

Inversion of metal oxide composites structural matrixes

Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Karakurkchi A.V., Mayba M.V.

*National Technical University Kharkiv Polytecnic Institute, 2, Kyrpychova str.,
Kharkiv, 61002*

The principles of formal description for the metal-oxide systems with a wide spectrum of application fields, based on electrochemical technologies of synthesis are offered. The description of the such systems state is proposed to be constructed by the graphs theory, which allows to visualize the nature of transformations and to establish quantitative parameters of dynamics of the indicated processes as the intensity of transitions between individual states. A generalized inversion scheme of a two-component bimetal system is constructed, which takes into account the presence of individual metals, their alloy, two monoxides and a hetero oxide compound. The factors influencing the nature and intensity of transitions between the nodes of the graph are analyzed and an example of inversion of a metal oxide composite structural elements is shown.

Key words: electrochemical synthesis, inversion, metal oxide systems, structural elements, formalization

Інверсія структурних матриць металоксидних композитів

Сахненко М.Д., Ведь М.В., Каракуркчі Г.В., Майба М.В.

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

Сучасним трендом хімічного матеріалознавства є створення так званих *smart* матеріалів з невичерпними галузями застосування. Та однією з непересічних проблем, що гальмують впровадження таких матеріалів, є їхня висока собівартість, необхідність залучення прецизійного обладнання та високих технологій, багатостадійність. Означені, та інші чинники, схожі за природою, значно стримують використання таких матеріалів, та, з іншого боку, сприяють

розвитку новітніх технологій і одержанню нових знань. Одним із шляхів подолання принаймні частини з перелічених проблем є застосування smart матеріалів не в формі консолідованої субстанції, а покривів варійованої товщини, сформованих на поверхні металевих носіїв, що дозволяє досягти суттєвої економії коштовних металів, сплавів та їхніх сполук. Така методологія майже завжди виправдана, оскільки в переважній більшості випадків застосування функціональних матеріалів передбачає роботу лише їх поверхневого шару, тому захисні, діелектричні, каталітичні, високопровідні, резистивні та ін. властивості реалізуються саме в поверхневих шарах, незалежно від ступеню шорсткості. Значною мірою це стосується і всього розмаїття металоксидних систем (МОС) – від монооксидних захисних до композитних і гетерооксидних електрохімічних покривів. Однак погляди на структуро- і фазоутворення в поліметалевих і оксидних системах різняться, що не дозволяє з єдиних позицій здійснювати їх дизайн, а відтак і оптимізацію технологічних процесів виробництва, тому створення узагальненого опису МОС є нагальною потребою сьогодення.

1. Стан проблеми

В поточний час серед покривів значну роль відіграють композитні матеріали з металевою матрицею, до складу яких в ролі другої фази інкорпоровано оксиди – алюмінію, титану, цирконію, та ін. Застосування саме металевої матриці, яку формують на металевій підкладці, має численні переваги [1, 2].

Водночас не менш розповсюдженими є і оксидні покриття, головним чином на вентильних металах – титані, цирконії, алюмінії, ніобії, танталі. В деяких галузях промислового виробництва (гетерогенний та фотокаталіз, сенсорні елементи, нано- та мікроелектроніка) до складу таких оксидних покривів включають в ролі легувальних компонентів метали та їхні оксиди, що надає змогу суттєво поліпшувати функціональні властивості таких гетерооксидних композитів [3-5].

Серед практично реалізованих технологій композитних матеріалів і покривів можна виділити численні групи способів, що різняться за принципами

організації – металургійні, термоконденсаційні, просочування та випалу, полімеризації, золь-гель і т.і. Втім можна виокремити сукупність гальванохімічних методів – катодне осадження, анодне оксидування, зокрема і плазмово-електролітичне, електрофорез та ін., візитівкою яких є одностадійність, можливість реалізації на серійному обладнанні, високий рівень адаптації до автоматизації та робототехніки, гнучке керування перебігом процесу, висока продуктивність та інші, не менш значущі елементи, які роблять такі технології майже безальтернативними. Відзначимо ще одну, майже не реалізовану можливість таких технологій, – здатність до інтеграції в одному технологічному циклі різних гальванохімічних способів синтезу. Як приклад, наведемо реалізований нами при створенні магнітоелектричних наноламінітів технологічний ланцюг, до складу якого входили плазмово-електролітичне оксидування та електрофоретичне осадження [6].

2. Робоча гіпотеза

Наведені тези є елементами логічного кортежу, що складає підґрунтя до нової парадигми хімічного матеріалознавства в царині створення smart матеріалів – інверсія природи структурних елементів металоксидних композитів за рахунок варіації технологічних засад [7]. Як приклад можна розглядати такі системи, як Ni-TiO₂, Ni-Al₂O₃, Fe-ZrO₂ та ін. [8, 9], в яких структурні елементи «матриця» і «друга фаза» можна інвертувати за рахунок змінення режимів і параметрів електролізу та компонентного складу електролітів. Саме на таких засадах можна докорінно змінювати вміст та співвідношення окремих фаз, формувати наперед задану геометрію поверхні – від майже дзеркально блискучої до рівномірно поруватої або з високою питомою площею. Системне дослідження інверсії структури металоксидних композитів дозволить одержати нові знання щодо чинників впливу на тонку структуру матеріалів, виявити квантові ефекти в нанорозмірних шарах покривів [10], здійснювати легування таких структур в широких межах варіювання компонентів, а також проводити цільовий пошук високоефективних матеріалів і структур для потреб багатьох галузей промислового комплексу.

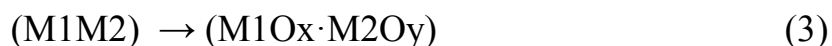
3. Формалізований опис інверсії двохкомпонентних систем

На наш погляд узагальнену схему інверсії двокомпонентної біметалевої (M1 і M2) системи доцільно надати у вигляді орієнтованого графа, що дозволяє наочно відобразити природу перетворень і встановити кількісні параметри динаміки означених процесів (інтенсивності переходів між окремими станами системи). Запишемо трансформації, які будуть мати місце в такій металоксидній системі, в формі бруто-рівнянь, а окремі фази будемо асоціювати з вузлами графа.

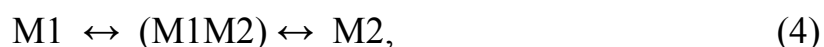
До числа перетворень слід віднести утворення індивідуальних оксидів



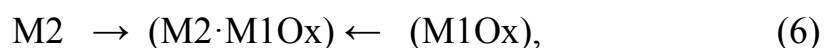
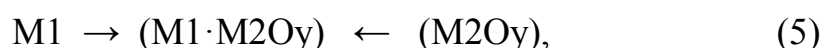
і змішаного оксиду (гетерометалевого оксиду)



Крім цього, врахуємо формування біметалевого сплаву (інтеметаліду)



а також власне композиту з металевою матрицею варійованої природи



Цілком природно, рівняння (1) – (6) відбивають лише сенс формування фаз, але не механізм реакцій, і в кожному конкретному випадку мають бути деталізовані. Так, наприклад, формування гетерооксиду $M1O_x \cdot M2O_y$ можна надати як наслідок перебігу реакцій за маршрутом (3), або ж як результат парціальних перетворень (1) і (2).

З урахуванням викладеного, вузли графу станів складуть наступні структурні елементи:



до яких віднесено як індивідуальні метали (M1) і (M2) та їх сплав (інтерметалід) (M1M2), так і монооксиди (M1O_x) і (M2O_y), а також гетерооксид (M1O_x·M2O_y).

Вочевидь сукупність рівнянь (1) – (6) і відповідні ланки графа, що відображають динаміку переходів між його структурними елементами (7), дозволяють сформувавши двовимірний графічний образ в формі циклічної фігури. У той же час називати її графом певною мірою не зовсім коректно, оскільки в 2D форматі графічний образ матиме ребра, які перетинаються, тоді як за правилами побудови графів така процедура є неприпустимою. Однак цей аспект запропонованої схеми саме і відображає головну ідею – інверсію структурних матриць КЕП, а враховуючи можливість введення ще одного універсального елемента графа – інтермедіата I_m, який відповідає сукупності проміжних станів на всіх етапах трансформації металоксидної системи (сплавотворення, формування композитного електрохімічного або гетерооксидного покриву і т.і), узагальнена схема набуває завершеного вигляду

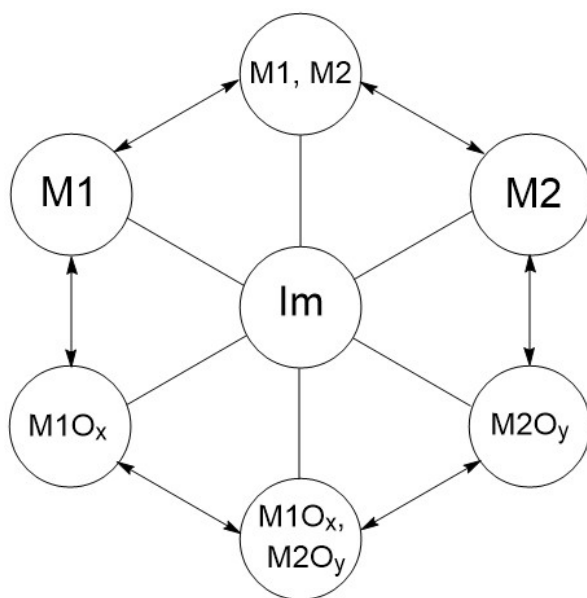


Рис. 1. Граф станів біметалевої металоксидної системи

Інтенсивності переходів між окремими вершинами графа на рис.1. – це саме електрохімічні реакції, швидкості яких обумовлюються значною кількістю чинників (рис.2), серед яких природа, склад і співвідношення компонентів

електролітів, природа поляризації (анодна, катодна, реверсивна), режим електролізу (стаціонарний, нестаціонарний, імпульсний і т.п.), а також його амплітудні і часові параметри [11]. Саме сукупність перелічених та значна кількість інших чинників в підсумку визначають не тільки склад консолідованого матеріалу або покриття, але і його структуру та морфологію, ступінь локалізації окремих фаз, їх розподіл по товщині матеріалу, та врешті решт властивості і галузі практичного застосування. Зрозуміло, що для формалізації поліметалевих тернарних систем, як у [12], візуалізацію в означений спосіб зробити складно, тут в нагоді стане науковий доробок фізичної хімії з топологічного опису багатокомпонентних силікатних систем.

Наведена на рис.1 схема має і глибокий філософський підтекст, оскільки являє собою деяку фізико-хімічну «аватару», як втілення взаємозв'язку і взаємозумовленості процесів з їх внутрішнім змістом і красою зовнішнього прояву.

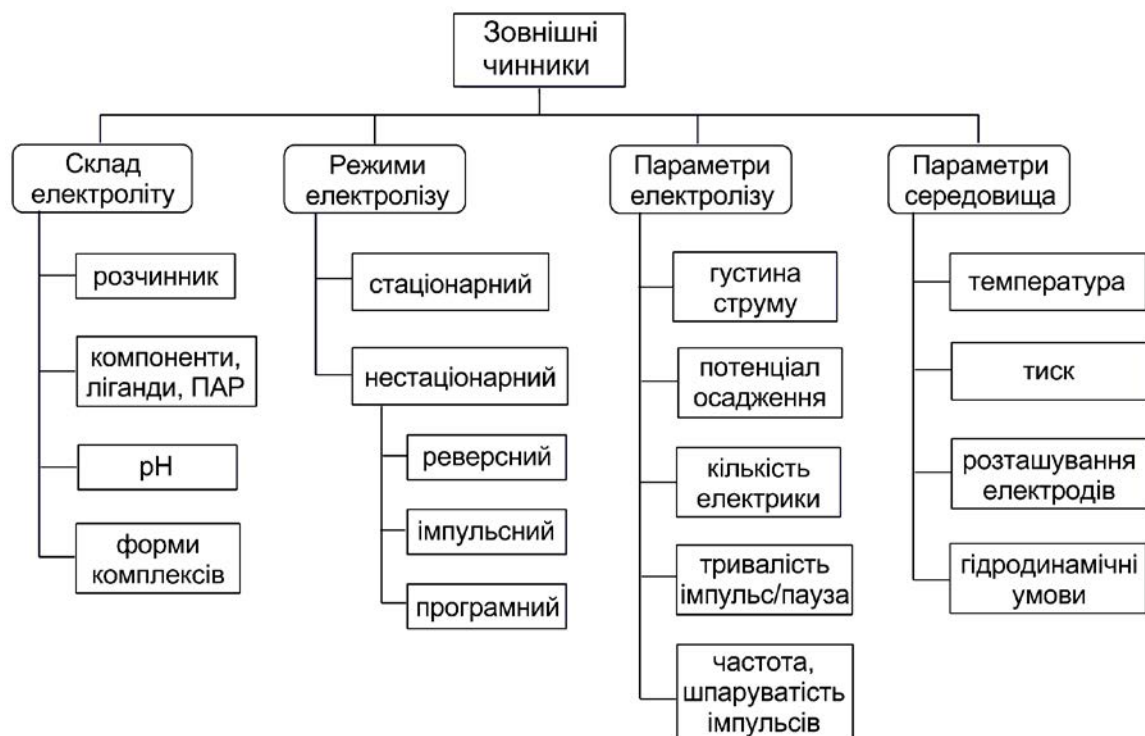


Рис. 2. Зовнішні чинники електролізу

Як приклад реалізації взаємних перетворень в такій біметалічній системі можна навести систему Ni-Al, для якої, зокрема, утворення сплаву, добре відомого в металургії як ПМ-НЮ50 за ТУ 14-22-101-96, може бути реалізовано

електролізом в неводних розчинах, формування композитів з металевою та/або оксидною матрицями – широко відомо, а гетерооксидний покрив наносять в режимі плазмово-електролітного оксидування. Так, зокрема, армування КЕП з нікелевою матрицею оксидом алюмінію підвищує фізико-механічні властивості композиту [13], а інкорпорування нанорозмірних металевих частинок до оксидної матриці підвищує хімічний опір КЕП в лужних середовищах і надає такому покриву каталітичних властивостей.

4. Висновки

За результатами аналізу інформаційних джерел обґрунтовано доцільність побудови формалізованого опису металоксидних систем з широким спектром галузей застосування, технології синтезу яких мають електрохімічне підґрунтя. Запропоновано опис стану таких систем конструювати із залученням теорії графів, що надає можливість наочно відобразити природу перетворень і встановити кількісні параметри динаміки означених процесів як інтенсивності переходів між окремими станами. Побудовано узагальнену схему інверсії двокомпонентної біметалевої системи, яка враховує присутність індивідуальних металів, їх сплаву (інтерметаліду), двох монооксидів та гетерооксидної сполуки. Проаналізовано чинники впливу на природу та інтенсивність переходів між вузлами графа та наведено приклад інверсії структурних елементів металоксидного композиту.

Література

- [1]. V.N. Tseluikin, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52 (2016) 254.
- [2]. M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, O. V. Bohoyavlens'ka, T. O. Nenastina, *Materials Science*, 44 (2008) 79.
- [3]. N.D. Sakhnenko, M.V. Ved, A.V. Karakurkchi. *Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes*. Chapter 38, in: *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*, Springer Proceedings in Physics 195. O. Fesenko, L. Yatsenko (Eds.), 2017, 507

[4]. G.Sh. Yar-Mukhamedova, M.V. Ved', A.V.Karakurkchi and N.D.Sakhnenko, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 213 (2017) 012020, 6 p.

[5]. A. Karakurkchi, M. Sakhnenko, M. Ved', A. Gorohivskiy, O. Galak, S.Menshov, O. Matykin, in: Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry. Kyiv: KNUTD, 2017, 214.

[6]. Н.Д. Сахненко, М.В. Вєдь, М.В. Майба Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана / Х.: НТУ «ХПИ», 2015. – 176 с.

[7]. М.Д. Сахненко, М.В. Вєдь, Г.В. Каракуркчі. XX Українська конференція з неорганічної хімії : Тези доповідей, Дніпро : ЛІРА, 2018, 142

[8]. Tushar Borkar, Sandip P. Harimkar, Surface & Coatings Technology 205 (2011) 4124

[9]. E.A. Vasil'eva, A.V. Tsurkan, V.S. Protsenko, and F.I. Danilov, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 52 (2016) 532.

[10]. N.D. Sakhnenko, A.V. Karakurkchi, M.V. Ved, A.S. Gorohivskiy, A.V. Galak, International conference on Nanotechnology and nanomaterials, Book of abstracts. Lviv : Eeurosvit, 2016, 320.

[11]. M.D. Sakhnenko, M.V. Ved', I.Yu. Ermolenko, Yu.K. Hapon, M.O. Kozyar, Mater Sci. 52 (2017) 680

[12]. A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko, and N. D. Sakhnenko Surface Engineering and Applied Electrochemistry 52 (2016) 43.

[13]. М.Д. Сахненко, М.В. Вєдь, О.О. Овчаренко, Фізико-хімічна механіка матеріалів 53 (2017) 76.