

А. Ю. Соколов, М. К. Наурызбаев

**ИЗУЧЕНИЕ ОСАЖДЕНИЯ КОБАЛЬТ-МОЛИБДЕНОВЫХ СПЛАВОВ ИЗ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАЗЛИЧНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ pH**

Processes kinetics of electrochemical deposition of Co-Mo alloy from citrate electrolyte was researched. Co-Mo alloy can deposited in a wide range of pH, however the current efficiency and chemistry of alloys which deposited at current density 10 and 20 mA/cm² essentially depends from pH was established. Change of pH also significant influence on morphology of deposits that is directly linked with a ratio of components in solution. At pH is higher 6,6 have been received cracked deposits with a low current efficiency.

Одними из перспективных методов получения материалов с заданными свойствами являются электрохимические, которые легко управляются и автоматизируются. До недавнего времени электрохимические технологии несправедливо мало использовали в решении этих важнейших задач современного материаловедения. Например, введение электрохимической технологии в управляемый синтез наноразмерных материалов тугоплавких металлов (Re, Mo, W) позволит получить новые полезные результаты.

Ограничения электрохимических методов, связанные с невозможностью выделения из водных растворов электроотрицательных редких металлов (Li, La, Ce, Nd, Ti, Zr, Nb и др.) и металлов, склонных к катодной пассивации (Mo, W, Ta), устраняют, применяя методы электролиза в неводных растворах [1] или водных с добавками органических компонентов. При электролизе можно растворять на аноде и выделять на катоде многие металлы и сплавы, осуществлять электрохимическое рафинирование [2], электроэкстракцию металлов [3], наносить гальванические покрытия и т.д.

При электрохимическом осаждении сплавов основное значение имеют состав электролита и условия электролиза, контролирование которых должно обеспечить осаждение сплава заданного состава и обладающего необходимыми свойствами. Во многих случаях природа электролита при осаждении сплавов играет такую же роль, как и в процессах осаждения одного металла. Однако следует учитывать влияние на химический состав электролитического осадка соотношения концентраций металлов, разряжающихся на катоде, форм их нахождения, а также возможное взаимодействие между собой компонентов сплава.

Для определения кинетических параметров процесса электроосаждения сплава снимали суммарную зависимость катодной плотности тока от электродного потенциала $i_k = f(E_k)$. Основным недостатком этого метода [4] является неполная воспроизводимость результатов эксперимента вследствие наличия параллельных процессов, протекающих на катоде.

Целью работы было изучение влияния рН раствора на кинетику процесса совместного разряда Мо (металла, склонного к пассивации) и Со (металла, легко осаждающегося из водных растворов) из цитратного электролита, а также на состав полученных сплавов.

Методика эксперимента. Электроосаждение Со-Мо сплавов проводили из цитратного электролита на медные катоды, с площадью активной поверхности 1 см^2 , в термостатированной ячейке [5]. В табл. представлен состав электролита для осаждения Со-Мо сплавов и исследования кинетики процесса. рН электролита изменяли от 1,31 до 9,57 добавлением гидроксида натрия.

Состав электролита

C_{CoSO_4} , моль/л	$C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}$, моль/л	$C_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}$, моль/л	$C_{\text{H}_3\text{BO}_3}$, моль/л	Т, К	Время осаждения, мин
0,25	0,06	0,37	0,40	298	30

Перед каждым опытом электроды подвергались механической и специальной предобработке [6]. Электролиз проводился при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки.

Для количественного определения состава кобальт-молибденового сплава его растворяли в азотной кислоте (1:10) с добавлением перекиси водорода и анализировали атомно-абсорбционным методом. Электрохимические измерения были выполнены на управляемом компьютере потенциостате IPC-pro. Формы состояния компонентов раствора рассчитывались с использованием программы Visual MINTEQ v. 2.53.

Выход по току определялся делением суммарной величины тока, необходимой для получения данных количеств осажденных компонентов, на величину общего тока, прошедшего за время электролиза.

Результаты и их обсуждение. Используя растворы, состав которых указан в табл., с различным значением pH, получали поляризационные кривые $i - E$, которые снимали в области потенциалов от -2000 до 0 мВ, так как для положительной области характерно окисление лимонной кислоты. На рис. 1 представлены зависимости катодной плотности тока от потенциала (выделена область потенциалов, характерных для выделения Co-Mo сплава, при использовании медного электрода) для растворов с различным значением pH.

Наибольший сдвиг потенциалов наблюдается при переходе pH раствора от 1,31 до 3,35 (рис. 1, *a*) и переходе pH от 6,41 до 7,88 (см. рис. 1, *б*). Влияние pH раствора на смещение предельной плотности тока при выделении кобальт-молибденового сплава показано на рис. 2.

Видно, что скачок наблюдается при pH 2,95–3,35 с дальнейшим постепенным уменьшением предельного тока выделения сплава. Для описания полученной зависимости провели теоретический расчет форм

состояний кобальта и молибдена в растворе при различных значения рН. Данные по равновесию форм Со и Мо представлены на рис. 3.

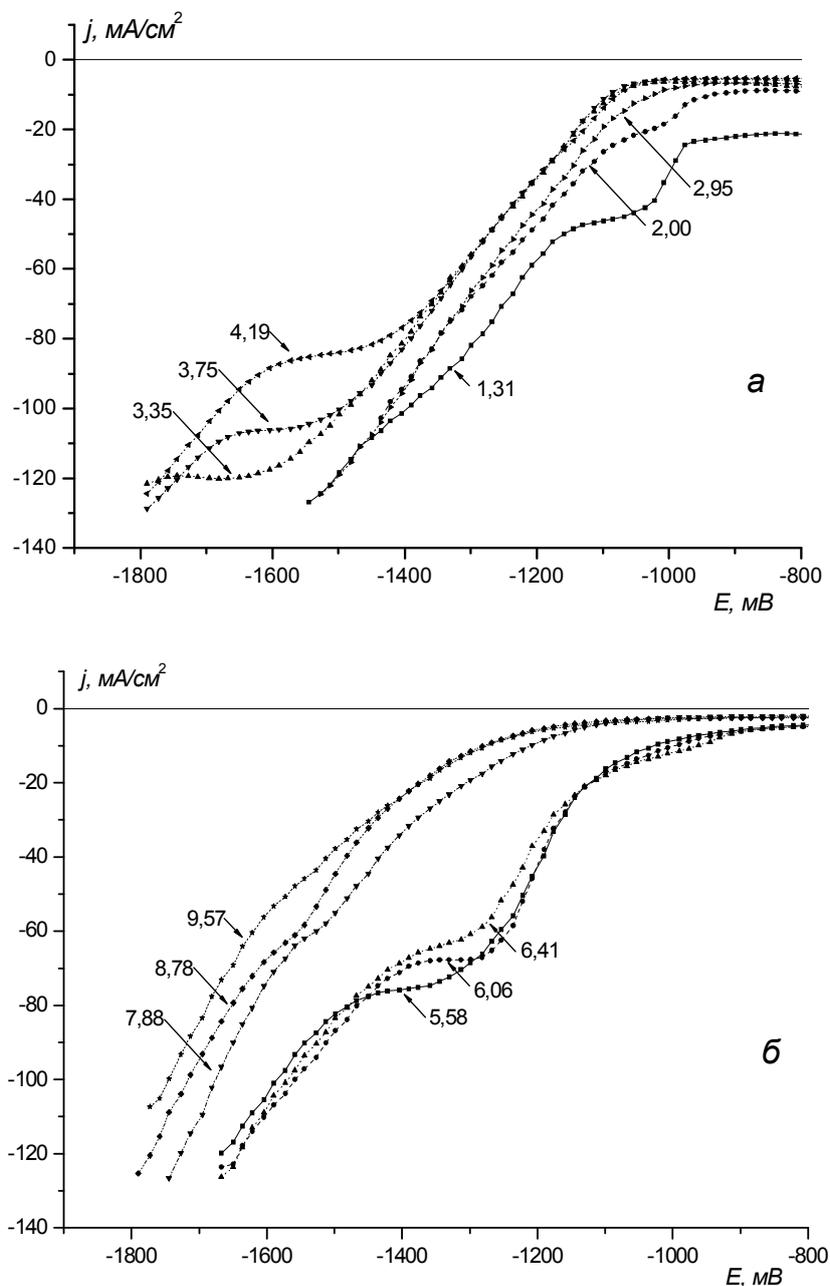


Рис. 1. Поляризационные кривые для кобальт-молибденового раствора при рН: а – 1,31–4,19; б – 5,58–9,57

В сильно кислых средах высокие значения предельной плотности тока, вероятно, связаны с присутствием в растворе свободных ионов кобальта и молекул сульфата кобальта, которые при увеличении рН выше 3,35

переходят в цитрат-комплексы (рис. 3, а). При повышении рН от 4 до 6,6 (см. рис. 3, б) происходит переход полимолибдата $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{-4}$ в молибдат MoO_4^{-2} .

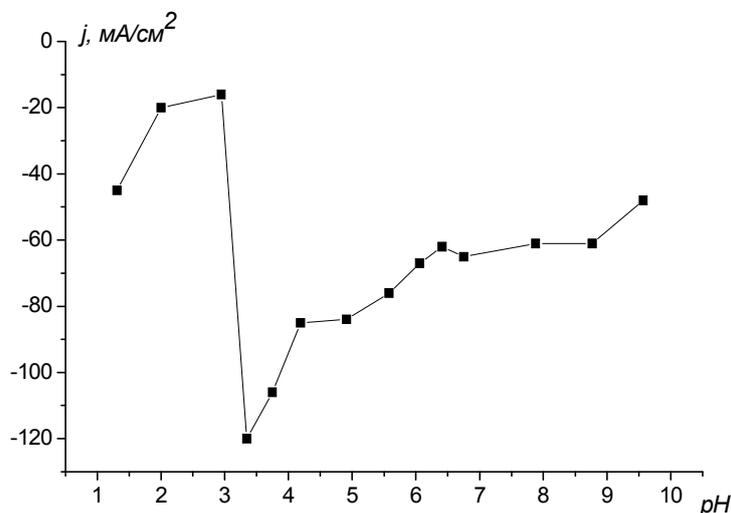


Рис. 2. Зависимость предельной плотности тока от рН раствора

В этой области рН наблюдается также и наибольшее содержание анионов HMoO_4^- .

Для изучения влияния рН цитратного электролита на состав и качество кобальт-молибденовых сплавов выполнили серию экспериментов по электроосаждению Со-Мо покрытий. Для этого использовали растворы того же состава, что и при исследовании поляризационных зависимостей. Для учета влияния плотности тока электролитическое выделение кобальт-молибденового сплава проводили при плотностях тока 10 и 20 mA/cm^2 . На рис. 4, 5 представлены изменения общего выхода по току, процентного содержания молибдена и концентрации Со и Мо в покрытии от рН раствора. Видно, что содержание молибдена значительно увеличивается с ростом рН. Сравнив изменение содержания молибдена в сплавах с расчетными данными о формах состояния (см. рис. 3), можно предположить, что увеличение количества Мо в сплаве связано с ростом содержания более мобильных мономолибдат ионов MoO_4^{-2} и кобальт-

цитратного комплекса Co-Citrate^- , с участием которого происходит непосредственный разряд молибдат-ионов [7].

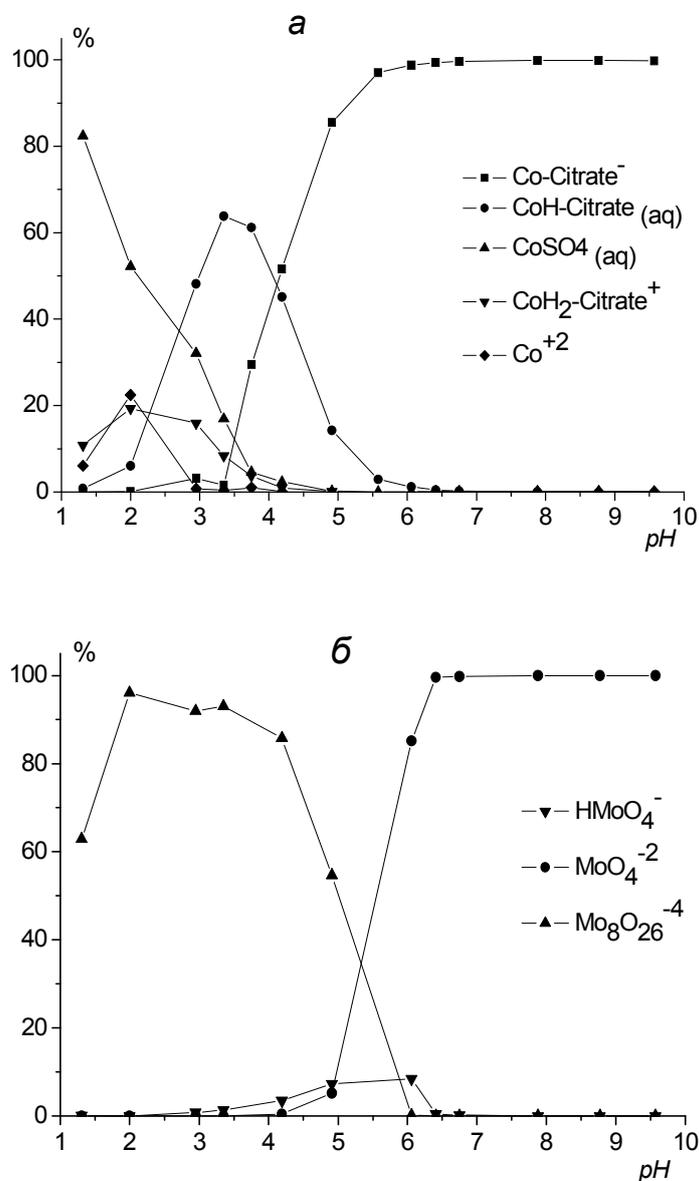


Рис. 3. Изменение содержания форм Co (а) и Mo (б) при изменении рН раствора

Увеличение рН раствора до 5 ведет к повышению выхода по току до 50%. Однако дальнейший рост рН электролита влечет за собой снижение выхода по току. Это связано со снижением концентрации кобальта в осаждаемых сплавах, которая изменяется от 4,20 до 0,12 мг/см², тогда как

для молибдена изменения концентрации в покрытии менее значительны (рис. 5).

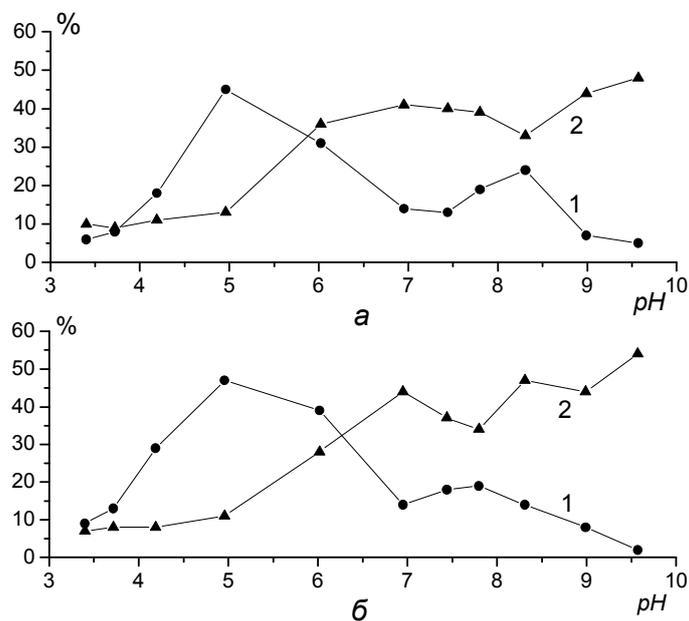


Рис. 4. Влияние рН раствора на общий выход по току (1) и процентное содержание молибдена в сплавах (2), полученных электроосаждением при плотности тока, mA/cm^2 : а – 10, б – 20

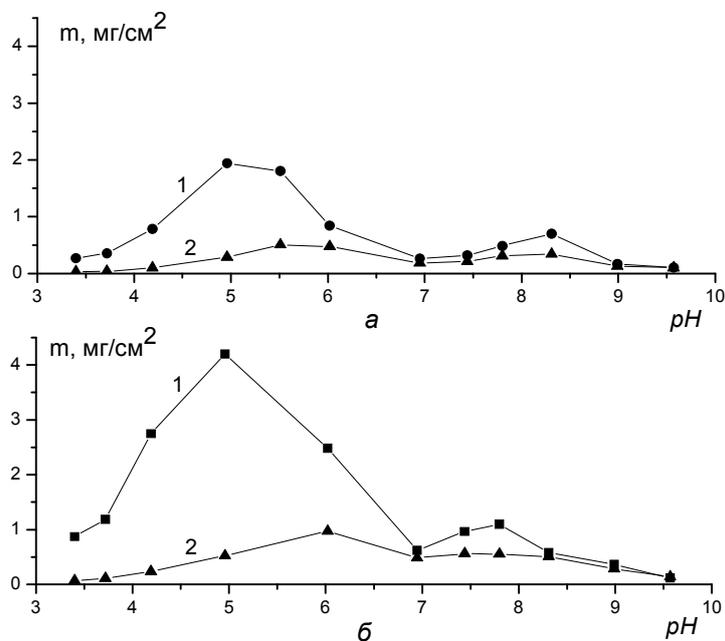


Рис. 5. Изменение концентрации кобальта (1) и молибдена (2) в сплавах, полученных электроосаждением при плотности тока, mA/cm^2 : а – 10, б – 20

Поверхность кобальт-молибденовых сплавов, полученных электроосаждением из цитратного электролита, исследовали под микроскопом, а также определяли микротвердость по методу Виккерса. Анализ микроснимков показал, что при pH раствора от 4,2 до 6,2 образуются гладкие, блестящие покрытия с наибольшей твердостью, которая в некоторых случаях достигает 340 кгс/мм^2 . Однако осадки, полученные при pH 6,6 и выше, обладают трещиноватой поверхностью, тогда как глубина трещин значительно меньше толщины покрытия. Микроснимок поверхности сплава Co-Mo, полученного при pH раствора 6,6, представлен на рис. 6.

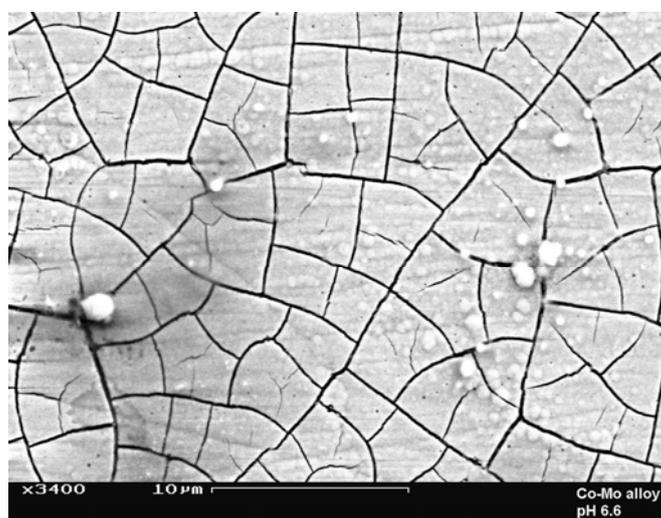


Рис. 6. Поверхность электрода после осаждения Co-Mo сплава при pH 6,6

На основании экспериментальных данных, которые в достаточной степени коррелируют с расчетными данными, можно сделать вывод, что получение кобальт-молибденовых сплавов из цитратного электролита с желаемым содержанием молибдена (10–30%) возможно в области pH раствора от 4,2 до 6. Полученные сплавы обладают блестящей поверхностью и высокой твердостью. Одним из основных факторов, влияющих на состав сплава, является ионная форма состояний компонентов сплава. В этом случае значительно изменяется размер частиц, что должно сильно сказываться на процессах диффузии как в объеме

раствора, так и в приэлектродном пространстве. При электролизе концентрация ионов металлов подвергается непрерывному изменению вследствие разряда металлов на катоде, что влечет за собой изменение ионного состава приэлектродного слоя электролита, при этом состав его определяется константами неустойчивости комплексных соединений и скоростями достижения сольватационного равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фиалков Я., Грищенко В.Ф.* Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев: Наукова Думка, 1985. 240 с.
2. *Кононов А.И., Кузнецов С.А. Поляков Е.Г.* // Тез. докл. 4-й Европ. конф. по материалам и технологиям. СПб., 1993. 100 с.
3. *Константинов В.И.* /Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. М.: Metallurgy, 1977. 240 с.
4. *Гамбург Ю.Д.* /Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
5. *Соколов А.Ю.* Электроосаждение аморфных кобальт-молибденовых сплавов // II межд. научная конф. «Иннов. развитие и востреб. науки в современном Казахстане». Алматы, 2008. Ч. 2. С. 183-186.
6. Практикум по прикладной электрохимии. Под редакцией В. Н. Кузнецова. Л.: Химия, 1990. 280 с.
7. *Subramania A., Sathiya Priya A.R., Muralidharan V.S.* Electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 2843-2847.