

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИВИ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИМИ СПЛАВАМИ ВАНАДІЮ

Сахненко М. Д., Вєдь М. В., Горохівська Н. А.

ВСТУП

Реалії сьогодення зумовлюють необхідність створення новітніх технологій задля відновлення і подальшого розвитку підприємств промислового комплексу України. Серед значного числа технологічних аспектів інноваційних підходів до створення сучасних виробів значне місце посідають гальванохімічні технології з огляду на їх міжгалузевий рівень застосування, безальтернативну підпорядкованість вимогам Індустрії 4.0, а також можливості створення аморфних, нанорозмірних і наноструктурних матеріалів за обома принципами – «знизу вверху» та «зверху вниз». Нагальною потребою означених процесів наразі є розробка методів керування і технологічних параметрів електрохімічних процесів синтезу новітніх наноструктурних покриттів багатокомпонентними сплавами і композитами з підвищеними корозійно-механічними властивостями, заданими магнітними характеристиками і каталітичною активністю в гетеро-, фото– та електродних процесах, як підґрунтя наукоємної продукції для промислового комплексу України¹. Зауважимо, означені властивості притаманні виробам гальванохімічних виробництв в тонких шарах, які за кваліфікаційними ознаками можна поділити на монометалеві, багатокомпонентні або композитні покриття. Крім того, ще однією важливою особливістю композитних електрохімічних покриттів (КЕП), є сформульована нами для металоксидних КЕП можливість варіації природи структуротвірних матриць і компонентів другої фази за рахунок інверсії природи матриць². Враховуючи все вищезначене можна стверджувати, що одним із актуальних завдань сьогодення в царині електрохімічних технологій є розробка технологічного підґрунтя виробництва широкого спектру smart-матеріалів, серед яких і наноламінати, і багатокомпонентні сплави з реалізацією синергетичного ефекту щодо функціональних властивостей.

¹ Вєдь М. В., Сахненко М. Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія. Харків : НТУ «ХП», 2010. 272 с.

² Сахненко М. Д., Вєдь М. В., Каракуркчі Г. В., Майба М. В. Інверсія структурних матриць металоксидних композитів. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry – 2018* : Monograph / Editor-in-chief V. Z. Barsukov. Kyiv, 2018. P. 229–236.

1. Методи формування багатокомпонентних електролітичних сплавів металів тріади заліза з d^{2-4} елементами

Одним з перспективних напрямів реалізації вищеозначених завдань зі створення новітніх матеріалів науковою спільнотою визначено формування електролітичних тонкоплівкових покривів сплавами металів тріади заліза з d^4 -елементами, зокрема молібденом, вольфрамом та ванадієм, що обумовлено можливістю одержання матеріалів, функціональні властивості і експлуатаційні характеристики яких істотно перевищують характеристики сплавотвірних компонентів^{3,4,5}. Це відкриває перспективи для розширення галузей застосування таких покривів та вирішення практичних задач створення нових і вдосконалення вже існуючих електрохімічних технологій зміцнення та захисту від корозії поверхонь деталей машин^{6,7}, що наразі є актуальним для парку об'єктів військової техніки.

Другим аспектом застосування багатокомпонентних покриттів сплавами заліза і кобальту, більш доступних порівняно з традиційними матеріалами на основі металів родини платини або паладію, але не менш ефективних, є електрокаталітичні процеси, які знайшли широке застосування в еко– та енерготехнологіях, зокрема при синтезі водню. Стрімкий розвиток відновлювальних джерел енергії, таких як вітрової та сонячної, потребує нових підходів до зберігання електричної енергії. Водень вважається найбільш перспективним енергоносієм завдяки його високій енергетичній ємності 33,3 кВт·год/кг. Надлишок електроенергії можна перетворювати на водень шляхом електролізу води та зберігати, а за необхідності транспортувати газовими мережами та перетворювати на електрику із застосуванням паливних елементів⁸. Демонстрація

³ Podlaha E. J., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, No. 5. P. 1672–1680. <https://doi.org/10.1149/1.1837658>

⁴ Yar-Mukhamedova G., Nenasnina T., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A. Nanocomposite electrolytic coatings based on cobalt alloys with refractory metals: obtaining, properties, applications. Almaty: Kazakh University, 2022. 214 p.

⁵ Ćirović N., Spasojević P., Ribić-Zelenović L., Mašković P., Spasojević M. Synthesis, Structure and Properties of Nickel-Iron-Tungsten Alloy Electrodeposits. Part I: Effect of Synthesis Parameters on Chemical Composition, Microstructure and Morphology. *Science of Sintering*. 2015. Vol. 47. P. 347–365. <https://doi.org/10.2298/SOS1503347C>

⁶ Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Karakurkchi H. V., Yermolenko I. Yu., Fomina L. P. Functional Properties of Nickel-Iron and Fe-Mo-W Galvanic Alloys. *Mater. Sci.* 2016. Vol. 51, No. 5. P. 701–710. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9893-5>

⁷ Feng-Jiao H., Jing-Tian L., Xin L., Yu-Ning H. Friction and wear behavior of electrodeposited amorphous Fe-Co-W alloy deposits. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2004. Vol. 14, No. 5. P. 901–906.

⁸ Jentsch S., Trost T., Sterner M. Optimal Use of Power-to-Gas Energy Storage Systems in an 85% Renewable Energy. *Energy Procedia*. 2014. No. 46. P. 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.180>

пілотних проєктів довела технічну можливість реалізації концепції електростанцій, що працюють на газі, але основною умовою для повномасштабної комерціалізації цієї технології є зменшення витрат на виробництво водню⁹. Важливий аспект такої технології – підвищення ефективності реакції відновлення водню та довготривала стійкість електродних матеріалів. До найсучасніших технологій продукування водню наразі відносять лужний (AEL), мембранний (MEL) і протонообмінний мембранний (PEMEL) електролізи, вирішальним недоліком яких залишається необхідність застосування платинідів в ролі каталізаторів¹⁰. В той же час наявність в сплавах Fe(Co)-Me, де Me=(Mo, W, V) металів з різною спорідненістю до водню та кисню створює передумови для використання таких систем як електрокаталітичних матеріалів для синтезу водню¹¹, каталізаторів і електродних матеріалів для паливних елементів і Red-Ox проточних батарей^{12,13}. Також доведена можливість використання багатокомпонентних покриттів як матеріалів для каталітичних нейтралізаторів токсичних емісій¹⁴.

Притаманні металам тріади заліза магнітні властивості обумовлюють незамінність цих металів, зокрема кобальту і його сплавів, як м'якомагнітних і магнітотвердих матеріалів у виробництві магнітопроводів, пристроїв для запису та відтворення інформації, ланцюгів захисту від зовнішніх магнітних полів магнітних тонерів, датчиків тощо. Висока вартість кобальту зумовлює необхідність контролю його вмісту в покриттях, отже, актуальним вбачається заміна чистого кобальту кобальтвмісними сплавами без істотних втрат функціональних властивостей.

⁹ Сахненко М. Д., Корогодська А. М., Єрмоленко І. Ю., Тур Ю. І. Підвищення енергоефективності процесів електрокаталітичного виділення водню // *Scientific researches and methods of their carrying out: world experience and domestic realities* : Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції (Відень, Австрія, 17 лютого 2023 року). Вінниця, 2023. С. 255-259. <https://doi.org/10.36074/grail-of-science.17.02.2023.047>

¹⁰ Barbier J., Lamy E., Outiki O. Platinum-palladium catalysts for hydrogen fuel cell electrodes. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1982. Vol. 18, No. 1-2. P. 127–132. <https://doi.org/10.1007/BF02065150>

¹¹ Kublanovsky V. S., Yaponseva Yu. S. Electrocatalytic Properties of Co-Mo Alloys Electrodeposited from a Citrate-Pyrophosphate Electrolyte. *Electrocatalysis*. 2014. No 5. P. 372–378. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0197-y>

¹² Skyllas-Kazakos M., Chakrabarti H., Hajimolana S. A., Mjalli F. S., Saleem M. Progress in flow battery research and development. *J. Electrochem. Soc.* 2011. No. 158. P. R55–R79. <https://doi.org/10.1149/1.3599565>

¹³ Haile S. M. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*. 2003. No. 51. P. 5981–6000. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.004>

¹⁴ Glushkova M., Bairachna T., Ved M., Sakhnenko M. Electrodeposited cobalt alloys as materials for energy technology / MRS Online Proceedings Library (OPL), Vol. 1491: Symposium C – *Electrocatalysis and Interfacial Electrochemistry for Energy Conversion and Storage*, 2013, mrsf12-1491-c08-15. <https://doi.org/10.1557/opl.2012.1672>

Проведений аналіз інформаційних джерел щодо електролітів та способів формування багатокомпонентних покриттів сплавами заліза з тугоплавкими металами свідчить, що використання простих електролітів і розчинів на основі солей Fe (II) не дозволяє одержувати покриття зі значним вмістом тугоплавких компонентів та високою ефективністю процесу – виходом за струмом (Vc) і швидкістю осадження. Крім того, таким електролітам притаманні невисокі агрегативна стійкість і ресурс внаслідок окиснення Fe (II) киснем повітря і в анодному процесі, а також низька буферна ємність. В той час комплексні електроліти на основі Fe (III) є більш стабільними і продуктивними, а також забезпечують осадження щільних дрібнокристалічних покриттів достатньої якості зі значним вмістом молібдену (вольфраму) і високими механічними властивостями.

Недостатньо системними виглядають дослідження сплавотворення в системі Fe(Co)-V, головна причина цього зумовлена занадто складними іонними рівновагами у ванадійвмісних розчинах, відбитком чого є діаграми електродний потенціал – рН (діаграми Пурбе), які є найскладнішими з усіх відомих на теперішній час елементів. Саме ці обставини суттєво обмежують застосування токтопівкових матеріалів на основі сплавів ванадію, тоді як металургійні сплави і сполуки ванадію є затребуваними в багатьох галузях. Також недостатньо системними виглядають дослідження залежності фазового і кількісного складу, морфології поверхні покриттів від режимів електролізу та їх кореляція із фізико-хімічними параметрами і функціональними властивостями. В літературі повністю або частково відсутні дані про фазовий склад покриттів і його залежність від характеру поляризації (постійний або імпульсний струм).

Таким чином, зважаючи на складність процесів формування багатокомпонентних покриттів і невизначеність умов щодо досягнення екстремальних значень їх споживчих властивостей, розв'язання таких завдань має чітко визначену утилітарну спрямованість на задоволення потреб промислового комплексу в створенні новітніх матеріалів і покриттів з високим рівнем функціональних характеристик. Попри досить значну кількість досліджень в цьому напрямку, актуальними залишаються питання контролю і керування кількісним і фазовим складом, морфологією поверхні, а, відтак, і властивостями покриттів.

2. Методика досліджень

Покриви сплавами наносили на підкладки з маловуглецевих сталей Ст 3 та 08КП, для верифікації результатів рентгенофазового аналізу покриття формували на зразках із міді марки М1. Перед формуванням покриттів поверхню носіїв ретельно готували за загальноприйнятою

методикою, яка включала механічну обробку, знежирення, травлення, активацію поверхні та промивання гарячою та холодною водою. Механічну обробку застосовували для усунення зовнішніх дефектів та зменшення шорсткості поверхні шляхом шліфування зразків наждаковим папером № 0. Для видалення жирових забруднень та поліпшення змочування зразки обробляли натрію карбонатом з наступним промиванням гарячою та холодною водою. Видалення продуктів корозії з поверхні проводили хімічним травленням : міді марки М1 – у розведеному розчині нітратної кислоти, низьковуглецевої сталі – у розведеній сульфатній кислоті або суміші сульфатної та хлоридної кислот при співвідношенні 1 : 1. На завершальному етапі підготовки зразки промивали достатньою кількістю дистильованої води.

Як нерозчинні аноди використовували пластини зі сталі 12Х18Н10Т, співвідношення площі катоду та аноду під час формування покривів становило (1 : 5) – (1 : 10). Підготовка анодів включала механічну обробку наждаковим папером № 0, травлення у розведеній сульфатній кислоті або у суміші сульфатної та хлоридної кислот при співвідношенні 1 : 1 та промивання дистильованою водою. При дослідженні кінетики як допоміжний використовували платиновий електрод.

Покриви ванадіймісними сплавами наносили з цитратних електролітів, до яких додавали різну кількість V_2O_5 . Для приготування електролітів осадження покривів та інших робочих розчинів використовували реактиви кваліфікації «х.ч.» і «ч.д.а.»:

Значення водневого показника розчинів контролювали рН-метром рН-150 М зі скляним електродом ЕСЛ-6307. Для досліджень використовували стандартну комірку для електрохімічних вимірювань ЯСЕ-2, термостатування якої здійснювали із застосуванням автоматичного регулятора температури РТ-049 у комплекті з термометром опору. Для рівномірного підігріву і перемішування розчинів використовували магнітну мішалку марки ММ-5. Вимірювання стаціонарного потенціалу електродів проводили високоомними вольтметрами В2-36 і В7-35 з вхідним опором не менше ніж 10^{10} Ом. Поляризаційні вимірювання проводили з використанням потенціостату ПІ-50-1.1 в термостатованих комірках за трьохелектродною схемою. Значення робочого потенціалу, форму сигналу поляризації задавали програматором ПР-8. Швидкість розгортки потенціалу s варіювали в інтервалі $2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Динамічні залежності фіксували за допомогою спеціально розробленого модуля і програмного забезпечення. Нанесення покривів у гальваностатичному режимі здійснювали з використанням джерела постійного струму Б5-47, а осадження уніполярним імпульсним струмом проводили з використанням потенціостату ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. Осадження ванадіймісних покривів на основі кобальту вели при

температурі 35 – 40°C у гальваностатичному режимі при густині струму 5–12 А/дм² із застосуванням кобальтових анодів. Вихід за струмом (W_c) визначали гравіметрично, виходячи з припущення, що метали входять до складу покривів у повністю відновленому стані. Теоретичний приріст маси в результаті електроосадження розраховували з урахуванням електрохімічних еквівалентів сплавотвірних елементів. Для встановлення природи лімітуючої стадії електрохімічного процесу використовували вольтамперометрію шляхом реєстрації та обробки поляризаційних залежностей. Важливими діагностичними критеріями для встановлення природи лімітуючої стадії були добуток коефіцієнта переносу на число електронів αz , критерій Семерано X_s та порядок електродної реакції p_i .

Хімічний склад одержаних покривів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ», аналіз проводили мінімум у 3 точках з наступним усередненням отриманих значень. Похибка визначення вмісту компонентів становила ± 1 мас. %. Для верифікації результатів проводили енергодисперсійну рентгеновську спектроскопію із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350 (збудження рентгеновського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ), інтегрованого в систему скануючого електронного мікроскопа (СЕМ).

Морфологію поверхні досліджували за допомогою СЕМ ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували реєстрацією вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком, що дозволило робити вимірювання з високою роздільною здатністю і контрастністю. Фотографії поверхні отримували при збільшенні 100 – 5000 разів, обробку зображення проводили із застосуванням програмного середовища SmartSEM. Візуальний аналіз поверхні електроосаджених покриттів в умовах лабораторії проводили оптичним мікроскопом МБС-9 при 15-кратному збільшенні.

Шорсткість поверхні покривів визначали за допомогою сканівного атомно-силового зондового мікроскопу (АСМ) NT-206. Сканування проводили контактним методом з використанням зонду CSC-37), кантілевер В. Області сканування фіксували в межах 40,0 × 40,0 мкм, 20,0 × 20,0 мкм, 10,0 × 10,0 мкм і 5,0 × 5,0 мкм, а висоту рельєфу поверхні фіксували з роздільною здатністю 256 × 256 пікселів. Ділянки для сканування обиралися у центрі зразків, візуалізацію результатів здійснювали реконструкцією рельєфу у вигляді 2D- і 3D-topography карт (висота відображена кольором) та 2D-torsion карт, які є результатом закручування вимірювальної консолі та відображають поверхневе тертя. За результатами аналізу профілю поверхні, який будували уздовж перерізу на топографічних картах, а також гістограм розподілу висот,

кутів нахилу елементарних ділянок поверхні та кутів орієнтації нормалі до поверхні визначали розмір, форму зерен та наявність анізотропії властивостей. На всіх структурах відмічено тотожність характеристик поверхні на різних ділянках сканування, що дозволило екстраполювати дані на характеристики досліджуваного зразка в цілому.

Фазовий склад покриттів визначали методом рентгеноструктурного аналізу із застосуванням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2, у монохроматизованому випромінюванні Fe-K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) та Co-K α ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$), з реєстрацією дифрактограм у дискретному режимі з шагом $2\theta = 0,1^\circ$, з експозицією в кожній точці 20° при діючій напрузі 35 кВ і струмі 20 мА. Ідентифікацію сполук (фаз) проводили шляхом порівняння міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей експериментальної залежності з даними електронної картотеки PCPDFWIN.

Корозійні властивості покриттів визначали методом спектроскопії електродного імпедансу (CEI) у середовищі 3% NaCl. CEI реєстрували в двохелектродні комірки на планарно розташованих електродах. Для вимірювань використовували електрохімічний модуль Autolab-30 моделі PGSTAT301N Metrohm Autolab, оснащений модулем FRA-2 в інтервалі частот $10^{-2} - 10^6$ Гц. Керування модулем здійснювали за допомогою програми Autolab 4.9 з наступною обробкою масиву даних у пакеті ZView 2.0, а моделювання виконували методом еквівалентних схем заміщення.

Мікротвердість покриттів і матеріалу підкладки визначали методом Віккерса за глибиною вдавлення індентора на твердомірі ПМТ-3 при навантаженнях $P = 0,02 - 0,2$ кг з часом витримки 10 с. Експеримент проводили після 24-годинного старіння покриттів за кімнатної температури. Вимірювання проводили на покритвах товщиною не менш, ніж 30 мкм. мінімум у 3 точках з наступним усередненням даних.

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1 Електроосадження покриттів сплавами Co-V і Co-Fe-V

Покриття Co-V наносили з цитратного електроліту¹⁵¹⁶ на сталеві зразки з електроліту №1 (табл. 1) при температурі 35–40 °С та густині сталого струму 5–12 А/дм² з використанням кобальтових розчинних анодів.

¹⁵ Електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій: пат. 131319 Україна: МПК (2018.01) C25D 3/56 (2006.01), C25D 3/00. № u201807675; заявл. 09.07.2018, опубл. 10.01.2019, бюл. № 1. 6 с.

¹⁶ Електроліт для нанесення покриттів сплавом кобальт-ванадій: пат. 131754 Україна: МПК (2018.01) C25D 3/56 (2006.01). № u201808648; заявл. 10.08.2018, опубл. 25.01.2019, Бюл. № 2. 4 с.

**Склади електролітів для електролітичного осадження
ванадійвмісних сплавів**

Компоненти електроліту	Діапазон концентрацій, моль/дм³	pH розчинів
№ 1. Co-V		
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,15 – 0,2	2,8 – 3,3
V ₂ O ₅ (у перерахунку на метал)	0,1 – 0,2	
Na ₃ Cit·2H ₂ O	0,3 – 0,4	
№ 2. Co-Fe-V		
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,15 – 0,2	3,0 – 4,0
V ₂ O ₅ (у перерахунку на метал)	0,1 – 0,2	
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	0,075 – 0,15	
Na ₃ Cit·2H ₂ O	0,3 – 0,4	
Na ₂ SO ₄ б/в	0,1	
H ₃ BO ₃	0,1	

Вміст ванадію в покриві, осадженому при концентрації ліганду 0,3 моль/дм³ становить 0,1–0,5 мас.% залежно від вмісту оксиду ванадію в розчині і густини струму. Істотно, що з підвищенням густини струму і концентрації ванадію в електроліті покриви збагачуються цим металом. За результатами візуального контролю встановлено, що покриви щільні, блискучі, без внутрішніх напружень та тріщин. Підвищення концентрації ліганду до 0,4 моль/дм³ сприяє зв'язуванню кобальту у комплекси, а відповідно, вміст ванадію у складі покриву зростає до 0,6–1,2 мас.%. Причому тенденція змінення відсотку легувального елемента з густиною струму зберігається. Вихід за струмом зменшується з 67 % при 5 А/дм² до 51 % при 12 А/дм². Цей результат є цілком очікуваним з огляду на електрокаталітичні властивості сплавів на основі кобальту. Ці показники перевершують аналогічні результати, одержані іншими дослідниками^{17,18}.

Тернарні покриття Co-Fe-V осаджували на сталеві зразки з електроліту №2 (табл. 1) при температурі 20–30 °С та густині сталого струму 5–12 А/дм². Для електролізу використовували нерозчинні аноди зі сталі X18H10T.

Слід відзначити, що з електроліту №2 при концентрації ліганду 0,3 моль/дм³ осаджено покриття складу 45 – 50 мас.%, кобальту

¹⁷ Спосіб електрохімічного осадження електрокаталітичного покриття сплавом нікель-ванадій: пат. 123411 Україна: МПК (2021.01) C25D 3/02 (2006.01), C25D 3/12 (2006.01), C25D 5/00. № 201901902; заявл. 25.02.2019, опубл. 31.03.2021, Бюл. № 13. 4 с.

¹⁸ Shao I., Vereecken P. M., Chien C. L., Cammarata R. C., Searson P. C. Electrochemical Deposition of FeCo and FeCoV Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 2003. № 150 (3). С. 184–188. <https://doi.org/10.1149/1.1553789>

50 – 55 мас.%, ванадію 0,1 – 0,4 мас.%. Всі встановлені тенденції щодо залежності вмісту ванадію в сплавах залежно від густини струму зберігаються і для тернарних покриттів.

Підвищення концентрації ліганду до 0,4 моль/дм³ сприяє зростанню відсотку ванадію до 0,2–0,6 мас.% при вмісті заліза 40 – 42 мас.% і кобальту 58 – 60 мас.%. Отже конкуренція заліза с кобальтом при відновленні у сплав посилюється при підвищенні концентрації ліганду.

Закономірним виглядає і збагачення ванадієм покриву, осадженого з електроліту складу, моль/дм³: 0,4 Cit^{3-} ; 0,2 Co^{2+} ; 0,15 Fe^{3+} ; при підвищенні співвідношення компонентів у розчині на користь ванадію (концентрація V_2O_5 у перерахунку на метал – 0,2 моль/дм³). Вміст заліза в електролітичному сплаві становить 40 – 42 мас.%, кобальту 58 – 60 мас.%, а ванадію зростає до 0,4 – 0,9 мас.%. При варіюванні густини поляризаційного струму вихід за струмом зменшується з 65% при 5 А/дм² до 55 % при 12 А/дм².

3.2 Функціональні властивості покриттів

Рентгенодифрактограми покриттів Co-V (рис. 1), осаджених на густинах постійного струму 10–12 А/дм² відрізняються лише інтенсивністю ліній, але фазовий склад фаз залишається майже незмінним і покритв є твердим розчином ванадію у α -Co.

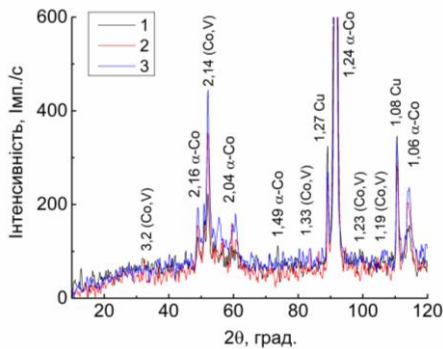
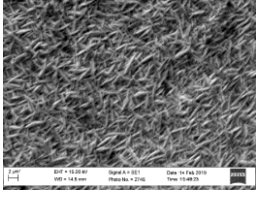
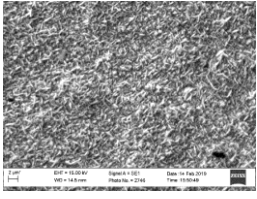
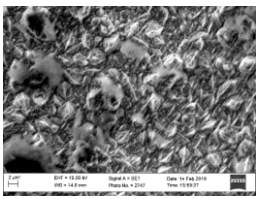
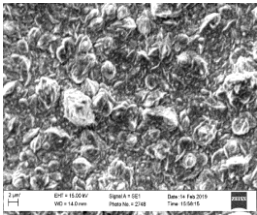
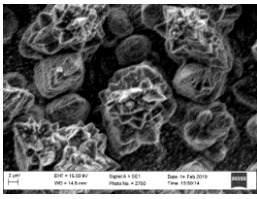


Рис. 1. Рентгено-дифрактограми покриттів Co-V наступного складу, ат. %: 1 – Co – 99,2; V – 0,8; 2 – Co – 99,0; V – 1,0; 3 – Co – 98,8; V – 1,2

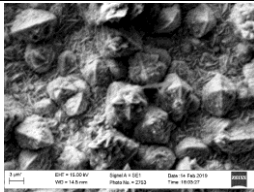
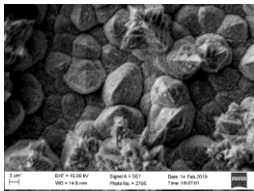
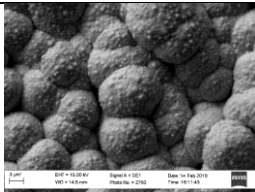
Слід зазначити, що зі зростанням вмісту ванадію у покритвах рефлекси в інтервалі кутів 50°–60° стають більш вираженими, до майже кристалічної структури додається невеличке гало, що може свідчити про утворення аморфної структури. Найбільш наочним виявився вплив густини струму на морфологію поверхні і мікротвердість покриттів Co-V (табл. 2).

Таблиця 2

Мікротвердість покривів Co-V

№	i, А/дм ²	Склад покриття			SEM фото ×5000	Мікро- твердість H, кг/мм ²
		Елемен т	мас. %	ат. %		
1	7	C	4,33	17,85		73,26
		O	0,76	2,34		
		V	0,39	0,38		
		Co	94,52	79,43		
2	8	C	4,42	18,16		84,49
		O	0,76	2,34		
		V	0,23	0,23		
		Co	94,59	79,28		
3	9	C	4,52	18,45		242,8
		O	0,91	2,79		
		V	0,40	0,39		
		Co	94,17	78,37		
4	10	C	3,32	14,20		294,13
		O	0,61	1,97		
		V	0,62	0,62		
		Co	95,45	83,21		
5	11	C	3,12	13,38		268,02
		O	0,8	2,59		
		V	0,72	0,72		
		Co	95,36	83,31		

Продовження табл. 2

№	$i, \text{A/дм}^2$	Склад покритву			СЕМ фото $\times 5000$	Мікротвердість $H, \text{кг/мм}^2$
		Елемент	мас. %	ат. %		
6	12	C	2,89	12,56		268,7
		O	0,53	1,72		
		V	0,9	0,93		
		Co	95,68	84,79		
7	13	C	2,89	12,56		260,71
		O	0,53	1,72		
		V	0,9	0,93		
		Co	95,68	84,79		
8	14	C	2,67	11,72		278,5
		O	0,44	1,46		
		V	0,86	0,87		
		Co	96,73	85,95		

Як свідчать мікрофотографії, одержані методом сканівної електронної мікроскопії, за густин струму 7–8 А/дм² осаджуються дрібнокристалічні голкоподібні покритви з низьким вмістом ванадію і невеликою мікротвердістю (зразки 1, 2 табл. 2). Слід зазначити, що кількість кисню у складі сплавів Co-V є найменшою серед усіх синтезованих у роботі покриттів, тоді як вміст карбону суттєво перевищує показники інших матеріалів. З підвищенням густини струму до 9–10 А/дм² вміст ванадію у сплаві зростає має удвічі, а кількість карбону, навпаки, зменшується. Поверхня покриттів стає більш розвиненою за рахунок утворення конгломератів і глобул різної форми, і одночасно у тричі зростає мікротвердість (зразки 3, 4 табл. 2). За густини струму до 11–12 А/дм² кількість ванадію у сплаві сягає максимуму 1,2 ат. % у перерахунку на метал. На поверхні відповідних зразків (зразки 5, 6 табл. 2) утворюють конгломерати розміром 2–5 мкм, які зростають від підкладки і спостерігається диференціація морфології, а саме на окремих ділянках поверхні залишається дрібнокристалічна структура, яка чередується з кристалітами різної геометрії і форми. При підвищенні густини струму до 13–14 А/дм² кількість ванадію у сплаві

залишається на рівні 0,9–1,0 ат.% у перерахунку на метал, а тенденція до зменшення вмісту карбону зберігається. Поверхня зразків № 7 та 8 (табл. 2) стає рівномірно глобулярною, а конгломерати зерен набувають форму сфероїдів діаметром 4–7 мкм, кристалічна структура, яка чередується з кристалітами різної геометрії та форми. Мікротвердість залишається на рівні 270–280 кг/мм², тому можна стверджувати, що саме вміст ванадію та морфологія поверхні є ключовими чинниками механічних властивостей гальванічних ванадійвмісних покриттів.

ВИСНОВКИ

Опрацьовано склади електролітів і режими осадження покриттів бінарним Co-V і тернарним Fe-Co-V сплавами із вмістом ванадію до 1,5 мас.% і виходом за струмом 55–65 %. Встановлено, що покритви Co-V відрізняються підвищеним вмістом карбону та являють собою тверді розчини заміщення, в яких ванадій вбудовується у матрицю α -Co. Детальним аналізом залежності морфології поверхні покриттів від умов електролізу доведено суттєвий вплив густини струму, при варіюванні якого морфологія змінюється від дрібно кристалічної до глобулярної сфероїдної. Фізико-механічні властивості гальванічних осадів також обумовлені спектром технологічних параметрів, серед яких склад і співвідношення компонентів електроліту, форма та амплітуда струму поляризації.

Встановлені закономірності формування високолегованих сплавів кобальт-ванадій становлять основу гальванохімічного виробництва конче затребуваної продукції для вирішення проблем електрохімічного матеріалознавства.

АНОТАЦІЯ

Опрацьовано технологічні аспекти гальванохімічного синтезу бінарних і тернарних сплавів ванадію з металами підгрупи феруму. Встановлено умови нанесення покриттів означеними сплавами з вмістом ванадію до 1,2 ат.% у перерахунку на метал, що знаходиться на рівні найкращих світових результатів. Встановлено закономірності формування морфології поверхні покриттів залежно від умов електролізу та її генезис від дрібнокристалічної голкоподібної з низьким вмістом ванадію і невеликою мікротвердістю до рівномірно глобулярної зі сфероїдальною формою зерен діаметром 4–7 мкм, які чередуються з кристалітами різної геометрії та форми. Мікротвердість покриттів зростає до 270–280 кг/мм² завдяки достатньо високому вмісту ванадію, як структуротвірного елемента. Відзначено наявність у складі покриттів карбону, кількість якого антибатно залежить від густини струму поляризації. В той же час встановлено незначне зниження виходу за струмом бінарного сплаву, що є наслідком його збагачення кобальтом, який є електрокаталітичним матеріалом і зменшує перенапругу виділення водню.

Література

1. Вєдь М. В., Сахненко М. Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія. Харків : НТУ «ХПІ», 2010. 272 с.
2. Сахненко М. Д., Вєдь М. В., Каракуркчі Г. В., Майба М. В. Інверсія структурних матриць металоксидних композитів. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry – 2018* : Monograph / Editor-in-chief V. Z. Barsukov. Kyiv, 2018. P. 229–236.
3. Podlaha E. J., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, No. 5. P. 1672–1680. <https://doi.org/10.1149/1.1837658>
4. Yar-Mukhamedova G., Nenasnina T., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A. Nanocomposite electrolytic coatings based on cobalt alloys with refractory metals : obtaining, properties, applications. Almaty: Kazakh University, 2022. 214 p.
5. Cirović N., Spasojević P., Ribić-Zelenović L., Mašković P., Spasojević M. Synthesis, Structure and Properties of Nickel-Iron-Tungsten Alloy Electrodeposits. Part I: Effect of Synthesis Parameters on Chemical Composition, Microstructure and Morphology. *Science of Sintering*. 2015. Vol. 47. P. 347–365. <https://doi.org/10.2298/SOS1503347C>
6. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Karakurkchi H. V., Yermolenko I. Yu., Fomina L. P. Functional Properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W Galvanic Alloys. *Mater. Sci.* 2016. Vol. 51, No. 5. P. 701–710. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9893-5>
7. Feng-Jiao H., Jing-Tian L., Xin L., Yu-Ning H. Friction and wear behavior of electrodeposited amorphous Fe-Co-W alloy deposits. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2004. Vol. 14, No. 5. P. 901–906.
8. Jentsch S., Trost T., Sterner M. Optimal Use of Power-to-Gas Energy Storage Systems in an 85% Renewable Energy. *Energy Procedia*. 2014. No. 46. P. 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.180>
9. Сахненко М. Д., Корогодська А. М., Єрмоленко І. Ю., Тур Ю. І. Підвищення енергоефективності процесів електрокаталітичного виділення водню // *Scientific researches and methods of their carrying out: world experience and domestic realities* : Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції (Відень, Австрія, 17 лютого 2023 року). Вінниця, 2023. С. 255-259. <https://doi.org/10.36074/grail-of-science.17.02.2023.047>
10. Barbier J., Lamy E., Outiki O. Platinum-palladium catalysts for hydrogen fuel cell electrodes. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1982. Vol. 18, No. 1-2. P. 127–132. <https://doi.org/10.1007/BF02065150>
11. Kublanovsky V. S., Yapontseva Yu. S. Electrocatalytic Properties of Co-Mo Alloys Electrodeposited from a Citrate-Pyrophosphate Electrolyte. *Electrocatalysis*. 2014. No 5. P. 372–378. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0197-y>

12. Skyllas-Kazakos M., Chakrabarti H., Hajimolana S. A., Mjalli F. S., Saleem M. Progress in flow battery research and development. *J. Electrochem. Soc.* 2011. No. 158. P. R55–R79. <https://doi.org/10.1149/1.3599565>

13. Haile S. M. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*. 2003. No. 51. P. 5981–6000. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.004>

14. Glushkova M., Bairachna T., Ved M., Sakhnenko M. Electrodeposited cobalt alloys as materials for energy technology / MRS Online Proceedings Library (OPL), Vol. 1491: *Symposium C – Electrocatalysis and Interfacial Electrochemistry for Energy Conversion and Storage*, 2013, mrsf12-1491-c08-15. <https://doi.org/10.1557/opl.2012.1672>

15. Електроліт для нанесення покриттів сплавом залізо-кобальт-ванадій: пат. 131319 Україна: МПК (2018.01) C25D 3/56 (2006.01), C25D 3/00. № u201807675; заявл. 09.07.2018, опубл. 10.01.2019, бюл. № 1. 4 с.

16. Електроліт для нанесення покриттів сплавом кобальт-ванадій: пат. 131754 Україна: МПК (2018.01) C25D 3/56 (2006.01). № u201808648; заявл. 10.08.2018, опубл. 25.01.2019, Бюл. № 2. 3 с.

17. Спосіб електрохімічного осадження електрокаталітичного покриття сплавом нікель-ванадій: пат. 123411 Україна: МПК (2021.01) C25D 3/02 (2006.01), C25D 3/12 (2006.01), C25D 5/00. № 201901902; заявл. 25.02.2019, опубл. 31.03.2021, Бюл. № 13. 4 с.

18. Shao I., Vereecken P. M., Chien C. L., Cammarata R. C., Searson P. C. Electrochemical Deposition of FeCo and FeCoV Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 2003. № 150 (3). C. 184–188. <https://doi.org/10.1149/1.1553789>

Information about the authors:

Sakhnenko Mykola Dmytrovych,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Ved Maryna Vitaliivna,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor at the Department of General and Inorganic Chemistry
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Horokhivska Natalia Valentynivna,

Postgraduate Student at the Department of Physical Chemistry
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine