

УДК 544.654.2

А.Ю. Соколов\*, О.С. Холкин, К.Е. Байдагулова, М.К. Наурызбаев  
 Центр физико-химических методов исследования и анализа,  
 Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы  
 \*E-mail: surik.sokolov@gmail.com

### Электроосаждение кобальт-молибденовых сплавов из электролитов с различным соотношением металлов

Исследовано влияние количественного соотношения кобальта и молибдена в электролите на процесс электролитического соотношения этих металлов в сплав. Установлено, что изменение концентраций компонентов значительно сказывается на соотношении ионных форм, в которых находятся металлы. Оптимальное соотношение молибдат-ионов с ионам кобальта для данной серии опытов составляет 0,11, при этом осаждаются качественные покрытия с высоким выходом по току.

**Ключевые слова:** кобальт-молибденовые сплавы, электроосаждение.

A.Y. Sokolov, O.S. Halkin, K.E. Baydagulova, M.K. Nauryzbaev  
**Electrodeposition of cobalt-molybdenum alloys from electrolytes with different ratios of metals**

The influence of the quantitative ratio of molybdenum and cobalt in the electrolyte on the process of electrolytic codeposition of these metals in the alloy was investigated. It was established that changing the concentrations of the components greatly influences the ratio of the ionic forms of the metals in the solution. The optimum ratio of molybdate and cobalt ions for this series of experiments was 0.11 and the coatings deposited with good quality and a high current efficiency.

**Ke ywords:** cobalt-molybdenum alloys, electrodeposition.

А.Ю. Соколов, О.С. Холкин, К.Е. Байдагулова, М.К. Наурызбаев  
**Металдардың әртүрлі қатынасындағы электролиттерден кобальт-молибден құймаларының тұнуы**

Электролиттегі кобальт пен молибденнің сандық қатынасының осы металдардың құймада электролитикалық қоса тұну процесіне әсері зерттелінді. Компоненттердің концентрациясының өзгеруі металдар бар ионды формалардың қатынасына айтарлықтай әсер ететіні анықталды. Берілген тәжірибелер сериясы үшін молибдат-иондарының кобальт иондарымен оңтайлы қатынасы 0,11 құрайды, бұл кезде ток бойынша шығымы жоғары сапалы қаптамалар тұнады.

**Түйін сөздер:** кобальт – молибден құймалары, электртұну.

### Введение

Быстрое развитие современной техники, приборостроения, ракетостроения, электронной промышленности и др. устанавливает новые требования к физико-химическим свойствам металлических поверхностей. Растет необходимость использования все более тонких покрытий, обладающих повышенной механической прочностью, твердостью, эластичностью и химической стойкостью до значительных температур. В последнее время в целях интенсификации

процесса получения КЭП, сплавов и управления их физико-механическими свойствами используются различные преобразователи тока. Однако они имеют сравнительно низкую производительность, малую мощность, недостаточно эффективны из-за больших потерь электроэнергии.

Несмотря на постоянное развитие и значительное количество научных и научно-технических работ, занимающихся вопросами получения и исследования защитных коррозионных и термостойких покрытий и сплавов, вопрос о

механизмах образования осадков до сих пор не решен, и работы в этом плане активно ведутся.

Развитие новых направлений применения сплавов тугоплавких металлов в промышленности связано с тем, что электролитическое осаждение многокомпонентных сплавов позволяет получить новые материалы, обладающие набором положительных свойств. Еще одним положительным свойством электролитически полученных сплавов является снижение веса за счет возможности использования подложек из различных материалов [1].

В зависимости от условий электроосаждения сплавов и состава электролита возможно формирование осадков, представляющих собой металлические химические соединения (интерметаллиды). Сплавы Ni – Co, Ni – Fe, Ni – W, Co – W, Co – Mo, обладая магнитными и другими свойствами, имеют практическое значение в машиностроении и приборостроении. В связи с рядом полезных и перспективных свойств сплавов тугоплавких металлов, существует научный интерес к исследованиям в данной области.

Молибден, находясь в сплаве с другими металлами, может придавать различные свойства получаемому покрытию. Содержание молибдена придает повышенную твердость покрытию, а дальнейшее увеличение концентрации молибдена в нем приводит к увеличению твердости. Повышенное содержание Mo в сплаве приводит к активации реакции выделения водорода [2]. Повышение твердости, а также износостойкости сплавов, содержащих молибден, подтверждено многочисленными работами [1-4].

Влияние кобальта на коррозионную стойкость изучали в работах [5]. Было установлено, что коррозионная стойкость сплава усиливается, так как кобальт способствует увеличению пассивации покрытия. Также имеются публикации, согласно которым исследователи изучали возможность использования Co-Mo сплавов в качестве электродных материалов, обладающих каталитическими свойствами при электролизе воды [6-9]. В [1] было показано, что сплавы, содержащие молибден, обладают хорошими каталитическими свойствами для получения водорода.

Целью работы является выявление законо-

мерностей электролитического соосаждения кобальта с молибденом в сплав из цитратного электролита, расчет и прогнозирование состава сплавов с помощью компьютерной программы Visual Minteq, а также поиск новых методов количественного анализа покрытий сплавами.

### Эксперимент

При подготовке электролитов использовали дистиллированную воду и реактивы квалификации ч.д.а. Содержание Co и Mo было достаточным для того, чтобы изменения в их концентрации в процессе электролиза не влияли на процесс электроосаждения. pH растворов регулировали гидроксидом натрия.

Для электроосаждения покрытий Co-Mo сплавами с требуемыми характеристиками использовали открытую электролитическую ячейку. Катодом служила медная пластина площадью 1,0 см<sup>2</sup>, анодом - графитовая пластина 2,3 см<sup>2</sup>. Источником стабильного напряжения служили «Агат» и «Laboratory DC Power Supply GW». Перемешивание раствора осуществляли магнитной мешалкой.

Состав и свойства полученного осадка оценивали по рентгеновской дифракции. Для количественного определения состава, осадок растворяли в азотной кислоте (1:10) с добавлением перекиси водорода. Анализ проводился на приборе AGILENT 7500 (масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой) и атомно-абсорбционном спектрофотометре AA-6200 фирмы Shimadzu. Микрофотосъемку поверхности электролитических осадков проводили на микроскопе Neophot-21 (Carl Zeiss, Jena). Микротвердость покрытий по Виккерсу определяли на приборе ПМТ-3У4.2 методом вдавливания наконечника алмазной пирамиды в сплав под нагрузкой 20 кгс в течение 15 секунд, полученный отпечаток измерялся после снятия напряжения.

### Результаты и обсуждение

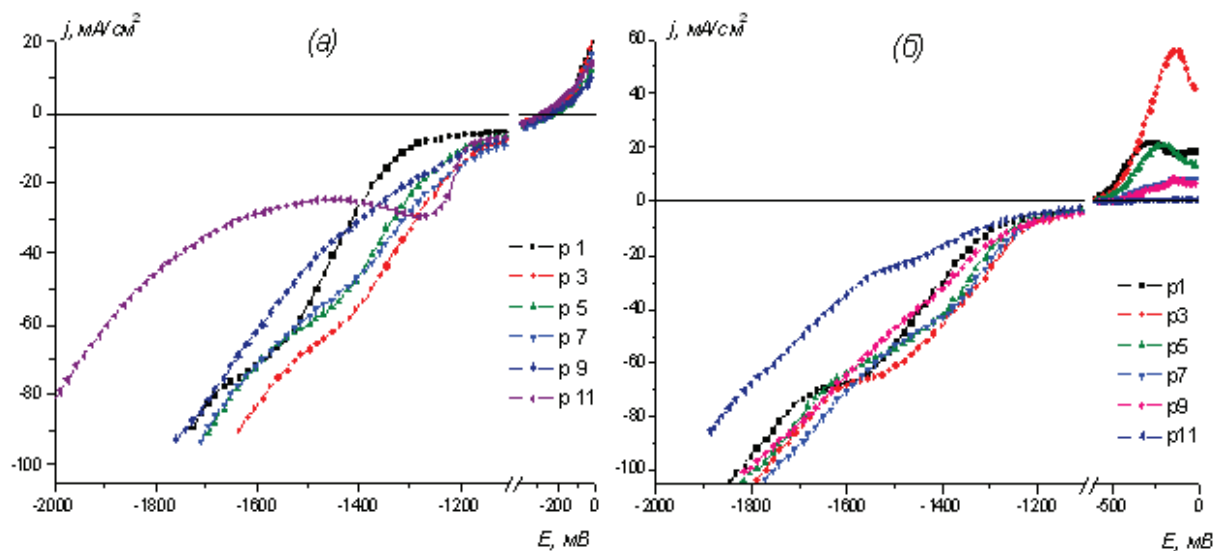
Для изучения влияния концентрации осаждающихся при электролизе металлов была приготовлена серия растворов, в которых изменяли лишь концентрацию солей металлов. Состав этих растворов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав электролитов для соосаждения сплава кобальт-молибден

Номер раствора	$C_{CoSO_4}$ , моль/л	$C_{Na_2MoO_4}$ , моль/л	$\frac{[MoO_4^{2-}]}{[Co^{+2}]}$	$C_{C_6H_8O_7}$ , моль/л	$C_{H_3BO_3}$ , моль/л	pH раствора
p 1	0,250	0	-	0,37	0,40	5,7
p 2	0,220	0,006	0.03			
p 3	0,200	0,012	0.06			
p 4	0,170	0,019	0.11			
p 5	0,150	0,025	0.17			
p 6	0,130	0,031	0.24			
p 7	0,100	0,037	0.37			
p 8	0,075	0,043	0.57			
p 9	0,050	0,050	1.00			
p 10	0,025	0,056	2.24			
p 11	0	0,062	-			

Были получены вольтамперные зависимости катодного выделения покрытий из данных растворов. Поляризационные кри-

вые, которые снимали в области потенциалов от 0 до -2000 мВ, представлены на рисунке 1.



$T = 298K$ ; pH = 5,7; (a) – медный катод; (б) – железный катод

Рисунок 1 – Поляризационные кривые для растворов с различной концентрацией солей металлов

При использовании железного катода в области потенциалов от 0 до -500 мВ наблюдаются скачки потенциала (рисунок 1 - б), высота

которых снижается с уменьшением концентрации кобальта и увеличением концентрации молибдена в растворе.

В случае использования медного электрода в качестве рабочего электрода таких пиков не наблюдалось (рисунок 1 – а).

При увеличении отношения  $[MoO_4^{-2}]/[Co^{+2}]$  до 0,06 поляризационная кривая смещается в область положительных потенциалов. Однако при дальнейшем увеличении  $[MoO_4^{-2}]/[Co^{+2}]$  до 2,24 смещение происходит в область отрицательных потенциалов. При использовании железного катода наблюдались аналогичные изменения, однако смещения поляризационных кривых при

увеличении  $[MoO_4^{-2}]/[Co^{+2}]$  были менее интенсивные.

На рисунке 2 представлена циклическая поляризационная кривая для раствора с отношением  $[MoO_4^{-2}]/[Co^{+2}]$  равным 0,03. В области потенциалов от 0 до -500 мВ наблюдается увеличение плотности тока с перегибом на -85 мВ. Максимум этого перегиба смещается в область положительного потенциала при увеличении отношения  $[MoO_4^{-2}]/[Co^{+2}]$ .

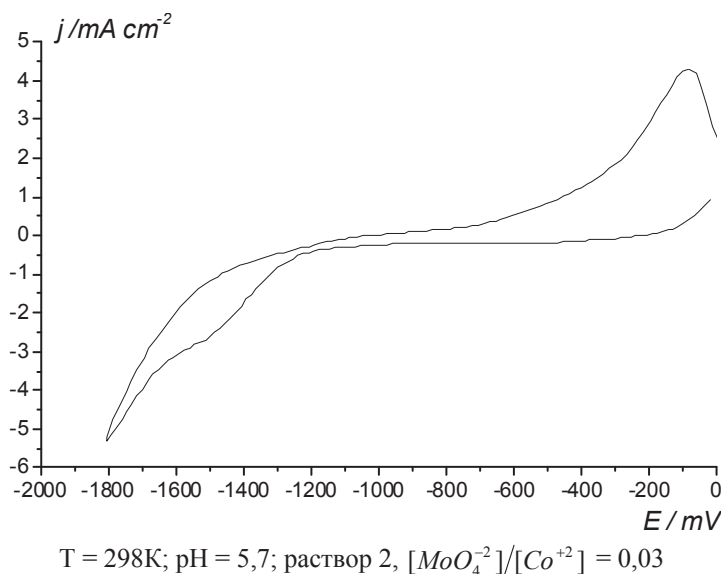
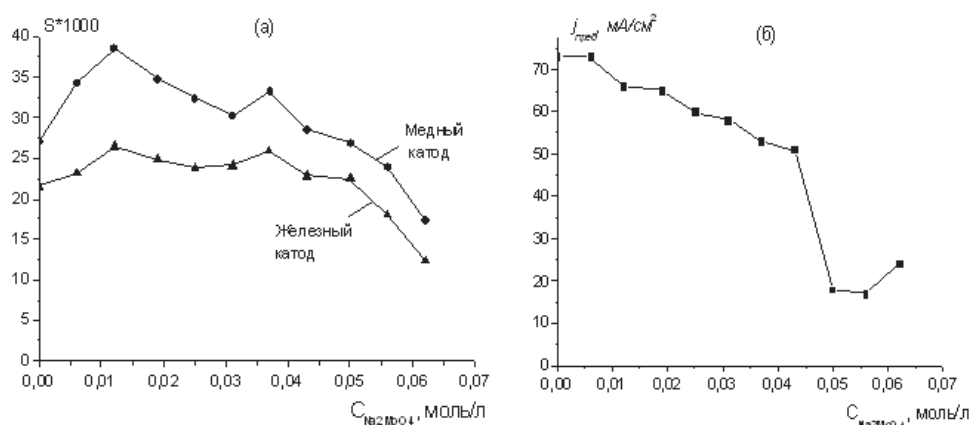


Рисунок 2 – Циклическая поляризационная кривая

Для поляризационных кривых, полученных как при использовании медного, так и железного катодов, рассчитали интегральные площади. Данные представлены на рисунке 3 – а. Изменение площади в зависимости от концентрации ионов металлов в электролите для медного и железного электродов идентично. Разница же в значениях для каждого из растворов связана со стандартными электродными потенциалами меди и железа.

Изменения предельной плотности тока в зависимости от концентрации кобальта и молибдена в растворе представлены на рисунке 3 – б. При концентрации кобальта менее 0,075 моль/л, а молибдена более 0,043 моль/л наблюдается резкое снижение предельной плотности тока от 51 до 18 мА/см<sup>2</sup>. Это связано с уменьшением относительного содержания молибдат-ионов, которые при высоких концентрациях молибдата натрия в растворе переходят в полимолибдат-ионы.

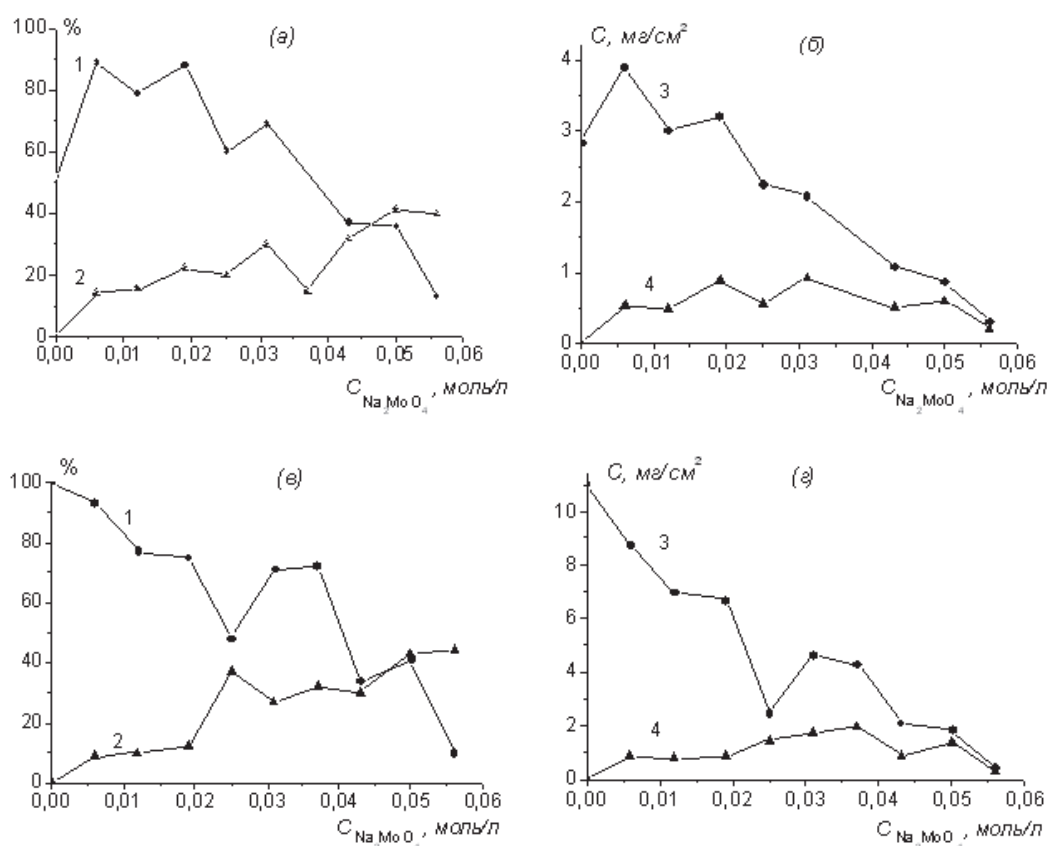


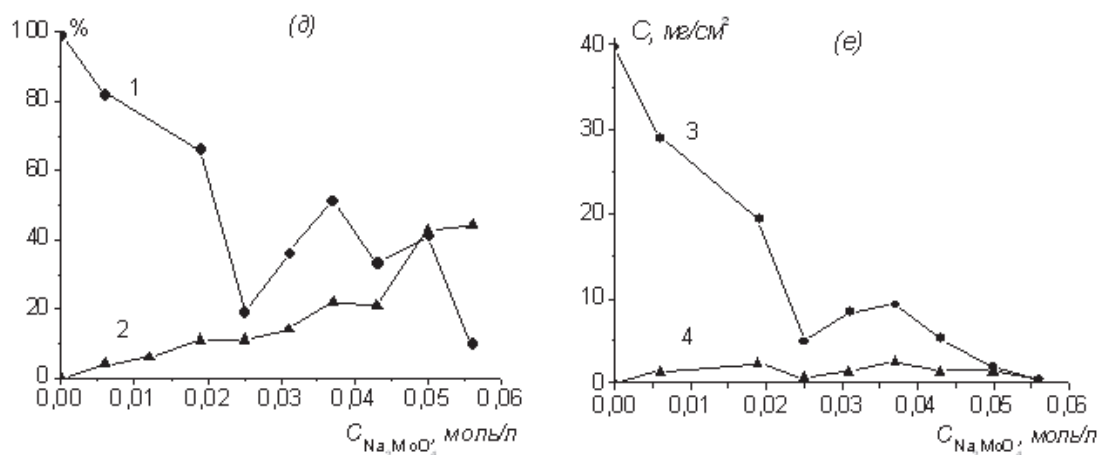
$T = 298K$ ;  $pH = 5,7$ ; (а) – кривые изменения интегральной площади поляризационных кривых; (б) – зависимость предельной плотности тока (медный катод);

**Рисунок 3** – Зависимость  $S$  и  $j_{lim}$  от соотношения металлов в электролите

С целью изучения влияния концентрации кобальта и молибдена в электролите на состав осажденных сплавов, проводили электролитическое выделение из растворов (таблица 1)

при катодной плотности тока 10, 20  $mA/cm^2$  и предельной. Полученные результаты представлены в виде графических зависимостей на рисунке 4.





$T = 298\text{K}$ ;  $\text{pH} = 5,7$ ;  $\tau = 30$  мин.; (а), (б) – катодная плотность тока  $10 \text{ мА/см}^2$ ;  
(в), (г) – катодная плотность тока  $20 \text{ мА/см}^2$ ; (д), (е) – предельная катодная плотность тока;  
1 – выход по току; 2 – содержание молибдена в сплаве;  
3 – количество кобальта в сплаве; 4 – количество молибдена в сплаве

**Рисунок 4** – Зависимость количества металлов в сплавах и выхода по току от соотношений кобальта и молибдена в электролите

Как видно из рисунка 4 – б (кривая 3), при увеличении отношения количество кобальта в сплаве при плотности тока  $10 \text{ мА/см}^2$  снижается. Так, при сравнении растворов 2 и 9 наблюдается изменение более чем в 5 раз. Сравнив раствор 1 и 2, можно сказать, что присутствие небольшого количества молибдата натрия повышает количество осажженного кобальта. Выход по току также снижается при переходе от 1-го к 10-му раствору, что связано с уменьшением общего количества выделившихся металлов (рис. 4 – а).

Характер кривых, описывающих полученные данные об электролитическом осаждении кобальт-молибденовых сплавов, при катодных плотностях тока  $20 \text{ мА/см}^2$  и предельной, несколько отличается от кривых для плотности тока  $10 \text{ мА/см}^2$ . В этих случаях, не наблюдается увеличение количества осажженного кобальта при добавлении первой порции молибдата натрия.

При отношении 0,17 (раствор 5) наблюдается резкое уменьшение количества кобальта, выделившегося на катоде при плотностях тока  $20 \text{ мА/см}^2$  и предельной (рисунок 4 – г, е, кривая 3).

В общем, содержание кобальта в сплаве изменяется в 20 раз при плотности тока  $20 \text{ мА/см}^2$  и 66 раз при проведении осаждения на предельной плотности тока.

При электроосаждении кобальта из раствора 1, на предельной плотности тока, выход по току составил 107%. Это, вероятно, связано с высокой скоростью разряда кобальта на поверхности катода, в процессе чего часть кобальта соосаждается в виде примеси. Также возможен разряд кобальта до ионов  $\text{Co}^+$ , которые связываются с поверхностью катода в виде комплекса с лимонной кислотой.

Хорошо известно, что значительное влияние на выход по току оказывают диффузионные процессы, которые непосредственно связаны с концентрацией компонентов в растворе. Таким образом, при получении Co-Mo сплавов, наряду с такими параметрами как температура, pH раствора, плотность тока при осаждении покрытия, необходимо учитывать и формы состояний, в которых находятся компоненты в растворе. А эти параметры напрямую зависят от концентрации и соотношения компонентов в электролите.

## Литература

- 1 Subramania A., Priya A.R. Sathiya, Muralidharan V.S. Technical Communication Electrocatalytic cobalt–molybdenum alloy deposits // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32, №14. – P. 2843-2847.
- 2 Кузнецов В.В., Калинкина А.А., Пшеничкина Т.В., Балабаев В.В. Электрокаталитические свойства осадков сплава кобальт-молибден в реакции выделения водорода // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44, № 12. – С. 1449-1457.
- 3 Прохорова Е.Е., Морозова Н.В., Павлов М.Р., Кудрявцев В.Н. Осаждение сплава Ni-Mo из электролитов, содержащих молибден в промежуточных степенях окисления // *Успехи в химии и хим. технологии*. – 2006. – Т. 20, №9. – С.102-104.
- 4 Сидельникова С.П., Володина Г.Ф., Грабко Д.З., Дикусар А.И. Электрохимическое получение Co-Mo покрытий из цитратных растворов, содержащих ЭДТА: состав, структура, микромеханические свойства // *Электрон.обработ.матер.* – 2007. – №6. – С. 20-25.
- 5 Yoo I. Y. R., Cho H. H., Jang S. G., Lee K. Y., Son H. Y., Kim J. G., Kim Y. S. Effect of Co content on the corrosion of performance stainless steels in simulated biosolutions // *Key Engineering Materials*. – 2007. – Vol. 342-343. – P. 585-588.
- 6 Wendt H., Imarsio G. // *J Appl Electrochem*. – 1988. – Vol. 18:1.
- 7 Divisek J. // *J Electroanal Chem*. – 1986. – Vol. 214. - P. 615.
- 8 Kita H. // *J Electrochem Soc*. – 1966. - Vol. 113. – P. 1095.
- 9 Chassaing E., Quang K. Vu, Wiart R. // *J Appl Electrochem*. – 1989. – Vol. 19. – P. 839.

## References

- 1 Subramania A., Priya A.R. Sathiya, Muralidharan V.S. Technical Communication Electrocatalytic cobalt–molybdenum alloy deposits. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32(14). P. 2843-2847.
- 2 Kuznecov V.V., Kalinkina A.A., Pshenichkina T.V., Balabaev V.V. Jeletrokataliticheskie svojstva osadkov splava kobal't- mo-libden v reakcii vydelenija vodoroda. *Jeletrochimija*, 2008, 44(12). P. 1449-1457.
- 3 Prohorova E.E., Morozova N.V., Pavlov M.R., Kudrjavcev V.N. Osazhdenie splava Ni-Mo iz jeletkrolitov, soderzhashhih mo-libden v promezhutochnyh stepenjakh okislenija. *Uspehi v himii i him. Tehnologii*, 2006, 20(9). P.102-104.
- 4 Sidel'nikova S.P., Volodina G.F., Grabko D.Z., Dikusar A.I. Jeletrohimicheskoe poluchenie So-Mo pokrytij iz citratnyh rastvo-rov, soderzhashhih JeDTA: sostav, struktura, mikromehanicheskie svojstva. *Jeletron.obrab.mater*, 2007, 6. P. 20 25.
- 5 Yoo I. Y. R., Cho H. H., Jang S. G., Lee K. Y., Son H. Y., Kim J. G., Kim Y. S. Effect of Co content on the corrosion of perfor-mance stainless steels in simulated biosolutions. *Key Engineering Materials*, 2007, 342-343. P. 585-588.
- 6 Wendt H., Imarsio G. *J Appl Electrochem*, 1988, 181.
- 7 Divisek J. *J Electroanal Chem*, 1986, 214. P. 615.
- 8 Kita H. *J Electrochem Soc*, 1966. 113. P. 1095.
- 9 Chassaing E., Quang K. Vu, Wiart R. *J Appl Electrochem*, 1989, 19. P. 839.