

КОРОЗИЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИВІВ СПЛАВАМИ КОБАЛЬТ–СРІБЛО

М. О. ГЛУШКОВА, М. В. ВЕДЬ, М. Д. САХНЕНКО

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

Встановлено зв'язок між корозійною тривкістю та складом гальванічних покриттів сплавом Co–Ag з різним вмістом сплавотвірних компонентів. За результатами аналізу гістограми розподілу висот і кутів нахилу, а також 2D- і 3D-карт поверхонь показано, що покриття сплавом кобальт–срібло щільні та рівномірні за структурою, а розміри зерен мають еліптичну форму і знаходяться в межах 80...100 нм. Експериментально доведено, що сплави кобальт–срібло виявляють високу корозійну тривкість в лужних середовищах.

Ключові слова: сплав кобальт–срібло, шорсткість, корозійна тривкість.

Через швидкий розвиток радіоелектроніки, приладобудування, засобів автоматизації і зв'язку висувають все жорсткіші вимоги до експлуатаційних характеристик і підвищення терміну служби апаратури. Значне місце під час дизайну або конструювання різноманітних пристроїв посідають функціональні гальванічні покриття, властивості яких удосконалюють шляхом формування тонкошарових електролітичних сплавів. Останнім, порівняно з покриттями індивідуальними металами, притаманні вищі корозійна і зносотривкість у поєднанні з магнетними та іншими фізико-хімічними і фізико-механічними характеристиками [1].

Функціональні властивості гальванічних покриттів обумовлюються їх хімічним складом, структурою і морфологією, які, в свою чергу, залежать від складу електроліту і режимів електроосадження. Так, за нерівномірного розподілу покриття по товщині внаслідок порушень процесів кристалізації і зростання зерен та дисперсії їх розмірів корозійні властивості погіршуються. Крім того, на корозійну тривкість істотно впливає шорсткість поверхні, яка формує енергетичний рівень поверхневих атомів, умови адсорбції корозивного середовища та накопичення вологи в порах, гальмує утворення захисних плівок досконалої структури [2–4].

Незважаючи на публікації про методи осаження покриттів сплавами кобальт–срібло [5, 6], відомостей про їх електрохімічні властивості, зокрема, корозійну тривкість недостатньо. Тому мета роботи – встановити взаємозв'язок між протикорозійними властивостями електроосаджених покриттів сплавом Co–Ag та їх складом, морфологією і шорсткістю.

Методика експерименту. Осаджували покриття сплавом кобальт–срібло з цитратно-пірофосфатного електроліту при рН 9...10. Щоб одержати сплави з різним вмістом сплавотвірних компонентів, змінювали концентрацію іонів кобальту $C_{Co^{2+}}$ в інтервалі 0,01...0,1 mol/dm³ за сталої концентрації іонів срібла $C_{Ag^+} \approx 0,01$ mol/dm³ [7]. Покриття формували за варіювання параметрів імпульсного електролізу: частоти $f = 19...60$ Hz, шпаруватості $Q = 2...11$ і амплітуди уніполярного імпульсного струму $i = 0,5...5$ A/dm² [8]. Покриття сплавом Co–Ag товщиною 1,5...2 μm осаджували на мідну основу, попередня обробка якої включала шліфування, знежирення, промивки і травлення в нітратній кислоті. Хімічний склад по-

кривів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра. Теоретичне змінення маси під час електроосадження розраховували із закону Фарадея, при цьому електрохімічний еквівалент сплаву визначали за формулою:

$$\frac{1}{k_{al}} = \sum \frac{\omega_i}{k_i},$$

де ω_i – вміст i -го компонента сплаву, wt.%; k_i – електрохімічний еквівалент i -го компонента сплаву, g/A·h.

Товщину одержаного покриття сплавом розраховували за зміною маси, для того визначали густину сплаву:

$$\frac{1}{\rho_{al}} = \sum \frac{\omega_i}{\rho_i},$$

де ρ_i – густина i -го компонента сплаву, g/cm³.

Корозійні випробування покриттів сплавом Co–Ag здійснювали в 0,001 mol/dm³ розчині натрію гідроксиду на фоні 1 mol/gm³ натрію сульфату (pH = 10). Перед вимірюваннями комірку попередньо деаерували аргоном високої чистоти впродовж 15 min. Швидкість корозії визначали методом поляризаційного опору за результатами аналізу поляризаційних залежностей, отриманих на потенціостаті ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. Глибинний показник швидкості корозії розраховували так:

$$k_h = 8,76 \cdot k_{al} \cdot i_c / \rho_{al},$$

де k_{al} – електрохімічний еквівалент сплаву, g/A·h; i_c – густина струму корозії, A/dm²; ρ_{al} – густина сплаву, g/dm³.

Щоб одержати інформацію про стан поверхні зразків, використовували метод атомно-силової мікроскопії (АСМ) з роздільною здатністю на рівні нанометрів і полів обстеження в десятки мікрометрів за допомогою сканівного мікроскопа NT-206. Ділянки для сканування обирали у верхній, нижній і середній частинах зразка на відстані 1500 μm одна від одної для порівняння характеру досліджуваної поверхні. Сканували контактним методом, використовуючи зонд CSC-37 та кантілівер В з латеральною роздільною здатністю 3 nm [9]. Після комп'ютерної обробки даних визначали параметри шорсткості: R_a – середньоарифметичну шорсткість поверхні та R_q – середньоквадратичне відхилення профілю шорсткості.

Результати та обговорення. Електрохімічний метод дає змогу керувати вмістом сплавотвірних компонентів у покриттях двома шляхами: зміною співвідношення їх концентрацій в електроліті та варіюванням енергетичних (i) і часових (τ_{on} , τ_{off}) параметрів електролізу. Встановлено, що з підвищенням відносного вмісту іонів срібла в електроліті за сталого режиму електролізу ($i = 2$ A/dm² та $\tau_{on}/\tau_{off} = 2/20$ ms) сплав збагачується сріблом, але концентрація кобальту залишається вищою за 60 wt.%. Так, при $C_{Co^{2+}}/C_{Ag^+} = 1:1$ вміст срібла в сплаві досягає 38 wt.%, а при $C_{Co^{2+}}/C_{Ag^+} = 10:1$ – 7 wt.% з високим виходом за струмом 99%.

Варіювання густини струму в межах $i = 0,5 \dots 10$ A/dm² та тривалості імпульсу/паузи $1 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-2}$ s / $5 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2}$ s за сталого співвідношення $C_{Co^{2+}}/C_{Ag^+} = 10:1$ дає змогу змінювати вміст срібла у сплаві в діапазоні ± 10 wt.% [10] і синтезувати покриття сплавами Co–Ag товщиною 1,5...2 μm з вмістом срібла 6...38 mass.%.

Слід відзначити, що, з одного боку, морфологія поверхні залежить від складу сплаву, з іншого, впливає на функціональні властивості тонкоплівкових матеріалів. Дрібнокристалічна і гладка поверхня менш схильна до корозії, тому визначення шорсткості поверхні є одним з шляхів оцінки корозійного опору матеріалів. Шорсткість поверхні сплаву оцінювали за допомогою гістограми розподілу висот та 3D-характеристичних АСМ фотографій (рис. 1). Середнє значення R_a в

області сканування становить $0,2 \dots 0,3 \mu\text{m}$. Гістограма розподілу висот D_h (з урахуванням висоти h , відносної висоти h_r та їх співвідношення B), кутів D_t нахилу A_t та орієнтації нормалі до поверхні в полі сканування $10 \times 10 \mu\text{m}$ свідчить про рівномірність структури і нормальний закон розподілу висот.

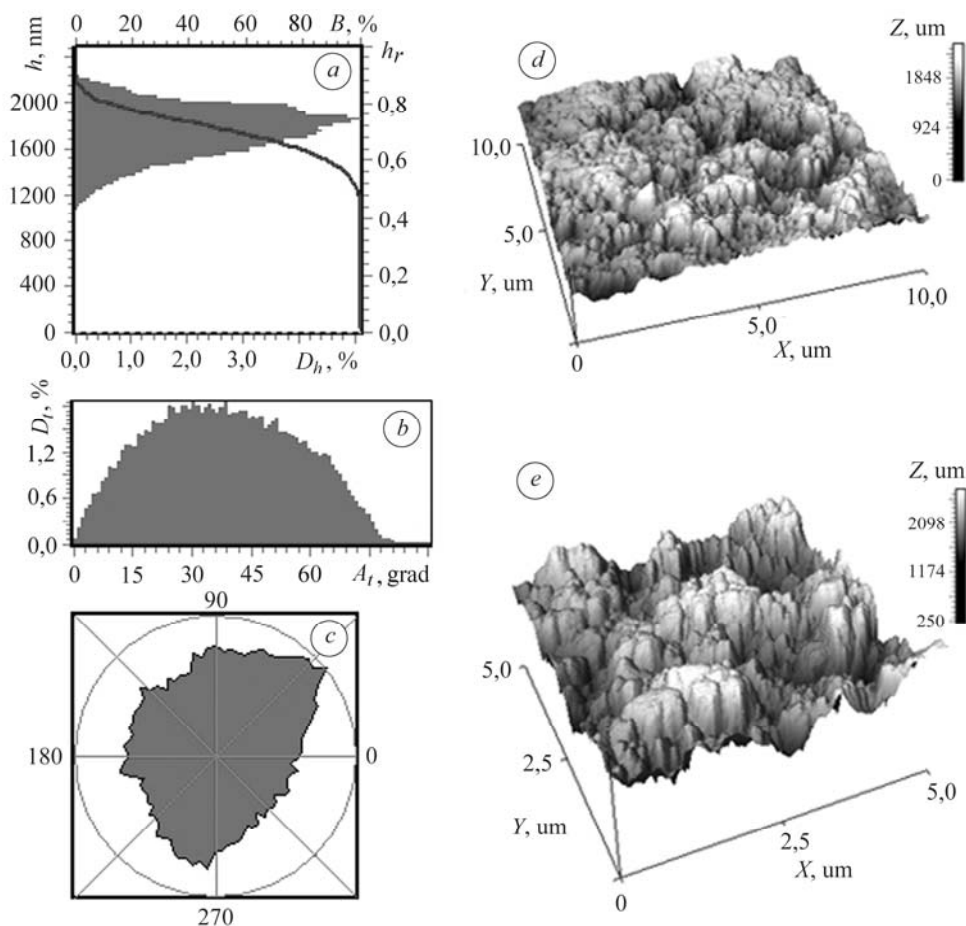


Рис. 1. Гістограма розподілу висот (a), кутів нахилу (b) і орієнтації нормалі до поверхні (c) в полі сканування $10 \times 10 \mu\text{m}$ та 3D-карти поверхні електролітичного сплаву Co–Ag з вмістом срібла 10 wt.% в полі сканування $10 \times 10 \mu\text{m}$ (d) і $5 \times 5 \mu\text{m}$ (e).

Fig. 1. Histogram of distribution of heights (a), tilt angles (b) and orientation of the normal to surface (c) in the scanning field $10 \times 10 \mu\text{m}$ and 3D-map of the surface of electrolytic Co–Ag alloy with silver content 10 wt.% in the scanning field $10 \times 10 \mu\text{m}$ (d) and $5 \times 5 \mu\text{m}$ (e).

Дослідження топографії поверхні покриття сплавом Co–Ag із застосуванням АСМ дають змогу оцінити розмір зерен і рівномірність структури поверхневих шарів. Як видно з рис. 2a, покриття складається із зерен еліптичної форми та характеризується високою щільністю, однорідністю і рівномірністю структури. Наскрізнi проколи до $2 \mu\text{m}$ є наслідком перебігу паралельної реакції виділення водню.

Аналіз профілю перетину поверхні асоціату (рис. 2b) між маркерами 1 та 2 (рис. 2a) свідчить, що розмір зерна варіюється в межах від 80 до 100 nm . З підвищенням вмісту срібла розміри зерен та шорсткість поверхні зменшуються несуттєво і залишаються в межах $60 \dots 80 \text{ nm}$ та $0,15 \dots 0,2 \mu\text{m}$, відповідно. Таким чином, одержані електролітичні сплави кобальт–срібло можна віднести до нанокристалічних покриттів, яким притаманні каталітичні властивості як в реакції виділення водню, так і окиснення карбону (II) оксиду до карбону (IV) оксиду [11, 12].

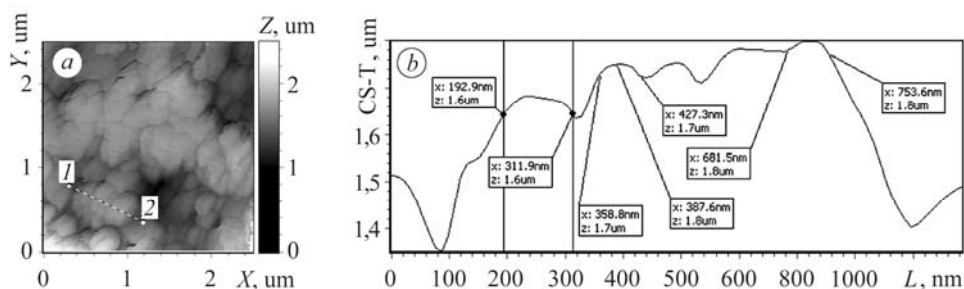


Рис. 2. Топографія електролітичного сплаву Co–Ag з $\omega_{Ag} = 10$ wt.% в полі сканування $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$ (a); профіль перетину поверхні асоціату між маркерами 1 і 2 (b).

Fig. 2. Surface topography of electrolytic Co–Ag alloy with $\omega_{Ag} = 10$ wt.% in the scanning field $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ (a); crossing profile of the associate surface between markers 1 and 2 (b).

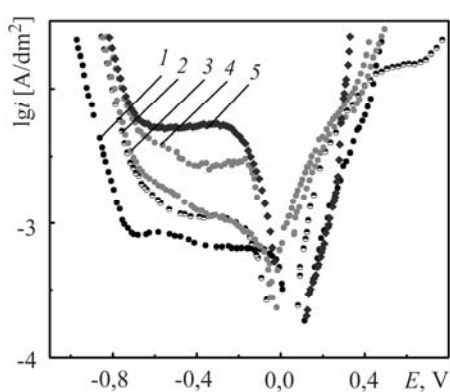


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Поляризаційні залежності сплаву Co–Ag за вмісту срібла в покриттях: 1 – 38 wt.%; 2 – 23; 3 – 11,6; 4 – 9; 5 – 6 wt.%.

Fig. 3. Polarization dependence of Co–Ag alloy by silver content in the coatings: 1 – 38 wt.%; 2 – 23; 3 – 11.6; 4 – 9; 5 – 6 wt.%.

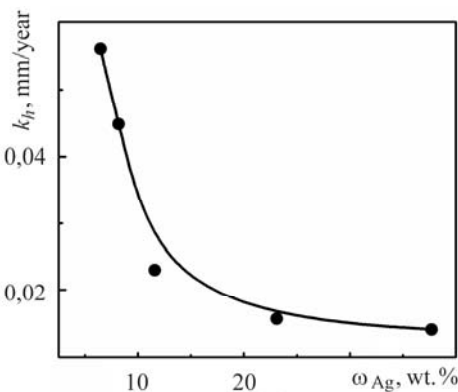


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Вплив вмісту срібла в сплаві Co–Ag на швидкість корозії.

Fig. 4. The influence of silver content in the Co–Ag alloy on the corrosion rate.

Залежність корозійної тривкості покриттів сплавами від вмісту срібла у них визначили на підставі аналізу поляризаційних залежностей у лужному розчині (рис. 3). Катодні поляризаційні залежності свідчать про зниження граничного струму відновлення кисню з ростом вмісту срібла в сплаві. Сплави, збагачені кобальтом, навпаки, демонструють каталітичну активність щодо цієї реакції, а саме: під час зміни ω_{Co} від 62 до 94% густина струму відновлення кисню зростає на порядок. Анодна реакція корозійного процесу в досліджуваному середовищі менш чутлива до складу сплаву, що є цілком закономірним, оскільки як окремі компоненти (кобальт і срібло), так і сплав кородують переважно з кисневою деполіаризацією, і лише в кислих середовищах ($\text{pH} < 3$) кобальт може відновлювати водень. Цілком природно, що зі зростанням вмісту кобальту в сплаві потенціали корозії зсуваються у негативному напрямку.

Корозійна тривкість покриттів сплавом Co–Ag за значенням глибинного показника корозії зростає за збагачення сплаву сріблом (рис. 4), що є наслідком як рівномірного розподілу покриття по поверхні та меншої його поруваності, так і термодинамічної пасивації кошовного металу в лужних розчинах.

ВИСНОВКИ

Встановлено зв'язок між корозійною тривкістю і складом гальванічного сплаву Co–Ag, осажденного в імпульсному режимі з цитратно-пірофосфатного електроліту. Дослідження топографії поверхні сплаву методом атомно-силової мікроскопії дало змогу стверджувати про формування рівномірної та щільної структури. За глибинним показником швидкості корозії сплави кобальт–срібло з вмістом коштовного металу 6...38 wt.% відносяться до групи вельми стійких, що дає можливість використовувати їх як катодні матеріали в лужних середовищах.

РЕЗЮМЕ. Установлена связь между коррозионной стойкостью и составом гальванических покрытий сплавом Co–Ag с различным содержанием сплавообразующих компонентов. По результатам анализа гистограммы распределения высот и углов наклона, а также 2D- и 3D-карт поверхностей показано, что покрытие сплавом кобальт–серебро плотное и равномерное по структуре, а размеры зерен имеют эллиптическую форму и находятся в диапазоне 80...100 нм. Экспериментально доказано, что сплавы кобальт–серебро проявляют высокую коррозионную стойкость в щелочных средах.

SUMMARY. The relationship between the corrosion resistance and composition of the galvanic Co–Ag alloy coatings with different content of the alloy-forming components was established. The analysis of histogram, as well as 2D-and 3D-maps of the surfaces showed that the cobalt–silver alloy coating is dense and uniform in structure. It was found, that the grain sizes are in the range of 80...100 nm and are of an ellipse form. It was experimentally proved that cobalt–silver alloys exhibit high corrosion resistances in alkaline media.

1. *Ведь М. В., Сахненко М. Д.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2010. – 272 с.
2. *Поветкин В. В., Ковенский И. М.* Структура электролитических покрытий. – М.: Металлургия, 1989. – 136 с.
3. *Гнусин Н. П., Коварский Н. Я.* Шероховатость электроосажденных поверхностей. – М.: Наука, 1970. – 235 с.
4. *Берсирова О. Л., Кублановский В. С.* Коррозионные свойства электроосажденных тонких покрытий поликристаллического серебра // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – № 2. – С. 71–76.
(*Bersirova O. L. and Kublanovskii V. S.* Corrosion properties of electrodeposited thin coatings of polycrystalline silver // Materials Science. – 2012. – 48, № 2. – P. 197–202.)
5. *Valizadeh S., Holmbom G., and Leisner P.* Electrodepositing of cobalt–silver multilayers // J. Surface and coatings technology. – 1998. – № 105. – P. 213–217.
6. *Nineva S. L., Dobrovol'ska Ts. V., and Krastev I. N.* Electrodeposition of silver–cobalt coatings. Electrolytes // J. Bulgarian Chemical Communications. – 2011. – № 43. – P. 88–95.
7. *Патент 68386* Україна МПК7 C25 D3/56. Електроліт для нанесення сплаву срібло–кобальт / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, М. А. Глушкова, С. І. Зюбанова. – № 201110256; заявл. 22. 08. 2011. – Опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6.
8. *Патент 68415* Україна МПК7 C25 D3/56. Спосіб нанесення покриттів сплавом срібло–кобальт / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, М. А. Глушкова, С. І. Зюбанова. – № 201110466; заявл. 29. 08. 2011. – Опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6.
9. *Снежко Д. В., Рожницкий Н. Н.* Использование сканирующей зондовой микроскопии при разработке электрохемиллюминесцентных нанотехнологических сенсоров // IX Междунар. конф. “Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии” (12–15 октября 2010). – Беларусь: Минск, 2012. – С. 156.
10. *Глушкова М. О., Ведь М. В., Сахненко М. Д.* Фактори впливу на склад та морфологію покриттів сплавом Ag–Co // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 4. – С. 164–167.
11. *Глушкова М. А., Ведь М. В., Тарнавська О. О.* Електролітичні властивості сплаву срібло–кобальт в реакції виділення водню // VI Укр. наук. конф. “Хімічні проблеми сьогодення” (12–15 березня 2012). – Україна: Донецьк, 2012. – С. 135.
12. *Ведь М. В., Глушкова М. А., Сахненко Н. Д.* Формирование материалов на основе переходных металлов для экотехнологий // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2012. – № 3. – С. 104–106.

Одержано 18.12.2012