

**УДК 574, 621.357**

**Ю.К. ГАПОН**, аспирант, **Н.Д. САХНЕНКО**, докт. техн. наук, профессор, **М.В. ВЕДЬ**, докт. техн. наук, профессор  
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков  
**Т.А. НЕНАСТИНА**, канд. техн. наук, доцент  
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ), г. Харьков

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Предложены гальванические покрытия сплавами как альтернатива покрытиям твердым хромом. Проанализированы результаты исследования гальвanoхимических процессов осаждения сплавов Co-Mo-W из нетоксичных электролитов, а также влияние условий осаждения и состава сплава на микротвердость и морфологию покрытий.

**Ключевые слова:** микротвердость покрытий, нетоксичный электролит, окружающая природная среда, сплав кобальт-молибден-вольфрам, хром.

В последнее время значительно возрос интерес к материалам с высоким уровнем свойств – прочным, коррозионно-стойким, катализически активным, процессы синтеза которых минимизируют техногенную нагрузку на окружающую природную среду (ОПС). Для изделий, которые предполагается эксплуатировать в жестких условиях, применяют покрытия хромом, отличающиеся высокой микротвердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью, а также декоративными свойствами. Вместе с тем традиционное хромирование проводят в растворах электролитов на основе соединений шестивалентного хрома Cr (VI), из-за высокой токсичности и канцерогенных свойств которого этот процесс относится к гальваническому производству I класса опасности [1]. Возможной альтернативой такому покрытию являются гальванические сплавы на основе тугоплавких металлов, в частности вольфрама и молибдена, которые по своим эксплуатационным свойствам не уступают хрому.

Электролитические покрытия тугоплавкими металлами из водных растворов можно получать только в виде

сплавов с металлами подгруппы железа (Fe, Co, Ni), причем для их нанесения используются нетоксичные растворы вольфраматов и молибдатов [2, 3]. С другой стороны, применение именно гальвanoхимических методов позволяет осуществлять рециклинг вторичного вольфрамосодержащего сырья с последующим получением целевого продукта, т.е. создавать замкнутые производственные циклы, минимизирующие загрязнение ОПС отходами производства.

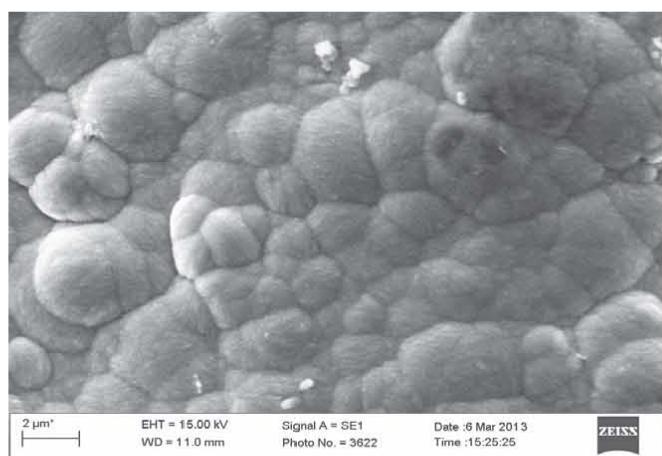
Одним из условий совместного осаждения металлов различной природы в сплав является сближение их равновесных потенциалов, которое чаще всего достигается введением в состав электролита одного либо нескольких лигандов. Известны составы электролитов для осаждения тернарных сплавов Co-Mo-W на основе хлорида аммония, дифосфат- и цитрат-ионов [4, 5]. Нами предложено наносить покрытия сплавами варьируемого состава и толщины из аммиачно-цитратного электролита [6]. Для исследования такой возможности растворы электролитов готовили из реактивов квалификаций «х.ч.» и «ч.д.а.»



на дистиллированной воде. Импульсный электролиз проводили в герметичной трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8. В качестве рабочего электрода использовали стальную пластину марки Ст.3; вспомогательным электродом служил кобальт. Подготовку электродов проводили по известной методике [7, 8]. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода для сравнения с последующим пересчетом по н.в.э. Покрытия осаждали при температуре 40 °C, регулируя амплитуду тока, частоту и скважность импульсов соответственно в интервалах  $j_k = 4,0-12,5 \text{ A/dm}^2$ ,  $f = 1-10^2 \text{ Гц}$  и  $Q = 2-45$  [5].

Для исследования микроструктуры образцов использовали сканирующий электронный микроскоп ZEISS EVO 40XVP. Изображения поверхности образцов (рис. 1) получали путем ее сканирования электронным пучком и регистрации вторичных электронов (BSE), что позволило исследовать топографию (неровности) поверхности с высоким разрешением и хорошей контрастностью. Для обработки изображений использовали программную среду SmartSEM. Химический состав поверхности исследовали с помощью анализа характеристического рентгеновского спектра, который регистрировали энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350. Возбуждение рентгеновского излучения осуществляли облучением образцов пучком электронов с энергией 15 кэВ.

Микротвердость по Виккерсу ( $H_v$ ) покрытий сплавами Co-Mo-W, а также материала подложки определяли методом вдавливания алмазной пирамиды на твердомере ПМТ-3 при нагрузке  $P = 0,2 \text{ кг}$  и времени выдержки 10 с. Эксперимент проводили после 24-часовой выдержки покрытий при комнатной температуре. Значение  $H_v$  вычисляли по формуле  $H_v = 1854 P/d^2$ .



а

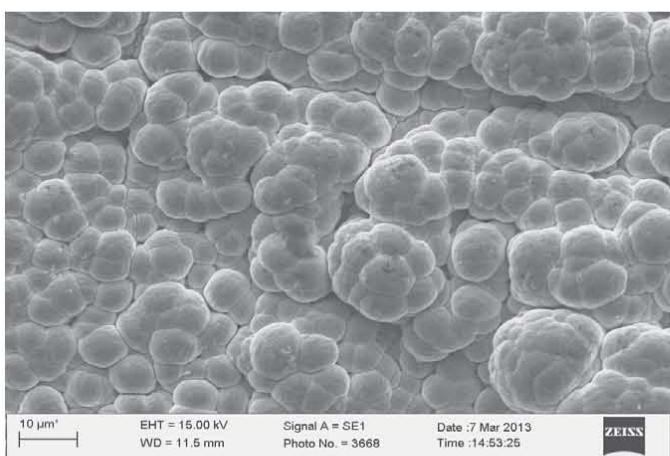
Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности сплава Co-Mo-W, полученного в импульсном режиме при значениях плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> (а) и 10 А/дм<sup>2</sup> (б)

где  $d$  – диагональ вдавливания пирамиды, мкм. Делали измерения минимум в трех точках с последующим усреднением данных при доверительном интервале  $\pm 10$ . Толщина покрытий сплавами для анализа составляла не менее 30 мкм.

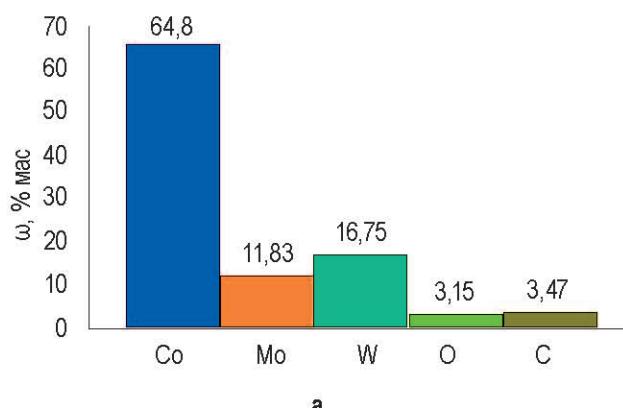
Разработанный электролит стабилен при хранении и эксплуатации и обладает высокой рассеивающей способностью, что позволяет равномерно наносить покрытия на детали сложной конфигурации.

Анализ физико-механических свойств бинарных и тернарных сплавов Co-W, Co-Mo и Co-Mo-W свидетельствует о росте их количественных показателей, что характерно для синергетических сплавов.

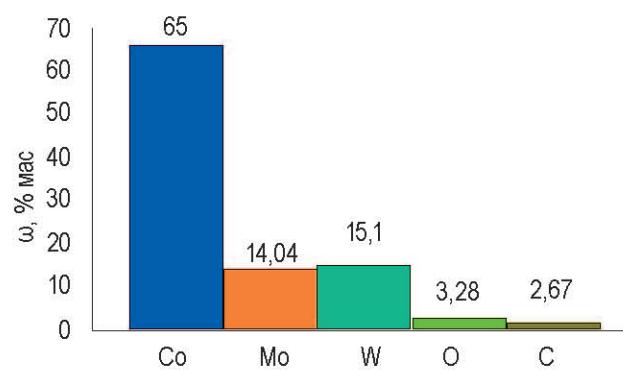
Анализ элементного состава покрытий показывает наличие как сплавообразующих элементов (Co, Mo и W), так и кислорода с углеродом во всех образцах (рис. 2). Логично предположить, что осажденные сплавы, представляющие собой твердый раствор Co-Mo-W, могут включать различные интерметаллические соединения (например, CoW, CoMo или Co<sub>3</sub>W, Co<sub>3</sub>Mo), а также другие возможные соединения указанных элементов [9, 10]. Такими потенциально возможными соединениями могут быть карбиды вольфрама, молибдена или оксиды кобальта, молибдена и вольфрама [11]. Учитывая высокую твердость карбидов и оксидов Co, Mo и W, можно предположить, что их присутствие в электролитическом сплаве будет способствовать упрочнению получаемого покрытия. Если в процессе гальванохимического формирования сплавов наряду с твердым раствором и интерметаллическими соединениями типа Co-Mo-W образуются карбиды и оксиды этих элементов, то направленный синтез таких соединений является перспективным методом упрочнения покрытий, повышения их износостойкости, коррозионной стойкости, а также улучшения других физико-механических свойств.



б



а



б

Рисунок 2 – Химический состав поверхности сплавов Co-Mo-W, полученных в импульсном режиме при значениях плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> (а) и 10 А/дм<sup>2</sup> (б)

Наблюдаемое авторами [11] снижение микротвердости покрытий при росте содержания кислорода и углерода в осадке является серьезным ограничением для получения слоев с требуемыми механическими свойствами (указанная особенность характерна для всех монолигандных цитратных электролитов).

Микротвердость покрытий Co-Mo-W, сформированных из аммиачно-цитратного электролита, в зависимости от соотношения компонентов в сплаве составляет 350–1100 МН/м<sup>2</sup> (табл. 1), в то время как для отдельных сплавообразующих компонентов ее значения намного ниже: H<sub>v</sub>(Co) = 130, H<sub>v</sub>(W) = 350, H<sub>v</sub>(Mo) = 150. Очевидно, в данном случае имеет место синергетический эффект.

Следует отметить, что применение импульсного электролиза позволяет повысить микротвердость покрытий по сравнению с использованием гальваностатического режима нанесения сплава идентичного состава.

**Таблица 1 – Микротвердость по Виккерсу электролитических покрытий сплавами Co-Mo-W**

ω(Mo), мас. %	ω(W), мас. %	H <sub>v</sub> , МН/м <sup>2</sup>
0	21,0	479
0	100	350
10,6	15,1	350
16,1	13,8	420
18,8	12,9	1100

Микротвердость покрытий сплавами Co-Mo-W возрастает с увеличением общего содержания тугоплавких компонентов. Для сравнения отметим, что микротвердость электролитических покрытий хромом, в технологии которых участвуют растворы на основе соединений Cr (VI), находится в диапазоне значений 700–850 МН/м<sup>2</sup> (в зависимости от условий и режимов электролиза).

## ВЫВОДЫ

Показано, что гальванохимически синтезированные трехкомпонентные сплавы на основе кобальта с тугоплавкими металлами могут служить альтернативой покрытиям на основе хрома. Состав и структуру при этом можно регулировать с помощью импульсных режимов электролиза. Применение предложенных сплавов позволяет снизить нагрузку на ОПС вследствие уменьшения сбросов жидких и твердых отходов гальванического производства.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Костин Н. А. Импульсный электролиз сплавов / Н. А. Костин, В. С. Кублановский. – К. : Наукова думка, 1996. – 202 с.
2. Podlaha E. J. Induced codeposition : III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron / E. J. Podlaha D. Landolt // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144. – P. 1672–1677.
3. Design of acidic Ni-Mo alloy plating baths using a set of apparent equilibrium constants / K. Murase, M. Ogawa, T. Hirato, Y. Awakura // J. Electrochem. Soc. – 2004. – V. 151, № 112. – P. 798–805.
4. Krohn A. Electrodeposition of Cobalt-Molybdenum Alloys / A. Krohn, T. M. Brown // J. Electrochem. Soc. – 1961. – V. 108. № 1. – P. 60–70.
5. 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.
6. Патент 81121 Україна, МПК C25D3/56. Електроліт для формування покріттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам /



- Сахненко М. Д., Ведь М. В., Зюбанова С. І., Гапон Ю. К. ; заявник і володілець патенту НТУ «ХПІ». – № u201214024, заявл. 10.12.12 ; опубл. 25.06.13, Бюл. № 12. – 5 с.
7. **Ведь М. В.** Электрохимическая формообразующая обработка поверхности коррозионностойких сплавов / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, Е. В. Богоявленская [и др.] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2006. – № 3. – С. 123–127.
  8. **Дамаскин Б. Б.** Практикум по электрохимии / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Б. И. Подловченко. – М. : Высшая школа, 1991. – 288 с.
  9. **Барабаш О. М.** Кристаллическая структура металлов и сплавов / О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль. – К. : Наук. думка, 1986. – 598 с.
  10. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник ; под общ. ред. Н. П. Лякишева : в 3 т. Т. 2. – М. : Машиностроение, 1997. – 1024 с.
  11. Микромеханические свойства электролитических сплавов Co-W, получаемых при осаждении в импульсных условиях / Д. З. Грабко, А. И. Дикусар, В. И. Петренко, Е. Е. Харя, О. А. Шикимака // Электронная обработка материалов. – 2007. – № 1. – С. 16–23.

*Поступила в редакцию 09.04.2014*

Запропоновано гальванічні покриття сплавами як альтернатива покриттям твердим хромом. Проаналізовано результати дослідження гальванохімічних процесів осадження сплавів Co-Mo-W з нетоксичних електролітів, а також вплив умов осадження і складу сплаву на мікротвердість і морфологію покріттів.

Galvanic coatings by alloys as alternative of hard chrome plating are offered. One be analyzed investigation results for galvanic-chemical processes for Co-Mo-W alloy deposition from non-toxic electrolytes as well as influence of deposition conditions and alloy composition on microhardness and morphology of coatings.