

УДК 544.652:546.11+544.654.2

С.В.Бик, О.Л.Берсірова, В.С.Кублановський

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ СПЛАВУ Ni—W З ЦИТРАТНО-ПРОФОСФАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Запропоновано полілігандний цитратно-пірофосфатний електроліт для отримання якісних однорідних покриттів сплавом нікель—вольфрам. Встановлено вплив зміни параметрів електролізу (густина струму, рН, температура) на вміст вольфраму у сплаві. На мідній підкладці отримано покриття Ni—W із високою адгезією до основи, які мають високу корозійну стійкість. Встановлено, що перепадна напруга виділення водню на сплаві нікель—вольфрам, отриманому з цитратно-пірофосфатного електроліту, є нижчою, ніж на платині, за рахунок появи так званого спілловер-ефекту. Виявлено електрокаталітичні властивості сплаву нікель—вольфрам у реакції окислення етанолу, що може бути використано для заміни благородних металів у розробках ефективних електродів для паливних елементів.

ВСТУП. Нині особливе значення набуває розробка нових видів покриттів, що характеризуються підвищеною твердістю, зносостійкістю, корозійною стійкістю, каталітичною активністю та іншими цінними експлуатаційними властивостями [1, 2]. Одним з найкращих корозійностійких та твердих покриттів є покриття хромом. Проте електроліти на основі Cr^{+6} через їх високу токсичність та канцерогенність, згідно з новими вимогами, необхідно замінювати іншими.

Твердість, зносостійкість, корозійна стійкість, жаростійкість сплавів нікель—вольфрам можуть бути кращими у порівнянні з аналогічними властивостями хромових покриттів. Це пов'язано з тим, що вольфрам має найвищу температуру плавлення (3410°C), найменший коефіцієнт лінійного розширення, найвищу границю міцності.

Для заміни хромових покриттів можуть бути застосовані електрохімічні сплави нікель—вольфрам певної структури, які часто мають у декілька разів кращі характеристики по зносостійкості, твердості, корозійній стійкості, каталітичній активності у порівнянні з окремими складовими компонентами, а також, на відміну від інших покриттів, є стійкими при високих температурах.

На сьогодні найбільш дослідженими є способи отримання електролітичних сплавів Ni—W із цитратних та цитратно-аміачних електролітів. Проте застосування сплавів нікель—вольфрам ще не є широко розповсюдженим через відсутність шляхів отримання постійності вмісту ком-

понентів у сплаві та недостатню стабільність електролітів при їх тривалій експлуатації [3]. Використання електроліту полілігандного складу, що містив би, окрім цитратних солей, ще й інші, наприклад пірофосфатні, дозволятиме отримувати сплави із високим вмістом тугоплавкого вольфраму, зменшити кількість неметалічних включень та забезпечити відсутність дефектів у вигляді мікротріщин, що характерно для осадів з інших електролітів [4].

Електроосадження сплаву нікель—вольфрам суттєво залежить від режиму електролізу (рН, температура, густина струму та його періодичність, накладання додаткового електростатичного поля, використання розділених анодів), а також від складу електроліту. Керуючи складом електроліту та режимом електролізу, змінюючи при цьому склад прикатодної плівки, можна більш точно прогнозувати і отримувати сплави із бажаним вмістом тугоплавкого компоненту.

Метою цієї роботи є отримання якісних покриттів сплавом нікель—вольфрам та покриттів із каталітичними властивостями із запропонованого нами полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для осадження сплавів нікель—вольфрам використовували електроліт наступного складу, моль·л⁻¹: NiSO_4 —0.1, Na_2WO_4 —0.1, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ —0.2, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ —0.2, Na_2SO_4 —0.5; рН 9.5. Як підкладку для нанесення покриття зас тосовували мідну фольгу, анодами служили платинові пластини.

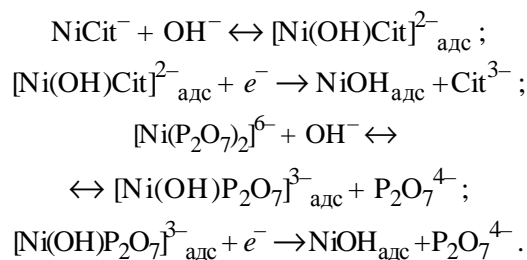
© С.В.Бик, О.Л.Берсірова, В.С.Кублановський, 2013

Стаціонарні та нестаціонарні поляризаційні криві отримували за допомогою потенціостату ПИ-50-1 із програматором ПР-8 у термостатованій комірці ЯСЕ-2. Робочим електродом служило попередньо нанесене покриття нікель—вольфрам. Як допоміжний електрод використовувалася платина. Всі вимірювання потенціалів здійснювали відносно хлор-срібного електрода порівняння.

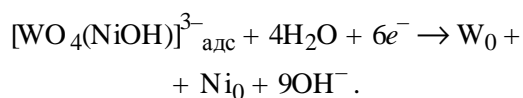
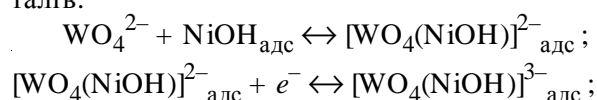
Процес електроосадження сплаву нікель—вольфрам складається із трьох парціальних складових: електроосадження нікелю, виділення водню та співосадження вольфраму у сплав із поверхневого прикатодного шару. Тому в залежності від умов електролізу можна отримати різні за складом, властивостями та структурою покриття сплавом.

Використовуючи раніше розроблену та підтверджену радикально-плівкову теорію співосадження тугоплавких металів з елементами підгрупи заліза [5, 6] та застосувавши її для запропонованого нами цитратно-пірофосфатного електролізу, можна записати наступний механізм процесів, що відбуваються при електроосадженні сплаву нікель—вольфрам. При виділенні водню за рахунок підлужування прикатодного шару іони цитрату та пірофосфату нікелю при таких значеннях рН починають розпадатися, внаслідок чого іонний склад біля катода відрізняється від об'ємного.

За рахунок зміни рН у прикатодному шарі із цитратних та пірофосфатних комплексів нікелю утворюються адсорбовані радикали нікель гідроксиду:



Нікель гідроксидний радикал адсорбує вольфрамат-іон, утворюючи поверхневу плівку, з якої відбувається співосадження металів:



Порівнюючи електронні мікрофотографії морфології поверхні, отримані при різних режимах електроосадження покриттів сплавом нікель—вольфрам, можна помітити, що при густині струму $0.75 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ покриття повторюють структуру металу, на який наносяться (рис. 1, а, в). При підвищенні густини струму покриття утворюють більш рівномірну гладку поверхню (рис. 1, б, г). Проте при низькій температурі та високій густині струму можуть з'являтися наскрізні піттинги (рис. 1, б).

За допомогою рентгено-флуоресцентного аналізу було визначено кількісний склад сплавів нікель—вольфрам, отриманих при різних режимах електроосадження. При співвідношенні концентрації вихідних солей металів Ni:W у розчині електролізу 1:1 (0.1 М) вміст вольфраму при підвищенні температури від 40 до 60 °С зростає з 12 до 15 % мас. Підвищення густини струму при рН 9.5 з 0.75 до 1.50 $\text{А}\cdot\text{дм}^{-2}$ веде до суттєвого зниження вмісту вольфраму у сплаві, що можна пояснити руйнуванням плівки за рахунок суттєво-

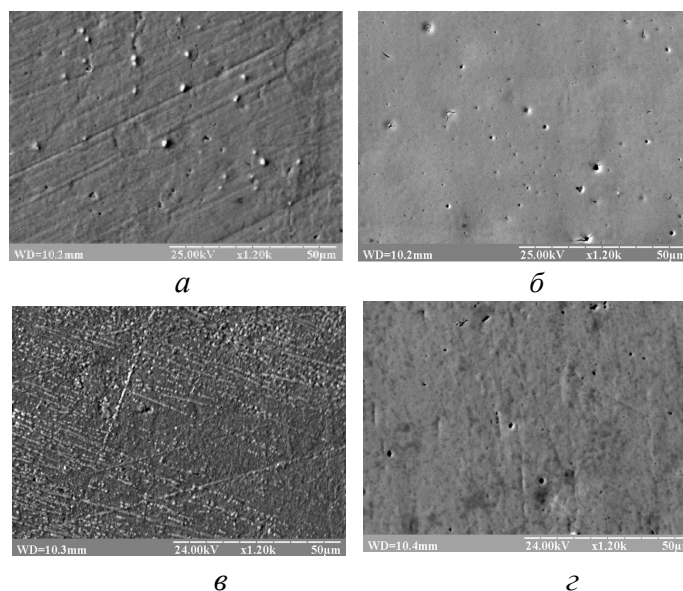


Рис. 1. Мікрофотографії покриттів нікель—вольфрам, отриманих при різних режимах електроосадження: а — $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, рН 9.5, $j = 0.75 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$; б — $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, рН 9.5, $j = 1.5 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$; в — $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, рН 9.5, $j = 0.75 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$; г — $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, рН 7.5, $j = 3 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$.

го зростання швидкості виділення водню та підлужування прикатодного шару. Виходячи з цього, рН довели до 7.5, що дало змогу зменшити вміст неметалевих включень у сплаві (O, P, S), а також отримувати при високих густинах струму сплави із вмістом вольфраму більше 15 % мас., без погіршення їх структури. Для подальших досліджень було взято за основу електроліт із рН 7.5, а оптимальними параметрами нанесення покриття є густина струму 1—2 А·дм⁻², температура розчину 50—60 °С. З такого електроліту отримані покриття, що характеризуються високою адгезією до мідної підкладки, мають чудовий декоративний вигляд із характерним металевим дзеркальним блиском.

Покриття нікель—вольфрам, навіть малої товщини, характеризуються високою корозійною стійкістю, що було перевірено згідно із стандартизованим методом тестування стійкості захисних покриттів у камері сольового туману ISO 9227. На сталіні зразки із проміжним шаром міді товщиною 3—6 мкм було нанесено електролітичний сплав нікель—вольфрам товщиною 1—1.5 мкм. Такі покриття витримували перебування у камері більше 200 год без будь-яких змін стану поверхні, що свідчить про суцільність покриття та його високу корозійну стійкість.

Для дослідження та вивчення електрокаталітичних властивостей отриманого покриття сплавом нікель—вольфрам його було використано як робочий електрод у реакції виділення водню. Відомо, що перенапряга виділення водню на деяких сплавах може бути меншою, ніж на платині. Перенапряга виділення водню на сплаві Ni—W, отриманому нами із цитратно-пірофосфатного електроліту, виявилася значно меншою, ніж на гладкій платині.

На рис. 2, *a* наведено вольтамперограми, отримані на електроосадженому нікель-вольфрамовому сплаві та на платині у розчині 1 М Н₂SO₄. З початкових ділянок цих поляризаційних залежностей у напівлогарифмічних координатах (рис. 2, *б*) було розраховано основні кінетичні параметри електродного процесу — коефіцієнти *a* та *b* у рівнянні Тафеля.

При порівнянні вольтамперограм на сплаві Ni—W та платині (рис. 2, *a*), помітно, що при однаковій напрузі струм виділення водню на сплаві у декілька разів більший, ніж на платині.

Таку низьку перенапрягу виділення водню

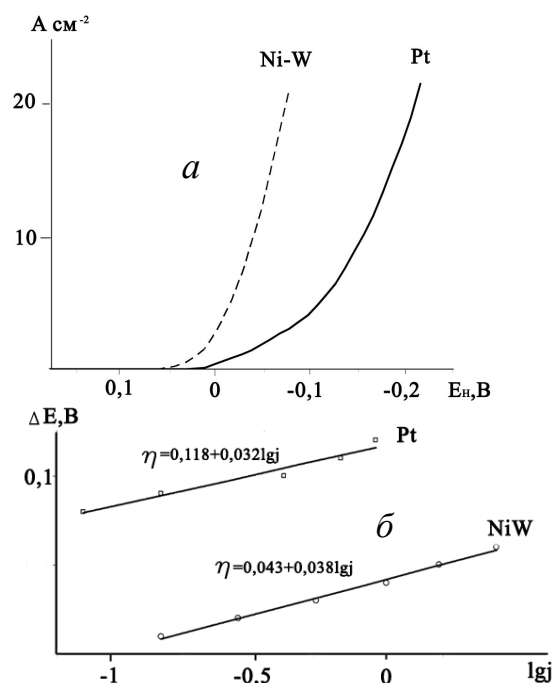
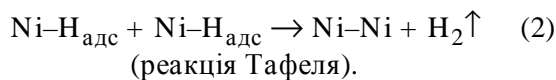
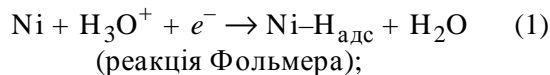


Рис. 2. Стаціонарні вольтамперометричні залежності для платини та сплаву нікель—вольфрам у розчині 1 М Н₂SO₄ (*a*) та їх обробка у координатах електрохімічної кінетики (*б*). *t* = 20 °С.

на сплаві можна пояснити, використовуючи теорію виділення водню на окремих металах. На нікелі найбільш ймовірним є сповільнення стадії розряду іонів гідроксонію (1) із наступним швидким видаленням водню по реакції рекомбінації (2), механізм Фольмера—Тафеля (рис. 3, шлях реакції ABCD, де E_1' — енергія активації переносу першого електрона, реакція Фольмера; E_2' — енергія активації реакції рекомбінації, реакція Тафеля; $E_1' > E_2'$).



На вольфрамі сповільненою стадією є реакція електрохімічної десорбції з утворенням молекули водню, механізм Фольмера—Гейровського (3)—(4) (рис. 3, шлях реакції АВ'С'D, де E_1'' — енергія активації переносу першого електрона, реакція Фольмера; E_2'' — енергія активації електрохімічної десорбції з утворенням молекули водню; реакція Гейровського; $E_2'' > E_1''$).

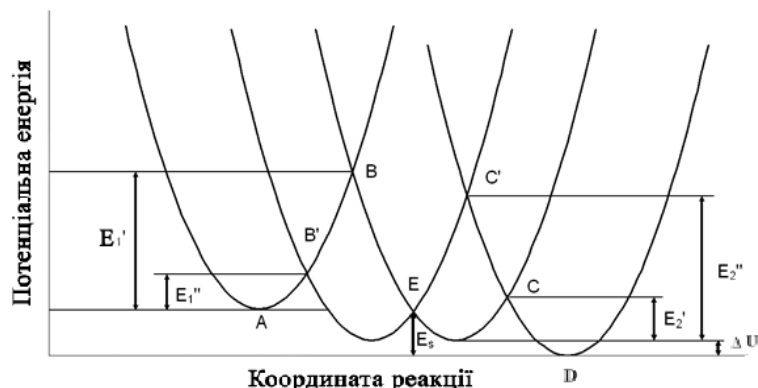
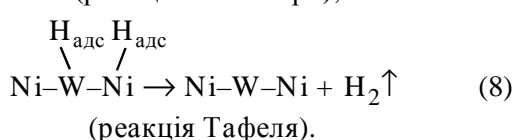
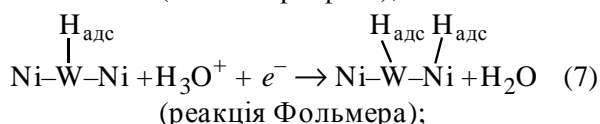
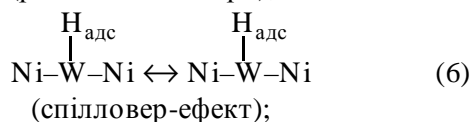
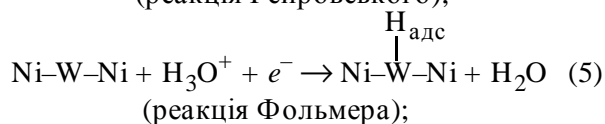
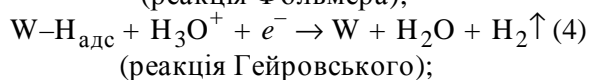
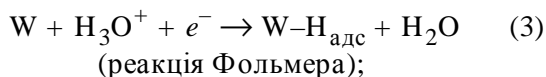


Рис. 3. Схематичне зображення електронних термів, що показують шляхи перебігу двохелектронної реакції виділення водню на сплаві нікель—вольфрам та його окремих металах.



На сплаві нікель—вольфрам спостерігається виділення водню за механізмом Фольмера—Тафеля із проміжною стадією спілловвер-ефекту ((5)–(8)) (ефект перенесення адсорбованого атомарного водню по поверхні сплаву між атомами різних елементів), за рахунок чого знижується енергія активації переносу першого електрона та реакції рекомбінації, зменшується перенапряга і полегшується перебіг усієї реакції виділення водню (рис. 3, шлях реакції АВ'ECD).

Умовами появи електроавтокаталітичного ефекту є низька енергія активації поверхневої ди-

фузії адсорбованих атомів водню E_s та коли $E_1'' + E_2' + \Delta U$, де ΔU — тепловий ефект реакції.

Виходячи із можливості перебігу на сплаві нікель—вольфрам каталітичних реакцій, на циклічних вольтамперограмах у розчині 1 М КОН із додаванням 10 % етилового спирту нами було виявлено струм, що відповідає його окисленню і за величиною є близьким до виявленого на платині. Отже, визначені каталітичні властивості сплаву нікель—вольфрам у реакціях виділення водню та окислення спирту, їх висока корозійна стійкість показують перспективну можливість їхнього використання як матеріалів для паливних елементів.

ВИСНОВКИ. Отримано електролітичні сплави Ni—W на мідній основі із розробленого полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту в діапазоні $j = 1-5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ і при температурі 15–60 °С. Встановлені оптимальні умови електроосадження ($j = 2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, рН 7.5), за яких спостерігались найвищі значення величин корозійної стійкості. Методом електронної мікроскопії досліджено морфологію отриманих покриттів, яка змінюється в залежності від струму осадження та температури. Встановлено механізм виділення водню на сплаві Ni—W, який відбувається із меншою перенапрягою, ніж на платині за рахунок спілловвер-ефекту.

РЕЗЮМЕ. Предложен полилигандный цитратно-пиросфатный электролит для получения качественных однородных покрытий сплавом никель—вольфрам. Установлено влияние изменения параметров электролиза (плотность тока, рН, температура) на содержание вольфрама в сплаве. На медной подложке получены покрытия Ni—W с высокой адгезией к основанию, которые имеют высокую коррозионную стойкость. Установлено, что перенапряжение выделения водорода на сплаве никель—вольфрам, полученном из цитратно-пиросфатных электролита, ниже, чем на платине, за счет появления так называемого спилловвер-эфекта. Обнаружены электрокаталитические свойства сплава никель—вольфрам в реакции окисления этанола, что может быть использовано для замены благородных металлов в разработках эффективных электродов для топливных элементов.

SUMMARY. Mixed-ligand citrate-pyrophosphate bath for quality uniform coatings of nickel-tungsten alloy was proposed. The influence of parameters of electrolysis (current density, pH, temperature) on the tungsten content in the alloy was established. Coatings of Ni—W alloys on a copper substrate were obtained with good adhesion and have a high resistance to corrosion. The overvoltage of hydrogen evolution on nickel—tungsten alloy obtained from citrate-pyrophosphate electrolyte is lower than on platinum, which may be explained by the spillover effect. The nickel-tungsten alloys have electrocatalytic properties in the oxidation of ethanol, which can be used to replace the precious metals in the development of effective electrodes for fuel cells.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

ЛІТЕРАТУРА

1. Красиков А.В., Первухина М.С. // Вопросы материаловедения. -2011. -**67**, № 3. -С. 117—124.
2. Chlein-Но Huang // Plating & Surf. Finishing. -1997. -**84**, № 4. -Р. 62—65.
3. Павлова Н.В., Нанда Ту., Павлов М.Р., Кудрявцев В.Н. // Гальванотехника. -2008. -**XVI**, № 4. -С. 22—29.
4. Красиков А.В. // Вопросы материаловедения. -2012. -**69**, № 1. -С. 68—73.
5. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. -Київ: Наук. думка, 1977.
6. Котов В.Л., Шмуклер М.В. // Защита металлов.-2006. -**42**, № 2.

Надійшла 10.12.2012