

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**БАЙРАЧНА ТЕТЯНА МИКОЛАЇВНА**

УДК 621.35

**ФУНКЦІОНАЛЬНІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ ПОКРИТТЯ  
СПЛАВАМИ КОБАЛЬТУ ТА НІКЕЛЮ З ВОЛЬФРАМОМ**

05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків–2009

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Сахненко Микола Дмитрович,**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри технічної електрохімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Кошель Микола Дмитрович,**  
Український державний хіміко-технологічний університет,  
м. Дніпропетровськ,  
завідувач кафедри технічної електрохімії

кандидат технічних наук, доцент  
**Степанова Ірина Ігорівна,**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
доцент кафедри загальної та неорганічної хімії

Захист відбудеться 14 травня 2009 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розіслано 9 квітня 2009 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Проблема створення тонкошарових функціональних покриттів, що виявляють водночас корозійну стійкість, твердість, зносостійкість, а також каталітичну активність в гетерогенних реакціях, є ключовою у вирішенні задачі захисту навколишнього середовища. До кола цих задач відносять як синтез екологічно чистого палива, наприклад, водню, так і каталітичних матеріалів для очищення відпрацьованих технологічних газів. Традиційно для знешкодження токсичних викидів використовують каталізатори, активними компонентами яких виступають дорогоцінні метали: платина, родій, паладій. Такі матеріали мають дійсно унікальні каталітичні властивості, що забезпечують їх надзвичайну ефективність та обумовлюють використання у найрізноманітніших каталітичних процесах. Досвід багаторічної експлуатації доводить, що конвертори газових викидів на основі платинидів за своєю активністю перевершують відомі аналоги, проте дефіцит, висока собівартість, а також втрати металів платинової групи під час експлуатації призводять до зростання актуальності задачі пошуку нових можливостей їх заміни.

Останнім часом значну увагу привертають роботи, присвячені матеріалам, для яких спостерігається нададитивне зростання каталітичної активності порівняно з сумою активностей окремих компонентів матеріалу. До числа таких синергетичних систем належать електролітичні сплави Co–W та Ni–W. Значний практичний інтерес до цих осадів також пояснюється перспективою їх використання у промисловості як термо-, зносо- та абразивостійких, магнітожорстких матеріалів, що мають високу мікротвердість та є альтернативою твердим покриттям хромом, для нанесення яких застосовують електроліти на основі канцерогенних сполук Cr(VI).

Отже, розробка технологічних режимів та електролітів осадження означених покриттів, а також оптимізація осадів за складом з метою досягнення високих каталітичної активності, опору корозії, мікротвердості та коерцитивної сили є завданнями, що мають незаперечну значущість. Вирішення вказаних задач визначило напрямок досліджень дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” у рамках завдань фундаментальних держбюджетних НДР МОН України “Дослідження закономірностей синтезу та деградації електрохімічних систем природоохоронної та ресурсозаощаджувальної спрямованості” (ДР № 0104U003016) і “Дослідження електродних рівноваг і кінетичних закономірностей в електрохімічних системах з метою ресурсозбереження і охорони довкілля” (ДР № 0106U001503), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі дослідження.** *Мета дослідження* – удосконалення технології електрохімічного нанесення функціональних покриттів сплавами кобальту та нікелю з вольфрамом для отримання осадів з високими корозійною стійкістю, каталітичною активністю, мікротвердістю та коерцитивною силою.

Для досягнення зазначеної мети необхідно розв'язати наступні *задачі*:

– встановити кінетичні закономірності і механізм електрохімічного утворення сплавів кобальту та нікелю з вольфрамом, обґрунтувати принципи керування процесом електроосадження;

– розробити електроліти нанесення покриттів сплавами кобальту та нікелю з вольфрамом, визначити умови використання розчинних анодів;

– встановити параметри технологічних режимів отримання сплавів з широким діапазоном вмісту компонентів, визначити вплив параметрів електролізу на структуру, морфологію та властивості синтезованих покриттів;

– встановити функціональні властивості (корозійну стійкість, каталітичну активність, мікротвердість, магнітні характеристики) сплавів і візуалізувати зв'язок між складом та властивостями покриттів;

– провести дослідно-промислові випробування розробленої технології електрохімічного синтезу функціональних сплавів та отриманих матеріалів.

**Об'єктом дослідження** є хімічні та електрохімічні процеси в об'ємі електроліту та на міжфазових межах, що перебігають при утворенні сплавів кобальту та нікелю з вольфрамом.

**Предмет дослідження** – кінетичні закономірності та механізм парціальних реакцій сумісного відновлення кобальту і нікелю з вольфрамом.

**Методи дослідження.** При виконанні дисертаційної роботи залучали сучасні фізичні та фізико-хімічні методи аналізу. Кінетичні параметри процесів сплавоутворення визначали за допомогою лінійної та циклічної вольтамперометрії. Хімічний та фазовий склад, морфологію синтезованих покриттів досліджували за даними рентгенофлуоресцентного та рентгеноструктурного фазового аналізів, оптичної мікроскопії. Корозійну стійкість сплавів встановлювали методом поляризаційного опору. Прогнозування корозійних властивостей залежно від складу осадів проводили із застосуванням штучних нейронних мереж. Мікротвердість покриттів за Вікерсом визначали методом втискання алмазної піраміди. Магнітні характеристики досліджували з використанням вібраційного магнітометра. Вихід за струмом сплавів визначали гравіметрично. Каталітичну активність матеріалів тестували в реакціях електрохімічного відновлення водню та безполум'яного окиснення бензолу.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає у тому, що здобувачем вперше встановлено наступне:

– для керування складом сплавів Co–W та Ni–W в інтервалі вмісту тугоплавкого компонента 5–55 мас. % обґрунтовано використання електролітів з варійованим співвідношенням концентрацій сплавотвірних компонентів цитратного електроліту у межах 0,2–5, ліганда та комплексоутворювачів в

діапазоні 0,5–2 і значення рН 5,0–7,5, оскільки за цих умов утворюються міцні гетероядерні комплекси, при відновленні яких кристалізуються якісні покриття (патент України № 34717);

– результати дослідження електрохімічної поведінки кобальту та вольфраму у цитратному електроліті довели можливість використання розчинного складеного аноду з кобальту та вольфраму при співвідношенні площ їх поверхні в межах від 1:1 до 1:5 та діапазоні анодних густин струму 2–10 А/дм<sup>2</sup>, що відповідає активному розчиненню металів (патент України № 34929);

– каталітична активність сплавів Со–W та Ni–W з вмістом вольфраму 25–35 мас. % у електродних та гетерофазових окисно-відновних реакціях наближається до характеристик платинидів за рахунок реалізації синергетичного ефекту (патент України № 38475);

– підвищення корозійної стійкості покриттів Со–W і Ni–W у кислому середовищі порівняно з нейтральним та лужним зумовлене кислотним характером поверхневих оксидів тугоплавкого компонента;

– мікротвердість покриття Ni–W вища за мікротвердість Со–W та індивідуальних металів-компонентів сплаву і наближається до її значення для покриттів хромом;

– коерцитивна сила сплаву Со–W переважає її значення для осадів Ni–W.

Знайшли подальший розвиток уявлення про механізм співосадження кобальту або нікелю з вольфрамом у сплав, за яким однією із стадій процесу є хімічне відновлення проміжних оксидів вольфраму ад-атомами гідрогену, накопиченню яких сприяє уповільнена рекомбінація на металах підгрупи Феруму за високих густин струму.

**Практичне значення отриманих результатів** для електрохімічної галузі.

Розроблено технологію електрохімічного синтезу покриттів Со–W та Ni–W, які підвищують корозійну стійкість та мікротвердість виробів машинобудування. Доведено можливість застосування сплавів Со–W у магнітних засобах збереження інформації. Запропоновано осадити Со–W та Ni–W використовувати як активний шар електродів при виробництві водню водно-лужним електролізом та активну основу каталітичних нейтралізаторів неспалених вуглеводнів у відпрацьованих газах. Матеріали на основі сплавів Со–W та Ni–W пройшли випробування при очищенні газових викидів дизельних двигунів у лабораторії каталізу ТОВ “Екотехніка” (м. Харків) та виявили каталітичну активність і працездатність, близьку до платинидів. Технологію покриттів впроваджено на НВП “Насостехкомплект” (м. Суми) та ВАТ “Укртранснафта” (Сумське районне нафтопровідне управління) для підвищення корозійного опору та твердості деталей насосного обладнання. Результати дисертаційної роботи використано в навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ “ХП” при підготовці лабораторного практикуму для студентів за спеціальностями 091603 – “Технічна електрохімія” та 091609 – “Хімічна технологія рідкісних, розсіяних елементів та матеріалів на їх основі”.

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів, виконання досліджень, обробка та узагальнення результатів, участь у впровадженні. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи доповідались на: II та III Всеукраїнських науково-практичних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2007 р., 2008 р.); Міжнародній конференції “Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC’07)” (м. Харків, 2007 р.); XV та XVI Міжнародних науково-практичних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (м. Харків, 2007 р., 2008 р.); XX науково-технічній конференції молодих науковців ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України (м. Львів, 2007 р.); Всеросійській конференції “Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта” (м. Санкт-Петербург, Росія, 2007 р.); IV Міжнародній конференції з хімії та хімічної освіти “Свиридовские чтения – 2008” (м. Мінськ, Білорусь, 2008 р.); IX Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (м. Київ, 2008 р.); VI Всеукраїнській конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2008 р.); Всеросійській науковій молодіжній школі-конференції “Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии” (м. Омськ, Росія, 2008 р.); XXVIII Міжнародній конференції “Композиционные материалы в промышленности” (м. Ялта, 2008 р.); IX Міжнародній конференції-виставці “Коррозия–2008” (м. Львів, 2008 р.); VI Російській конференції “Научные основы приготовления и технологии катализаторов” (м. Туапсе, Росія, 2008 р.); Всеукраїнській науково-технічній конференції з міжнародною участю “Молодіжний електрохімічний форум–2008” (м. Харків, 2008 р.); XVIII Міжнародній конференції з хімічних реакторів CHEMREACTOR–18 (Мальта, 2008 р.); IV Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин” (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); V Українському з’їзді з електрохімії (м. Чернівці, 2008 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии” (м. Мінськ, Білорусь, 2008 р.).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображено у 32 наукових публікаціях, з них: 13 статей у виданнях ВАК України, 3 патенти України.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, 6 додатків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації становить 179 сторінок; 46 рисунків по тексту; 11 рисунків на 11 сторінках; 9 таблиць по тексту; 1 таблиця на 1 сторінці; 6 додатків на 32 сторінках; 162 найменування використаних літературних джерел на 19 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність та доцільність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значущість роботи.

**Перший розділ** присвячено проблемному аналізу науково-технічної інформації щодо способів нанесення, режимів, природи і складу електролітів, механізмів сплавоутворення при отриманні функціональних гальванічних покриттів сплавами на основі металів підгрупи заліза з тугоплавкими елементами, зокрема, систем Co–W та Ni–W, їх структури та властивостей. Проаналізовано сучасний стан питання створення активних матеріалів каталітичних конверторів токсичних газових емісій, які не містять дорогоцінних металів, імовірні шляхи створення альтернативи покриттям хромом, на підставі аналізу сформульовано задачі досліджень та напрямки їх вирішення.

У **другому розділі** детально описано використані матеріали та методику проведення експериментів, алгоритми обробки отриманих даних із зазначенням використаної технічної апаратури. Як матеріал основи для осадження сплавів Co–W та Ni–W обрали ніхром Н80Х20 та сталь 12Х18Н10Т. Для приготування електролітів використовували реактиви марки “х.ч.” та “ч.д.а.”:  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , цитратну, боратну і сульфатну кислоти,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  і  $\text{KOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Наведено алгоритми обробки результатів дослідження кінетики катодних реакцій із залученням методів лінійної (ЛВА) та циклічної (ЦВАМ) вольтамперометрії з варіюванням швидкості сканування потенціалу в межах  $s=0,002-0,1$  В/с. Корозійну стійкість сплавів оцінювали при кімнатній температурі у розчинах різної мінералізації:  $0,001$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН 3) і  $\text{NaOH}$  (рН 11) та  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рН 7). Каталітичну активність покриттів визначали за значенням густини струму обміну реакції електрохімічного виділення водню з розчинів  $0,001$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{NaOH}$  і тестували у реакції безполум'яного окиснення бензолу на стенді для вивчення процесів конверсії шкідливих домішок у випускних газах. Склад газів на виході з реактору аналізували хроматографом ОКСИ 5М–5. Поляризаційні виміри виконували з використанням потенціостату ІРС–Pro М. Вміст компонентів у осадах визначали рентгенофлуоресцентним аналізом за допомогою портативного (“СПРУТ”) та енерго-дисперсійного (INCA Energy 350) спектрометрів. Морфологію покриттів досліджували скануючими мікроскопами: електронним ZEISS EVO 40XVP (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАНУ) та зондовим NT–206 (ХНУРЕ). Рентгенівський структурний аналіз сплавів проведено за допомогою приладу ДРОН–3. Мікротвердість за Вікерсом визначали на твердометрі ПМТ–3. Магнітні характеристики осадів встановлювали з використанням вібраційного магнітометру (ХНУ ім. В. Н. Каразіна).

У **третьому розділі** наведено результати експериментального дослідження кінетики катодних реакцій при сумісному відновленні кобальту або нікелю з вольфрамом з розведених цитратних електролітів.

Аналіз кінетичних критеріїв та концентраційних залежностей свідчить, що за співвідношення концентрацій  $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Me}^{2+}) \leq 1$  (де  $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$ ) гальмуються стадії переносу заряду та наступна хімічна реакція, збільшення  $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Me}^{2+}) \geq 1$  приводить до зростання ролі адсорбційних явищ. Наявність максимуму в координатах  $j_{\text{па}}/j_{\text{пк}} - \lg s$  при  $j_{\text{па}}/j_{\text{пк}} < 1$  (де  $j_{\text{па}}$  та  $j_{\text{пк}}$  – густина струму анодного та катодного піків відповідно,  $\text{A}/\text{дм}^2$ ;  $s$  – швидкість розгортки потенціалу,  $\text{В}/\text{с}$ ), а також підвищення  $j/c$  при зниженні  $c$  (де  $c$  – концентрація речовини,  $\text{М}$ ) свідчать про адсорбційні ускладнення катодного процесу. При зростанні концентрації вольфраму до  $0,01 \text{ М}$ , за сталої концентрації комплексоутворювача  $c(\text{Me}^{2+})=0,005 \text{ М}$ , відбувається суттєве зниження співвідношення  $j_{\text{па}}/j_{\text{пк}}$  при зростанні  $s$ , що вказує на гальмування наступної хімічної реакції саме за участю вольфраматів. Отже, можна стверджувати, що вольфрамати або проміжні продукти їх електрохімічного відновлення беруть участь у наступній необоротній хімічній стадії.

Враховуючи, що максимум залежності вмісту вольфраму у сплавах  $\text{Co-W}$  та  $\text{Ni-W}$  від рН середовища припадає на нейтральну область (рис. 1;  $j_i$  – амплітуда густини імпульсного струму;  $t_i$  та  $t_{\text{п}}$  – тривалість імпульсу та паузи струму відповідно), а також той факт, що на металах родини Феруму за підвищених густин струму відбувається зміна механізму відновлення водню від уповільненого розряду до уповільненої рекомбінації, припустимо, однією із стадій є хімічна взаємодія продуктів неповного електрохімічного відновлення вольфраматів з адсорбованими атомами гідрогену. Розрахунок числа

Рис. 1. Вплив рН електроліту на вміст вольфраму  $\omega(\text{W})$  (1, 2) та вихід за струмом  $\text{Вс}$  (3, 4) сплавів  $\text{Co-W}$  (1, 4) та  $\text{Ni-W}$  (2, 3). Режим:  $j_i=12 \text{ A}/\text{дм}^2$ ,  $t_i/t_{\text{п}}=2/20$  (мс). Розчин,  $\text{М}$ :  $\text{Cit}=0,3$ ,  $\text{Me}^{2+}=0,25$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3=0,3$ , 1, 4 –  $\text{WO}_4^{2-}=0,1$ , 2, 3 –  $\text{WO}_4^{2-}=0,25$

лігандів у комплексі, розряд якого на катоді ускладнений стадією переносу заряду, показав, що відновлення металів у сплав відбувається зі змішаного комплексу  $\text{Me}$  з цитрат- та вольфрамат-іонами складу  $[\text{MeCitWO}_4]^{3-}$ . На підставі дослідження кінетики осадження покриттів  $\text{Co-W}$  та  $\text{Ni-W}$  запропоновано узагальнену принципову схему сплавоутворення, яка дозволяє пояснити вплив рН на ступінь протонування лігандів, що входять до складу монолігандних або змішаних комплексів, форми існування сполук вольфраму (моно- або полівольфрамат), а також механізм і перенапругу виділення атомарного гідрогену, який відіграє важливу роль у хімічній стадії електродного процесу. Обґрунтовано параметри електролізу, що сприятимуть



перебігу реакцій при сплавоутворенні, а саме – залучення уніполярного імпульсного струму.

**Четвертий розділ** містить результати розробки технологічного процесу електрохімічного осадження сплавів Co–W та Ni–W. Визначено вплив кількісного складу цитратного електроліту на вміст вольфраму  $\omega(W)$  та вихід за струмом  $V_c$  покриття. Варіюванням концентрацій сплавотвірних компонентів у розчині при рН 6 можливо осаджувати покриття з вмістом тугоплавкого компоненту в діапазоні від 15 до 55 мас. % з  $V_c$  сплаву 55–97 % (рис. 2, а, б). Аналіз 3–вимірних концентраційних залежностей свідчить, що максимальна кількість вольфраму осаджується у покриття при загальному вмісті іонів кобальту та вольфрамат-іонів в електроліті 0,1–0,2 М, тоді як збільшення їх концентрацій приводить до зниження  $\omega(W)$ . Характер зміни  $V_c$  у цих координатах є протилежним до  $\omega(W)$ . Встановлено наявність максимуму залежності  $\omega(W) - c(WO_4^{2-})/c(Co^{2+})$  в діапазоні  $c(WO_4^{2-})/c(Co^{2+}) = 1-2$ , що є доказом висунутої гіпотези про розряд металів зі змішаного комплексу, до складу якого вони входять у співвідношенні 1:1 (рис. 2, б). Незначного надлишку ліганду Cit над комплексоутворювачами достатньо для утворення стабільних комплексів, розряд яких забезпечує досягнення  $\omega(W)$  у сплаві Co–W до 55 мас. % (рис. 2, в). Подальше збільшення вмісту цитрату викликає різке падіння  $V_c$ , вочевидь, внаслідок утворення цитратних комплексів з вищим координаційним числом та константою утворення.

а

б

в

Рис. 2. Вплив концентрацій сплавотвірних компонентів електроліту (а), співвідношення їх концентрацій (б) та співвідношення концентрацій ліганду та комплексоутворювачів (в) на вміст вольфраму  $\omega(W)$  (1) та вихід за струмом  $V_c$  (2) сплаву Co–W. Режим:  $j_i = 12 \text{ А/дм}^2$ ,  $t_i/t_n = 2/20$  (мс). Розчин, М: для а та б –  $CoSO_4$ ,  $Na_2WO_4$ , Cit–0,3,  $H_3BO_3$ –0,3; для в –  $CoSO_4$ –0,05,  $Na_2WO_4$ –0,1, Cit,  $H_3BO_3$ –0,3; рН 6,0

Водневий показник середовища є одним з основних факторів управління складом покриттів Co–W та Ni–W, оскільки на одиницю зміни рН припадає від 10 до 30 мас. % зміни вмісту тугоплавкого компоненту в осадах, що пов'язано зі ступенем протонування ліганду та формами існування вольфраматів (моно- та полічастинки) залежно від значення рН електроліту. Введення до розчину з  $pH \leq 7$  боратної кислоти сприяє підвищенню  $\omega(W)$  та  $V_c$  сплаву.

Підвищення температури електроліту до 60 °С дозволяє покращити якість та збільшити швидкість осадження покриття, але не впливає на його склад, перемішування у ході електролізу різко зменшує вміст вольфраму у сплаві. Вочевидь, накладення гідродинамічних збурень перешкоджає адсорбції на катоді змішаного комплексу, з якого відбувається розряд металів, у той час як зростання температури прискорює хімічні реакції, що перебігають при сплавоутворенні.

Встановлено вплив параметрів гальваностатичного та імпульсного режимів поляризації на склад та  $V_c$  сплавів Co–W та Ni–W. Досягти високого вмісту

тугоплавкого компоненту в покриттях виявилось можливим і в стаціонарних умовах проведення електролізу при виконанні ряду вимог (висока густина струму, наявність надлишку вольфрамату над концентрацією метала-співосаджувача, нейтральне середовище), однак синтезовані за таких умов осади відрізняються високими внутрішніми напруженнями та, як наслідок, схильні до розтріскування, що обмежує їх практичне застосування. Вищенаведене зумовило необхідність залучення нестационарних режимів електрохімічного нанесення покриттів для забезпечення високого ступеню адгезії до матеріалу підкладки, зменшення рівня внутрішніх напружень, а, відтак, і кількості мікротріщин, покращення загальної якості осаду (суцільності, рівномірності, тощо). За амплітуди густини струму  $j_1$  менше  $12 \text{ А/дм}^2$  збільшення частоти викликає різке зростання вмісту вольфраму у сплавах Co–W та Ni–W (рис. 3, а). Вихід за струмом сплавів з ростом частоти зменшується (рис. 3, б). Триваліший імпульс сприяє підвищенню  $\omega(W)$ , пауза – його зниженню (рис. 3, в). Збільшення шпаруватості імпульсів струму викликає падіння  $\omega(W)$ .

а

б

в

Рис. 3. Вплив амплітуди/частоти (а, б) та тривалості імпульсу/паузи (в) імпульсного струму на вміст вольфраму  $\omega(W)$  (а, в) та вихід за струмом  $W_c$  (б) сплавів Co–W. Розчин, М:  $\text{CoSO}_4\text{--}0,25, \text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0,1, \text{Cit--}0,3, \text{H}_3\text{BO}_3\text{--}0,3$ . Для а, б – рН 5,0; для в – рН 6,0

Експериментально доведено можливість реалізації процесу осадження покриттів Co–W із застосуванням розчинного комбінованого аноду з кобальту та вольфраму для забезпечення стабільної роботи електроліту. Встановлено, що у діапазоні анодних густин струму  $1,5\text{--}3 \text{ А/дм}^2$  для вольфраму та кобальту досягається активне розчинення металів практично зі 100 %  $W_c$  анодної реакції та попереджається небажане окиснення цитрат-іонів та іонів кобальту.

У **п'ятому розділі** наведено результати дослідження структури, морфології та властивостей синтезованих покриттів Co–W та Ni–W. Осаджені з цитратного електроліту в імпульсному режимі сплави з вмістом тугоплавкого компоненту 25–30 мас. % являють собою пересичені тверді розчини заміщення вольфраму у кобальті або нікелі. Таким чином, встановлене нададитивне зростання каталітичних властивостей синтезованих матеріалів у гетерогенних окисно-відновних реакціях не можна пов'язувати з розповсюдженою гіпотезою про наявність фази інтерметалідів у їх складі.

Прогнозування властивостей сплавів, проведене із застосуванням апарату штучних нейронних мереж, дозволило встановити діапазон вмісту тугоплавкого компоненту в осадах, при якому досягається максимальна корозійна стійкість або каталітична активність матеріалів. Подальша експериментальна перевірка результатів прогнозування довела високий ступінь достовірності та взаємоузгодженості результатів. Дослідним шляхом встановлено, що найбільш корозійностійкими та каталітично активними у реакції електролітичного виділення водню є покриття з  $\omega(W)$  25–35 мас. %.

Покриття Co–W та Ni–W, отримані гальваностатично, або розтріскуються внаслідок значних внутрішніх напружень (рис. 4, а), або мають нерівномірну структуру поверхні (рис. 4, б), що має знаходити відображення у зниженні їх експлуатаційних характеристик. Синтезовані в імпульсному режимі осадки є більш дрібнокристалічними (рис. 4, в).

а

б

в

Рис. 4. Мікрофотографії поверхні електроосаджених покриттів сплавами Ni–W: а –  $j=3$  А/дм<sup>2</sup>, рН 5,0,  $\omega(W)=33$  мас. %; б –  $j=0,5$  А/дм<sup>2</sup>, рН 7,0,  $\omega(W)=20$  мас. %; в –  $j_i=12$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_i/t_n=2/20$  (мс), рН 5,0,  $\omega(W)=35$  мас. %

Морфологія таких сплавів, як і вміст вольфраму у їх складі, значною мірою визначається водневим показником електроліту. З розчинів з рН близько 5 в умовах нестационарної поляризації осаджуються покриття голкоподібної структури поверхні. Підвищення рН до  $\approx 7$  викликає зміну морфології осадів, поверхня яких стає більш гомогенною та однорідною, а незначне відхилення від нейтрального середовища до рН 7,3 призводить до збільшення розмірів глобул. Вищенаведене дозволяє зробити висновок, що притаманний сплавам Co–W та Ni–W синергетичний ефект каталітичної активності не можна пояснити збільшенням ступеню розвинення поверхні, оскільки покриттям з найбільш розвинутою поверхнею не притаманна максимальна активність.

Характер залежності глибинного показника корозії  $k_h$  від вмісту тугоплавкого металу  $\omega(W)$  у покриттях Co–W та Ni–W різниться для середовищ різної мінералізації. Для Co–W в кислому розчині значення  $k_h$  зменшується з ростом  $\omega(W)$  до 0,01 мм/рік при 55 мас. % вольфраму, при рН  $\geq 7$  залежність  $k_h$  від вмісту вольфраму має мінімум в діапазоні  $\omega(W)=20-40$  мас. % і становить близько 0,07 мм/рік. Аналіз опору корозії сплавів Co–W та Ni–W дозволяє віднести ці покриття до групи вельми стійких.

Мікротвердість осадів Co–W та Ni–W значно перевищує показники для індивідуальних сплавотвірних компонентів та зростає пропорційно вмісту вольфраму у складі покриття, досягаючи значень 700 одиниць за Вікерсом, що дозволяє замінити синтезованими сплавами тверді покриття хромом.

Рис. 5. Температурна залежність об'ємного вмісту  $\text{CO}_2$  у газах на виході з реактора при безполум'яному окисненні бензолу на сплавах Co–W та Ni–W (у дужках вміст вольфраму, мас. %): 1 – Ni–W(30); 2 – Co–W(30); 3 – Co–W(50); 4 – Co–W(10); 5 – Co.

покриттів сплавами Co–W та Ni–W в реакції безполум'яного окиснення бензолу як модельній реакції окиснення вуглеводнів довело високу ефективність синтезованих матеріалів. Максимальний вміст  $\text{CO}_2$  у газах на виході з реактору зареєстровано саме при застосуванні осадів оптимального з точки зору каталітичної активності складу – близько 30 мас. % вольфраму. Для покриттів іншого складу спостерігається зниження концентрації діоксиду вуглецю та ступеню перетворення бензолу. Каталітична активність сплавів вища за її значення для одного з компонентів – кобальту (рис. 5). Температура запалювання (або початку ефективної роботи) каталітичних матеріалів Co–W та Ni–W не перевищує  $200\text{ }^\circ\text{C}$

та є зіставною з її значенням для матеріалів на основі платинидів.

Позитивні результати тестування каталітичної активності покриттів Co–W та Ni–W у реакції руйнування стійких ароматичних зв'язків при окисненні бензолу стали підставою для випробування ефективності сплавів при очищенні газоподібних викидів двигунів внутрішнього згорання. Результати випробувань свідчать, що при застосуванні матеріалів на основі гальванічних осадів Co–W та Ni–W можливо досягти ступеню очищення від неспалених вуглеводнів та CO до 95 %. Такі показники наближають продуктивність електролітичних сплавів до металів платинової групи.

Використання електродів з покриттям сплавами Co–W та Ni–W з 40 мас. % вольфраму у ході водно-лужного електролізу дозволяє знизити напругу на електролізері у порівнянні з традиційними електродними матеріалами з 2,16 В до 1,79 В, і, таким чином, економити енерговитрати.

Осадам Co–W та Ni–W притаманні магнітні властивості. Зокрема, для сплавів Co–W залежно від їх складу можливо досягати значень коерцитивної сили від 5 до 160 Е, що зумовлює можливість застосування цих покриттів у радіоелектроніці, зокрема, засобах збереження інформації.

Результати досліджень закономірностей формування функціональних покриттів Co–W та Ni–W дозволили запропонувати технологічну схему електрохімічного нанесення сплавів заданого складу та прогнозованих властивостей (табл. 1).

**Варіативність технологічної схеми електроосадження покриттів  
сплавами залежно від їх практичного призначення**

Параметр	Галузь застосування сплавів			
	Захист від корозії	Знешкоджен-ня неспалених вуглеводнів	Підвищення мікротвердості (Ni–W)	Радіоелектро-ніка (Co–W)
Концентрація компонентів електроліту, М	MeSO <sub>4</sub> 0,05–0,10; Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 0,05–0,15; Cit 0,3; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,3			CoSO <sub>4</sub> 0,25; Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 0,05; Cit 0,3; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,3
pH електроліту	5,5–6,0	5,6–5,8	6,0–6,5	5,5–6,0
Темпер-ра електроліту, °С	60			
Режим осадження	Імпульсний струм, $j_i=12$ А/дм <sup>2</sup> , $t_i/t_n=2/20$ мс			
Швидкість осадження, мкм/хв	0,125–0,132	0,127–0,130	0,120–0,125	0,150–0,160
Вихід за струмом, %	65–92	60–90	45–60	75–95
Товщина покриття, мкм	3–5	2–3	5–7	0,3–1
Склад покриття, $\omega(W)$ мас. %	20–40	25–35	40–50	5–10
Густина струму обміну водню, $-lg j_{H_2}^0$ , А/см <sup>2</sup>	–	4,2–3,6	–	–
Ступінь перетворення бензолу, %	–	82–86	–	–
Мікротвердість за Вікерсом	480–660	490–630	650–700	380–420
Глибинний показник швидкості корозії, мм/рік	0,03–0,07		0,01–0,11	0,13–0,19
Коерцитивна сила, Е	–	–	–	160
Впровадження	НВП “Насос-техкомплект”, ВАТ “Укр-транснафта”	ТОВ “Екотех-ніка”, м. Харків	НВП “Насос-техкомплект”, ВАТ “Укр-транснафта”	–

У додатках наведено акти випробування синтезованих матеріалів на ТОВ “Екотехніка”, впровадження технологічного процесу нанесення покриттів на НВП “Насостехкомплект”, Сумському районному нафтопровідному управлінні ВАТ “Укртранснафта” і в навчальний процес кафедри технічної електрохімії НТУ “ХПІ”, а також технологічні інструкції на процеси одержання гальванічних покриттів сплавами Co–W та Ni–W.

### ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу удосконалення технології електрохімічного нанесення функціональних покриттів сплавами кобальту або нікелю з вольфрамом для отримання осадів з

високими корозійною стійкістю, каталітичною активністю, мікротвердістю та коерцитивною силою.

1. Встановлено кінетичні закономірності процесів сумісного осадження кобальту або нікелю з вольфрамом у сплав, які свідчать, що тугоплавкий компонент відновлюється до металічного стану з проміжних сполук за рахунок наступної хімічної реакції за участі адсорбованого водню, рекомбінація якого на металах підгрупи Феруму за високих густин струму гальмується. Запропоновано використання уніполярного імпульсного електролізу для сприяння перебігу хімічної стадії під час паузи струму.

2. Обґрунтовано кількісні склади цитратних електролітів нанесення сплавів Co–W та Ni–W. Керувати складом покриттів можна шляхом варіювання співвідношень концентрацій сплавотвірних компонентів у межах 0,2–5, ліганда та комплексоутворювачів в діапазоні 0,5–2, а також значення рН розчину 5,0–7,5, що у сукупності забезпечує формування міцного комплексу з депротонуваним лігандом.

3. Доведено можливість проведення електролізу з розчинним складеним анодом кобальт–вольфрам при співвідношенні площ їх поверхонь у межах від 1:1 до 1:5 відповідно і діапазоні анодних густин струму 2–10 А/дм<sup>2</sup>, що відповідає активному розчиненню металів.

4. Керування складом сплавів Co–W та Ni–W можна здійснювати шляхом варіювання параметрів імпульсного електролізу – амплітуди густини струму (10–30 А/дм<sup>2</sup>), частоти (5–1000 Гц), шпаруватості (3–30) та, власне, тривалості імпульсу/паузи (1–5/10–50 мс). Запропоновано удосконалену технологічну схему процесу осадження сплавів в умовах нестационарного електролізу, що забезпечує нанесення покриттів з вмістом вольфраму 5–55 мас. %. Дослідженням морфології осадів визначено, що при використанні імпульсного струму осаджуються дрібнокристалічні покриття без тріщин, а підвищення рН електроліту сприяє гомогенізації структури поверхні сплавів.

5. Синергетичне підвищення каталітичної активності та мікротвердості синтезованих покриттів порівняно з індивідуальними металами дозволяє використовувати сплави Co–W та Ni–W з вмістом вольфраму 25–35 мас. % як альтернативу платидам для знешкодження неспалених вуглеводнів у відпрацьованих технологічних газах, для зниження енерговитрат при виробництві водню водно-лужним електролізом, а також як заміну твердим покриттям хромом. Як корозійностійкі рекомендовано використовувати покриття з 20–40 мас. % вольфраму, для підвищеної мікротвердості – з масовою часткою тугоплавкого компоненту понад 40 %. Коерцитивна сила сплавів Co–W вища, ніж Ni–W, що зумовлює можливість застосування перших у засобах збереження інформації. Коректність результатів прогнозування корозійної стійкості сплавів в залежності від їх складу за методом штучних нейронних мереж підтверджено експериментальними даними.

6. Позитивні результати промислового освоєння каталітично-активних (ТОВ “Екотехніка”, м. Харків) та корозійностійких покриттів сплавами Co–W і

Ni–W з високою мікротвердістю (НВП “Насостехкомплект”, м. Суми та Сумське районне нафтопровідне управління ВАТ “Укртранснафта”) довели високу технічну та економічну доцільність запропонованої технології. Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ “ХП”.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Байрачна Т. М. Особливості кінетики електроосадження сплавів вольфраму з  $d^{6-8}$  елементами / М. В. Ведь, В. В. Штефан, М. Д. Сахненко, Т. М. Байрачна // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків : НТУ “ХП”, 2006. – № 25. – С. 68–74.

Здобувачем досліджено кінетику катодних реакцій при електроосадженні сплавів Co–W та Ni–W з цитратних розчинів.

2. Байрачная Т. Н. Анодное поведение вольфрама в цитратном электролите / Т. Н. Байрачная, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків : НТУ “ХП”, 2007. – № 9. – С. 100–103.

Здобувачем досліджено вплив компонентів цитратного електроліту на електрохімічну поведінку вольфрамового електроду в умовах анодної поляризації.

3. Байрачна Т. М. Вплив концентрацій основних компонентів електроліту на склад сплаву Co–W / Т. М. Байрачна, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Л. П. Фоміна, Ю. Є. Теньцова // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків : НТУ “ХП”, 2007. – № 32. – С. 20–23.

Здобувачем досліджено вплив сплавотвірних компонентів цитратного електроліту на склад та вихід за струмом покриття Co–W.

4. Bairachnaya T. Electrolytic synthesis of catalytic active alloys / T. Nenastina, T. Bairachnaya, M. Ved, V. Shtefan, N. Sakhnenko // Functional materials. – Kharkiv : Institute for Single Crystals, 2007. – V. 14, № 3. – P. 395–400.

Здобувачем визначено залежність каталітичної активності сплавів Co–W та Ni–W у модельній реакції електролітичного виділення водню від їх складу.

5. Bairachnaya T. New approach to catalytic Co–W alloy electrodeposition / M. Ved, V. Shtefan, T. Bairachnaya, N. Sakhnenko // Functional materials. – Kharkiv : Institute for Single Crystals, 2007. – V. 14, № 4. – P. 580–584.

Здобувачем експериментально визначено вплив параметрів імпульсного електролізу на процес осадження покриття сплавом Co–W.

6. Байрачна Т. М. Функціональні покриття сплавами  $d^{4-8}$  металів / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, В. В. Штефан, Т. О. Ненастіна, Т. М. Байрачна, С. Г. Желавський // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків : НТУ “ХП”, 2008. – № 15. – С. 25–31.

Здобувачем обґрунтовано режими синтезу функціональних покриттів сплавами Co–W та Ni–W.

7. Байрачна Т. Корозійні та каталітичні властивості гальванічних бінарних сплавів  $d^{6-8}$  металів / М. Ведь, М. Сахненко, Т. Ненастіна, Т. Байрачна, С. Корній // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів : Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України. – 2008. – № 7. – С. 346–350.

Здобувачем досліджено корозійну стійкість покриттів сплавами Co–W та Ni–W варійованого складу у середовищах різної кислотності.

8. Байрачная Т. Н. Влияние параметров электролиза на состав и выход по току покрытий сплавами Co–W, Ni–W / Т. Н. Байрачная, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, Т. А. Ильяшенко // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків : НТУ “ХПІ”, 2008. – № 33. – С. 12–15.

Здобувачем встановлено залежність між тривалістю імпульсу та паузи і складом та виходом за струмом покриттів Co–W та Ni–W.

9. Байрачная Т. Н. Каталитические электролитические покрытия сплавами  $d^{4-8}$  металлов / М. В. Ведь, Т. Н. Байрачная, Т. А. Ненастіна, Н. Д. Сахненко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – К. : Інститут газу НАН України, 2008. – № 4. – С. 37–43.

Здобувачем синтезовано матеріал для дослідження каталітичної активності покриттів сплавами Co–W та Ni–W варійованого складу.

10. Байрачна Т. М. Каталітична активність електролітичного сплаву Co–W в гетерогенних окисно-відновних реакціях / М. В. Ведь, Т. М. Байрачна, М. Д. Сахненко, О. В. Симоненко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ, 2008. – № 4. – С. 186–190.

Здобувачем проаналізовано результати дослідження каталітичної активності покриттів сплавом Co–W у реакції безполум'яного окиснення бензолу.

11. Bairachnaya T. Structure and properties of electrolytic cobalt–tungsten alloy coatings / M. Ved, N. Sakhnenko, T. Bairachnaya, N. Tkachenko // Functional materials. – Kharkiv : Institute for Single Crystals, 2008. – V. 15, № 4. – P. 613–616.

Здобувачем синтезовано покриття для дослідження структури покриттів сплавом Co–W.

12. Байрачна Т. М. Корозійні та електрохімічні властивості бінарних сплавів кобальту і нікелю / М. В. Ведь, Т. О. Ненастіна, В. В. Штефан, Т. М. Байрачна, М. Д. Сахненко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів : Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України. – 2008. – № 6. – С. 89–92.

Здобувачем визначено вплив рН електроліту на склад сплавів Co–W та Ni–W, встановлено залежність між складом покриттів та їх швидкістю корозії у кислому середовищі.

13. Байрачная Т. Н. Электроосаждение функциональных покрытий сплавами кобальт–вольфрам и никель–вольфрам / Т. Н. Байрачная,



М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Сборник статей «Свиридовские чтения». – Минск : БГУ. – 2008. – Вып. 4. – С. 222–228.

Здобувачем досліджено вплив якісного та кількісного складу електроліту на процес осадження сплавів Co–W та Ni–W.

14. Пат. 34717 Україна, МПК<sup>7</sup> С 25 D 3/56. Електроліт для нанесення сплавів вольфраму з металами родини Феруму на пасивні метали та їх сплави / Байрачна Т. М., Ведь М. В., Сахненко М. Д.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № u200801183 ; заявл. 31.01.2008 ; опубл. 26.08.2008, Бюл. № 16.

Здобувачем обґрунтовано співвідношення компонентів у розчині електроліту для нанесення покриттів сплавами.

15. Пат. 34929 Україна, МПК<sup>7</sup> С 25 D 3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт–вольфрам / Байрачна Т. М., Ведь М. В., Сахненко М. Д.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № u200804308 ; заявл. 07.04.2008 ; опубл. 26.08.2008, Бюл. № 16.

Здобувачем обґрунтовано використання складеного аноду з кобальту та вольфраму та запропоновано режим анодної поляризації.

16. Пат. 38475 Україна, МПК<sup>7</sup> В 01 J 23/74. Каталізатор окиснення вуглеводнів та СО на основі гальванічних сплавів вольфраму з кобальтом або нікелем / Байрачна Т. М., Ведь М. В., Сахненко М. Д.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № u200810206 ; заявл. 08.08.2008 ; опубл. 10.01.2009, Бюл. № 1.

Здобувачем синтезовано каталітичний матеріал для експерименту.

17. Байрачная Т. Н. Кинетические закономерности осаждения сплавов палладий–никель, никель–вольфрам, кобальт–вольфрам / Т. А. Ненастина, Т. Н. Байрачная, Н. Д. Сахненко / Збірка тез доп. II Всеукраїнської науково-практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених, 26–28 квітня 2007 р., Київ / укл. Т. С. Жук. – К. : НТУУ «КПІ», 2007. – С. 78.

Здобувачем встановлено кінетичні закономірності при електроосадженні сплавів Co–W та Ni–W з цитратних розчинів.

18. Bairachnaya T. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys / T. Nenastina, T. Bairachnaya, M. Ved, N. Sakhnenko / Book of abstracts of Internat. conf. “Modern physical chemistry for advanced materials MPC’07”, June 26–30, 2007, Kharkiv. – Kharkiv : KhNU, 2007. – P. 285–287.

Здобувачем експериментально доведено гіпотезу про формування синергетичних сплавів Co–W та Ni–W.

19. Байрачна Т. М. Електрохімічні та корозійні властивості бінарних сплавів вольфраму / Т. М. Байрачна, В. В. Штефан, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко / Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи : матеріали XX Відкритої наук.-техн. конф. молодих науковців і спеціалістів “КМН – 2007”, 3–4 жовтня 2007 р., Львів / відп ред. З. Т. Назарчук. – Львів : ФМІ ім. Г. В. Карпенка, 2007. – С. 168–171.

Здобувачем досліджено корозійну стійкість покриттів Co–W та Ni–W.

20. Байрачная Т. Н. Электрохимический синтез каталитически активных систем / Т. Н. Байрачная, Т. А. Ненастина, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, В. В. Штефан, Е. В. Богоявленская / Тез. докл. Всерос. конф. с междунар. уч. «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта», 11–14 декабря 2007 г., Санкт-Петербург / под ред. А. С. Носкова, З. Р. Исмаилова. – Новосибирск : Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 2007. – С. 151–153.

Здобувачем експериментально встановлено залежність між складом та каталітичною активністю сплавів Co–W та Ni–W у реакції електролітичного виділення водню.

21. Байрачна Т. М. Вплив концентрацій основних компонентів електроліту на склад сплаву кобальт–вольфрам / Ю. Є. Тененьова, Т. М. Байрачна / Тези VI науково-технічної конференції доуніверситетської молоді, 12–13 грудня 2007 р., Харків / відп. ред. П. А. Козуб. – Харків : НТУ “ХПІ”, 2007. – С. 33–34.

Здобувачем проаналізовано результати та сформульовано висновки.

22. Bairachnaya T. Electrolytic tungsten alloys with catalytic properties / T. Bairachnaya, M. Ved, N. Sakhnenko / Book of abstracts of 4-th Internat. Conf. on Chemistry and Chemical Education “Sviridov Readings 2008”, 8–10 April, 2008, Minsk / edit. T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya, E. A. Streltsov. – Minsk : Krasico-Print, 2008. – P. 34.

Здобувачем встановлено переваги імпульсного електролізу перед стаціонарним при осадженні покриттів сплавами Co–W та Ni–W.

23. Байрачна Т. М. Вплив компонентів електроліту на склад покриття сплавом Co – W / Т. М. Байрачна, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Є. О. Богдан / Збірка тез доп. I Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23–25 квітня 2008 р., Київ / укл. О. В. Гайдай. – К. : НТУУ “КПІ”, 2008. – С. 125.

Здобувачем встановлено вплив компонентів цитратного електроліту на склад та вихід за струмом покриттів сплавами Co–W та Ni–W.

24. Байрачная Т. Н. Некоторые закономерности электролитического осаждения покрытий сплавами Co–W и Ni–W / Т. Н. Байрачная, Е. А. Богдан, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко / Збірка тез доп. Дев’ятої Всеукр. конф. студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”, 14–16 травня 2008 р., Київ. – Київ : КНУ ім. Т. Г. Шевченка, 2008. – С. 5.

Здобувачем встановлено вплив температури розчину та наявності гідродинамічних умов на склад та вихід за струмом покриттів сплавами Co–W та Ni–W.

25. Байрачная Т. Н. Новый подход к электролитическому осаждению функциональных покрытий сплавами Co–W и Ni–W / Т. Н. Байрачная, М. В. Ведь, В. В. Штефан, М. Д. Сахненко / Материалы Всерос. науч. школы-конф. «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», 19–23 мая 2008 г., Омск / отв. ред. А. А. Ведягин. – Омск : ИППУ СО РАН, 2008. – С. 42–44.

Здобувачем встановлено параметри електролізу, що найсуттєвіше впливають на склад покриттів сплавами Co–W та Ni–W.

26. Байрачная Т. Н. Полифункциональные электролитические покрытия сплавами кобальт–вольфрам и никель–вольфрам / Т. Н. Байрачная, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко / Композиционные материалы в промышленности : материалы двадцать восьмой междунар. конф., 26–30 мая 2008 г., Ялта / сост. З. Ю. Главацкая. – Киев : УИЦ «НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИЯ», 2008. – С. 517–520.

Здобувачем досліджено магнітні властивості покриттів сплавами Co–W та Ni–W.

27. Байрачная Т. Н. Электрохимическое поведение сплавов вольфрама с кобальтом и никелем в щелочной среде / Т. Н. Байрачная / Тези доп. VI Всеукраїнської конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, 3–6 червня 2008 р., Харків. – Харків : НТК “Інститут монокристалів”, 2008. – С. 110.

28. Байрачная Т. Н. Кислотность электролита как фактор управления составом покрытий сплавами Co–W и Ni–W / Т. Н. Байрачная, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко / Матеріали XVI Міжнар. наук.-практ. конф. “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я”, 4–6 червня 2008 р., Харків / відп. вип. Г. В. Лісачук. – Харків : НТУ “ХП”, 2008. – С. 473.

Здобувачем проаналізовано склад частинок, що домінують у цитратних електролітах осадження сплавів при різних значеннях кислотності розчину.

29. Байрачная Т. Н. Каталитическая активность электролитического сплава в гетерогенных редокс-реакциях / Т. Н. Байрачная, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко / Тезисы докладов VI Рос. конф. с уч. стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», 4–9 сентября 2008 г., Туапсе : в 2 т. – Т. 2 / под ред. Р. А. Буянова. – Новосибирск, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 2008. – С. 13–14.

Здобувачем експериментально встановлено склад сплавів Co–W та Ni–W, що забезпечує максимальний каталітичний ефект.

30. Bairachnaya T. New electrode materials for electrolytic hydrogen production / V. Savchenko, M. Ved, T. Bairachnaya, N. Sakhnenko / Abstracts of XVIII Internat. Conf. on Chemical Reactors CHEMREACTOR–18, September 29–October 3, 2008, Malta / под ред. А. С. Носкова. – Novosibirsk : Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2008. – С. 452–453.

Здобувачем експериментально встановлено напругу на електролізері при використанні електродів з покриттям сплавами Co–W та Ni–W.

31. Байрачна Т. М. Вплив морфології поверхні сплавів металів підгрупи Феруму на електрокаталітичні властивості / Т. М. Байрачна, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, В. О. Савченко / Сучасні проблеми технології неорганічних речовин : збірник матеріалів IV Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин, 14–16 жовтня 2008 р., Дніпродзержинськ / наук. ред. М. Д. Волошин. – Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2008. – 193–194.

Здобувачем проаналізовано залежність між морфологією покриттів сплавами Co–W та Ni–W та їх властивостями.

32. Байрачная Т. Н. Новые технические решения для ресурсо- и энергосбережения / И. А. Афонина, В. О. Савченко, А. М. Панчева, Т. Н. Байрачная / Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., 19–20 ноября 2008 г., Минск : в 2 ч. – Ч. 1 / под ред. И. М. Жарского. – Минск : БГТУ, 2008. – С. 233–237.

Здобувачем показано екологічну безпечність електрохімічної технології покриттів сплавами Co–W та Ni–W.

## АНОТАЦІЇ

### **Байрачна Т.М. Функціональні електролітичні покриття сплавами кобальту та нікелю з вольфрамом. Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2009 р.

Дисертацію присвячено удосконаленню технології електрохімічного нанесення функціональних покриттів сплавами кобальту та нікелю з вольфрамом.

На підставі вивчення кінетичних закономірностей встановлено, що вольфрам відновлюється у сплав з кобальтом або нікелем до металічного стану з проміжних сполук за рахунок наступної хімічної реакції з участю адсорбованого водню. Обґрунтовано кількісний склад електроліту та режими осадження для отримання осадів Co–W та Ni–W із заданим вмістом компонентів, морфологією, структурою та властивостями. Визначено режим поляризації, який забезпечує розчинення кобальту та вольфраму зі 100 % виходом за струмом анодної реакції. Встановлено вплив параметрів стаціонарного та імпульсного електролізу на процес осадження сплавів. Використання апарату штучних нейронних мереж дозволило виявити зв'язок корозійної стійкості сплавів з їх складом. Опір корозії покриттів Co–W та Ni–W для кислого середовища перевищує його значення для лужного та нейтрального. Мікротвердість сплавів вища за мікротвердість індивідуальних компонентів системи. Коерцитивна сила осадів Co–W перевищує її у Ni–W. Розроблено технологічну схему електроосадження покриттів залежно від їх практичного призначення.

*Ключові слова:* електрохімічний синтез, імпульсний електроліз, каталітична активність, корозійна стійкість, механізм катодних реакцій, мікротвердість, сплавоутворення.

**Байрачная Т.Н. Функциональные электролитические покрытия сплавами кобальта и никеля с вольфрамом. Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, 2009 г.

Диссертация посвящена разработке научных подходов к совершенствованию технологии электрохимического нанесения функциональных покрытий сплавами кобальта и никеля с вольфрамом.

Методом линейной и циклической вольтамперометрии установлены кинетические закономерности процессов сплавообразования и механизмы реакций. Показано, что вольфрам восстанавливается в сплав с кобальтом или никелем до металлического состояния из промежуточных соединений за счет последующей химической стадии с участием адсорбированного водорода. Расчет числа лигандов в комплексе, разряд которого на катоде затруднен стадией переноса заряда, показал, что восстановление в сплав происходит из смешанного комплекса  $Me (Co, Ni)$  с цитрат- и вольфрамат-ионами  $[MeCitWO_4]^{3-}$ . Подтверждением выводов о составе комплекса служат зависимости содержания вольфрама в покрытии от соотношения концентраций комплексообразователя ( $Me$ ) и лиганда ( $Cit$ ), а также вольфрамат-ионов и  $Me$ . На основании результатов изучения кинетики реакций обоснованы количественный состав электролита и режимы осаждения покрытий  $Co-W$  и  $Ni-W$  с различным содержанием компонентов, морфологией, структурой и свойствами. Кислотность электролита является одним из основных факторов управления составом осадков.

Повышение температуры электролита позволяет улучшать качество и увеличить скорость осаждения покрытий, однако не влияет на их состав, применение перемешивания резко понижает содержание вольфрама в сплавах. Установлена возможность реализации процесса нанесения сплавов  $Co-W$  с активным комбинированным анодом из кобальта и вольфрама и обоснованы режимы анодной поляризации и соотношение площадей металлов. Предложено использование импульсных режимов электролиза для осаждения мелкокристаллических покрытий  $Co-W$  и  $Ni-W$  с высокой адгезией к основе. Определено влияние параметров стационарного и импульсного электролиза на состав и выход по току сплавов.

С использованием аппарата искусственных нейронных сетей разработана математическая модель, отображающая связь между коррозионной стойкостью сплавов и их составом. Установлено, что сопротивление коррозии электрохимически осажденных покрытий  $Co-W$  и  $Ni-W$  в кислой среде значительно превышает его значение для щелочной и нейтральной. Доказана высокая каталитическая и электрокаталитическая активность сплавов в реакциях выделения водорода и беспламенного окисления бензола. Микротвердость сплавов существенно превышает показатели для индивидуальных компонентов системы и достигает 700 единиц по Виккерсу.

Коэрцитивная сила сплавов Co–W выше, чем Ni–W. Успешные опытно-промышленные испытания разработанной технологии покрытий Co–W и Ni–W показали ее высокую эффективность.

*Ключевые слова:* импульсный электролиз, каталитическая активность, коррозионная стойкость, механизм катодных реакций, микротвердость, сплавообразование, электрохимический синтез.

**Bairachnaya T.N. Functional electrolytic coatings of cobalt and nickel with tungsten alloys. Manuscript.**

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Politechnical Institute”, 2009.

The thesis is dedicated to the improvement of technology of electrochemical deposition of functional coatings of cobalt or nickel with tungsten alloys.

On the basis of investigation of kinetic regularities tungsten was shown to reduce into the alloy with cobalt or nickel in metallic form through intermediate compounds by means of following chemical stage with the adsorbed hydrogen participation. Quantitative electrolyte composition as well as deposition modes were grounded to obtain Co–W and Ni–W coatings of different component content, morphology, structure and properties. Anodic current mode providing cobalt and tungsten dissolution with 100 % anodic reaction current efficiency was established. The influence both of stationary and pulse electrolysis modes onto composition and current efficiency of alloys was determined. Using artificial neural network instrument the mathematical model reflecting the connection between the alloy corrosion resistant and composition was created. Corrosion resistant of electrochemically deposited Co–W and Ni–W coatings in acidic medium was determined to exceed substantially its value for neutral and alkaline. The alloy microhardness exceeds that of system individual components. Magnetic properties were defined to be present for synthesized deposits. The principal scheme of Co–W and Ni–W coating electrochemical deposition processes was developed.

*Key words:* alloy-formation, catalytic activity, cathodic reaction mechanism, corrosion resistance, electrochemical synthesis, microhardness, pulse electrolysis.

Відповідальний за випуск  
к.т.н., проф. кафедри технічної електрохімії  
НТУ “ХП” Якименко Г.Я.

Підписано до друку 06.04.2009 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9  
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Замовлення №

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.  
Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.  
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16

---