

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ВИСОКОТВЕРДИХ ПОКРИВІВ СПЛАВУ КОБАЛЬТ–МОЛІБДЕН

В. В. ШТЕФАН, А. С. ЄПІФАНОВА, А. А. КОВАЛЬОВА, Б. І. БАЙРАЧНИЙ

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

Вивчено електролітичне осадження сплаву Со–Мо з аміачно-трилонатного електроліту. Показано вплив рН електроліту та густини струму на вихід за струмом та вміст молібдену в сплаві, досліджено структуру та мікротвердість покривів. У результаті запропоновано режими електролізу, за яких одержано покрив з вмістом молібдену до 85% та твердістю до 429 kg/mm².

Ключові слова: електрохімічне осадження, сплав кобальт–молібден, покрив, густина струму, вихід за струмом, швидкість осадження, мікротвердість.

Останнім часом у різних країнах ретельно вивчають одержання електролітичних сплавів з більшою кількістю технологічних властивостей порівняно з металами, що є основою цих сплавів [1–7]. Гальванічні сплави Со–Мо є одними з найперспективніших матеріалів, які широко застосовують у мікроелектроніці та технології мікроелектромеханічних пристроїв [8–10]. Залежно від співвідношення компонентів властивості таких сплавів можуть суттєво змінюватися: сплави з високим вмістом кобальту проявляють магнетні властивості, з високим вмістом молібдену мають високу твердість і протикорозійні властивості. Такі сплави можна застосовувати для збільшення зносотривкості деталей машин, які працюють за підвищених температур або в агресивних середовищах [8]. На підставі досліджень [11] зроблені висновки, що електроліт з концентрацією сполук кобальту і молібдену у співвідношенні 10:1 дає змогу одержати сплав Со–Мо з високими електрокаталітичними властивостями. Так, порівняно з чистим кобальтом перенапряга в сплаві становить ~ 400 mV за густини струму 30 A/dm².

Аналіз літературних джерел [2, 6, 8, 12–14] показав, що існує різноманіття електролітів для нанесення покривів Со–Мо. Деякі з них наведені в табл. 1: цитратний [15], хлоридний [16], пірофосфатно-цитратний [17]. За цитратного електроліту найвище значення виходу за струмом (current efficiency – CE) до 50% спостерігали у розчині з рН = 5. Одержаний покрив характеризується металевим блиском та високою твердістю. Для нанесення покривів із вмістом молібдену до 60% застосовують пірофосфатні розчини, однак покриви, отримані з таких електролітів, мають неметалеві домішки (до 11%), що призводить до високих внутрішніх напруг і відшарування [11]. Із пірофосфатно-цитратного електроліту отримують блискучі, рівномірні покриви, які добре з'єднуються з поверхнею мідної основи, але на сплаві нікель–хром блискучі покриви сіро-блакитного кольору мають низьку адгезію [17]. Полілігандний електроліт, який використовували під час осадження сплаву Со–Мо, забезпечує підвищення виходу за струмом, швидкості осадження та зменшення внутрішніх напруг.

Спираючись на літературні дані, можна зробити висновок про те, що властивості сплавів підгрупи заліза з молібденом залежать не тільки від хімічного складу, тобто вмісту тугоплавкого компонента, але і від умов осадження. Тому

мета роботи – одержати кобальт-молібденові покриття з подальшим визначенням мікротвердості, а також дослідити вплив рН електроліту та густини струму на кількісні характеристики такі, як вміст молібдену у сплаві, вихід за струмом та швидкість осадження покриття.

Методика експерименту.

Осаджували на мідні зразки у вигляді пластин (1,5×1,6×2 см), як і раніше [7, 8, 11, 17]. Одна з перших операцій – підготовка поверхні зразків, яка включає: попереднє механічне полірування, знежирення в розчині соди, травлення поверхні металів у розчині нітратної кислоти густиною 1,15 g/cm³ з подальшим їх промиванням у дистильованій воді.

Для осадження кобальтового покриття використовували електроліт такого складу [18] (mol/l): 1,78 CoSO₄·7H₂O; 0,24 H₃BO₃. Покриття осаджували за густини струму 7 A/dm² та температури 18...25°C.

Сплав Co–Mo осаджували з удосконаленого аміачно-трилонатного електроліту, який містить CoSO₄, Трилон Б, Na₂MoO₄, (NH₄)₂SO₄ за температури 70°C, рН = 2...7, густини струму 1...10 A/dm² та CE = 60...90% [19].

Розчини готували на дистильованій воді з реактивів марок “ч” і “хч”. Наважки твердих речовин зважували на аналітичних вагах. За допомогою додавання NH₄OH та H₂SO₄ регулювали рН розчину.

Електроліз здійснювали у двохелектродній системі за гальваностатичного режиму в електрохімічній комірці з робочим об’ємом 250 ml за нагрівання і безперервного перемішування магнетною мішалкою. Допоміжний електрод – анод з платинової сітки. Тривалість осадження 10...40 min. Отримані зразки із покритвом промивали дистильованою водою й сушили на повітрі. Вихід за струмом визначали гравіметричним методом.

Обчислювали швидкість осадження сплаву за такою формулою [20]:

$$v = \Delta m / (S \cdot \tau),$$

де Δm – зміна маси зразка, g; S – площа поверхні, dm²; τ – тривалість осадження, h.

Візуально спостерігали за морфологією покриття за допомогою оптичної мікроскопії. Елементний склад покриттів визначали у масових відсотках рентгенофлюоресцентним методом. Досліджували структуру із застосуванням металографічного мікроскопа Leica DM ILM з цифровою відеокамерою Leica DFC 295.

Мікротвердість за Вікерсом (HV) покриттів сплавом кобальт–молібден визначали методом вдавлювання алмазної піраміди на твердомірі ПМТ-3 за навантаження $P = 0,2$ kg і часу витримки 10 s. Значення HV розраховували за формулою

$$HV = 1854 \cdot P / d^2,$$

де d – діагональ вдавлювання піраміди, μm .

Результати та їх обговорення. Вплив густини струму та рН середовища на вміст молібдену в сплаві. Залежність вмісту молібдену в сплаві з електроліту

Таблиця 1. Склад електролітів для нанесення покриття Co–Mo

Компоненти	Література		
	[15]	[16]	[17]
CoSO ₄ , mol/l	0,25	–	0,1
CoCl ₂ , mol/l	–	0,25	–
Na ₂ MoO ₄ , mol/l	0,06	0,041	0,1
C ₆ H ₈ O ₇ , mol/l	0,37	0,375	–
H ₃ BO ₃ , mol/l	0,40	0,40	–
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , mol/l	–	–	0,2
K ₄ P ₂ O ₇ , mol/l	–	–	0,2
Na ₂ SO ₄ , mol/l	–	–	0,5
T , °C	25	20	25...70
pH	4,2...6	–	–
j , A/dm ²	10...20	1...2	1...10
ω_{Mo} , %	10...30	до 40	33...43
CE, %	до 50	–	36
HV , kg/mm ²	340	–	223

(рН = 2...4) за підвищення густини струму наближається до лінійної (рис. 1), тоді як у нейтральному середовищі спостерігали значне зменшення молібдену в сплаві зі зростанням густини струму від 1 до 5 A/dm².

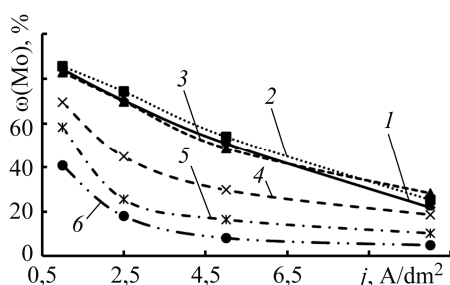


Рис. 1. Залежність вмісту молібдену в сплаві від густини струму за різних рН: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; 5 – 6; 6 – 7.

Fig. 1. Dependence of molybdenum content in the alloy on the current density at different pH:

1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; 5 – 6; 6 – 7.

З підвищенням рН від 2 до 3,5...4 залежно від густини струму вміст молібдену в сплаві незначно збільшується, подальше зростання рН призводить до його зменшення в сплаві. Цю тенденцію спостерігали для діапазону густин струму 1...10 A/dm². Найбільший вміст молібдену в сплаві – за низької густини струму ($j = 1 \text{ A/dm}^2$) у межах рН = 2...4. У такому режимі електролізу отримані покриття містять 80...85% молібдену.

Вплив густини струму та рН електроліту на вихід за струмом сплаву. Зі збільшенням густини струму від 1 до 10 A/dm² вихід за струмом сплаву Со–Мо зменшується (рис. 2). Однак для рН = 2...3 залежність $CE = f(j)$ має екстремум. Зі збільшенням густини струму спостерігали зменшення CE , за досягнення мінімуму при $j = 3...3,5 \text{ A/dm}^2$ вона змінює свій напрям. Подальше збільшення густини струму призводить до зростання CE від 10 до 20% та від 20 до 30% відповідно для рН = 2 та 3 (рис. 2).

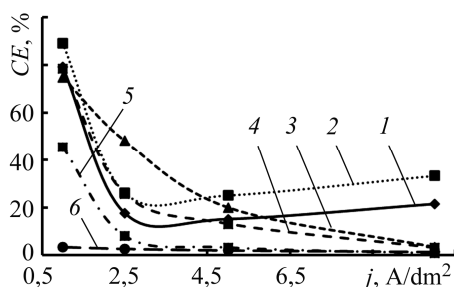


Рис. 2. Залежність виходу за струмом (CE) сплаву від густини струму за різних рН: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; 5 – 6; 6 – 7.

Fig. 2. Dependence of current efficiency (CE) of alloy on the current density at different pH:

1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; 5 – 6; 6 – 7.

Залежність CE сплаву від рН має нелінійний характер. Зі збільшенням рН електроліту спостерігаємо спочатку зростання CE сплаву, а потім його зменшення. Для різних густин струму вихід за струмом має максимум за різних рН. Так, за густини струму 1 A/dm² максимум спостерігали при рН = 3,5, за 2,5 A/dm² – при рН = 4, за 5 A/dm² – при рН = 3, за 10 A/dm² – при рН = 2,75. Різке зниження виходу за струмом спостерігали для електролітів з рН < 3. Одержані результати свідчать про зміну механізму перебігу катодних реакції за участю сполук кобальту та молібдену із зміною густини струму та рН електроліту. Можливо, це пов'язано з утворенням у розчині депротонуваних форм трилону та, як наслідок, стійкіших комплексів кобальту.

За рН > 4 та густини струму 10 A/dm², рН > 6 та $j = 5 \text{ A/dm}^2$, а також за рН ≥ 7 для усіх j значення виходу за струмом наближається до нуля, що спричиняє малу товщину покриттів, тому їх нанесення за таких режимів електролізу є недоцільним. Найбільший CE (також як і вміст молібдену) спостерігали за низької густини струму ($j = 1 \text{ A/dm}^2$) та рН від 2 до 5. За таких умов вихід за струмом становив 75...90%.

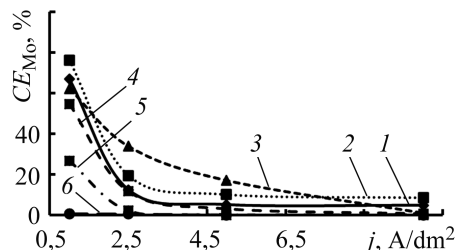
Вплив густини струму та рН електроліту на вихід за струмом молібдену в сплаві. Зі збільшенням густини струму вихід за струмом молібдену в сплаві зменшується (рис. 3). Однак для рН = 4 зі зростанням густини струму значення CE_{Mo} зменшується плавніше, ніж за інших значень рН. Але можна відмітити, що за рН = 7 та всіх густин струму; рН = 6, $j \geq 2,5 \text{ A/dm}^2$; рН ≥ 5 , $j = 5 \text{ A/dm}^2$, а також за рН ≥ 4 , $j = 10 \text{ A/dm}^2$ спостерігали дуже низькі значення CE_{Mo} , що, своєю чергою, обумовлює дуже низький вміст молібдену в сплаві.

Рис. 3. Залежність виходу за струмом молібдену (CE_{Mo}) у сплаві від густини струму за різних рН:

1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; 5 – 6; 6 – 7.

Fig. 3. Dependence of current efficiency of molybdenum (CE_{Mo}) in the alloy on the current density at different рН:

1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 5; 5 – 6; 6 – 7.



Зі збільшенням рН спостерігали зростання CE_{Mo} . За досягнення екстремуму подальше підвищення рН призводить до зниження CE_{Mo} . Таку залежність прослідкували для густин струму $1 \dots 10 \text{ A/dm}^2$. Так, для $j = 2,5$ та 5 A/dm^2 максимум спостерігали за рН = 4, а для $j = 1$ і 10 A/dm^2 – за рН = 3,5. Зростання CE_{Mo} можна пояснити утворенням у цих межах рН іонних форм молібдену, що мають більш електропозитивний електродний потенціал.

Вплив густини струму на швидкість осадження сплаву. Результати показують, що густина струму і рН електроліту істотно визначають CE сплаву і молібдену. Для оптимізації режиму електролізу важливим показником є швидкість осадження. Тому наступний етап досліджень – встановити вплив густини струму та рН на швидкість осадження (v) сплаву Co–Mo. Одержані результати наведені у табл. 2.

Таблиця 2. Швидкість осадження сплаву Co–Mo, $g/(dm^2 \cdot h)$

Залежність швидкості осадження сплаву від густини струму має лінійний характер: зі збільшенням густини струму від 1 до 10 A/dm^2 швидкість осадження сплаву Co–Mo зменшується. Однак для рН = 2...3 зі зростанням густини струму спочатку спостерігали незначне зниження швидкості осадження сплаву кобальт–молібден, а за подальшого підвищення густини струму швидкість осадження збільшується у 3–4 рази.

рН середовища	Густина струму			
	1	2,5	5	10
A/dm ²				
2	0,5	0,3	0,6	1,9
3	0,6	0,4	0,8	3,0
4	0,5	0,5	0,4	0,3
5	0,5	0,5	0,3	0,3
6	0,3	0,2	0,1	0,1
7	0,1	0,1	0,1	0,1

Найбільша швидкість осадження сплаву кобальт–молібден ($3,0 \text{ g/(dm}^2 \cdot h)$) при рН = 3 та $j = 10 \text{ A/dm}^2$. За цих умов покриття має 25% Мо та вихід за струмом сплаву 33%. За зміни режиму електролізу (рН = 5 та $j = 1 \text{ A/dm}^2$) покриття з вмістом молібдену більше ніж 60% та виходом за струмом більше 70% має швидкість осадження $0,54 \text{ g/(dm}^2 \cdot h)$.

Дослідження структури та мікротвердості покриття сплаву. Аналіз мікрофотографій показав, що покриття, утворені при рН = 2...7 і густині струму $1 \dots 10 \text{ A/dm}^2$, є суцільним та має глобулярну структуру. Зі збільшенням вмісту молібдену у сплаві глобули стають більшими та глибшими (рис. 4). Раніше [15] за рН електроліту від 4,2 до 6,2 теж отримали гладенький блискучий покриття з найвищою твердістю, котра досягала 340 kg/mm^2 . Однак осади, отримані за рН = 6,6 і більше, мають тріщинувату поверхню [15].

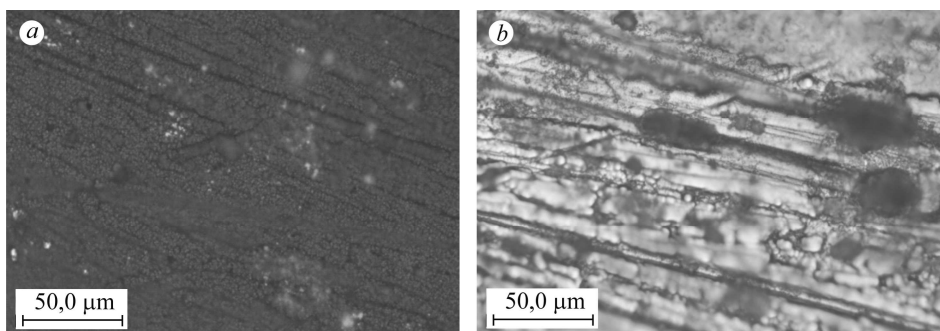


Рис. 4. Поверхня покриття Co–Mo з вмістом молибдену 10 (а) та 25% (b).

Fig. 4. Surface of the Co–Mo coating by the molybdenum content 10 (a) and 25% (b).

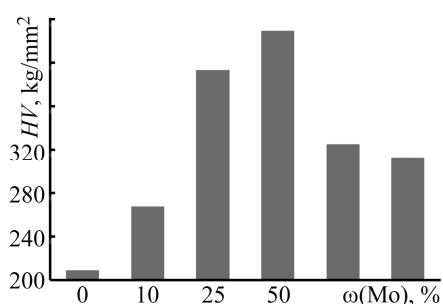


Рис. 5. Залежність мікротвердості покриття від вмісту молибдену у сплаві.

Fig. 5. Dependence of Co–Mo coating microhardness on the content of molybdenum in the alloy.

Введення сполук молибдену у склад електроліту призводить до збільшення твердості покриття, але до певного значення (рис. 5). Сплав Co–Mo із вмістом молибдену 50% має найвищу твердість 429 kg/mm^2 , що в 2 рази вище порівняно з кобальтовим покритвом. Подальше збільшення вмісту молибдену в сплаві (до 85%) призводить до зниження мікротвердості (313 kg/mm^2).

ВИСНОВОК

Наведено експериментальні результати та їх аналіз за кінетикою електролітичного осадження сплаву Co–Mo з можливістю варіювання вмісту молибдену. Опрацьовано режими електролізу для

одержання сплаву кобальт–молибден з вмістом молибдену 10...85% та виходом за струмом 10...90%. Встановлено, що вміст молибдену в сплаві зменшується з ростом густини струму та збільшенням pH. Найбільший вміст молибдену 80...85% у сплаві спостерігали при $j = 1 \text{ A/dm}^2$ та $\text{pH} = 2...4$. Визначено, що вихід за струмом сплаву зменшується зі збільшенням густини струму, а pH має неоднозначний вплив. Найбільші вихід за струмом сплаву 75...90% при $j = 1 \text{ A/dm}^2$ та $\text{pH} = 2...5$, а швидкість осадження ($3,0 \text{ g/(dm}^2 \cdot \text{h)}$) при $\text{pH} = 3$ та $j = 10 \text{ A/dm}^2$. Наявність молибдену у складі електроліту призводить до збільшення твердості покриттів. Найвищу твердість (429 kg/mm^2) має сплав із вмістом молибдену 50%. Одержаний результат свідчить про залежність механізму катодної реакції за участю сполук кобальту і молибдену від pH електроліту.

РЕЗЮМЕ. Изучено электролитическое осаждение сплава Co–Mo из аммиачно-трилонатного электролита. Показано влияние pH электролита и плотности тока на выход по току и содержание молибдена в сплаве, исследована структура и микротвердость покрытий. В результате предложены режимы электролиза, при которых получено покрытие с содержанием молибдена до 85% и твердостью до 429 kg/mm^2 .

SUMMARY. The process of electrodeposition of Co–Mo alloy with ammonium trilonate electrolyte was investigated. The influence of electrolyte pH and the current density on the current efficiency and molybdenum content of the alloy was shown, the structure and microhardness of coatings was studied. As a result of the electrolysis modes with the coating containing molybdenum to 85% and hardness to 429 kg/mm^2 are proposed.

1. *Electrochemical synthesis of catalytic active alloys* / T. Nenastina, T. Bairachnaya, M. Ved, V. Shtefan, and N. Sakhnenko // *Functional materials*. – 2007. – **14**, № 3. – P. 395–400.

2. *Корозійні та електрохімічні властивості бінарних сплавів кобальту і нікелю / М. В. Ведь, Т. О. Ненастіна, В. В. Штефан, Т. М. Байрачна, М. Д. Сахненко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – 44, № 6. – С. 89–92.*
(*Corrosion and electrochemical properties of binary cobalt and nickel alloys / M. Ved, T. Nenastina, V. Shtefan, T. Bairachnaya, and N. Sakhnenko // Materials Science. – 2008. – 44, № 6. – P. 840–843.*)
3. *Закономірності осаджування сплаву кобальт–вольфрам імпульсним струмом / В. В. Штефан, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Л. В. Помошник, Л. П. Фоміна // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – 43, № 3. – С. 113–116.*
(*Regularities of the deposition of cobalt-tungsten alloys by pulsed currents / V. Shtefan, M. Ved, N. Sakhnenko, L. Pomoshnyk, and L. Fomina // Materials Science. – 2007. – 43, № 3. – P. 429–433.*)
4. *Патент 17906 Україна, МПК (2006.01), C25D 3/54. Спосіб нанесення покриття сплавом нікель–вольфрам / О. С. Ладигін, В. В. Штефан, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко. – Опубл. 16.10.2006; Бюл. № 10.*
5. *Патент 24601 Україна, МПК (2006.01), C25D 3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт–вольфрам / В. В. Штефан, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Л. О. Помошник. – Опубл. 10.17.2007; Бюл. № 10.*
6. *Subramania A., Sathiyapriya A. R., and Muralidharan V. S. Electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2007. – 32. – P. 2843–2847.*
7. *Японцева Ю. С., Дикусар А. И., Кублановский В. С. Исследование состава, коррозионных и каталитических свойств сплавов Co–W, электроосажденных из цитратно-пирофосфатного электролита // Электронная обработка материалов. – 2014. – № 50 (4). – С. 49–55.*
8. *Electrodeposition of Co–Mo alloys from pyrophosphate citrate electrolyte / V. A. Gromova, Yu. S. Yarpontseva, V. S. Kublanovsky, A. I. Dikusar // Ukrain. Chem. Zh. – 2008. – 74, № 3. – P. 44–48.*
9. *Gomez E., Pellicer E., and Valles E. Electrodeposition of soft-magnetic cobalt-molybdenum coatings containing low molybdenum percentages // J. Electroanal. Chem. – 2004. – 568. – P. 29–36.*
10. *Gomez E., Pellicer E., and Valles E. Developing plating baths for the production of cobalt-molybdenum films // Surface & Coatings Technology. – 2005. – 197. – P. 238–246.*
11. *Kublanovsky V. S. and Yarpontseva Yu. S. Electrocatalytic properties of Co–Mo alloys electrodeposited from a citrate-pyrophosphate electrolyte // Electroanalysis. – 2014. – № 5. – P. 372–378.*
12. *Получение кобальт-молибденовых сплавов из цитратного электролита / А. Ю. Соколов, А. П. Курбатов, А. К. Уразалин, В. Дж. Брайда, М. К. Наурызбаев // Горение и плазмохимия. – 2008. – 6, № 4. – С. 298–305.*
13. *Electrodeposition of a cobalt-molybdenum alloy from an ammonia-citrate electrolyte / V. V. Kuznetsov, Z. V. Bondarenko, T. V. Pshenichnikova, N. V. Morozova, V. N. Kudryavtsev // Electrochemistry. – 2007. – 3, № 43. – P. 367–372.*
14. *Мальшев В. В., Шевченко В. М. Электрохимическое поведение кобальта и оксидных форм молибдена (вольфрама) (VI) в основе электроосаждения кобальт-молибденовых (вольфрамовых) сплавов в оксидных расплавах // Металургія. – 2014. – Вип. 1 (31). – С. 109–116.*
15. *Соколов А. Ю., Наурызбаев М. К. Изучение осаждения кобальт-молибденовых сплавов из электролитов с различным значением pH // Хим. журн. Армении. – 2002. – № 3. – С. 30–35.*
16. *Lee G. M. C. and Jones W. J. D. The electrodeposition of nickel and nickel-cobalt alloys by the Ni-speed concentrated nickel sulphamate method // Trans. Inst. Metal. Finish. – 1977. – 55, № 2. – P. 70–72.*
17. *Громова В. А., Японцева Ю. С., Кублановский В. С. Сплавы Co–Mo электроосаждены з полілігандного електроліту // Тези доп. II Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених (26–28 квітня 2007 р.). – К.: НТУУ “КПІ”, 2007. – С. 88.*
18. *Сухотин А. М. Справочник по электрохимии. – Л.: Химия, 1981. – С. 276.*
19. *Патент 92758 Україна, МПК (2006.01), C25D 3/52. Електроліт для нанесення покриття кобальт–молибден / Л. О. Помошник, В. В. Штефан, Г. В. Стеценко. – Опубл. 10.09.2014; Бюл. № 17.*
20. *Костин Н. А., Кублановский В. С. Импульсный электролиз сплавов – К.: Наук. думка, 1996. – С. 207.*

Одержано 30.12.2015