

КОРОЗІЯ КОБАЛЬТО-МОЛІБДЕНОВИХ СПЛАВІВ У ХЛОРИДНИХ РОЗЧИНАХ

В. В. ШТЕФАН¹, О. О. СМІРНОВ², А. О. БЄЖЕНКО², А. С. ЄПІФАНОВА¹,
Н. О. КАНУННІКОВА¹, М. М. МЕТЕНЬКАНИЧ¹, С. А. КНЯЗЄВ¹

¹ Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут";

² Публічне акціонерне товариство "Український інститут з проектування нафтопереробних і нафтохімічних підприємств "УКРНАФТОХІМПРОЕКТ", Київ

Досліджено захисні властивості покриття сплавом Со–Мо у 3% NaCl та 5% HCl, що містять 0; 10; 25; 50; 75 та 85 mass% Мо. Методом імпедансної спектроскопії побудована еквівалентна схема і розраховані її параметри. За отриманими результатами зроблено висновки про корозійну тривкість сплаву у хлоридвмісних середовищах. Одержано інформацію про елементний склад покриттів і вивчено морфологію їх поверхонь. Виявлено, що в сплаві Со–Мо переважає сполука Со₇Мо₆.

Ключові слова: сплав, покриття, кобальт, молібден, імпеданс.

Електролітичним осадженням багатокомпонентних сплавів вдається отримати нові матеріали з поліпшеними властивостями. Зокрема, можна знизити вагу сплавів Со–Мо, використовуючи підкладки з різних матеріалів [1–4].

Залежно від умов електроосадження сплавів і складу електроліту можуть формуватися осадки інтерметалідів [5–8]. У мікроелектроніці і технології мікроелектромеханічних пристроїв найчастіше використовують сплав Со–Мо [9–11]. Варіюючи співвідношення компонентів, властивості таких сплавів можна суттєво змінювати. Зокрема, сплави з високим вмістом кобальту проявляють магнетні властивості і придатні в пристроях запису і збереження інформації, а з підвищеним вмістом молібдену мають високу твердість, хімічну тривкість і володіють антикорозійними властивостями [12, 13]. Відомі [14] результати осадження сплаву Со–Мо, отриманого із цитратного і полілігандного електролітів, а під час корозійних випробувань сформованих осадків виявили суттєвий корозійний опір покриття ($9,4 \cdot 10^3 \dots 1,7 \cdot 10^4 \Omega$) [14]. Також вивчали корозійну тривкість сплаву методом імпедансної спектроскопії і вольтамперометрії в розчинах Na₂SO₄ та NaCl [12]. Встановили, що такі сплави можна використовувати для підвищення зносотривкості деталей машин, що працюють за підвищеної температури або в агресивних середовищах [15, 16].

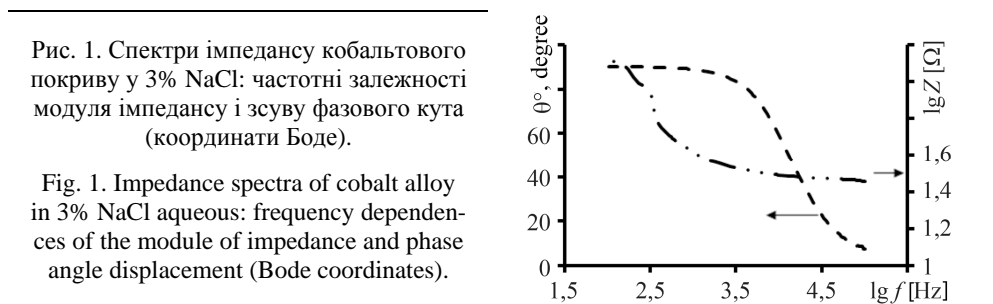
Існує різноманіття електролітів для формування покриттів Со–Мо: цитратний, пірофосфатний, цитратно-пірофосфатний [9], аміачно-трилонатний [17]. Також розповсюджений хлоридний [18], в якому можна отримувати осадки з вмістом молібдену до 40%. Отже, актуально дослідити електрохімічну поведінку кобальтмолібденових [17] сплавів та встановити вплив вмісту молібдену на їх корозійну тривкість у хлоридних розчинах.

Методика. Як робочий електрод застосовували мідну пластинку [9–14, 17] з гальванічним покритвом кобальтом та сплавом кобальту і молібдену з робочою поверхнею 15 mm², яку ізолювали сумішшю парафіну і воску. Осаджували сплав Со–Мо з удосконаленого аміачно-трилонатного електроліту [16]. Товщина покриття,

визначена товщиноміром (МТ-20Н), становила 12...18 μm . Елементний склад визначали у масових відсотках рентгенофлуоресцентним методом. Імпеданс комірки вимірювали в діапазоні частот 0,02...100 kHz за амплітуди змінної напруги 5 mV за допомогою моста змінного струму Р-5083. Площа допоміжного електрода із платини в 100 разів перевищувала площу робочого.

Імпедансні виміри виконували за потенціалу вільної корозії сплавів з різним вмістом молібдену у водних розчинах 3% NaCl і 5% HCl за кімнатної температури. Елементний склад одержаних покривів визначали на сканівному електронному мікроскопі ZEISS E VO 40. Поверхню зразків з покритвом Co–Mo сфотографували з допомогою мікроскопа ZEISS моделі Ахіо, щоб вивчити їх морфологію. Зображення одержали зі збільшенням у 50; 200; 500 та 1000 разів. Для рентгенофазових досліджень використовували дифрактометр ДРОН-3.0 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання).

Результати. Під час випроб реєстрували спектри імпедансу сплаву з різним вмістом Мо у розчинах NaCl і HCl. У результаті отримали моделі імпедансу та еквівалентні схеми, за якими описували реакції корозійних процесів. Годограф комплексного опору кобальтового покритву у 3% розчині NaCl має вигляд півкола, зміщеного вправо від початку координат до опору електроліту R_e . Спектр відповідає еквівалентній схемі Рендлса–Ершлера, яка має один RC-ланцюг, що підтверджує діаграма Бодє (рис. 1).



Геометрія годографа комплексного опору кобальтового покритву у 5% розчині HCl вказує на те, що в діапазоні низьких частот імпедансу Варбурга спектр з кутом 45° лінійний. При цьому опір відповідає значенню 1,8 Ω . Порівняно з розчином NaCl опір перенесенню заряду значно слабший, що свідчить про агресивніше середовище і збільшення швидкості корозії. Отже, процес лімітують електрохімічна та дифузійна стадії [19]. Спектр у височастотній області має вигляд півкола з центром, що лежить нижче осі координат R_s . Для його опису використали елемент CPE (constant phase element) (рис. 2).

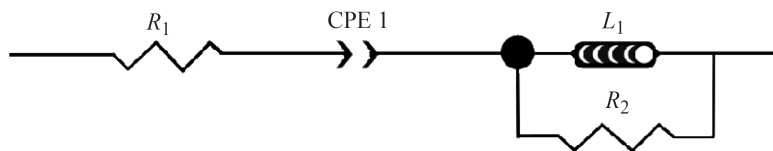


Рис. 2. Еквівалентна схема.

Fig. 2. Equivalent diagram.

Годограф комплексного опору сплаву Co–Mo із 10% молібдену у розчині NaCl має вигляд частини дуги, а у розчині HCl – півкола зі зміщеним центром у низькочастотній області з лінійною ділянкою, що відповідає еквівалентній схемі Рендлса–Ершлера, яка описує кінетичний контроль у розчині NaCl і дифузійно-кінетичний – у розчині HCl [20]. Корозію лімітує стадія перенесення заряду. З

введенням молібдену в сплав характер спектра у розчині NaCl не змінюється, а отже, і природа еквівалентної схеми, а ось у розчині HCl молібден підвищує опір сплаву у 75 разів (див. таблицю), через що швидкість корозії зменшується.

Параметри еквівалентної електричної схеми системи сплав Co–Mo/електроліт

Вміст Mo, %	3% NaCl				5% HCl			
	R_e	R_f	C_D , $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Лімітувальна стадія	R_e	R_f	C_D , $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Лімітувальна стадія
	$\Omega\cdot\text{cm}^2$				$\Omega\cdot\text{cm}^2$			
0	27,4	92,5	1,2	Перенесення заряду	2,7	1,8	77,3	Перенесення заряду
10	26,9	244,8	1,1	Перенесення заряду	13,8	136,8	25,2	Перенесення заряду, дифузія
25	31,7	222,4	3,2	Дифузія	2,3	693,6	7,5	Дифузія
50	25	532,5	0,7	Перенесення заряду	2,5	407,0	12,9	Дифузія
75	33,3	433,5	0,8	Дифузія	4,3	673,4	5,7	Перенесення заряду
85	28,9	241,5	1,0	Перенесення заряду, дифузія	3,4	2607,0	0,1	Перенесення заряду, дифузія

Сплав із 25% Мо в обох розчинах не змінює характер спектра, а отже, і природу еквівалентної схеми. В діапазоні низьких частот імпедансу Варбурга спостерігали лінійність спектра з кутом 45° . Корозію лімітує дифузійна стадія [17]. Порівняно з розчином NaCl опір збільшується, що вказує на зниження швидкості корозії. Спектр імпедансу комплексного опору сплаву Co–Mo із 50% Мо у 3% NaCl має вигляд двох неподільних півкіл, що вказує на два RC-ланцюги. Це підтверджує геометрія діаграми Бode [21]. Отже, на поверхні сплаву утворюється шар продуктів корозії із оксидів молібдену та кобальту [5]. Процес лімітує стадія перенесення заряду. Годограф комплексного опору сплаву із 50% Мо у розчині HCl відповідає схемі на рис. 3b. Корозію лімітує дифузійна стадія. Порівняно з розчином NaCl опір падає, а з підвищенням вмісту молібдену до 50% швидкість корозії зростає.

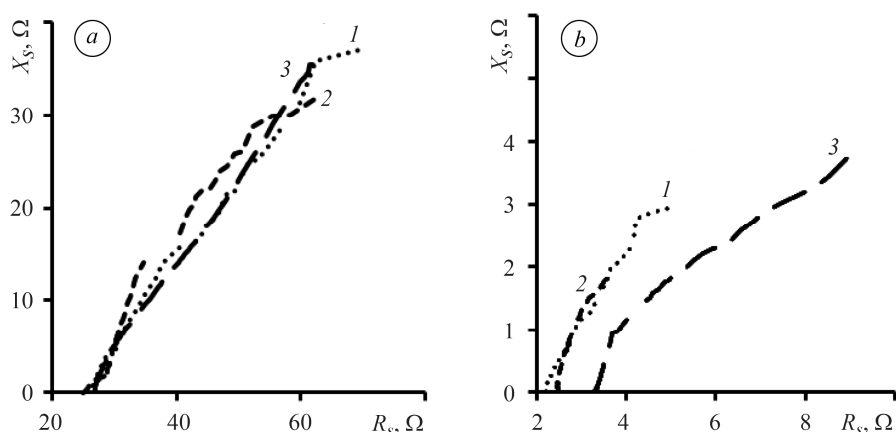


Рис. 3. Годограф комплексного опору сплаву Co–Mo із вмістом молібдену:
1 – 25%; 2 – 50%; 3 – 85%; а – 3% NaCl; б – 5% HCl.

Fig. 3. Timetable of the integrated resistance of the Co–Mo alloy containing molybdenum:
1 – 25%; 2 – 50%; 3 – 85%; а – 3% NaCl; б – 5% HCl solutions.

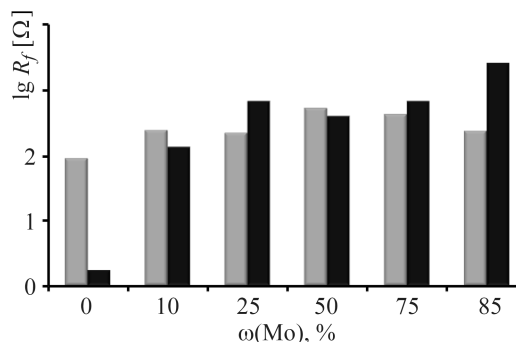
Якщо спектр імпедансу годографа комплексного опору сплаву із 75% Мо у розчині NaCl має вигляд частини півкола, процес лімітує дифузійна стадія [19]. Якщо у розчині HCl він має вигляд двох неподільних півкіл, це вказує на два RC-ланцюги [20], що підтверджує діаграма Боді. Процес лімітує стадія перенесення заряду. Порівняно з розчином NaCl опір посилюється, а з підвищенням вмісту молібдену до 75% швидкість корозії знижується.

Годограф комплексного опору сплаву Co–Mo із 85% Мо у розчині NaCl відповідає схемі Рендла–Ершлера (рис. 4). Корозію лімітують стадії перенесення заряду і дифузійна [20]. Опір збільшується, а отже, за вмісту 85% Мо швидкість корозії падає. Спектр імпедансу комплексного опору сплаву із 85% Мо у розчині HCl має вигляд півкола [5]. Порівняно з розчином NaCl опір збільшується, а швидкість корозії зменшується.

Методом вимірювання імпедансу встановили, що у 3% NaCl і 5% HCl опір сплаву із 10% Мо майже в 1,5 рази більший, ніж покриву чистим кобальтом, що вказує на його високу корозійну тривкість. Встановили, що корозійна тривкість кобальтового покриву в 5% HCl в 100 разів нижча, ніж у 3% NaCl. З введенням у сплав молібдену тривкість покриву підвищується в 300 разів. Отже, сплав Co–Mo можна використовувати в слабкокислих технологічних середовищах, які містять хлориди.

Рис. 4. Залежність зміни швидкості корозії від вмісту молібдену у сплаві Co–Mo у водних розчинах: сірий стовпчик – 3% NaCl; чорний – 5% HCl.

Fig. 4. Change in the corrosion rate of molybdenum content in the Co–Mo alloy in aqueous solution: grey rectangle – 3% NaCl; black – 5% HCl.



Аналіз мікрознімків (рис. 5) (збільшення в 200 разів) засвідчив, що кобальтовий покрив рівномірний та має глобулярну структуру. З підвищенням густини струму глобули стають більшими. Поверхня покриву достатньо рівномірна, але для сплавів, осаджених за низьких густин струму, вкрита сіткою тріщин.

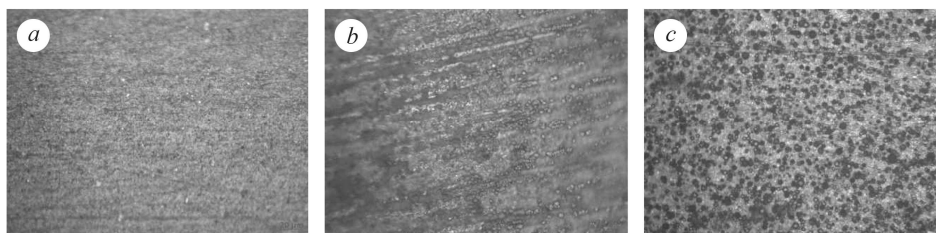


Рис. 5. Мікрознімки поверхні покриву сплавом Co–Mo із вмістом молібдену: *a* – 25%; *b* – 50%; *c* – 85.

Fig. 5. Micro-paintings of Co–Mo coating surface with molybdenum content: *a* – 25%; *b* – 50%; *c* – 85.

За результатами рентгенофазового аналізу встановили (рис. 6), що покриви Co–Mo, одержані з полілігандного електроліту, містять сполуки: Co_7Mo_6 , Mo , Co_2O_3 , C , Co_9S_8 , Co , MoO_3 .

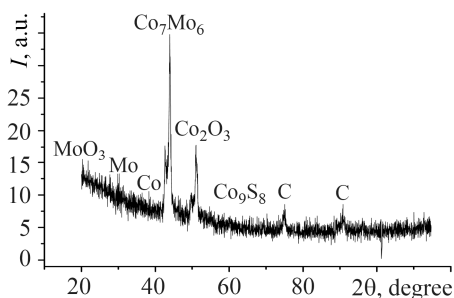


Рис. 6. Рентгенофазовий аналіз Co–Mo покриття із 50% молібдену.

Fig. 6. X-ray diffraction analysis of Co–Mo coating with 50% molybdenum.

Під час варіювання вмісту молібдену фазовий склад сплаву не змінюється, а лише інтенсивність фаз компонентів, зокрема оксидів металів. Цей факт підтверджують імпедансні виміри.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що форми годографів комплексного опору в 3% NaCl свідчать про кінетично-дифузійний контроль, а в розчині 5% HCl – про дифузійний. Кобальтовий покриття із вмістом 10 і 50% Мо корозійнотривкіший у 3% NaCl, ніж у 5% HCl, так як опір електрода сильніший. Сплав із вмістом 25; 75 і 85% Мо стійкіший у 5% HCl. З підвищенням вмісту в ньому молібдену корозійний опір посилюється. Числові значення вимірюваних параметрів імпедансу (опір електрода, ємність) свідчать про утворення на поверхні сплаву із 50 та 75% Мо шару оксидів металів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы защитные свойства покрытия сплавами Co–Mo в 3% NaCl и 5% HCl водных растворах, содержащих 0; 10; 25; 50; 75 и 85 mass% Mo. Методом импедансной спектроскопии установлена эквивалентная схема и рассчитаны ее параметры. На основании полученных результатов сделаны выводы о коррозионной стойкости сплава в хлоридсодержащих средах. Получены данные об элементном составе и изучена морфология поверхностей покрытий. Выявлено, что в сплаве Co–Mo преобладает соединение Co_7Mo_6 .

SUMMARY. The protective properties of Co–Mo alloys coating in the 3% NaCl and 5% HCl aqueous solutions containing Mo 0; 10; 25; 50; 75 and 85 mass% are investigated. The method of impedance spectroscopy is used to determine the equivalent scheme and to calculate its parameters. Based on the results obtained, the conclusions are drawn on the corrosion resistance of the alloy in the chloride-containing environments. The obtained data on the elemental composition of investigated coatings, studied surface morphology. The X-ray diffraction studies has been presented that show that the Co–Mo compound is predominant in the Co_7Mo_6 compound.

1. Shtefan V. V. and Smirnova A. Y. Synthesis of Ce-, Zr-, and Cu-containing oxide coatings on titanium using microarc oxidation // Russian J. Electrochem. – 2015. – **51**, № 12. – С. 1168–1175.
2. Смирнова А. Ю., Штефан В. В. Коррозионная стойкость МДО-покрытий на титане, сформированных в W-, Mo-, V-, Se-содержащих электролитах // Коррозия: материалы, защита. – 2014. – № 8. – С. 14–19.
3. Корозія алюмінію за контакту з оксидованими титаном та цирконієм / В. В. Штефан, Б. І. Байрачний, Г. В. Лісачук, О. Ю. Смирнова, В. А. Зуйок, Р. О. Рудь, О. В. Вороніна // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – **51**, № 5. – С. 107–113.
(Corrosion of aluminum in contact with oxidized titanium and zirconium / V. V. Shtefan, B. I. Bairachnyi, G. V. Lisachuk, O. Yu. Smirnova, V. A. Zuyok, R. O. Rud', O. V. Voronina // Materials Science. – 2016. – **51**, № 5. – P. 711–718.)
4. Shtefan V. V. and Smirnova A. Y. Oxidation of titanium in Zr- and Mo-containing solutions // Protection of Met. and Phys. Chem. of Surf. – 2017. – **53**, № 2. – P. 322–328.
5. 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. V. Shtefan, M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, L. V. Pomoshnyk, L. P. Fomina // Materials Science. – 2007. – 43, № 3. – С. 429–433.*)
6. *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. V. Ved', T. O. Nenastina, V. V. Shtefan, T. M. Bairachna, M. D. Sakhnenko // Materials Science. – 2008. – 44, № 6. – С. 840–843.*)
 7. *Патент № 17906 Україна № u2006 604477, МПК С25D 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.*
 8. *Патент № 24601 Україна № u2007 00961, МПК С25D 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.*
 9. *Электроосаждение сплавов Со–Мо из цитратно-пирофосфатного электролита / В. А. Громова, Ю. С. Японцева, В. С. Кублановский // Укр. хим. журн. – 2008. – 74. – № 3. – С. 44–48.*
 10. *Японцева Ю. С., Дикусар А. И., Кублановский В. С. Исследование состава, коррозионных и каталитических свойств сплавов Со–W, электроосажденных из цитратно-пирофосфатного электролита // Электронная обработка материалов. – 2014. – № 50(4). – С. 49–55.*
 11. *Kublanovsky V. S. and Yapontseva Yu. S. Electrocatalytic properties of Co–Mo alloys electrodeposited from a citrate-pyrophosphate electrolyte // Electrocatalysis. – 2014. – № 5. – P. 372–378.*
 12. *Kublanovskii V. S., Yapontseva Yu. S., and Troshchenkov Yu. N. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co–Mo alloys // Russ J Appl Chem. – 2010. – 83. – P. 440–444.*
 13. *The influence of electrolyte composition on the corrosion properties of Co–Mo electrolytic alloys / V. A. Gromova, Y. S. Yapontseva, O. L. Bersirova // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2006. – 28. – P. 83–90.*
 14. *Японцева Ю. С., Громова В. А. Коррозионные свойства электроосажденных сплавов Со–Мо и Со–Мо–Р, полученных из полилигандного электролита // Вестник Нац. техн. ун-та “ХПИ”: Химия, химическая технология и экология. – 2008. – № 33. – С. 62–66.*
 15. *Патент № 92758 Україна, № a2013 07706, МПК С25D 3/52. Електроліт для нанесення покриття кобальт–молібден / Л. О. Помошник, В.В.Штефан, Г. В. Стеценко. – Опубл. 10.09.2014; Бюл. № 17.*
 16. *Патент № 112925 Україна, № a2015 03694, МПК С25D 3/12, С25D 3/56, С25D 3/52. Електроліт для нанесення покриття кобальт–молібден / В. В. Штефан, А. С. Єпіфанова, А. В. Креч. – Опубл. 10.11.2016; Бюл. № 21.*
 17. *Електролітичне осадження високотвердих покривів сплаву кобальт–молібден / В. В. Штефан, А. С. Єпіфанова, А. А. Ковальова, Б. І. Байрачний // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – 53, № 1. – С. 44–49.*
(*Electrolytic deposition of highly hard coatings of a cobalt–molybdenum alloy / V. V. Shtefan, A. S. Epifanova, A. A. Koval'ova, B. I. Bairachnyi // Materials Science. – 2017. – 53, № 1. – P. 47–54.*)
 18. *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.*
 19. *Электроосаждение сплавов Ni–Mo и Ni–W из аммиачно-цитратных электролитов / Н. В. Павлова, Нанда Ту, М. Р. Павлов, В. Н. Кудрявцев // Гальванотехника. – 2008. – XVI, № 4. – С. 22–29.*
 20. *Кузнецов В. В., Морозова Н. В., Кудрявцев В. Н. Хроноамперометрические исследования в аммиачно-цитратном электролите для осаждения сплава никель–молибден // Электрохимия. – 2006. – 42, № 6. – С. 741–745.*
 21. *Пшеничкина Т. В. Получение сплава кобальт–молибден электрохимическим методом и его свойства: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2010. – 148 с.*

Одержано 12.06.2018