

УДК 621.35

Ю. І. САЧАНОВА, М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ГУСТИНИ СТРУМУ НА РОЗСИОВАЛЬНУ ЗДАТНІСТЬ КОМПЛЕКСНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ, ВИХІД ЗА СТРУМОМ ТА СКЛАД ПОКРИВІВ СПЛАВАМИ Fe-Co-Mo**

Досліджено розсіювальну здатність комплексного цитратного електроліту для отримання покривів тернарними сплавами Fe-Co-Mo за допомогою комірки Хулла. Встановлено, що залежність розсіювальної здатності від густини струму має екстремальний характер. Визначено оптимальні значення енергетичного параметру електролізу для отримання рівномірних та якісних функціональних покривів. Обґрунтовано недоцільність використання малих значень густини струму. Встановлено залежності розсіювальної здатності та вмісту компонентів сплаву від густини струму. Визначено, що збільшення густини струму сприяє збагаченню покривів молібденом. Показано, що при формуванні покривів тернарними сплавами Fe-Co-Mo відбувається конкурентне відновлення кобальту і молібдену з залізом. Встановлено, що варіювання густини струму має безпосередній вплив на вихід за струмом. Даний факт пояснюється тим, що зі збільшенням густини струму зменшується поляризованість катода в конкретних діапазонах густини струму.

Ключові слова: розсіювальна здатність, комірка Хулла, електроліт, електроліз, рівномірність покривів, густина струму.

Ю. И. САЧАНОВА, Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, И. Ю. ЕРМОЛЕНКО**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА РАССЕИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА, ВЫХОД ПО ТОКУ И СОСТАВ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Fe-Co-Mo**

Исследована рассеивающая способность комплексного цитратного электролита для получения покрытий тернарными сплавами Fe-Co-Mo с помощью ячейки Хулла. Установлено, что зависимость рассеивающей способности от плотности тока имеет экстремальный характер. Определены оптимальные значения энергетического параметра электролиза для получения равномерных и качественных функциональных покрытий. Обосновано нецелесообразность использования малых значений плотностей тока. Установлены зависимости рассеивающей способности и содержания компонентов сплава от плотности тока. Определено, что увеличение плотности тока способствует обогащению покрытий молібденом. Показано, что при формировании покрытий тернарными сплавами Fe-Co-Mo происходит конкурентное осаждение кобальта и молібдена с железом. Установлено, что варьирование плотности тока имеет непосредственное влияние на значения выхода по току. Данный факт объясняется тем, что с увеличением плотности тока уменьшается поляризуемость катода в конкретных диапазонах плотности тока.

Ключевые слова: рассеивающая способность, ячейка Хулла, электролит, электролиз, равномерность покрытий, плотность тока.

Yu. I. SACHANOVA, N. D. SAKHNENKO, M. V. VED', I. Yu. YERMOLENKO**STUDY OF THE INFLUENCE OF SUCTION CURRENT ON THE ROLLING COMPLICABILITY OF COMPLEX ELECTROLYTE, EXHAUST AND COMPOSITION OF COATINGS WITH ALLOY Fe-Co-Mo**

The scattering capacity of a complex citrate electrolyte was studied to produce coatings with ternary Fe-Co-Mo alloys with Hull's cell. It is established that the dependence of the scattering capacity on the current density has an extreme character. The optimal values of the electrolysis energy parameter for obtaining uniform and qualitative functional coatings are determined. The inexpediency of using small values of current densities is justified. The dependences of the scattering ability and the content of the alloy components on the current density are established. It is determined that an increase in the current density promotes the enrichment of the coatings with molybdenum. It is shown that the formation of coatings with ternary Fe-Co-Mo alloys leads to a competitive co-precipitation of cobalt and molybdenum with iron. It is established that the variation of the current density has a direct effect on the current output values. This fact is explained by the fact that as the current density increases, the polarizability of the cathode decreases in specific ranges of current density. The deceleration of the combined hydrogen evolution reaction was justified. The difference in the quality and in the thickness of the coating on the near and far cathode plates was substantiated. The complexity of obtaining ternary alloys is associated with a change in the rates of partial reactions of the recovery of individual leaving with a change in polarization.

Keywords: scattering ability, Hull cell, electrolyte, electrolysis, uniformity of coatings, current density.

Вступ.

Проблема створення якісних функціональних покривів сплавами все більше привертає увагу наукової спільноти. Особливо цікавим вважається електроосадження сплавів на основі металів групи заліза (залізо, кобальт, нікель). Світового поширення набули бінарні сплави [1–3], які приваблюють кращими характеристиками у порівнянні із не менш затребуваними покриттями цинком, міддю тощо. Підвищений інтерес приділяється багатокомпонентним сплавам, легованим тугоплавкими металами (молібденом, вольфрамом) [4, 5], що пояснюється можливістю поєднати

функціональні властивості кожного із залучених компонентів.

Відомо, що самостійно зазначені метали не можуть бути відновлені на катоді з водних розчинів, проте вони достатньо легко співосаджуються у сплав із залізом і кобальтом. Такі системи значно складніші та потребують ретельного вивчення характеристик роботи електроліту і властивостей отриманих покривів на поверхні деталей. Особливе значення має рівномірність покривів, тобто здатність до розподілу. Однакової їх товщини по всій поверхні виробів, яка, в свою чергу, залежить від розсіювальної здатності (РЗ).

© Ю. І. Сачанова, М. Д. Сахненко, М. В. Вєдь, І. Ю. Єрмоленко, 2018

Проблема РЗ електролітів є однією із складних проблем гальваностегії. Проблемність полягає у встановленні розподілу струму та металевого осаду при заданій конфігурації електродів і електролізера й пошуку оптимальних умов електролізу, які забезпечуватимуть найбільшу рівномірність покриттів. Визначення РЗ електроліту полягає у вимірюванні розподілу товщини покриттів в електролітичній комірці встановлених розмірів та подальшому розрахунку залежності товщини від первинного розподілу струму. Дослідження РЗ є необхідним при визначенні можливої поведінки електрохімічної системи під час електроосадження, а саме за допомогою цього параметру стає можливим надати прогноз стосовно функціональних властивостей електролітичних осадів та встановити залежності виходу за струмом, вмісту компонентів сплаву від густини струму та ін.

Для оцінки розсіювальної здатності існує багато методів, та найбільше поширення одержали методи безпосереднього виміру сили струму і маси металу, що осаджується, у різних комірках [6]. Кожна з них має свої переваги та недоліки. В лабораторних умовах доцільним є використання комірки Хулла, в якій катод розташований не паралельно аноду, а під кутом 51° . За рахунок цього досягається розкид густин струму на плоскому катоді, який моделює профільовану поверхню [7].

Метою роботи є дослідження впливу густини струму на розсіювальну здатність електроліту для отримання сплаву на основі заліза та кобальту з молібденом і вихід за струмом (ВС), а також встановлення складу компонентів при варіюванні густини струму.

Методика експерименту.

Дослідження проводили в комірці Хулла з робочим об'ємом 270 мл, яка вважається стандартною. Як матеріал аноду була використана пластина виготовлена з нержавіючої сталі. Зворотна сторона катодних пластин, які склали розбірний катодний блок, була покрита електроізолюючим матеріалом, хімічно та термічно стійким в даному електроліті. Робоча поверхня катоду становила $0,2 \text{ дм}^2$. Процес підготовки поверхні робочих електродів складався з наступних послідовних процедур: механічної обробки наждаковим папером, знежирення, травлення в розчині кислот, ретельного промивання дистильованою водою та сушки електродів.

Покриття були сформовані з комплексного цитратного електроліту наступного складу, моль/дм³: заліза (III) сульфат наонагідрат $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 0,075; кобальт сульфат $(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 0,15–0,2; натрію сульфат (Na_2SO_4) 0,15; ортоборат (H_3BO_3) 0,1; натрій молібденовокислий $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 0,05–0,08; тризаміщена натрієва сіль 2-гідроксі - 1,2,3 - пропантрикарбонової кислоти $(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 0,3–0,5 при температурі 25–30 °С [8]. Значення рН підтримували в діапазоні 4,1–4,8.

Осадження сплаву на поверхню розбірного катоду проводили з протягом 20 хвилин за допомогою стабілізованого джерела постійного струму серії Б5-47. Густина струму змінювали дискретно в межах $1\text{--}4 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ з кроком $0,5 \text{ А/дм}^2$.

Значення товщини (δ) покриттів розраховували за зростанням маси зразків з урахуванням елементного складу покриттів відповідно рівнянню:

$$\delta = \frac{i_k \cdot \tau \cdot E}{\rho}, \quad (1)$$

де i_k – густина струму, А/дм^2 ;

τ – час електролізу, год;

E – електрохімічний еквівалент;

ρ – густина сплаву.

Ефективність процесу електроосадження, а саме вихід за струмом, виявляли гравіметричним методом з урахуванням електрохімічного еквіваленту сплаву. Хімічний склад покриттів визначали за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA Energy 350 [9].

Масу покриття (Δm_n) на кожній пластині катодного блоку визначали за формулою:

$$\Delta m_n = m_{nk} - m_{nn} \quad (1)$$

де m_{nn} , m_{nk} – маса n -ої пластини до та після проведення електролізу, г.

Середню масу покриття однієї пластини розбірного катоду (Δm_{cp}) відповідно до вимог Держстандарту 9.309-86 [7] розраховували за формулою:

$$\Delta m_n = \frac{\Delta m_1 + \Delta m_2 + \dots + \Delta m_n}{n} \quad (2)$$

де Δm_n – зміна маси n -ої пластини.

Формула для розрахунку РЗ має наступний вид:

$$PZ = \left(1 - \frac{|b'_1 - 1| + |b'_2 - 1| + \dots + |b'_n - 1|}{6,37} \right) \cdot 100\% \quad (3)$$

де 6,37 – коефіцієнт, визначений первинним розподілом струму; $|b'_n|$ – абсолютне значення відносного розподілу товщини покриття для кожної пластини розбірного катоду.

Даний показник може бути розрахований за наступною формулою:

$$b'_n = \frac{m_n}{m_{cp}} \quad (4)$$

Результати та їх обговорення.

На рисунку 1 наведено залежність РЗ від зміни густини струму. На підставі отриманих даних можна зробити висновок, що електроосадження тернарних сплавів при $j = 1\text{--}1,5 \text{ А/дм}^2$ слід вважати недоцільним через низьку продуктивність електроліту.

Використання малих значень катодної густини струму призводить до отримання ламких покриттів та меншого виходу за струмом.

Значення РЗ при $j = 2 - 2,5 \text{ А/дм}^2$ є найвищим та складає 55–62 %, що пояснюється кращою поляризованістю та зростанням ВС при збільшенні густини струму. Цей факт став основою вибору діапазону робочих густин струму для отримання покривів сплавом Fe-Co-Mo. Подальше збільшення густини катодного струму призводить до зниження РЗ електроліту (від 41 до 29 %).

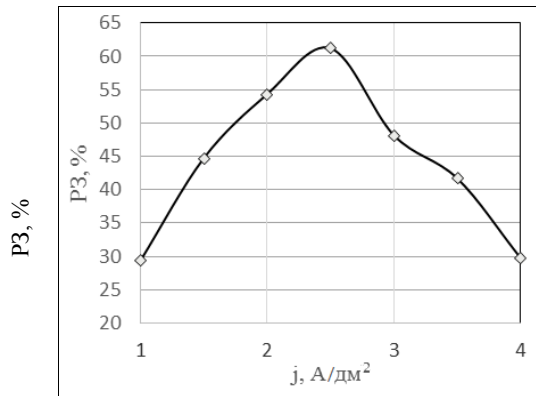


Рис. 1 – Залежність розсіювальної здатності електроліту від густини струму

При $j = 3-4 \text{ А/дм}^2$ товщини покривів сягають вищих значень (10-12 мкм), що сприяє виникненню значних внутрішніх напружень, які, в свою чергу, призводять до появи в осаді мікротріщин.

Дослідженням впливу густини струму на РЗ електролітів поширеного застосування присвячено велику кількість наукових праць. Наприклад, розсіювальна здатність пірофосфатного електроліту для отримання покривів міддю [10], на основі пірофосфату натрію при $j = 0,5 \text{ А/дм}^2$ дорівнює 81,2 %, але із зростанням до 2 А/дм^2 РЗ зменшується доволі різко – до 22,1%. Електроліти цинкування [11],

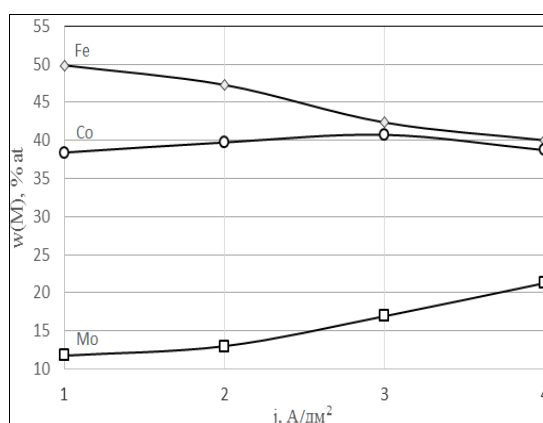


Рис. 2 – Залежність вмісту компонентів від густини струму

Густина струму має вплив не лише на значення РЗ та склад покривів, а й на вихід за струмом. Експериментально встановлена залежність $\omega(M) - j$ (рис. 3) вмісту компонентів від густини струму дозволяє пояснити динамічне зростання виходу за струмом.

характеризуються низькою РЗ, яка лінійно зменшується при підвищенні параметру j .

На підставі аналізу численних прикладів можна говорити про безпосередній вплив густини струму на РЗ та ВС. Цей факт пояснюється тим, що зі збільшенням густини струму зменшується поляризованість катоду в конкретних діапазонах j .

При візуальному оцінюванні якості поверхні покривів встановлено, що зовнішній вид пластин, що розташовувались на різних відстанях від аноду, суттєво відрізняється одна від одної. Це пов'язано із первинним розподілом струму, значення якого може бути розраховане за рівнянням Вагнера:

$$\frac{i_x}{i_{cp}} = \frac{1}{\cos \alpha} \cdot \left(\frac{1+z}{1-z} \right)^{\frac{\alpha}{\pi}} \quad (5)$$

де α – кут, під яким катод розташований до аноду.

Значення z може бути отримане з рівняння:

$$x = \frac{\alpha}{\pi} \int_{-1}^z (1+Z)^{\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\pi}} (1-Z)^{\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\pi}} dZ \quad (6)$$

де x – координата, яка розташована під кутом α до катоду (паралельно аноду), α – в даному випадку ширина комірки.

Із останнього рівняння, вважаючи, що $x = \alpha$, $Z = 1$ та $i_{x-\alpha}/i \rightarrow \infty$ витікає, що густина струму на ближній ділянці катоду наближається до нескінченності. На дальньому кінці катоду густина струму дорівнює нулю. Даний факт пояснює різницю в якості та товщині покривів на ближчих та дальніх пластинах катоду. За результатами досліджень було встановлено, що збільшення густини струму сприяє збагаченню покривів молібденом за рахунок зменшення кількості заліза в сплаві (рис. 2). Отримані залежності є складними, що пов'язано із зміною швидкості парціальних реакцій відновлення окремих складових зі змінням поляризації.

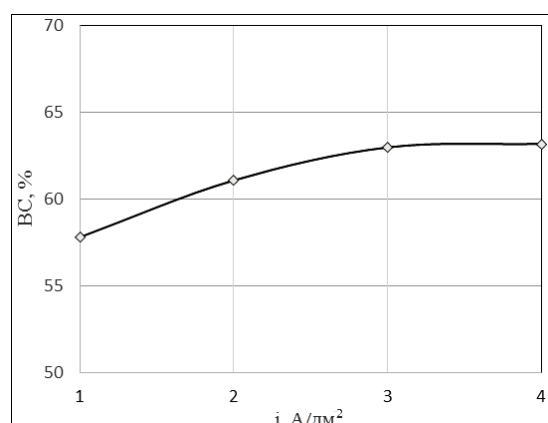


Рис. 3 – Залежність виходу за струмом від густини струму

Виділення водню під час електроосадження сплавів Fe-Co-Mo сповільнюється за рахунок збагачення сплаву легуючим компонентом, тому що молібден виступає як інгібітор у реакції виділення водню та виділяється із високою перенапругою.

Висновки. Таким чином, завдяки варіюванню енергетичного параметра електролізу визначено, що для отримання щільних покриттів використання густини струму $j \leq 1,5 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$ та $j \geq 3 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$ є нерациональним. При значеннях густини струму $j = 2-2,5 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$ утворюються якісні покриття сплавами Fe-Co-Mo.

Встановлено, що залежність розсіювальної здатності від густини струму має екстремальний характер, що дозволяє визначити робочі густини струму, при яких стає можливим отримати покриття високої якості та прогнозовано підвищеної функціональності.

Визначено, що зростання параметру j сприяє підвищенню виходу за струмом, що пояснюється збільшенням вмісту молибдену в сплаві, за рахунок чого відбувається гальмування сумісної реакції виділення водню.

Список літератури

1. Бобанова Ж. И., Сидельникова С. П., Кройтору Д. М. Износостойкие гальванические покрытия на основе сплавов железа. *Электронная обработка материалов*. 2004. Т. 40, № 1. С. 18–24.
2. Elezović N. C., Grgur B. N., Krstajić N. V., Jović V. D. Electrodeposition and characterization of Fe–Mo alloys as cathodes for hydrogen evolution in the process of chlorate production. *J. Serbian Chemical Society*. 2005. Vol. 70, № 6. pp. 879–889.
3. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt–molybdenum electrodeposition. *J. Appl. Electrochem*. 2003. № 33. pp. 245–252.
4. Karakurkchi A. V., Ved M. V., Sakhnenko N. D., Zubanova S. I., Yermolenko I. Y. Elektroosazhdenie dvoynih i trojnyh splyavov zheleza iz citratnyh ehlektrolitov. *Nanotekhnologii: Nauka i proizvodstvo*. 2014, № 3(30), pp. 24–27.
5. Yermolenko I. Y., Ved M. V., Sakhnenko N. D., Sachanova Y. I. Composition, morphology, and topography of galvanic coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanoscale research letters*. 2017. Vol. 12, no. 1, P. 352–360.
6. Начинов Г. Н., Кудрявцев Н. Т. *Рассеивающая способность электролитов и равномерность распределения гальванических покрытий / «Электрохимия» (Итоги науки и техники)*. Москва: ВИНТИ, 1979 – Т. 15. – С. 179–226.
7. ГОСТ 9.309-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия гальванические. Определение рассеивающей способности электролитов при получении покрытий.
8. Пат. 108610 Україна, МПК7 C25D 3/56. Электролит для нанесения покрытия сплавом залізо-кобальт-молибден / Ермоленко І. Ю., Ведь М. В., Сахненко М. Д., Каракуркчі Г. В., Сачанова Ю. І., Зюбанова С. І. заявник і патентовласник НТУ «ХП». № u201600398; заявл.; 18.01.2016 опубл. 25.07.2016, Бюл. № 14. 5 с.
9. Mikhailov I. F., Baturin A. A., Vikhailov A. A. Rapid diagnostic of

urinary using a portable EDXRF spectrometer. *J. X-Ray Science and Technology*. 2017. Vol. 25, № 3, pp. 515–521.

10. Белякова Л. А., Гудин Н. В. Теория и практика блестящих гальванических покрытий. Москва: Вильнос, 1963. 227 с.
11. Кудрявцев Н. Т., Пачушкина Л. А. Новейшие достижения в области электрохимической обработки поверхности металлов. *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*. 1977, № 95, С. 17–21.

References (transliterated)

1. Bobanova Zh. I., Sidelnikova S. P., Kroitoru D. M. Iznosostoykie galvanicheskie pokryitiya na osnove splyavov zheleza [Wear-resistant galvanic coatings based on iron alloys]. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2004, vol. 40, no 1, pp. 18–24.
2. Elezović N. C., Grgur B. N., Krstajić N. V., Jović V. D. Electrodeposition and characterization of Fe–Mo alloys as cathodes for hydrogen evolution in the process of chlorate production. *J. Serbian Chem. Soc*. 2005, vol. 70, no. 6, pp. 879–889.
3. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt–molybdenum electrodeposition. *J. Appl. Electrochem*. 2003, no. 33, pp. 245–252.
4. Karakurkchi A. V., Ved M. V., Sakhnenko N. D., Zubanova S. I., Yermolenko I. Y. Elektroosazhdenie dvoynih i trojnyh splyavov zheleza iz citratnyh ehlektrolitov [Electrodeposition of binary and ternary iron alloys from citrate electrolytes]. *Nanotekhnologii: Nauka i proizvodstvo*. 2014, no. 3(30), pp. 24–27.
5. Yermolenko I. Y., Ved M. V., Sakhnenko N. D., Sachanova Y. I. Composition, morphology, and topography of galvanic coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanoscale research letters*. 2017, vol. 12, no. 1. P. 352–360.
6. Nachinov G. N., Kudryavtsev N. T. Rasseivayuschaya sposobnost ehlektrolitov i ravnomernost raspredeleniya galvanicheskikh pokryitiiy [Dissipating ability of electrolytes and uniformity of distribution of electroplating coatings] / «*Elektrokhimiya*» (*Itogi nauki i tekhniki*), Moscow: VINITI, 1979 – vol. 15. – pp.179–226.
7. ГОСТ 9.309-86 “Edinaya sistema zaschityi ot korrozii i stareniya. Pokryitiya galvanicheskie. Opredelenie rasseivayushey sposobnosti ehlektrolitov pri poluchenii pokryitiiy” [Unified system of protection against corrosion and aging. Coverings: galvanic. Determination of the dissipative capacity of electrolytes in obtaining postscripts].
8. Pat. 108610 Ukraine, MPK7 C25D 3/56. Elektrolit dlya nanesennia pokryttiv splyavom zalizo-kobalt-molibden [Electrolyte for formed alloys ferum-cobalt-molybdenum] / Ermolenko I. Yu., Ved M. V., Sahnenko M. D., Karakurkchi A.V., Sachanova Yu.I., Zubanova S.I. Zayavnik i patentovlasnyk NTU “HPI”. – № u201600398; zayavl.; 18.01.2016 opubl. 25.07.2016, Byul. № 14. P. 5.
9. Mikhailov I. F., Baturin A. A., Vikhailov A. A. Rapid diagnostic of urinary using a portable EDXRF spectrometer. *Journal of X-Ray Science and Technology*. 2017, vol. 25, no. 3, pp.515–521.
10. Belyakova L. A., Gudin N. V. Teoriya i praktika blestiaschih galvanicheskikh pokryitiiy [Theory and practice of shiny electroplating]. Moscow: Vilnyus, 1963. P. 227.
11. Kudryavtsev N. T., Pachushkina L. A. Noveyshie dostizheniya voblasti elektrokhimicheskoy obrabotki poverhnosti metallov [The latest achievements in the field of electrochemical metal surface treatment]. *Trudy MHTI im. D. I. Mendeleeva*. 1977, no. 95, pp. 17–21.

Надійшла (received) 19.06.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Сачанова Юлія Іванівна (Сачанова Юлия Ивановна, Sachanova Yuliia Ivanovna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-1651-8704; organick@ukr.net.

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Nikolay Dmitrievich) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-5525-9525; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Ведь Марина Віталіївна (Ведь Марина Витальевна, Ved' Maryna Vitalievna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-5719-6284; e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

Ермоленко Ірина Юріївна (Ермоленко Ирина Юрьевна, Yermolenko Irina Yurievna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-5496-9621; e-mail: kirlesha72@gmail.com.