

УДК 541.135.3:546.77.74

В.В. Мальшев, профессор, д.т.н.

В.М. Шевченко, доцент, к.х.н.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТА И ОКСИДНЫХ ФОРМ МОЛИБДЕНА (ВОЛЬФРАМА) (VI) В ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОБАЛЬТ-МОЛИБДЕНОВЫХ (ВОЛЬФРАМОВЫХ) СПЛАВОВ В ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Національний технічний університет України «КПІ», г. Киев

Вивчено електрохімічну поведінку кобальту в вольфраматному розплаві та вплив умов електролізу на склад і структуру осадів кобальт-молібденових (вольфрамівих) сплавів у вольфраматно-молібдатних розплавах. Показано, що за зменшенням концентрації кобальту та збільшенням концентрації молібдену (вольфраму) в розплаві, фазовий склад катодних осадів змінюється від кобальту через сплави кобальт-молібден (вольфрам) різного складу до чистого молібдену (вольфраму).

Ключові слова: кобальт, молібден, вольфрам, електрохімічна поведінка, вольфраматно-молібдатні розплави, фазовий склад катодних осадів

Изучено электрохимическое поведение кобальта в вольфраматном расплаве и влияние условий электролиза на состав и структуру осадков кобальт-молибденовых (вольфрамевых) сплавов в вольфраматно-молибдатных расплавах. Показано, что при уменьшении концентрации кобальта и увеличении концентрации молибдена (вольфрама) в расплаве фазовый состав катодных осадков изменяется от кобальта через сплавы кобальт-молибден (вольфрам) различного состава к чистому молибдену (вольфраму).

Ключевые слова: кобальт, молибден, вольфрам, электрохимическое поведение, вольфраматно-молибдатные расплавы, фазовый состав катодных осадков

Electrochemical behavior of cobalt in tungstate melt and the influence of electrolysis conditions on the composition and structure of precipitates of cobalt-molybdenum (tungsten) alloys in tungstate-molybdate melts were studied. It is shown that, with decrease of the cobalt concentration and increase of the molybdenum (tungsten) concentration in the melt, phase composition of the cathode depositions varies from cobalt through cobalt-molybdenum (tungsten) alloys of different composition to pure molybdenum (tungsten).

Key words: cobalt, molybdenum, tungsten, electrochemical behavior, tungstate-molybdate melts, phase composition of cathodic depositions

Введение. В последнее время тематике высокотемпературной электрохимии и электроосаждению тугоплавких металлов и их соединений уделяется пристальное внимание [1-3]. В работе [4] изучено электрохимическое поведение никеля и электроосаждение никель-молибден (вольфрамевых) сплавов в оксидных вольфраматно-молибдатных никельсодержащих расплавах. Ранее авторами работ [5-7] были обнаружены общие закономерности при электроосаждении сплавов металлов триады железа с титаном в галогенидных расплавах. В связи с этим как практический, так и теоретический интерес представляет наличие общих закономерностей при электроосаждении никеля и кобальта с молибденом (вольфрамом).

Молибден (вольфрам) и кобальт имеют разнотипные кристаллические решетки: ОЦК и ГЦК соответственно [8]. Стандартные электродные потенциалы этих ме-

таллов различаются на 0,070 В в галогенидно-хлоридном расплаве на основе $NaCl-KCl$ при температуре 1073 К [9] и на 0,080...0,280 В (в зависимости от основности расплава) в галогенидно-оксидном расплаве $NaCl-KCl-Na_2MoO_4(Na_2WO_4)-CoCl_2$ при температуре 1023 К [10]. В обоих расплавах значения потенциалов выделения молибдена (вольфрама) положительнее значений потенциалов выделения кобальта и авторы отмечают возможность получения сплошных молибденовых (вольфрамовых), кобальтовых и молибден (вольфрам)-кобальтовых осадков различного состава в зависимости от состава электролита и условий электролиза. Сцепленные осадки осаждаются только на подложки из графита, меди, никеля и благородных металлов. Необходимым требованием при этом является защитная атмосфера над ванной.

Оксидные вольфраматно-молибдатные расплавы $Na_2WO_4-MO_3$ (где $M - Mo$ или W) были использованы ранее [11-13] для электроосаждения молибденовых (вольфрамовых) покрытий. В этих расплавах, как показано в работе [1], значения потенциалов выделения молибдена (вольфрама) отрицательнее значений потенциалов выделения никеля. Очевидно, этого следует ожидать и для кобальта.

Постановка задачи. В настоящей работе изучено электрохимическое поведение кобальта в расплаве Na_2WO_4 и возможность электроосаждения молибден (вольфрам)-кобальтовых сплавов из этого расплава. Последние представляют практический интерес для изготовления кобальтсодержащих конструкционных материалов методом высокотемпературного электрохимического синтеза карбидов молибдена и вольфрама. Добавки кобальта значительно повышают пластичность молибдена и вольфрама.

Методика эксперимента. Основной методикой исследований была хроновольтамперометрия с производными потенциала по времени от $5 \cdot 10^{-3}$ до 10,0 В/с, соответствующими как стационарному, так и нестационарному режимам поляризации. Эксперименты выполняли в воздушной атмосфере в кварцевом реакторе. Устройство электрохимической ячейки, подготовка реактивов, методы диагностики и оценки кинетических параметров электродного процесса подробно описаны в работе [1]. Электродом сравнения служил платино-кислородный электрод – 0,8 Na_2WO_4 -0,2 WO_3/Pt , воздух с алуноводной диафрагмой.

Полученные осадки изучали рентгенографическим [14], микрорентгеноспектральным [15] и металлографическим [16] методами с использованием приборов ДРОН-4.0, Самеса и Neophot-21. Микротвердость измеряли прибором ПМТ-3 [17].

Результаты и их обсуждение

Электрохимическое поведение кобальта (II) на фоне вольфраматного расплава. На вольтамперных зависимостях (рис. 1) в вольфраматном расплаве, содержащем оксид кобальта (II), наблюдали волну восстановления при потенциалах – (0,8...0,9) В. Увеличение концентрации деполаризатора сопровождается ростом высоты волны и ее смещением в положительном направлении. Процесс восстановления протекает в одну стадию. Увеличение скорости изменения поляризации до 5,0 В/с не позволяет обнаружить стадийность процесса. Потенциостатический электролиз при потенциалах наблюдаемой волны обнаруживает единственный продукт – кобальт.

Зависимость тока в пике от концентрации оксида кобальта при варьировании производной поляризации по времени (рис. 2) имеет прямопропорциональный характер. Соотношение $i_p/V^{1/2}$ было практически постоянным в интервале производной от 0,05 до 2,0 В/с (рис. 3). Константа массопереноса $i_p/n \cdot F \cdot C$, которая соответствует стационарным вольтамперным зависимостям и характеризует способ доставки реагиру-

ющих веществ к поверхности электрода, составляет $(2,1 \dots 2,7) \cdot 10^{-4}$ см/с, что согласуется с диффузионной доставкой.

Прямопропорциональная зависимость предельного тока от концентрации оксида кобальта (II), постоянство соотношения $i_p/V^{0,5}$ в широком интервале временных производных поляризации и величины соотношения $i_p/n \cdot F \cdot C$ указывали на лимитирование электродного процесса диффузией электроактивных частиц к поверхности электрода. Следовательно, при данных режимах поляризации скорость образования электрохимически активных частиц не накладывала ограничений на электродный процесс.

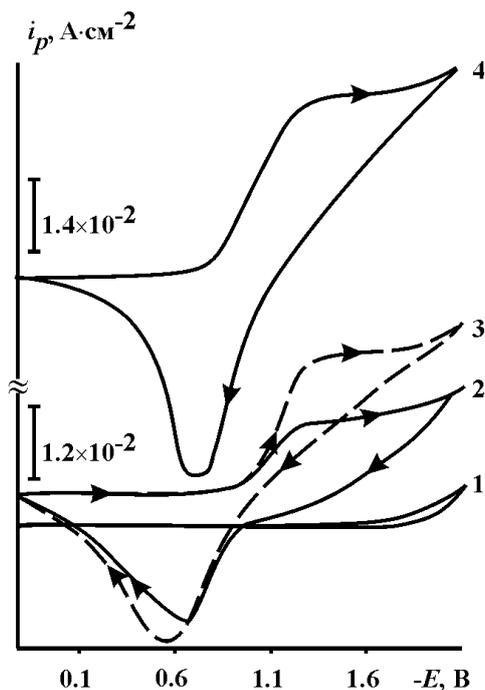


Рисунок 1 – Вольтамперные зависимости расплава Na_2WO_4 (1) при добавлении CoO (2-4), моль/см³: $5 \cdot 10^{-4}$ (2); $1 \cdot 10^{-3}$ (3); $2 \cdot 10^{-3}$ (4). $T = 1173$ К, катод – Pt, скорость поляризации – 10 мВ/с

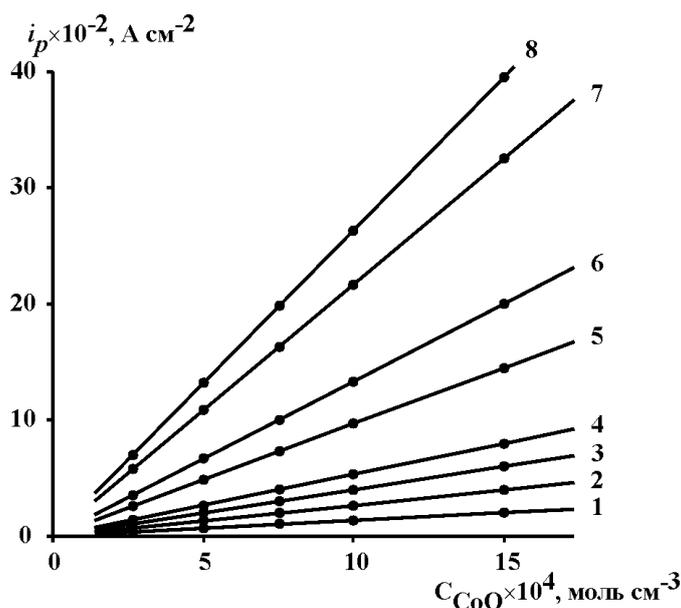


Рисунок 2 – Зависимость тока от концентрации CoO при различных скоростях поляризации, В/с: 0,01 (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 (4); 0,5 (5); 1,0 (6); 5,0 (7); 10,0 (8). $T = 1173$ К

Механизм образования электроактивных частиц становится понятным, если исходить из представления о существовании в вольфраматных расплавах кислотно-основных равновесий с участием вольфрамат- и дивольфрамат-ионов [1]. При добавлении оксида кобальта (II) активность ионов кислорода увеличивается, потенциал кислородного электрода понижается (рис. 4). Подобная зависимость объясняется протеканием реакции:



а электродный процесс в таких условиях можно представить следующим образом:



Согласно зависимости равновесного потенциала кобальтового электрода от концентрации оксида кобальта (II) в расплаве вольфрамата натрия (рис. 4) число электронов, приходящееся на одну электроактивную частицу, составляет 1,9...2,2. Этому значению и отвечает электродная реакция (2).

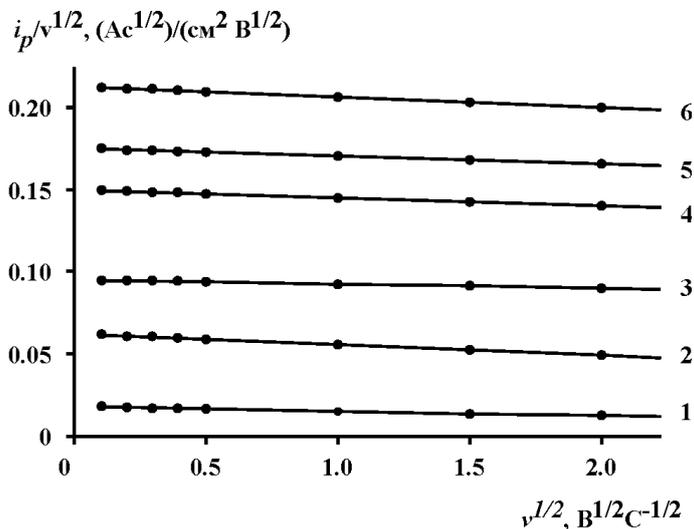


Рисунок 3 – Зависимость $i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$ для процесса электровосстановления никельсодержащих вольфраматных расплавов при $C_{\text{CoO}} \times 10^{-4}$, моль/см³: 5,0 (1); 10,0 (2); 12,0 (3); 15,0 (4); 17,5 (5); 20,0 (6). $T = 1173 \text{ K}$

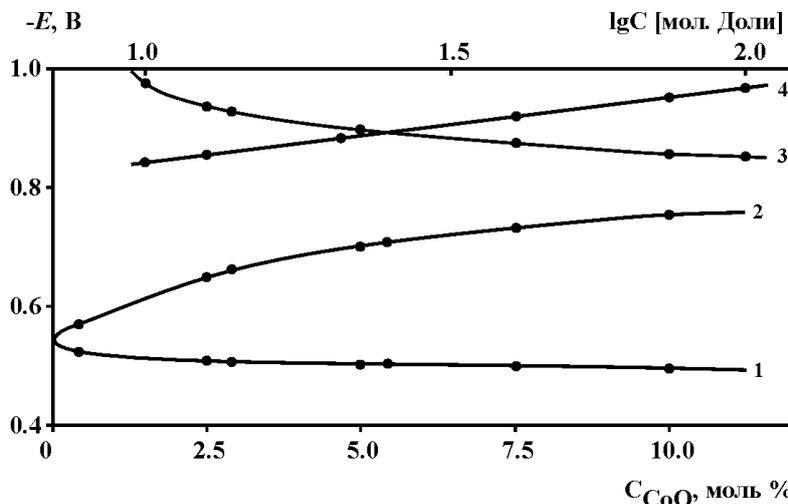


Рисунок 4 – Равновесные потенциалы кислородного (1,2) и кобальтового (3,4) электродов при введении оксида кобальта (II) (1,3,4) и молибдата кобальта (2) в расплав вольфрамата натрия в обычных (1-3) и логарифмических координатах (4). $T = 1173 \text{ K}$

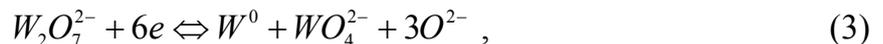
Для выяснения характера стадии переноса заряда (2) и определения количества электронов, переносимых в электродном процессе, стационарные вольтамперные зависимости были проанализированы в полулогарифмической системе координат $E - \lg(i/i_a - i)$. Наклон этих зависимостей для различных концентраций CoO составляет 103...122 мВ, а значение $n = 1,7...2,1$ В. Теоретическое значение наклона для двухэлектронной обратимой реакции составляет 112 мВ. Совпадение экспериментально определенного наклона с теоретическим свидетельствует об обратимости стадии переноса заряда, что подтверждается также следующими экспериментальными фактами: потенциал выделения и потенциал полуволны не зависят от скорости сдвига поляризации вплоть до 0,2 В/с, а концентрационная зависимость потенциала равновесия (2) хорошо описывается уравнением Нернста.

Количество электронов, участвующих в электродном процессе, определено также по разности потенциалов пика и полупика нестационарных вольтамперных зависимостей $E_{p/2} - E_p = 2,2 R \cdot T/n \cdot F$. Для разных концентраций CoO и скоростей сдвига поляризации от 0,05 до 0,2 В/с значение $n = 1,7...2,0$.

При скорости сдвига поляризации выше 0,5 В/с наблюдается переход от обратимого электродного процесса к квазиобратимому. Это подтверждается также отклонением зависимости $i_p - V^{1/2}$ от прямой пропорциональности и возникновением зависимости потенциала пика и полупика от скорости поляризации.

Таким образом, анализ приведенных экспериментальных данных позволяет заключить, что в расплаве вольфрамата натрия можно реализовать обратимые равновесия и процессы с участием кобальта (II).

Совместное электровосстановление кобальта и оксидных форм молибдена (вольфрама) (VI) из вольфраматного расплава и электроосаждение кобальт-молибденовых (вольфрамовых) сплавов. С прибавлением оксида вольфрама (VI) к никельсодержащему вольфраматному расплаву появляется волна восстановления дивольфрамат-иона:



подробно изученная ранее Барабошкиным и др. [8,9]. Разница в потенциалах выделения кобальта и вольфрама при этом составляет 0,070...0,105 В при температуре 1173 К, причем, в отличие от галогенидных и галогенидно-оксидных расплавов, кобальт благороднее вольфрама в оксидном расплаве.

В качестве базового электролита для осаждения сплавов широкого состава был использовали расплав $Na_2WO_4 - 1,5$ мол. % WO_3 . В данном электролите после его очистки электролизом выполняли электроосаждение вольфрамовых покрытий с вольфрамовым анодом в температурном интервале 1123...1173 К и катодной плотности тока от 0,04 до 0,14 А/см² с целью определения структуры осадков вольфрама. Было установлено, что при плотности тока от 0,04 до 0,10 А/см² вольфрамовые покрытия имеют столбчатую структуру и толщину до 150...200 мкм при микротвердости 3,33...4,12 ГПа. Максимальная толщина покрытий не превышает 500 мкм.

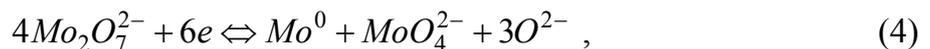
Для катодного соосаждения металлов в сплав вольфрамовый анод заменяли более благородным – кобальтовым, а электролиз осуществляли при катодных плотностях тока 0,05...0,12 А/см² в уже упомянутом температурном интервале 1123...1173 К. Концентрацию WO_3 поддерживали в интервале 0,1...1,5 мол. %, а концентрацию CoO изменяли от 0,01 до 1,0 мол. %. При этом мольное отношение ионов вольфрама и кобальта изменяли от 150 до 0,10. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Повышение концентрации CoO или температуры и снижение катодной плотности тока ведут к повышению содержания кобальта в осадке. Из расплавов, содержащих 0,08...1,0 мол. % CoO , при температуре 1123...1173 К на катоде последовательно выделяются сплошные слои интерметаллидов CoW и Co_3W . Возможность образования этих интерметаллидов подтверждается данными диаграммы состояния $W-Co$ [18]. Все они имеют мелкокристаллическую или слоистую структуру, а их микротвердость в указанном ряду уменьшается от 8,24 до 4,90 ГПа. Из расплавов, не содержащих WO_3 , при плотностях тока до 0,05 А/см² образуются сплошные кобальтовые слои блочной или столбчато-блочной структуры, толщиной до 50 мкм, имеющие микротвердость 1,47...1,77 ГПа. При дальнейшем наращивании кобальтовых покрытий или увеличении плотности тока выше 0,05 А/см² они перерождаются в дендриты. Концентрационные кривые распределения кобальта и вольфрама между покрытием и никелевой основой свидетельствуют о взаимной диффузии элементов покрытия и основы, что и обеспечивает качественное сцепление между ними.

Таблица 1 – Влияние условий электролиза на состав и структуру вольфрам-кобальтовых сплавов, осажденных из расплава Na_2WO_4 – (0,01...1,0) мол. % CoO – (0,1...1,5) мол. % WO_3

[CoO], мол. %	[WO_3], мол. %	T , К	i_k , А·см ⁻²	Фазовый состав	H , ГПа	Структура
0,01	1,5	1123	0,12	W	3,65	Столбчатая
0,10	1,0	1123	0,10	W, CoW	4,03	Столбчатая
0,10	0,3	1173	0,12	CoW	8,07	Слоистая
0,50	0,3	1173	0,08	CoW, Co_3W	6,43	Слоистая
0,70	0,2	1173	0,07	Co_3W	4,99	Слоистая
1,00	0,1	1173	0,05	Co	1,53	Столбчатая

Введение оксида молибдена (VI) в кобальтсодержащий вольфраматный расплав имеет следствием волну восстановления димолибдат-иона:



что было подробно изучено в работе [13]. Разница в потенциалах выделения кобальта и молибдена составляет 0,060...0,090 В при температуре 1173 К, причем у кобальта он выше. Методика осаждения сплавов аналогична описанной выше. С той лишь разницей, что исходным служил расплав Na_2WO_4 – 5,0 мол. % MoO_3 . Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Влияние условий электролиза на состав и структуру молибден-кобальтовых сплавов, осажденных из расплава Na_2WO_4 – (0,01-2,0) мол. % CoO – (0,1-5,0) мол. % MoO_3

[CoO], мол. %	[MoO_3], мол. %	T , К	i_k , А·см ⁻²	Фазовый состав	ГПа	Структура
0,01	5,0	1173	0,07	Mo	1,81	Столбчатая
0,01	2,5	1123	0,10	Mo	1,76	Столбчатая
0,10	0,5	1123	0,07	$Mo, CoMo$	2,87	Столбчатая
0,10	0,2	1173	0,08	$CoMo$	6,37	Слоистая
0,50	0,2	1173	0,08	$CoMo, Co_3Mo$	5,14	Слоистая
0,80	0,2	1173	0,07	Co_3Mo	3,80	Слоистая
1,50	0,1	1173	0,05	Co	1,47	Столбчатая
2,00	-	1123	0,04	Co	1,61	Столбчатая

При этом закономерности осаждения сплавов аналогичны *W-Co*. Концентрацию MoO_3 поддерживали в интервале 0,1...5,0 мол. %, а концентрацию CoO изменяли от 0,01 до 2,0 мол. %. При этом мольное отношение ионов молибдена и кобальта изменялось от 500 до 0,05. Из расплавов, содержащих 0,1...0,8 мол. % CoO , при температуре 1123...1173 К на катоде последовательно выделяются сплошные слои интерметаллидов $CoMo$ и Co_3Mo . Возможность образования этих интерметаллидов подтверждается данными диаграммы состояния $Mo-Co$ [18-20]. Все интерметаллиды имеют мелкокристаллическую или слоистую структуру, а их микротвердость в указанном ряду уменьшается с 6,37 до 3,82 ГПа). Из расплавов, не содержащих MoO_3 , при плотностях тока до 0,05 А/см² образуются сплошные кобальтовые слои блочной или столбчато-блочной структуры. Концентрационные кривые распределения кобальта и молибдена между покрытием и никелевой основой свидетельствуют о взаимной диффузии элементов покрытия и основы, что и обеспечивает качественное сцепление между ними.

Выводы.

Таким образом, молибден (вольфрам)-кобальтовые сплавы можно выделять на катоде из оксидных расплавов в виде сплошных слоев. Составом и структурой осадка можно управлять, изменяя концентрации соответствующих компонентов в расплаве, температуру и катодную плотность тока. Общие закономерности электроосаждения сплавов аналогичны таковым для молибден (вольфрам)-никелевых сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lovering, D. G.* Molten Salt Technology [Text] / D. G. Lovering. – New York : Plenum press, 1982. – 530 p. – The bibliography in the end of each section.
2. *Малишев, В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VI А груп та їх сполук в іонних розплавах [Текст] : Монографія. – Київ : Університет «Україна», 2004. – 326 с. – Бібліогр. : с. 293-323.
3. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали [Текст] / *С. В. Волков, Є. П. Ковальчук, В. М. Огенко, О. В. Решетняк.* – Киев : «Наукова думка» НАН України, 2008. – 424 с. – Бібліографія наприкінці кожного розділу.
4. *Мальшев, В. В.* Электрохимическое поведение никеля и электроосаждение никель-молибденовых (вольфрамовых) сплавов в оксидных расплавах [Текст] / В. В. Мальшев, Н. Н. Ускова // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 10-15.
5. *Шаповал, В. И.* Электрохимический синтез интерметаллических соединений на основе титана из хлоридных расплавов [Текст] / В. И. Шаповал, Ю. В. Коробка, Л. И. Зарубицкая // Украинский химический журнал. – 1993. – Т. 59. – С. 378-381.
6. *Зарубицкая, Л. И.* Комплексообразование в расплавленных хлоридных смесях, содержащих ионы титана и никеля [Текст] / Л. И. Зарубицкая, Ю. В. Коробка, В. И. Шаповал // Украинский химический журнал. – 1995. – Т. 61. – С. 42-47.
7. *Коробка, Ю. В.* Совместное восстановление соединений титана и кобальта в хлоридных расплавах [Текст] / Ю. В. Коробка, Л. И. Зарубицкая, В. И. Шаповал // Украинский химический журнал. – 1994. – Т. 60, № 7. – С. 521-523.
8. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов [Текст] / У. Пирсон. – М.: Мир, 1977. – 471 с. – Библиогр. в конце каждого раздела.
9. Электроосаждение сплошных слоев молибден-вольфрамовых сплавов из хлоридного расплава [Текст] / *А. Н. Барабощкин, З. И. Валеев, М. И. Таланова, З. С. Мартемьянова* // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. – 1976. – Вып. 23. – С. 52-59.
10. *Новоселова, И. А.* Високотемпературний електрохімічний синтез двух- і трьохкомпонентних інтерметалічних і тугоплавких сполук Мо і W з Co, Ni і C [Текст] /

- И. А. Новоселова, В. В. Малышев, В. И. Шаповал // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70, № 8. – С. 1282-1288.
11. Тарасова, К. П. Состав и структура катодных осадков при электролизе вольфраматных солей [Текст] / К. П. Тарасова, Б. А. Назаров, Н. О. Есина // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. – 1974. – Вып. 21. – С. 61-66.
 12. Барабошкин, А. Н. Структура сплошных осадков вольфрама, полученных электролизом расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ [Текст] / А. Н. Барабошкин, К. П. Тарасова, Б. А. Назаров // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. – 1974. – Вып. 21. – С. 66-69.
 13. Малышев, В. В. Электрохимическое осаждение молибдена и молибденовых покрытий из ионных расплавов [Текст] / В. В. Малышев, И. А. Новоселова, В. И. Шаповал // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69, № 8. – С. 1233-1247.
 14. Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный анализ: Индексирование рентгенограмм: Справочное руководство [Текст] / Л. И. Миркин. – М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1981. – 496 с. – Библиогр. : с. 495.
 15. Кальнер, В. Д. Практика микрондальных методов исследования металлов и сплавов [Текст] / В. Д. Кальнер, А. Г. Зильберман. – М. : Metallurgia, 1981. – 216 с. – Библиогр. : с. 212-213.
 16. Геллер, Ю. А. Материаловедение [Текст] / Ю. А. Геллер, О. Г. Рахштадт. – М. : Metallurgia, 1983. – 384 с. – Библиогр. в конце каждого раздела.
 17. Харитонов, Д. Г. Определение микротвердости [Текст] / Д. Г. Харитонов. – М. : Metallurgia, 1987. – 48 с. – Библиогр. : с. 46.
 18. Хансен, М. Структура двойных сплавов [Текст] / М. Хансен, К. Андерко. – М. : ГНТПЛ по черной и цветной металлургии, 1962. – 1486 с. – Библиогр. в конце каждого раздела.
 19. Кузнецов, В. Н. Диаграммы состояния металлических систем [Текст] / В. Н. Кузнецов, Л.А. Петрова. – М. : Metallurgia, 1999. – 219 с.
 20. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст] : справочник в 3-х томах / Н. П. Лякишев. – М. : Материаловедение, 1996-2000.

Стаття надійшла до редакції 28.12.2013 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>