізу⁴⁸ (рис. 10).

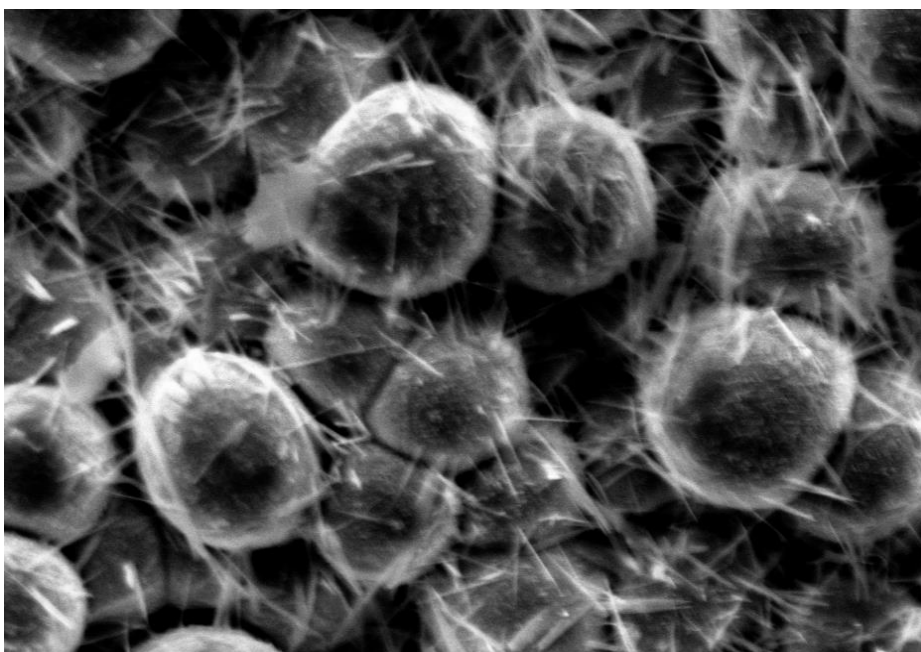


Рисунок 10. СЕМ-зображення покриття багатокомпонентним сплавом у системі Fe – Co – Mo. Збільшення $\times 2\,000$

Синтезоване покриття характеризується макронеоднорідністю, про що свідчить істотна відмінність вмісту компонентів на виступах та упадинах. Перехід до імпульсного режиму електрохімічного синтезу дозволяє одержувати більш рівномірний розподіл легувальних компонентів у поверхневих шарах сформованих покриттів.

⁴⁷ Електролітичні покриття сплавами заліза для зміцнення і захисту поверхні / Г.В. Каракуркчі, М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко, М.Д. Сахненко. Харків : ФОП Панов, 2017. 200 с.

⁴⁸ Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Zubanova S.I., Tychyna O.N. AFM Surface Analysis of Fe – Co – Mo Electrolytic Coatings. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2017. Vol. 8. No. 1. P. 91–97.

Тернарні покриття Fe та Co з Mo можна розглядати як композиційні, що містять зміцнювальну фазу оксидів тугоплавких металів, тобто мають демонструвати підвищену поверхневу міцність і твердість. Наявність на поверхні кислотних оксидів із високою хімічною стійкістю сприятиме підвищенню корозійного опору матеріалів і прояву каталітичної активності в гетерогенних окисно-відновних реакціях за участю кисню. Це підтверджується результатами експериментальних досліджень указаних властивостей. Визначено, що за глибинним показником корозії запропоновані тернарні покриття належать до класу «стійких» у кислому середовищі й «вельми стійких» у нейтральному й лужному середовищах. Одержані покриття сплавами Fe – Co – Mo мають високу адгезію до матеріалу основи й зберігають її за механічних навантажень. Зазначені тернарні покриття за показниками мікротвердості у 2,5–3,5 раза перевершують матеріал підкладки (Ст 3). Сплав Fe – Co – Mo також демонструє магнітні властивості внаслідок присутності в їх складі кобальту. Таким чином, за сукупністю фізико-механічних та експлуатаційних властивостей електрохімічні покриття сплавами заліза з кобальтом і тугоплавкими металами можуть бути рекомендовані для ефективного відновлення та зміцнення зношених поверхонь із маловуглецевої сталі й чавуну в технологіях ремонту бронетанкового озброєння та військової техніки⁴⁹.

5. Багатокомпонентні композити

Представлені результати аналізу літературних даних дозволяють у повному обсязі перейти до визначення особливостей співіснування визначених фаз у чотирикомпонентній системі Fe – Co – Mo – O з урахуванням усіх відомих стабільних сполук. Поєднання трикомпонентних сполук у тетраedr наведено на рис. 11.

Розгляд співіснуючих фаз необхідно починати з повністю металічної системи, яка є основою досліджуваних сплавів. У роботах, виконаних вченими Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» під керівництвом проф. М.В. Ведь і проф. М.Д. Сахненка¹⁷⁸,⁸ Ошибка! Закладка не определена. наголошено, що в результаті синтезу покриттів сплавами системи

⁴⁹ Karakurkchi A.V., Sakhnenko N.D. Functional coatings on valve metals in surface treatment technologies. Actual problems of natural sciences: modern scientific discussions : Collective monograph. Riga : Izdevniecība "Baltija Publishing", 2020. P. 275–299.

Fe – Co – Mo утворюються, головним чином, інтерметаліди на основі твердих розчинів кобальту й феруму й ферумолібденіду. Водночас указується на утворення проміжних оксидів молібдену під час електролізу, а відсутність молібденідів кобальту пояснюється результатом конкурентного виділення всіх сплавотвірних компонентів у сплав.

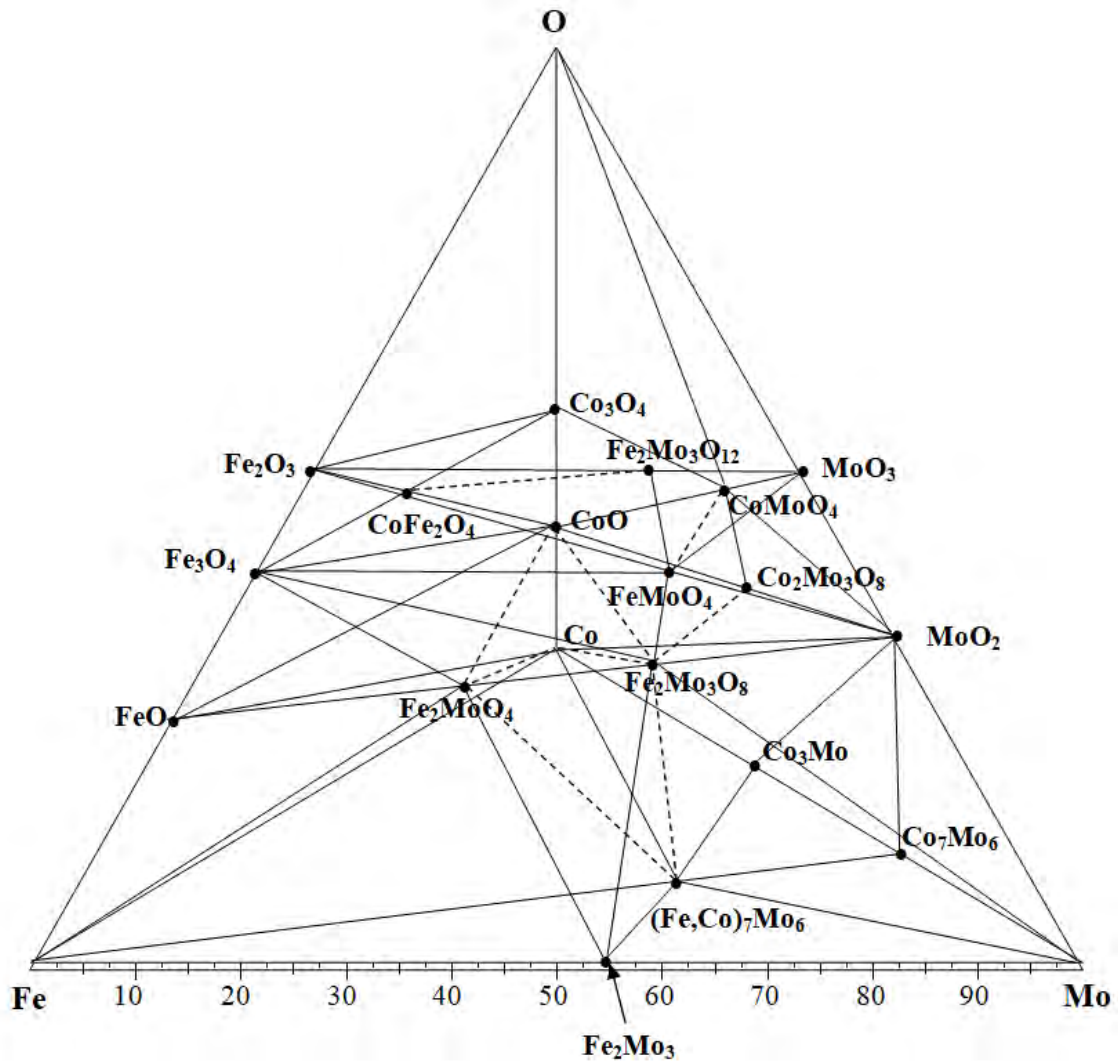


Рисунок 11. Поєднання трикомпонентних сполук у тетраедр системи Fe – Co – Mo – O (внутрішні коноди позначені штрихованими лініями)

Таким чином, з огляду на субсолідусну будову системи Fe – Co – Mo імовірно припустити, що за представлених умов у покриттях формується фазовий склад, який відповідає трикутникам Fe – Co – (Fe,Co)₇Mo₆ та Fe – (Fe,Co)₇Mo₆ – Fe₃Mo₂.

Подальше формування фазового складу покриття в умовах насичення киснем буде залежати від кількісного складу основних компонентів покриття. За збільшеної кількості феруму в складі сплаву вірогідним буде утворення коноди $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6 - \text{Fe}_2\text{MoO}_4$. У разі подальшого насичення киснем у сплав, збагаченому ферумом, почнуть виділятися оксиди феруму: спочатку FeO , потім Fe_3O_4 та Fe_2O_3 . У разі збільшеної кількості кобальту в складі сплаву більш вірогідним буде утворення коноди $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6 - \text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. Подальше насичення киснем приведе до зсуву фазового складу в кобальтову систему з утворенням коноди $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8 - \text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. Збільшення кількості кисню буде знову змінювати фазовий склад покриття залежно від кількості й співвідношення феруму й кобальту: у разі збільшеної кількості феруму буде утворюватися сполука FeMoO_4 , а за умови збільшеної кількості кобальту – сполука CoMoO_4 . Можна припустити, що за рівної кількості обох металів у складі сплаву будуть наявні обидві фази, які формують внутрішню коноду системи $\text{FeMoO}_4 - \text{CoMoO}_4$. У разі збільшеної кількості кобальту подальше підвищення вмісту кисню не буде впливати на фазовий склад покриття внаслідок існування коноди $\text{CoMoO}_4 - \text{O}$. У разі збільшення вмісту феруму в такому ж випадку імовірні два варіанти генезису фазового складу: у разі підвищення кількості феруму почне утворюватися Fe_2O_3 , а за умови зростання вмісту молібдену буде утворюватися сполука $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, яка в разі збільшення кількості кисню буде зсувати фазовий склад або в бік утворення Fe_2O_3 , або MoO_3 . Сплави, насичені ферумом, надалі можуть утворювати шпінель або Co_3O_4 . Водночас можлива зміна напряму формування фазового складу покриття, в якому утворюється фаза $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$: за збільшеної кількості кобальту можливе існування коноди $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8 - \text{Co}$, що в разі збільшення кількості кисню приведе до утворення CoO , а надалі – до Co_3O_4 .

Слід відзначити, що формування тетраедру, який завершує систему й обмежений киснем, потребує наявності коноди $\text{CoMoO}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Відсутність співіснування потрійних оксидних сполук з киснем (за виключенням CoMoO_4) указує на переважну імовірність утворення саме монооксидного складу покриття в окисних умовах.

Отже, у сплавах системи $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Mo}$ за підвищеної кількості кисню послідовність формування фазового складу буде такою (табл. 1).

Таблиця 1

**Формування фазового складу сплаву системи
Fe – Co – Mo за підвищеної кількості кисню
під час зміни кількості основних компонентів**

Сполука	Фази, що співіснують у разі збільшення кількості компоненту		
	Fe	Co	Mo
Fe ₃ Mo ₂	Fe ₂ MoO ₄	(Fe,Co) ₇ Mo ₆	-
Fe ₂ MoO ₄	FeO Fe ₃ O ₄	-	Fe ₂ Mo ₃ O ₈
Fe ₂ Mo ₃ O ₈	Fe ₃ O ₄	Co ₂ Mo ₃ O ₈	MoO ₂
Co ₂ Mo ₃ O ₈	FeMoO ₄	CoMoO ₄	MoO ₃
CoMoO ₄	FeMoO ₄	Co ₃ O ₄	MoO ₃
FeMoO ₄	Fe ₂ O ₃	CoMoO ₄	MoO ₃ Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂
Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	Fe ₂ O ₃ CoFe ₂ O ₄	CoO Co ₃ O ₄	MoO ₃

Представлені результати генезису покриттів системи Fe – Co – Mo за присутності кисню надалі можуть бути використані в різних розділах матеріалознавства для вивчення будови багатокомпонентних систем як металевих, так і оксидного складу, а також у визначенні закономірностей формування інверсійних металоксидних композиційних систем із комплексом підвищених функціональних властивостей.

ВИСНОВКИ

Проведено аналіз будови відомих бінарних і тернарних оксидних і металевих систем, які складають основу для отримання сплавів системи Fe – Co – Mo, що окрім інтерметалідів містять додатково кисневмісні сполуки, тобто є металоксидними композитами.

За умови електрохімічного формування отримано функціональні покриття сплавами системи Fe – Co – Mo та встановлено, що сформовані тернарні покриття мають підвищені функціональні властивості. Досліджено морфологічні особливості формування покриттів і встановлено, що їх структура й фазовий склад відповідають у першому наближенні розрахунковим даним.

Із застосуванням закономірностей побудови діаграм багатокомпонентних систем виконано прогнозування фазового складу багатокомпонентних сплавів і металоксидних композитів, які формуються в умовах утворення оксигенвмісних сполук. Зміною кількісного співвідношення між компонентами сплаву можна керувати складом гетерооксидного покриття, яке за умови створення складної оксидної матриці буде проявляти насамперед каталітичні властивості.

АНОТАЦІЯ

Проведено аналіз будови відомих бінарних і тернарних оксидних і металевих систем, які складають основу для отримання сплавів системи Fe – Co – Mo, що окрім інтерметалідів містять додатково оксигенвмісні сполуки, тобто є металоксидними композитами.

За умови електрохімічного формування отримано функціональні покриття сплавами системи Fe – Co – Mo та встановлено, що сформовані тернарні покриття мають підвищені функціональні властивості. Досліджено морфологічні особливості формування покриттів, встановлено, що їх структура й фазовий склад відповідають у першому наближенні розрахунковим даним.

Із застосуванням закономірностей побудови діаграм багатокомпонентних систем виконано прогнозування фазового складу багатокомпонентних сплавів і металоксидних композитів, які формуються в умовах утворення оксигенвмісних сполук. Зміною кількісного співвідношення між компонентами сплаву можна керувати складом гетерооксидного покриття, яке за умови створення складної оксидної матриці буде проявляти насамперед каталітичні властивості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості : монографія / І.Ю. Єрмоленко, М.В. Ведь, Г.В. Каракуркчі, М.Д. Сахненко. Харків : ФОП Бровін О.В., 2019. 248 с.

2. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография. Харьков : ХНЭУ, 2013. 250 с.

3. Тарнопольская Р.А. Применение геометрического метода к изучению многокомпонентных систем. *Теоретические и технологические исследования в области огнеупоров*. 1967. Вып. 10 (LVII). С. 3–14.

4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Київ : Наукова думка, 1970. 544 с.
5. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А.С. Бережной, Я.Н. Питак, А.Д. Пономаренко, Н.П. Соболев. Київ : УМК ВО, 1992. 172 с.
6. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. Київ : Наукова думка, 1988. 193 с.
7. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Karakurkchi H.V., Yermolenko I.Yu. Functional Properties of Fe – Mo and Fe – Mo – W Galvanic Alloys. *Mater. Sci*/ 2016. Vol. 51/ № 5. P. 701–710.
8. Сачанова Ю.І., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ненастіна Т.О., Проскуріна В.О. Варіювання режимів електролізу – універсальний метод керування складом гальванічних покриттів. *Вісник НТУ «ХП»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія : збірник наукових праць. Харків : НТУ «ХП», 2020. № 1'2020. С. 23–27.
9. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, И.А. Бондарь, Ю.П. Удалов. Ленинград : Наука, 1969. 372 с.
10. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных и др. Москва : Металлургия, 1986. 440 с.
11. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / под ред. С.В. Шухардина. Москва : Наука, 1979. 248 с.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник : В 3 т. Т. 2. / под ред. Н.П. Лякишева. Москва : Машиностроение, 1997. 1024 с.
13. Badro J., Struzhkin V.V., Shu J., Hemley R.J., Mao H.-K., Kao C.-C., Rueff J.-P., Shen G. Magnetism in FeO at Megabar Pressures from X-Ray Emission Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 83. Is. 20. P. 4101–4104.
14. McCammon C.A. Magnetic properties of Fe_xO ($x > 0.95$): Variation of Néel temperature. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 1992. Vol. 104–107. Part 3. P. 1937–1938.
15. Kubaschewski O. Iron-Binary Phase Diagrams. Berlin (Germany) : Springer-Verlag, 1982. 185 p.
16. Jacobsson E. Solid State EMF Studies of the System FeO – Fe₃O₄ and Fe₃O₄ – Fe₂O₃ in the Temperature Range 1000 to 1600 K. *Scand. J. Metall.* 1985. Vol. 14. P. 252–256.

17. Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2nd, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim (Germany) : Wiley-VCH, 2006. 703 p.
18. Sundman B. An assessment of the Fe – O system. *J. Phase Equilibria*. 1991. Vol. 12. Is 2. P. 127–140.
19. Jacob K.T., Hajra J.P. Thermodynamic Properties and Phase Boundaries of Co – O Solutions. *Z. Metallkde*. 1985. Vol. 76. Is. 10. P. 709–713.
20. Chen M., Hallstedt B., Gauckler L.J. Thermodynamic assessment of the Co-O system. *J. Phase Equilibria*. 2003. Vol. 24. Is. 3. P. 212–227.
21. Kuznetsov V.I., Sadykov V.A., Razdobarov V.A., Klimenko A.G. The Structural Features of Cobalt Oxides: ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy, TEM, and Static Magnetic Susceptibility Measurements. *J. Solid State Chem*. 1993. Vol. 104. Is. 2. P. 412–421.
22. Jauch W., Reehuis M., Bleif H.J., Kubanek F. Crystallographic Symmetry and Magnetic Structure of CoO. *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 64. Is. 5. P. 052102-1–052102-3.
23. Catti M., Sandrone G. Ab initio Study of Corundum-Like Me₂O₃ Oxides (Me = Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni). *Faraday Discuss*. 1997. Vol. 106. P. 189–203.
24. Roth W.L. The magnetic structure of Co₃O₄. *Journ. Phys. Chem. Solids*. 1964. Vol. 25. № 1. P. 1–10.
25. Bygden J., Sichen Du, Seetharaman S. A Thermodynamic Study of the Molybdenum – Oxygen System. *Metall. Mater. Trans. B*. 1994. Vol. 25. Is. 6. P. 885–891.
26. Brewer L., Lamoreaux R. H. The Mo-O system (Molybdenum-Oxygen). *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1980. Vol. 1. Is. 2. P. 85–89.
27. Ben-Dor L., Shimony Y. Crystal Structure, Magnetic Susceptibility and Electrical Conductivity of Pure and NiO-Doped MoO₂ and WO₂. *Mater. Res. Bull*. 1974. Vol. 9. Is. 6. P. 837–844.
28. Cox P.A. Transition Metal Oxides. An introduction to their electronic structure and properties. Oxford (U.K.) : Clarendon Press, 2010. 284 p.
29. Guillermet A.F. The Fe – Mo (Iron–Molybdenum) system. *Journal of Phase Equilibria: Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1982. Vol. 3. No. 3. P. 359–367.
30. Rezukhina T.N., Kashina T.A. Thermodynamic properties of Fe₂Mo, Fe₃Mo₂, and FeMoO₃: galvanic-cell measurements using solid-oxide electrolyte. *J. Chem. Thermodynamics*. 1978. Vol. 10. P. 279–288.

31. Okamoto H. Co – Mo (Cobalt – Molybdenum) System. *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2007. Vol. 28. No. 3. P. 300.
32. Davydov A., Kattner U.R. Thermodynamic Assessment of the Co-Mo System. *J. Phase Equilibria*. 1999. Vol. 20. No. 1. P. 5–16.
33. Davydov A., Kattner U.R. Revised Thermodynamic Description for the Co-Mo System. *J. Phase Equilibria*. 2003. Vol. 24. No 3. P. 209–211.
34. Oikawa K., Qin G.W., Sato M., Kitakami O., Shimada Y., Sato J., Fukamichi K., Ishida K. Magnetically induced phase separation and magnetic properties of CoMo hexagonal-close-packed structure thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83. Is. 5. P. 966–968.
35. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Самелюк А.В., Ткач В.Н. Формирование фазового состава и механических свойств литых многокомпонентных эквиатомных сплавов, содержащих μ -фазу. *Композиты и наноструктуры*. 2015. Т. 7. № 4. С. 241–258.
36. Schmahl N.G., Dillenburg H. Phasengleichgewichte und Thermodynamik der ternären Systeme Fe – Mo – O und Fe – W – O. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*. 1972. Bd. 77. S. 113–126.
37. Koyama K., Harada T. Phase Diagram of Fe – Mo – O System at 1173~1473 K. *J. Japan Institute of Metals and Materials*. 1994. Vol. 58. Is. 12. P. 1401–1407.
38. Jacob K.T., Vana Varamban S. Phase equilibria and thermodynamic properties of ternary oxides in the system Co – Mo – O. *J. Alloys and Compounds*. 1998. Vol. 280. P. 138–146.
39. Manthiram A., Gopalkrishnan J. New $A^{2+}Mo^{4+}O_3$ oxides with defect spinel structure. *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15. P. 207–211.
40. Maruyama T., Saito Y. Dissociation Process of $CoMoO_4$ and Phase Relation in Co – Mo – O System. *Denki Kagaku*. 1990. Vol. 58. P. 498–502.
41. Jung I.-H., Decterov S.A., Pelton A.D., Kim H.-M., Kang Y.-B. Thermodynamic evaluation and modeling of the Fe – Co – O system. *Acta Materialia*. 2004. Vol. 52. Is. 3. P. 507–519.
42. Каракуркчі Г.В., Сахненко М.Д., Єрмоленко І.Ю., Індіков С.М., Горохівська Н.В., Сарай В.В. Функціональні електрохімічні покриття в технологіях подвійного призначення. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях : збірник наукова праць. Харків : НТУ «ХПІ», 2021. № 2 (8). С. 101–112.

43. Ohnuma I., Enoki H., Ikeda O., Kainuma R., Ohtani H., Sundaman B., Ishida K. Phase equilibria in the Fe–Co binary system. *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. Is. 2. P. 379–383.

44. Eidenberger E., Schober M., Schmolzer Th., Stergar E., Leitner H., Staron P., Clements H. Analysis of the multistage phase separation reaction in Fe – 25 at % Co – 9 at % Mo. *Physica status solidi: A*. 2010. Vol. 207. Is. 10. P. 2238–2246.

45. Das D.K., Rideout S.P., Beck P.A. Intermediate Phases in the Mo – Fe – Co, Mo – Fe – Ni, and Mo – Ni – Co Ternary Systems. *J. Minerals, Metals & Materials Soc.* 1952. Vol. 4. Is. 10. P. 1071–1075.

46. Van Loo J.J., Bastin G.F., Vrolijk J.W.G.A., Hendriks J.J.M. Phase Relations in the Systems Fe – Ni – Mo, Fe – Co – Mo and Ni – Co – Mo at 1100 °C. *J. Less-Common Metals*. 1980. Vol. 72. Is. 2. P. 225–230.

47. Електролітичні покриття сплавами заліза для зміцнення і захисту поверхні / Г.В. Каракуркчі, М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко, М.Д. Сахненко. Харків : ФОП Панов, 2017. 200 с.

48. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Zubanova S.I., Tychyna O.N. AFM Surface Analysis of Fe – Co – Mo Electrolytic Coatings. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2017. Vol. 8. No. 1. P. 91–97.

49. Karakurkchi A.V., Sakhnenko N.D. Functional coatings on valve metals in surface treatment technologies. Actual problems of natural sciences: modern scientific discussions : Collective monograph. Riga : Izdevniecība “Baltija Publishing”, 2020. P. 275–299.

Information about the authors:

Sakhnenko Mykola Dmytrovych,

Doctor of Technical Sciences,

Head of the Physical Chemistry Department

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

22, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Korohodska Alla Mykolaivna,

Doctor of Technical Sciences,

Associated Professor at the Department of General and Inorganic

Chemistry

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine