

УДК 621.357

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2022.98.0.71

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИТТІВ

Ненастіна Т. О.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Анотація. Обговорюються функціональні властивості композиційних електролітичних покриттів $Co-Mo-WO_x$, $Co-W-ZrO_2$, $Co-Mo-ZrO_2$, осаджених в гальваностатичному режимі з пірофосфатно-цитратних електролітів. Доведено вплив температури кислотності електроліту на мікротвердість покриттів. Встановлено, що вміст тугоплавких металів не впливає на мікротвердість покриттів кобальту з такими металами, проте виявлено таку залежність від умов електроосадження.

Ключові слова: електролітичні композиційні покриття, мікротвердість, функціональні властивості, морфологія поверхні, кобальт, важкотопні метали.

Вступ

Сьогодні розвиток нових композицій захисних покриттів є найважливішим завданням сучасних напрямів електрохімії та матеріалознавства. Завдяки широкому спектру функціональних властивостей, таких як мікротвердість, зносостійкість, корозійна тривкість, термічний опір, електропровідність та адгезія до підкладки, такі матеріали можуть використовуватися як захисні покриття для підвищення терміну служби та забезпечення необхідних властивостей інструментів, деталей машин і навіть медичних пристроїв, а також для відновлення поверхні зношених деталей [1-3].

Аналіз публікацій

Серед великої кількості методів нанесення поверхневих шарів особливе місце посідає нанесення електролітичних покриттів композиційними матеріалами безпосередньо з розчину електроліту, яке вбачається найбільш економічним способом та має ряд переваг, головними з яких є можливість отримання тонкошарових покриттів із заданими експлуатаційними характеристиками [4-7].

Умови формування таких гальванічних металооксидних покриттів впливають на структуру, склад, морфологію, а відповідно і на функціональні властивості композитів. Варіювання природи електролітів, режимів та параметрів електролізу дозволяє отримати покриття із заданими властивостями [8, 9].

Останнім часом особливий інтерес привертають металооксидні системи на основі кобальту з важкотопними металами, зокрема вольфрамом, молібденом та цирконієм [5, 8, 9].

Встановлення впливу параметрів електролізу на функціональні властивості, зокрема мікротвердість композиційних покриттів на основі кобальту, дозволить надалі поширити сфери застосування таких покриттів.

Розв'язанню цієї проблеми і присвячено дану роботу.

Мета та постановка задачі

Дослідження впливу параметрів електролізу на якісний склад та мікротвердість композиційних покриттів на основі кобальту з важкотопними металами стало завданням цієї статті.

Методика

Композиційні електролітичні покриття наносили з комплексних пірофосфатно-цитратних електролітів (табл. 1) на підкладки зі сталі Ст 3.

Таблиця 1 – Склад електролітів для осадження композиційних покриттів на основі кобальту

Склад електроліту, моль/дм ³	Co-Mo-WO _x	Co-W-ZrO ₂	Co-Mo-ZrO ₂
CoSO ₄	0,2	0,15	0,10
Na ₂ WO ₄	0,16	0,02	-
Na ₂ MoO ₄	0,04	-	0,02
Zr(SO ₄) ₂	-	0,05	0,05
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,2	0,3	0,2
K ₄ P ₂ O ₇	0,4	0,1	0,1

Електроосадження проводили уніполярним струмом при варіюванні густини струму та температури.

Морфологію поверхні досліджували за допомогою СЕМ ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували реєстрацією вторинних

електронів шляхом сканування електронним променем, що дозволило зробити вимірювання з високою роздільною здатністю та контрастом. Обробка зображень проводилася за допомогою програмного середовища SmartSEM.

Дослідження фазового складу покриттів проводили за допомогою рентгенівського аналізу з використанням порошкового дифрактометра Siemens D500 (геометрична схема Бреґга - Брентано) у випромінюванні міді з графітовим монохроматором. Дифрактограми реєстрували в інтервалі кута $2 < 2\theta < 100^\circ$ з кроком 0,02, з активною напругою 35 кВ та струмом 20 мА.

Мікротвердість композиційних покриттів Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂ і Co-W-ZrO₂, а також матеріалу підкладки (Ст. 3) визначали методом вдавлення алмазної піраміди на твердомірі ПМТ-3 при навантаженні $P = 0,02 - 0,2$ кг і часі витримки 10 с. Експеримент проводили після 24-годинного старіння композиційних покриттів при кімнатній температурі. Товщина композиційних покриттів для аналізу складала не менше 30 мкм. Значення H_v обчислювали за формулою [10]:

$$H_v = \frac{1854 \cdot P}{d^2}$$

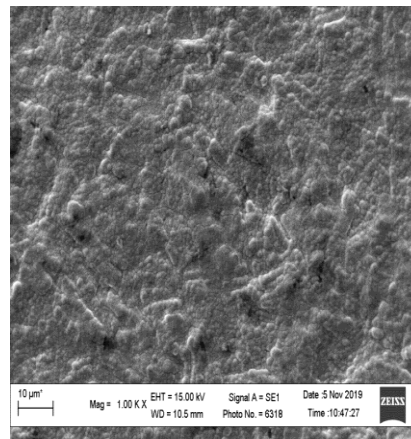
де d — діагональ вдавлення піраміди, мкм.

Вимірювання проводили мінімум у трьох точках з наступним усередненням даних, довірчий інтервал складав ± 10 .

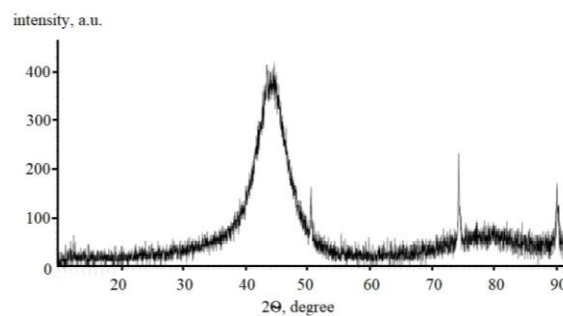
Результати та їх обговорення

Відомо, що механічні властивості тонкошарових систем, а також внутрішні напруження у покриттях визначаються зокрема і макроструктурою останніх. Варіюючи умови електролізу, можна формувати покриття з різним ступенем дисперсності структури, а отже, і властивостями. Кристалічна структура гальванічних покриттів залежить від двох процесів: зародження на катоді центрів кристалізації і подальшого росту кристалів, а також співвідношення швидкостей зазначених процесів. Особливості формування структури покриттів безпосередньо впливають на морфологію поверхні, що утворюється при осадженні, причому найбільш сильно впливає густина катодного струму [11]. Так, з підвищенням густини струму швидкість зародження центрів кристалізації зростає швидше порівняно зі швидкістю зростання кристалів, отже, розмір

зерен зменшується, і покриття стають дрібнозернистими (рис. 1, а) або навіть можуть набувати аморфної структури (рис. 1, б). Так, покриття Co-W-ZrO₂ дає рентгенограму аморфної речовини, на якій спостерігається лінія нанокристалічного кобальту та в невеликих кількостях інтерметаліди Co₃W і Zr₃Co.



а



б

Рис. 1. Морфологія та рентгено-дифрактограма композиційного покриття Co-Mo-ZrO₂

Встановлено, що вміст тугоплавких металів не впливає на мікротвердість покриттів кобальту з такими металами, проте виявлено таку залежність від умов електроосадження.

Залежність мікротвердості H_v композиційних покриттів Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂ і Co-W-ZrO₂ від катодної густини струму має екстремальний характер (рис. 2): в інтервалі від 2 до 8 А/дм² H_v збільшується зі зростанням i і сягає максимуму $H_v = 1100$ кг/мм² для композиційних електролітичних покриттів Co-Mo-WO_x, $H_v = 490$ кг/мм² для Co-Mo-ZrO₂ і $H_v = 220$ кг/мм² для КЕП Co-W-ZrO₂.

Це пояснюється зменшенням розмірів зерен і конгломератів на поверхні покриттів. Крім того, невеликі значення густини струму сприяють більш рівномірному розподілу покриття по поверхні підкладки внаслідок

малої швидкості кристалізації. При $i = 10$ А/дм² мікротвердість КЕП на основі сплавів кобальту знижується, причому для цирконійвмісних покриттів ця залежність більш різка ($H_v = 51$ кг/мм²) через утворення на поверхні пухких шарів, що розтріскуються, які вочевидь містять гідроксиди кобальту. Таке припущення підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального аналізу.

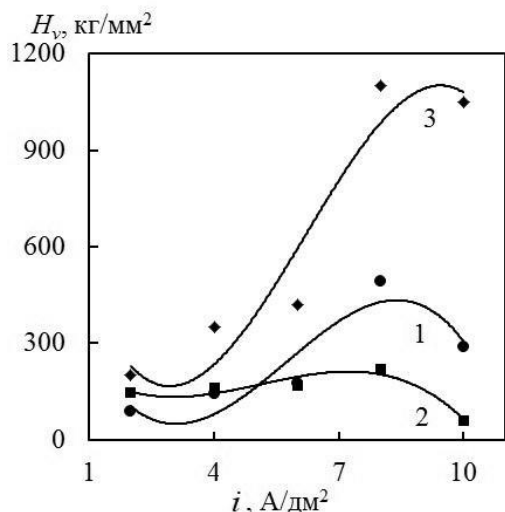


Рис. 2. Вплив густини струму на мікротвердість КЕП Co-Mo-ZrO₂ (1), Co-W-ZrO₂ (2) і Co-Mo-WO_x (3). pH = 8

З практики відомо, що кислотність електроліту істотно впливає на продуктивність процесу електроосадження – вихід за струмом, якість покриттів, а отже, їх фізико-механічні властивості. Навіть незначне змінення pH електроліту може призвести до порушення процесу електролізу й осадження неякісних покриттів.

Для пірофосфатно-цитратних електролітів, застосованих у даному дослідженні для осадження КЕП Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂, Co-W-ZrO₂, характерно, що зі збільшенням pH знижується ступінь протонування лігандів (цитрату і пірофосфату). Відповідно будуть зміцнюватися комплексні сполуки кобальту в електроліті, і потенціал його відновлення буде зміщуватися у негативний бік і наближеться до потенціалів відновлення вольфрамітів (молібдатів) та цирконію [12].

Однак необхідно звернути увагу на той факт, що з переходом до лужного середовища підвищується небезпека формування в електроліті гідроксидів кобальту, що призводить до їх небажаного включення до складу покриттів. Паралельно з реакцією відновлення металів протікає і реакція виділення водню,

яка істотно впливає на процес сплавотворення в цілому.

На підставі проведених досліджень встановлено, що оптимальним для формування композиційних електролітичних покриттів сплавами кобальту є діапазон pH = 8–9 [13]. Причому, при pH більше ніж 9 вихід за струмом КЕП сплавів на основі кобальту різко зменшується, а після досягнення pH 10 в електроліті і приелектродному шарі утворюється нерозчинний осад. Підсумком цього процесу стає утворення гідроксосолей і гідроксидів кобальту, і, як наслідок, погіршення якості покриттів, а отже, зниження їх мікротвердості (рис. 3).

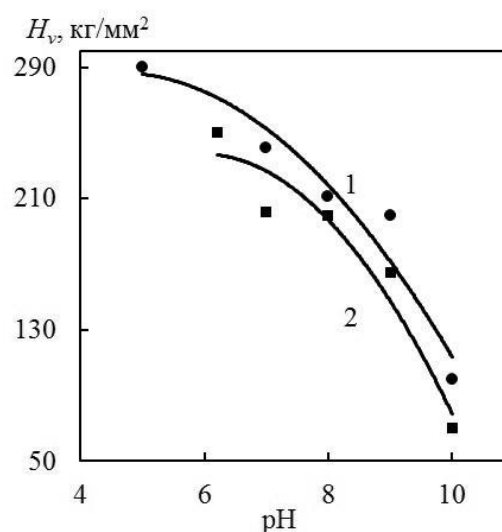


Рис. 3. Вплив кислотності розчину електроліту на мікротвердість КЕП Co-Mo-ZrO₂ (1) і Co-W-ZrO₂ (2). Температура $T = 25$ °C

Вплив температури на формування гальванічних покриттів не є однозначним. З одного боку, зі зростанням температури прискорюється дифузія іонів, що дає можливість збільшити густину струму, при якій ще не почався процес утворення дендритів і формування гуччастих покриттів. З іншого боку, підвищення температури електроліту веде до збільшення швидкості зростання кристалів, що викликає формування грубозернистої структури.

При температурах $T \leq 50$ °C переважає вплив першого з розглянутих факторів, внаслідок чого якість покриттів поліпшується, і відповідно зростає їх мікротвердість, особливо для покриттів Co-Mo-ZrO₂ і Co-W-ZrO₂ (рис. 4). Слід зазначити, що мікротвердість H_v КЕП Co-W-ZrO₂ цілком закономірно залежить від вмісту вольфраму, що відзначалося в роботі [14]. Встановлювати вплив температури на мікротвердість КЕП Co-Mo-WO_x не є

доцільним, оскільки якісні покриття в гальваностатичному режимі можуть бути осаджені лише при підвищених температурах ($T \geq 40$ °C).

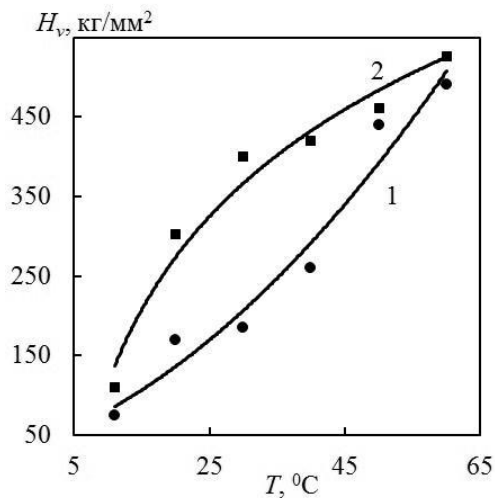


Рис. 4. Вплив температури на мікротвердість КЕП Co-Mo-ZrO₂ (1) і Co-W-ZrO₂ (2). рН=7

Таким чином, для формування КЕП Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂, Co-W-ZrO₂ з високими показниками мікротвердості необхідно проводити електроліз при підвищеній температурі електроліту та густині струму ~ 8 А/дм² [15].

Висновки

Експериментально встановлено зв'язок між складом і морфологією покриттів на основі кобальту та їх фізико-механічними і фізико-хімічними властивостями. Доведено підвищення мікротвердості покриттів відносно показників сплавотвірних компонентів, причому найвищий показник мають системи Co-Mo-WO_x (до 1100 кг/мм²), а мікротвердість Co-Mo-ZrO₂ і Co-W-ZrO₂ складає до 550 кг/мм².

Композиційні покриття Co-Mo-WO_x із загальним вмістом тугоплавких компонентів 25–34 мас.% можна рекомендувати як зносостійкі для нанесення на деталі виробів, які працюють в агресивних середовищах і при високих температурах.

Література

- Podlaha E., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.* 1997. No 144 (5), H. 1672-1680.
- Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*. 2018.

- V.445. P. 298 – 307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
- Zhang Y., Ivey D.G. Electrodeposition of nanocrystalline CoFe soft magnetic thin films from citrate-stabilized baths. *Materials Chemistry and Physics*. 2018. Vol. 204. P. 171-178.
- Bakhit B., Akbari A., Nasirpouri F. et al. Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique. *Applied Surface Science*, 2014, Vol. 307, pp. 351-359.
- Danilov F. I., Sknar Yu. E., Amirulloeva N. V. Kinetics of Electrodeposition of Ni-ZrO₂ Nanocomposite Coatings from Methanesulfonate Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2016. Vol. 52. No. 5. P. 494-499.
- Silkin S.A., Belevskii, S.S., Gradinar', A.S. et al. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions. Part 3: The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure, and the mechanical properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010. Vol. 46. P. 206-212.
- Sakhnenko M.D., Ved' M.V., I. Yu. Ermolenko et al. Design, Synthesis, and Diagnostics of Functional Galvanic Coatings Made of Multicomponent Alloys. *Mater Sci*, 2017. Vol. 52. No5. P.680-686.
- Kublanovskii V.S., Yapontseva Yu.S., Troshchenkov Yu.N. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys. *J. Applied Electrochemistry*. 2010. Vol. 8, № 3. P. 440 – 444.
- Shefan V.V., Epifanova A.S., Kovalova A.A., Bairachnyi B.I. Electrolytic deposition of highly hard coatings of a Cobalt-Molybdenum alloy. *Materials science*. 2017. № 1. P. 47-54. doi: 10.1007/s11003-017-0042-6.
- Коломыцев П.Т. Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов. М.: Металлургия, 1991, 237 с.
- Nenastina T. A, Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Proskurina V. O, Fomina L. P. Galvanochemical formation of functional coatings by alloys cobalt-tungsten doped with zirconia. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27. No. 2. P. 348–353.
- Cesiulish H. Budreikaz A. Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate Solutions. *Materials science*. 2010. T. 16. № 11. P. 52 – 56.
- Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Composition Electrolytic Coatings with Given Functional Properties. *Applied Surface Science: Monograph*, 2019. DOI:10.5772/intechopen.84519
- Silkin S. A., Gotelyak A. V., Tsyntsaru N. I., Dikusar A. I. Electrodeposition of Alloys of the Iron Group Metals with Tungsten from Citrate and Gluconate Solutions: Size Effect of Microhardness/ *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017. Vol. 53. No. 1 P. 7–14. https://doi.org/10.3103/S1068375517010136

15. Danil'chuk V. V., Silkin S.A., Gotelyak A.V., Buravets V.A., Mitina T. F., Dikusar A.I. The Mechanical Properties and Rate of Electrodeposition of Co–W Alloys from a Boron–Gluconate Bath: Impact of Anodic Processes/ *Journal of Electrochemistry*. 2018. Vol. 54. No. 11. P. 930-936.
https://doi.org/10.1134/S1023193518130116

References

- Podlaha E., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.* 1997. No 144 (5). P. 1672-1680.
- Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*. 2018. V.445. P. 298 – 307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
- Zhang Y., Ivey D.G. Electrodeposition of nanocrystalline CoFe soft magnetic thin films from citrate-stabilized baths. *Materials Chemistry and Physics*. 2018. Vol. 204. P. 171-178.
- Bakhit B., Akbari A., Nasirpouri F. et al. Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique. *Applied Surface Science*, 2014, Vol. 307, pp. 351-359.
- Danilov F. I., Sknar Yu. E., Amirulloeva N. V. Kinetics of Electrodeposition of Ni-ZrO₂ Nanocomposite Coatings from Methanesulfonate Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2016. Vol. 52. No. 5. P. 494-499.
- Silkin, S.A., Belevskii, S.S., Gradinar', A.S. et al. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions. Part 3: The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure, and the mechanical properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010. Vol. 46. P. 206-212.
- M. D. Sakhnenko, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko et al. Design, Synthesis, and Diagnostics of Functional Galvanic Coatings Made of Multicomponent Alloys. *Mater Sci*, 2017. Vol. 52. No5. P.680-686.
- Kublanovskii V.S., Yapontseva Yu.S., Troshchenkov Yu.N. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys. *J. Applied Electrochemistry*. 2010. Vol. 8, № 3. P. 440 – 444.
- Shefan V.V., Epifanova A.S., Kovalova A.A., Bairachnyi B.I. Electrolytic deposition of highly hard coatings of a Cobalt-Molybdenum alloy. *Materials science*. 2017. № 1. P. 47-54. doi: 10.1007/s11003-017-0042-6.
- Kolomytsev P. T. Vysokotemperaturnyye zashchitnyye pokrytiya dlya nikelevykh splavov – M: Metallurgiya, 1991, 237 p.
- Nenastina T. A, Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Proskurina V. O, Fomina L. P. Galvanochemical formation of functional coatings by alloys cobalt-

- tungsten doped with zirconia. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27. No. 2. P. 348–353.
- Cesiulish H. Budreikaz A. Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate Solutions. *Materials science*. 2010. T. 16. № 11. P. 52 – 56.
 - Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Composition Electrolytic Coatings with Given Functional Properties. *Applied Surface Science: Monograph*, 2019. DOI:10.5772/intechopen.84519
 - Silkin S. A., Gotelyak A. V., Tsyntsaru N. I., Dikusar A. I. Electrodeposition of Alloys of the Iron Group Metals with Tungsten from Citrate and Gluconate Solutions: Size Effect of Microhardness/ *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017. Vol. 53. No. 1 P. 7–14. https://doi.org/10.3103/S1068375517010136
 - Danil'chuk V. V., Silkin S.A., Gotelyak A.V., Buravets V.A., Mitina T. F., Dikusar A.I. The Mechanical Properties and Rate of Electrodeposition of Co–W Alloys from a Boron–Gluconate Bath: Impact of Anodic Processes/ *Journal of Electrochemistry*. 2018. Vol. 54. No. 11. P. 930-936. https://doi.org/10.1134/S1023193518130116

Ненастіна Тетяна Олександрівна, д.т.н., доц. каф. хімії та хімічної технології, тел. (057) 707-36-52, chemistry@khadi.kharkov.ua Харківський національний автомобільно-дорожній університет, 61002, Україна, м. Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25.

Effect of electrolysis parameters on the functional properties of composite electrolytic coatings

Abstract. Problem. The functional properties of composite electrolytic coatings Co-Mo-WO_x, Co-W-ZrO₂, Co-Mo-ZrO₂, besieged in galvanostatic mode from pyrophosphate-citrate electrolytes are discussed. The effect of the temperature and acidity of the electrolyte on the microstinctivity of coatings has been proved. It was established that the content of refractory metals does not affect the microhardness of cobalt coatings with such metals, however, dependence on the conditions of the electrical sanction was detected. **Goal.** The goal is investigation of the effect of electrolysis parameters on the qualitative composition and microhardness of cobalt-based composite coatings with heavy metals. **Methodology.** The electrical equipment was made at a unipolar current when varying the density of current and temperature. The morphology of the surface was investigated using the Zeiss Evo 40XVP. The study of the phase composition of the coatings was carried out using X-ray analysis using the Siemens D500 powder diffractometer in the emitting of copper with graphite monochrome. The micro-hardness of composite coatings Co-Mo-WO_x, Co-Mo-ZrO₂ and Co-W-ZrO₂, as well as substrate material was determined as 0.2 kg and an exposure time as 10 s. **Results.** The increase in the micro-hardness of the covers relative to the ranging components is proven, with the highest

indicator of the Co-Mo-WO_x systems (1100kg/mm²), and the micro-affirmation of the Co-Mo-ZrO₂ and Co-W-ZrO₂ is up to 550 kg/mm². **Originality.** The effect of electrolysis parameters on the functional properties has been established, in frequency the micro-hardness of composite coatings on the mock-up of cobalt will allow the sphere of use of such coatings. The connection between the composition and morphology of cobalt covers and their physico-mechanical and physical and chemical properties is experimentally established. Based on the studies, it was found that the optimal for the formation of composite electrolytic coatings with cobalt alloys is the span pH = 8–9. **Practical value.** The compositional coatings of the Co-Mo-WO_x with the overall content of tight

components of 25–34 mass% allow to recommend them as wear-resistant coatings for applying parts to products that work in aggressive media at high temperatures.

Keywords: electrolytic compositional coatings, microhardness, functional properties, surface morphology, cobalt, refractory metals.

Nenastina Tetiana, Dr. Sci., Assoc. prof., The department of Chemistry and Chemical Technology, tel. (057) 707-36-52, chemistry@khadi.kharkov.ua
¹Kharkov National Automobile and Highway University, 25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine.
