УДК 544.642

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-6-241-86-91

*В. Т. Фомичев, А. В. Савченко, Г. П. Губаревич***ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
СПЛАВА КОБАЛЬТ–МОЛИБДЕН
ПРИ СТАЦИОНАРНОМ И ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ****Волгоградский государственный технический университет**

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

Методом поляризационных кривых исследован процесс совместного электроосаждения кобальта и молибдена при применении постоянного и импульсного тока различной скважности. Показано влияние состава электролита, параметров импульсного тока на выход по току и состав сплава кобальт–молибден.

Ключевые слова: импульсный ток, состав сплава кобальт–молибден, выход по току.

*V. T. Fomichev, A. V. Savchenko, G. P. Gubarevich***STUDY OF THE COBALT-MOLYBDENE ALLOY ELECTRODEPOSITION
PROCESS IN STATIONARY AND PULSE ELECTROLYSIS****Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia**

The polarization curve method was used to study the process of co-deposition of cobalt and molybdenum using a constant and pulsed current of different duty cycle. The effect of the electrolyte composition, the parameters of the pulsed current on the current efficiency and the composition of the cobalt–molybdenum alloy is shown.

Keywords: pulse current, composition of the cobalt–molybdenum alloy, current output.

Введение

Ценные свойства молибдена, такие как высокое удельное сопротивление, тугоплавкость, малый коэффициент температурного расширения т. д. привели к широкому использованию его в радиопромышленности, в самолето- и ракетостроении.

Сплавы молибдена с неметаллами группы железа, как и чистый молибден, обладают высокой стойкостью и другими ценными свойствами и, в ряде случаев, их с успехом можно использовать вместо чистого молибдена [1, 2].

Наиболее простыми из неорганических электролитов являются кислые электролиты, содержащие обычно растворы хлоридов и сульфатов металлов группы железа и соединения молибдена в виде молибдата калия или натрия.

**Влияние состава электролита
на качество осадков и выход сплава по току**

Для получения сплава молибден–кобальт использовался электролит кобальтирования с добавкой молибдата натрия [3, 4]. Однако содержание молибдена в сплаве было низким. Кроме того, осадки содержали значительное количество неметаллических включений.

Проведены исследования электроосаждения сплава кобальт–молибден из тартратных элек-

тролитов с различным содержанием в них соединений кобальта и молибдена, которые показали, что сплав с содержанием молибдена 20–30 % получается лишь при концентрациях молибдена в растворе 2.0–2.5 г/л и кобальта 4.0–6.0 г/л в пересчете на металл.

Проведены исследования по нахождению оптимальных количеств компонентов электролита с целью интенсификации процесса электролиза и получения качественных осадков сплава с различным содержанием в нем молибдена и кобальта.

Предварительные исследования позволили подобрать электролит, из которого были получены качественные осадки. Так из электролита состава, г/л: кобальт (в виде сульфата) – 4, молибден (в виде молибдата натрия) – 2, сульфат аммония – 20, сегнетова соль – 200. При температуре 20 °С, pH = 6 и катодной плотности тока 1 А/дм² был получен сплав с содержанием молибдена 23 % и выходом по току 32 %.

Данные о влиянии концентрации кобальта и молибдена в растворе на состав сплава и его выход по току приведены на рис. 1. Видно, что основным фактором, влияющим на состав и выход сплава по току, является количество и соотношение в растворе металлов.

Рис. 1. Зависимость выхода сплава по току, %, и содержания молибдена в сплаве, % по массе, от концентрации молибдена в электролите (г/л) – кривые 1 и 1'; от концентрации кобальта в электролите (г/л) – кривые 2 и 2'. Температура электролита 20 °С, катодная плотность тока 1 А/дм²

Увеличение концентрации молибдена от 0.5 до 3 г/л при постоянном количестве кобальта в растворе, равном 4 г/л, повышает содержание молибдена в сплаве от 20 до 45 % (кривая 1). При этом содержание молибдена в осадке растет от 23 до 45 % при увеличении его концентрации в электролите от 2 до 3 г/л. Однако в этом случае наблюдается уменьшение выхода сплава по току от 32 до 8 % (кривая 1). Изменение количества кобальта в электролите также существенно влияет на состав сплава и выход его по току. Опыты, проведенные при постоянном содержании молибдена в растворе равном 2.0 г/л, показали, что изменение концентрации кобальта от 2 до 8 г/л увеличивает его содержание в сплаве с 69.3 до 87.5 % и при этом выход сплава по току растет от 18 до 40 % (кривая 2).

Аналогично изучено влияние концентрации сегнетовой соли и сульфата аммония в растворе на состав и выход сплава по току. Количество молибдена и кобальта в электролите было постоянным, равным соответственно 2 и 4 г/л (рис. 2).

Анализ данных о влиянии концентрации компонентов электролита на состав и выход по току позволил установить следующий оптимальный состав электролитов для получения качественных осадков сплава кобальт–молибден, г/л: Мо – 2, Со – 4.5, (NH₄)₂SO₄ – 15, KNaC₄H₄O₆ – 150,

Рис. 2. Зависимость выхода сплава по току, %, и содержания молибдена в сплаве, % по массе, от концентрации сегнетовой соли в электролите (г/л) – кривые 1 и 1'; от концентрации сульфата аммония в электролите (г/л) – кривые 2 и 2'. Температура электролита 20 °С, катодная плотность тока 1 А/дм²

pH = 6. При температуре 20 °С и катодной плотности 1 А/дм² сплав с содержанием молибдена 25 % осаждается с выходом по току 37 %. Данный состав электролита был принят за основу для дальнейших исследований.

Проведены поляризационные измерения при осаждении сплава на постоянном и импульсном токе.

Исследования виннокислых комплексов молибдена показали, что молибден в растворе находится в составе анионного комплекса [5, 6, 8, 9]. Разряд ионов кобальта происходит из катионных комплексов [5, 7–9].

Большинство методов определения характера электродного процесса и его скорости основаны на измерении электродной поляризации или перенапряжения [10].

Исследование процесса осаждения сплава кобальт–молибден при постоянном токе

На рис. 3 представлены поляризационные кривые при электроосаждении сплава кобальт–молибден, снятые компенсационным методом в режиме стационарного электролиза. Совместное осаждение ионов молибдена и кобальта является примером сопряженной системы. Невозможность получения поляризационной кривой раздельного осаждения молибдена связано с высоким отрицательным потенциалом разряда ионов молибдена из-за низкого перенапря-

жения водорода из молибдена. Сопоставление полученных поляризационных кривых показывает, что потенциалы раздельного выделения кобальта и молибдена более электроотрицательны, чем потенциалы их совместного осаждения.

Рис. 3. Зависимость катодной плотности тока I , A/cm^2 , от катодного потенциала $-E$, В, при совместном выделении кобальта и молибдена (кривая 1), осаждении кобальта (кривая 5); кривые 2, 3, 4 – парциальные поляризационные кривые выделения, соответственно, молибдена, кобальта, водорода

Таким образом, в процессе сплавообразования происходит деполяризация при выделении обоих компонентов сплава, обусловленная взаимным влиянием разряжающихся ионов. При разложении суммарной поляризационной кривой 1 на парциальные доли токов, идущих на разряд ионов кобальта, молибдена и водорода

с учетом выхода по току и состава сплава установлено, что вблизи равновесного потенциала (до $E = -0,75$ В) скорости разряда ионов кобальта и молибдена незначительны по величине и мало отличаются друг от друга. Сплав, полученный при малой величине катодной поляризации, обогащен молибденом и выделяется с относительно малым выходом по току. С ростом поляризации катода, и в области значений потенциалов от $-0,77$ до $-0,86$ В скорость разряда ионов кобальта значительно превышает скорость разряда ионов молибдена в сплаве и увеличивает выход сплава по току. При потенциалах более электроотрицательных, чем $-0,86$ В, достигается предельный ток разряда ионов кобальта, в то время, как скорость разряда ионов молибдена продолжает возрастать. Это приводит к тому, что при смещении потенциала в область более электроотрицательных значений наблюдается увеличение содержания молибдена в сплаве. При этом происходит резкое увеличение скорости выделения водорода и, соответственно, уменьшение выхода сплава по току.

Исследование процесса осаждения сплава кобальт–молибден импульсным током

При измерении потенциала электрода при электролизе током, отличным от постоянного, в основном исходят из среднего значения потенциала за период. Как известно [11–13], мгновенные значения потенциала могут резко отличаться как в большую, так и в меньшую сторону от среднего значения. Влияние же минимального и максимального значений потенциала на кинетику электродных процессов весьма значительно.

Рис. 4. Зависимость максимальных $E_{\max}$ (кривые 1–4) и минимальных $E_{\min}$ (кривые 1'–4') значений потенциала от средней за период плотности тока $I_{\text{ср}}$ при электроосаждении сплава кобальт–молибден импульсным током. Длительность импульсов: 1 и 1' – $T/2$; 2 и 2' – $T/4$; 3 и 3' – $T/8$; 4 и 4' – $T/16$; 5 – постоянный ток

В настоящей работе при осаждении сплава периодическим током с обратным импульсом были отмечены некоторые особенности. При измерении полного значения потенциала был использован метод замещения [10]. На рис. 4 и 5 приведены экспериментальные данные зависимости максимального ($E_{\max}$) и минимального ($E_{\min}$) значения потенциала электрода от средней за период плотности тока при питании электролитической ячейки периодическим током. При использовании импульсного тока установлено, что с уменьшением длительности импульса, наблюдается увеличение как максимального, так и минимального значений потенциалов в сторону их электроотрицательных значений (рис. 4).

При осаждении сплава периодическим током с обратным импульсом, при уменьшении соотношения амплитуд прямого и обратного импульсов, во время прохождения обратного импульса минимальное значение потенциала электрода $E_{\min}$ смещается в область электроположительных значений, что способствует вхождению молибденосодержащего анионного комплекса в приэлектродное пространство. Следствием этого является увеличение числа разряжающихся молибденосодержащих ионов

и повышение доли молибдена в сплаве при увеличении амплитуды обратного импульса. Подтверждением того, что при электроосаждении сплава импульсным током молибденосодержащие анионы испытывают электростатическое торможение при входе в приэлектродное пространство, и наоборот, при использовании периодического тока с обратным импульсом противодействие поля заметно ослаблено, являются приведенные на рис. 6 частные поляризационные кривые разряда молибденосодержащих ионов, рассчитанные по данным рис. 4 и 5 с учетом выхода по току и состава сплава. С увеличением потенциала катода скорость разряда молибденосодержащих ионов при использовании периодического тока с обратным импульсом (рис. 6) с соотношением амплитуд прямого и обратного импульсов, равным 3, возрастает линейно (кривая 1), в то время, как при осаждении импульсным током с длительностью импульсов $T/16$ (кривая 5), при потенциалах более электроотрицательных, чем $-1,1$ В, скорость разряда молибдат-анионов заметно сокращается и ток разряда приближается к его предельному значению, что может быть объяснено обеднением приэлектродного слоя этим видом ионов.

Рис. 5. Зависимость максимальных $E_{\max}$ (кривые 1–3) и минимальных $E_{\min}$ (кривые 1'–3') значений потенциала от средней за период плотности тока $I_{\text{ср}}$ при электроосаждении сплава кобальт–молибден импульсным током. Формы тока с соотношением амплитуд прямого и обратного импульсов: 1 и 1' – $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 3$; 2 и 2' – $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 5$; 3 и 3' – $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 7$; 4 – постоянный ток

Рис. 6. Парциальные поляризационные кривые выделения молибдена при нестационарном режиме электролиза импульсным током с обратным импульсом с соотношением амплитуд прямого и обратного импульсов равным: кривая 1–3; 2–5; 3–7. Импульсный ток с длительностью импульса: кривая 4 – $T/4$; 5 – $T/16$

Таким образом, как при использовании постоянного, так и при использовании периодических токов для электроосаждения сплавов кобальт-молибден, весьма важную роль в процессе разряда играет доставка молибденосодержащих анионов в приэлектродное пространство.

Выводы

1. Разработан состав тартратного электролита для осаждения сплава кобальт-молибден.

2. Изучено влияние на состав сплава и его выход по току рН электролита, температуры, перемешивания, соотношение компонентов в растворе. Установлено оптимальное условие осаждения сплава: электролитический процесс должен проводиться при $pH=6$ и температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. В зависимости от средней плотности тока и режима электрического питания, сплав осаждается с содержанием молибдена от 15 до 39 % и выходом по току от 32 до 40 %.

На основании проведенных поляризационных измерений при осаждении сплава как постоянным, так и периодическим токами предложен механизм сплавообразования.

На основании анализа общих и частных поляризационных кривых сделано заключение о влиянии поля катода на молибденосодержащий анион при его вхождении в приэлектродное пространство. Показано, что тормозящее действие электростатического поля на анион ослаблено

при питании электролитической ванны периодическим током с обратным импульсом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Перельман, Г. В. Молибден и вольфрам / Г. В. Перельман, А. Я. Зворыкин. – М.: Наука, 1968. – 140 с.
2. 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.
3. А. с. 333222 СССР, М. Кл. С 23b 5/32. Способ электролитического осаждения сплавов кобальт – молибден / Н. А. Бучене, З. П. Пауликайте, В. С. Рачинскас (СССР). – № 1381296/22-1; заявл. 01.12.1969; опубл. 21.03.1972, Бюл. № 11. – 1 с.
4. Рачинскас, В. С. Исследования в области электроосаждения металлов / В. С. Рачинскас, Н. А. Бучене, Ю. Ю. Матулис // Матер. XI республиканской конф. по электрохимии. – Литовская ССР, Вильнюс, 1971. – С. 51.
5. Бундже, В. Г. Электрохимическое поведение молибдена и вольфрама в кислых и нейтральных растворах. Электроды и электролиты / В. Г. Бундже, В. М. Горбачева, Ю. Д. Дунаев, Г. З. Кирьяков // Труды института хим. наук. – 1967. – № 15. – С. 15–20.
6. Пятницкий, И. В. Исследование лимоннокислых комплексов молибдена / И. В. Пятницкий, Л. Ф. Кравцова // Укр. хим. ж. – 1968. – № 1. – С. 88–91.
7. Францевич-Заблудовская, Т. Ф. Механизм соосаждения сплавов молибдена и вольфрама с металлами группы железа. Парциальные поляризационные кривые / Т. Ф. Францевич-Заблудовская, А. И. Заяц, В. Т. Барчук // Укр. хим. ж. – 1959. – Т. 25. – С. 723–732.
8. Березин, Н. Б. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений /

Н. Б. Березин, Н. В. Гудин. – Казань : КГТУ, 2006. – 276 с.

9. *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.

10. *Ваграмян, А. Т.* Методы исследования электроосаждения металлов / А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева. – М. : Изд. 2-е, АН СССР, 1960. – 448 с.

11. *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.

12. *Костин, Н. А.* Импульсный электролиз / Н. А. Костин, В. С. Заблудовский. – Киев : Наук. Думка, 1989. – 168 с.

13. *Замурников, В. М.* Новые аспекты повышения скорости осаждения гальванопокрытий при импульсном электролизе / В. М. Замурников, Н. А. Костин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1994. – Т. 3, № 2.