

В. Т. Фомичев, А. В. Савченко, Г. П. Губаревич

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ-МОЛИБДЕН

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: valerifomiche@yandex.ru, savtchenko2@mail.ru, ggubarevich@mail.ru

Проведены исследования коррозионной стойкости кобальт-молибденовых гальванических осадков различной толщины, полученных из тартратных электролитов с использованием постоянного и импульсного токов. Установлено влияние толщины покрытия и содержания молибдена на его антикоррозионные защитные свойства. Предложен оптимальный состав электролита для получения Со-Мо покрытия. Высказана гипотеза о причинах высокой коррозионной стойкости полученного сплава.

Ключевые слова: кобальт, молибден, коррозионная стойкость, электролиз, гальванический сплав.

V. T. Fomichev, A. V. Savchenko, G. P. Gubarevich

RESEARCH OF THE CORROSION RESISTANCE OF ELECTRICAL COATINGS WITH COBALT-MOLYBDENUM ALLOY

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

Studies have been carried out on the corrosion resistance of cobalt-molybdenum galvanic deposits of various thicknesses obtained from tartrate electrolytes using direct and pulsed currents. The influence of coating thickness and molybdenum content on its anti-corrosion protective properties has been established. An optimal electrolyte composition for obtaining Co-Mo coating has been proposed. A hypothesis has been put forward about the reasons for the high corrosion resistance of the resulting alloy.

Keywords: cobalt, molybdenum, corrosion resistance, electrolysis, galvanic alloy.

Введение

Электролитическое осаждение металлов широко применяется для защиты металлических изделий и конструкций от коррозии, для придания поверхности изделия специальных свойств: повышение электро- и теплопроводности, высокой отражательной способности, твердости, износостойкости.

Гальванические покрытия широко применяются при восстановлении изношенных деталей машин, защиты поверхности металлов от механического износа, а также в декоративных целях [1, 2].

Для решения этих задач перспективными является применение электролитических сплавов. Используя достижения современной электрохимии, удастся получить сплавы с заданными физико-химическими свойствами [3].

Покрываются сплавами в результате особенностей структуры поверхности часто имеют повышенную стойкость к истиранию и хорошие защитно-декоративные свойства. Сплавы, состоящие из дефицитного и недефицитного металлов, выгодны в экономическом отношении. К покрытиям подобного типа относится и изучаемый в данной работе кобальт-молибденовый сплав.

Методика эксперимента

Проведены исследования по изучению процессов коррозии сплавов кобальт-молибден, полученного из тартратного электролита состава (в г/л): кобальт (в виде сульфата) – 4,5; молибден (в виде молибдата натрия) – 2; сульфат аммония – 15; сегнетова соль – 150 [4, 5] с использованием постоянного и периодического токов.

В зависимости от условий электроосаждения можно получать сплавы одного и того же состава, но с различной фазовой структурой [6, 7].

Для изучения процессов коррозии был использован метод, позволяющий построить реальные коррозионные диаграммы. В основе этого метода лежит гипотеза, что если в покрытии, которое отличается по потенциалу от основы, имеются поры, заполненные электролитом, и омическим сопротивлением можно пренебречь, то начальные потенциалы электродов коррозионного элемента должны измениться за счет поляризации [8–11].

Антикоррозионные свойства сплава кобальт-молибден, полученного с использованием постоянного тока

Результаты измерения потенциала системы «покрытие – основа» во времени приведены на рис. 1, а.

Характерной особенностью всех кривых, соответствующих образцам с толщиной сплава 1, 5, 10, 20, 50 мкм, является весьма быстрый – в течение 10–20 минут рост потенциала в сторону его электроотрицательных значений. При достижении определенной величины потенциал становится постоянным.

Наблюдаемое явление первоначального изменения потенциала объясняется заполнением электролитом первичных пор, то есть увеличением площади металла, соприкасающегося с раствором. На поверхности сплава образуется защитная пленка из нерастворимого соединения MoOCl_2 [12]. При этом амплитуда скачка потенциала оказывается тем выше, чем больше активная поверхность покрытия.

Ввиду того, что в результате образования защитной пленки сокращается активная поверхность металла, скорость реакции уменьшается происходит деполяризация системы [13, 14].

Для образца с покрытием 1 мкм (рис. 1, а, кривая 2) зависимость потенциал – время несколько отличается от подобных кривых, соответствующих образцов с более толстыми покрытиями. После прохождения через максимум, потенциал начинает снова расти в сторону электроотрицательных значений, что может быть объяснено наличием микропор на поверхности сплава и образовании в них коррозионных элементов.

Все величины установившихся потенциалов располагаются в области более электроотрицательных значений по отношению к потенциалу образцов, измеренному в момент погружения их в электролит.

Значение установившихся в течении первых 20–30 минут потенциалов для образцов с покрытием 5, 10, 20 и 50 мкм оставались практически постоянными при выдержке в электролите в течении длительного времени (до 5–7 суток). При этом их поверхность оставалась блестящей.

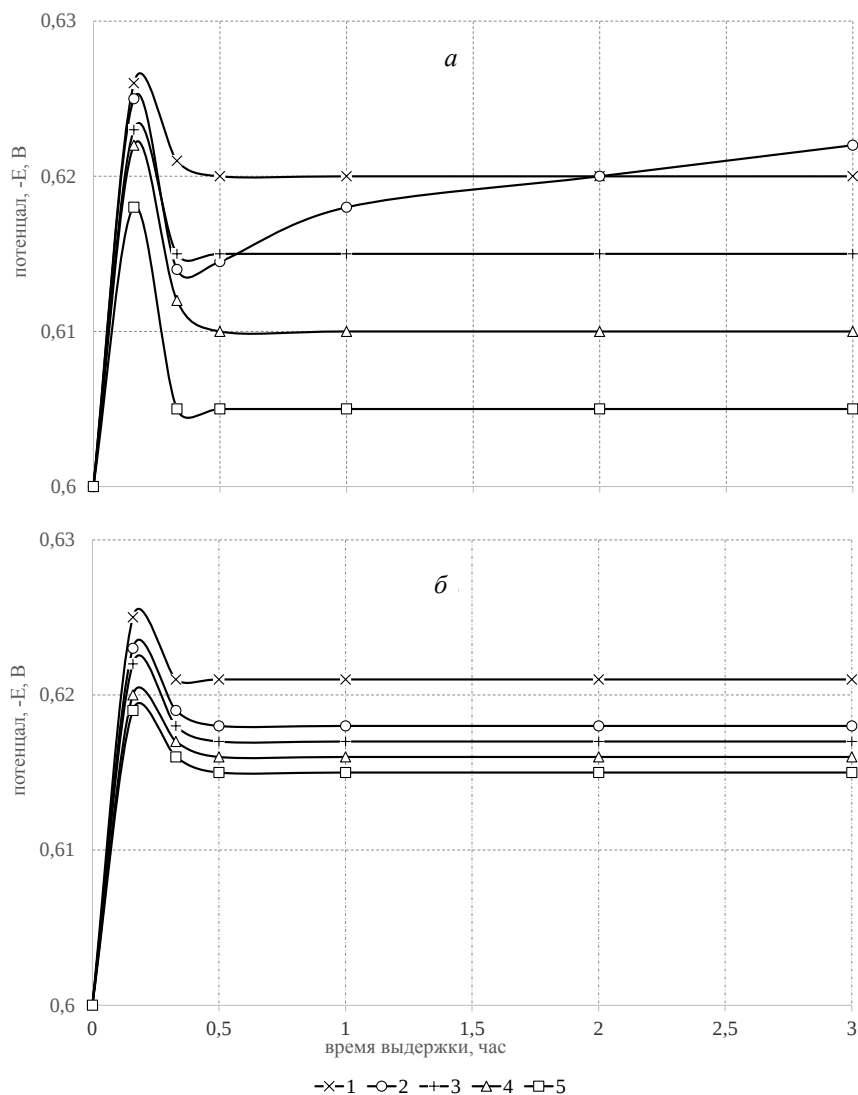


Рис. 1. Изменение потенциала системы $(-E)$ «сплав-основа» от времени выдержки образцов в растворе хлорида натрия (0.1 моль-экв/л):
 а – сплав Co-Mo, осажденный постоянным электрическим током при толщине покрытия, мкм:
 1 – 5; 2 – 1; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 50;
 б – сплав Co-Mo, осажденный импульсным током с длительностью импульсов $T/2$ при толщине покрытия, мкм:
 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 50

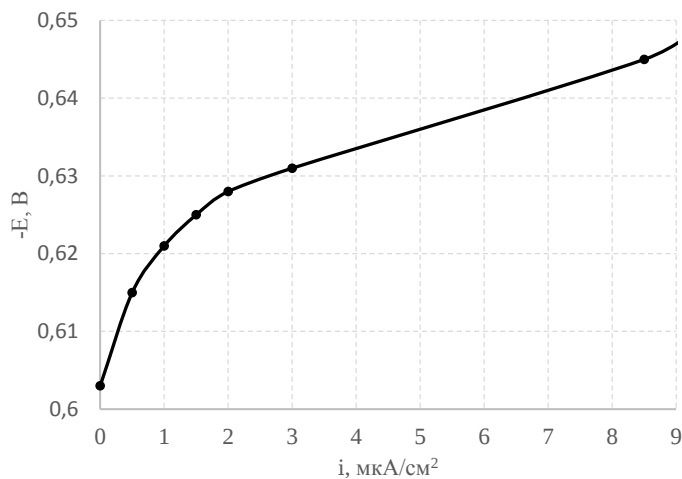


Рис. 2. Коррозионная диаграмма двухэлектродной системы основа-сплав

Для определения характера защиты и величины плотности коррозионных токов снималась поляризационная кривая (рис. 2), на которую были нанесены установившиеся потенциалы сплав-основа для образцов с различной толщиной гальванического покрытия.

Полученные данные величины плотности коррозионного тока от толщины покрытия приведены на рис. 3 (кривая 1).

Небольшое увеличение коррозионного тока при толщине покрытия 10 мкм объясняется не-

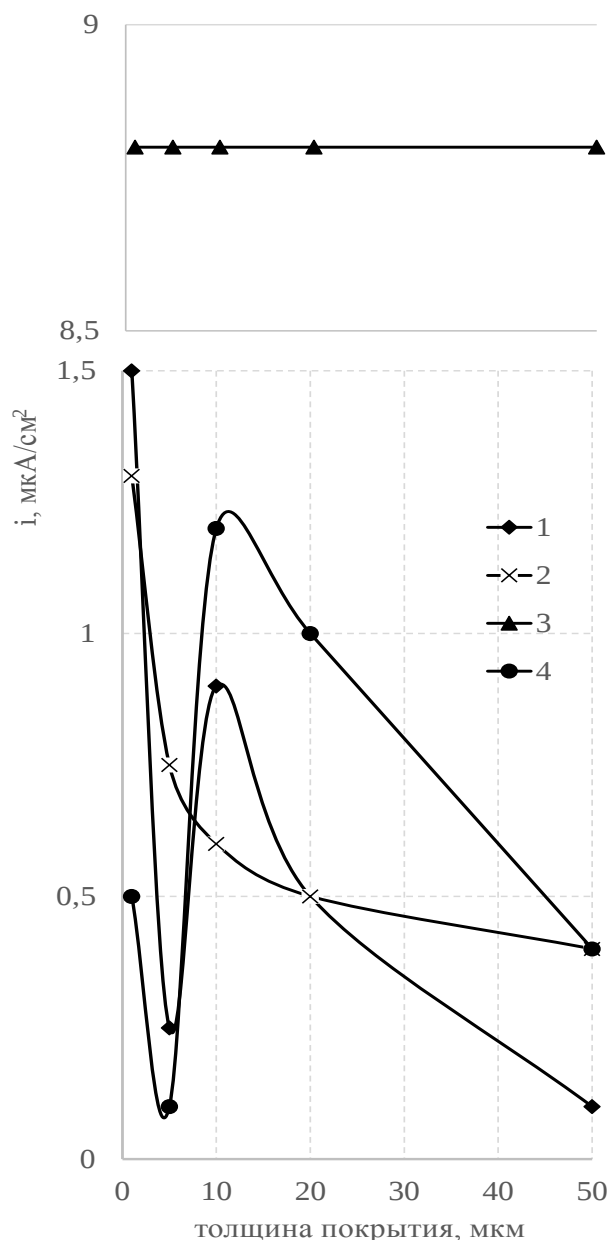


Рис. 3. Зависимость плотности коррозионного тока (i , мкА/см²) от толщины защитного покрытия сплава, мкм, полученного:

1 – постоянным током; 2 – импульсным током с длительностью импульсов T/2; 3 – импульсным током с длительностью импульсов T/16; 4 – периодическим током с обратным импульсом в соотношении амплитуд прямого и обратного импульсов равным 3

которым возрастанием макропористости осадков, что связано с максимальными значениями внутренних напряжений при данной толщине покрытий.

При осаждении сплава постоянным током толщина защитного покрытия 5 мкм является оптимальной (рис. 3).

Антикоррозионные свойства сплава кобальт-молибден, полученного с использованием импульсного тока

Защитные свойства покрытий, осажденных периодическим током, определялись тем же способом, что и у покрытий, осажденных постоянным током.

В работе были изучены зависимости величины потенциала системы сплав-основа от времени выдержки образцов в 0,1 моль-экв/л растворе хлористого натрия при различной толщине покрытий 1, 5, 10, 20 и 50 мкм, осажденным однополупериодным током (рис. 4, б), импульсным током с длительностью импульса T/16 и током с обратным импульсом с соотношением амплитуд прямого и обратного импульсов, равным 3 (рис. 4, а, б).

Установлено, что характер изменения потенциала в начальный период времени (в течение первых 20–30 минут) для всех кривых остается тем же, что и для осадков, полученных при питании ванны постоянным током.

Анализируя зависимость потенциал-время для осадков, полученных при электролизе однополупериодным током, отметить, что с увеличением толщины покрытия значения установившихся потенциалов становятся более положительными, что связано с уменьшением пористости покрытия.

Нанеся значения установившихся потенциалов на поляризационную кривую (рис. 2), можно получить величины плотности коррозионных токов для образцов с различной толщиной покрытий.

Зависимость коррозионного тока от толщины осажденного сплава приведены на рис. 3 (кривая 2).

Установлено, что с увеличением толщины осадка от 1 до 50 мкм коррозионный ток уменьшается от 1,2 мкА/см² до 0,3 мкА/см².

Измерения величин потенциалов для покрытий, осажденных импульсным током с длительностью импульсов T/16 (рис. 4, а), показали, что при выдержке образцов в растворе хлористого натрия значения потенциалов после прохождения через максимум и некоторой по-

следующей деполяризации снова начинают расти в электроотрицательную область, и после

двух часов эти величины становятся равными независимо от толщины осажденного сплава.

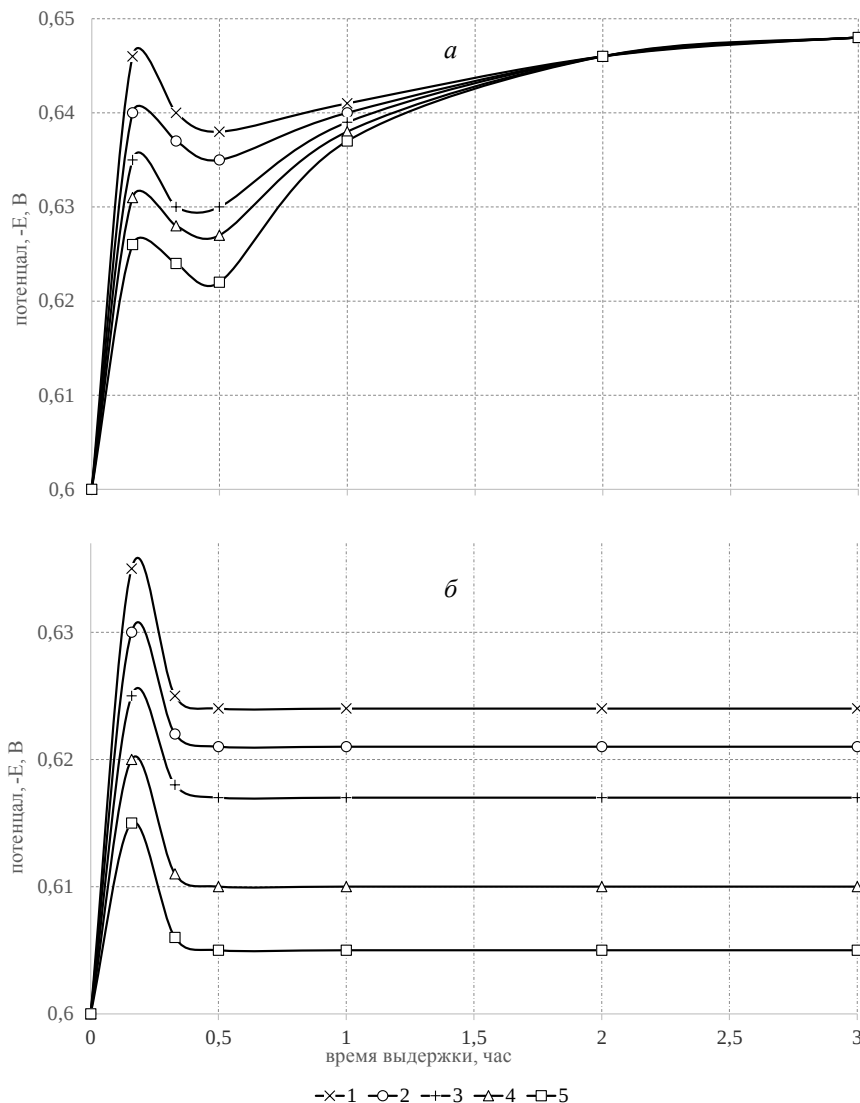


Рис. 4. Изменение потенциала системы $(-E)$ «сплав-основа» от времени выдержки образцов в растворе хлорида натрия (0.1 моль-экв/л):

а – сплав Co-Mo, осажденный импульсным электрическим током с длительностью импульсов $T/16$, при толщине покрытия, мкм: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 50;

б – сплав Co-Mo, осажденный периодическим током с обратным импульсом с соотношением амплитуд прямого и обратного импульсов равным 3, при толщине покрытия, мкм: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 1; 4 – 50; 5 – 5

При дальнейшей выдержке образцов, значения потенциалов не остаются постоянными и продолжают изменяться в электроотрицательную область.

Наблюдаемая зависимость потенциалов во времени может быть объяснена протекающим процессом коррозии из-за растрескивания покрытия вследствие высоких внутренних напряжений.

Для определения величины коррозионных токов для данных покрытий на поляризационную кривую (рис. 2) было отложено значение потенциала, измеренное по прошествии пяти

часов выдержки образцов в растворе хлористого натрия.

Так как потенциал системы сплав-основа для покрытий, осажденных импульсным током с длительностью импульсов $T/16$ не зависит от толщины электроосажденного металла, то и величина коррозионного тока не зависит от толщины покрытия (рис. 4, кривая 3).

Изучение изменения потенциалов во времени для образцов с покрытиями, осажденными периодическим током с обратным импульсом при соотношении амплитуд прямого и обратно-

го импульса равным 3 (рис. 4, б), позволило установить, что данная зависимость аналогична соответствующей зависимости для образцов с покрытиями, осажденные постоянным током.

Зависимость величин коррозионных токов от толщины покрытий, полученных при питании ванны током с обратным импульсом (рис. 3, кривая 4), также аналогична соответствующей зависимости для образцов, осажденным постоянным током.

В обоих случаях толщины осажденного сплава 5 мкм является оптимальной.

Поскольку при изучении защитных свойств покрытий сплавом кобальт-молибден установлено, что наименьший коррозионный ток, а следовательно, и наилучшие защитные свой-

ства характерны для покрытий толщиной 5 мкм, представляло интерес изучить также защитные свойства покрытий толщиной 5 мкм, полученных и при других электрических режимах, а именно: с использованием периодического тока с обратным импульсом с соотношением амплитуд прямого и обратного импульсов равным 5 и 7, а также импульсного тока с длительностью импульсов $T/4$ и $T/8$.

Представленные на рис. 5 экспериментальные данные по изучению изменения потенциала во времени для чистой стальной основы (кривая 1) показывают, что ее потенциал с течением времени смещается в сторону электроотрицательных значений, что является признаком непрерывно протекающего коррозионного процесса.

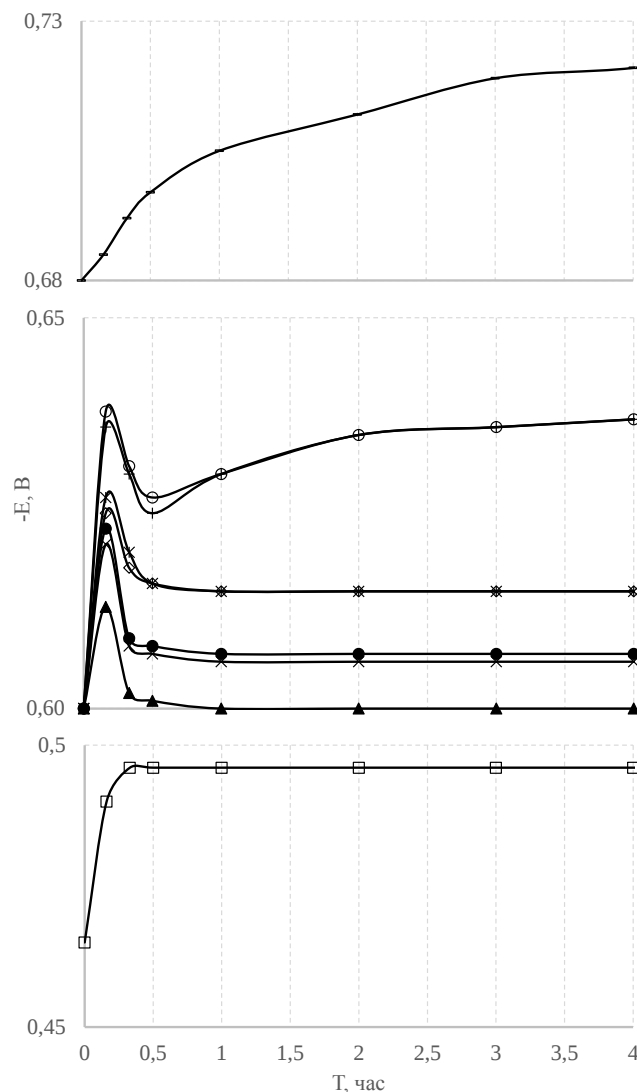


Рис. 5. Изменение потенциала ($-E$) от времени выдержки образцов в растворе хлорида натрия (0.1 моль-экв/л) для стальной основы (1), для системы «основа – сплав» при толщине покрытия 5 мкм, осажденного при различных электрических режимах (2–8), для чистого молибдена (9). Электрические режимы осаждения сплава Co-Mo:

2 – импульсный ток с длительностью импульсов $T/16$; 3 – импульсный ток с длительностью импульсов $T/8$; 4 – импульсный ток с длительностью импульсов $T/4$; 5 – импульсный ток с длительностью импульсов $T/2$ и периодический ток с обратным импульсом $I_{пр}/I_{обр} = 7$; 6 – постоянный ток; 7 – периодический ток с обратным импульсом $I_{пр}/I_{обр} = 5$; 8 – периодический ток с обратным импульсом $I_{пр}/I_{обр} = 3$

Зависимость потенциала во времени для чистого молибдена (кривая 9) характеризуется тем, что в течение первых 20 минут потенциал смещается в электроотрицательную область и в дальнейшем практически не изменяются, вероятно, вследствие образования на его поверхности нерастворенного соединения.

Величины потенциалов для системы основа-сплав (кривые 2–8; покрытия толщиной 5 мкм, полученные при всех используемых формах тока) принимают средние значения между значениями потенциала чистой стальной основы и чистого молибдена. При этом в течение первых 20 минут потенциалы смещаются в сторону более электроотрицательных значений, проходят через максимум, и затем становятся более электроотрицательными, кроме покрытий, полученных с использованием импульсного тока с длительностью импульсов T/8 и T/16.

Для покрытий, полученных при других формах тока, потенциал систем основа-покрытие практически не изменяется.

Сопоставление величин установившихся потенциалов для систем основа-покрытие показывает, что значения этих потенциалов тем больше смещены в электроположительную область, что соответствует уменьшению коррозионных токов, чем больше содержание молибдена в сплаве.

Выводы

1. Разработан тартратный электролит для получения осадков сплава кобальт-молибден состава (г/л): кобальт (в виде сульфата) – 4,5; молибден (в виде молибдата натрия) – 2; сульфат аммония – 15; сегнетова соль – 150.

2. Изучены защитные свойства сплава кобальт-молибден в зависимости от условий электролиза, формы и параметров тока. Показано, что с увеличением молибдена в сплаве, его защитные свойства улучшаются.

3. Установлено, что причиной высокой коррозионной стойкостью сплава является образование на поверхности покрытия нерастворимой пленки. Оптимальная величина защитного покрытия – 5 мкм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антипов, В. В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов / В. В. Антипов // *Авиационные материалы и технологии*, 2012. – № 4. – С. 157–166.

2. Рачинская, В. С. Исследования в области электроосаждения металлов / В. С. Рачинская, Н. А. Бучене, Ю. Ю. Матулис // *Материалы 11 республиканской конференции по электрохимии*. – Литовская ССР, Вильнюс, 1971. – С. 51.

3. Bakhit Babak, Akbari Alizera, Nasirpour Farzad, Ghasem Hosseini Mir. Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique // *Applied Surface Science*. 2014. - Vol. 307. P. 351-359.

4. Фомичев, В. Т. Исследование процесса электроосаждения сплава кобальт-молибден при стационарном и импульсном электролизе / В. Т. Фомичев, А. В. Савченко, Г. П. Губаревич // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 6(241) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – С. 86–91.

5. Кузнецов, В. В. Электроосаждение сплава кобальт-молибден из аммиачно-цитратного электролита / В. В. Кузнецов, З. В. Бондаренко, Т. В. Пшеничкина, В. Н. Кудрявцев // *Электрохимия*, 2007. – Т. 43, № 3. – С. 367–372.

6. Озеров, А. М. Нестационарный электролиз / А. М. Озеров, А. К. Кривцов, В. А. Хамаев, В. Т. Фомичев, В. В. Саманов, И. Н. Свердлин. – Волгоград : Нижне-Волжское книжное изд-во, 1972. – 159 с.

7. Патент РФ №2000104387/02, 22.02.2000. Способ электролитического осаждения сплава железо-молибден // Патент России № 2174163 опубл. 27.09.2001 / Серебровский В. И., Серебровская Л. Н., Серебровский В. В., Коняев Н. В., Батищев А. Н.

8. Ваграмян, А. Т. Методы исследования электроосаждения металлов / А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева. – М. : АН СССР, 1960. – 448 с.

9. Францевич-Заблудовская, Т. Ф. Механизм соосаждения сплавов молибдена и вольфрама с металлами группы железа. Парциальные поляризационные кривые / Т. Ф. Францевич-Заблудовская, А. И. Заяц, В. Т. Барчук // *Укр. хим. ж.*, 1959. – Т. 25. – С. 723–732.

10. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений : монография / Н. Б. Березин [и др.]. – Казань : Казанский государственный технологический университет, 2006. – 282 с.

11. Никифорова, Е. Ю. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока / Е. Ю. Никифорова, А. Б. Клирик // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*, 2009. – Т. 15, № 3. – С. 604–613.

12. Корешкова, Е. В. Влияние молибдена на структуру сплавов на основе железа / Е. В. Корешкова, А. А. Кулемина // *Современные электрохимические технологии и оборудование: матер. конф.*, Минск, 24–25 ноября 2016 г. – Минск : БГТУ, 2016. – С. 21–24.

13. Фомичев, В. Т. Исследование процесса электроосаждения сплава кобальт-молибден, полученных при различных электрических режимах / В. Т. Фомичев, А. В. Савченко, Г. П. Губаревич // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 6(241) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2020. – С. 83–85.

14. Герасименко, А. В. Об особенностях получения и преимуществах использования электрохимических покрытий сплавами цинка с оловом и молибденом / А. В. Герасименко // *Технологии в электронной промышленности*, 2010. – № 7. – С. 33–37.