

УДК 669.1+669.2/8

**Малишев Віктор Володимирович** <sup>(1,2)</sup>, професор, доктор технічних наук**Шахнін Дмитро Борисович** <sup>(1)</sup>, доцент, кандидат хімічних наук**Баканов Олег Петрович** <sup>(1)</sup>, студент**Кириченко Олексій Геннадієвич** <sup>(3)</sup>, доцент, кандидат технічних наук**Бондаренко Юлія Володимирівна** <sup>(3)</sup>, доцент, кандидат технічних наук**Воденнікова Ольга Сергіївна** <sup>(3)</sup>, асистент

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СРІБЛА ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КАРБІДУ МОЛІБДЕНУ З ВОЛЬФРАМАТНИХ РОЗПЛАВІВ

<sup>(1)</sup> Університет «Україна», м. Київ<sup>(2)</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ<sup>(3)</sup> Запорізька державна інженерна академія

Методами потенціометрії та вольтамперометрії вивчено електрохімічну поведінку срібла у вольфраматно-молібдатних розплавах. Встановлено одноелектронний зворотний характер електродного процесу. Вивчено вплив срібла на електроосадження покриття карбіду молібдену та їх корозійну й електрохімічну поведінку в розплаві полісульфіду натрію.

Ключові слова: срібло, карбід молібдену, електроосадження, вольфраматні розплави, електрохімічна поведінка

*Вступ.* Раніше нами було вивчено електроосадження покриття карбіду молібдену з оксидних [1] і галогенідно-оксидних [2] розплавів. Показана можливість осадження покриття з шорсткістю 2...3 мкм і товщиною до 50 мкм. Відомо також роботи щодо впливу йонів срібла на електроосадження вольфраму [3,4] та його карбіду [5] з хлоридних розплавів. Їх вплив на електроосадження карбіду молібдену з оксидних вольфраматно-молібдатно-карбонатних розплавів не вивчали.

*Метою дослідження* було вивчення електровідновлення срібла на фоні вольфраматного розплаву та впливу його осадження на формування покриття карбіду молібдену.

*Методика експерименту.* Для дослідження було використано комплекс електрохімічних та фізико-хімічних методів: вольтамперометрію, потенціометрію, потенціо- та гальваностатичний електроліз, рентгенофазовий і профілометричний аналізи.

Експерименти здійснювали в атмосфері повітря. Анодом служив контейнер з графіту марки МПГ-7, де знаходився розплав, який готували з попередньо просушених реактивів  $Na_2WO_4$  і  $Na_2MoO_4$  марки «ч.д.а.»,  $MoO_3$  і  $Li_2CO_3$  марки «х.ч.». Молібдат срібла синтезували осадженням, змішуючи водні розчини  $AgNO_3$  і  $Na_2MoO_4$  [6]. Електродом порівняння служив напівелемент  $Pt, O_2|Na_2WO_4-0,2 WO_3$ , відокремлений від основного розплаву алунодовою діафрагмою [7]. Як індикатор використовували торцевий срібний

електрод, виготовлений розплавленням срібла в алунодовій трубці діаметром 1,5 мм. Катодами під час електроосадження покриття були нікелеві пластини 10x20x1 мм.

*Результати та їх обговорення.* Для вивчення умов осадження покриття необхідно знання електрохімічної поведінки молібдену та срібла. Електрохімічну поведінку молібдену вивчали раніше [1,2].

*Електрохімічна поведінка срібла у вольфраматно-молібдатному розплаві.* На потенціодинамічних поляризаційних кривих срібного електрода в розплаві  $Na_2WO_4-MoO_3-Ag_2MoO_4$  (рис. 1) спостерігаються дві хвилі за потенціалів - (0,3...0,5) В і -(1,1...1,2) В відповідно. Перша відповідає електровідновленню йонів  $Ag^+$  до металевого срібла, а друга – димолібдат-іонів  $Mo_2O_7^{2-}$  – до металевого молібдену.

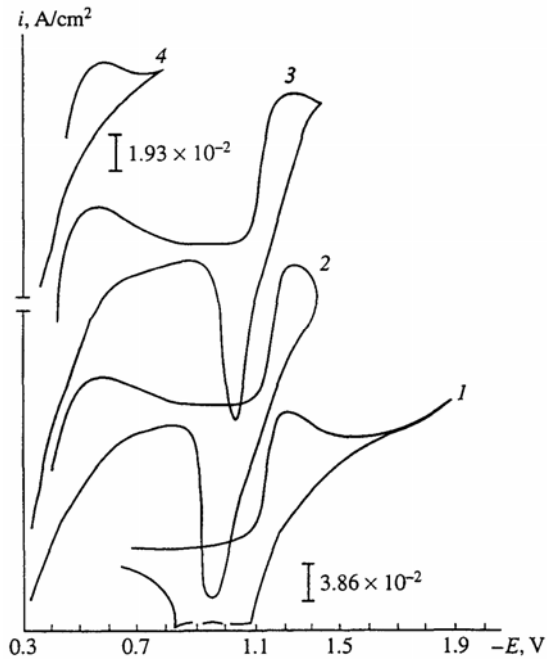
Пропорційна залежність граничного струму ( $i_{ep}$ ) від концентрації  $Ag_2MoO_4$ , сталість відношення  $i_{ep}/v^{0,5}$  у широкому інтервалі швидкостей змінювання поляризації електрода ( $i_{ep}$  – граничний струм,  $v$  – швидкість змінювання поляризації  $dE/dt$ ), а також порядок величини дифузійної константи  $i_{ep}/n \cdot F_c$  (1...6 мкм/с) свідчать про дифузійний контроль електродного процесу. Стаціонарні поляризаційні криві в напівлогарифмічній системі координат  $E - \lg(i_d - i)$  підтверджують зворотність та одноелектронний характер перенесення заряду ( $0,93 < n < 1,19$ ).

Згідно з потенціометричними вимірюваннями, можна констатувати наступне:

– рівноважний потенціал срібла не залежить від концентрації  $MoO_3$  в інтервалі 1...20 мол. %;

– залежність рівноважного потенціалу срібла від концентрації  $Ag^+$  відповідає одноелектронній реакції;

– потенціал платино-кисневого електрода практично не залежить від концентрації  $Ag_2MoO_4$ .



**Рисунок 1** – Потенціодинамічні поляризаційні криві срібного електрода в розплаві  $Na_2WO_4$ -2 мол. %  $MoO_3$  (1) і в ньому ж з додаванням  $Ag_2MoO_4$ , ммоль/л: 2 - 75; 3 - 100; 4 - 250.  $T = 1173$  К; швидкість поляризації - 0,1 В/с

Все це вказує на те, що срібло знаходиться в розплаві вольфрамату натрію у вигляді однозарядних катіонів  $Ag^+$ , не пов'язаних з йонами  $O^{2-}$ .

Значення потенціалу виділення срібла на 0,5...0,6 В позитивніше, ніж молибдену. Оскільки сплави  $Ag$ - $Mo$  є відсутніми [8], можна припустити, що срібло впливає на електроосадження карбіду молибдену, а отже, і на властивості покриття.

*Вплив срібла й умов електролізу на електроосадження карбіду молибдену.* Вплив срібла на електроосадження покриття  $Mo_2C$  вивчали у дослідженому нами розплаві  $Na_2WO_4$ - $Na_2MoO_4$ -5 мол. %  $MoO_3$ -10 мол. %  $Li_2CO_3$ . Молибдат срібла додавали у межах концентрацій  $10^{-3}$ ... $10^{-1}$  мол. %. Як анод використовували графітовий тигель (марки МПГ-7), а як катод – нікелеві пластинки 10x20x1 мм. Електроосадження  $Mo_2C$  здійснювали за температури 1073...1223 К і катодної щільності струму  $(2...50) \cdot 10^2$  А/м<sup>2</sup>. Осад аналізували рентгенографічно на дифрактометрі

ДРОН-2,0 і профілометрично на профілографі ПР-201. Товщину покриття вимірювали багатооборотним індикатором 2ІГМ.

Невеликі додавання  $Ag_2MoO_4$  ( $10^{-3}$ ... $10^{-2}$  мол. %) до вивченого раніше електроліту дозволяють значно понизити шорсткість покриття (амплітуда шорсткості замість 2...3 мкм стає менше 1,0 мкм) і збільшити їх максимальну товщину до 150 мкм. Проте, за концентрації  $Ag_2MoO_4$  понад  $10^{-2}$  мол. % осад ставали губчастими та погано зчепленими з основою.

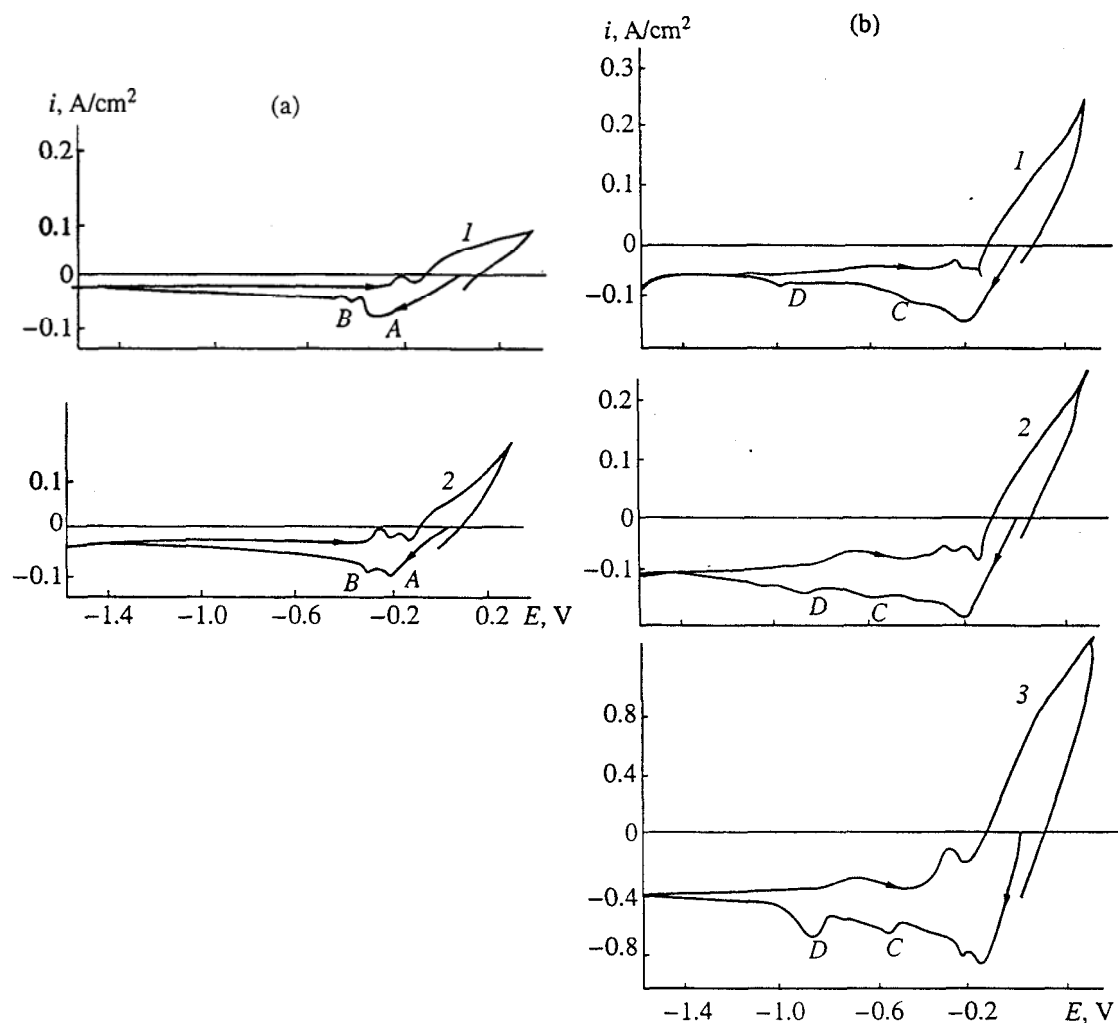
За температури нижче ніж 1073 К і концентрації  $Ag_2MoO_4$   $10^{-3}$ ... $10^{-2}$  мол. % утворюються порошкові осад  $Mo_2C$ - $Ag$ . В області температур 1073...1123 К утворюються тонкі (до 10 мкм) покриття, а за температури вище ніж 1223 К – незчеплені губчасті осад. Оптимальна температура процесу – 1123...1173 К.

За катодної щільності струму нижче ніж 5 А/дм<sup>2</sup>, в основному, осаджується металеве срібло, в області 5...15 А/дм<sup>2</sup> – зчеплені покриття  $Mo_2C$ - $Ag$ , а за щільності струму більше ніж 15 А/дм<sup>2</sup> осад швидко переходить у дендрити.

Потенціал вільної корозії  $Mo_2C$  в результаті співосадження срібла підвищується на 0,7...0,8 В: з  $-1,05 \pm 0,05$  до  $-0,35 \pm 0,05$  В.

*Корозійна й електрохімічна поведінка сталі 45 з покриттям карбіду молибдену в розплаві полісульфіду натрію.* Втрати маси після 34-добового випробування зразків з гальванічним покриттям  $Mo_2C$ - $Ag$  у розплаві  $Na_2S_3$  за температури 623 К становили  $3,5 \pm 0,5$  г/м<sup>2</sup>, що можна порівняти з втратою маси дифузійно хромованих зразків сталі 45. Ці дані свідчать про те, що гальванічні покриття можуть бути використані для корозійного захисту контейнерів у натрій-сірчанних хімічних джерелах струму.

Циклічні вольтамперограми, що одержано у розплаві  $Na_2S_3$  за температури 623 К для дифузійно хромованих зразків сталі 45 і зразків, покритих карбідом молибдену, мають однаковий вигляд (рис. 2) і схожі на вольтамперограми графітового електрода [10]. Катодний пік А пов'язано з утворенням блокуючого шару  $Na_2S_2$ , а пік В – з перетворенням  $Na_2S_2$  на  $Na_2S$ . На вольтамперограмах дефектних зразків (рис. 2) є піки С і D, які специфічні для сталевих електродів. Піки виразніше проявляються під час збільшення часу витримки зразків у розплаві, що свідчить про прогресуючий характер корозії. Така поведінка може бути використана для оцінки якості покриття.



**Рисунок 2** – Циклічні потенціодинамічні поляризаційні криві (0,01 В/с) розплаву  $\text{Na}_2\text{S}_3$  на електродах зі сталі 45 з різними покриттями: а - карбід хрому, б - карбід молібдену-срібло; витримка в розплаві: (1) - 0,5 год, (2) – 3 год, (3) - сталі 45 без покриття.  $T = 623 \text{ K}$

**Висновки.** 1. Встановлено, що електровідновлення йонів срібла у вольфраматно-молібдатних розплавах відбувається за одноелектронним зворотним механізмом і контролюється дифузією.

2. Доведено, що структура покриття визначається температурою розплаву та вмістом

срібла в ньому.

3. Гальванічні покриття можуть бути рекомендовані для дослідного корозійного захисту контейнерів у натрій-сірчанних хімічних джерелах струму.

### Бібліографічний список

1. **Malyshev, V. V.** Management of Composition Cathodic Products in the Electrolysis of Molybdenum-, Tungsten- and Carbon-bearing Halogenide-oxide and Oxide Melts [Text] / V. V. Malyshev, V. V. Soloviev, L. A. Chernenko, V. N. Rozhko // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. – 2015. – Vol. 45, No. 11. – P. 67-72.
2. **Malyshev, V.** Initial Stages of Nucleation of Molybdenum and Tungsten Carbide Phases in Tungstate-molybdate-carbonate Melts. [Text] / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // *J. Applied Electrochemistry*. 2008. – Vol. 38. – P. 315-320.
3. **Endres, F.** Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors [Text] / F. Endres // *Chem. Phys. Chem.* – 2002. – Vol. 3, Iss. 2. – P. 144-154.
4. **Liu, Y. H.** Electrodeposition of metallic tungsten coating from binary oxide molten salt on low activation steel surface [Text] / Y. H. Liu, Y. C. Zhang, F. Jiang, B. J. Fu, N. B. Sun // *J. Nuclear Materials*. – 2013. – Vol. 442, Iss. 1-3. – P. 585-591.

5. **Yabe, H.** The effect of silver ion on electrodeposition of tungsten and tungsten carbide from molten chloride [Text] / H. Yabe, K. Ema, Y. Ito // *Electrochimica Acta*. – 1990. – Vol. 35, Iss. 1. – P. 187-189.
6. **Perry, D. L.** Handbook of Inorganic Compounds [Text] / D. L. Perry. – CRC Press, 2011. – 581 p.
7. **Bhatt, A. I.** Reference Electrodes for Ionic Liquids and Molten Salts [Text] / A. I. Bhatt, G. A. Snook. – In: G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz (eds). *Handbook of Reference Electrodes*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. – P. 189-227.
8. **Schubert, W. D.** Phasengleichgewichte in den Systemen Co-Mo-W-C und Ni-Mo-W-C / W. D. Schubert, P. Ettmayer, B. Lux, W. Ohlsson // *High Temperatures-High Pressures*. – 1982. – Vol. 14, No. 1. – P. 87-100.

**Малышев Виктор Владимирович**, доктор технических наук, профессор, директор инженерно-технологического института, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: victor.malyshev.igic@gmail.com

**Шахнин Дмитрий Борисович**, кандидат химических наук, доцент кафедры современной инженерии и нанотехнологий, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: Shakhnin@ukr.net

**Баканов Олег Петрович**, студент кафедры современной инженерии и нанотехнологий, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: office@vmirol.com.ua

**Кириченко Алексей Геннадиевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: alkir@ukr.net

**Бондаренко Юлия Владимировна**, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: metal.forming@zgia.zp.ua

**Воденникова Ольга Сергеевна**, ассистент кафедры городского строительства и хозяйства, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: olga.vodennikova09@gmail.com

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА ИЗ ВОЛЬФРАМАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Методами потенциометрии и вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение серебра в вольфраматно-молибдатных расплавах. Установлен одноэлектронный обратимый характер электродного процесса. Изучено влияние серебра на электроосаждение покрытий карбида молибдена и их коррозионное и электрохимическое поведение в расплаве полисульфида натрия.

Ключевые слова: серебро, карбид молибдена, электроосаждение, вольфраматные расплавы, электрохимическое поведение

**Malyshev Viktor**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of Engineering-Technological Institute, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: victor.malyshev.igic@gmail.com

**Shakhnin Dmitri**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Modern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: shakhnin@ukr.net

**Bakanov Oleg**, Student of Department of Modern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: office@vmirol.com.ua

**Kirichenko Alexis**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: alkir@ukr.net

**Bondarenko Yulia**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Treatment of Metals by Pressure, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: metal.forming@zgia.zp.ua

**Vodennikova Ol'ga**, Assistant of Department of Urban Construction and Municipal Services, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: olga.vodennikova09@gmail.com

### ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SILVER AND ITS ACTION ON ELECTRODEPOSITION OF MOLYBDENUM CARBIDE FROM MOLYBDATE MELTS

The electrochemical behavior of silver in tungstate-molybdate melts was studied by potentiometry and voltammetry methods. The one-electron reversible character of the electrode process was established. The effect of silver onto the electrodeposition of molybdenum carbide coatings were studied, as well as their corrosion and electrochemical behavior in the sodium polysulphide melt.

Keywords: silver, molybdenum carbide, electrodeposition, tungstate melts, electrochemical behavior

Стаття надійшла до редакції 24.09.2018 р.  
Рецензент, проф. О.П. Крупа

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