

**РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
ТЕРНАРНЫХ СПЛАВОВ КОБАЛЬТА С ТУГОПЛАВКИМИ КОМПОНЕНТАМИ****Введение**

В последнее время повышенное внимание исследователей обращено на создание и разработку технологий получения покрытий с полифункциональными свойствами (высокой каталитической активностью, микротвердостью, электропроводностью, износо- и коррозионной стойкостью, пластичностью, отражательной способностью, декоративным видом и т.д.), что позволит решить вопросы энерго- и ресурсосбережения, а также экологической безопасности.

Технологические варианты нанесения металлических покрытий могут быть весьма разнообразными, в частности «горячий», диффузионный, металлизационный, механотермический, химический, гальванохимический, хотя доминантой является последний. К его достоинствам можно отнести простоту и удобство аппаратного оформления, контроля и управления параметрами покрытий, возможность получения многослойных осадков, что весьма важно в условиях массового производства. К тому же, некоторые покрытия можно получать только электрохимическим способом, а другие пути либо экономически менее эффективны, либо не могут быть реализованы. Особенно это актуально для покрытий сплавами, одним из компонентов которых является тугоплавкий элемент, такой как вольфрам, ванадий или молибден, востребованность которых определяется рядом обстоятельств:

– бинарные и тернарные сплавы кобальта с молибденом и вольфрамом могут служить альтернативой покрытиям твердым хромом [1, 2], нанесение которых проводят из электролитов на основе соединений Cr (VI), в виду высокой токсичности отнесенных экологически опасному гальваническому производству 1-го класса [3];

– весьма эффективным представляется их использование для замены каталитических материалов на основе металлов платиновой группы, поскольку их дефицит, высокая стоимость, а также безвозвратные потери в процессе эксплуатации делают все более актуальной проблему поиска путей и способов их полной или частичной замены в каталитических системах [4–6].

Материалы и методы исследования

Покрытия синтезировали из полилигандного электролита электрохимическим методом в стационарном и импульсном режимах [3, 7]. Поляризацию проводили униполярным током при плотностях от 2 до 10 А/дм², частоту варьировали от 19 до 910 Гц, а температуру электролита (для сплава Co-Mo-W) от 293 до 343 К. Режимы электроосаждения задавали от потенциостата ПИ-50-1,1 с программатором ПР-8. В качестве растворимых анодов использовали кобальтовые пластины. Растворы готовили из аналитически чистых реактивов, которые растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, после чего раствор смешивали в определенной последовательности и доводили дистиллированной водой до заданного объема. Значение pH в интервале 8–10 корректировали введением гидроксида калия.

Химический состав покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием портативного спектрометра «СПРУТ». Анализ проводили минимум в 3 точках с последующим усреднением полученных значений. Элементный состав и морфологию поверхности покрытий анализировали сканирующим электронным микроскопом ZEISS EVO 40XVP. Изображения получали при помощи регистрации вторичных электронов путем сканирования электронным пучком, что позволило исследовать топографию с высокой разрешающей способностью и контрастностью [8]. Погрешность измерения содержания компонентов составляла ±1 масс. %.

Шероховатость покрытий определяли с помощью атомно-силового зондового микроскопа (АСМ) NT-206. Участки для сканирования выбирали в верхней, нижней и средней частях образца на расстоянии 1500 мкм друг от друга. Сканирование проводили контактным методом, используя зонд CSC-37, кантиливер В с латеральной разрешающей способностью 3 нм [9].

Микротвердость по Виккерсу (H_v) покрытий сплавами кобальт – вольфрам – молибден, а также материала подложки определяли методом вдавливания алмазной пирамиды на твердомере ПМТ - 3 при нагрузке $P = 0,2$ кг и времени выдержки 10 с. Эксперимент проводили после 24 часового старения покрытий при комнатной температуре. Значение H_v вычисляли по формуле:

$$H_v = 1854P / d^2,$$

где d – диагональ вдавливания пирамиды, мкм. Измерения проводили минимум в 3 точках с последующим усреднением данных, доверительный интервал составил ± 10 . Толщина покрытий сплавами для анализа составляла не менее 30 мкм.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования влияния режимов электролиза на состав, структуру и морфологию поверхности электролитических покрытий Co–Mo–W, а также установление их взаимосвязи с физико-механическими и физико-химическими свойствами синтезированных сплавов являются основой для формирования рекомендаций по применению материалов. Установлено, что на микрофотографиях при невысоких увеличениях четко видна равномерность поверхности электроосажденных покрытий Co–Mo–W, а также мелкие дефекты в виде участков выхода пузырьков водорода во время электролиза. Повышение содержания тугоплавкого компонента в сплавах способствует аморфизации покрытий (рис. 1), которое визуализируется как постепенное уменьшение размера зерна с ростом $\omega(W, Mo)$.

Из анализа микрофотографий (рис. 1, а и б) следует, что при увеличении плотности тока покрытия становятся более мелкокристаллическими, однако возрастают внутренние напряжения, о чем свидетельствуют появление сетки трещин в покрытии, а при плотностях тока ≥ 10 А/дм² (рис. 1, в) происходит аморфизация структуры покрытий, сопровождающаяся дальнейшим ростом внутренних напряжений.

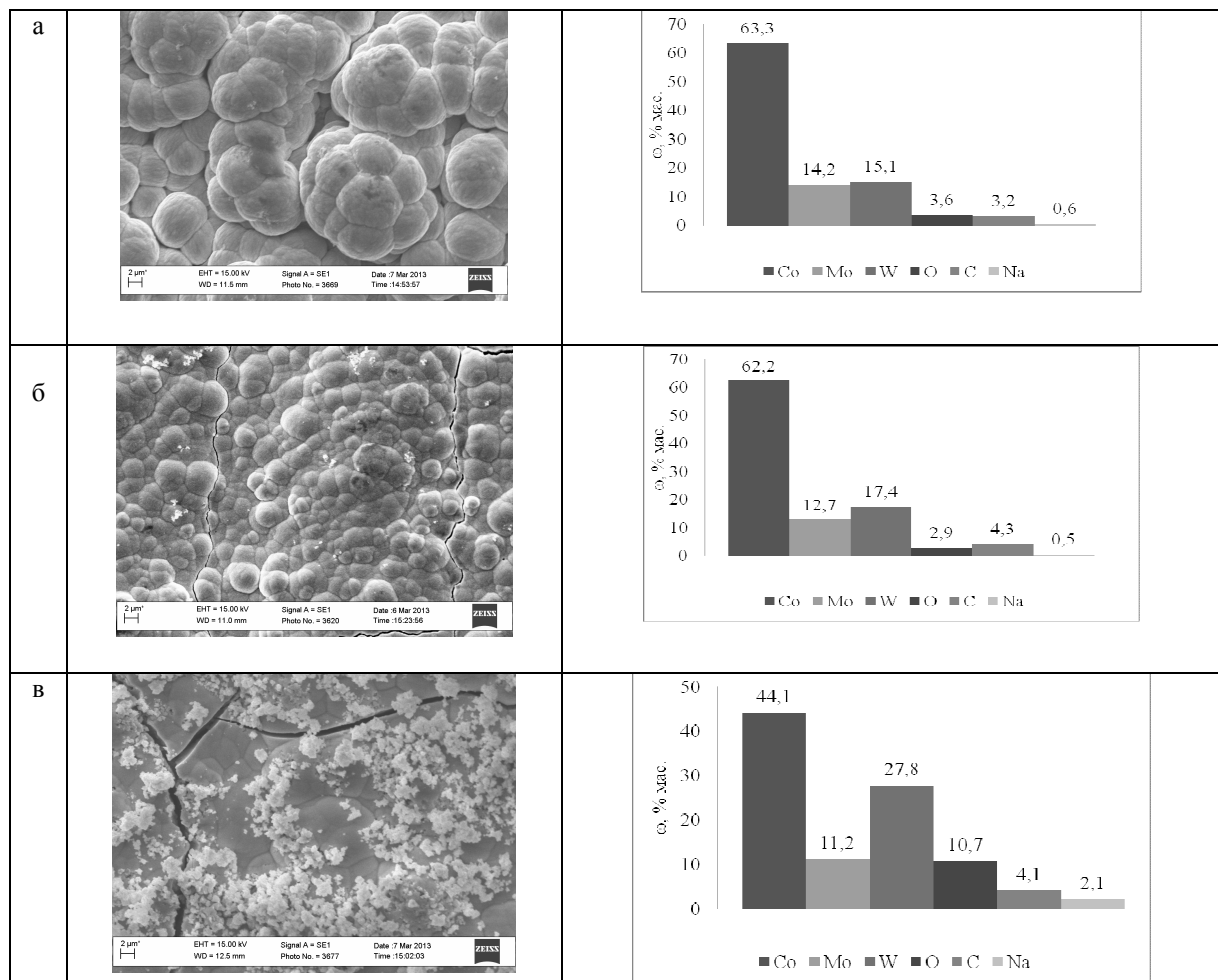


Рисунок 1 – Микрофотографии (x 2000) и состав поверхности сплава Co-Mo-W, осажденного в импульсном режиме при плотностях тока, А/дм²: а – 4 , б – 7, в – 10

Исследование морфологии синтезированных покрытий (рис. 2) с применением атомно-силовой микроскопии позволило оценить размер зерен и ассоциатов, а также степень развития поверхности полученных пленок. Установлено, что при содержании тугоплавких компонентов на уровне 18 % мас. размер

кристаллитов складає до 600 нм, що багато нижче, ніж у покриттів сплавами з меншим вмістом вольфраму та молибдена.

Топологія поверхні сплава Co–Mo–W з вмістом тугоплавких компонентів $\omega(W, Mo) \leq 18\%$ відображає його аморфну структуру, т.к. відсутні чіткі очертання глобул, а поверхня дуже однорідна. Іменно аморфізацією структури тернарного сплаву можна пояснити високі значення мікротвердості покриття (таблиця 1).

Так, мікротвердість покриттів Co–Mo–W (МН/м²) в залежності від співвідношення компонентів в сплаві становить 350-1100, тоді як для окремих сплавотвірних компонентів багато нижче: $H_v(Co) = 130$, $H_v(W) = 350$, $H_v(Mo) = 150$.

Інтересно відзначити, що застосування імпульсного електролізу дозволяє підвищити мікротвердість покриттів сплавом ідентичного складу в порівнянні з гальваностатическим режимом нанесення.

Таблиця 1 – Мікротвердість по Вікерсу гальваніческих покриттів сплавами

$\omega(Mo)$, мас. %	$\omega(W)$, мас. %	H_v , МН/м ²
0	21	479
10,6	15,1	350
16,1	13,8	420
18,8	12,9	1100

Мікротвердість покриттів сплавами Co–Mo–W зростає з збільшенням загального вмісту тугоплавких компонентів. Для порівняння відзначимо, що H_v електролітичних покриттів хромом, технологія яких передбачає використання розчинів на основі Cr (VI), знаходиться в діапазоні значень 700-850 МН/м² в залежності від умов отримання.

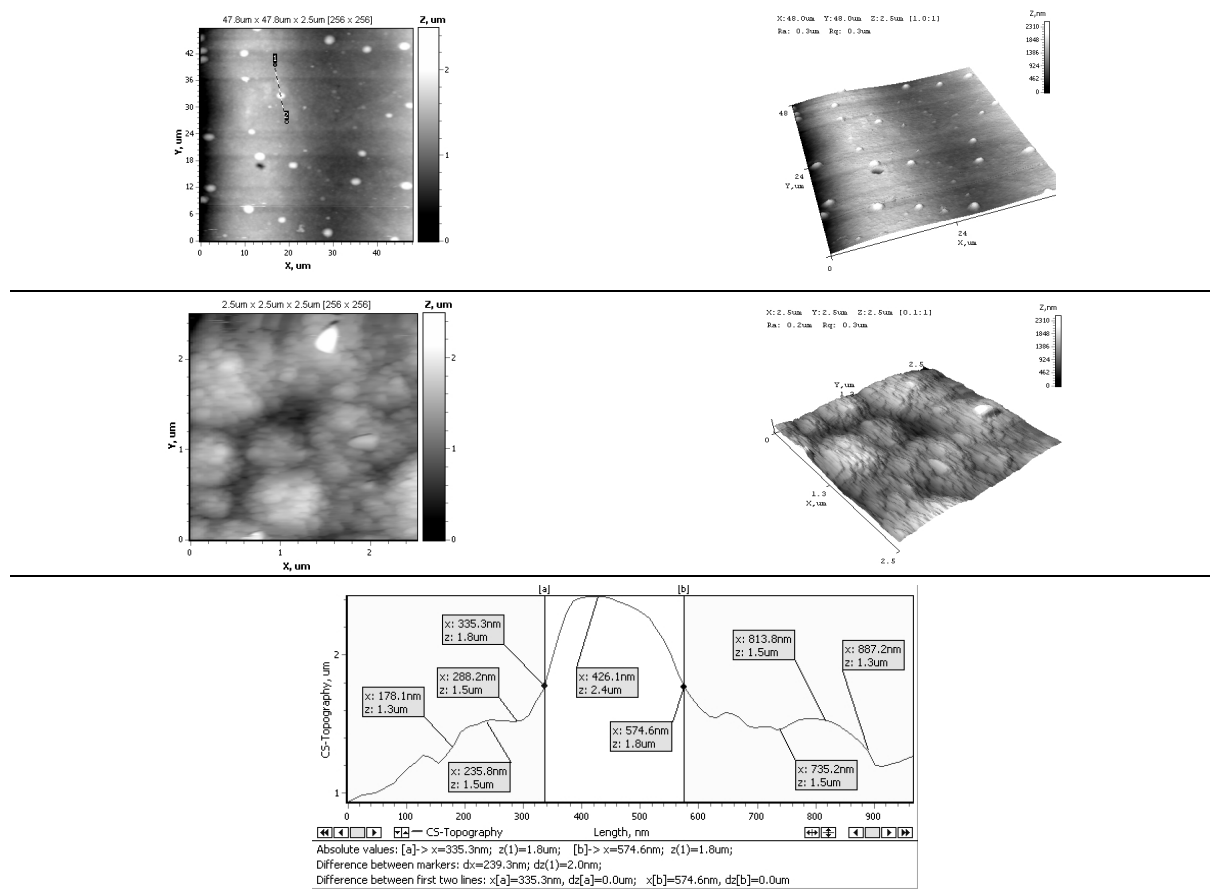


Рисунок 2 – АСМ-топология поверхности осажденного в импульсном режиме сплава кобальт-молибден-вольфрам с $\omega(W, Mo) \leq 17\%$ масс

Выводы

Установлено, что из полилигандного электролита в условиях стационарного и нестационарного электролиза осаждаются компактные полифункциональные покрытия сплавом Co–Mo–W. Варьирование энергетических и временных параметров электролиза позволяет управлять составом, структурой и свойствами осадков. Благодаря широкому спектру физико-химических и физико-механических характеристик гальванически синтезированные многокомпонентные сплавы на основе кобальта с тугоплавкими металлами могут служить альтернативой покрытиям драгоценными металлами и хромом. Использование предложенных подходов к формированию функциональных покрытий сплавами создает предпосылки для разработки ресурсо- и энергосберегающих гальванохимических технологий, а также снижения экологической нагрузки на окружающую среду.

Литература

1. Экологические аспекты гальванохимических процессов нанесения покрытий сплавами тугоплавких металлов / Ю.К. Гапон, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, Т.А. Ненастина // Экология и промышленность. – Харьков: ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», 2014.– Т. 2(39). – С. 74–77.
2. Каталитическая активность электролитических сплавов кобальта в реакции выделения водорода / Ю.К. Гапон, М.А. Глушкова, А.С. Шепеленко [и др.] // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов. – Саратов : СГУ, 2014. – Т.2.– С. 145–150.
3. Костин Н.А. Импульсный электролиз сплавов / Костин Н. А., Кублановский В.С.– К. : Наукова думка, 1996.– 202 с.
4. Ефремов В.Н. Основы приготовления и формирования никель-медных каталитических систем на различных носителях и промышленные катализаторы на их основе / В.Н. Ефремов, Е.З. Голосман // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47, № 5. – С. 805–817.
5. Биметаллические Co–Pt катализаторы окисления углерода в водородсодержащих смесях / П.В. Снытников, К.В. Юсенко, С.В. Коренев [и др.] // Кинетика и катализ.– 2007.– Т. 48, № 2.– С. 292–297.
6. Окисление СО на платино-молибденовых электродах / А.А. Михайлова, А.А. Пасынский, Ж.В. Доброхотов // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 326–335.
7. Патент на корисну модель № 81121, Украина, МПК C25D 3/56 (2006.01) Электролит для формирования покрытий сплавом кобальт-молибден-вольфрам / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Зюбанова С.І., Гапон Ю.К.; Заявник та власник патенту НТУ «ХПІ», опубл. 25.06.2013, Бюл. № 12.
8. Корний С.А. Анодное растворение граней монокристалла меди в хлоридсодержащей водной среде // Физико-химическая механика материалов, 2003.– № 2.– С. 118–119.
9. Снежко Д.В. Использование сканирующей зондовой микроскопии при разработке электрохемилюминесцентных нанотехнологических сенсоров // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: тез. докл. IX Междунар. конф. (Минск, 12–15 октября 2010 г.). – Минск : БГУ, 2010 г. – С. 156.

Bibliography (transliterated)

1. Ekologicheskie aspekty galvanohimicheskikh protsessov naneseniya pokrytity splavami tugoplavkikh metallov. Yu.K. Gapon, M.V. Ved, N.D. Sahnenko, T.A. Nenastina. Ekologiya i promyishlennost. –Harkov: GP «UkrNTTs «Energostal», 2014.– Т. 2(39). – P. 74–77.
2. Kataliticheskaya aktivnost elektroliticheskikh splavov kobalta v reaktsii vyideleniya vodoroda. Yu.K. Gapon, M.A. Glushkova, A.S. Shepelenko [i dr.]. Aktualnyie problemyi teorii i praktiki elektrohimicheskikh protsessov. – Saratov : SGU, 2014. – Т.2.– P. 145–150.
3. Kostin N.A. Impulsnyiye elektroliz splavov. Kostin N. A., Kublanovskiy V.S.– K.: Naukova dumka, 1996.– 202 p.
4. Efremov V.N. Osnovyi prigotovleniya i formirovaniya nikel-mednyih kataliticheskikh sistem na razlichnyih nositelyah i promyishlennyye katalizatoryi na ih osnove. V.N. Efremov, E.Z. Golosman. Kinetika i kataliz. – 2006. – Т. 47, # 5. – P. 805–817.

5. Bimetallicheskie Co–Pt katalizatoryi okisleniya ugleroda v vodorodsoderzhaschih smesyah. P.V. Snyitnikov, K.V. Yusenko, S.V. Korenev [i dr.]. Kinetika i kataliz.– 2007.– Т. 48, # 2.– P. 292–297.
6. Okislenie SO na platino-molibdenovyih elektrodah. A.A. Mihaylova, A.A. Pasyinskiy, Zh.V. Dobrohotov. Elektrokhimiya. – 2008. – Т. 44, # 3. – P. 326–335.
7. Patent na korisnu model # 81121, Ukraina, MPK S25D 3/56 (2006.01) Elektrolit dlya formirovaniya pokrytitiy splavom kobalt-molibden-volfram. Sahnenko M.D., Ved M.V., Zyubanova S.I., Gapon Yu.K.; Zayavnik ta vlasnik patentu NTU “HPI”, opubl. 25.06.2013, Byul. # 12.
8. Korniy S.A. Anodnoe rastvorenienie graney monokristalla medi v hloridsoderzhaschey vodnoy srede. Fiziko-himicheskaya mehanika materialov, 2003.– # 2.– P. 118–119.
9. Snezhko D.V. Ispolzovanie skaniruyushey zondovoy mikroskopii pri razrabotke elektrohemiyluminestentnyih nanotekhnologicheskikh sensorov. Metodologicheskie aspektyi skaniruyushey zondovoy mikroskopii: tez. dokl. IX Mezhdunar. konf. (Minsk, 12–15 oktyabrya 2010 g.). – Minsk : BGU, 2010 g. – P. 156.

УДК 621.35

Гапон Ю.К., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Ненастіна Т.О., Долженко Ю.І.

РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ТЕРНАРНИХ СПЛАВІВ КОБАЛЬТУ З ТУГОПЛАВКИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Запропоновано екологічно безпечну ресурсозберігаючу технологію отримання поліфункціональних покриттів сплавами кобальту з тугоплавкими металами. Досліджено вплив режимів електролізу на склад, структуру і морфологію поверхні електролітичних покриттів кобальт – молібден – вольфрам. Результати атомно-силової і сканівної електронної мікроскопії довели, що отримані покриття мають щільну і дрібнокристалічну структуру.

Gapon Yu.K., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Nenastina T.A., Dolzhenko Yu.I.

RESOURCE SAVING TECHNOLOGY THE ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF TERNARY ALLOYS OF COBALT WITH REFRACTORY COMPONENT

Environmentally friendly and resource-saving technology for producing multifunctional coatings cobalt alloys with refractory metals are proposed. Influence of electrolysis modes on the composition, structure and morphology of the surface of electrolytic coatings cobalt – molybdenum – tungsten are study. The results of atomic force and scanning electron microscopy showed that the coatings have a dense and fine-grained structure.