УДК 544.642

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-6-241-83-85

В. Т. Фомичев, А. В. Савченко, Г. П. Губаревич

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКОВ СПЛАВА КОБАЛЬТ – МОЛИБДЕН, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: valerifomiche@yandex.ru, savtchenko2@mail.ru, ggubarevich@mail.ru

Исследовано влияние постоянного и импульсного токов различной скважности на процесс совместного электроосаждения кобальта и молибдена. Проведены рентгенографические исследования структуры осадков сплава кобальт–молибден.

Ключевые слова: импульсный ток, состав и микроструктура сплава кобальт–молибден, дифрактограмма.

V. T. Fomichev, A. V. Savchenko, G. P. Gubarevich

RESEARCHES OF SEDIMENTS OF THE COBALT – MOLYBDENE ALLOY RECEIVED WITH VARIOUS ELECTRICAL MODES

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

The influence of constant and pulsed currents of different duty cycle on the process of co-precipitation of cobalt and molybdenum is studied. X-ray diffraction studies of the structure of precipitation of the cobalt–molybdenum alloy were carried out.

Keywords: pulse current, composition and microstructure of cobalt–molybdenum alloy, diffraction pattern.

Введение

Молибден и его сплавы относятся к тугоплавким материалам. Сплавы молибдена используют для изготовления обшивки головных частей ракет и самолетов. Высокая прочность и твердость сплавов молибдена при повышенных температурах обусловили их применение в качестве инструмента при горячей обработке сталей и сплавов давлением [1, 2].

Влияние режимов электроосаждения на качество осадков сплава кобальт–молибден

В данной работе проведены исследования по изучению микроструктуры и фазовой структуры электролитических осадков сплава, полученного из разработанного тартратного электролита со-

става (в г/л): кобальт (в виде сульфата) – 4,5; молибден – (в виде молибдата натрия) – 2; сульфат аммония – 15; сегнетова соль – 150.

Имеются сведения, что в зависимости от условий электроосаждения можно получать сплавы одного и того же состава, но с различной фазовой структурой [3–7].

Изучение микроструктуры свежееосажденных покрытий, полученных при использовании как стационарного, так и нестационарных режимов электролиза, позволило установить, что сплав, осажденный периодическим током, имеет более ровную мелкокристаллическую поверхность по сравнению с осадками, полученными при использовании постоянного тока.

Рис. 1. Фотографии микроструктуры образцов осадков сплавов кобальт–молибден. Режимы электроосаждения: а, в – стационарный; б, з – импульсный; а, б – плотность тока 0,5 А/дм²; в, з – 3 А/дм²

На рис. 1 (а, в) представлены фотографии микроструктуры образцов, полученных при стационарном режиме электроосаждения, а на

рис. 1 (б, з) – импульсном режиме электроосаждения. При использовании периодического тока с обратным импульсом поверхность полу-

чаемого покрытия более ровная с меньшим числом пор. Увеличение плотности тока от 0,5 до 3 А/дм² приводит к закрытию пор и сглаживанию поверхности при всех используемых электрических режимах. На поверхности полученных осадков, наблюдаются сфероиды, размер которых максимален у сплава, осажденного постоянным током (около 35 мкм) и минимален у сплава, осажденного импульсным током с длительностью импульса T/6 (менее 10 мкм).

Таким образом, при изучении микроструктуры сплава кобальт–молибден было установлено, что образование наиболее мелкокристаллической структуры происходит при использовании импульсного тока вследствие высоких амплитудных плотностей и, следовательно, высокой катодной поляризации. Большое значение в формировании катодных осадков, по-видимому, играют процессы пассивации отдельных участков поверхности электрода во время паузы [8], что приводит к периодическому чередованию процессов образования кристаллических зародышей, их росту и пассива-

ции. В итоге образуются высококачественные и мелкокристаллические осадки.

При изучении фазового состава электролитических сплавов установлено, что в зависимости от условий электроосаждения можно получать сплавы одного и того же состава, но с различной фазовой структурой [9].

Рентгенографическое изучение структуры образцов сплава кобальт–молибден

Рентгенографическое изучение структуры образцов сплава кобальт–молибден показало, что на рентгенограммах сплавов, осажденных при средней плотности тока 0,5 А/дм² как на постоянном, так и на всех формах периодического тока, наблюдается система рефлексов, кристаллизующихся в гексагональной решетке. Лишних интерференций и расщеплений не было обнаружено (рис. 2, а). Следует отметить, что на равновесной диаграмме состояние при низких температурах для термического сплава при соотношении кобальта и молибдена таком же, как и в полученном электролитическом сплаве, происходит расслоение [10].

Рис. 2. Фрагменты дифрактограммы сплава кобальт–молибден, осажденного при различных электрических режимах и плотностях тока:

а – $I_{cp}=0,5$ А/дм²; б – $I_{cp}=3$ А/дм²; в – $I_{cp}=5$ А/дм²; на а, б и в по порядку дифрактограмм снизу вверх: нижняя – постоянный ток, затем – импульсный ток со скважностью 16, импульсный ток со скважностью 4, периодический ток с обратным импульсом с соотношением амплитуд прямого и обратного импульсов равным 3, импульсный ток со скважностью 2, верхняя – периодический ток с обратным импульсом с соотношением амплитуд прямого и обратного импульсов равным 7; г – периодический ток с обратным импульсом с соотношением амплитуд прямого и обратного импульсов равным 5 при $I_{cp}=3$ А/дм² (1 – до термообработки, 2 – после термообработки); д – постоянный ток при $I_{cp}=3$ А/дм² (3 – до термообработки, 4 – после термообработки)

Сплавы, полученные на всех формах тока при средней плотности тока от 1 до 3 А/дм², дают на рентгенограммах диффузное гало в об-

ласти углов 50–60° (рис. 2, б), что может быть обусловлено как малыми размерами блоков мозаики, так и значительной неупорядоченностью

решетки. Для остальных форм тока увеличение плотности среднего тока не обеспечивает хорошую кристаллизацию осадков (рис. 2, в).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что упорядоченность структуры сплава определяется не соотношением в нем компонентов, а лишь формой использованного при осаждении тока. Так, для сплавов, осажденных при средней плотности тока 5 А/дм^2 , упорядоченную структуру имеет сплав с содержанием 25 % молибдена, полученный при использовании однополупериодного тока и периодического тока с $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 7$, тогда как сплав с содержанием 22,5 %, осажденный импульсным током со скважностью 16 и сплав с содержанием молибдена 39 %, осажденный периодическим током с обратным импульсом $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 3$, упорядоченную структуру не имеет.

Изучен фазовый состав сплава после его термической обработки в течение часа при температуре 600°C . Такая обработка оказалась достаточной для образования упорядоченной структуры твердого раствора кобальта в карбонате молибдена для рентгеноаморфных образцов (рис. 2, з). Часть кобальта, входящего в состав сплава, при термообработке окисляется до CoO , рефлексы которого появляются на рентгенограммах (рис. 2, д). Исключение составляет лишь образец сплава, осажденный постоянным током. После термообработки его интерференционная картина осталась прежней (рис. 2, д).

Выводы

1. При изучении микроструктуры сплава и его фазового состава установлено, что сплав, осажденный периодическим током, имеет более ровную мелкокристаллическую структуру, чем осадки, полученные при использовании постоянного тока.

2. Форма тока и его параметры оказывают влияние на фазовую структуру сплава. При использовании однополупериодного тока и тока с обратным импульсом с соотношением ампли-

туд прямого и обратного импульсов равным 7, сплав приобретает упорядоченную структуру, в то время как сплав, осажденный на других формах тока, имеет аморфное строение.

3. Термообработка рентгеноаморфных образцов сплава, осажденных периодическим током, приводит к возникновению упорядочной структуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васько, А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама / А. Т. Васько. – Киев : Наукова думка, 1977. – 172 с.
2. Рачинскас, В. С. Исследования в области электроосаждения металлов / В. С. Рачинскас, Н. А. Бучене, Ю. Ю. Матулис // Материалы XI республиканской конференции по электрохимии. – Литовская ССР, Вильнюс, 1971. – С. 51.
3. Кузнецов, В. В. Электроосаждение сплава кобальт – молибден из аммиачно-цитратного электролита / В. В. Кузнецов, З. В. Бондаренко, Т. В. Пшеничкина, В. Н. Кудряцев // Электрохимия, 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 367–372.
4. Дамаскин, Б. Б. Практикум по электрохимии / под ред. Б. Б. Дамаскина. – М. : Высшая школа, 1991. – 288 с.
5. Ваграмян, А. Т. Физико-механические свойства электролитических осадков / А. Т. Ваграмян, Ю. С. Петрова. – М. : АН СССР, 1960. – 206 с.
6. Патент РФ № 2000104387/02, 22.02.2000. Способ электролитического осаждения сплава железо-молибден // Патент России № 2174163; опубл. 27.09.2001. / Серебровский В. И., Серебровская Л. Н., Серебровский В. В., Коняев Н. В., Батищев А. Н.
7. Корешкова, Е. В. Влияние молибдена на структуру сплавов на основе железа / Е. В. Корешкова, А. А. Кулемина // Современные электрохимические технологии и оборудование : матер. конф., Минск, 24–25 ноября 2016 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск : БГТУ, 2016. – С. 21–24.
8. Озеров, А. М. Нестационарный электролиз / А. М. Озеров, А. К. Кривцов, В. А. Хамаев, В. Т. Фомичев, В. В. Саманов, И. Н. Свердлин. – Волгоград : Нижне-Волжское книжное изд-во, 1972. – 159 с.
9. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / под ред. И. И. Новикова и И. Л. Рогельберга. – 2-е изд., перераб. – М. : Металлургиздат, 1962. – Т. 1. – 608 с.
10. Ваграмян, А. Т. Методы исследования электроосаждения металлов / А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева. – М. : Изд. 2-е, АН СССР, 1960. – 448 с.