

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмыль, А.А. Формирование бессвинцовых покрытий под пайку на основе олова / Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И., Василец В.К. // Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – Минск: БГТУ, 2016. – С. 245-248.

2. Кузьмар, И.И. Особенности формирования паяемых и стабильных при хранении покрытий сплавами на основе олова / Кузьмар И.И., Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Василец В.К., Гиро А.М., Гульпа Д.Ю. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – т. 18. – № 2. – С. 501-504.

3. Василец В.К. Влияние режимов нестационарного электролиза на кинетические закономерности осаждения сплава олово-висмут / Василец В.К., Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И. // «Известия Национальной академии наук Беларуси, Серия физико-технических наук». – 2016. – № 2. – С. 11–16.

4. Lead-Free Soldering in Electronics /Ed. by K.Suganuma. – N.Y.: Marcel Dekker, 2004.

УДК 621.78; 621.785.5 + 539.16/17

А.М.Кузей, д-р техн. наук,
В.А.Филимонов, канд. хим. наук,
А.В. Францкевич

Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск

ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ХРОМ-ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД ИЗ АПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

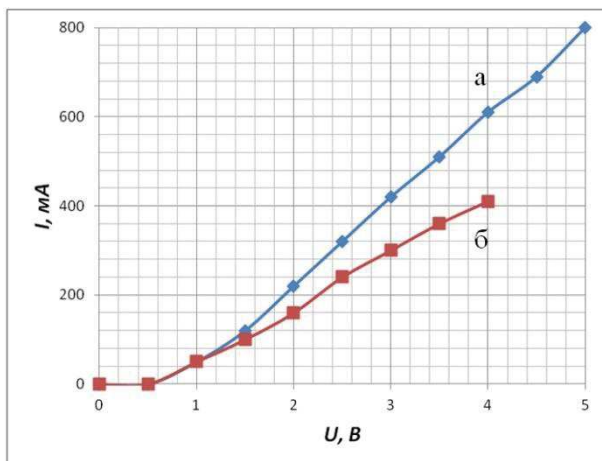


Рис. 1. ВАХ системы Ni || NiCl₂ – CrCl₃ – Na₂WO₄ – ГЛ – ДМФА || Ni. Температура электролита 340 К. Концентрация CrCl₃ в электролите, мас. %: а – 6; б – 3

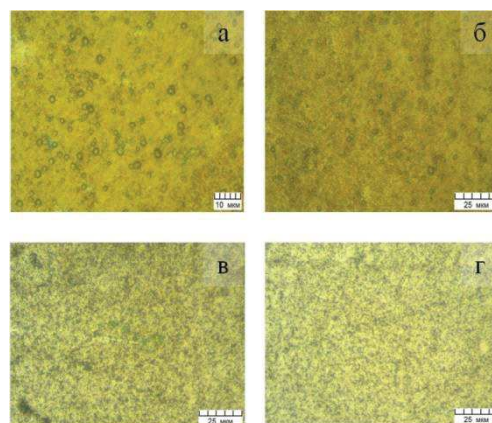


Рис. 2. Морфология поверхности покрытий системы никель-хром-вольфрам, осажденных из электролита на основе глицерина. Плотность тока, мА/см²: а, б – 35; в, г – 20. Содержание ДМФА в электролите, мас. %: а, в – 0; б, г – 10

Эксплуатационные и физико-механические характеристики широко применяемых в процессе механической обработки сплавов систем Co-WC, Co-Ni-WC, Fe-W-Cr-C обеспечиваются высоким содержанием дисперсных частиц твердых фаз (WC). Эти фазы формируются либо при их искусственном введении в жидкую фазу (расплав), либо выделяются при кристаллизации расплава с высоким содержанием легирующих элементов. Представляет интерес получение таких сплавов в форме покрытий.

В работе методами сканирующей электронной микроскопии, металлографии, рентгенофлуоресцентного анализа изучена структура электрохимических сплавов системы Ni-Cr-W-C. Покрытия осаждали из неводного электролита на основе системы глицерин (ГЛ) – диметилформамид (ДМФА) – хлорид никеля NiCl_2 . Содержание в электролите основных компонентов составляло (мас. %): ДМФА – 10, хлорида никеля – 10. В качестве источника ионов хрома использовали хлорид хрома (III) CrCl_3 , вольфрама – вольфрамат натрия Na_2WO_4 . Содержание CrCl_3 варьировали от 3 до 6 мас. %, Na_2WO_4 – от 4 до 8 мас. %. Температура электролита составляла 380 К. Вольтамперные характеристики (ВАХ) практически линейны, лишь при концентрации CrCl_3 6 мас. % заметна слабая пассивация анода (рис. 1).

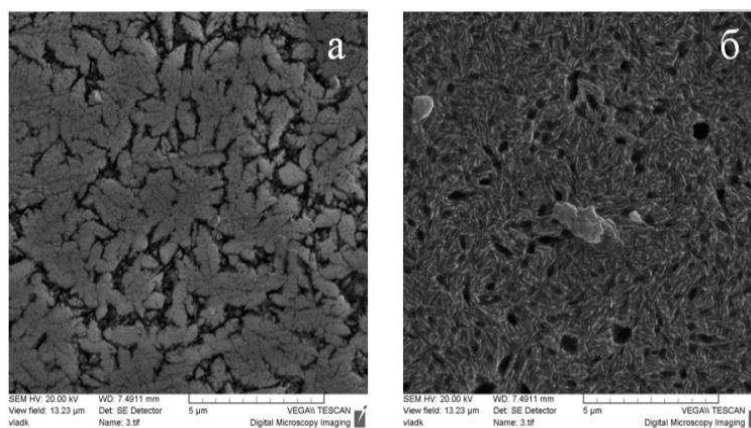


Рис. 3. Микроструктура электрохимических покрытий системы никель-хром-вольфрам.
Плотность тока, mA/cm^2 : а – 35; б – 15

Покрытия системы никель-хром-вольфрам имеют развитый дендритный микрорельеф поверхности. Морфология поверхности представляет собой округлые частицы размерами 2-5 мкм, расположенные на фоне дендритов меньших (0,5-1 мкм) размеров. количество округлых частиц, расположенных на

Микроструктура покрытий системы никель-хром-вольфрам, так же как и морфология поверхности, определяется плотностью тока. В области плотностей тока 25-35 мА/см² осаждаются покрытия, микроструктура которых представляет собой агломераты дендритов, между которыми расположены меньшие (0,1-0,5 мкм) дендриты и частицы углерода (рис. 3). В области плотностей тока 15-20 мА/см² формируются покрытия, микроструктура которых представляет собой матрицу из игольчатых частиц, на фоне которой расположены округлые частицы иной фазы (рис. 3). Составы структурных элементов отличаются по содержанию в них вольфрама (табл.; рис. 4). Содержание углерода достигает, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, 2,2 мас. %.

Увеличение плотности тока с 8 мА/см² до 15 мА/см² приводит к увеличению микротвердости покрытий с 3,1 до 6,3 ГПа. При увеличении плотности тока от 8 до 15 и 25 мА/см² размеры дендритов в покрытиях системы никель-хром-углерод не изменяются, увеличивается лишь количество частиц (пленок) углерода в покрытии (рисунок 3 б). Микротвердость покрытий системы никель-хром-углерод, осажденных в диапазоне плотностей тока 15-25 мА/см², при увеличении плотности тока возрастает с 6,3 до 7,8 ГПа. Увеличение

Табл. Элементный состав структурных элементов покрытия никель-хром-вольфрам. Плотность тока 20 мА/см²

Элемент	Cr	Ni	W	Итого
C ₁ , мас. %	1,59	93,76	4,65	100,00
C ₂ , мас. %	1,04	98,96		100,00
C ₃ , мас. %	3,87	94,81	1,32	100,00
C ₄ , мас. %	0,79	99,21		100,00

микротвердости покрытий системы никель-хром-углерод, осажденных в диапазоне более высоких плотностей тока (15-25 мА/см²), обусловлено меньшим влиянием выделяющегося углерода на микроструктуру покрытий. В диапазоне плотностей тока 15-25

мА/см² осаждаются микрокристаллические, с размером зерна (дендрита) 1-3 мкм, покрытия. углерод в покрытиях присутствует в форме ультрадисперсных и дисперсных частиц.

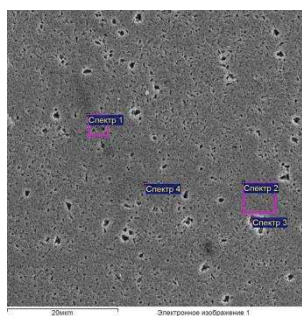


Рис. 4.
Микроструктура
электрохимических
покрытий системы
никель-хром-
вольфрам.
Плотность тока 20
мА/см²

Исследовано
влияние
состава
растворителя апротонных
электролитов на основе
смесей глицерин – ДМФА
и режимов электролиза на
условия осаждения,
микроструктуру и физико-
механические
характеристики покрытий

никель-вольфрам-хром-углерод: из электролитов 1 группы осаждаются микрокристаллические (0,5-2,0 мкм) покрытия с микротвердостью 4,4–6,7 ГПа, а из электролитов 2 группы – крупнозернистые (3,0–5,0 мкм) покрытия с микротвердостью 3,2–4,8 ГПа.

Показано также, что при относительно низких температурах электролита (330–360 К) качественные покрытия образуются во всем диапазоне плотностей тока электролиза (0,5–15 А/дм²), а при относительно высоких (365–400 К) – при малых плотностях тока (0,5–6,0 А/дм²). Исследовано влияние формы введения легирующей добавки на процесс осаждения композиционных покрытий никель – углерод – хром. Показано, что при низких плотностях тока электролиза качественные покрытия образуются из растворов электролитов, содержащих в качестве легирующей хромсодержащей добавки хлорид трехвалентного хрома, а при высоких – из электролитов, в качестве добавки в которые введен хромат калия, содержащий шестивалентный хром в составе аниона.

Наблюдалась закономерность поведения композиционных покрытий Ni-Cr-C, осаждаемых из апротонных электролитов, состоящая в формировании структур различной природы в зависимости от легирующего катиона и растворителя электролита, как показано выше. В соответствии с наблюдаемыми различиями структур, отличается поведение покрытий при умеренной термообработке (отжиге) – покрытия, осажденные из ДМФА, стареют при отжиге с выделением углерода в виде отдельных субструктур, тогда как покрытия, осажденные из глицерина, уже после осаждения имеют структуру, характерную для состаренных сплавов. Практическая значимость результата состоит в высокой термостойкости полученных покрытий, что дает возможность существенного увеличения микротвердости покрытий Ni-Cr-W-C после умеренного отжига (700 К в течение 1 час) до 9,1 ГПа.

По содержанию углерода, вольфрама, хрома электрохимическое покрытие Ni-Cr-W-C приближается к составу быстрорежущей стали марки P6M5. Микроструктура покрытия, осажденного при плотности тока 15 mA/cm^2 , имеет более однородное распределение ультрадисперсных фаз, чем в сплаве марки P6M5. В отличие от указанного сплава, полученного металлургическим способом, в сплаве Ni-Cr-W-C, полученном электрохимическим путем, легирующие элементы (хром, вольфрам) присутствуют в «твердом растворе», что делает возможным при последующей термообработке формирование в никелевой матрице двойных карбидов хрома и вольфрама в ультрадисперсной форме. Увеличение микротвердости покрытия при термообработке свидетельствует о протекании процессов фазообразования и делает возможным получение покрытий с физико-механическими характеристиками, аналогичными таковым для высоколегированных сплавов железа.

УДК 541.124.128.67+ 544.653.3+546.59.824-31

Semyon Mazheika¹, student;
Hanna Maltanova², researcher;
Sergey Poznyak², leading researcher;

¹Belarusian State University, Minsk

²Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University

ELECTROCATALYTIC PERFORMANCE OF NANOSTRUCTURED AND COMPACT TITANIA FILMS MODIFIED BY GOLD NANOPARTICLES

Search of highly efficient non-platinum electrocatalysts for oxygen electroreduction reaction (ORR) is crucial issue to expand practical application of fuel cells. In general, Au is regarded as a poor catalyst for ORR. However, supported gold nanoparticles (Au NPs) exhibit higher electrocatalytic activity in comparison with bulk gold [1]. The activity of Au NPs is also very sensitive to their morphology, preferential crystal orientation, surface pretreatment, deposition method, etc [2, 3]. The main goal of the present work is to study the effect of Au NPs loading on the efficiency of Au decorated titania nanostructured and compact films for ORR in an alkaline medium.

Before preparation of titania films, Ti sheets (99.6%) were polished mechanically and then chemically. Thermal TiO₂ films (tTiO₂) were obtained by annealing of the Ti sheets at 450 °C for 1 h. Nanostructured TiO₂ films (nTiO₂) were produced by two-steps anodization of Ti in