

Ж.И. Бобанова*, В.И. Петренко*, С.А. Силкин**,
С.П. Ющенко*, Е.А. Яхова**

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СО-W: РОЛЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

**Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*
***Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова*

В последнее время наблюдается постоянно возрастающий интерес к получению сплавов на основе металлов группы железа с W и Mo, которые по своим качествам могут конкурировать с хромовыми покрытиями с целью получения комплекса свойств (высокой твердости, износо- и коррозионной стойкости и др.) [1, 2]. Принципиальной особенностью электроосаждения этих сплавов является индуцированное соосаждение, то есть эффект, состоящий в том, что получение сплава возможно только при совместном осаждении металла группы железа и W (или Mo), поскольку их осаждение из водных растворов невозможно [3]. К сожалению, ни один из множества предложенных к настоящему времени механизмов индуцированного соосаждения [3–6] не позволяет прогнозировать состав (а следовательно, свойства) получаемых покрытий на основе управления параметрами осаждения, обычно используемыми при электрохимическом получении покрытий (состав и концентрация электролитов, потенциал и плотность тока, гидродинамические условия, параметры импульсного тока и др.). И это диктует необходимость дополнительных экспериментальных исследований.

На примере сплавов Ni–Mo была показана возможность управления составом сплава посредством контроля гидродинамических условий его получения [5, 6]. В настоящей работе сделана попытка определения возможности управления составом и структурой покрытий сплавов Co–W. Поиску оптимальных условий получения сплавов Co–W из цитратных электролитов посвящена работа [2], в которой приведены результаты получения покрытий из стационарной ванны без контроля гидродинамических условий. Ниже описаны результаты сравнительных исследований состава и структуры покрытий Co–W, получаемых из цитратных растворов, как в условиях отсутствия контроля гидродинамических условий получения сплава, так и с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ), а также ВДЭ с эксцентриситетом [7].

Методика эксперимента. В работе изучали возможность нанесения кобальт-вольфрамовых сплавов с содержанием W до 12% ат. из водных растворов электролитов. Осаждение Co–W покрытия производили из цитратного электролита следующего состава, моль/л: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,05, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,2, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 0,04, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 0,25 [2]. Температура – $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Электроосаждение проводили стационарно и в условиях контролируемого гидродинамического режима с использованием вращающегося дискового электрода и ВДЭ с эксцентриситетом (скорость вращения 400–1600 об/мин). ВДЭ с эксцентриситетом (диск, изолированный маской с шестью круглыми отверстиями, равномерно расположенными по окружности в варианте, подробно описанном в [7]) применяли в качестве объекта исследования с целью исключения возможного негативного влияния выделяющегося газообразного водорода на массоперенос на поверхности электрода.

В стационарной ванне образцы в виде круглых пластин закрепляли в специальной кассете, экранирующей заднюю поверхность и обеспечивающую токоподвод к образцу, активный участок которого располагали в вертикальном положении. Площадь рабочей поверхности была равна 1 см^2 . Аналогично вертикально располагали графитовый анод. Электролит в ячейке перемешивался с помощью магнитной мешалки.

При использовании ВДЭ образец в виде круглой пластины с активной поверхностью $2,35\text{ см}^2$ устанавливали в специальном держателе и закрепляли зажимной гайкой. Держатель в свою очередь закрепляли на валу привода ВДЭ. В этом случае активная поверхность образца была обращена вниз.

При этом газ, выделяющийся при параллельно протекающем процессе разряда ионов водорода, может частично или полностью ее экранировать. Для устранения этого влияния, а также с целью одновременного получения в идентичных условиях нескольких образцов, необходимых для подтверждения воспроизводимости результатов, использовали ВДЭ с эксцентриситетом. В этом случае образцы были выполнены в виде пластины с нанесенной на них маской из самоклеющейся пленки (толщина ~ 80 мкм) с шестью отверстиями диаметром 3,5 мм, расположенными по окружности. Графитовый анод в форме пластины располагался вертикально у боковой поверхности ячейки. Источником тока служил потенциостат ПИ-50-1.

Образцы для нанесения Co–W сплава изготавливали из стали и меди. Электроосаждение в стационарных условиях осуществляли на стальные электроды (подложки) при плотности тока 2,5 А/дм² и pH = 5 и количестве электричества, пропущенного через ячейку, от 1300 до 9000 Кл/дм². При применении ВДЭ pH изменяли от 5,4 до 7,0 при плотности пропущенного заряда 3000 Кл/дм² и $i_k = 2,5$ А/дм². В этом случае осаждение производилось на стальные и медные подложки. Как показали эксперименты, природа подложки не оказывает существенного влияния на характеристики осаждаемого сплава.

Подготовку образцов в зависимости от материала перед нанесением Co–W сплавов проводили по общепринятым методикам [8]. Предварительно поверхность образцов тщательно зачищали от поверхностных дефектов абразивными шкурками с убывающей зернистостью до устранения царапин. После чего образцы обезжиривали в смеси тонкодисперсных порошков CaO:MgO (10:1), затем проводили химическое травление стальных образцов в растворе соляной кислоты и активировали их в растворе серной кислоты. Для травления медных образцов применяли растворы азотной кислоты.

Толщину покрытия рассчитывали по формуле

$$d = \Delta m / \rho S, \quad (1)$$

где $\Delta m = m_2 - m_1$ – разность массы образца после осаждения сплава Co–W (m_2) и массы образца до нанесения покрытия (m_1); S – поверхность образца; ρ – плотность металла (принята равной 7,9 г/дм³).

Определение скорости осаждения и выхода по току (ВТ) является важным для определения степени соответствия предполагаемой основной электродной реакции закону Фарадея. При совместном осаждении двух компонентов сплава его состав и, следовательно, скорость осаждения каждого из компонентов не могут быть рассчитаны априори, так как точный состав сплава можно установить только после анализа состава всего осажденного металла. Существуют методы расчета скорости анодного растворения сплава с необходимой точностью [9].

Для двухкомпонентного сплава формула расчета электрохимического эквивалента сплава имеет вид

$$C_{\text{спл}} = \frac{x_1 A_1 + x_2 A_2}{F(x_1 n_1 + x_2 A_2)} = \frac{x_1 (A_1 - A_2) + A_2}{F[x_1 (n_1 - n_2) + n_2]}. \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что при изменении содержания (x_i) одного из компонентов от 0 до 1 соответственно будет изменяться электрохимический эквивалент сплава от величины эквивалента второго до величины эквивалента первого.

При соосаждении кобальта и вольфрама есть возможность достаточно точно определить скорость осаждения и ВТ (даже при отсутствии данных о составе сплава). Электрохимические эквиваленты ($C = A/nF$) кобальта и вольфрама (в предположении о разряде ионов с валентностью 2 и 6 соответственно) оказываются близки:

$$C_{\text{Co}} = \frac{58,94}{2 \cdot 96500} \text{ г/Кл} = 0,305 \text{ мг/Кл};$$

$$C_{\text{W}} = \frac{183,36}{6 \cdot 96500} \text{ г/Кл} = 0,317 \text{ мг/Кл}.$$

При среднем значении электрохимического эквивалента сплава – 0,311 мг/Кл возможное отклонение от реального значения эквивалента сплава не более 1%. Это значение эквивалента применяли при расчете скорости осаждения и ВТ (то есть при определении роли побочного процесса разряда ионов водорода).

Морфологию покрытий Co–W изучали электронно-микроскопическим методом на сканирующем электронном микроскопе TESCAN.

Анализ на содержание W в сплаве Co–W выполняли с помощью системы определения химического состава INCS Energy EDC. Исследование структуры осадков проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-5 в отфильтрованном кобальтовом излучении.

Результаты и обсуждение. Предварительные эксперименты показали, что при определенных условиях, в частности при высоких плотностях тока (в наших условиях при 5 А/дм^2 и более) и больших толщинах осадка, в осаждаемом сплаве Co–W создаются значительные внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин. В таком состоянии покрытие обладает малым сцеплением с подложкой и в результате растрескивания легко отделяется от подложки, что приводит к шелушению и опаданию частиц покрытия (рис. 1). Поэтому для достижения лучшей сцепляемости перед проведением опыта нанесли подслои кобальта: на образцы осаждали кобальт из раствора $\text{CoSO}_4 - 0,08 \text{ моль/л}$ в течение 15 секунд при $i_k = 3 \text{ А/дм}^2$.

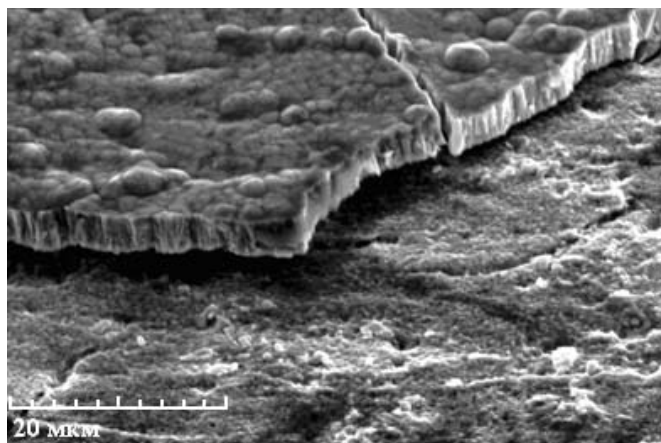


Рис. 1. Типичный пример “шелушения” покрытия из сплава Co–W

Одна из основных задач настоящей работы – получение аморфных осадков сплава Co–W, поэтому первым из выполненных анализов был рентгенофазовый. Во всех случаях на дифрактограммах никаких дискретных линий, свидетельствующих о кристалличности сплава Co–W, обнаружено не было, что позволяет рассматривать материал получаемых покрытий как аморфный.

В стационарной ванне была выполнена серия экспериментов по влиянию времени осаждения на состав и качество покрытия. Результаты определения содержания W в сплаве после осаждения при $i_k = 3 \text{ А/дм}^2$ и $\text{pH} = 5$ и изменении времени от 10 до 60 мин приведены на рис. 2. Наблюдается отчетливая тенденция роста содержания W в сплаве – от 5,1 до 10–11% ат.

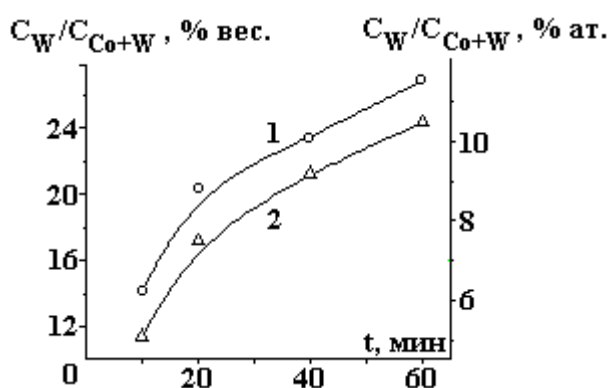


Рис. 2. Изменение содержания вольфрама в сплаве в зависимости от длительности осаждения на стационарном электроде: 1 – доля в весовых процентах; 2 – в атомных

Полученная зависимость согласуется с современными представлениями о электроосаждении тугоплавких металлов, предполагающими, что осаждение кобальта является первичным процессом, а тугоплавкий вольфрам выделяется в основном благодаря адсорбции его ионов гидроксоформами металла-осадителя, которыми покрыт электрод [4–6]. С увеличением времени осаждения, то есть с увеличением толщины покрытия, изменяется не только его состав, но и морфология поверхности (рис. 3). Формирующаяся поверхность сплава представляет собой некую ячеистую структуру, размеры ячеек которой возрастают с увеличением времени осаждения примерно от 1–2 мкм до 10 мкм и более (рис. 3).

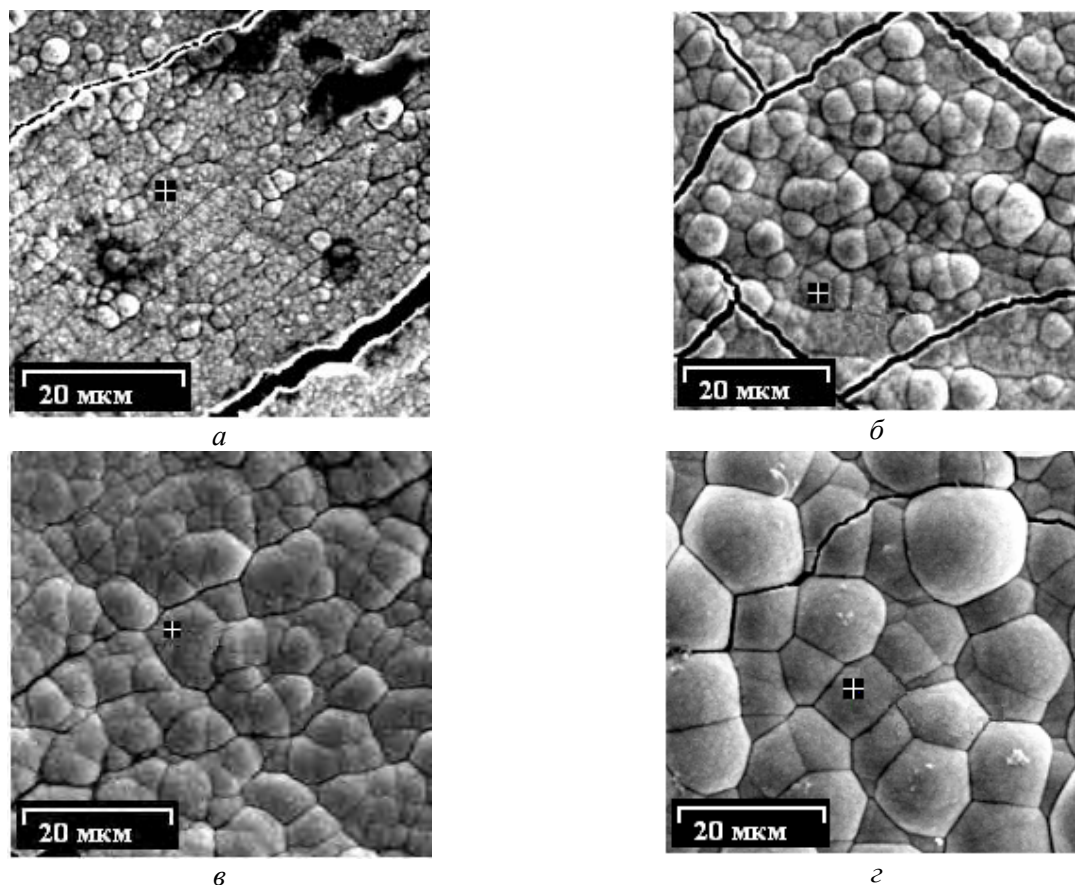


Рис. 3. Изменение поверхности сплава Co–W, полученного в стационарных условиях при плотности тока 3 A/дм^2 и времени осаждения, мин: а – 10; б – 20; в – 40; г – 60

Эти образования имеют неправильную, близкую к округлой форму. Поскольку рентгеноструктурный анализ показал отсутствие в покрытии кристаллических структур, то наблюдаемый характер поверхности не может быть связан с образованием кристаллических зерен и должен иметь другой механизм формирования.

Осаждение сплава на ВДЭ в контролируемых гидродинамических условиях при $i_k = 2,5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 5,0\text{--}5,4$ и количестве пропущенного электричества, обеспечивающего достижение толщины покрытия $\sim 20 \text{ мкм}$, показало отсутствие зависимости состава сплава от скорости массопереноса при изменении скорости вращения от 400 до 1600 об/мин. Среднее содержание вольфрама $C_W/C_{\text{Co+W}}$ было равно 2,61% ат. (рис. 4). Следует отметить, что во всех случаях осаждения в условиях интенсивного массопереноса содержание W в сплаве было существенно ниже, чем в стационарной ванне. Вероятно, причиной этому может служить значительное изменение pH приэлектродной области, что будет показано ниже.

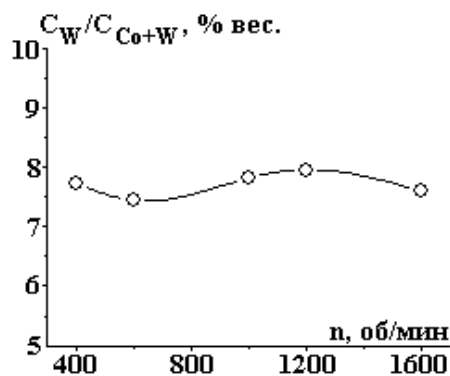


Рис. 4. Изменение содержания вольфрама в сплаве в зависимости от скорости вращающегося дискового электрода при $i_k = 2,5 \text{ A/дм}^2$ и длительности осаждения 20 мин

Однако морфология поверхности в этих условиях существенно меняется со скоростью перемешивания (рис. 5). При низких скоростях вращения (400–1000 об/мин) поверхность образцов матовая, а на электронных микрофотографиях видны более равномерные более мелкие элементы ячеистой структуры (рис. 5, а, б). При более высоких скоростях вращения на блестящей поверхности элементы

локального роста практически отсутствуют, то есть формируется покрытие с лучшего качества вследствие образования более мелкозернистой структуры (рис. 5, в, г).

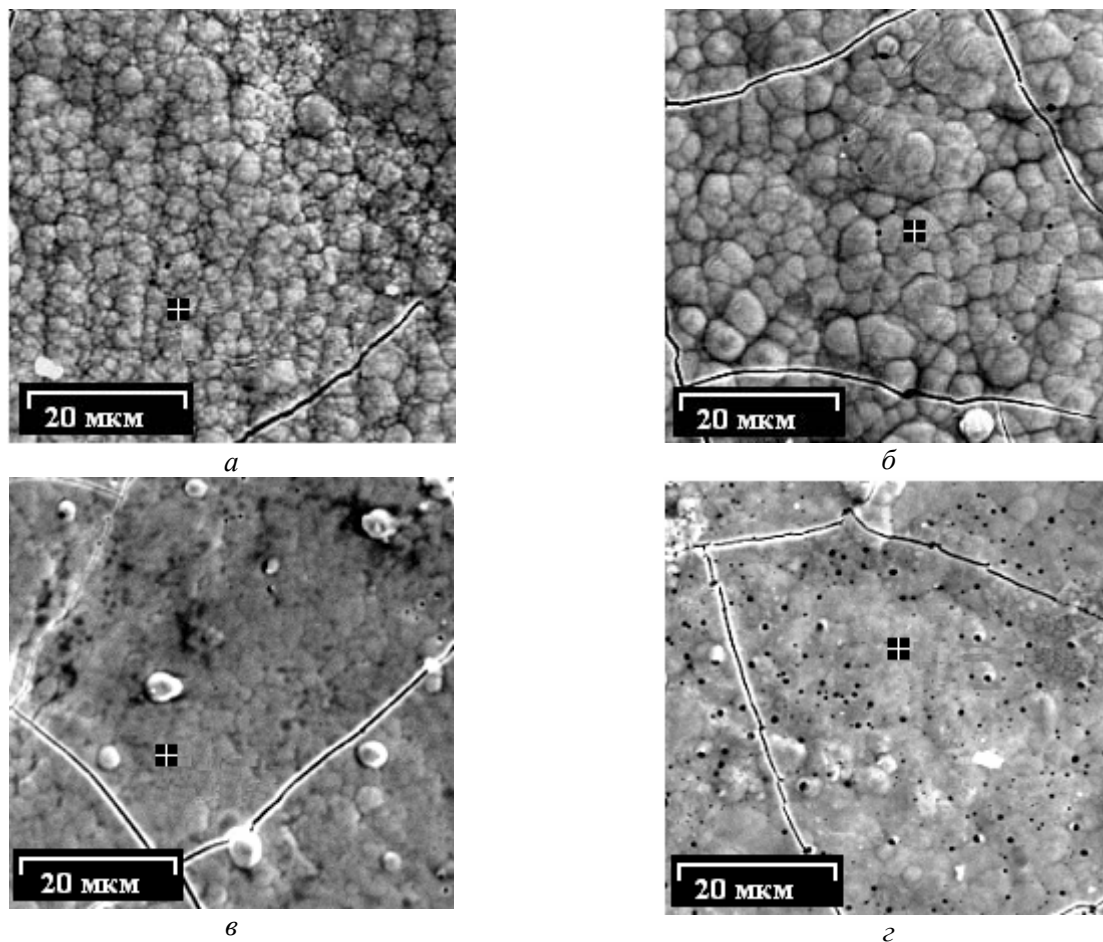


Рис. 5. Изменение поверхности сплава Co–W, полученного на вращающемся дисковом электроде при плотности тока $2,5 \text{ A/дм}^2$ и скорости вращения, об/мин: а – 500; б – 1000; в – 1200; г – 1600

Характерной особенностью осаждения в этих условиях является также высокий выход по току осаждаемого сплава (на уровне 70–80%). На данном этапе исследований трудно было связать изменение и колебания выхода по току с изменением тех или иных параметров процесса. Однако результаты EDX анализа показывают практически постоянное содержание W, то есть при различных условиях осаждения сплава соотношение парциальных скоростей осаждения компонентов остается неизменным. Это позволяет предположить, что наиболее вероятной причиной снижения выхода по току от 100% до указанного уровня являются разряд ионов водорода и выделение его в газообразной форме, которое и отмечается визуально.

Поскольку значительная интенсификация процесса массопереноса к поверхности ВДЭ значительно превышает скорость обмена, наблюдаемого в стационарной ванне, то можно предположить, что роль pH в объеме электролита в этих условиях возрастает. Для оценки влияния роли электролита (pH_0) выполнены эксперименты с различным исходным pH. pH исходного электролита корректировали до достижения желаемого значения добавлением щелочи. Результаты представлены на рис. 6. Отчетливо видно, что рост pH сопровождается трехкратным ростом содержания вольфрама в сплаве с достижением значений, близких к значениям для осадков из стационарной ванны (рис. 2).

Рост содержания вольфрама с увеличением пропущенного связано, очевидно, с изменением pH_s приэлектродного слоя (его повышения). Действительно, как показали опыты с использованием ВДЭ, содержание вольфрама растет с увеличением pH_0 (рис. 6). Очевидно, что именно по этой причине содержание вольфрама в сплаве падает при переходе от осаждения на стационарный электрод к ВДЭ (вследствие увеличения скорости массопереноса и приближения pH_s (pH приэлектродного слоя) к значению pH_0 в объеме раствора. Однако факт отсутствия влияния скорости перемешивания на содержание вольфрама (рис. 4) свидетельствует в пользу того, что не только изменение pH может влиять на соотношение W и Co.

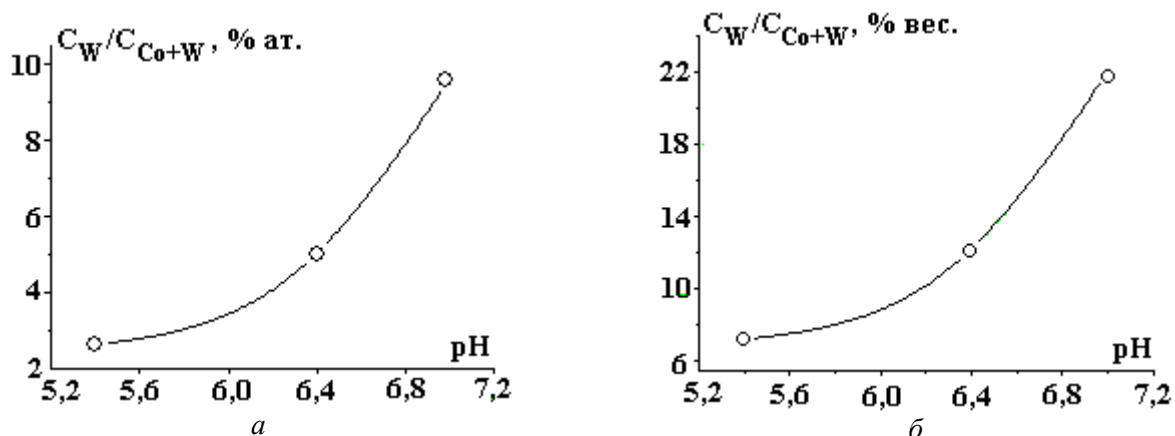


Рис. 6. Влияние pH_0 электролита на содержание вольфрама в осажденном сплаве. ВДЭ, скорость вращения 1200 об/мин

При достаточно высоких скоростях перемешивания значения pH_s и pH_0 могут выравниваться, и в этом случае скорость перемешивания не будет влиять на соотношение компонентов в сплаве. Так как осаждение происходит через поверхностную пленку, условия формирования этой пленки будут определяться не только значением pH_s .

На основе полученных результатов можно сделать заключение, что, регулируя величину pH в объеме электролита и контролируя условия массопереноса путем изменения гидродинамических параметров рабочей ванны, возможно управлять составом осаждаемого сплава.

Авторы выражают благодарность Э. Монайко – Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы за проведение анализа поверхностей и А. Дикусару за полезные советы и активное участие в обсуждении результатов настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron Alloys // *Wear*. 2003. V. 225. P. 917–923.
2. Ibrahim M.A.M, Abd El Kehim S.S., Moussa S.O. Electrodeposition of Noncrystalline Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte // *J. Applied Electrochem.* 2003. V. 33. P. 627–633.
3. Brenner F. Electrodeposition of Alloys. New York. Academic Press. Inc. 1963.
4. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
5. Podlaha T.J., Landolt D. Induced Codeposition. I. Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. P. 885–892.
6. Podlaha T.J., Landolt D. Induced Codeposition. III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. 1672–1680.
7. Яковец И.В., Звонкий В.Г., Редкозубова О.О., Дикусар А.И. Определение степени локализации электрохимического процесса при анодном травлении частично изолированной поверхности в контролируемых гидродинамических условиях // *Электронная обработка материалов*. 2005. № 3. С. 4–10.
8. Грихилес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л., 1994.
9. Петренко В.И., Дикусар А.И., Дикусар Г.К., Энгельгардт Г.Р., Мичукова Н.Ю. О методах расчета скоростей растворения многокомпонентных сплавов // *Электронная обработка материалов*. 1981. № 3. С. 7–11.

Поступила 03.08.05

Summary

Results of study of amorphous Co-W alloys deposition from a citrate electrolyte in conditions of a stationary bath with fixed electrode and in controllable hydrodynamical conditions with application of rotating disk electrode (RDE) and RDE with excentricity are shown. It is demonstrated, that in stationary conditions W content in plated alloy grows with its thickness (from 5 up to 10–11% at.). In conditions of intensive mass transfer W content in an alloy falls to 2.6% at. and does not depend on rotation speed. Increase of electrolyte pH up to 7 leads to growth of W content in alloy and its value becomes nearer to W content in alloy plated from stationary bath. It is supposed, that the determining factors influencing alloy composition are the pH value in the bulk electrolyte and mass transfer rate of electrode reactions products. These factors allow to control composition and morphology of received plating.