

УДК 621.357

GALVANO-CHEMICAL FORMATION OF A MULTICOMPONENT ALLOY BASED ON COBALT AND REFRACTORY METALS

HAPON YU.K., NENASTINA T.O.*, SAKHNENKO N.D., VED' M.V.
National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute»
** Kharkov National Automobile and Highway University*
hapon@kpi.kharkov.ua

Effects of major parameters of electrolysis on the composition and morphology of the cobalt-molybdenum-tungsten alloy from citrate-pyrophosphate and citrate-ammonium electrolytes have been analysed. It has been shown that the content of component metals in the Co-W-Mo alloy depends on the nature and composition of the electrolyte solution. The influence of electrolysis conditions and regime on the structure and morphology of cobalt alloys with refractory metals has been established. The elemental composition and morphology of the triple cobalt - molybdenum - tungsten coatings have been determined with a scanning electron microscope.

ГАЛЬВАНОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВУ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТА ТА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ

ГАПОН Ю.К., НЕНАСТІНА Т.О.*, САХНЕНКО М.Д., ВЕДЬ М.В.
Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут”

**Харківський національний автомобільно-дорожній університет,*
hapon@kpi.kharkov.ua

Проаналізовано вплив основних параметрів електролізу на склад та морфологію сплаву кобальт-молібден-вольфрам отриманого з цитратно-дифосфатного та цитратно-амоніачного електролітів. За допомогою сканівного електронного мікроскопу досліджено склад і морфологію потрійних покриттів. Було показано, що вміст компонентів в сплаві Co-W-Mo залежить від природи ліганда і співвідношення концентрацій сплавотвірних металів. Встановлено вплив густини струму, а також часу імпульсу та паузи на структуру і морфологію покриттів.

В поточний час значну увагу науковців привертають сплави кобальту, підвищення функціональних властивостей яких досягають легуванням тугоплавкими металами, зокрема, вольфрамом і молібденом. Залежно від співвідношення компонентів таких сплавів їх властивості можуть значною мірою змінюватися: сплави з високим вмістом кобальту проявляють магнітні властивості і можуть бути використані в пристроях запису і зберігання інформації, сплави з високим вмістом молібдену і вольфраму мають високу твердість, хімічну та корозійну стійкість, їх можна використовувати для підвищення зносостійкості деталей машин, що працюють в агресивних середовищах і при високих температурах [1]. Значний вплив на стабільність електроліту, якість покриттів, морфологію поверхні та вихід за струмом має вибір лігандів і їх співвідношення в електроліті [2]. Для осадження бінарних сплавів вольфраму і молібдену з кобальтом частіше всього використовують розчини цитратних, хлоридно-цитратних, дифосфатних і дифосфатно-цитратних комплексів, а введення до складу електроліту динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) сприяє збільшенню вмісту в сплаві тугоплавких компонентів [3].

Метою даної роботи є дослідження умов електроосадження покриттів сплавом Co-Mo-W з нетоксичних комплексних електролітів зі збереженням високого рівня функціональних властивостей, а також визначення їх елементного складу і морфології.

Методологія досліджень

Електроосадження потрійного сплаву на основі кобальту з тугоплавкими металами проводили з полілігандних цитратно-дифосфатного та цитратно-амоніачного електролітів постійним струмом $j = 2...8 \text{ A/дм}^2$ та уніполярним імпульсним струмом амплітудою $j = 4...20 \text{ A/дм}^2$ в діапазоні частот $f = 19...910 \text{ Гц}$, тривалість імпульсу варіювали в межах $t_i = 2 \cdot 10^{-3} \dots 2 \cdot 10^{-1} \text{ с}$, паузи – $t_n = 2 \cdot 10^{-2} \dots 2 \cdot 10^{-1} \text{ с}$.

Імпульсні режими електроосадження здійснювали за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1 з 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, після чого розчини змішували в певній послідовності, ґрунтуючись на результатах дослідження іонних рівноваг. Покриття сплавами наносили на підкладки з міді (М0) і сталі (Ст.3).

Елементний склад і морфологію зразків аналізували за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Зображення поверхні зразків отримували завдяки реєстрації

вторинних електронів (BSE) шляхом сканування електронного пучка по поверхні, що дозволяло з високою роздільною здатністю та контрастністю досліджувати топографію (нерівності) поверхні.

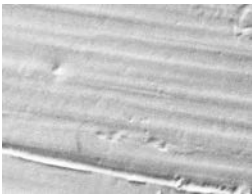
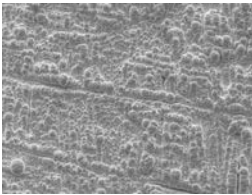
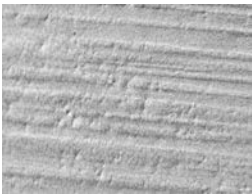

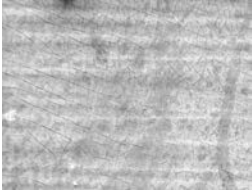
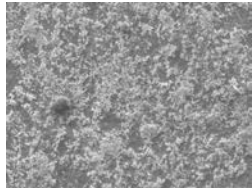
Результати та їх обговорення

Результати дослідження впливу режимів електролізу на склад, структуру і морфологію поверхні електролітичних покриттів Co-Mo-W, а також встановлення їх взаємозв'язку з фізико-механічними і фізико-хімічними властивостями синтезованих сплавів є основою для формування рекомендацій щодо застосування матеріалів.

При дослідженні процесів нанесення покриттів сплавом Co-W-Mo з полілігандних електролітів (таблиця 1) було виявлено ряд особливостей [4]. Так, якщо в ролі одного з лігандів використовувати цитрат-іон, а другого – дифосфат-іон або гідроксид амонію, то можна встановити наступне:

1. З цитратно-дифосфатного електроліту осаджуються покриття з більш високим вмістом молібдену.
2. При осадженні з цитратно-амоніачних розчинів вміст тугоплавких компонентів у сплаві практично однаковий (в діапазоні 10–18%), але у разі використання імпульсного режиму вміст вольфраму різко збільшується.

Таблиця. 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-53,9 Mo- 30,3 W-4,2		Co-62,2 Mo- 12,7 W-17,4
в		Co-52,6 Mo- 30,1 W-5,0		Co-44,1 Mo- 11,2 W-27,8

На мікрофотографіях чітко помітні рівномірність поверхні покриттів сплавом Co–Mo–W з електроліту №1, а також глобулярна структура покриттів, отриманих з розчину №2 при використанні стаціонарного режиму $j = 3 \text{ A/дм}^2$ (а).

Підвищення вмісту тугоплавкого компонента завдяки збільшенню густини струму $j=6 \text{ A/дм}^2$ (б) та використання імпульсного режиму $j = 10 \text{ A/дм}^2$ (в) в сплавах призводить до появи мережі тріщин (№1, в) або аморфізації покриттів (№2, в), яка візуалізується як поступове зменшення розміру зерна з ростом вмісту вольфраму та молібдену в сплаві [5]. Склад та вихід за струмом сплаву, отриманого з цитратно-дифосфатного електроліту в імпульсному режимі на мідну підкладку, наведено на рисунку.

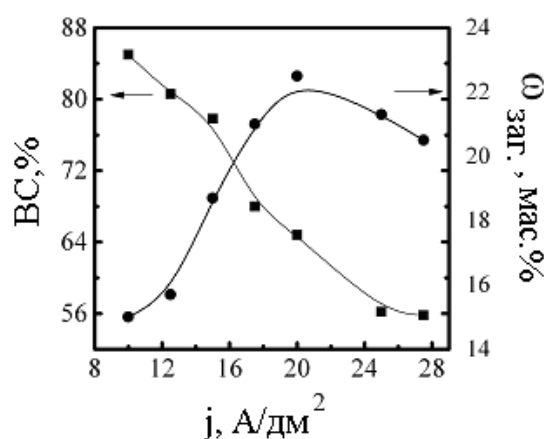


Рисунок. Залежність ВС і загального вмісту вольфраму та молібдену ($\omega_{\text{заг.}}$) у сплаві Co-Mo-W від густини струму (час імпульсу 2 мс, час паузи 10 мс).

Аналіз елементного складу покриттів показує, що загальний вміст сплавотвірних металів становить 83-92 мас.%, а кисню та вуглецю, які входять також до складу сплаву – 8-18%. Логічно припустити, що отриманий сплав являє собою твердий розчин Co-Mo-W, який може включати різні інтерметалеві сполуки (наприклад, CoW, CoMo або Co₃W, Co₃Mo), а також інші можливі поєднання зазначених елементів [6]. Такими потенційно можливими сполуками можуть бути карбіди вольфраму, молібдену або оксиди кобальту, молібдену і вольфраму [7]. З огляду на високу твердість карбідів і оксидів Co, Mo і W, можна припустити, що їх присутність в електролітичному сплаві сприятиме зміцненню одержуваних покриттів.

Висновки

Досліджено процеси електроосадження багатоконпонентних сплавів на основі кобальту і встановлено, що з полілігандних

електролітів можна наносити якісні покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам з вмістом тугоплавких металів до 21-35 мас.%. Покриття, отримані з цитратно-дифосфатного електроліту, більш рівномірні, але вміст тугоплавких металів менший, ніж у покриттів з цитратно-амоніачного розчину. За результатами досліджень впливу режимів електролізу на його ефективність встановлено, що вихід за струмом сплаву, осадженого в імпульсному режимі, є достатньо високим і становить 56-88 %, що з урахуванням значно вищих, у порівнянні з гальваностатичним, робочих густин струму робить нестационарний режим більш привабливим. Доведено, що завдяки комплексу фізико-хімічних властивостей сплавотвірних елементів та їх сполук спрямований синтез сплаву Co-Mo-W є перспективним методом зміцнення поверхні і підвищення її зносостійкості та корозійної стійкості.

Перелік посилань

- [1] Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Гапон Ю.К., Ненастина Т.А., Электроосаждение тройных сплавов кобальта с тугоплавкими металлами, Гальванотехника и обработка поверхности, №1, С.14 - 21, (2016).
- [2] Байрачная Т.Н., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Электролитические сплавы вольфрама: получение и свойства, Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2013.
- [3] Сидельникова С.П., Володина Г.Ф., Грабко Д.З., Дикусар А.И., Электрохимическое получение Co-Mo покрытий из цитратных растворов, содержащих ЭДТА: состав, структура, микромеханические свойства, Электронная обработка материалов, №6, С. 4–9, (2007).
- [4] Sakhnenko N. D., Ved M. V., Hapon Yu. K., Nenastina T. A., Functional coatings of ternary alloys of cobalt with refractory metals, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 88, №. 12, pp. 1941–1945, (2015).
- [5] Ved M. V., Sakhnenko M. D., Bairachna T. M., Tkachenko M. V., Structure and properties of electrolytic Cobalt-Tungsten alloy coatings, Functional Materials, V.15, № 4, pp. 613 – 617, (2008).
- [6] Барабаш О. М. Коваль Ю. Н., Кристаллическая структура металлов и сплавов, К. : Наук. думка, 1986.
- [7] Грабко Д.З., Дикусар А.И., Петренко В.И., Харя Е.Е., Шикимака О.А., Микромеханические свойства электролитических сплавов Co-W, получаемых при осаждении в импульсных условиях, Электронная обработка материалов, № 1, С. 16–23, (2007).