

Таким чином, проведені дослідження дозволили отримати дані про динаміку іонної іммобілізації в розчинах сульфату міді з добавками желатину і агар-агару. Отримані результати сприятимуть розробці нових прийомів електрохімічного синтезу наноструктур з підвищеною стабільністю.

Список літератури: 1. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика / *К. Феттер.* – М.: Химия, 1967. – 849 с. 2. Пат. 41750 Україна. МПК⁹ В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / *Поспелов О.П., Пилипенко О.І., Александров Ю.Л., Камарчук Г.В.*; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № u 2008 14007; заявл. 05.12.2008; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 11. 3. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов / *Н.А. Измайлов.* – М.: Химия, 1976. – 488 с. 4. *Папков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров / *С.П. Папков.* – М.: Химия, 1974. – 256 с. 5. *Гликман С.А.* Процессы гелеобразования / *С.А. Гликман.* – Саратов: изд-во Саратовского университета, 1968. – 289 с. 6. *Добош Д.* Электрохимические константы / *Д. Добош.* – М.: Мир, 1980. – 368 с.

Надійшла до редколегії 30.06.10

УДК 621.35

Є.О. ОНИЩЕНКО, магістр, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

Т.М. БАЙРАЧНА, канд. техн. наук, асистент, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ СПЛАВОТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ Co – W

Розглянуто умови нанесення якісних покриттів сплавом Co–W. Встановлено вплив співвідношення концентрацій компонентів та рН електроліту на склад сплаву, а також температури на швидкість процесу сплавоутворення. Визначено вплив параметрів імпульсного електролізу на склад і морфологію сплаву та вихід за струмом.

Рассмотрены условия нанесения качественных покрытий сплавом Co–W. Установлено влияние соотношения концентраций компонентов и pH электролита на состав сплава, а также температуры на скорость процесса сплавообразования. Выявлено влияние параметров импульсного электролиза на состав и морфологию сплава и выход по току.

Coatings by Co-W alloy deposition conditions are observed. The components' concentration ratio and pH influence on the alloy composition as well as temperature effect on the process rate are estimated. Pulse electrolysis parameters influence on the alloys composition and current efficiency are established.

Актуальність. Останнім часом значну увагу дослідників привертають спроби розробки твердих, корозійностійких, каталітично-активних матеріалів, процес отримання яких не наносить шкоди навколишньому середовищу та має невисоку вартість. До найефективніших способів створення таких матеріалів певною мірою можна віднести технологію гальванохімічного модифікування поверхні, головним чином за рахунок нанесення різноманітних двох- та багатокомпонентних сплавів. До їх числа належать і сплави системи Co – W, які за твердістю та корозійною стійкістю можна порівняти з хромовими покриттями, а визначені каталітичні властивості дозволяють сподіватись на можливість заміни висококоштовних платинових покриттів.

Автори [1] встановили, що підвищення концентрації вольфраму натрію у складі електроліту приводить до збільшення вмісту тугоплавкого компонента сплаву $\omega(W)$ у покритті лише до 32 мас. %, а подальша зміна концентрації на склад осаду практично не впливає. Якщо вміст вольфраму в розчині становив 10 г/л (за металом), то автори [2] спостерігали різке збіднення сплаву на вольфрам, але при збільшенні вмісту вольфраму у розчині до 38,0 г/л та вище густина струму в інтервалі 1,0 – 1,5 А/дм² на $\omega(W)$ істотно не впливала. Крім того, визначили, що при низькому вмісті вольфраму має місце зменшення $\omega(W)$ в сплаві за густин струму, вищих 0,5 А/дм². Осади сплаву з максимальним катодним виходом за струмом V_c отримували при концентрації вольфраму 38,7 г/л (за металом). В роботі [3] відмічено, що швидкості відновлення вольфраму та кобальту близькі між собою, причому з підвищенням температури швидкість розряду WO_4^{2-} -іонів зростає в більшому ступені, ніж іонів Co^{2+} . При 20 °С якість покриття значно погіршується; останні мають сірий колір, втрачають блиск, починають злущуватися та легко відшаровуються від катоду. При використанні імпульсного двохступінчатого струму [4], в порівнянні з стаціонарним електролізом, в покриттях Co – W помітно зменшується вміст неметалевих домішок, збільшується вихід за струмом сплаву, але знижується вміст вольфраму.

Однак вплив концентрації сплавотвірних компонентів у аміачно-цитратному електроліті для нанесення покриття сплавом Co – W однозначно не встановлено. Також відсутні відомості про вплив параметрів струму прямокутної форми – тривалості імпульсу t_i та паузи t_p – на вміст вольфраму в сплаві та морфологію покриття.

Мета дослідження. З огляду на вищенаведене мету роботи було визначено як встановлення впливу концентрації сполук сплавотвірних компонен-

тів в розчині з рН 6 на вихід за струмом та вміст тугоплавкого металу, а також визначення варіації параметрів імпульсного електролізу з прямокутною формою імпульсу на склад та морфологію сплаву.

Методика дослідження. Покриття наносили на підкладку зі сталі 20. Для приготування електролітів використовували реактиви марки «хч» та «ч.д.а». Імпульсний електроліз забезпечували з використанням потенціостату ПИ-50 М. Вміст компонентів в осаді визначали енерго-дисперсійним спектрометром (INCA Energy 350), морфологію покривів та мікрофотографії досліджували за допомогою сканівного електронного мікроскопу (ZEISS EVO 40XYP). При дослідженні впливу концентрації компонентів використовували електроліти наступного складу, моль/дм³: CoSO₄ – 0,05 – 0,5; Na₂WO₄ – 0,05 – 0,5; Cit – 0,3 та H₃BO₃ – 0,3 при $j_k=12,5$ А/дм², $t_i / t_p=2 / 20$ мс, $t = 60$ °С, рН 6,0.

При дослідженні впливу параметрів імпульсного електролізу на параметри сплаву електроліт мав наступний склад, моль/дм³: CoSO₄ – 0,05; Na₂WO₄ – 0,05; Cit – 0,3; H₃BO₃ – 0,3 при $t = 60$ °С, рН 5,5 – 6,0, $t_i = 1 - 5$ мс, $t_p = 10 - 20$ мс.

Результати досліджень та їх обговорення. Варіюванням концентрацій сплавотвірних компонентів у розчині можна осаджувати покриття з вмістом тугоплавкого компоненту в діапазоні 15...55 % мас. та Wc 55 – 97 % (рис. 1, б). Максимальна кількість вольфраму осаджується у покритті при загальному вмісті іонів кобальту та вольфрамат-іонів в електроліті 0,1...0,2 моль/дм³, тоді як збільшення їх концентрацій проводить до зниження $\omega(W)$. Характер зміни Wc у цих координатах є антибатним до $\omega(W)$. Встановлено наявність максимуму залежності $\omega(W)$ vs $c(WO_4^{2-})/(Co^{2+})$ в діапазоні співвідношення концентрацій $c(WO_4^{2-})/(Co^{2+}) = 1...2$ (рис. 1, а).

Незначного надлишку ліганду (цитрату) над комплексоутворювачами достатньо для утворення стабільних комплексів, розряд яких забезпечує формування покривів з вмістом $\omega(W)$ до 55 мас. % (рис. 1, б). Подальше збільшення вмісту цитрату призводить до різкого падіння Wc, вочевидь, внаслідок утворення цитратних комплексів з вищим координаційним числом та, відповідно, і константою утворення.

Незначного надлишку ліганду (цитрату) над комплексоутворювачами достатньо для утворення стабільних комплексів, розряд яких забезпечує формування покривів з вмістом $\omega(W)$ до 55 мас. % (рис. 1, б).

Подальше збільшення вмісту цитрату призводить до різкого падіння V_c , вочевидь, внаслідок утворення цитратних комплексів з вищим координаційним числом та, відповідно, і константою утворення.

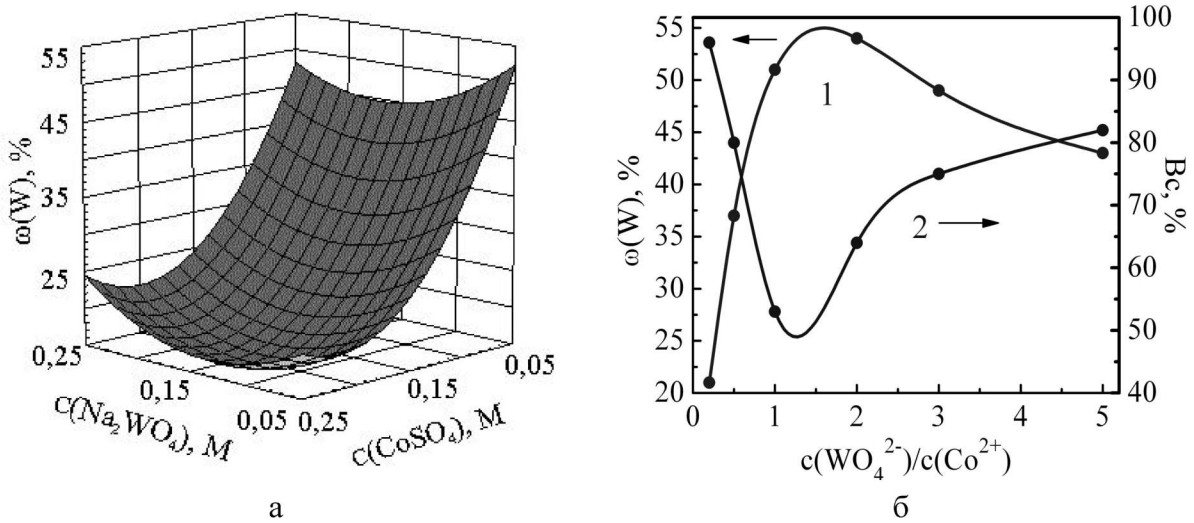


Рис. 1. Вплив концентрацій сплавотвірних компонентів електроліту (а) та співвідношення їх концентрацій (б) на вміст вольфраму $\omega(W)$ та вихід за струмом

Водневий показник середовища є одним з головних чинників керування складом покриття $\text{Co} - \text{W}$, оскільки на одиницю зміни рН припадає від 10 до 30 мас. % зміни вмісту тугоплавкого компонента в осаді, що пов'язано зі ступенем протонування ліганду та формами існування вольфраматів (моно- та полічастинок) залежно від значення рН електроліту.

Введення до розчину боратної кислоти сприяє підвищенню $\omega(W)$ та V_c сплаву.

Підвищення температури електроліту до 60°C дозволяє суттєво покращити якість покриттів та прискорити осадження, але не впливає на їх склад, тоді як перемішування під час електролізу різко зменшує $\omega(W)$ в сплаві.

Дослідження впливу параметрів імпульсного електролізу на кількісні характеристики системи свідчить, що зростання тривалості паузи з 10 до 20 мс зумовлює зниження V_c , але не впливає на $\omega(W)$ в сплаві.

Збільшення тривалості імпульсу від 1 до 5 мс приводить до зростання V_c та $\omega(W)$, а при $t_p = 20$ мс вміст вольфраму майже не змінюється, V_c зростає зі зменшенням t_i .

Покриви сплавом $\text{Co} - \text{W}$, отримані в імпульсному режимі при густині катодного струму $15 \text{ A}/\text{дм}^2$, містять 42 – 53 мас. % вольфраму.

При тривалості паузи 10 мс покриття мають дрібнозернисту структуру (рис. 2, а, б), а в разі збільшення t_p до 20 мс структура покриттів змінюється від кристалічної до аморфної (рис. 2, в).

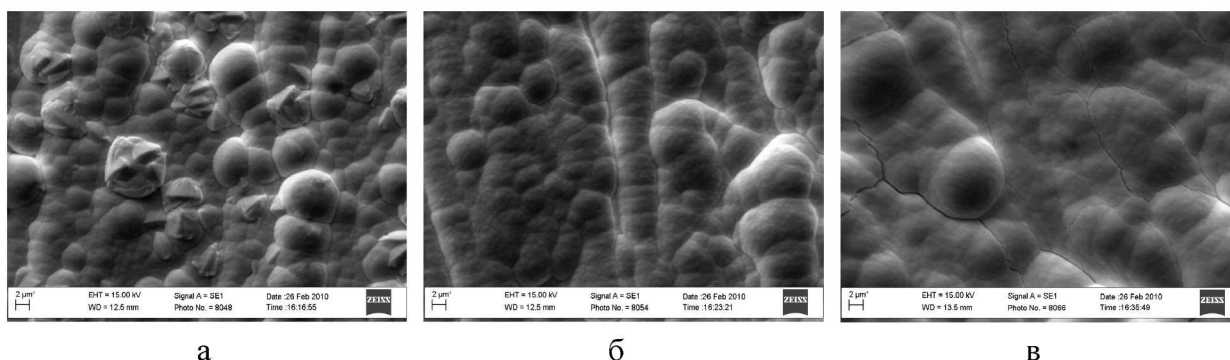


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні сплаву Co – W при співвідношенні тривалості імпульсу до паузи, мс: 1/10 (а); 2/10 (б) та 5/20 (в). Збільшення 2000 разів.

Висновки.

В ході дослідження встановлено, що оптимальне співвідношення вмісту іонів кобальту та вольфрамат-іонів в електроліті повинно складати від 0,1 до 0,2 моль/дм³, що дозволяє досягти вмісту вольфраму в покритті до 55 мас. %.

Для отримання аморфних покриттів сплавом Co – W необхідно застосувати імпульсний електроліз з параметрами струму – тривалість імпульсу 5 мс та паузи 20 мс.

Список літератури: 1. *Ведь М.В.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія / *М.В. Ведь, М.Д. Сахненко.* – Харів: НТУ «ХП», 2010. – 272 с. 2. *Гамбург Ю.Д.* Електрохімічне осаження, структура і свойства сплава залізо-вольфрам / *Ю.Д. Гамбург, Е.Н. Захаров, Г.Е. Горюнов* // *Електрохімія.* – 2001. – Т. 37, № 7. – С. 789 – 793. 3. *Юрьев Б.П.* Исследование процесса электролитического осаждения вольфрам–кобальтовых сплавов / *Б.П. Юрьев, Л.С. Киселев, И.В. Забелин* // *Журнал прикладной химии.* – 1972. – Т. 45, № 1. – С.85 – 89. 4. *Костин Н.А.* Импульсный электролиз сплавов / *Н.А Костин, В.С. Кублановский.* – К.: Наукова думка, 1996. – 203 с.

Надійшла до редколегії 15.05.10