

Ю.К. ГАПОН, М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, професор,
М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, професор
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків
Т.О. НЕНАСТІНА, канд. техн. наук
Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків

РЕСУРСОЗАЩАДЖУВАЛЬНА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА ТЕХНОЛОГІЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ-МОЛІБДЕН-ВОЛЬФРАМ З ВИСОКИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Запропоновано екологічно безпечну ресурсозберігаючу технологію нанесення поліфункціональних покриттів потрійними сплавами кобальту з тугоплавкими металами. Проаналізовано вплив компонентів електролітів та режимів осадження на склад і морфологію покриттів. Проведені випробування електролітичних покриттів сплавами на каталітичну активність і мікротвердість.

Ключові слова: гальванічний сплав кобальт-молібден-вольфрам, каталітична активність, технологічна схема, мікротвердість, морфологія поверхні сплаву.

Швидкий розвиток сучасної техніки, приладобудування, ракетобудування, мікроелектроніки та інших галузей промисловості висуває нові вимоги до фізико-механічних властивостей металевих поверхонь. Зростає необхідність використання все тонкіших покриттів з підвищеною механічною міцністю, твердістю, еластичністю і стійкістю до дії високих температур та агресивних середовищ.

Значна увага в сучасних дослідженнях приділяється бінарним і потрійним сплавам на основі кобальту, властивості і області промислового застосування яких істотно розрізняються. Особливий інтерес представляють сплави з металами, які майже неможливо осадити з водних розчинів у чистому вигляді (вольфрам, молібден, ніобій та цирконій) через високий електровід'ємний потенціал та низьку перенапругу виділення водню [1, 2].

Гальванічні сплави кобальту з вольфрамом і молібденом є одними з найбільш перспективних матеріалів, затребуваних в мікроелектроніці і технології мікроелектромеханічних пристроїв [3, 4]. Властивості таких сплавів можуть значною мірою змінюватися у залежності від співвідношення компонентів: сплави з високим вмістом кобальту проявляють магнітні властивості і можуть використовуватися в пристроях запису і збереження інформації, сплави з високим вмістом молібдену мають високу твердість, хімічну стійкість і підвищені антикорозійні властивості, тому ці сплави можна застосовувати для підвищення зносостійкості деталей машин, що працюють при підвищених температурах або в агресивних середовищах [5].

За своїми фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями потрійний сплав кобальт-молібден-вольфрам може скласти альтернативу покриттю твердим хромом [6] та каталітичним матеріалам на основі металів платинової групи [7].

Метою даної роботи є: обґрунтування складу електролітів і параметрів електролізу для формування покриттів сплавом Co-Mo-W з високими функціональними властивостями; розробка технологічної схеми процесу; проведення лабораторних випробувань на каталітичну активність та мікротвердість.

Електроосадження сплаву кобальту з вольфрамом та молібденом здійснювали за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1, обладнаного платою для автоматичної

реєстрації даних за спеціально розробленою програмою. Параметри режимів електролізу формували програматором ПР-8. Як розчинні аноди використовували кобальтові компланарні пластини. Розчини для осадження сплавів Co-Mo-W готували з аналітично чистих реактивів, які розчиняли в невеликій кількості дистильованої води. Розчини змішували в певній послідовності, ґрунтуючись на результатах дослідження іонних рівноваг [8]. Покриття сплавами наносили на підкладки з міді (M0) і сталі (Ст3).

Елементний склад і морфологію зразків аналізували за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Зображення поверхні зразків отримували завдяки реєстрації вторинних електронів (шляхом сканування електронним пучком поверхні), що дозволило з високою роздільною здатністю та доброю контрастністю досліджувати топографію (нерівності) поверхні.

Аналіз каталітичної активності покриттів сплавами кобальт-молібден-вольфрам різного складу здійснювали за значенням густини струму обміну j_0 реакції електрохімічного відновлення водню, оскільки ця величина не залежить від потенціалу електрода. Експериментально $j_{\text{H}_2}^0$ визначали екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних залежностей у тафелівських координатах, віддалених від рівноважного потенціалу не менше, ніж на 200–300 мВ.

Макро- і мікротвердість покриттів сплавами кобальт-молібден-вольфрам, а також матеріалу підкладки (Ст3) визначали методом вдавлення алмазної піраміди на твердомері ПМТ-3 при навантаженні $P = 0,02\text{--}0,2$ кг і часу витримки 10 с. Експеримент проводили після 24-годинного старіння покриттів за кімнатної температури. Значення H_v обчислювали за формулою:

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

де d – діагональ вдавлення піраміди, мкм. Вимірювання проводили мінімум в трьох точках з наступним усередненням даних, довірчий інтервал становив ± 10 . Товщина покриттів сплавами для аналізу складала не менше 30 мкм.

При дослідженні процесів нанесення покриттів сплавом Co-Mo-W з полілігандних електролітів (табл. 1) було встановлено ряд особливостей. Зокрема, якщо в ролі одного з лігандів використовувати цитрат-іон, а другого – дифосфат-іон або гідроксид амонію, то:

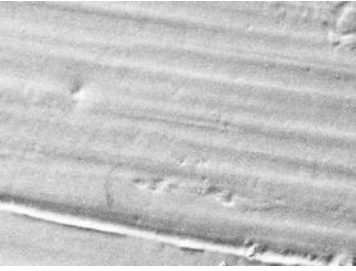
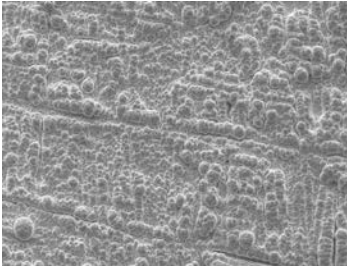
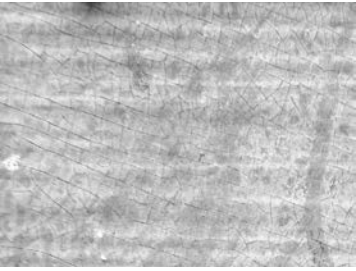
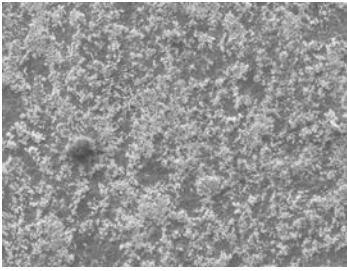
1. З цитратно-дифосфатного електроліту осаджуються покриття з більшим вмістом молібдену [9].

2. При осадженні з цитратно-амоніачних розчинів вміст тугоплавких компонентів практично однаковий (в діапазоні 10–18 %), але при використанні імпульсного режиму вміст вольфраму різко збільшується [10].

На мікрофотографіях з невисоким збільшенням (табл. 1) чітко видно рівномірність поверхні покриттів сплавом Co-Mo-W (нанесених з цитратно-дифосфатного електроліту), а також глобулярну структуру покривів, отриманих з цитратно-амоніачного розчину при використанні стаціонарного режиму $j = 3$ А/дм² (а). Завдяки використанню імпульсного режиму $j = 10$ А/дм² (в) в сплаві збільшується вміст вольфраму, що призводить до появи сітки тріщин (№ 1, в) або аморфізації покриттів (№ 2, в), яке візуалізується як поступове зменшення розміру зерна [11].

Вихід за струмом отриманих покриттів становить 60–90 % (в залежності від умов проведення електролізу).

Таблиця 1 – Мікрофотографії та склад сплаву Co-Mo-W

	Електроліти			
	Цитратно-дифосфатний (1)		Цитратно-амоніачний (2)	
	Мікрофотографія (x200)	Склад, мас. %	Мікрофотографія (x200)	Склад, мас. %
а		Co – 64,6 Mo – 24,1 W – 1,8		Co – 63,3 Mo – 15,1 W – 14,2
б		Co – 52,6 Mo – 30,1 W – 5,0		Co – 56 Mo – 16,2 W – 27,8

Проведені дослідження з оптимізації електролітів і режимів електролізу послужили основою для побудови технологічної схеми процесу осадження покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам (рис. 1).

Тестування на каталітичну активність покриттів сплаву Co-Mo-W проводилось в модельній реакції електролітичного виділення водню. Отримані значення густини струму обміну були порівняні з індивідуальними металами, залізом та платиною, на якій спостерігається найменша перенапряга виділення водню (табл. 2) [12].

Таблиця 2 – Густина струму обміну ($- I_{gH}^0$, [A/cm²]) водневого електроду

Матеріал електроду	Кисле середовище	Лужне середовище
Pt	3,3	3,1
Co	4,33	4,29
Mo	8,25	4,79
W	5,75	–
Fe	5,83	6,9
Co _{74,3} Mo _{10,6} W _{15,1}	3,45	3,65
Co _{70,1} Mo _{16,1} W _{13,8}	3,5	4,55
Co _{68,3} Mo _{18,8} W _{12,9}	3,46	4,34

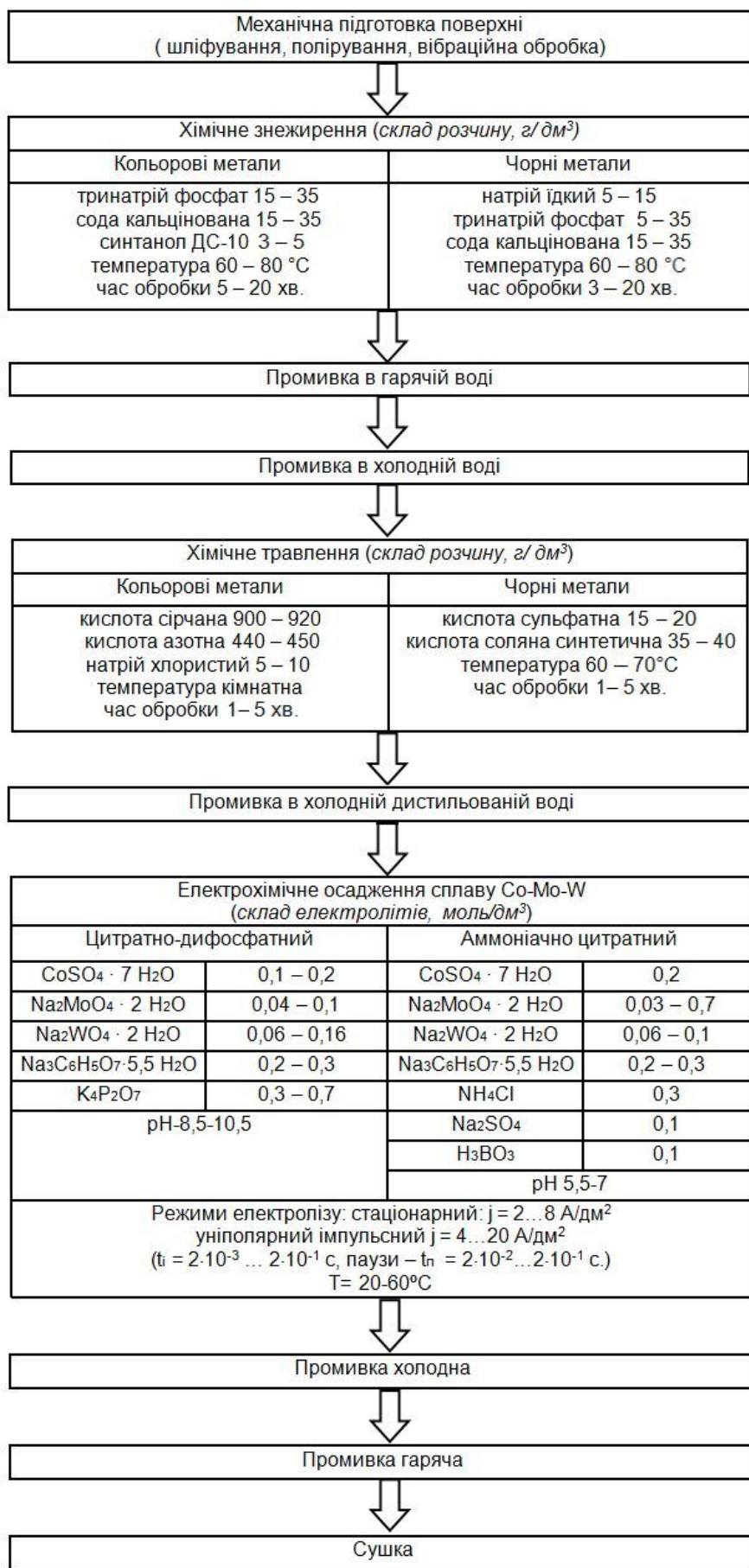


Рисунок 1 – Технологічна схема процесу осадження покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам

Відзначимо, що найвищі значення густини струму обміну були отримані в кислому середовищі (рН 3). Для покриттів складу ω (Mo + W) \sim 30 мас. % значення j_H^0 майже однакові (в порівнянні з платиновим електродом), що безумовно є ознакою синергетичного характеру електрокаталітичних властивостей сплаву.

Мікротвердість сплавів Co-Mo-W ($H_\mu = 3000\text{--}3680$ МПа) в два рази вища, ніж підкладки Ст3 ($H_\mu = 1500\text{--}1600$ МПа), що дає підставу рекомендувати застосовувати покриття сплавом Co-Mo-W для зміцнення сталевих деталей. Універсальної пропорційності між макротвердістю H_V і мікротвердістю H_μ немає, проте відомо співвідношення між цими величинами $H_V = (0,5\text{--}0,9)H_\mu$ (в залежності від прикладеного навантаження), що дозволяє оцінити і зіставити отримані експериментальні дані. Так, мікротвердість (МН/м²) покриттів в залежності від співвідношення компонентів у сплаві становить 450–1100, тоді як для окремих сплавотвірних компонентів значно нижче: H_V (Co) = 130, H_V (W) = 350, H_V (Mo) = 150.

ВИСНОВКИ

Розроблено електроліти та оптимізовано режими електролізу для синтезу якісних покриттів з високою адгезією до підкладки, які знайшли відображення в принциповій технологічній схемі процесу осадження сплаву кобальт-молібден-вольфрам на мідні та сталеві основи. Виявлено нададдитивне (в порівнянні з окремими сплавотвірними компонентами) збільшення електрокаталітичної активності сплаву Co-Mo-W в широкому інтервалі рН. Проведені дослідження дають підстави рекомендувати використання сплавів кобальту з тугоплавкими металами для заміни каталітичних матеріалів на основі металів платинової групи. Гальванохімічні синтезовані потрійні сплави кобальту можуть скласти альтернативу покриттю твердим хромом, що дозволить знизити екологічне навантаження на довкілля (за рахунок зменшення застосування токсичних компонентів та викидів рідких і твердих відходів гальванічного виробництва).

Бібліографічний список

1. Ведь М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко. – Х. : НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с.
2. Электроосаждение сплава кобальт-молибден / В. В. Кузнецов, З. В. Бондаренко, Т. В. Пшеничкина и др. // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 367–372.
3. Свойства покрытий из Co-W сплавов, электроосажденных из цитратных электролитов в присутствии поверхностно-активных веществ / Ж. И. Бобанова, В. И. Петренко, Г. Ф. Володина и др. // Электронная обработка материалов, 2011. – № 6. – С. 17–28.
4. Электрохимическое получение Co-Mo покрытий из цитратных растворов, содержащих ЭДТА: состав, структура, микромеханические свойства / С. П. Сидельникова, Г. Ф. Володина, Д. З. Грабко, А. И. Дикусар // Электронная обработка материалов. – 2007. – № 6. – С. 4–9.
5. Ved M. V. Structure and properties of electrolytic cobalt-tungsten alloy coatings / M. V. Ved, M. D. Sakhnenko, T. M. Bairachna // Functional Materials. – 2008. – V. 15, № 4. – P. 613–617.
6. Экологические аспекты гальванохимических процессов нанесения покрытий сплавами тугоплавких металлов / Ю. К. Гапон, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, Т. А. Ненастина // Экология и промышленность. – 2014. – № 2(39). – С. 74–77.
7. Электроосаждение тройных сплавов кобальта с тугоплавкими металлами / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, Ю.К. Гапон, Т.А. Ненастина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2016. – № 1. – С. 14–21.
8. Закономерности образования комплексов кобальта (II) / Ю. К. Гапон,

- Т. А. Ненасина, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь // Вісник Національного технічного університету «ХПІ» : зб. наук. пр. Серія: Хімія, хімічна технологія і екологія. – Х. : НТУ «ХПІ», 2014. – № 51(1093). – С. 136–140.
9. Functional coatings of ternary alloys of cobalt with refractory metals / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved, Yu. K. Hapon, T. A. Nenastina // Russian Journal of Applied Chemistry. – Vol. 88, № 12. – P. 1941–1945 (2015).
 10. Влияние режимов электролиза на состав и морфологию тернарных сплавов Co-Mo-W(Zr,Ag) / Н. Д. Сахненко, М. А. Глушкова, Ю. К. Гапон, М. А. Козяр // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 4. – С. 140–144.
 11. Structure and properties of electrolytic Cobalt-Tungsten alloy coatings / M. V. Ved, M. D. Sakhnenko, T. M. Bairachna, M. V. Tkachenko // Functional Materials. – V. 15, № 4. – P. 613–617 (2008).
 12. Фрумкин А. Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода / А. Н. Фрумкин. – М. : Наука, 1988. – 240 с.