

УДК 621.35

ПОЛІЛІГАНДНИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИВІВ Co-Mo-WO_x

Ненастіна Тетяна Олександрівна,

доктор технічних наук, професорка, завідувачка кафедри;

Романюк Андрій Дмитрович,

студент;

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Сахненко Микола Дмитрович,

доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри;

Маркова Наталія Борисівна,

старша наукова співробітниця

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

nenastina@ukr.net

Природа, способи формування та властивості композиційних покриттів нерозривно пов'язані між собою та є ланками одного ланцюга. Зокрема попри уявну однозначність існують суттєві відмінності не тільки в структурі та властивостях металургійних і гальванічних композитів, а і концентраційних співвідношеннях компонентів, особливо з огляду на їх перерозподіл у поверхневих шарах і об'ємі матеріалу. Електроосаджені композиційні покриття за своїм фазовим складом, морфологією поверхні, а відповідно, і властивостями значно відрізняються від сплавів, одержаних термічним шляхом, що значно розширює технічні можливості електролітичних сплавів та галузі їх застосування. Вплив головних зовнішніх і внутрішніх чинників на формування складу і властивостей багатокомпонентних покриттів є загальновідомим і логічним [1–4].

Для визначення раціонального складу комплексного цитратно-пірофосфатного електроліту композиційні покриття Co-Mo-WO_x наносили на підкладку з нержавіючої сталі в гальваностатичному режимі. Співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів електроліту Co²⁺:WO₄²⁻:MoO₄²⁻ варіювали в діапазоні 1:1:1–1:2:2 [5].

З полілігандних цитратно-пірофосфатних електролітів за рН 8,5–10,0 осаджуються блискучі однорідні композиційні покриття з високою адгезією до підкладки. Вміст молібдену в складі покриттів, так само як і ВС (рис.1), зростає зі зменшенням концентрацій оксометалатів $c(\text{Co}^{2+})/c(\text{WO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-})$.

Даний факт можна пояснити наступними обставинами: при збільшенні надлишку оксометалатів відбувається їх полімеризація, тому справжня концентрація моноформ оксометалатів, які беруть участь у формуванні

гетероядерних комплексів, знижується, також за високих значень співвідношення комплексоутворювачів, оксометалати можуть виступати в ролі лігандів, що також пояснює невисокий вміст тугоплавких металів в покриттях КЕП сплавами Co-Mo-WO_x.

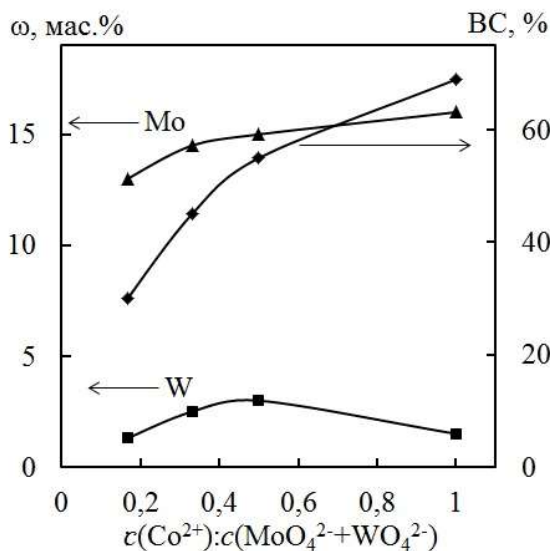


Рисунок 1. Залежність складу композиційних покриттів Co-Mo-WO_x і ВС від співвідношення концентрації комплексотвірників за $i = 4 \text{ А/дм}^2$, рН = 9,0

Невід’ємною складовою визначення раціонального вмісту лігандів в складі електроліту є процедура встановлення впливу їх концентрації на включення та вміст тугоплавких компонентів до складу композиційних покриттів. Під час виконання цієї процедури використовували електроліти зі сталим вмістом комплексотвірників, моль/дм³: $c(\text{Co}^{2+}) = 0,2$; $c(\text{WO}_4^{2-}) = 0,16$; $c(\text{MoO}_4^{2-}) = 0,08$ за рН = 9,5 (рис. 2).

Встановлено, що зростання концентрації натрію цитрат та калію пірофосфат веде до збільшення числа лігандів в складі комплексів і загального негативного заряду частинок. У силу першої причини зростає міцність комплексів і енергетичні ускладнення на стадії розряду, а в силу другої – зростають труднощі на стадії транспортування частинок до поверхні катода (міграційна складова процесу переносу) і, відповідно, відбувається гальмування процесу. Обидві причини ведуть до зниження ВС, оскільки на розряд водню зростання концентрації лігандів істотно не впливає.

Крім того, підвищення концентрації лігандів менш значуще позначається на осадження кобальту, константи утворення комплексів якого зростають в меншій мірі, ніж тугоплавких металів, тому загальний вміст кобальту в складі композиційного покриття в порівнянні з тугоплавкими металами збільшується. Як наслідок, на збагаченій кобальтом поверхні через його високу каталітичну активність в реакції виділення водню вихід за струмом водню зростає.

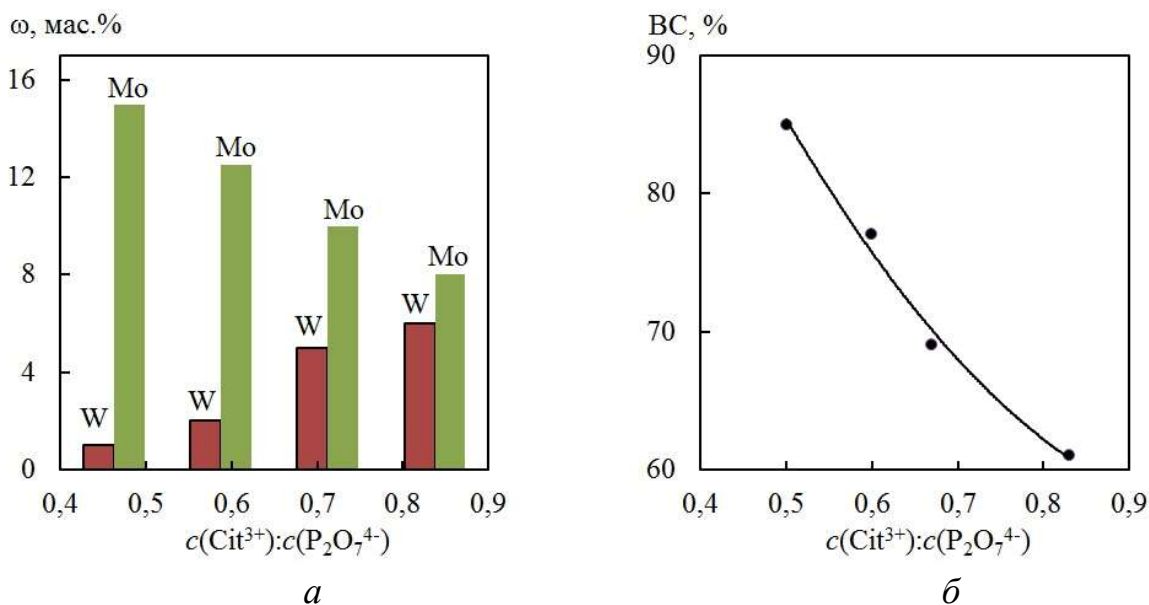


Рисунок 2. Вплив співвідношення концентрацій лігандів на загальний вміст вольфраму і молібдену в композиційних покриттях Co-Mo-WO_x (a) і BC (б) ($i = 4 \text{ A/дм}^2$)

Важливою складовою синтезу якісних композиційних покриттів Co-Mo-WO_x заданого складу є стабільність рН електроліту, оскільки під час підкисленні середовища відбувається полімеризація оксоаніонів, а в лужній області можливе формування гідроксидів і/або гідроксосполук кобальту. Так, зокрема, в діапазоні рН 1–6 формуються покриття з низьким рівнем адгезії до підкладки, низьким вмістом тугоплавких компонентів і виходом за струмом на рівні 15–43 % (рис. 3).

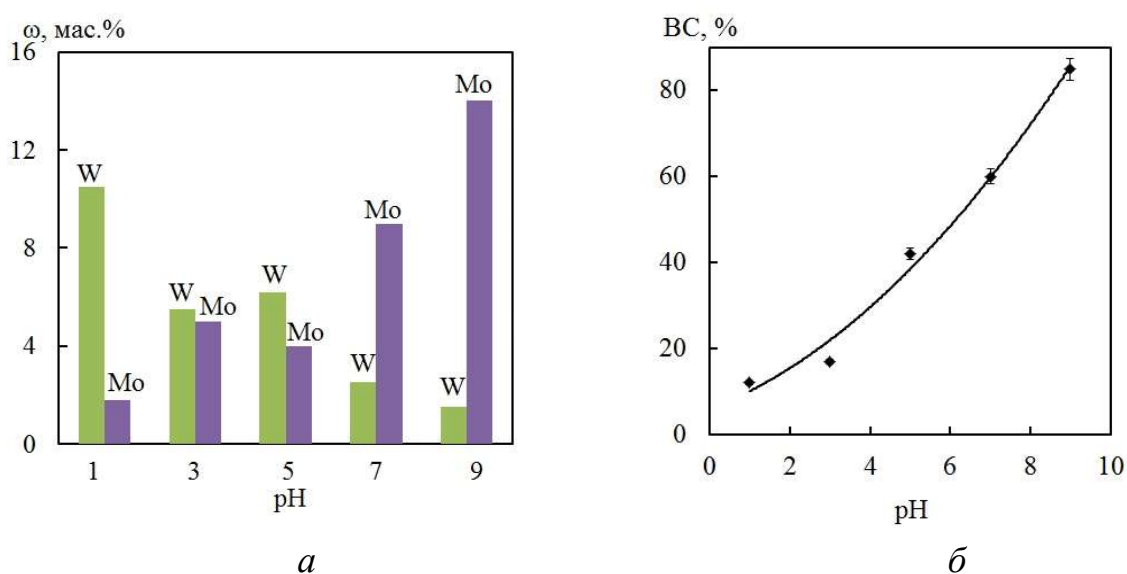


Рисунок 3. Вплив кислотності цитратно-пірофосфатного електроліту на склад композиційних покриттів Co-Mo-WO_x та BC ($i = 4 \text{ A/дм}^2$)

Однак за кислотності розчину електроліту на рівні 8–10 відбувається достатній ріст виходу за струмом та вмісту тугоплавких металів. Цікавим виявився той факт, що загальний вміст тугоплавких компонентів у інтервалі $\text{pH} = 1\text{--}6$ залишається практично постійним $\omega(\text{W} + \text{Mo}) \neq f(\text{pH})$, але по мірі залужування $\omega(\text{Mo})$ збільшується, тоді як $\omega(\text{W})$ зменшується.

Встановлено, що з цитратно-пірофосфатного електроліту формуються композиційні електролітичні покриття Co-Mo-WO_x , вміст тугоплавких компонентів, структура і морфологія поверхні, а також фізико-механічні властивості яких залежать від складу електроліту і умов електролізу.

Для отримання якісних композиційних покриттів Co-Mo-WO_x рекомендується співвідношенням концентрацій компонентів електроліту $c(\text{Co}^{2+})/c(\text{WO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-}) = 1:(1\text{--}2)$ і лігандів $c(\text{Cit}^{3-})/c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) = 1:2$; в діапазоні густини струму $2\text{--}8 \text{ A/дм}^2$ за варіювання температури в інтервалі $293\text{--}333 \text{ K}$. Невисокий вміст вольфраму в складі композиційних матеріалів, осаджених в стаціонарному режимі, надає покриттям дрібнокристалічної структури та знижує рівень внутрішніх напружень.

Список використаних джерел

1. Glushkova M., Bairachna T., Ved M., Sakhnenko M. Electrodeposited cobalt alloys as materials for energy technology. In MRS Proceedings: Cambridge University Press. 2013. No. 1491. mrsf12-1491. <https://doi.org/10.1557/opl.2012.1672>
2. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E.J. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals / Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2012. 48. P. 491–520. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060038>
3. Eliaz N., Gileadi E. Induced codepositio of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals. Modern Aspects of Electrochemistry. 2008. Vol. 42. P. 191–301. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4
4. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. Applied Surface Science. 2018. Vol. 445. P. 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.171>
5. Sakhnenko M.D. Physicomechanical Properties of Composite Electrochemical Coatings and Foils Based on Nickel and Reinforced with Al_2O_3 . Materials Science. 2017. Vol. 53, №3. P. 374–384.