

Оксана БЕРСИРОВА, Валерій КУБЛАНОВСЬКИЙ, Сергій БИК

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КОРОЗИЙНОТРИВКИХ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИХ СПЛАВІВ Fe-W

*Институт загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
просп. Палладіна 32/34, м. Київ-142, 03680. E-mail: bersibol@ukr.net*

Oksana BERSIROVA, Valeriy KUBLANOVSKY, Sergiy BYK

ELECTRODEPOSITION OF CORROSION RESISTANT ELECTROCATALYTIC Fe-W ALLOYS

*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine
32-34, Palladina Prosp. Kyiv-142, 03680, Ukraine. E-mail: bersibol@ukr.net*

ABSTRACT

Fe-W alloys were synthesized from citrate-ammonia baths at current densities ranged from 10 to 100 mA·cm⁻². Chemical composition of alloys is practically unchanging in all range of current densities. The structure of the alloys is nanocrystalline, the grain size is 30-40 Å. In the 1M KOH solution with addition of ethanol on cyclic VAM is fixed maximum current which is related to electrooxidation of ethanol, that an alloy shows electrocatalytic properties in relation to oxidation of ethanol in the alkaline media.

KEY WORDS: *Fe-W alloy, electrodeposition, coating, corrosion, electrocatalysis.*

ВСТУП

Розробка дешевих каталізаторів без платини на основі бінарних систем є актуальним науково-технологічним завданням. Це зумовлено більш м'якими умовами по відношенню до корозії і прискоренням реакції катодного відновлення кисню та анодного окиснення простих спиртів у лужних електролітах проти кислих. Нанокристалічні сплави вольфраму з металами групи заліза можуть замінювати платинові електрокаталізатори [1]. Для електрохімічного осадження покриттів Fe-W перспективним є комплексний цитратно-аміакатний електроліт. У наших попередніх роботах [2-4] встановлено, що вміст W у сплавах Fe-W сягає 34 ат.%, сплави є нанокристалічними з розмірами блоків 4...7 нм. Значення нанотвердості (~ 13 ГПа) та корозійної тривкості сплавів з високим вмістом вольфраму близькі до значень, отриманих для покриттів електролітичного хрому [5]. У роботі [2] встановлено, що сплави Fe-W не є "простою сумішшю" з Fe і W атомів, а корозійна поведінка не може бути передбачена шляхом підсумовування адитивних внесків чистого Fe і W з використанням відповідних коефіцієнтів, як у сплаві.

Метою даної роботи є розробка оптимальних умов електроосадження перспективних корозійнотривких матеріалів на основі суперсплавів вольфраму з залізом, встановлення їх електрокаталітичних властивостей.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Електроосадження покриттів сплавами Fe-W проводили в діапазоні густин струму 10...100 mA·cm⁻² з цитратно-аміакатного електроліту наступного складу: 0.2M FeSO₄ + 0.33M Na₃HCitr + 0.17 M цитратної кислоти + 1.2M NH₃ + 0.4M Na₂WO₄, при pH 7.5 та 9.0. Діапазон температур 20 та 70°C. Електроосадження здійснювали на поліровану мідь, яку знежирювали, промивали водою та після цього наносили підшар нікелю з електроліту, що містив, в в г л⁻¹: NiCl₂·6H₂O – 240; HCl – 80, упродовж однієї хвилини за густини струму 30 mA·cm⁻². Анодом слугувала платинова пластинка. Морфологію, склад і структуру отриманих покриттів Fe-W досліджували, аналізуючи дані, отримані методом СЕМ та XRD. Циклічні поляризаційні криві отримано у 1M розчині KOH, а також у 1M KOH з додаванням 0.1M C₂H₅OH. Площа робочого електроду складала 0.8 мм². Всі вимірювання потенціалів здійснювали відносно хлор-срібного електроду порівняння.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для визначення оптимальних параметрів процесу електроосадження заліза із вольфрамом нами отримано ряд зразків сплавів за різних густин струму та температур. Досліджено також вплив рН на процес електроосадження сплавів. Результати проведених досліджень із коротким описом представлені у таблиці 1. На рис. 1 наведено отримані за допомогою сканівної електронної мікроскопії фотографії поверхні покриттів, осаджених за різних густин струму.

Таблиця 1. Режими електролізу та опис зовнішнього вигляду отриманих Fe-W покриттів
Table 1. Electrolysis conditions and a description of the appearance of the obtained Fe-W coatings

i , mA·cm ⁻²	pH	T, °C	Опис зовнішнього вигляду покриття
15	9,0	20	Темне неоднорідне покриття
		70	Суцільне блискуче покриття
20	7,5	20	Суцільне блискуче покриття з тріщинами
		70	Темне покриття із тріщинами
30	9,0	20	Сіре напружене покриття
		70	Блискуче покриття з темними смугами
60	7,5	20	Блискуче покриття з темними плямами
		70	Сіре напружене покриття і плямами
			Райдужне покриття зі здуттями

У результаті електроосадження сплаву Fe-W утворюються як напружені і наводнені, так і рівномірні та однорідні покриття, на яких можна розрізнити темні (залізо) та світлі (вольфрам) ділянки покриття. За кімнатної температури (T = 20°C) отримані темні, неоднорідні та напружені покриття. При пониженні рН до 7,5 утворюються блискучі та сірі напружені покриття. Блискучі та сірі покриття з хорошою адгезією до мідної основи отримані за температури 70°C у діапазоні густин струму 15...30 mA·cm⁻².

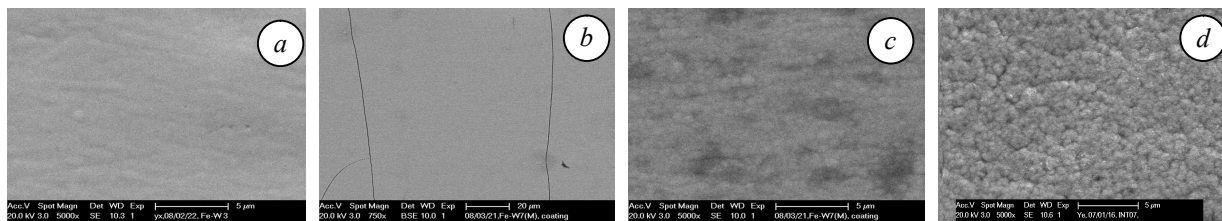


Рис. 1. СЕМ поверхні Fe-W сплавів, отриманих за різних густин струму, mA·cm⁻²:
a – 15; *b*, *c* – 30; *d* – 60; T = 70°C; pH = 7.5.

Fig. 1. SEM of the surface of the Fe-W alloys obtained at different current densities, mA·cm⁻²:
a – 15; *b*, *c* – 30; *d* – 60; T = 70°C; pH = 7.5.

Зі зростанням густини струму при рН 7.5 осадження кількісний склад сплаву Fe практично не змінюється (рис. 2, *a*): Fe:W ≈ 50:50 = 1:1, що становить (за атомним співвідношенням) Fe:W ≈ 3:1. На рис. 2, *b* наведено розраховані значення розміру зерен осаду. Для порівняння розмір зерен для металургійного Fe є 415Å. Незалежність кількості вольфраму в металевій фазі від густини струму є характерним для цього типу електролітів електроосадження W-містких сплавів з металами групи феруму.

Вихід за струмом сплавів залізо-вольфрам із цитратно-аміакатного електроліту сягає досить високих значень (до 80%). Товщина покриттів змінюється залежно від умов отримання сплаву. Якщо поверхня сплаву проявляє ліпші каталітичні властивості, отримати значну товщину покриття не вдасться. Мікротвердість сплавів може досягати 1000 κГ мм⁻². Визначено, що найкращі покриття сплавами Fe-W із цитратно-аміакатного електроліту можна отримати при використанні наступних оптимальних параметрів: густина струму 15 mA·cm⁻², pH 7,5, температура 70 °C.

Вольтамперограми на платині отримано у 1M KOH, та у 1M KOH з додаванням 0,1M C₂H₅OH (рис. 3, *a*). На кривій (2) спостерігається пік, який відповідає окисненню етанолу. З рисунку видно, що в розчині KOH з додаванням етанолу фіксується граничний струм, який пов'язаний з електроокисненням етанолу.

Підготувавши поверхню зразків зі сплаву Fe-W, отримали анодні поляризаційні криві окиснення етанолу (рис. 3, *b*), з яких видно, що цей сплав проявляє слабкі електрокаталітичні властивості по відношенню до етанолу.

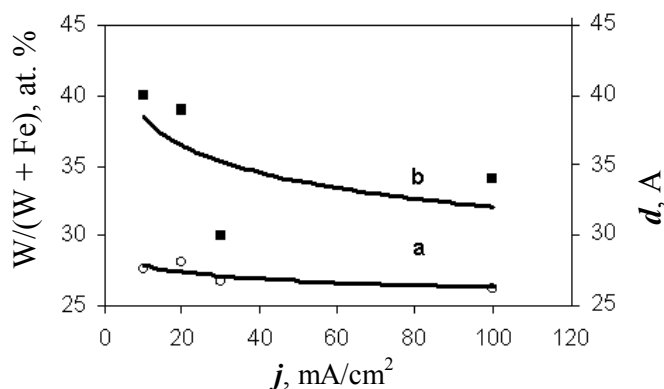


Рис. 2. Вміст W в металевій фазі (*a*) та розміри зерна (*b*) для осадів, отриманих за різних густин струму.

Fig. 2. The content of W in a metallic phase (*a*) and grains sizes (*b*) for deposits obtained at different current densities.

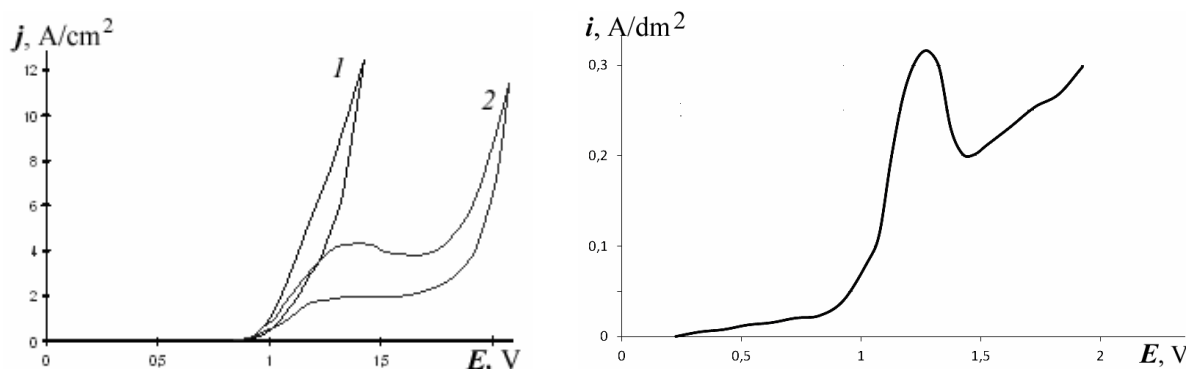


Рис. 3. Вольтамперограми для Pt (*a*) та сплаву Fe-W (*b*) у розчині 1М KOH (1); 1М KOH + 0,1М C₂H₅OH (2).

Fig. 3. Voltammograms for Pt (*a*) and Fe-W alloy in the solution: 1M KOH (1); 1M KOH + 0,1M C₂H₅OH (2).

ВИСНОВКИ

Отримано сплави Fe-W з цитратно-аміачного електроліту за густин струму від 10 до 100 мА·см⁻². Показано, що в цьому діапазоні хімічний склад сплавів є практично незмінним, розмір блоків осаду 30...40 Å, а структура є нанокристалічною. Встановлено, що в лужному середовищі сплав Fe-W проявляє електрокаталітичні властивості по відношенню до окиснення етанолу.

ACKNOWLEDGEMENT

Publications are based on the research provided by the grant support of the Program on Fundamental Studies of the National Academy of Sciences of Ukraine, agreement no.8-14, 2014.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бык С., Берсирова О., Кублановский В. Электрокаталитическое окисление этанола на сплавах никеля с индуцированно осажденным вольфрамом // Украинский химический журнал. – 2015. – Т. 81, № 1. – С. 36-39.
2. Electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline Fe-W alloys / V.Kublanovsky, O. Bersirova, A. Dikumar, Zh. Bobanova, H. Cesiulis, Ju. Sinkeviciute, I. Prosycevas. // Physicochemical Mechanics of Materials. – 2008. – № 7. – P. 308-314.
3. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys / N. Tsyntsaru, A. Dikumar, H. Cesiulis [et all.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramic. – 2009. – Vol. 48. – № 7-8. – P. 419-428.
4. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals / N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sorte, E. Pellicer, E. J. Podlaha-Murphy // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2012. – Vol. 48, № 6. – P. 4 91-520.
5. Iron-tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating baths / N. Tsyntsaru, J. Bobanova, X. Ye, H. Cesiulis, A. Dikumar, I. Prosycevas, J.-P. Celis // Surface & Coatings Technology. – 2009. – 203. – P. 3136-3141.