

УДК 621.35

**Штефан В.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Єпіфанова А.С.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Метеньканич М.М.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Школьнікова Т.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СКЛАД КОМПОЗИЦІЙНОГО СПЛАВУ Co–Mo–TiO<sub>2</sub>

Ця робота націлена на дослідження структури та фазового складу електролітично осадженого сплаву Co–Mo та композиційного покриття Co–Mo–TiO<sub>2</sub>, одержаних на мідних зразках з удосконаленого аміачно-трилонатного електроліту за різними умовами електролізу. Представлені мікрознімки осадів демонструють глобулярну та дрібнокристалічну структуру. Наведені результати фазового складу одержаних сплавів і покриттів-композицій. Проведено аналіз рентгено-фазових спектрів, зроблено висновки щодо структури та складу фаз отриманих композиційних осадів, що дуже важливо для подальшого вивчення властивостей одержаних матеріалів та потенційних областей їх застосування.

**Ключові слова:** композиційний сплав, кобальт, молібден, титан, структура, фазовий склад.

**Постановка проблеми.** Електролітичні сплави Co–Mo поєднують у собі цінні якості обох металів: магнітні властивості кобальту і корозійну стійкість молібдену [1–6]. Хоча індивідуально кожен метал може мати перевагу в тій чи іншій області, поєднання матеріалів дає змогу регулювати їх властивості, що є дуже цінним у вирішенні конкретних завдань. Високотемпературні покриття на основі кобальту і молібдену використовуються у процесі виготовлення лопаток газових турбін, де висока міцність при підвищених температурах дуже важлива, технологія нанесення гальванічних покриттів отримала новий імпульс розвитку у зв'язку з необхідністю підвищення стійкості поверхні до окислення і повзучості [7]. Магнітні властивості сплаву Co–Mo вищі, ніж у чистого кобальту, що в поєднанні з високою зносостійкістю дає змогу використовувати такі осади в магнітних мікроприладах, мікроелектромеханічних системах, магнітних реле і датчиках [8].

Унікальні властивості функціональних матеріалів [9–15], які можна отримати тільки за допомогою гальванічних методів, це тонкі плівки прогнозованого складу і структури, на поверхні яких завдяки синергетичному ефекту компонентів і взаємному розташуванню атомів металів реалізується поверхнева дифузія водню. Наслідком цього

є електрокаталітичні властивості цих матеріалів у реакції виділення водню [8].

Додавання TiO<sub>2</sub> істотно знижує рівень залишкових напружень, сприяє високій адгезії та утворенню компактних покриттів-композицій.

Відомо, що хімічний і фазовий склад матеріалів, одержуваних методом електроосадження, може істотно відрізнитися від аналогічних сплавів, отриманих металургійними методами. З цієї точки зору проблема цього дослідження досить актуальна нині, що пов'язано з її недостатньою розробкою [16].

**Постановка завдання.** Метою роботи є визначення структури та фазового складу сплаву Co–Mo та композицій Co–Mo–TiO<sub>2</sub> з полілігандного електроліту. Робота спрямована на дослідження природи включення неметалевих домішок до складу електродних осадів, визначення валентного стану елементів у них, а також одержання інформації про їх структуру та морфологію.

### **Методика експерименту**

Електроосадження проводили на мідному зразку у вигляді пластин (1,5×1,6×2 см<sup>2</sup>) для сплаву Co–Mo та (1×1×2 см<sup>2</sup>) – для композиції Co–Mo–TiO<sub>2</sub>. Однією з перших операцій є підготовка поверхні зразків, вона включає в себе: попереднє механічне полірування від технологічних

забруднень та продуктів корозії, знежирення в розчині соди з метою найбільш повного видалення масляних слідів, пилу, солей і поліпшення змочування поверхні металу електролітом. Наступною підготовчою операцією обробки металевих пластин є травлення поверхні металів у розчині нітратної кислоти густиною 1,15 г/см<sup>3</sup> із подальшим їх промиванням у дистильованій воді.

Осадження сплаву Со–Мо проводили з удосконаленого аміачно-трилонатного електроліту, склад та режим електролізу описано в описі патенту [17]. Формування композиційних покриттів Со–Мо–TiO<sub>2</sub> здійснювали з модифікованого діоксидом титану аміачно-трилонатного електроліту.

Розчини готували на дистильованій воді з реактивів марок «ч» і «хч». Наважки твердих речовин зважували на аналітичних вагах із точністю до четвертого знаку. Регулювали *pH* розчину при осадженні осадів за допомогою додавання NH<sub>4</sub>OH та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та NaOH при одержанні покриття Со–Мо–TiO<sub>2</sub>.

Електроліз здійснювали з використанням джерела постійного струму Б5–44 у двохелектродній системі в гальваностатичному режимі у процесі безперервного перемішування магнітною мішалкою. Отримані зразки з осадом промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Допоміжним електродом служив анод із платинової сітки.

Таблиця 1

Умови осадження покриттів

	Со–Мо	Со–Мо–TiO <sub>2</sub>
<i>j</i> , А/дм <sup>2</sup>	1–10	10–40
<i>V</i> , мл	250	100
<i>T</i> , °	70	70
<i>τ</i> , хв.	10–40 (2 шари)	30 (2 шари)

Структура покриттів вивчена із застосуванням металографічного мікроскопу Leica DM ILM із цифровою відеокамерою Leica DFC 295 за підтримки відповідного апаратного та програмного забезпечення.

Дослідження фазового складу отриманих покриттів проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН–3.0 (CuKα–випромінювання).

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Аналіз мікроснімків показав, що покриття Со–Мо є суцільним та має глобулярну текстуру (рис. 1). Як встановлено раніше в нашій роботі [5], де опрацьовані режими електролізу осадження з аміачно-трилонатного електроліту, густина струму та *pH* розчину суттєво впливає на вміст молібдену в сплаві, що, своєю чергою, є значним фактором у процесі керування формування осаду. При збільшенні *pH*

від 2 до 3,5–4 (залежно від густини струму) вміст молібдену в покритті незначно збільшується, подальше збільшення *pH* призводить до зменшення вмісту молібдену. Ця тенденція спостерігається для діапазону густин струму 1–10 А/дм<sup>2</sup>. Найбільший вміст молібдену в сплаві спостерігається при низькій густині струму (*j* = 1 А/дм<sup>2</sup>) у межах *pH* = 2–4. У такому режимі електролізу отримані матеріали містять 80–85 мас.% молібдену [5]. Зі збільшенням вмісту тугоплавкого компоненту – глобули поверхні стають більшими та глибшими. Подібний результат отримано у роботі [16], де одержали при *pH* електроліту від 4,2 до 6,2 гладеньке блискуче покриття з високою твердістю. Однак осади, отримані при *pH* = 6,6 і більше, мають тріщинувату поверхню [16].

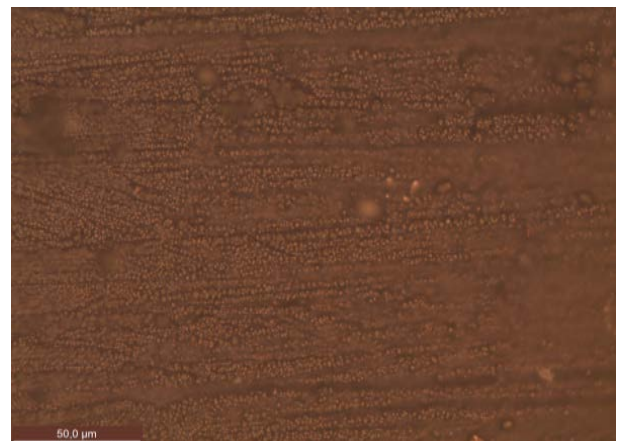


Рис. 1. Мікроснімок поверхні сплаву Со82–Мо18

Представлені мікроснімки електролітичного композиції Со–Мо–TiO<sub>2</sub>, одержаного при густинах струму 30 (рис. 2) та 40 А/дм<sup>2</sup> (рис. 3), на яких видно, що в обох випадках осади мають сірий матовий колір та глобулярну текстуру, але більш дрібнокристалічні, ніж сплав Со–Мо.

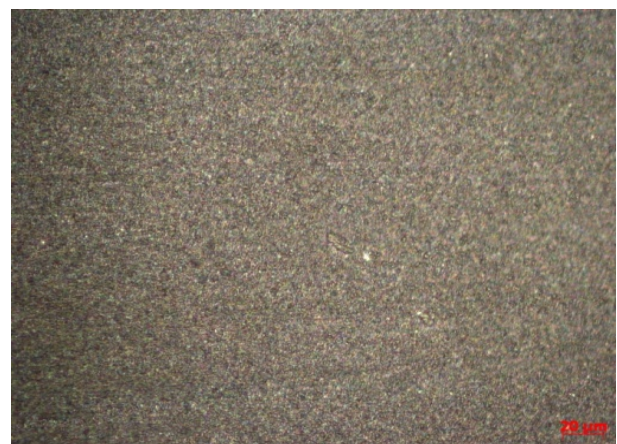


Рис. 2. Мікроснімки поверхні композиційного сплаву Со65–Мо19–TiO<sub>2,16</sub>

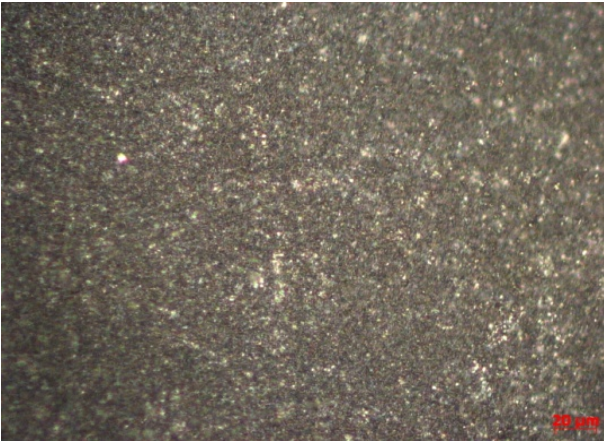


Рис. 3. Мікрознімки поверхні композиційного сплаву Co60–Mo20–TiO<sub>2,20</sub>

Рентгено-фазовий аналіз використовують із метою ідентифікації різних сполук в їх хімічному складі на основі отриманих результатів дифракційної картини з досліджуваного зразка. Визначення речовини в покритті проводиться за набором його міжплощинних відстаней і порівняним інтенсивностям відповідних ліній на рентгенограмі.

За результатами рентгено-фазового аналізу (рис. 4) встановлено, що отримані покриття сплаву містять сполуки: Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>, Co<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>, Mo, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, Co, Co<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>, серед яких переважає Co<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>. Крім того, відбувається кристалізація інтерметалідної сполуки Co<sub>3</sub>Mo, ідентифікація якого на дифрактограмах однозначна. Завдяки синергетичному ефекту компонентів цієї фази і взаємному

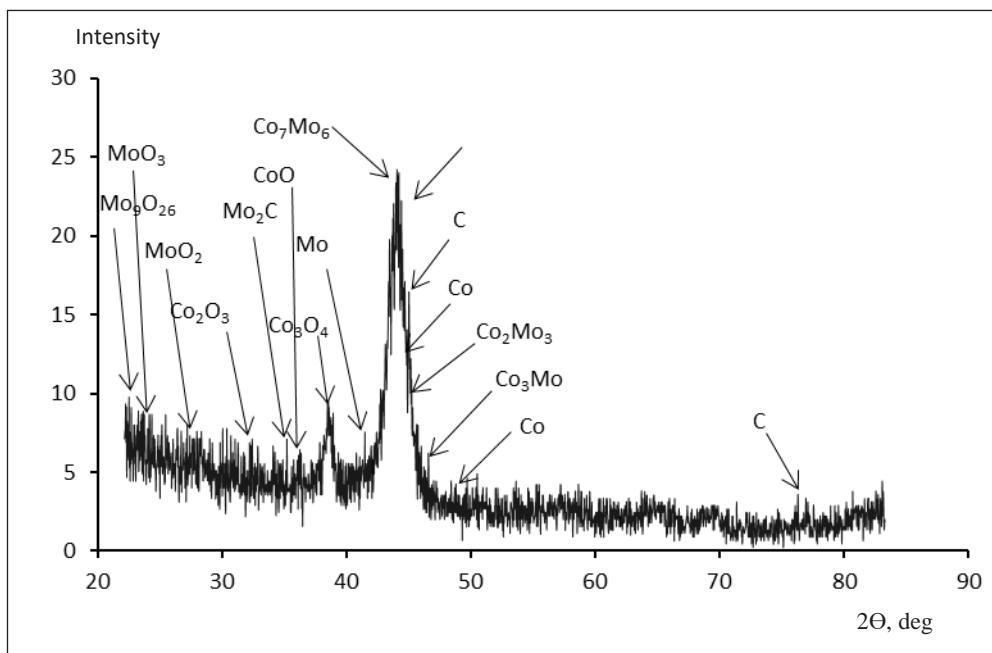


Рис. 4. Рентгенограма покриття сплаву Co72–Mo28

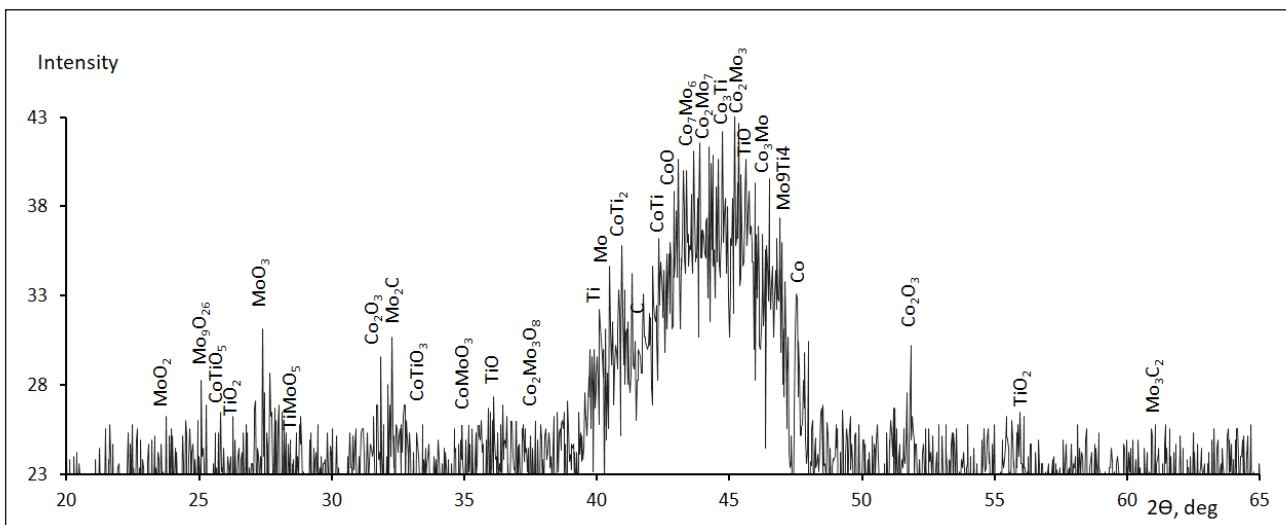


Рис. 5. Рентгенограма композиційного покриття Co56–Mo29–TiO<sub>2,15</sub>

розташуванні атомів металів реалізується поверхнева дифузія водню. Наслідком цього є висока вірогідність, що покриття Co-Mo володіє електрокаталітичними властивостями в реакції виділення водню.

У покриттях, сформованих із модифікованого діоксидом титану аміачно-трилонатного електроліту (рис. 5), крім оксидів кобальту, молібдену та титану, виявлені фази:  $\text{CoTiO}_5$ ,  $\text{TiMoO}_5$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{CoTiO}_3$ ,  $\text{CoMoO}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ , Co, Mo, C,  $\text{CoTi}_2$ ,  $\text{CoTi}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_7\text{Mo}_6$ ,  $\text{Co}_2\text{Mo}_7$ ,  $\text{Co}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Co}_2\text{Mo}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{Mo}$ ,  $\text{Mo}_9\text{Ti}_4$ ,  $\text{Mo}_3\text{C}_2$ . Включення органічного ліганду трилон Б призводить до появи вуглецю, про що свідчать піки на одержаному спектрі. В глибині осаду фіксується невелика кількість  $\text{Co}^{+2}$ ,

що збігається з кількістю оксидного кисню. Отже, в цьому випадку присутній CoO, а молібден знаходиться як у металевому стані, так і у фазі оксиду молібдену, подібні результати були представлені у роботі Т.В. Пшеничкиної [16]. Фази оксиду молібдену різних ступенів окиснення вказують на неповне відновлення Mo(VI) до металевому стану.

**Висновки.** Аналіз рентгено-фазових спектрів дає змогу зробити висновки щодо структури та складу фаз отриманих композиційних сплавів, що дуже важливо для подальшого вивчення властивостей покриттів та потенційних областей їх застосування. Одержані осади не мають тріщини та виявляють глобулярну текстуру, а для композиції – дрібнокристалічну структуру.

### Список літератури:

1. Subramania A., Sathiyapriya A.R., Muralidharan V.S. Electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. P. 2843-2847.
2. Соколов А.Ю., Курбатов А.П., Уразалин А.К. и др. Получение кобальт-молибденовых сплавов из цитратного электролита. *Горение и плазмохимия*. 2008. Т. 6, № 4. С. 298–305.
3. Кузнецов В.В., Бондаренко З.В., Пшеничкина Т.В. и др. Электроосаждение сплава Co–Mo из аммиачно-цитратного электролита. *Электрохимия*. 2007. № 43. Вып. 3. С. 367–372.
4. Громова В.А., Японцева Ю.С., Кублановский В.С., Дикусар А.И. Электроосаждение сплавов Co–Mo из цитратно-пирофосфатного электролита. *УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ*. 2008. Т. 74, № 3. С. 44–48.
5. Shtefan V.V., Epifanova A.S., Koval'ova A.A., Bairachnyi B.I. Electrolytic Deposition of Highly Hard Coatings of a Cobalt–Molybdenum Alloy. *MaterSci*. 2017. V. 52. P. 1–8.
6. Gomez E., Pellicer E., Duch M., etc. Molybdenum Alloy Electrodeposits for Magnetic Actuation. *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 3214–3222.
7. Coutsouradis D., Davin A., Lamberigts M. Cobalt-based superalloys for applications in gas turbines. *Mater. Sci. Eng.* 1987. V. 88. P. 11–19.
8. Yarpontseva Yu.S., Kublanovsky V.S., Vyshnevskiy O.A. Electrodeposition of CoMoRe alloys from a citrate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V. 766. P. 894–901.
9. Японцева Ю.С., Дикусар А.И., Кублановский В.С. Исследование состава, коррозионных и каталитических свойств сплавов Co-W, электроосажденных из цитратно-пирофосфатного электролита. *Электронная обработка материалов*. 2014. Т. 50, № 4. С. 49–55.
10. Громова В.А., Японцева Ю.С., Кублановский В.С. Сплавы Co-Mo электроосаждены із полілігандного електроліту. *Тези доп. II Всеукр. наук.-практ. конф. Молодих вчених*. Київ, 2007. С. 88.
11. Kublanovsky V.S., Yarpontseva Yu.S. Electrocatalytic Properties of Co-Mo Alloys Electrodeposited from a Citrate-Pyrophosphate Electrolyte. *Electrocatalysis*. 2014. V. 5. P. 372–378.
12. Штефан В.В., Єпіфанова А.С., Кобзев М.М., Метенканич М.М. Вольтамперометрія осадження сплаву Co-Mo. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ» – Серія: хімічна технологія та екологія*. 2017. № 39. С. 80-83.
13. Shtefan V., Yepifanova A., Berezovskyi I., Shkolnikova T. Study of morphology and microhardness of Co-Mo alloys films. *XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems: materials ICPTTFN-XVI, Ivano-Frankivsk, 15–20 may 2017 yr. Ivano-Frankivsk, 2017*. P. 204.
14. Штефан В.В., Єпіфанова А.С., Мануйлов А.М. и др. Вольтамперометрия  $d^4 - d^{10}$  металлов. *Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование»: материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование», Минск, 24–25 ноября 2016 г. Минск, 2016*. С. 335.
15. Штефан В.В., Єпіфанова А.С., Метенканич М.М. та ін. Механізм катодних реакцій осадження сплаву Co-Mo. *Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сер.: Технічні науки*. 2019. Т. 30 (69). № 1. Ч. 2. С. 51–56.
16. Пшеничкина Т.В. Получение сплава кобальт-молибден электрохимическим методом и его свойства : автореф. дис. ... канд. хим. наук : спец. 02.00.01 «Неорганическая химия»; 02.00.05 «Электрохимия». Москва, 2010. 19 с.
17. Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден : пат. 112925 Україна: МПК (2006.01) C25D 3/56, № а201307706 ; заявл. 20.04.2015 ; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА Co–Mo–TiO<sub>2</sub>**

*Данная работа направлена на исследование структуры и фазового состава электролитически осажденного сплава Co-Mo и композиционного покрытия Co-Mo-TiO<sub>2</sub>, полученных на медных образцах из усовершенствованного аммиачно-трилонатного электролита при различных условиях электролиза. Представлены микроснимки осадков, демонстрирующие глобулярную и мелкокристаллическую структуру. Приведены результаты фазового состава полученных сплавов и покрытий-композиций. Проведен анализ рентгено-фазовых спектров, сделаны выводы относительно структуры и состава фаз полученных композиционных осадков, что очень важно для дальнейшего изучения свойств полученных материалов и потенциальных областей их применения.*

**Ключевые слова:** композиционный сплав, кобальт, молибден, титан, структура, фазовый состав.

**STRUCTURAL-PHASE COMPONENTS OF COMPOSITE ALLOY Co–Mo–TiO<sub>2</sub>**

*This work is aimed at studying the structure and phase composition of the electrolytically deposited Co-Mo alloy and the Co-Mo-TiO<sub>2</sub> composite coating obtained on copper samples from the improved ammonium trilonate electrolyte under different electrolysis conditions. The presented microscopic images of sediments show a globular and fine-crystalline structure. The results of the phase composition of the alloys and coatings obtained are presented. X-ray spectra analysis has been carried out, conclusions have been drawn regarding the structure and composition of the phases of the composite sediments obtained, which is very important for the further study of the properties of the obtained materials and their potential applications.*

**Key words:** composite alloy, cobalt, molybdenum, titanium, structure, phase composition.