

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**ГЛУШКОВА МАРИНА ОЛЕКСАНДРІВНА**



УДК 621.35

**ТЕХНОЛОГІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ СПЛАВАМИ СРІБЛА**

05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2013

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Ведь Марина Віталіївна,**  
Національний технічний університет  
"Харківський політехнічний інститут",  
професор кафедри загальної та неорганічної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник,  
**Берсірова Оксана Леонідівна,**  
Інститут загальної і неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ,  
старший науковий співробітник

кандидат технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Скнар Юрій Євгенович,**  
Український державний хіміко-технологічний  
університет, м. Дніпропетровськ,  
старший науковий співробітник

Захист відбудеться " 14 " листопада 2013 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

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

Автореферат розіслано " 7 " жовтня 2013 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Технічний прогрес та пов'язаний з ним швидкий розвиток радіоелектроніки, приладобудування, засобів автоматизації і зв'язку висувають все більш жорсткі вимоги до надійності і підвищення терміну служби апаратури. Одним з ефективних шляхів оптимізації експлуатаційних характеристик слід вважати застосування функціональних покриттів сплавами, яким притаманні, порівняно з покриттями індивідуальними металами, вищі корозійний опір і зносостійкість та інші фізико-хімічні та механічні характеристики. Особливе місце серед тонкошарових матеріалів посідають сплави срібла, яким приділено значну увагу в роботах відомих вчених В.С. Кублановського, О.Л. Берсірової, І.Н. Крестева, С.Л. Ніневої та інших. Втім подальшого дослідження потребують питання, пов'язані зі співосадженням срібла з більш активними металами, зокрема кобальтом, з нетоксичних електролітів, а також формуванням потрібних сплавів (Ag-Co-Bi, Ag-Co-Mo). Зацікавленість у таких матеріалах обумовлена поєднанням унікальних електричних, каталітичних та інших властивостей срібла з магнітними, механічними властивостями кобальту, який до того ж виявляє різні ступені окиснення. Багатокомпонентним покриттям притаманні покращені властивості щодо пайки (вісмут), тривкості (молібден), електрокаталітичної активності завдяки характеристикам складових сплавів, а іноді і проявленню синергетичного ефекту.

Отже, створення наукових основ вибору компонентів електроліту та технологічних режимів осадження покриттів Ag-Co, Ag-Co-Mo, Ag-Co-Bi, а також оптимізація осадів за складом і морфологією для досягнення високих здатності до пайки, опору корозії, електрокаталітичної активності є актуальним завданням, яке визначило напрямок досліджень дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії НТУ "ХП" у рамках завдань держбюджетних НДР МОН України "Розробка теоретичних підстав електросинтезу наноструктурованих покриттів нового покоління для екологічно безпечних енерго- та ресурсозберігаючих технологій" (ДР № 0110U001244) та "Розробка високоефективних фізико-хімічних методів створення наноструктурованих матеріалів для систем акумулювання енергії та знешкодження техногенних забруднень" (ДР № 0113U000437), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі дослідження.** *Мета дослідження* – розробка електрохімічної технології функціональних покриттів сплавами срібла з кобальтом, вісмутом і молібденом з полілігандних електролітів для отримання матеріалів з високими здатністю до пайки, корозійною стійкістю, каталітичною активністю.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні *задачі*:

– встановити кінетичні закономірності і механізм електрохімічного формування сплавів срібла з кобальтом, потрібних сплавів Ag-Co-Mo, Ag-Co-Bi;

– обґрунтувати вибір компонентів електроліту та співвідношення концентрацій сплавотвірних металів і лігандів для одержання покриттів наперед заданого складу;

– експериментально визначити вплив характеру поляризації і параметрів електролізу на склад, структуру і морфологію покриттів;

– встановити функціональні властивості (здатність до пайки, корозійну стійкість, каталітичну активність) електролітичних сплавів і визначити їх зв'язок між складом та властивостями покриттів;

– запропонувати варіативну технологічну схему електрохімічного синтезу функціональних покриттів сплавами срібла;

– провести дослідно-промислові випробування властивостей покриттів і елементів розробленої технології.

*Об'єкт дослідження* – хімічні реакції в об'ємі електроліту і приелектродному шарі та електрохімічні процеси, що перебігають при електроосажденні сплавів срібла.

*Предмет дослідження* – кінетичні закономірності та технологічні параметри електроосаждення сплавів, функціональні властивості покриттів.

**Методи дослідження.** При виконанні дисертаційної роботи використано сучасні фізичні та фізико-хімічні методи. Кінетичні параметри процесів сплавотворення визначали методом лінійної вольтамперометрії на потенціостаті IPC-Pro M. Хімічний склад та морфологію синтезованих покриттів визначали із застосуванням рентгенофлуоресцентного та мікрорентгеноспектрального аналізів. Характер і топографію поверхні сплавів аналізували за допомогою скануючого зондового мікроскопу (АСМ). Здатність до пайки встановлювали методами розтікання краплі припою по поверхні та із застосуванням паяльника (ГОСТ 20.57.406-81). Корозійну стійкість сплавів визначали поляризаційним методом, вихід за струмом сплавів визначали гравіметрично. Каталітичну активність матеріалів тестували в модельних реакціях електрохімічного виділення водню та термічного окиснення карбон (II) оксиду.

Експериментальну частину дисертаційної роботи виконано на кафедрах технічної електрохімії та фізичної хімії НТУ "ХПІ".

#### **Наукова новизна отриманих результатів:**

*вперше:*

– одержано компактні блискучі та напівблискучі дрібнокристалічні покриття срібло-кобальт з полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту (рН 9,5), в якому утворюються міцні депротоновані пірофосфатні комплекси срібла за рахунок диференційованої спорідненості катіонів до лігандів;

– обґрунтовано за результатами експериментів інтервали варіювання концентрацій сплавотвірних металів і лігандів та їх співвідношення, які забезпечують одержання покриття із заданим вмістом компонентів Со – 55 – 95 % мас., Ag – 5 – 45 % мас. за рахунок змінення швидкості парціальних реакцій відновлення окремих складових;

– на підставі теоретично-експериментального аналізу кінетичних

параметрів запропоновано схему хімічних (гідроліз катіонів, протонування / депротонування лігандів, утворення / дисоціацію комплексів) і електрохімічних реакцій (розряд, ускладнений попередньою хімічною реакцією), внаслідок яких формуються багатокomпонентні покриття Ag-Co-Bi і Ag-Co-Mo;

– експериментально встановлено, що процес сплаотворення перебігає в режимі змішаної кінетики, тому електроосадження проводять імпульсним струмом густиною  $0,5 - 8 \text{ А/дм}^2$  при тривалості імпульсу / паузи  $(1 - 10) / (5 - 20) \text{ мс}$ , що зменшує внесок хімічної стадії дисоціації комплексів в загальне гальмування процесу та забезпечує гнучке керування складом і морфологією покриття;

– відзначено, що працездатність сплавів Ag-Co, Ag-Co-Bi і Ag-Co-Mo з вмістом срібла  $5 - 40 \text{ \% мас.}$  у модельних реакціях виділення водню і окиснення оксиду карбону (II) наближається до характеристик платинідів за рахунок відмінностей у спорідненості сплаотвірних металів до кисню і здатності утворювати оксиди змінної валентності з різною термічною стійкістю;

– визначено, що здатність до пайки, порівняну зі сріблом, виявляють покриття Ag-Co-Bi з  $\omega(\text{Ag}) = 5 - 18 \text{ \% мас.}$  та  $\omega(\text{Bi}) = 35 - 70 \text{ \% мас.}$ , а підвищення корозійної стійкості потрібних сплавів Ag-Co-Mo у кислому середовищі зумовлене кислотним характером оксидів тугоплавкого компонента.

Знайшли подальший розвиток уявлення про механізм співосадження срібла з більш активними металами, за яким однією з передумов одержання якісних покриттів є використання депротонованих лігандів з високою спорідненістю до срібла.

**Практичне значення отриманих результатів** для електрохімічної галузі полягає у розробці складів нетоксичних електролітів і режимів електрохімічного осадження покриттів Ag-Co, Ag-Co-Bi і Ag-Co-Mo, які за експлуатаційними характеристиками не поступаються покриттям сріблом для деталей електронної техніки. Тонкоплівкові матеріали Ag-Co, Ag-Co-Bi і Ag-Co-Mo (патент № 72806), протестовані в процесі окиснення CO до CO<sub>2</sub> у лабораторії кафедри АХТС і ЕМ НТУ "ХП", забезпечують 99,9 %-вий ступінь перетворення при температурі 200–240 °С, який відповідає рівню активності платинідів. Технологію покриттів сплавами срібло-кобальт-вісмут впроваджено у ПНВП "Турбоконтроль" (м. Харків) для нанесення шарів під пайку при виробництві вимірювальних приладів, що використовують у турбінобудуванні. Технологічні процеси на осадження покриттів Ag-Co, Ag-Co-Bi(Mo) пройшли випробування у КП "Харківське конструкторське бюро з двигунобудування" (м. Харків). Результати дисертаційної роботи використано в навчальному процесі кафедр загальної та неорганічної хімії та фізичної хімії НТУ "ХП" при підготовці лабораторного практикуму та методичного забезпечення для студентів напряму 6.051301 – "Хімічна технологія".

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів з визначення кінетичних закономірностей та механізму катодного виділення сплавів срібла з моно- та полілігандних розчинів, виконання досліджень щодо визначення впливу технологічних параметрів на вміст сплавотвірних компонентів та структуру поверхні осадів, тестування функціональних властивостей покриттів сплавами, а саме: корозійної стійкості, здатності до пайки покриттів сплавом срібло-кобальт-вісмут та каталітичної активності в модельних реакціях електролітичного виділення водню та окиснення карбон (II) оксиду, 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 Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання" (м. Харків, 2010 р.); Всеукраїнській науково-технічній конференції з міжнародною участю "Молодіжний електрохімічний форум (МЕФ – 2010)" (м. Харків, 2010 р.); V та VII Всеукраїнських наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення" (м. Донецьк, 2011 р., 2013 р.); XIII Науковій конференції "Львівські хімічні читання – 2011" (м. Львів, 2011 р.); XIX Міжнародній науково-практичній конференції "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (м. Харків, 2011 р.); XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (м. Харків, 2011 р.); VI Українському з'їзді з електрохімії (м. Дніпропетровськ, 2011 р.); XXII Відкритій науково-технічній конференції молодих науковців і спеціалістів "КМН – 2011" (м. Львів, 2011 р.); 6th International Conference on Chemistry and Chemical Education "Sviridov Readings 2012" (м. Мінськ, Білорусь, 2012 р.); VI Всеросійській конференції молодих вчених, аспірантів та студентів з міжнародною участю "Менделеев – 2012" (м. Санкт-Петербург, Росія, 2012 р.); XII Міжнародній науково-практичній конференції "Інтегровані технології та енергозбереження (ІТЕ – 2012)" (м. Харків, 2012 р.); International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" (м. Краснодар, Росія, 2012 р.); XI Міжнародній конференції виставці "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів (Корозія – 2012)" (м. Львів, 2012 р.); VII Всеросійській конференції молодих вчених, аспірантів та студентів з міжнародною участю з хімії і нанотехнологій "Менделеев – 2013" (м. Санкт-Петербург, Росія, 2013 р.); II Міжгалузевій науково-практичній конференції молодих учених та спеціалістів "Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей природной среды" (м. Харків, 2013 р.).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображено у 26 наукових публікаціях, з них: 10 статей у фахових наукових виданнях України, 3 патенти України на корисні моделі, 13 – матеріали конференцій.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 228 сторінок, з них: 77 рисунків по тексту; 2 рисунка на 2 сторінках; 23 таблиці по тексту; 3 таблиці на 3 сторінках; список використаних джерел з 182 найменувань на 21 сторінці; 7 додатків на 33 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано науково-технічну актуальність роботи, сформульовано мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, надано наукову новизну та практичну значущість роботи.

**Перший розділ** присвячено комплексному аналізу науково-технічної інформації щодо властивостей і галузей застосування покриттів сплавами срібла, способів їх одержання, природи і складу електролітів та режимів формування, використання нестационарного електролізу для осадження сплавів металів різної хімічної активності. Висвітлено переваги полілігандних електролітів для одержання багатокомпонентних гальванічних покриттів. Відображено сучасний стан створення тонкошарових функціональних матеріалів та окреслено проблемні питання.

У **другому розділі** описано використані матеріали, реактиви і методику експериментів, алгоритми обробки експериментальних даних із зазначенням використаної технічної апаратури. Як матеріал основи для осадження сплавів сріблом використовували мідь та ніхром марки Н80Х20. Для приготування електролітів використовували реактиви марки "х.ч." та "ч.д.а.":  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кінетику катодних реакцій досліджували методами лінійної вольтамперометрії (ЛВА) з варіюванням швидкості сканування потенціалу ( $s$ ) 0,002–0,1 В/с. Поляризаційні вимірювання здійснювали на потенціостаті ІРС–Pro М. Корозійну стійкість покриттів тестували при кімнатній температурі у розчинах різної мінералізації: 0,001 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{NaOH}$  (рН 10), 0,001 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН 3) на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та 3 % розчині  $\text{NaCl}$  (рН 7). Склад покриттів визначали рентгено-флуоресцентним аналізом на портативному ("СПРУТ", кафедра фізики металів та напівпровідників НТУ "ХПІ") та енергодисперсійному (INCA Energy 350) спектрометрах. Морфологію покриттів досліджували скануючими мікроскопами: електронним ZEISS EVO 40XVP (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАНУ) та зондовим NT–206 (ХНУРЕ). Каталітичну активність покриттів визначали у модельних реакціях: за значенням струму обміну водню у розчині 0,001 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{NaOH}$  (рН 10) на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; за температурою та ступенем перетворення оксиду карбону (II) на спеціалізованому стенді. Склад газів на виході з реактору вимірювали

сигналізатором-аналізатором "Дозор". Здатність покриттів до пайки визначали методом розтікання краплі припою по поверхні та методом з використанням паяльника.

У **третьому розділі** наведено результати експериментального дослідження кінетики катодних реакцій співосадження срібла з кобальтом, срібла з кобальтом і вісмутом (молібденом).

Аналіз даних ЛВА, кінетичних критеріїв і концентраційних залежностей свідчить, що співосадження срібла з кобальтом до сплаву відбувається через стадію переносу заряду, ускладнену хімічною реакцією дисоціації комплексів та адсорбцією реагентів. Відзначено, що процеси осаження срібла та кобальту перебігають паралельно і не є взаємозалежними, оскільки метали здатні утворювати катодні осади окремо. Значення порядку реакції за пірофосфат-іоном ( $p_{(P_2O_7^{4-})} = -1$ ), розраховане із залежності густини струму обміну катодної реакції від концентрації пірофосфату при незмінному вмісті інших компонентів, свідчить про реакцію дисоціації комплексу  $[CoP_2O_7]^{2-}$  з наступним розрядом катіона  $Co^{2+}$ . Запропоновано загальну схему осаження покриття Co-Ag з полілігандного електроліту (рис. 1), яка включає іонні рівноваги (протонування / депротонування лігандів  $L_{ij}$  залежно від рН), парціальні катодні реакції **a** і **b** та сумісну реакцію виділення водню; утворення ад-атомів ( $\text{O}_{ад}$ ) або атомів кристалічної ґратки ( $\text{O}_{кр}$ ).

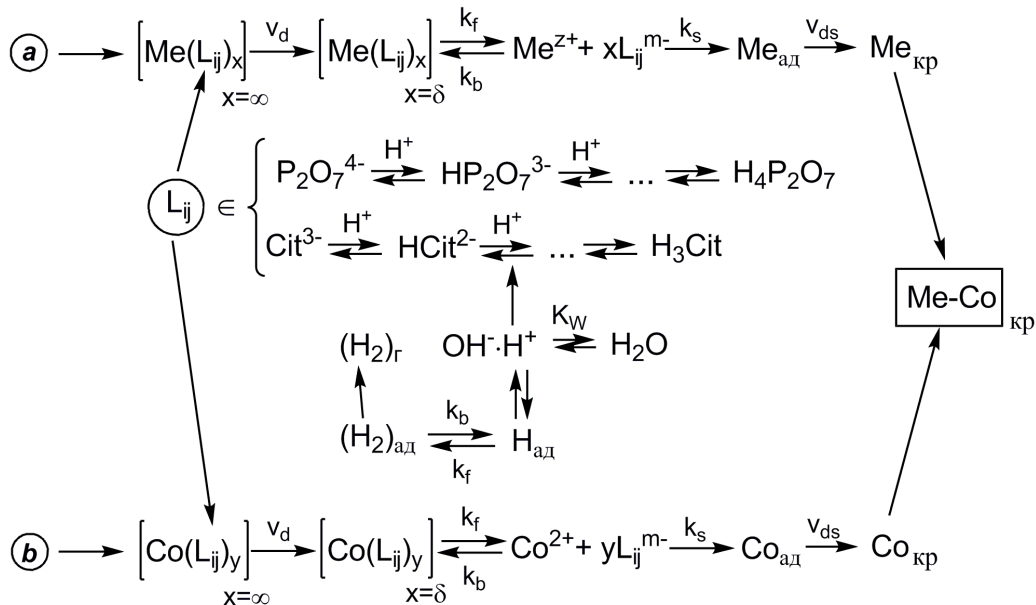


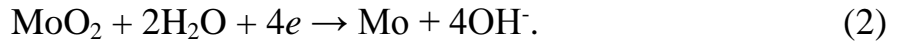
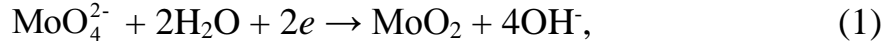
Рис. 1. Схема процесу осаження бінарного Ag-Co (Me – Ag) та потрійного Ag-Co-Vi (Me – Ag; Vi) сплавів з цитратно-пірофосфатного електроліту, де  $v_{ds}$ ,  $v_d$  – швидкості поверхневої та об'ємної дифузії компонентів з розчину ( $x=\infty$ ) до поверхні електроду ( $x=0$ ) або реакційного шару ( $x=\delta$ );  $k_s$ ,  $k_f$ ,  $k_b$  – константи швидкості електрохімічних, прямих і зворотних хімічних реакцій

Відновлення вісмуту (III) до сплаву Ag-Co-Vi, як і стабілізація електролітів на його основі, суттєво ускладнені гідролізом катіонів, який гальмується за присутності цитрат- і пірофосфат-іонів. Показано, що процес сплавотворення в



наведеній системі відрізняється конкуренцією між  $\text{Ag}^+$  і  $\text{Bi}^{3+}$  (рис. 1, напрямок а), тому склад покриття можна регулювати як варіюванням співвідношення концентрацій катіонів, так і вмісту лігандів.

На відміну від попередньо розглянутих металів, процес катодного відновлення молібдену (VI) є двохстадійним:



та, здебільшого, завершується першою стадією. Включення молібдену до складу сплаву суттєво залежить від рН, оскільки, по-перше, із зростанням рН відбувається перехід від полі- до оксомолібдатів:  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  (рН 2,0–3,0)  $\rightarrow$   $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (рН 3,0–5,5)  $\rightarrow$   $\text{MoO}_4^{2-}$  (рН > 6,5), по-друге, реакції (1, 2) супроводжуються залуженням приелектродного шару. Встановлено, що з цитратно-пірофосфатного електроліту кобальт і молібден співосаджуються у покриття  $\text{Ag-Co-Mo}$  з гетероядерного комплексу  $[\text{CoCitMoO}_4]^{3-}$ , утворення якого обумовлено акцепторними властивостями металів і донорними – кисню. Отже катодні реакції є спряженими, а запропонована схема (рис.2) відображує їх напрямки і шляхи керування складом покриттів.

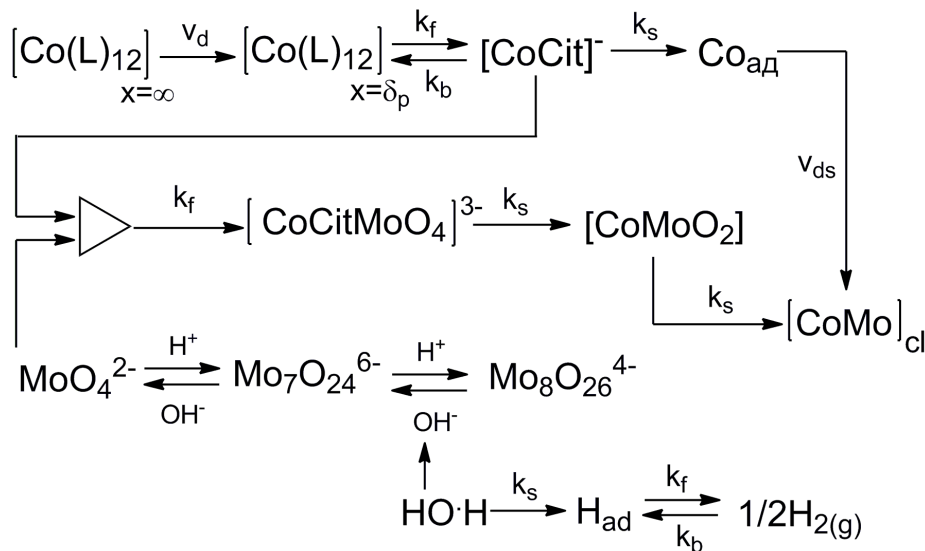


Рис. 2. Схема процесу спряженого співосадження кобальту з молібденом до сплаву  $\text{Ag-Co-Mo}$  з цитратно-пірофосфатного електроліту.  $(\text{L})_{12}$  – депротоновані ліганди

На підставі аналізу механізму катодних процесів обґрунтовано застосування полілігандного електроліту та нестационарного електролізу для осадження покриттів сплавами срібла з кобальтом, вісмутом (молібденом).

**Четвертий розділ** присвячено експериментальному опрацюванню складу електролітів та режимів електролізу та розробці технологічного процесу електрохімічного осадження сплавів  $\text{Ag-Co}$ ,  $\text{Ag-Co-Bi(Mo)}$ .

Запропоновані схеми створили передумови для оптимізації процесів електроосадження, а саме складу електроліту та режиму електролізу.

Встановлено, що збільшення співвідношення концентрацій сплавотвірних іонів в електроліті при осадженні сплаву Ag-Co в імпульсному режимі ( $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$  і  $\tau_i/\tau_n = 2/20 \text{ мс}$ ) приводить до зростання вмісту кобальту, який досягає 95 % мас. при  $c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{Ag}^+) = 10:1$  (рис. 3, а). Вихід за струмом (BC) зростає до 99 % (рис. 3, б), а фактична швидкість осадження сплаву – до 50 мкм/год. При співвідношенні  $c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{Ag}^+) = 1:1$  вміст срібла в сплаві становить 40 % мас., а вихід за струмом зменшується до 30 %.

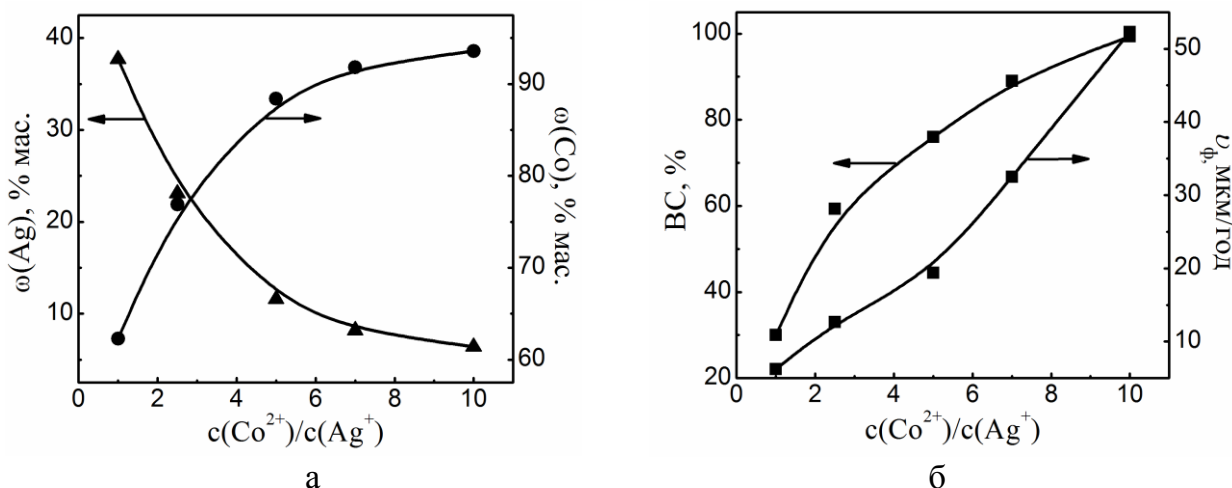


Рис. 3. Залежність складу (а), виходу за струмом та швидкості осадження (б) сплаву Ag-Co в імпульсному режимі при  $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$  і  $\tau_i/\tau_n = 2/20 \text{ мс}$  від співвідношення концентрації сплавотвірних іонів

Визначено, що концентрації лігандів в електроліті істотно впливають на склад сплаву Ag-Co і вихід за струмом. При зміні співвідношення концентрацій  $c(\text{Cit}^{3-})/c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) = 1/5$  до  $c(\text{Cit}^{3-})/c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) = 1/1$  вміст срібла в сплаві при  $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$  та  $\tau_i/\tau_n = 2/20 \text{ мс}$  зростає на 20 % мас., що свідчить про вищу міцність пірофосфатних комплексів срібла порівняно з цитратними. Водночас, збільшення  $c(\text{Cit}^{3-})$  понад 0,5 моль/дм<sup>3</sup> при фіксованому значенні  $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$  приводить до зниження виходу за струмом від 97 до 64 %. Така тенденція є наслідком зв'язування основних сплавотвірних компонентів електроліту, особливо кобальту, в міцні цитратно-пірофосфатні комплекси.

Встановлено, що при незмінному співвідношенні концентрацій сплавотвірних іонів вміст кобальту в покритті зростає на 7 % мас., а вихід за струмом сплаву закономірно знижується зі збільшенням густини струму від 0,5 до 8 А/дм<sup>2</sup> внаслідок пришвидшення парціальної реакції виділення водню. Збагачення сплаву кобальтом із зростанням густини струму пояснюється не тільки досягненням потенціалу відновлення металу, а й зміненням співвідношення швидкостей парціальних реакцій за участю іонів  $[\text{AgP}_2\text{O}_7]^{3-}$ ,  $[\text{AgCit}]^{2-}$ ,  $\text{Ag}^+$  і  $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$ ,  $[\text{CoCit}]^-$ ,  $\text{Co}^{2+}$  при більш негативних потенціалах. Перерозподіл швидкостей на користь кобальту тим значущий, чим вище концентрація його іонів в електроліті.

Дрібнокристалічні, однорідні по поверхні і рівномірні по товщині покриття сплавом Ag-Co формуються при  $i_k$  0,5 А/дм<sup>2</sup> з вмістом срібла (18–20 % мас.), карбону (до 11 % мас.) і оксисену (до 7 % мас.). Підвищення густини струму до 5 А/дм<sup>2</sup> приводить до збагачення покриття кобальтом і дозволяє одержувати осади з розвиненою поверхнею та низьким вмістом неметалічних домішок (рис. 4).

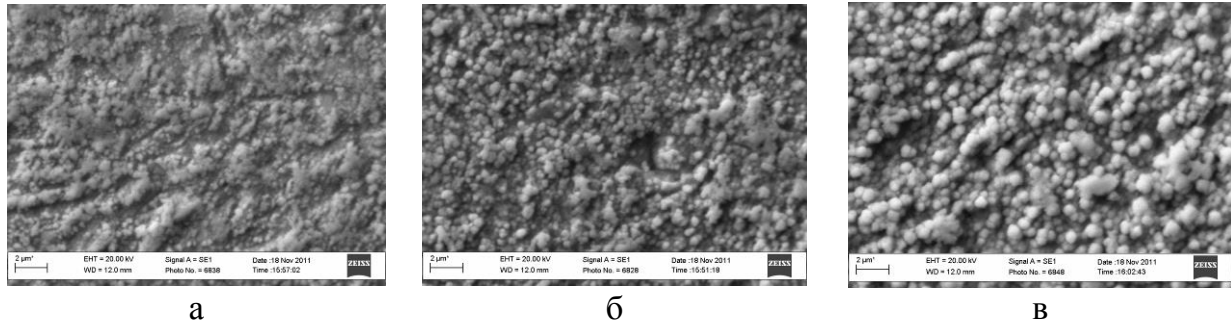


Рис. 4. Морфологія покриттів Ag-Co( $\times 5000$ ), осаджених з електроліту складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  0,01;  $\text{CoSO}_4$  0,1;  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,5;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  0,5 при густинах струму, А/дм<sup>2</sup>: 0,5 (а); 2,0 (б); 5,0 (в).

Встановлено, що часові параметри імпульсного електролізу суттєво впливають на склад і вихід за струмом сплаву. Збільшення тривалості імпульсу  $\tau_i$  від 1 до 10 мс при сталому значенні тривалості паузи  $\tau_n = 20$  мс приводить до зростання  $\omega(\text{Co})$  в сплаві на 8 – 10 % мас. і зниження ВС на 20 – 30 % залежно від густини струму. Збільшення  $\tau_n$  від 5 до 50 мс ( $\tau_i = 2$  мс) сприяє підвищенню виходу за струмом до 99 – 98 %. Максимальний  $\omega(\text{Co})$  в осаді досягає 75,5 – 82 % мас. при  $\tau_n = 10$  мс.

Покриття сплавом Ag-Co-Vi збагачується кобальтом при зростанні густини струму від 0,5 до 8 А/дм<sup>2</sup>, тоді як вміст вісмуту та срібла знижується на 25 та 10 % мас., відповідно. Максимальне значення виходу за струмом сплаву досягає 97 – 99 % при  $i_k = 0,5 - 1$  А/дм<sup>2</sup>, а зі збільшенням густини струму ВС знижується практично вдвічі (рис. 5), що зумовлено прискоренням реакції виділення водню.

Слід відзначити, що густина струму суттєво впливає на морфологію та елементний склад покриттів сплавом Ag-Co-Vi, який значно змінюється по поверхні. В інтервалі  $i_k = 1 - 3$  А/дм<sup>2</sup> формуються дрібнокристалічні і рівномірні по поверхні осади, а вміст сплавотвірних компонентів на виступах і в упадинах практично не змінюється. Зростання  $i_k$  від 5 до 11 А/дм<sup>2</sup> приводить до формування більш розвиненої структури, про що свідчить істотна різниця елементного складу покриттів на виступах і в упадинах:  $\omega(\text{Co})$  на виступах перевищує показник в упадинах майже на 14 % мас., а вміст срібла – на 5,5 % мас.

Варіювання часових параметрів імпульсного електролізу ( $\tau_i$  і  $\tau_n$ ) дозволяє керувати складом сплаву Ag-Co-Vi. Так, збільшення тривалості імпульсу від 1 до 10 мс при  $\tau_n = 20$  мс приводить до одночасного зниження вмісту срібла і

вісмуту в покритті, причому  $\omega(\text{Bi})$  зменшується на 25 % мас., а  $\omega(\text{Ag})$  – на 15 % мас. Разом з тим, кількість кобальту в сплаві зростає до 48 % мас., а вихід за струмом знижується від 91 до 63 %, що обумовлено зсувом потенціалу електрода у негативний бік та інтенсифікацією реакції виділення водню.

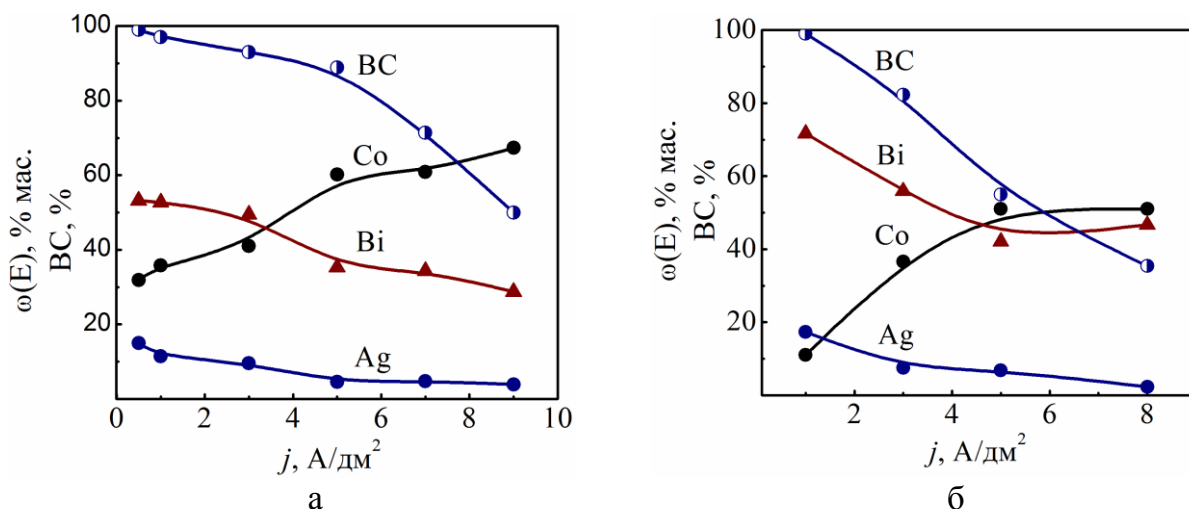


Рис. 5. Вплив густини струму на склад та вихід за струмом покриттів сплавом Ag-Co-Bi в імпульсному режимі при  $\tau_i/\tau_n = 2/20$  мс: а – 0,01 моль/дм<sup>3</sup> Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; б – 0,02 моль/дм<sup>3</sup> Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

При збільшенні паузи від 5 до 50 мс при  $\tau_i = 2$  мс спостерігається зниження  $\omega(\text{Co})$  в сплаві на 38 % мас., водночас вміст срібла зростає від 20 до 31 % мас., а вісмуту – від 34 до 62 % мас., що можна пояснити перебігом реакції контактного обміну за відсутності поляризації в паузі. Слід відзначити, що вихід за струмом зростає з тривалістю паузи і досягає 95 % при  $\tau_i/\tau_n = 2/50$  мс. Максимальний вміст кобальту в сплаві Ag-Co-Bi становить 46 % мас. при  $\tau_i/\tau_n = 2/5$  мс.

Встановлено, що змінення густини струму від 0,5 до 9 А/дм<sup>2</sup> дозволяє формувати покриття сплавом Ag-Co-Mo з цитратно-пірофосфатного електроліту з вмістом молібдену до 16 % мас. і кобальту до 78 % мас. (рис. 6 а). Максимальна кількість срібла сягає 58 % мас. при  $i_k = 0,5$  А/дм<sup>2</sup>. Вихід за струмом знижується від 98 до 40 % зі збільшенням густини струму, як і для попередньо розглянутих сплавів.

Експериментальні дослідження морфології поверхні і елементного складу покриттів сплавом Ag-Co-Mo, отриманих при  $i_k = 2 - 5$  А/дм<sup>2</sup>, свідчать про високу рівномірність поверхні, тобто концентрація сплавотвірних компонентів на виступах і в упадинах відрізняється несуттєво.

Суттєвий вплив на вихід за струмом і вміст сплавотвірних компонентів мають тривалість імпульсу та паузи. Так, при подовженні імпульсу від 1 до 10 мс ( $\tau_n = 20$  мс) вміст молібдену в покритті зростає від 7 до 15 % мас., а  $\omega(\text{Ag})$  знижується від 28 до 10,5 % мас. При цьому вихід за струмом також падає від 78 до 37 %. Варіювання тривалості паузи від 5 до 50 мс приводить до зменшення вмісту молібдену в покритті, а максимальне його значення досягає

17 % мас. при  $\tau_i/\tau_n = 2/5$  мс (рис. 6 б). За таких умов вихід за струмом збільшується від 40 до 78 %.

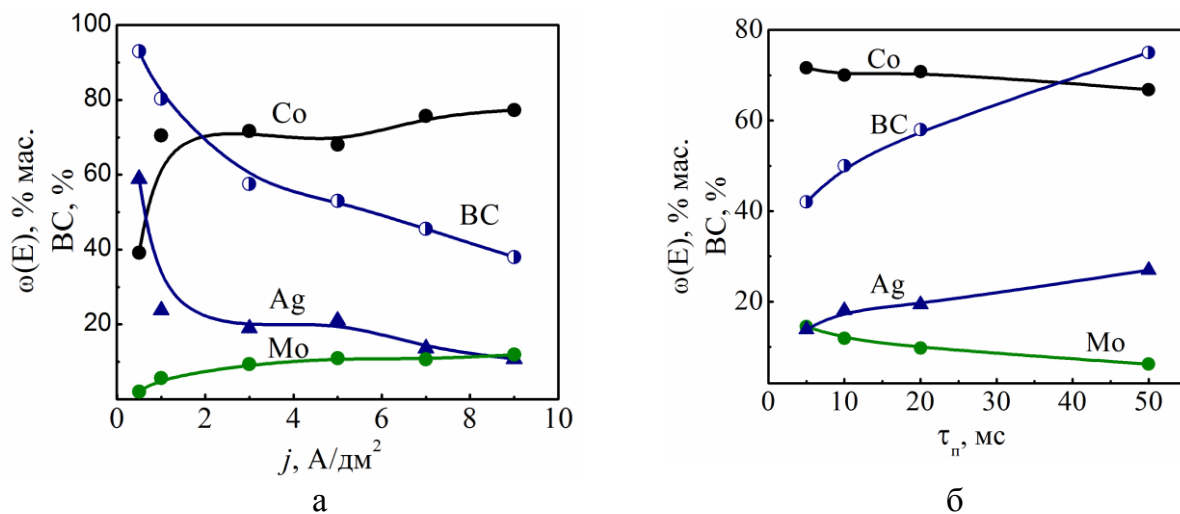


Рис. 6. Вплив густини струму на склад та вихід за струмом покриттів сплавом Ag-Co-Mo в імпульсному режимі при  $\tau_i/\tau_n = 2/20$  мс, осаджених з електроліту складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  0,005;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0,02;  $\text{CoSO}_4$  0,1;  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,5;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  0,5.

За результатами досліджень визначено кількісні склади електролітів і параметри електролізу, які забезпечують осадження покриттів подвійними та потрійними сплавами срібла заданого складу.

У п'ятому розділі наведено результати експериментальних досліджень структури поверхні та функціональних властивостей синтезованих покриттів сплавами Ag-Co, Ag-Co-Vi(Mo), результати лабораторних тестів та дослідно-промислової перевірки результатів роботи.

Дослідження топографії сплаву Ag-Co методом атомно-силової мікроскопії показали, що покриття відрізняються високою щільністю, однорідністю і рівномірністю структури, а розмір зерен становить 80 – 100 нм.

Корозійний опір покриттів сплавами Ag-Co, Ag-Co-Vi(Mo) в середовищах різної агресивності визначали за глибинним показником швидкості корозії ( $k_h$ ). Встановлено, що  $k_h$  сплаву Ag-Co в лужному середовищі зменшується до 0,005 мм/рік (група вельми стійких матеріалів) зі зростанням  $\omega(\text{Ag})$  до 38 % мас. При рН 3 корозійна стійкість сплаву знижується і становить 0,02 – 0,14 мм/рік, а у 3 %-му розчині NaCl (рН 7) – 0,1 – 0,3 мм/рік. За корозійним опором у нейтральному середовищі покриття сплавом Ag-Co-Vi відносяться до групи вельми стійких матеріалів, оскільки  $k_h = 0,005 – 0,018$  мм/рік. Швидкість корозії сплаву Ag-Co-Vi з  $\omega(\text{Ag}) = 3 – 8$  % мас. і  $\omega(\text{Vi}) = 30 – 50$  % мас. знижується від 0,25 до 0,05 мм/рік в розчині сульфатної кислоти і від 0,4 до 0,05 мм/рік в розчині гідроксиду натрію. Показник  $k_h$  сплаву Ag-Co-Mo в лужному та нейтральному середовищах становить 0,002 – 0,044 мм/рік (група вельми стійких матеріалів). Оптимальним, з точки зору корозійної стійкості в кислому середовищі є покриття сплавом Co-Ag-Mo з вмістом срібла 10 – 20 % мас. і молібдену 9 – 12 % мас.

Встановлено, що кінетичні параметри модельної реакції виділення водню на покриттях сплавом срібло-кобальт за своїми значеннями не поступаються відповідним характеристикам, отриманим на платині. Тестування каталітичної активності покриттів сплавами Ag-Co, Ag-Co-Bi(Mo) в модельній реакції окиснення карбон (II) оксиду довело високу ефективність синтезованих матеріалів (рис. 7). Так, ступінь перетворення на платині та електролітичних покриттях з різним вмістом сплавотвірних компонентів досягає 99 % при температурах, °C: Pt – 240; Ag35-Co65 – 280; Ag3,9-Co67,3-Bi28,8 і Ag23,8-Co70,6-Mo5,6 – 260.

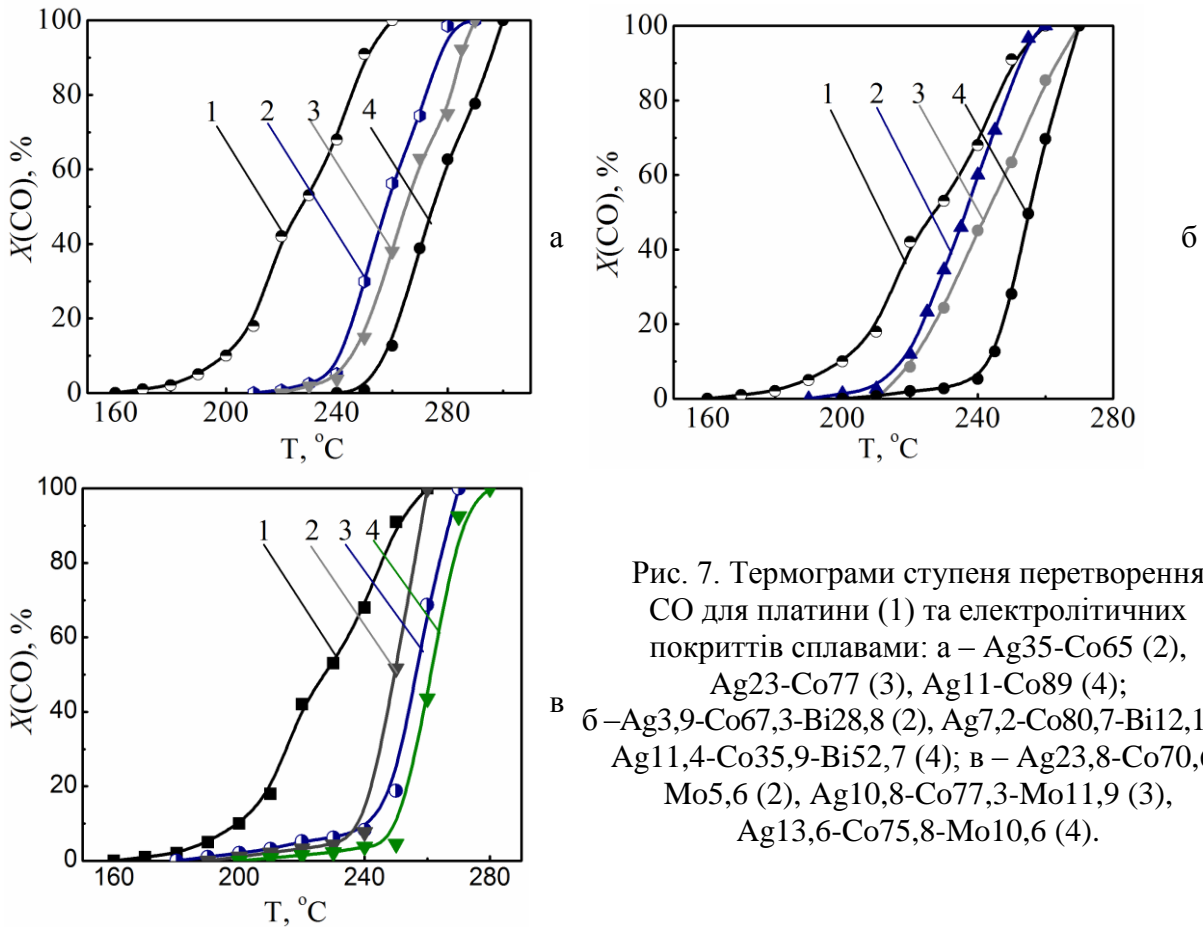


Рис. 7. Термограми ступеня перетворення CO для платини (1) та електролітичних покриттів сплавами: а – Ag35-Co65 (2), Ag23-Co77 (3), Ag11-Co89 (4); б – Ag3,9-Co67,3-Bi28,8 (2), Ag7,2-Co80,7-Bi12,1 (3), Ag11,4-Co35,9-Bi52,7 (4); в – Ag23,8-Co70,6-Mo5,6 (2), Ag10,8-Co77,3-Mo11,9 (3), Ag13,6-Co75,8-Mo10,6 (4).

Здатність до пайки покриттів сплавом Ag-Co-Bi різного хімічного складу оцінювали на підставі аналізу коефіцієнту розтікання краплі припою по поверхні ( $K_p$ ), який збільшується із зростанням вмісту срібла та вісмуту до 80 – 89 %. Визначено, що високою здатністю до пайки і міцністю мікрозварювальних з'єднань відрізняються дрібнокристалічні покриття сплавом Ag-Co-Bi з  $\omega(\text{Ag})$  більше 8 % мас. і  $\omega(\text{Bi})$  більше 40 % мас.

Результати досліджень закономірностей і особливостей формування функціональних покриттів Ag-Co, Ag-Co-Bi(Mo) дозволили запропонувати схему електрохімічного нанесення сплавів заданого складу і властивостей різного призначення (таблиця).

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

Параметр	Галузь застосування сплавів				
	Корозійностійкі				Радіоелектро- ніка
	Каталітичноактивні				
	Ag-Co	Ag-Co	Ag-Co-Mo	Ag-Co-Bi	Ag-Co-Bi
Концентрація компонентів електроліту, моль/дм <sup>3</sup>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,01; CoSO <sub>4</sub> 0,3; K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,5; Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 0,5; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,3	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005; CoSO <sub>4</sub> 0,25; Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 0,02; K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,5; Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 0,5; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,3	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005; CoSO <sub>4</sub> 0,25; Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,01; K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,5; Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 0,5; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,3	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005; CoSO <sub>4</sub> 0,25; Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,02; K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,5; Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 0,5; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,3	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005; CoSO <sub>4</sub> 0,25; Bi <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,02; K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,5; Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 0,5; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,3
рН електроліту	9,5				
Т електроліту, °С	20 – 25				
Режим осадження	Імпульсний струм, τ <sub>i</sub> /τ <sub>n</sub> = 2/20 мс				
Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	0,5 – 3	0,5 – 3	0,5 – 2	3 – 5	0,5 – 2
Швидкість осадження, мкм/год	18 – 35	18 – 35	7,5 – 16	19 – 28	7,5 – 16
Вихід за струмом, %	80 – 95	80 – 95	90 – 95	60 – 80	90 – 97
Товщина покриття, мкм	3–5	2–3	2 – 3	2 – 3	1 – 2
Склад покриття, % мас.	ω(Ag) = 11 – 35		ω(Ag) = 8 – 11 ω(Bi) = 28 – 53	ω(Ag) = 13 – 23 ω(Mo) = 5 – 14	ω(Ag) = 15 – 18 ω(Bi) = 60 – 70
Густина струму обміну водню, -lg J <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> [А/см <sup>2</sup> ]	–	1,8–2,4	–	–	–
Ступінь перетворення СО в СО <sub>2</sub> , %	–	99	99	99	–
Група корозійної стійкості	II. Вельми стійкі			III. Стійкі	
Впровадження	КП «ХКБД», м. Харків		Каф. АХТС і ЕМ НТУ "ХП"	ПНВП «Турбоконтроль», м. Харків	

У додатках наведено акти випробувань і впроваджень розроблених матеріалів і технологій на ПНВП "Турбоконтроль", КП "Харківське конструкторське бюро з здигнобудування", кафедрах загальної та неорганічної хімії і фізичної хімії НТУ "ХП", а також технологічні інструкції на процеси одержання гальванічних покриттів сплавами Ag-Co, Ag-Co-Bi(Mo).

### ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу створення наукових основ технології електрохімічного нанесення функціональних покриттів сплавами срібла з кобальтом і потрійних покриттів Ag-Co-Bi(Mo) з високими здатністю до пайки, корозійною стійкістю, каталітичною активністю.

1. На підставі аналізу кінетичних закономірностей встановлено механізм електрохімічного формування сплавів Ag-Co, Ag-Co-Bi(Mo), за яким співосадження срібла з кобальтом і потрійного сплаву Ag-Co-Bi з цитратно-пірофосфатного електроліту за рН 9,5 відбувається через уповільнену стадію переносу заряду, ускладнену адсорбцією реагентів і дисоціацією міцних комплексів з депротонованими лігандами. Формування покриттів сплавом Ag-Co-Mo перебігає через відновлення кобальту з молібденом із гетероядерного комплексу  $[\text{CoCitMoO}_4]^{3-}$  і є спряженим катодним процесом.

2. Обґрунтовано вибір компонентів електроліту та сумарну концентрацію лігандів 1 моль/дм<sup>3</sup> ( $c(\text{Cit}):c(\text{Piro}) - 1:1$ ), що дозволяють одержувати світлі блискучі та напівблискучі дрібнокристалічні покриття сплавами срібла. Керування складом і морфологією поверхні бінарних і потрійних сплавів здійснюють за рахунок змінення співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів у межах  $c(\text{Ag}):c(\text{Co}) - 1:1-10:1$  (Ag-Co),  $c(\text{Ag}):c(\text{Co}):c(\text{Bi}) - 1:20:2-1:20:4$  (Ag-Co-Bi) та  $c(\text{Ag}):c(\text{Co}):c(\text{Mo}) - 1:20:4-1:6:4$  (Ag-Co-Mo) у полілігандних електролітах.

3. Доведено можливість керування складом багатокомпонентних покриттів на основі срібла та морфологією їх поверхні застосуванням уніполярного імпульсного струму з варіюванням густини струму (0,5 – 8,0 А/дм<sup>2</sup>), частоти (15–160 Гц), шпаруватості (2–26) і тривалості імпульсу/паузи (1–10/5–50 мс), які забезпечують перерозподіл струму між парціальними реакціями відновлення складових сплаву.

4. Експериментальні дослідження функціональних властивостей електролітичних сплавів довели, що покриття Ag<sub>18</sub>-Co<sub>12</sub>-Bi<sub>70</sub> характеризуються високою здатністю до пайки та міцністю мікрозварювальних з'єднань, що дозволяє рекомендувати їх як підшар в процесах пайки електронних компонентів на монтажну плату. Корозійна стійкість гальванічних покриттів сплавами збільшується в ряду Ag-Co-Mo > Ag-Co > Ag-Co-Bi. Кислотостійкість покриттів зростає з вмістом молібдену завдяки утворенню кислотного оксиду, а опір у лужному середовищі – з вмістом кобальту. Високі електрокаталітичні властивості в реакції виділення водню на сплавах Ag-Co пояснюється диференційованою спорідненістю сплавотвірних компонентів до кисню і водню. Доведено, що покриття Ag-Co-Mo > Ag-Co-Bi > Ag-Co в модельній реакції окиснення СО до СО<sub>2</sub> не поступаються за активністю платині і дозволяють досягти 99 % ступеню перетворення СО в температурному інтервалі 200 – 260 °С.

5. Запропоновано варіативну технологічну схему електрохімічного синтезу функціональних покриттів сплавами срібла та розроблено технологічні інструкції.

6. Позитивні результати лабораторних і дослідно-промислових випробувань технологій (КП "ХКБД", м.Харків) і покриттів сплавами срібла (ПНВП "Турбоконтроль", м.Харків) для нанесення шарів під пайку при



виробництві вимірювальних приладів для турбоагрегатів довели високу технічну та економічну доцільність результатів роботи.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Глушкова М. А. Кинетика электрохимического восстановления серебра и кобальта из цитратных электролитов / М. А. Глушкова, М. В. Ведь // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – № 30. – С. 97 – 101.

*Здобувачем визначено кінетичні параметри катодних реакцій при електроосажденні сплавів Co-Ag.*

2. Глушкова М. А. Кинетические закономерности осаждения сплавов кобальта из комплексных электролитов / М. А. Глушкова, В. О. Савченко, И. И. Степанова, С. А. Корний, Т. Н. Байрачная // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ. – 2011. – № 4 (1). – С. 132 – 134.

*Здобувачем досліджено кінетичні закономірності при електроосажденні покриттів сплавами Ag-Co, Ag-Co-Vi та Ag-Co-Mo.*

3. Глушкова М. А. Закономерности осаждения сплава серебро-кобальт из пирофосфатного электролита / М. В. Ведь, М. А. Глушкова, Н. Д. Сахненко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ. – 2012. – № 1. – С. 164 – 168.

*Здобувачем визначено кінетику катодних реакцій при електроосажденні покриттів сплавом Ag-Co з пірофосфатного електроліту.*

4. Глушкова М. А. Формирование материалов на основе переходных металлов для экотехнологий / М. А. Глушкова, М. В. Майба, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, С. И. Зюбанова // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ "ХПІ", 2012. – № 3. – С. 104 – 106.

*Здобувачем визначено параметри модельної реакції виділення водню на електролітичних покриттях сплавами срібла.*

5. Глушкова М. Електрохімічна та корозійна поведінка сплавів на основі перехідних металів / М. Ведь, М. Глушкова, М. Сахненко, М. Майба, І. Єрмоленко, І. Степанова // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ НАН України, 2012. – № 9, Т. 1 – С. 16 – 20.

*Здобувачем досліджено вплив складу електролітичних покриттів сплавами срібла на їх корозійну тривкість у агресивних середовищах.*

6. Глушкова М. А. Фактори впливу на склад та морфологію покриттів сплавом Ag-Co / М. В. Ведь, М. А. Глушкова, М. Д. Сахненко, Л. П. Фоміна, С. А. Корній // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ. – 2012. – № 4. – С. 164 – 167.

*Здобувачем досліджено змінення складу і морфології поверхні покриттів залежно від режимів поляризації.*

7. Глушкова М. А. Каталитическая активность покрытий на основе переходных металлов / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, М. А. Глушкова, М. В. Майба, А. В. Дементий // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – Киев: Институт газа НАНУ. – 2012. – № 3. – С. 38 – 43.

*Здобувачем визначено вплив складу електролітичних покриттів сплавами срібла на параметри реакції окиснення оксиду (II) карбону.*

8. Glushkova M. Electrodeposited Cobalt Alloys as Materials for Energy Technology / M. Glushkova, T. Bairachna, M. Ved, M. Sakhnenko // MRS Proceeding. – USA: Cambridge University Press. – 2013. – Vol. 1491. – mrsf12-1491-c08-15 doi:10.1557/opl.2012.1672.

*Здобувачем доведено змінення механізму відновлення гідроген-іонів на матеріалах з різним вмістом срібла.*

9. Glushkova M. Catalytic properties of binary and ternary alloys based on silver / M. Ved, M. Glushkova, N. Sakhnenko // Functional Materials. – Kharkov: Institute for Single Crystals. – 2013. – Vol. 20, №1. – P. 87 – 91.

*Здобувачем досліджено електрокаталітичну активність потрійних електролітичних сплавів срібла.*

10. Глушкова М.А. Особенности электроосаждения сплавов Ag-Co в импульсном режиме / М. В. Ведь, М. А. Глушкова, Н. Д. Сахненко, Л. П. Фомина, С. А. Корний // Гальванотехника и обработка поверхности. – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2013. – № 1. – С. 25 – 30.

*Здобувачем визначено вплив енергетичних і часових параметрів імпульсного струму на склад і якість покриттів та ефективність електролізу.*

11. Пат. 68415 Україна, МПК<sup>7</sup> С 25 D 3/56. Спосіб нанесення покриттів сплавом срібло-кобальт / Ведь М. В., Сахненко М. Д., Глушкова М. О., Зюбанова С. І.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № u 201110466; заявл. 29.08.2011; опубл. 23.03.2012, Бюл. № 6.

*Здобувачем обґрунтовано використання імпульсного струму та запропоновано режим катодної поляризації.*

12. Пат. 68386 Україна, МПК<sup>7</sup> С 25 D 3/56. Електроліт для нанесення сплаву срібло-кобальт / Ведь М. В., Сахненко М. Д., Глушкова М. О., Зюбанова С. І.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № u 201110256; заявл. 22.08.2011; опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6.

*Здобувачем запропоновано і опрацьовано склад електроліту, обґрунтовано співвідношення компонентів у розчині.*

13. Пат. 72806 Україна, МПК<sup>7</sup> В 01 J 23/74. Спосіб одержання каталізаторів очистки відпрацьованих газів від монооксиду вуглецю / Ведь М. В., Сахненко М. Д., Глушкова М. О., Зюбанова С. І.; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № u 201202575; заявл. 03.03.2012; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 16.

*Здобувачем визначено оптимальний склад каталітичного шару.*

14. Глушкова М. А. Кобальтсодержащие функциональные многокомпонентные покрытия / М. А. Глушкова, В. О. Савченко, М. В. Банина, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Е. В. Богоявленская // Друга Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2010": Тези доповідей. – Харків, 19 – 22 квітня 2010 р. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. – С. 188.

*Здобувачем синтезовано покриття сплавом Ag-Co для дослідження морфології поверхні.*

15. Глушкова М. А. Механизм восстановления серебра и кобальта из цитратного электролита / М. А. Глушкова, М. В. Ведь // Молодіжний електрохімічний форум: Тези доповідей науково-технічної конференції. – Харків, 21 – 24 вересня 2010 р. – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – С. 35.

*Здобувачем визначено характеристичні критерії та лімітуючі стадії катодного процесу.*

16. Глушкова М. О. Розсіювальна здатність комплексних електролітів на основі кобальту / М. О. Глушкова, В. О. Савченко, О. О. Тарнавська, Ю. К. Гапон, М. В. Ведь // Хімічні проблеми сьогодення: Тези доповідей П'ятої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. – Донецьк, 14 – 17 березня 2011 р. – Донецьк: ДоНУ, 2011. – С. 122.

*Здобувачем досліджено електропровідність і розсіювальну здатність електроліту.*

17. Глушкова М. О. Комплексні електроліти для осадження сплавів кобальту/ М. О. Глушкова, В. О. Савченко, М. В. Ведь, І.І. Степанова // Львівські хімічні читання – 2011: Збірник наукових праць Тринадцятої наукової конференції. – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – Львів: ЛНУ, 2011. – С. У42.

*Здобувачем запропоновано склад і опрацьовано електроліт для електроосадження покриття Ag-Co-Vi.*

18. Глушкова М. О. Нестационарные режимы электроосаждения сплавов серебра / М. О. Глушкова, М. В. Ведь // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіті, здоров'я: Тези доповідей XIX Міжнародної науково-практичної конференції, Ч.ІІ. – Харків, 01–03 червня 2011 р. – Харків, НТУ "ХПІ". – С. 240.

*Здобувачем визначено вплив амплітуди уніполярного імпульсу на склад покриттів сплавами срібла.*

19. Глушкова М. А. Функциональные свойства электролитических сплавов кобальта / М. А. Глушкова, В. О. Савченко, М. В. Ведь, И. И. Степанова // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: Тези доповідей. – Харків, 27 червня – 1 липня 2011 р. – Харків: ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2011. – С. 230.

*Здобувачем встановлено і проаналізовано електрокаталітичні властивості покриттів сплавом Ag-Co.*

20. Глушкова М. О. Магнітні властивості електролітичних покриттів сплавами кобальту / М. О. Глушкова, М. В. Ведь, Ю. К. Гапон, О. О. Тарнавська // Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: Матеріали XXII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів КМН – 2011. – Львів: ФМІ НАН України, 2011. – С. 129 – 132.

*Здобувачем проаналізовано корозійні характеристики покриттів.*

21. Glushkova M. A. Functional coating electrochemical synthesis / M. A. Glushkova, M. V. Ved, N. D. Sakhnenko, M. V. Majba, N. N. Proskurin / Sviridov Reading 2012: 6th Intern.Conf. on Chemistry and Chemical Educational. – Minsk, Belarus, 9 – 13 April 2012: Book of Abstr. – Minsk, Publ. Center of BSU, 2012. – P. 57.

*Здобувачем обґрунтовано режими електросинтезу покриттів сплавами срібла для дослідження їх функціональних властивостей.*

22. Глушкова М. А. Каталитические свойства многокомпонентных электролитических покрытий / М. В. Майба, М. В. Ведь, М. А. Глушкова, Н. Д. Сахненко // Менделев-2012. Неорганическая химия. Шестая Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием: Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 3 – 7 апреля 2012 г. – СПб: Издательство Соло, 2012. – С. 252 – 253.

*Здобувачем встановлено зв'язок між складом електролітичних покриттів та їх активністю в реакціях виділення водню і окиснення оксиду карбону (II).*

23. Glushkova M. D-metals based materials for hydrogen energetics / M. Sakhnenko, M. Ved, M. Mayba, M. Glushkova, S. Zubanova // Ion transport in organic and inorganic membranes: Material Proceeding of International conference. – Krasnodar, 28 May – 2 June 2012. – Krasnodar. – P. 197.

*Здобувачем систематизовано чинники водневої перенапруги на сплавах срібла.*

24. Глушкова М. А. Влияние параметров электролиза на состав тройных сплавов / М. А. Козяр, Ю. К. Гапон, М. А. Глушкова, М. В. Ведь // Хімічні проблеми сьогодення: Тези доповідей Сьомої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. – Донецьк, 11 – 14 березня 2013 р. – Донецьк: Вид-во "Ноулідж", Донецьке відділення, 2013. – С. 119.

*Здобувачем опрацьовано електроліти та режими електролізу для електроосадження потрійних сплавів срібла.*

25. Глушкова М. А. Электрохимический синтез сплавов и оксидных систем на основе тугоплавких металлов / М. А. Глушкова, М. В. Майба, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь // Менделеев-2013. Физическая химия. Седьмая Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям: Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2 – 5 апреля 2013 г. – СПб: Издательство Соло, 2013. – С. 20 – 21.

*Здобувачем встановлено особливості та опрацьовано режими осадження сплавів Ag-Co-Mo.*

26. Глушкова М. А. Катализаторы на основе d-металлов для очистки сточных вод и нейтрализации газовых выбросов / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, М. А. Глушкова, М. В. Майба, В. В. Быканова // Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей природной среды: Сборник трудов Межотраслевой научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. – Харьков, 27 – 28 марта 2013 г. / ГП "УкрНТЦ "Энергосталь". – Харьков: НТМТ, 2013. – С. 416 – 420.

*Здобувачем проаналізовано каталітичну активність сплавів Ag-Co, Ag-Co-Vi і Ag-Co-Mo при знешкодженні CO.*

## АНОТАЦІЇ

**Глушкова М.О. Технологія функціональних покриттів сплавами срібла.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2013 р.

Дисертацію присвячено розробці технології електрохімічного синтезу функціональних покриттів сплавами срібла з кобальтом та потрійних Ag-Co-Vi(Mo) з цитратно-пірофосфатних електролітів для одержання матеріалів з високими здатністю до пайки, корозійною стійкістю та каталітичною активністю. На підставі дослідження кінетичних закономірностей встановлено, що електроосадження покриттів сплавами Ag-Co та Ag-Co-Vi лімітується

стадією розряду, ускладненою адсорбцією реагентів і дисоціацією міцних депротонованих цитратно-пірофосфатних комплексів, а відновлення кобальту з молібденом до сплаву Ag-Co-Mo відбувається з гетероядерного комплексу  $[\text{CoCitMoO}_4]^{3-}$ . Обґрунтовано кількісний склад електролітів та режими осадження покриттів Ag-Co, Ag-Co-Vi, Ag-Co-Mo із заданим вмістом компонентів, морфологією, структурою та властивостями. Встановлено вплив параметрів імпульсного електролізу на склад і вихід за струмом покриттів бінарним і потрійними сплавами. Показано, що покриттям сплавами Ag-Co, Ag-Co-Vi та Ag-Co-Mo притаманні каталітичні властивості щодо електролітичного відновлення водню та окиснення оксиду карбону (II) та високий опір корозії, а покриття срібло-кобальт-висмут має високу здатність до пайки. Запропоновано технологічну схему електроосадження покриттів залежно від їх практичного призначення.

*Ключові слова:* сплави срібла, електрохімічний синтез, імпульсний електроліз, механізм катодних реакцій, цитратно-пірофосфатні електроліти, каталітична активність, корозійна стійкість.

**Глушкова М.А. Технология функциональных покрытий сплавами серебра.** На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", 2013 г.

Диссертация посвящена разработке технологии электрохимического синтеза функциональных покрытий сплавами серебра с кобальтом и тройных сплавов серебро-кобальт-висмут(молибден) из цитратно-пирофосфатных электролитов для получения материалов с высокой способностью к пайке, коррозионной стойкостью и каталитической активностью. Методом линейной вольтамперометрии установлены кинетические параметры процессов катодного восстановления серебра, кобальта, висмута, молибдена и сплавов серебро-кобальт, серебро-кобальт-висмут, серебро-кобальт-молибден из цитратных, пирофосфатных и цитратно-пирофосфатных электролитов, предложены принципиальные схемы реакций. Показано, что восстановление сплавов Ag-Co и Ag-Co-Vi лимитируется стадией переноса заряда, осложненной адсорбцией реагентов и предшествующей диссоциацией прочных депротонированных цитратно-пирофосфатных комплексов, а восстановление кобальта с молибденом в сплав Ag-Co-Mo происходит сопряженно из гетероядерного комплекса  $[\text{CoCitMoO}_4]^{3-}$ , образование которого обусловлено акцепторными свойствами металлов и донорными – кислорода. На основании исследования кинетических закономерностей обоснованы количественные составы электролитов и режимы осаждения покрытий Ag-Co, Ag-Co-Vi, Ag-Co-Mo с различным содержанием компонентов, морфологией, структурой и свойствами. Использование разбавленных электролитов и нестационарных режимов электролиза позволило отказаться от дополнительной операции

предварительного серебрения и формировать мелкокристаллические покрытия с высокой адгезией. Определено влияние параметров импульсного электролиза на состав и выход по току сплавов и установлено, что амплитуда плотности тока является одним из основных факторов управления составом сплава. Покрытия сплавом серебро-кобальт-висмут различного химического состава продемонстрировали высокую способность к пайке, сравнимую с покрытиями серебром. Показана высокая каталитическая активность сплава Ag-Co в модельной реакции выделения водорода и сплавов Ag-Co и Ag-Co-Bi(Mo) в реакции окисления оксида углерода (II). Тестирование коррозионно-электрохимического поведения покрытий сплавами серебра в средах различной агрессивности дает основание отнести их к группе весьма устойчивых материалов. Опытнo-промышленные испытания разработанной технологии и функциональных свойств покрытий Ag-Co, Ag-Co-Bi и Ag-Co-Mo показали их высокую эффективность.

*Ключевые слова:* сплавы серебра, электрохимический синтез, импульсный электролиз, механизм катодных реакций, цитратно-пирофосфатные электролиты, каталитическая активность, коррозионная стойкость.

**Glushkova M.A. Technology of silver alloys functional coatings. Manuscript.**

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University "Kharkiv Politechnical Institute", 2013.

The thesis is dedicated to the design of technology for functional coatings by double silver-cobalt and ternary silver-cobalt-bismuth(molybdenum) alloys electrochemical deposition from citrate-pyrophosphate electrolytes for materials with a high capacity for brazing, corrosion resistance and catalytic activity synthesis. On the basis of kinetic regularities investigation, it was found that Co-Ag and Ag-Co-Bi alloys electrochemical reduction occurs through the charge transfer limiting step along with the complex dissociation and reactants adsorption, as well as cobalt co-deposition with tungsten in Ag-Co-Mo alloy is occurring from heteronuclear complex  $[\text{CoCitMoO}_4]^{3-}$ . Quantitative electrolyte compositions as well as deposition modes were grounded to obtain Ag-Co, Ag-Co-Bi and Ag-Co-Mo coatings of different content, morphology, structure and properties. The influence of pulse electrolysis parameters onto both the composition and the current efficiency of alloys were determined. It was shown that the Ag-Co, Ag-Co-Bi and Ag-Co-Mo alloys coatings have catalytic activity in hydrogen evolution and carbon (II) oxide oxidation and high corrosion resistance, and silver-cobalt-bismuth coating has a high capacity for soldering. The principal scheme of Ag-Co, Ag-Co-Bi, Ag-Co-Mo coatings electrochemical deposition processes was developed.

*Key words:* silver alloys, electrochemical synthesis, pulsed electrolysis, cathodic reaction mechanism, citrate-pyrophosphate electrolytes, catalytic activity, corrosion resistance.



Відповідальний за випуск  
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки, вогнетривів,  
скла та емалей НТУ "ХПІ" Пітак Я.М.

Підписано до друку 04.10.2013 р. Формат 60x84/16.

Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9

Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Замовлення № 034535

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.  
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16

---