УДК 620.198

Т.Н. БАЙРАЧНАЯ, аспирант, ***М.В. ВЕДЬ***, канд. техн. наук,
Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, НТУ “ХПИ”,
Т.А. ИЛЛЯШЕНКО, канд. техн. наук, ИТВУ

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СОСТАВ И ВЫХОД ПО ТОКУ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ Co – W, Ni – W

Досліджено вплив тривалості імпульсу та паузи на склад та вихід за струмом сплавів вольфраму з кобальтом або нікелем при їх сумісному осадженні в нестаціонарному режимі. Встановлено, що масова частка тугоплавкого елементу в покриттях зі збільшенням тривалості імпульсу зростає, а паузи – зменшується з антибатною зміною значень виходів за струмом для обох сплавів.

Both pulse and pause duration influence on composition and current efficiency of tungsten with cobalt or nickel alloys has been studied when codepositing in nonstationary mode. The hard-melting element mass portion has been found to increase with pulse duration rise and to diminish when pause duration growing with opposite current efficiency value change for both alloys.

Введение. Одной из наиболее актуальных проблем современной химической науки и инженерии, на наш взгляд, можно считать разработку способов защиты окружающей среды, в частности, состояния воздушного бассейна, и, следовательно, методов очистки газовых выбросов различного происхождения от токсичных компонентов. Так, все большее количество работ посвящается созданию высокоэффективных и доступных по стоимости каталитических материалов с повышенным ресурсом в условиях эксплуатации – основы нейтрализаторов вредных эмиссий. В частности, интерес в этом отношении представляют биметаллические системы, содержащие одновременно металлы подгруппы железа и тугоплавкие элементы [1, 2]. Однако отметим, что абсолютное большинство исследований в этом направлении было проведено в направлении синтеза каталитического материала традиционной пропиткой носителя. В то же время, общеизвестны недостатки этого метода приготовления катализатора, как, например, низкий уровень адгезии активного компонента к носителю, а также склонность к разрушению последнего при эксплуатации в жестких условиях.

В то же время, использование электрохимического подхода для создания каталитически активных систем позволяет избежать вышеупомянутых трудностей. В этой связи нами изучено влияние некоторых параметров нестацио-

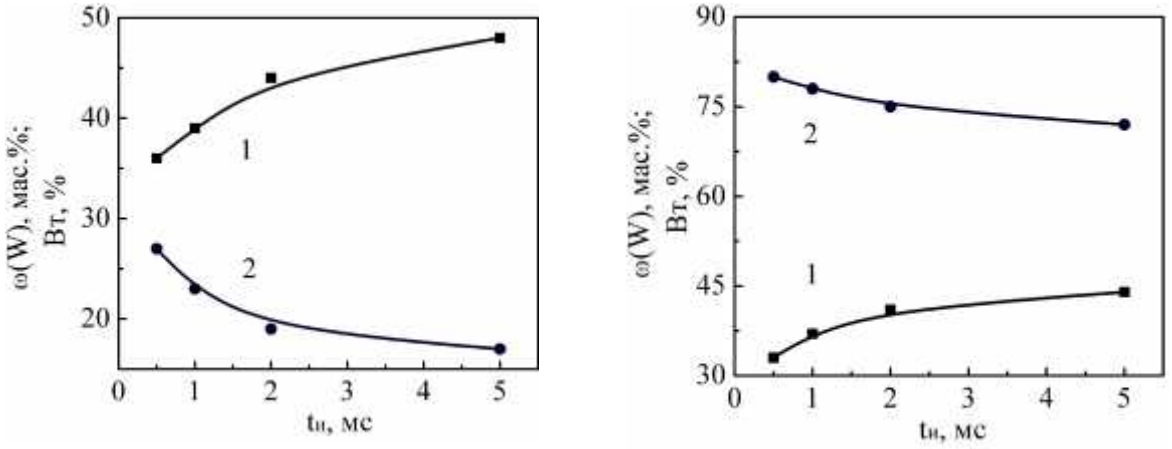
нарного электролиза, таких как длительность импульса $t_и$ и паузы $t_п$, на состав и выход по току Вт покрытий сплавами вольфрама с кобальтом или никелем, поскольку данные подобного рода в научно-технической литературе обнаружены не были.

Методика эксперимента. Покрытия сплавами Co – W и Ni – W осаждали в импульсном режиме с амплитудой катодной плотности тока $j_к$ = 12…15 А/дм^2 при температуре 60 °С из электролита состава, моль/л: кобальта сульфата 0,1; натрия вольфрамата 0,25; кислоты лимонной 0,3; кислоты борной 0,4. Кислотность среды поддерживали на уровне 6,0 ± 0,1 добавлением необходимого количества гидроксида натрия. Длительность импульса ti варьировали в пределах от 0,5 до 5 мс, паузы $t_п$ – от 5 до 50 мс при фиксированном значении второго параметра. Электролиз реализовался с использованием потенциостата IPC-Pro M. Химический состав полученных пленок Co – W и Ni – W определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью портативного спектрометра СПРУТ-5. Покрытия осаждали на подложки из нихрома Н80Х20 (Co – W) и стали 20 (для Ni – W) для исключения в материале носителя компонентов сплава. Выходы по току Вт сплавов определяли гравиметрически в предположении, что металлы входит в состав покрытия в полностью восстановленном состоянии. Долю эффективной катодной плотности тока в зависимости от длительности импульса при нестационарном электролизе определяли с использованием медного кулонометра и гравиметрии.

Результаты и их обсуждение. Несмотря на наличие в литературе сведений о влиянии таких параметров нестационарного электролиза как скважность Q и частота следования импульсов f на состав и выход по току сплавов Co – W [3, 4], систематических исследований по определению роли длительности импульса и паузы на процесс соосаждения указанных металлов обнаружено не было. Результаты экспериментов позволяют заключить, что варьированием только ti и tп при постоянном значении второго параметра можно управлять содержанием компонентов в покрытии в достаточно широком диапазоне концентраций: например, при pH 6 возрастание $t_и$ с 0,5 до 5 мс ($t_п$ = 10 мс) вызывает повышение содержания вольфрама ω(W) в сплавах Ni – W и Co – W более чем на 10 масс. % с той разницей, что для покрытия Co – W выход по току намного превосходит соответствующие значения для Ni – W (рис. 1).

На наш взгляд, характер полученных зависимостей ω(W) и Вт от дли-

тельности импульса для сплавов Co – W и Ni – W можно объяснить с учетом ряда обстоятельств.



а б

Рис. 1. Влияние длительности импульса на состав (1) и выход по току (2) сплавов Ni – W (а) и Co – W (б); $t_п$ = 10 мс

Ранее было установлено влияние катодной плотности тока на процесс электроосаждения таких покрытий: оказалось, что повышение $j_к$ как в стационарном, так и в импульсном режиме приводит к повышению содержания вольфрама в составе сплавов [3]. Поскольку пауза тока большей длительности обеспечивает более точную отработку оборудованием заданного режима электролиза, в частности, задаваемой программно катодной плотности тока (рис. 2), становится очевидным, что именно ростом действующей $j_к$ можно объяснить увеличение ω(W) в покрытиях Co – W и Ni – W.

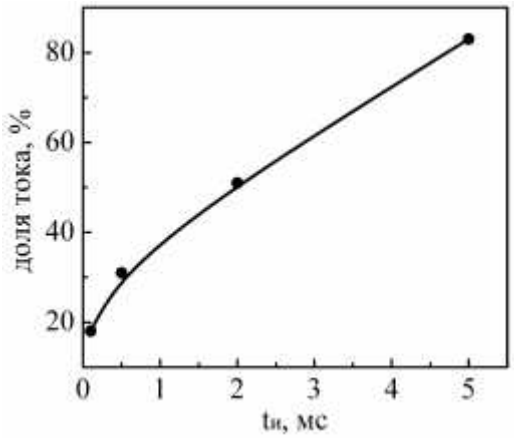
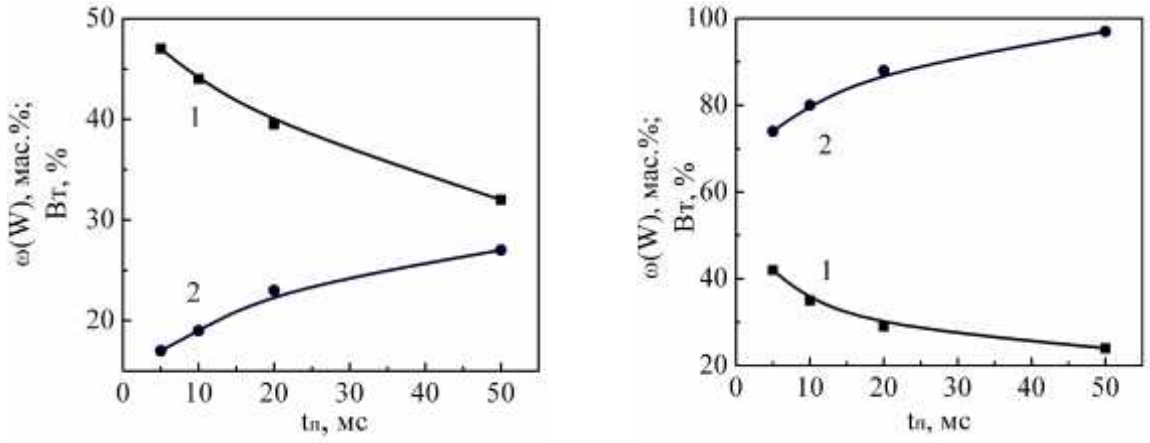


Рис. 2. Зависимость эффективной доли катодного тока от длительности импульса; $t_п$ = 10 мс

Характер зависимостей состава и выхода по току от длительности паузы для сплавов Ni – W и Co – W одинаков (рис. 3). Действительно, чем выше длительность паузы при электролизе, тем меньше тугоплавкого металла осаждается в сплав.

Иными словами, рост $t_п$ с 5 до 50 мс на фоне постоянной $t_и$ = 2 мс приводит к снижению ω(W) с 47 до 32 масс. % для сплава Ni – W и с 42 до 24 масс. % для Co – W. Было бы закономерно предположить, что длитель-

ная пауза способствует более полному протеканию отдельных стадий параллельной электролитической реакции восстановления водорода, которая, с одной стороны, конкурирует с процессом восстановления вольфрама, а с другой – является его промотором.



а б

Рис. 3. Влияние длительности паузы на состав (1) и выход по току (2) сплавов Ni–W (а) и Co–W (б); $t_и$ = 2 мс

Действительно, адсорбированный на поверхности катода атомарный водород, выделяющийся во время электролиза, может вступать либо в реакцию молизации, либо химически восстанавливать соединения вольфрама промежуточной степени окисления, образующиеся при высокой плотности тока во время импульса.

Выводы. **Р**езультаты проведенных исследований позволяют утверждать, что варьирование временных параметров нестационарного электролиза позволяет гибко управлять составом гальванических покрытий Co–W и Ni–W в достаточно широком диапазоне концентраций сплавообразующих компонентов.

Список литературы: 1. *Машкина А.В., Хайрулина Л.Н.* Гидролиз диметилсульфида в присутствии сульфидных биметаллических катализаторов // Кинетика и катализ. – 2007. – № 1. – С. 132 – 138. **2.** *Nenastina T., Bairachnaya T., Ved M. et al.* Electrochemical synthesis of catalytic active alloys // Functional materials. – Kharkov: Institute of Single Crystals, 2007. – № 3. – P. 395 – 400. **3.** *Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д. та ін.* Закономірності осадження сплаву кобальт-вольфрам імпульсним струмом // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – Львів: ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАНУ, 2007. – № 3. – С. 113 – 116. **4.** *Ved M., Shtefan V., Bairachnaya T. et al.* New approach to catalytic Co – W alloy electrodeposition // Functional materials. – Kharkov: Institute of Single Crystals, 2007. – № 4. – P. 580 – 584.