

Наноструктурированные тонкие пленки суперсплавов Mo, W и Re с $3d^{6-8}$ металлами

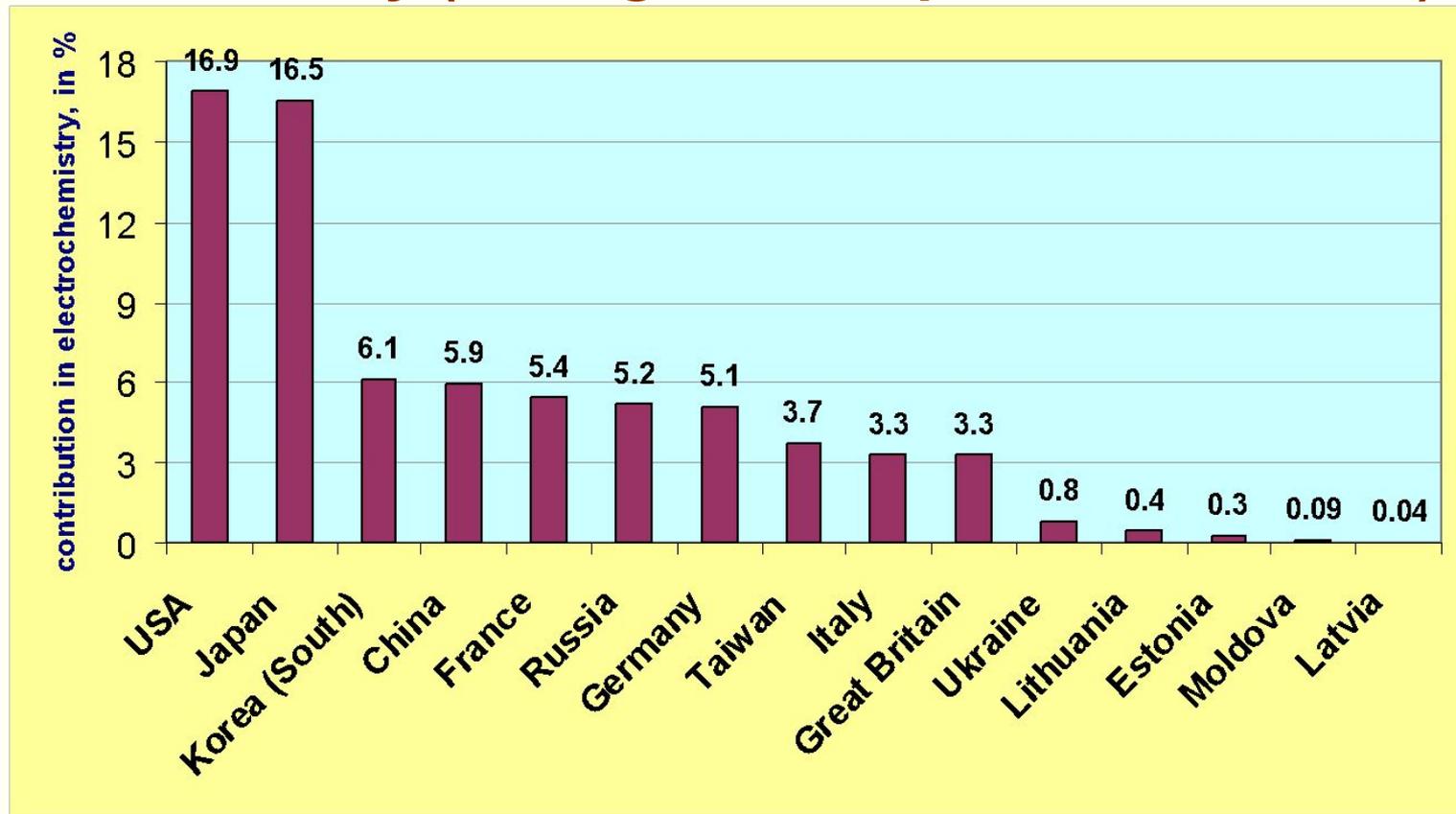
д.х.н. Кублановский Валерий Семенович,
д.т.н. Берсирова Оксана Леонидовна

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского
Национальной академии наук Украины*

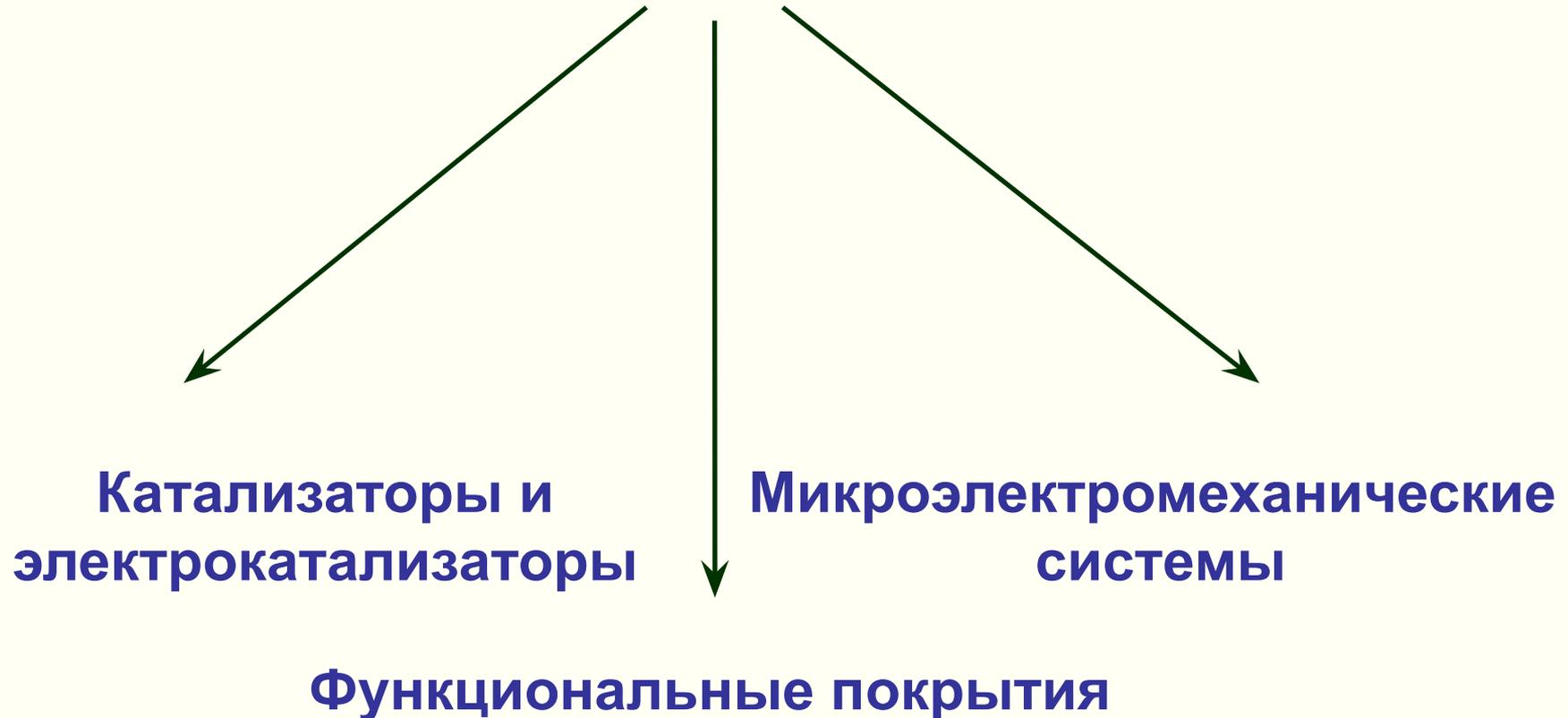


Electrochemistry in World:

Contribution of countries into worldwide information in electrochemistry (average for the period 2000-2015)



Суперсплавы Мо и W





академик Б.М. Графов:

“...В последнее время наблюдается сдвиг в сторону прикладной электрохимии (электрохимическая энергетика, электрохимические сенсоры, электрохимическое материаловедение)...”

Дизайн функциональных материалов

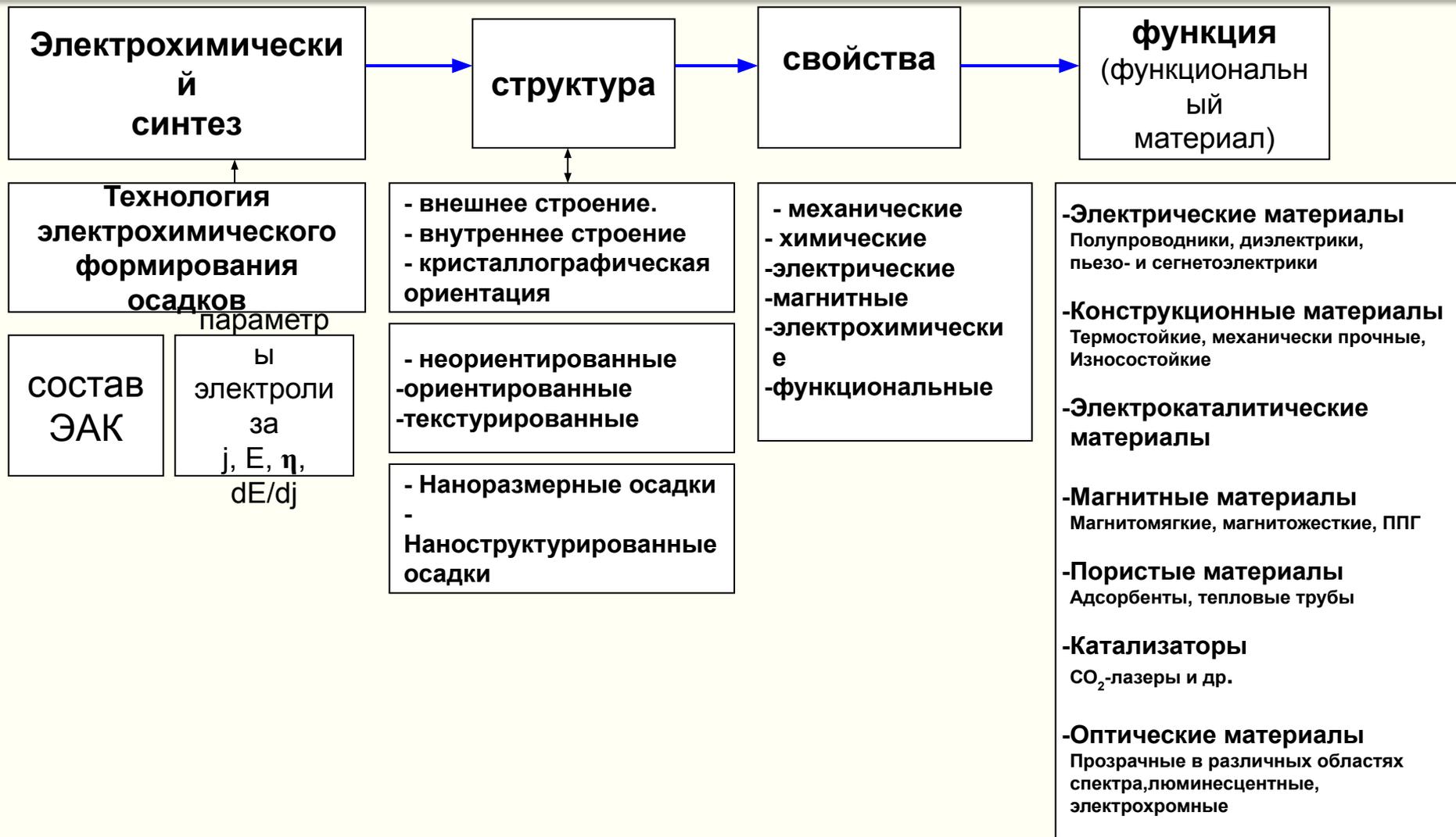
«Функциональные материалы» –

это материалы, обладающие определенным уровнем физико-химических и механических свойств, которые в совокупности обеспечивают использование этих материалов в качестве рабочего элемента или детали в определенном устройстве, приборе или конструкции.

Функциональные материалы

От микроэлектроникидо космических исследований
Обладают вполне определенными, желательно настраиваемыми,
физическими и химическими свойствами.

«Новые материалы» - это, как правило, материалы, которые освоены недавно (не более 20-30 лет назад) или осваиваются промышленностью в настоящее время, а также находящиеся на стадии разработки или исследования. Таким образом, к “новым” относится большое количество разнообразных материалов.





Общие направления работ

Прикладные направления:

- функциональная гальванотехника
- электрокатализаторы

Фундаментальное направление:

электрохимическая кинетика и электрокатализ

Эх кинетика как основа управляемого синтеза функциональных материалов:

- функциональных гальванических покрытий;
- электрокатализаторов

(разработка перспективных композиционных материалов

с высокими электрокаталитическими свойствами,

напр., этанольные электрокатализаторы, электрокатализаторы кислородной, водородной реакции в ТЭ)

Анализ современного состояния проблемы

Применение сплавов

Бинарные суперсплавы M_1M_2

(где M_1 - $3d^{6-8}$ металлы подгруппы железа: Fe, Co, Ni; и M_2 - Mo, W, Re)

Уникальный комплекс функциональных свойств

магнитных,
коррозионных,
фотоэлектрохимических,
износостойких и
электрокаталитических

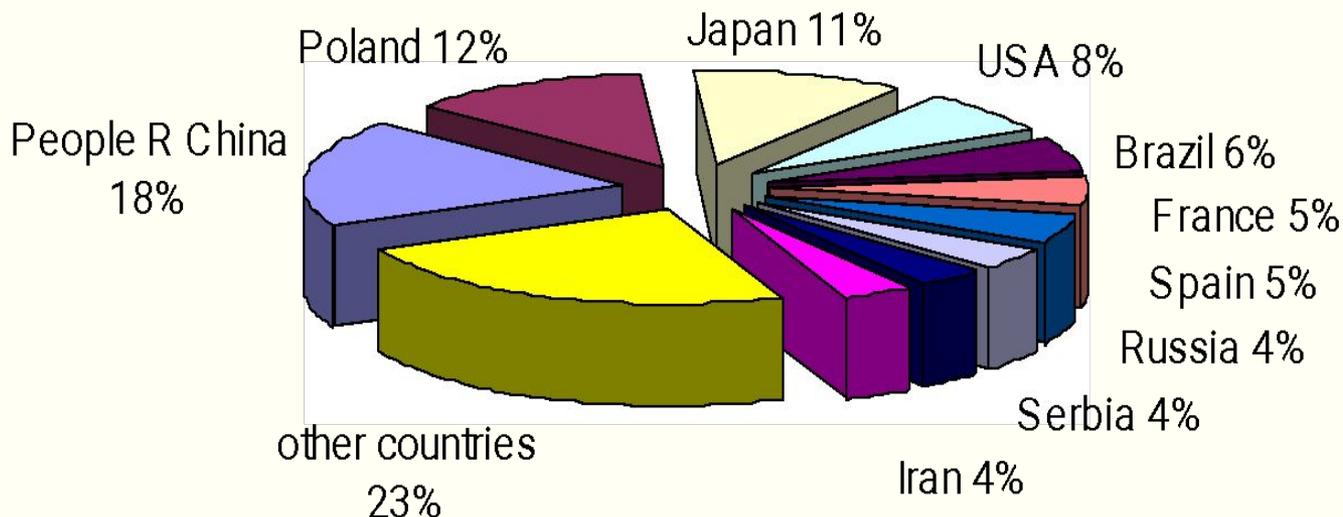
Устройства для записи и хранения информации; микроэлектро-механические системы; магнитные микросенсоры

Коррозионностойкие и защитно-декоративные покрытия, способные заменить хромовые покрытия

Электрокаталитические материалы для процессов восстановления водорода/кислорода и окисления этанола

инновационная перспективность

Анализ современного состояния проблемы



Вклад ученых разных стран в изучение теоретических и прикладных аспектов электроосаждения сплавов молибдена и вольфрама

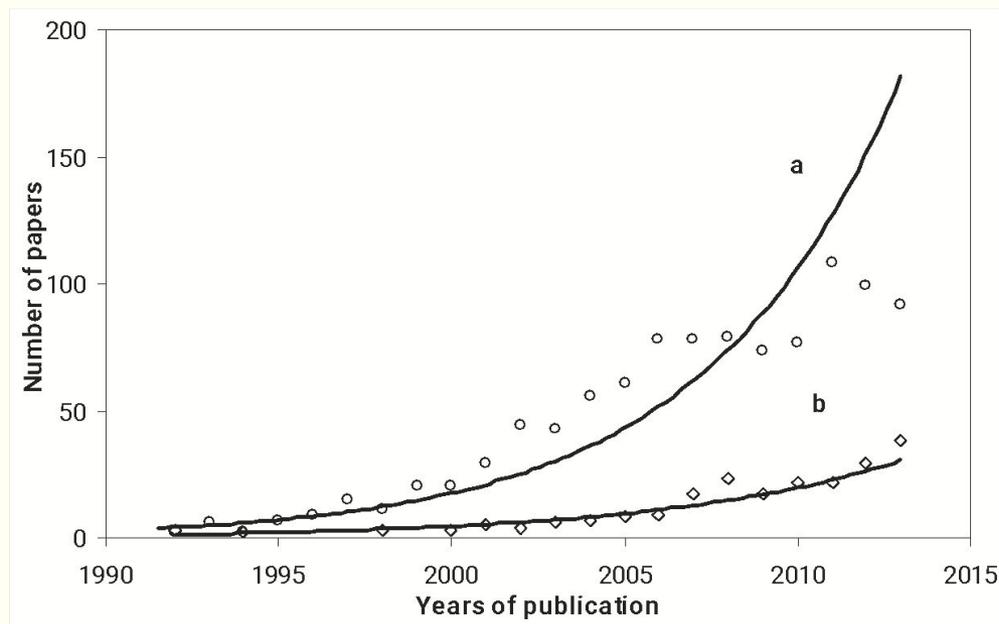
(Analysis of papers published in the issues referred by "ISI Web of Knowledge" database, за период с 1990 года.)

Самым первым работам в области электроосаждения сплавов Mo/W/Re уже более 80 лет (**Brenner, Holt, Vasko.....**)

За последние годы большой вклад в **ЭЛЕКТРОХИМИЮ СУПЕРСПЛАВОВ $3d^{6-8}$ МЕТАЛЛОВ** внесли: E.Gomez, E.Pellicer, E.Valles, E.Chassaing, E.Beltowska-Lehman, VD.Jovic, N.Li, E.Matsubara, R.Hashimoto, E.Lagiewka, D.Landolt, EJ.Podlaha, S.Prasad, SM.Zhou, H.Cesiulis, P.Ozga, M.Donten, N.Sakhnenko, M.Ved, A.Dikusar, V.Kuznetsov, et all.

Анализ современного состояния проблемы

контролируемое формирование



Количество печатных работ посвященных исследованию магнитных (а), и электрокаталитических (б) свойств гальванических покрытий W и Mo, согласно международной базы данных WEB of Science® u Science Citation Index Expanded™).

O. Bersirova, H.Cesiulis, M.Donten, A.Krolikowski, Z.Stoek, G. Baltrunas,
Corrosion and anodic behavior of electrodeposited Ni-Mo alloys
// Physicochemical Mechanics of Materials, **2004**, № 4, p. 620-625.

Анализ современного состояния проблемы

- Основная идея (современный тренд) – пути управления составом сплавов (увеличения либо уменьшения тугоплавкого компонента в сплаве) в плане получения комплекса оптимальных функциональных свойств для разного применения (инноваций)

Электрохимический синтез (дизайн)

может быть проведен в трех основных средах:

электролиз расплавленных солей; электролиз из неводных растворов;

и, наконец, электролиз из водных растворов.

Основная ванна для нанесения сплавов подгруппы железа с W, Mo, Re - цитратная ванна.

Общая проблема электрохимического синтеза

таких сплавов из водных растворов –

- относительно низкое процентное содержание тугоплавких металлов в сплаве
- низкая скорость осаждения
- ограничения эффективности процесса
(выход по току в большинстве случаев не превышает 10-15%,
если содержание тугоплавкого металла >25ат.%)

Разработка высокоэффективного электрохимического синтеза

Соосаждение W, Mo и Re с металлами подгруппы железа в водных растворах происходит по так называемому "*индуцированному*" механизму, который ограничивает максимальное содержание тугоплавких металлов в сплавах в большинстве случаев на значениях менее 30 ат. %.

Разработка высокоэффективного электрохимического синтеза

Увеличение эффективности осаждения сплава путем введения *дополнительных лигандов* в цитратную ванну, таких как аммиак, ЭДТА, и пирофосфаты, которые позволяют значительно увеличить скорость осаждения.

Для интенсификации процесса соосаждения металлов в сплав был рекомендован следующий ряд комплексообразователей - аминокислот: глицин > серин > аланин.

Основной состав электролита для получения покрытий сплавами Co-Mo:

Co (II) – 0.1; Mo (VI) – 0.1; Na₃Cit – 0.2; K₄P₂O₇ – 0.2; Na₂SO₄ – 0.5.

Направления исследований:

- **Влияние соотношения металлов на состав сплавов;**
- **Влияние соотношений лигандов на количественный состав сплавов;**
- **Зависимость состава и выхода по току от условий электроосаждения (плотности тока, температуры);**
- **Исследование кинетики разряда металлов в сплав.**
- **Изучение коррозионных свойств полученных покрытий;**
- **Изучение магнитных свойств сплавов;**
- **Изучение электрокаталитических свойств в реакции восстановления водорода/кислорода и окислении этанола; и др.**

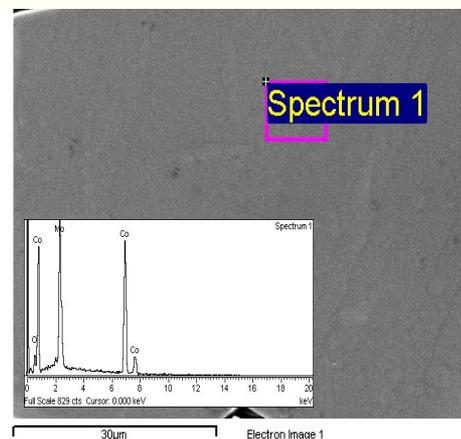
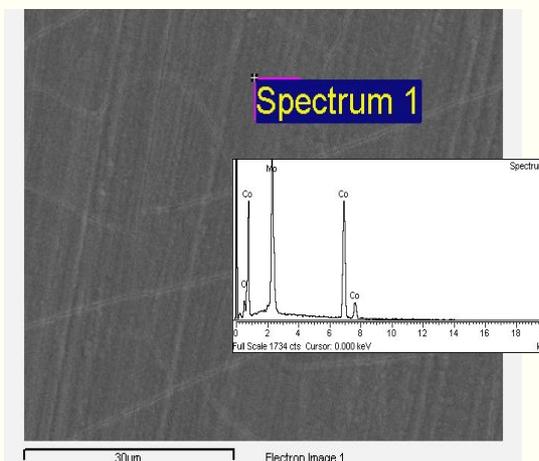
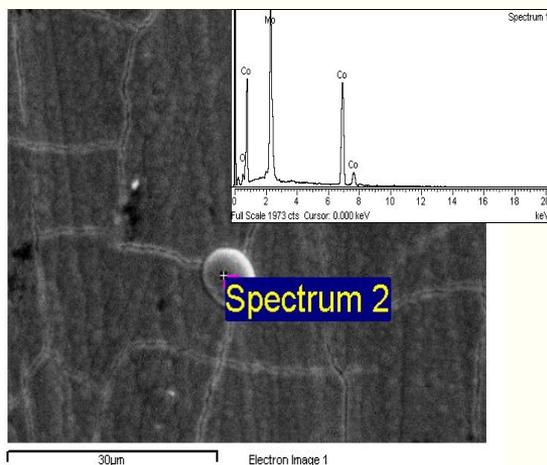
цитратно-пирофосфатный электролит позволяет получать качественные покрытия с контролируемым составом и достаточно высоким для такого типа сплавов выходом по току (58%).

Цитратный

Пирофосфатный

Полилигандный

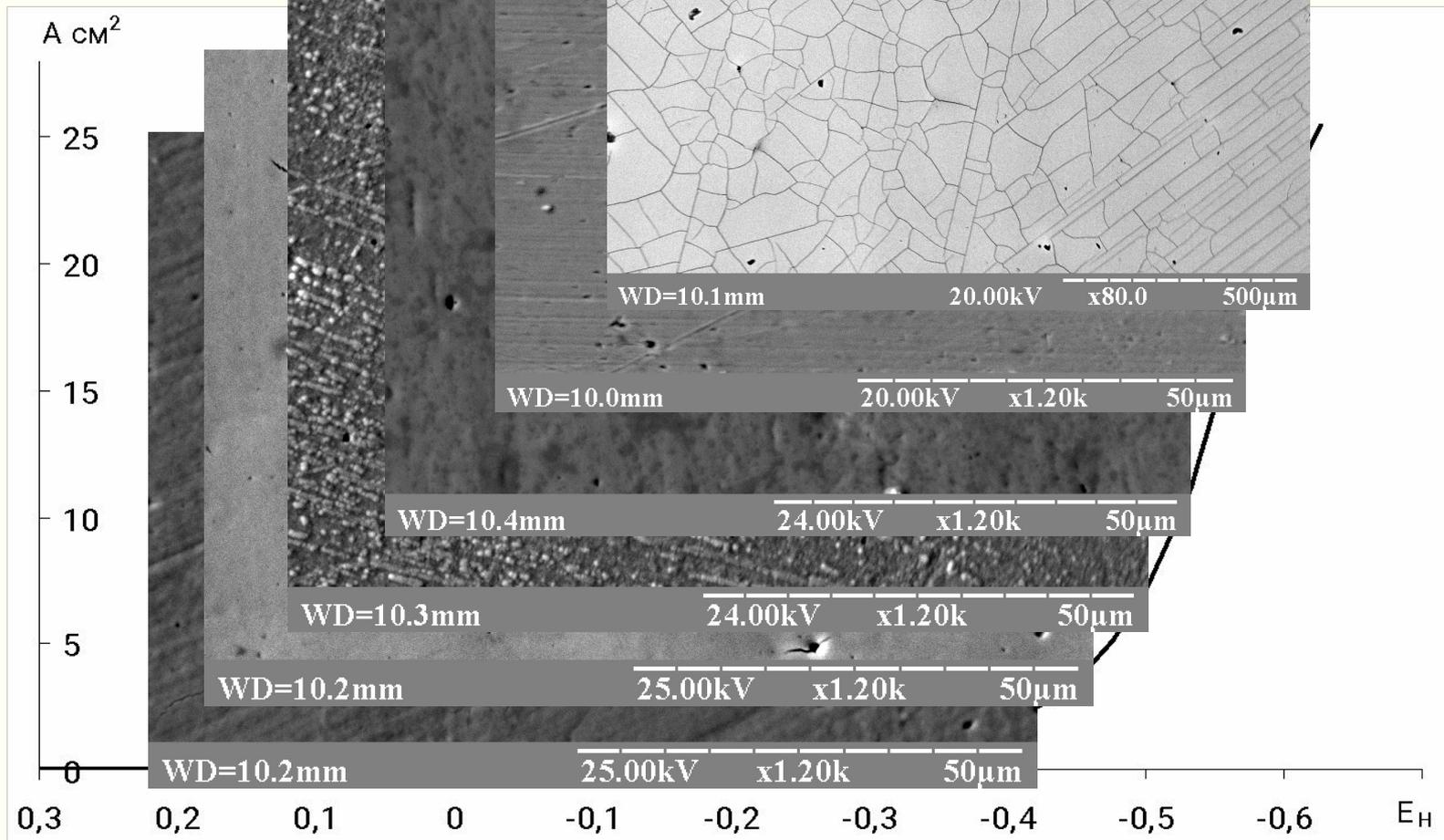
цитратно-пирофосфатный
Co (16,2 и 27,7 ат.%) и Ni (21,9 и 30,6 ат.%)



Взаимосвязь электрохимической кинетики и электроосаждения металлов и сплавов

Поляризация

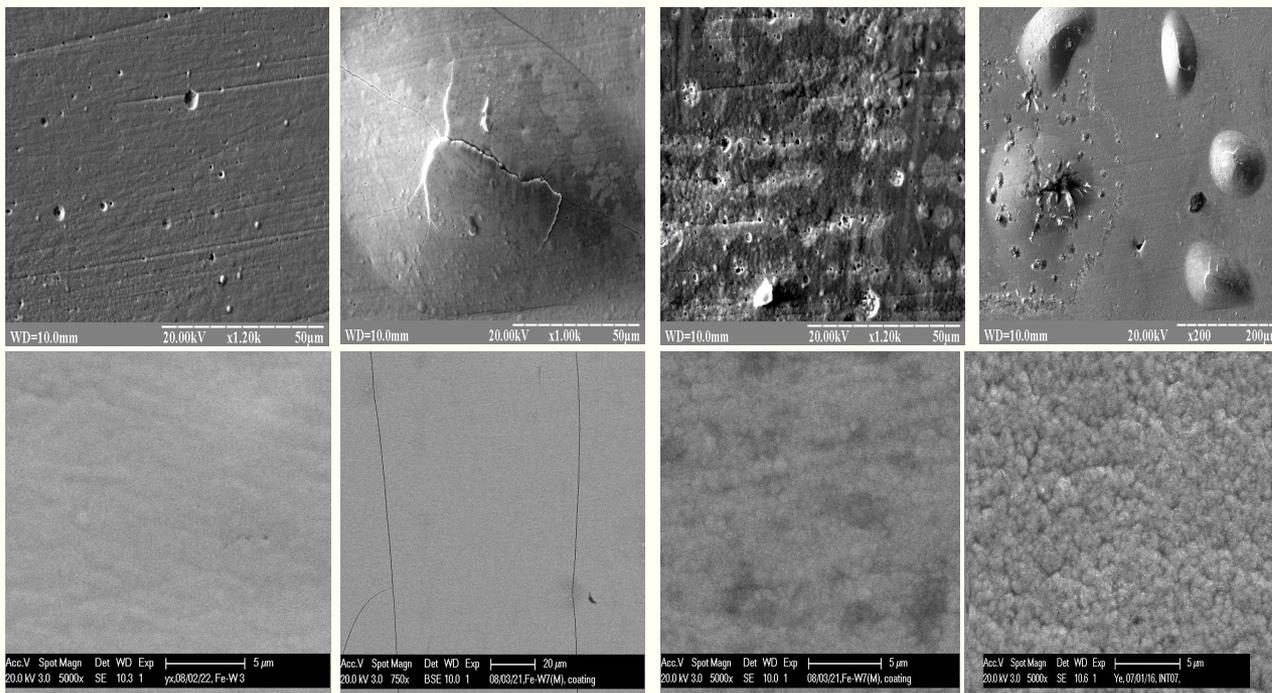
на Pt



$T=40^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=9.5$; $i=0.75 \text{ A} / \text{dm}^2$; $T=60^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=9.5$; $i=0.75 \text{ A} / \text{dm}^2$; $i=0.75 \text{ A} / \text{dm}^2$

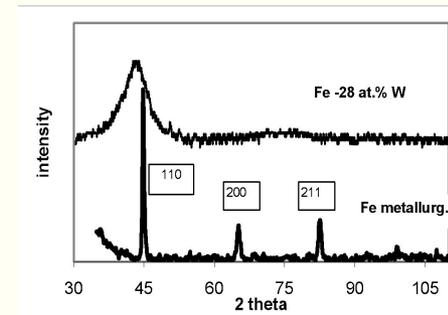
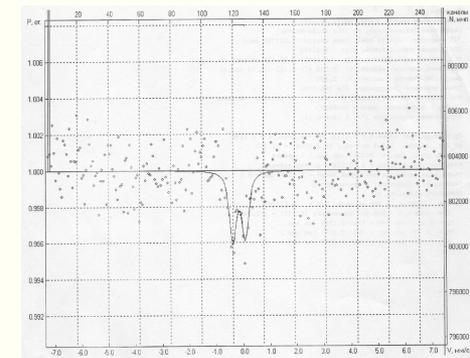
Взаимосвязь между структурой осадков и составом сплавов

Fe-W



pH 9.0

pH 7.5



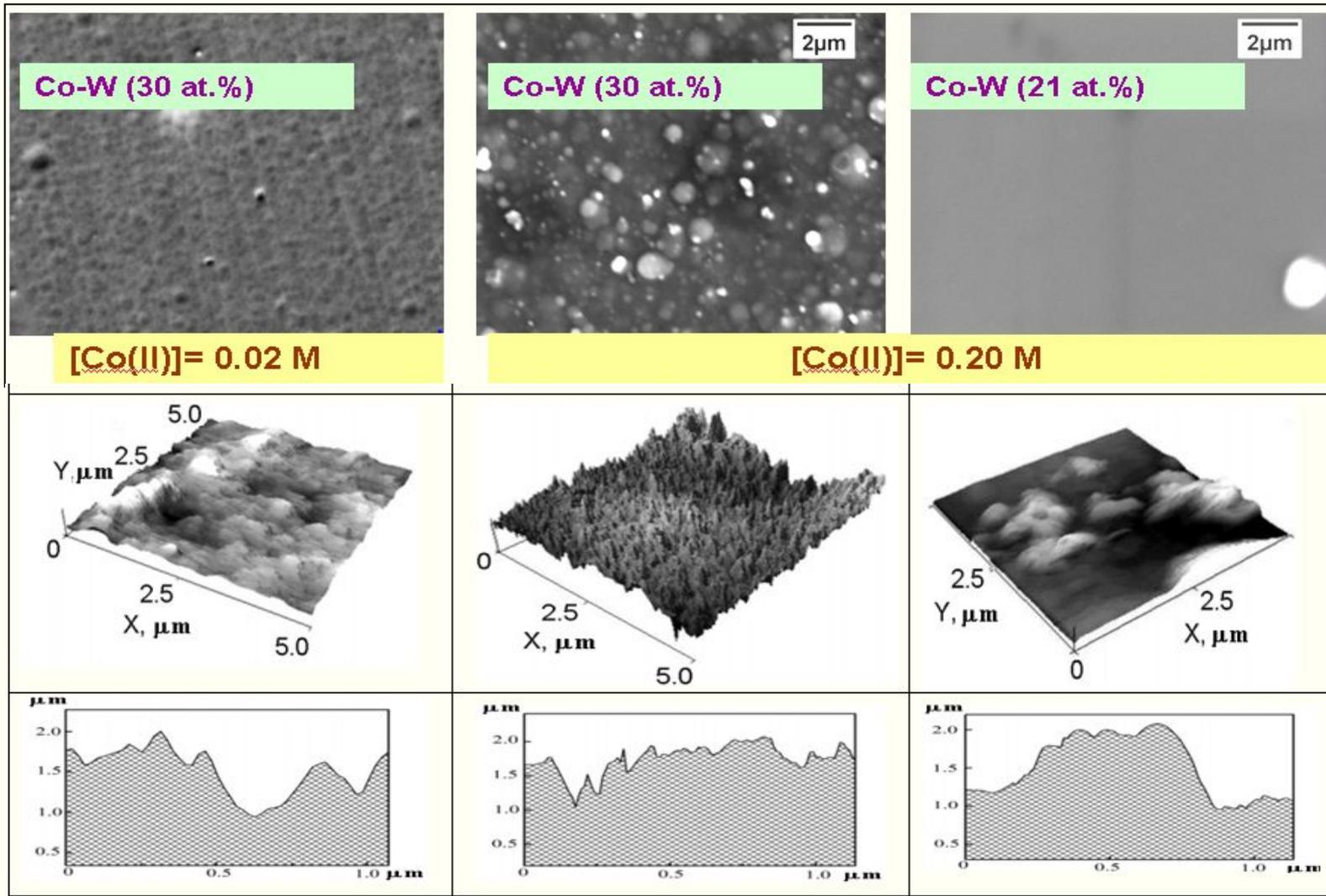
Мессбауерівські спектри (а) та характеристичні XRD-спектри (б) для металургійного Fe і електроосажденного сплаву Fe-W (Fe - 28ат.%)

$j, \text{A дм}^{-2}$

Найдено новое явление:

при переходе от условий осаждения, в которых формируется аморфно-кристаллический тип сплава в аморфный, возникает скачок скорости осаждения, что при одинаковом количественном составе сплавов дает различную структуру и функциональные свойства

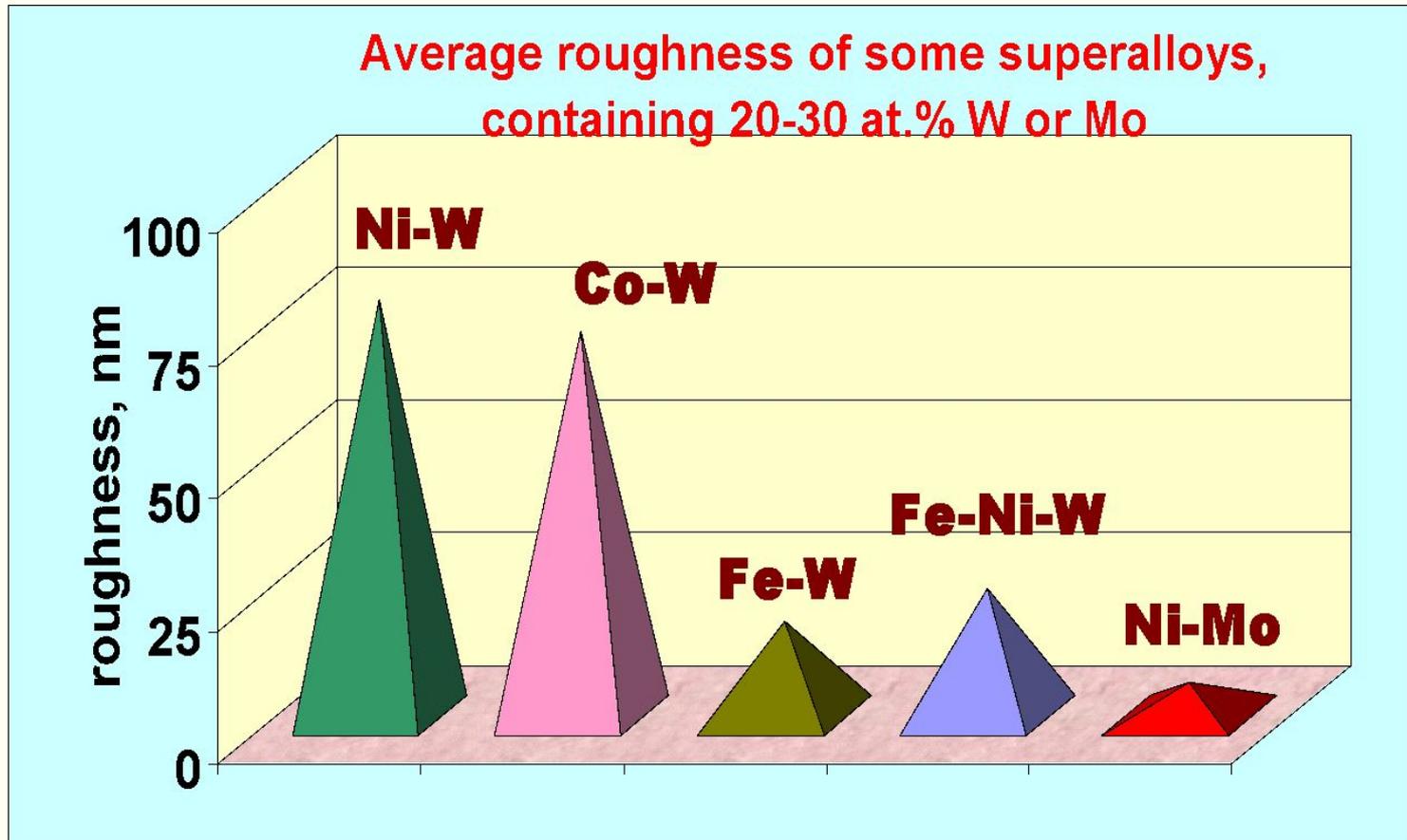
Взаимосвязь между условиями электроосаждения, морф ологией и составом сплавов



20

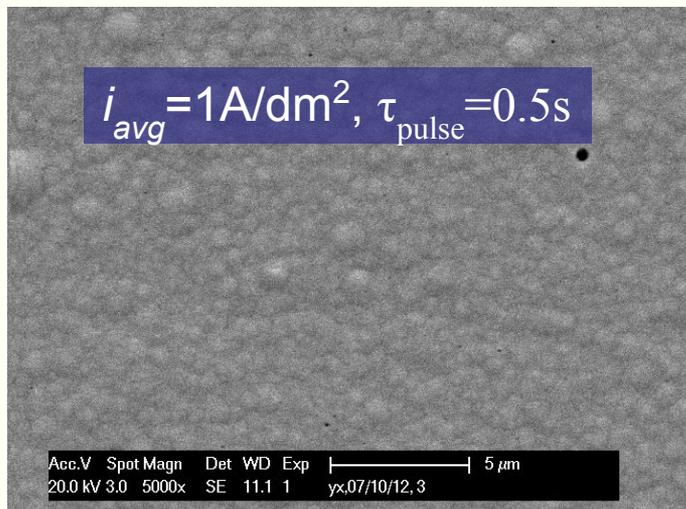
3-D (STM) характеристика осадков сплавов Co-W, полученных из цитратно-пирофосфатного электролита

Roughness of the tungsten alloys

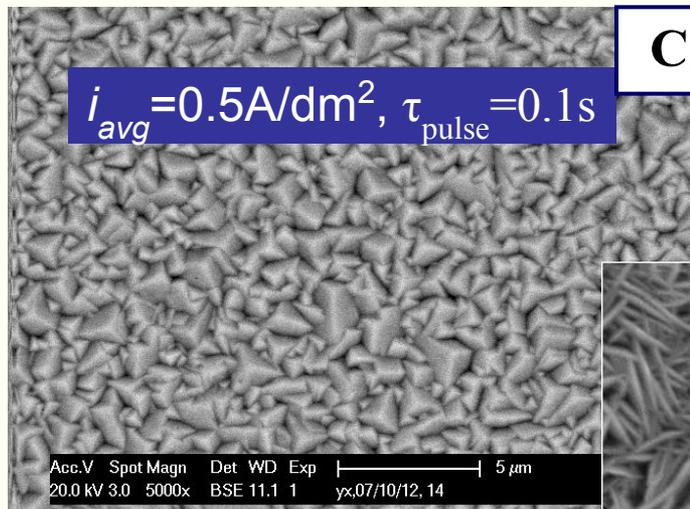


Взаимосвязь между структурой осадков и составом сплавов

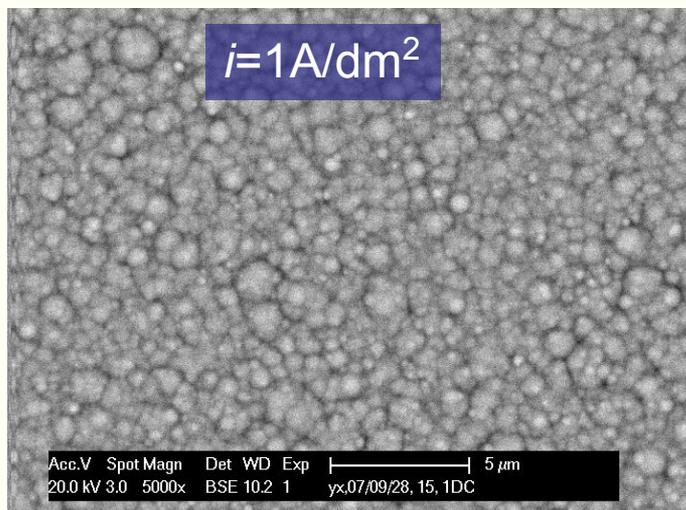
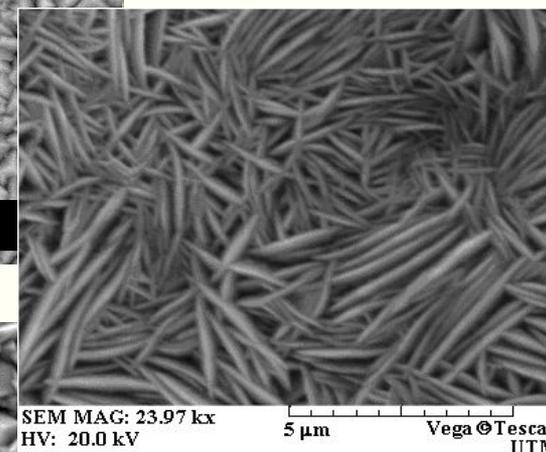
Сплавы CoW, CoWP



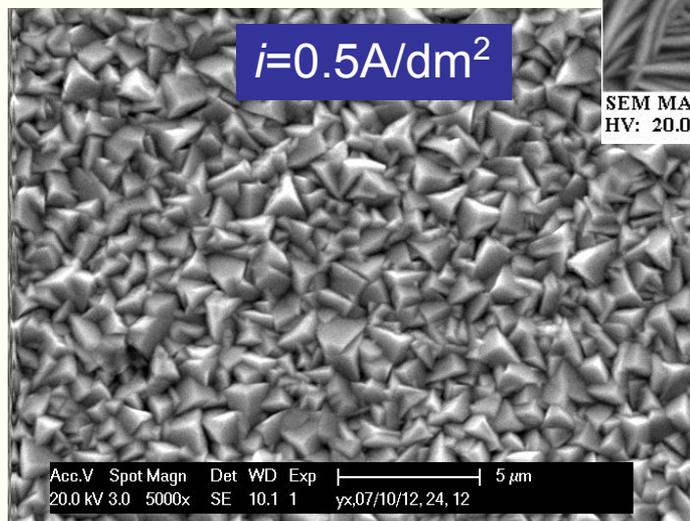
19.7 at.% W



16.6 at. % W



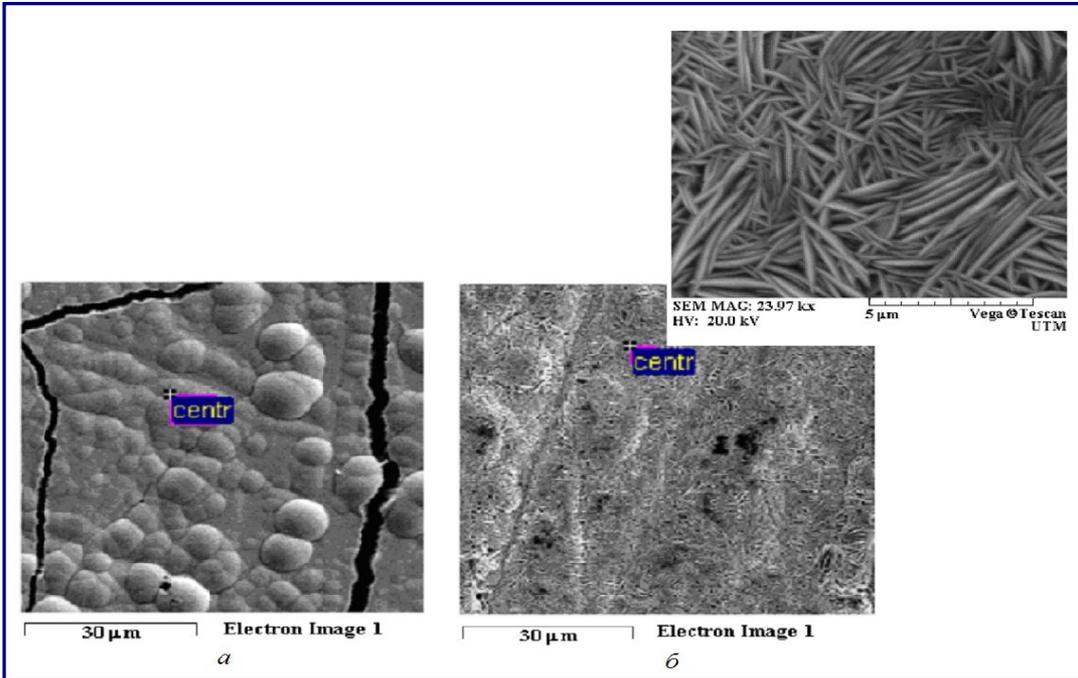
20.3 at.% W



16.3 at. % W

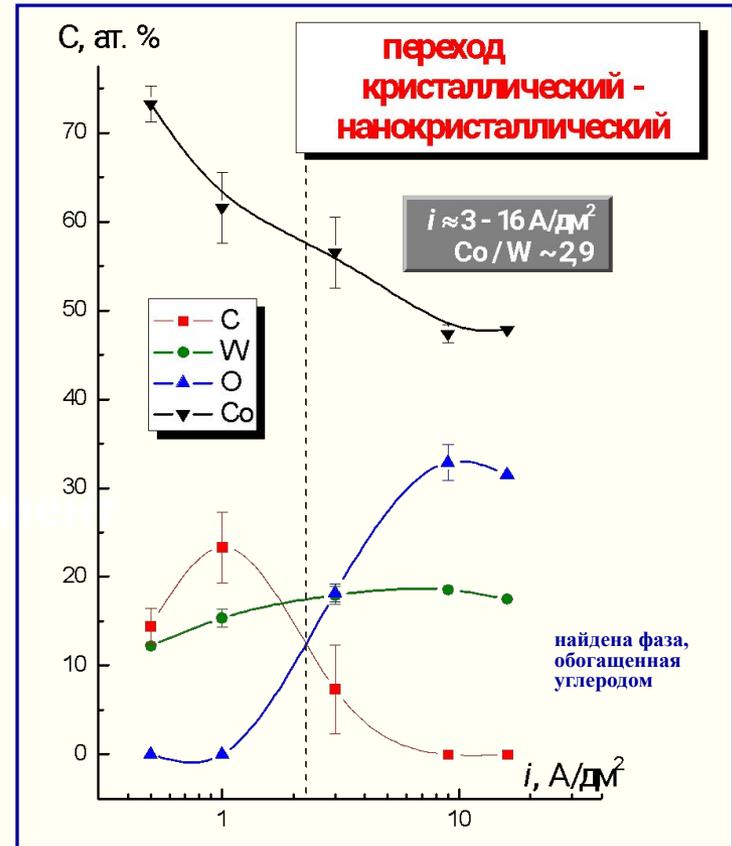
Взаимосвязь между условиями электроосаждения, И СОСТАВОМ СПЛАВОВ

Импульсный электролиз. Управление составом покрытий



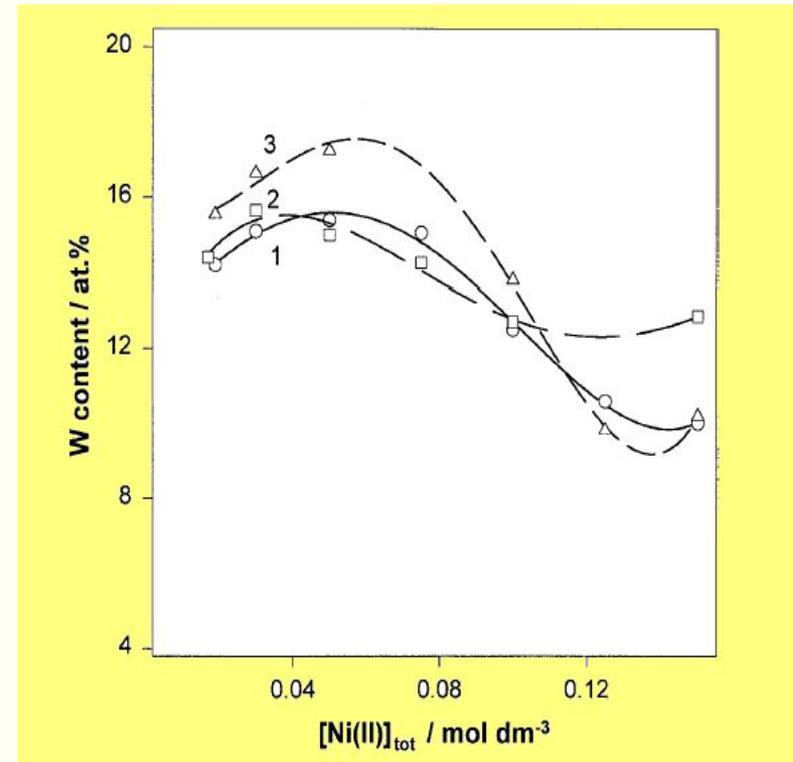
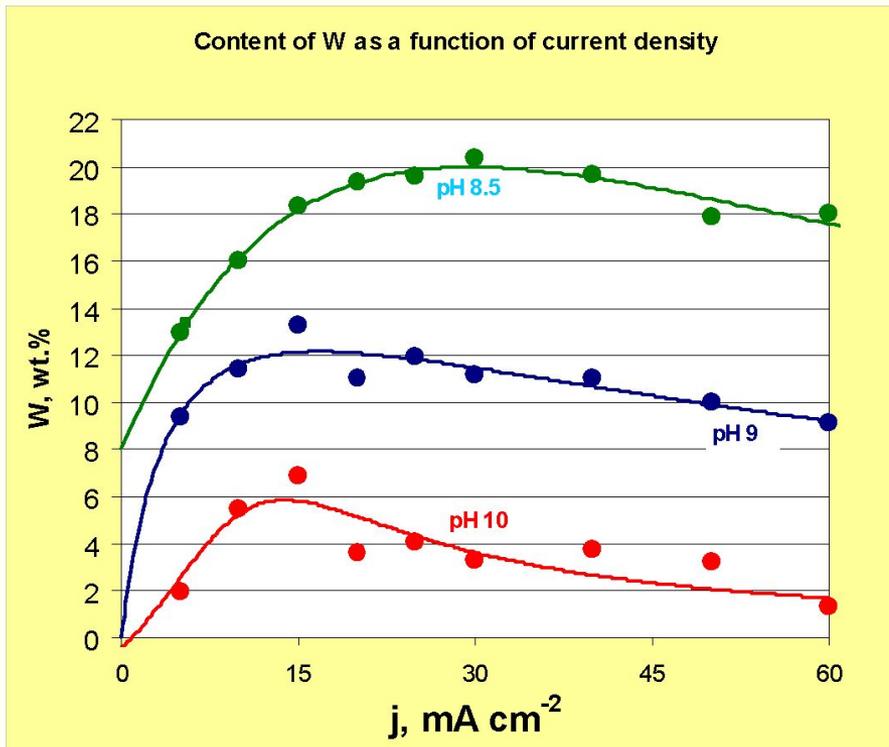
SEM поверхности сплавов Co-W, электроосажденных при средней плотности тока 3 A/дм^2 ; $T=58^\circ\text{C}$.

постоянный ток (а);
импульсный ток (б).



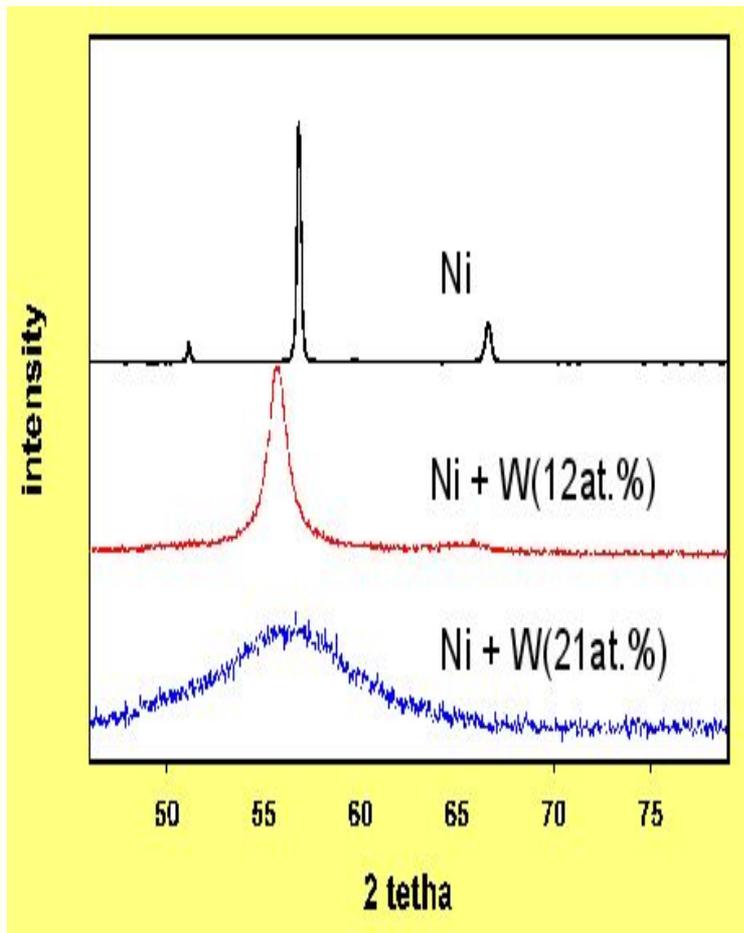
Найдено неизвестное ранее явление:
при высоких частотах импульсного тока ($f \geq 33,3 \text{ Гц}$) происходит изменение механизма разряда с истинного на радикально-пленочный механизм.

Взаимосвязь между условиями электроосаждения, составом электролита и составом сплавов

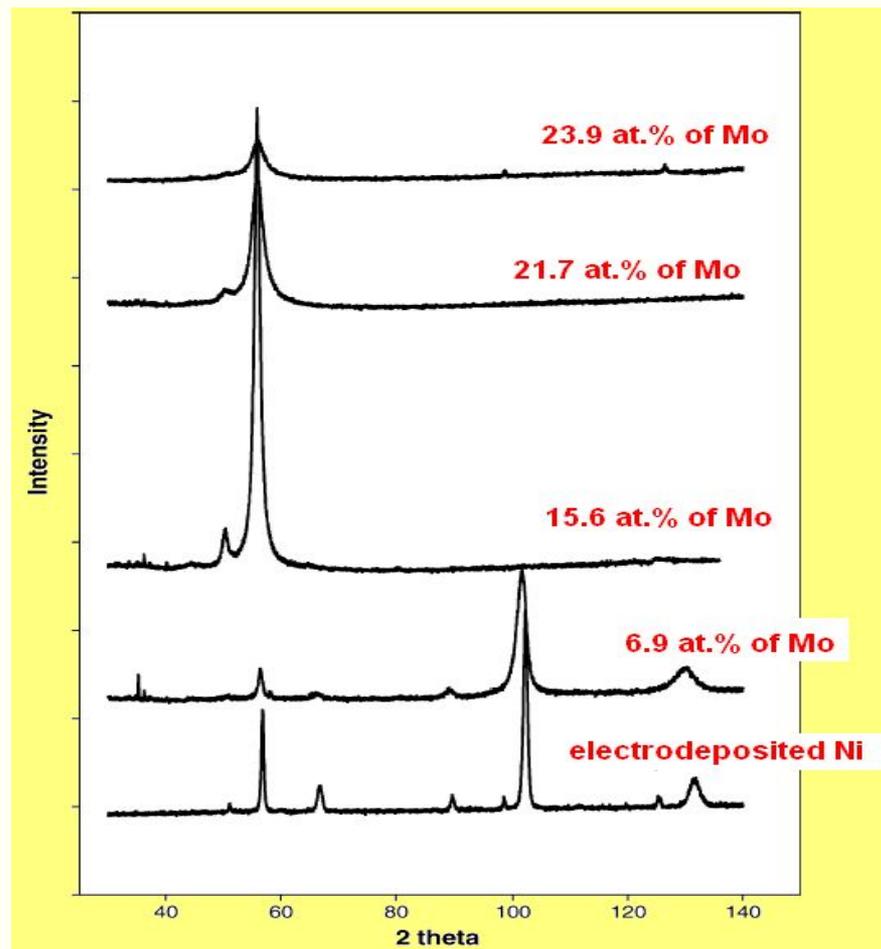


Content of Ni-W alloys

Взаимосвязь между структурой осадков и составом сплавов



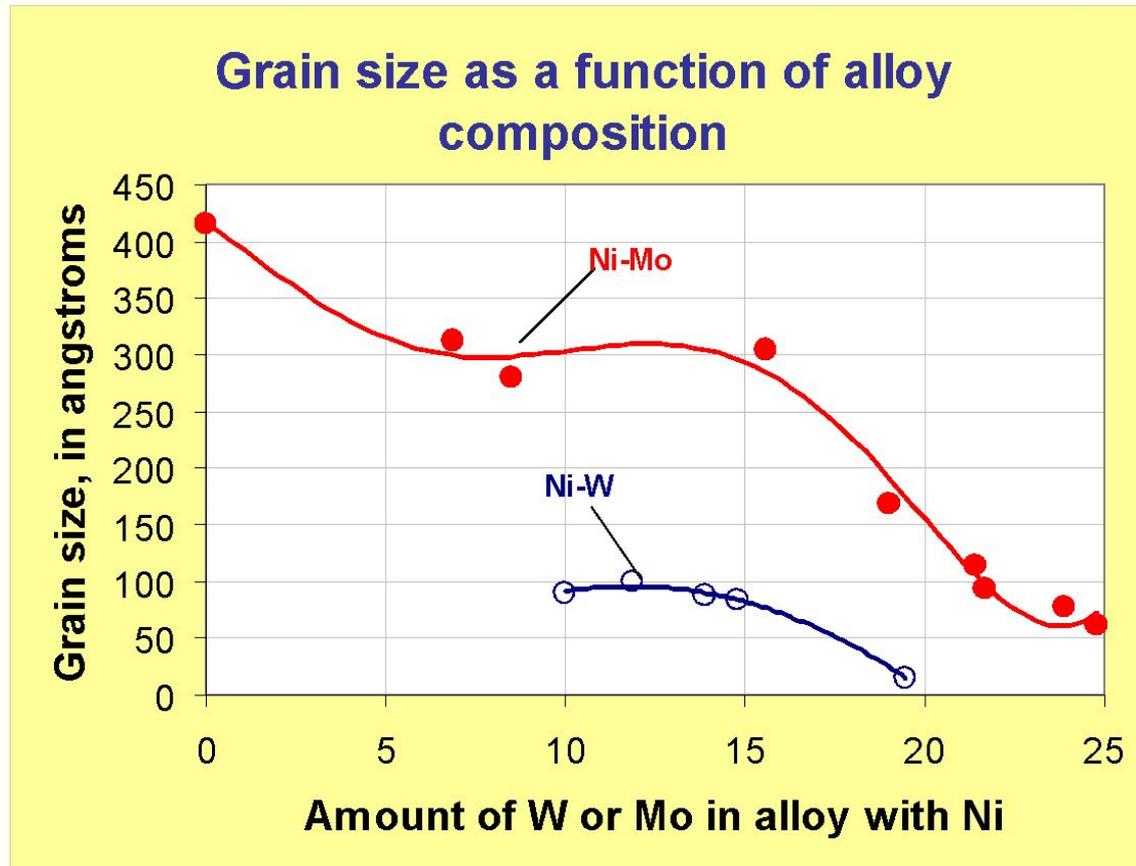
Ni-W



Ni-Mo

Взаимосвязь между структурой осадков и составом сплавов

СОСТАВОМ СПЛАВОВ

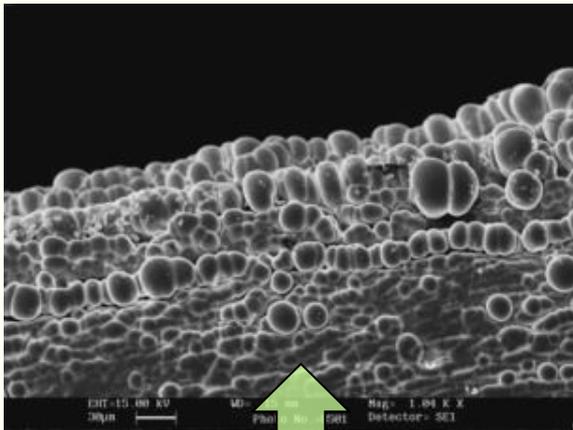


Grain size for Ni alloys

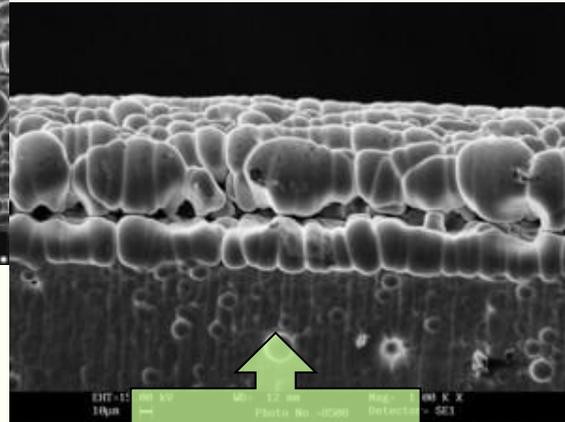
Взаимосвязь между структурой осадков и составом сплавов

Установлена роль тугоплавких компонентов (W, Mo, Re) в нанокристаллических сплавах с металлами подгруппы железа, которая базируется на возможности контролировать размер зерна, и таким образом, делает возможным варьирование структуры (нанокристаллическая, "аморфоподобная"), изменяя состав сплава.

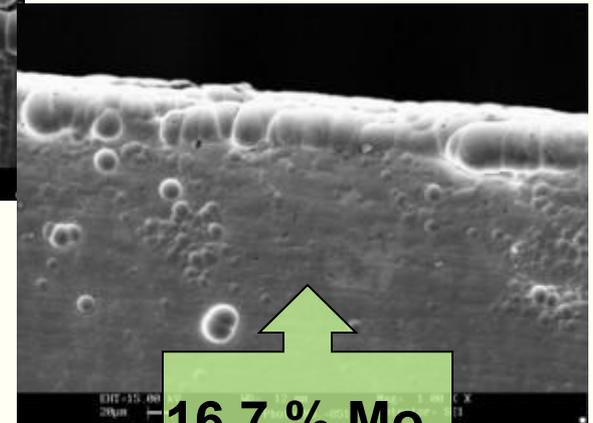
Морфология покрытий Co-Mo



5.9 % Mo



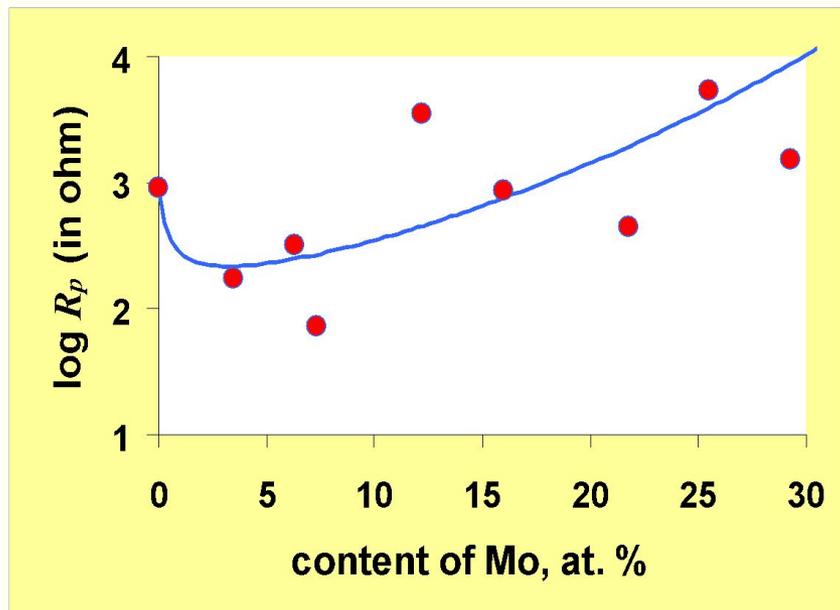
7.8 % Mo



16.7 % Mo

Поверхность становится более гладкой, при увеличении количества легирующего элемента в сплаве

Взаимосвязь между составом сплавов и свойствами покрытий



From the corrosion point of view, the electrodeposited Ni films can be replaced by the Ni-Mo films containing more than 10-12 at.% of Mo.

для всех полученных электродов на основе различных материалов (медный, стальной, стеклоуглеродный, титановый, гибридный),

с электрохимически сформированным слоем сплавов *молибдена* с металлами группы железа (Ni-Mo, Co-Mo, Fe-Mo),

установлена общая зависимость –

прямая корреляция «**химический состав сплава – коррозионная стойкость**»:

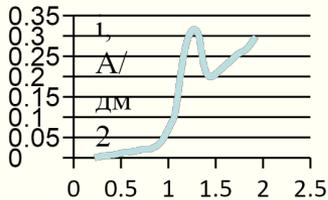
с увеличением содержания молибдена увеличивается коррозионное сопротивление и коррозионный потенциал сдвигается в более положительную сторону.

Несколько худшее коррозионное поведение для сплавов, обедненных по тугоплавкому компоненту, может быть объяснено морфологической неоднородностью поверхности и структурными особенностями осадков.

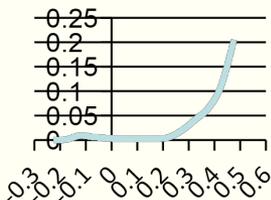
Взаимосвязь между составом сплавов и свойствами покрытий

Бифункциональные материалы: электрокаталитические и коррозионные свойства сплавов W

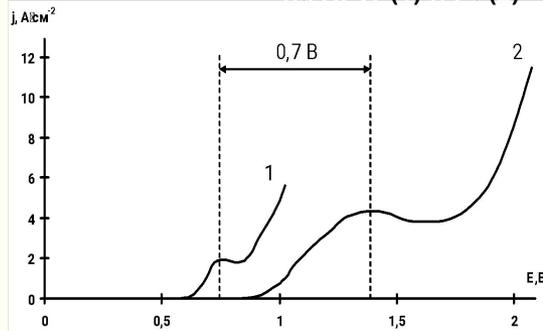
на Fe-W



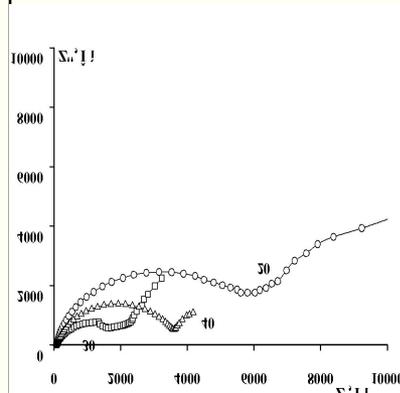
на Co-W



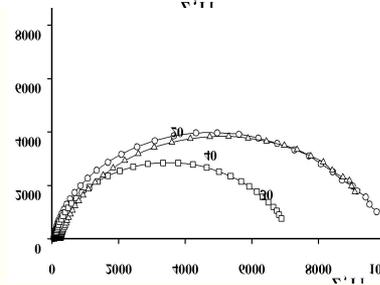
на Ni-W (1) и Pt (2)



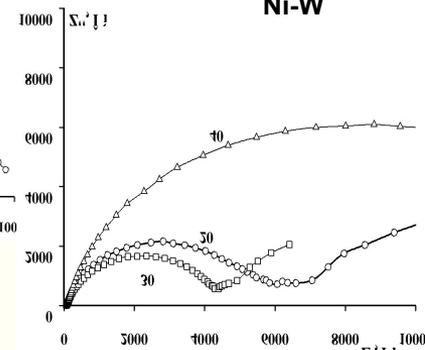
Fe-W



Co-W



Ni-W



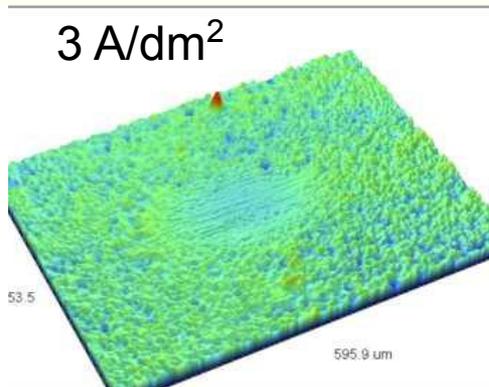
Электрокаталитическое окисление этанола в растворе KOH

Коррозионные спектры EIS в зависимости от содержания тугоплавкого компонента

Ряд электрокаталитической активности в реакциях окисления органических соединений (метана, спиртов) в щелочной среде:
Ni-W > CoW > FeW

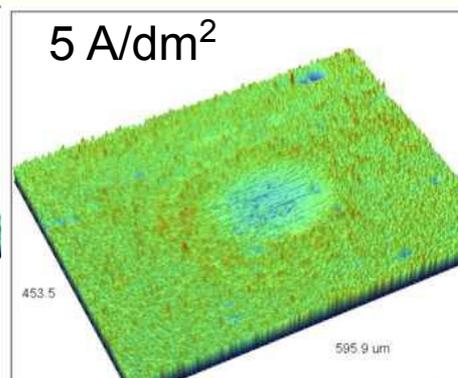
Ряд коррозионной и трибокоррозионной стойкости синтезированных покрытий сплавами триады ферума:
Ni-W > CoW > FeW

Сопротивление износу покрытий CoW, NiW



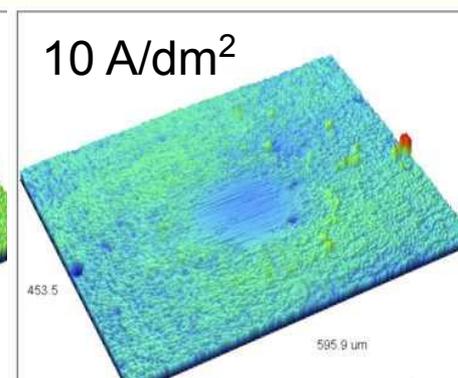
$$V_{\text{Wear}} = 7400 \mu\text{m}^3$$

$$Ra = 166 \text{ nm}$$



$$V_{\text{Wear}} = 6840 \mu\text{m}^3$$

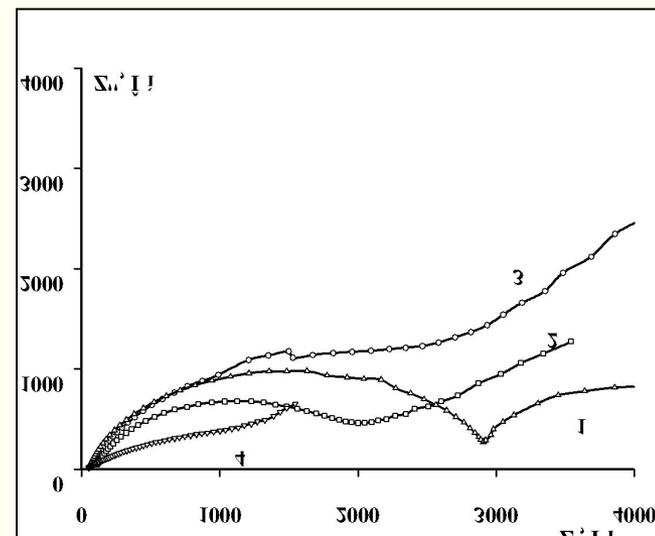
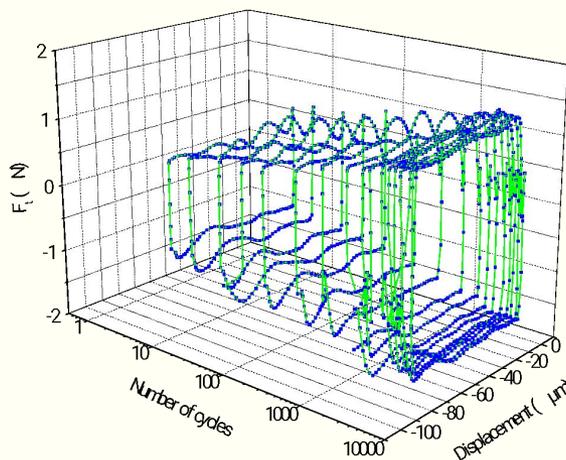
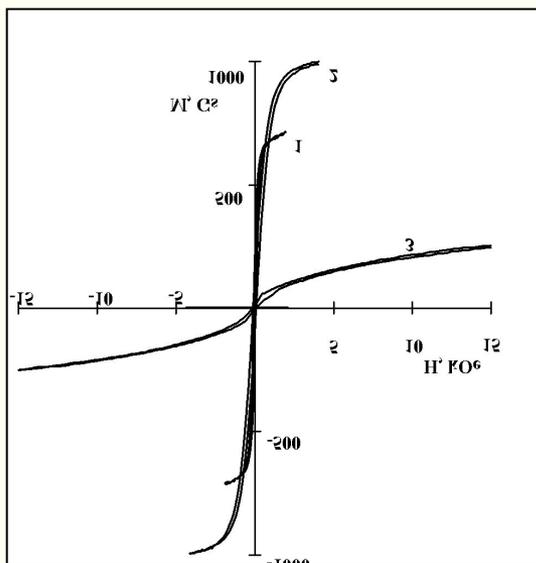
$$Ra = 123 \text{ nm}$$



$$V_{\text{Wear}} = 9050 \mu\text{m}^3$$

$$Ra = 103 \text{ nm}$$

Магнитные, трибологические и трибокоррозионные свойства осадков



Co-W, осажденные при плотности тока 1 A дм⁻², по функциональным характеристикам наиболее близки к золотым электролитическим покрытиям

Спасибо за внимание