

Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук,
старш. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,

Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

А.С. ШЕПЕЛЕНКО, мл. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,

Л.П. ФОМИНА, канд. физ.-мат. наук, старш. научн. сотр., НТУ «ХПИ»

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ЖЕЛЕЗО-ВОЛЬФРАМ НЕСТАЦИОНАРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Наведено результати досліджень електрохімічного одержання сплаву залізо-вольфрам з кислого хлоридного розчину. Визначено вплив режиму імпульсного електролізу на фізико-хімічні властивості та склад покриттів.

Представлены результаты исследований электрохимического получения сплава железо-вольфрам из кислого хлоридного раствора. Определено влияние режима импульсного электролиза на физико-химические свойства и состав покрытий.

Results of obtaining alloys electrochemical studies from acidic chloride solution are given. The influence of pulsed electrolysis modes on physical and chemical properties and composition of coatings is identified.

Актуальной проблемой является создание функциональных покрытий с прогнозируемыми свойствами. Среди таких материалов значимое место занимают электролитические сплавы железа вследствие его доступности и дешевизны. Наиболее важным направлением исследований является замена такими сплавами дефицитных материалов, в первую очередь на основе никеля и кобальта. Перспективными для этих целей могут оказаться сплавы железа с вольфрамом, однако их электросинтез и свойства изучены не достаточно.

Структура, свойства и состав электрохимически осажденных сплавов, а также выход по току существенным образом зависят от условий их осаждения. Сплавы вольфрама с металлами группы железа получают из электролитов, в которых вольфрам присутствует в виде иона вольфрамата [1]. Осадки обычно обладают высокой твердостью, имеют высокие внутренние напряжения, хрупки, но износостойки. Покрытия сплавом железо-вольфрам отличаются высокой коррозионной стойкостью в различных средах. Содержание вольфрама в сплаве повышается с увеличением отношения концентраций металлов $W : Fe$ в электролите, ростом температуры и плотности тока [2].

Методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа исследованы взаимосвязь состава, морфологии и свойств покрытий сплавов Fe-W, осажденных на постоянном токе из цитратно-аммиачного электролита. Показано, что структура получаемых покрытий сплавов Fe-W является нанокристаллической, аморфной (размеры блоков 3 – 4 нм).

Однако актуальной остается задача снижения рабочих температур электролиза, а также интенсификация осаждения сплавов Fe-W с прогнозируемым соотношением компонентов за счет использования нестационарных режимов электролиза, что и составило предмет исследования. Поляризационные зависимости получали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, скорость сканирования потенциала – 10 мВ/с. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлоридсеребряный полуэлемент. Сплав Fe-W наносили из электролита, г/дм³: FeCl₂·4H₂O – 200, Na₂WO₄ ·2H₂O – 100, кислота лимонная – 20, кислота аскорбиновая – 2.

В процессе электролиза pH поддерживали в диапазоне 1,5 ÷ 2,0. Материалом подложки была сталь 08 кп. Образцы – прямоугольные пластинки, которые предварительно шлифовали и обезжиривали. Анодное травление проводили в вышеуказанном электролите при 5 А/дм² [3]. Состав сплавов Fe-W определяли рентгеновским универсальным техническим спектрометре “СПРУТ”.

Осаждение сплава Fe-W вели переменным асимметричным током частотой 50 Гц при температуре электролита 25 ± 1 °С. Катодная плотность тока составляла 10 А/дм², в то время как амплитуду анодной составляющей в течение первых 5 минут уменьшали с 15 до 2,5 А/дм². Для предотвращения роста дендритов на заключительной стадии формирования покрытия соотношение катодной составляющей тока к анодной (К) уменьшали до пяти [4].

Для оценки возможности использования вольфрама в качестве растворимого анода проводили поляризационные испытания.

На циклической поляризационной зависимости в электролите, используемом для осаждения сплава железо-вольфрам (рисунок (а)) при катодной поляризации наблюдали участок с предельной плотностью тока 35 А/дм² при потенциалах 1,05 – 1,15 В. При изменении направления сканирования потенциала в анодную область на вольтамперограмме наблюдали экспоненциальный рост при изменении потенциала, а при достижении значения потенциала -0,6 В отмечено растворение сплава. Максимум плотности тока растворения сплава, осажденного при катодной поляризации, достигается при потенциале

-0,026 В и составляет 60,0 А/дм². Изменение направления сканирования потенциала в катодную область приводит к растворению вольфрамового электрода. При этом наблюдается линейная зависимость, которая при низких плотностях тока переходит в экспоненциальную. Следовательно вольфрам можно использовать в качестве растворимого анода в исследованном электролите.

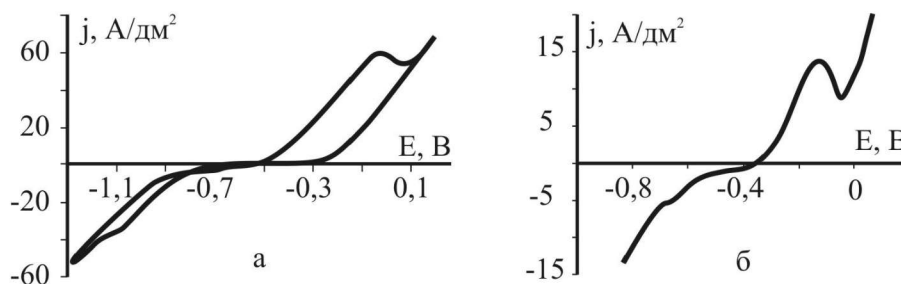


Рисунок – Потенциодинамические зависимости вольфрамового (а) и стального (б) электрода в электролите осаждения сплава железо-вольфрам

Поляризационная зависимость для стального электрода в электролите осаждения сплава железо-вольфрам (рисунок (б)), при катодной поляризации характеризуется наличием участка с предельной плотностью тока 5 А/дм² при потенциале -0,65 В. При достижении значения потенциала -0,32 В наблюдалось растворение сплава, для которого максимум плотности тока 14,0 А/дм² достигался при потенциале -0,15 В. Затем происходило снижение тока и при потенциале -0,05 В наблюдали растворение стального электрода.

Для интенсификации процесса осаждения сплавов Fe-W использовали нестационарные режимы электролиза, плотность тока для которых выбирали из анализа вышеописанных вольтамперограмм. Осаждение сплава Fe-W вели переменным асимметричным током частотой 50 Гц при температуре электролита 25 ± 1 °С. Катодная плотность тока была постоянна, и составляла 10 А/дм², в то время как амплитуду анодной составляющей течение первых 5 минут уменьшали с 15 до 2,5 А/дм². Для предотвращения роста дендритов на заключительной стадии формирования покрытия соотношение катодной составляющей тока к анодной уменьшали до пяти [4]. Осаждение проводили в течение 30 – 60 мин. Ранее нами было установлено, что варьированием величины соотношения катодной плотности тока к анодной можно получить покрытия различной структуры с прогнозируемыми свойствами [3, 4].

Выход по току при осаждении сплава железо-вольфрам в исследованном диапазоне плотностей тока изменялся от 76 до 98 % и монотонно возрастал при повышении средней плотности тока, при этом микротвердость получен-

ных осадков симбатно изменялась от 550 до 630 единиц по Виккерсу. С увеличением частоты импульсов от 10 до 50 Гц выход по току сплава повышался на 15%. Концентрация железа в сплаве уменьшается от 90,1 до 86,3 % с ростом средней плотности тока.

Рентгеновским спектральным анализом установлен состав сплава железа-вольфрам (таблица) в зависимости от параметров электролиза. Содержание железа в сплаве уменьшается от 90,1 до 86,3 % при росте средней плотности тока, содержание вольфрама при этом возрастает с 9,9 до 13,7 % . При электролизе с частотой импульсов 10 Гц содержание железа в сплаве несколько ниже, чем при частоте 50 Гц.

Таблица

Режим электролиза и состав сплава Fe-W

Режим электролиза					Склад сплаву, %	
$J_k, \text{A/дм}^2$	$J_a, \text{A/дм}^2$	$J_{\text{ср}}, \text{A/дм}^2$	К	$\tau_{\text{пер}}, \text{с}$	Fe	W
5,5	0,5	2,5	10	0,02	90,1±0,7	9,9±0,4
11,1	1,1	5,0	10	0,02	89,0±0,7	11,0±0,4
16,5	1,5	7,5	10	0,02	87,2±0,7	12,8±0,4
22,2	2,2	10,0	10	0,02	86,4±0,4	13,6±0,5
5,5	0,5	2,5	10	0,1	87,9±0,7	12,1±0,4
11,1	1,1	5,0	10	0,1	88,3±0,8	11,8±0,5
16,5	1,5	7,5	10	0,1	86,9±0,7	13,1±0,4
22,2	2,2	10,0	10	0,1	86,3±0,7	13,7±0,5

Таким образом, использование нестационарных режимов электролиза при осаждении сплавов Fe-W позволяет направленно регулировать состав и физико-механические свойства полученных осадков при одновременном повышении производительности процесса и снижении удельных энергозатрат за счет повышения выхода по току и оптимизации температурного режима.

Список литературы: 1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическое осаждение, структура и свойства сплава железо-вольфрам / Ю.Д. Гамбург, Е.Н. Захаров, Г.Е. Горюнов // Электрохимия. – 2001. – № 7. – С. 789 – 793. 2. Бобанова Ж.И. Микромеханические и трибологические свойства нанокристаллических покрытий на основе сплавов железа с вольфрамом, полученных из цитратно-аммиачных растворов / Ж.И. Бобанова, А.И. Дикусар, Г. Цесюлис // Электрохимия. – 2009. – № 8. – С. 960 – 966. 3. Александров Ю. Л. Осаждение сплава железо-никель импульсным электролизом / [Ю.Л. Александров, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Л.П. Фомина] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2005. – № 15. – С. 23 – 26. 4. Пат. 45350 Україна, МПК⁸ C25D 3/02, C25D 3/56. Спосіб електролітичного осадження сплаву залізо-вольфрам / Александров Ю.Л., Сахненко М.Д., Ведь М.В.; заявник та власник патенту НТУ «ХПИ». – № u 200904599; заявл. 08.05.09; опубл. 10.11.09, Бюл. № 21.