

Влияние pH на состав и свойства сплавов Co-W, полученных из глюконатного электролита

Ж. И. Бобанова, В. И. Петренко, Г. Ф. Володина, Д. М. Кроитору, А. И. Дикусар

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail:bobanova@phys.asm.md*

Показана взаимосвязь между pH глюконатного электролита, используемого для получения нанокристаллических Co-W покрытий, скоростью осаждения, составом покрытий, их структурой, микротвердостью и трибологическими свойствами. Показано влияние высокомолекулярных Co-W-глюконатных и Co-глюконатных комплексов, образующихся в растворе в зависимости от его pH, на характеристики покрытия. Оптимальными являются значения pH, равные 6–7. При более высоких значениях (pH 8) наблюдается увеличение молекулярной массы комплексов, из которых происходит осаждение, следствием чего является ухудшение показателей электроосаждения и физико-механических свойств поверхности. При более низких значениях pH (4–5) уменьшается концентрация вольфрама в покрытии вследствие увеличения скорости восстановления кобальта из Co-глюконатного комплекса.

Ключевые слова: Co-W сплавы, нанокристаллические покрытия, электроосаждение, гетерометаллические комплексы, микротвердость, трение и износ поверхностей.

УДК 541.138.2+621.9.047.7

Интерес к сплавам тугоплавких металлов с металлами группы железа связан с их специфическими трибологическими, магнитными и электрическими свойствами. Одним из методов получения этих сплавов является электроосаждение из водных растворов [1, 2]. Достаточно широко распространенным частным случаем таких покрытий являются электролитические Co-W покрытия, обладающие высокой твердостью, износостойкостью, интересными магнитными свойствами [2–15]. Эти покрытия могут быть альтернативой электролитическим хромовым, поскольку технология электроосаждения их из цитратных (или глюконатных) растворов экологически менее вредная (причем существенно) по сравнению с технологией хромирования [2–9, 14]. Большие возможности применения Co-W покрытий для различных технических приложений, а также использование их в качестве альтернативы хромовым покрытиям диктуют необходимость детального исследования возможностей управления процессами электроосаждения таких покрытий.

Настоящая работа посвящена особенностям электроосаждения Co-W покрытий из глюконатных растворов, ранее исследованных в [3, 5, 7, 8, 13, 14, 16]. В работах [8, 16] отмечена роль комплексообразования в растворе в условиях электроосаждения таких покрытий. Показано, что формирование покрытия определенного состава обусловлено электроосаждением как из смешанного Co-W, так и кобальтового глюконатного комплексов. В [16] выяснено определяющее значение pH раствора в формировании комплексов, являющихся по существу прекурсорами процес-

са синтеза материала (покрытия) определенного состава, однако в связи со спецификой использованных методов состав и свойства покрытий не исследовались.

Приведенные далее результаты влияния pH глюконатного раствора на скорость осаждения, состав, структуру и некоторые физико-механические свойства получаемых поверхностей можно рассматривать в качестве продолжения работы [16]. Влияние pH на все перечисленные параметры и свойства ранее было исследовано в [13] при электроосаждении из электролитов с различными лигандами, а также в [15] применительно к электроосаждению из цитратных растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения покрытий использовали глюконатный электролит, ранее использованный в [3, 5, 7, 8, 14, 16], состава, М: кобальт сернокислый CoSO_4 – 0,053; вольфрамат натрия Na_2WO_4 – 0,05, глюконат натрия – 0,55; борная кислота H_3BO_3 – 0,65; хлорид натрия NaCl – 0,51. Кислотность регулировали, изменяя pH в интервале 5–8. Достижение необходимых значений pH осуществляли добавлением 10% раствора NaOH.

Осаждение проводили в гальваностатических условиях в ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами при температуре 80°C и изменении катодной плотности тока от 1 до 5 А/дм². Анодами служили графитовые электроды общей площадью 0,24–0,48 дм². Толщина осажденных покрытий составляла 20–40 мкм. Полученные образцы не подвергали никакой до-

полнительной обработке и все характеристики покрытий определяли в состоянии после осаждения.

Для определения скорости осаждения, микротвердости, шероховатости, а также структуры и морфологии получаемых поверхностей брали плоские прямоугольные образцы размером 20x50 мм из тонколистовой (толщиной 0,5 мм) стали 08 кп. Стальной лист находился в состоянии поставки с микрорельефом после шлифования без специальной механической подготовки для улучшения качества поверхности. Поскольку на поверхности присутствовали следы предварительной обработки в виде однонаправленных рисок, образцы вырезали с расположением рисок вдоль длинной поверхности, а при осаждении во всех случаях их подвешивали, ориентируя одинаково, чтобы избежать возможности появления дополнительных погрешностей. Измерения шероховатости проводили в продольном и поперечном направлениях относительно рисок. Для равномерности осаждения и устранения краевых эффектов покрытие осаждали на обе стороны образца с параллельным расположением двух плоских анодов, равноотстоящих от катода приблизительно на 2,5 см.

Для трибологических испытаний полученных покрытий использовали цилиндрические образцы из латуни диаметром 10 мм и длиной 30 мм. Предварительную подготовку и стальных, и латунных образцов осуществляли по единой методике. Сначала их обезжиривали венской известью. Затем для улучшения сцепления наносили подслои из никеля из электролита, содержащего хлорид никеля и соляную кислоту, при плотности тока 3 А/дм² в течение одной минуты. Образцы из латуни после обезжиривания венской известью дополнительно активировали в разбавленной серной кислоте.

Выход по току (ВТ) сплава вычисляли гравиметрически после электролиза. Его рассчитывали по длительности осаждения, учитывая величину электрохимического эквивалента сплава (равную 0,311 мг/Кл) представляющего собой среднее значение электрохимических эквивалентов Со(II) и W(VI). Как показывают расчеты, при изменении содержания компонентов сплава его электрохимический эквивалент изменяется не более чем на 1% в исследованном диапазоне изменения концентраций компонентов сплава.

Микротвердость покрытий толщиной не менее 25–30 мкм определяли методом вдавливания алмазной пирамидки на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке индентора 20–50 мН и времени выдержки 10 с. Для каждой нагрузки индентора проводили не менее пяти измерений. Результаты обрабатывали статистически (ниже

приведены их средние значения, а в качестве интервальных представлены стандартные отклонения).

Шероховатость поверхностей подложки и полученного покрытия оценивали с помощью профилографа Surtronic-25 (фирма Taylor-Hobson, Великобритания). Важным моментом при этом был выбор самой процедуры измерения. Покрытия при осаждении получают неравномерными, с преимущественным ростом дендритов на краях и кромках образца. Поэтому были выбраны относительно большие размеры образцов для более точных измерений. Их проводили в продольном и поперечном направлениях относительно направления подвески образца при электроосаждении. Шероховатость определяли в 4–5 точках вдоль параллельных линий, отстоящих на ~ 5 мм друг от друга и от края образца. Таким образом, при измерении на 3–4 линиях получали до 25–30 значений R_a , что позволяло уверенно судить о достигаемой средней шероховатости покрытия. Регистрацию профилограмм и их анализ осуществляли с применением программного обеспечения MountainsMap 5.1.

Рентгеноструктурные измерения образцов электролитических осадков проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1 (Fe- K_α излучение, Mn фильтр, $\theta/2\theta$ метод).

Морфологию и состав покрытия исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (HitachiTabletop MicroscopeTM 3000 с интегрированной системой EDS для элементного анализа). Приведенные ниже значения концентраций W в сплаве соответствуют их содержанию (в ат. %) в металлической части сплава.

Трибологические испытания образцов с покрытием проводили на машине трения МВПД-1КПИ [17] в условиях смазки с возвратно-поступательным движением по схеме «плоскость-цилиндр». Схема испытаний предусматривала трение неподвижного цилиндрического образца по плоской поверхности контртела из закаленной стали размером 50x30 мм, совершающего возвратно-поступательное движение с частотой 4 двойных ходов в секунду и длиной хода 40 мм под нагрузкой 27 Н. Пара трения смазывалась маслом при подаче в зону трения двух капель через 15 мин. Масло подавали равными дозами с обеих сторон образца с помощью регулируемого микродозатора, обеспечивающего точность его расхода и синхронность подачи в зону трения. Регистрировали следующие параметры процесса: силу трения, частоту двойных ходов, общее количество ходов. Температуру сопряжения контролировали с помощью термпары, установленной в теле образца. Выбор нагрузки и условий смазывания обеспечивал условия полусухого

или граничного трения при высоких контактных нагрузках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выход по току и скорость осаждения

Как следует из результатов, представленных на рис. 1а, при использовании глюконатной ванны указанного состава зависимости ВТ от рН в исследованном диапазоне имеют максимум в нейтральной среде при рН = 6–7. Максимальные значения ВТ сплавов (85–75%) получены при рН 6–7 и плотности тока 1 А/дм².

Эти же данные представлены на рис. 1б в виде зависимостей ВТ от плотности тока. При росте плотности тока ВТ практически линейно снижается при всех рН, а при рН 8 и плотности тока 5 А/дм² не превышает 35%. Показанные на рис. 1б линии линейной аппроксимации для кривых ВТ-*i* почти параллельны при рН 5–7 (зависимости для рН 6 и 7 представлены общей прямой, так как они практически совпадают), но резко уходит вниз линия для рН 8. Надо полагать, что при подщелачивании электролита в протекании электродных реакций происходят заметные изменения.

С технологической точки зрения важно знать реальную скорость осаждения, необходимую для расчета достигаемой толщины покрытия. На рис. 2 представлены кривые изменения скорости осаждения с плотностью тока, учитывающие изменения ВТ.

Скорости осаждения рассчитывали на основе измеренных значений ВТ в соответствии с законом Фарадея:

$$V_i = \frac{\eta Ci}{\rho},$$

где η – выход по току; C – электрохимический эквивалент сплава; ρ – плотность металла (сплава); i – плотность тока электроосаждения. Для расчета скоростей осаждения использовано среднее значение плотности покрытий, равное 14 г/см³. Как будет показано далее, концентрация W в сплаве при оптимальных условиях осаждения составляла 20–25 ат.%, что соответствовало ~ 50% масс. При линейной же зависимости плотности сплава от концентрации W при 50% масс. плотность сплава равна 14 г/см³.

Видно, что при рН от 5 до 7 рассчитанные зависимости линейны во всем диапазоне плотностей тока, причем при рН 5 скорости осаждения на ~ 10–12% ниже. При рН 8 линейный участок со скоростями осаждения, близкими к указанным, наблюдается для плотностей тока, не превышающих 2 А/дм². При более высоких рН ско-

рость осаждения резко снижается и практически не изменяется (рис. 2).

Максимальные значения скоростей осаждения достигаются при рН в диапазоне 6–7. (Представленные на рис. 2 значения скоростей осаждения в этом диапазоне получены экстраполяцией значений ВТ, измеренных при рН 6 и рН 7.) Одной из причин зависимости ВТ от рН может быть влияние состава комплексов (как кобальт-вольфрамовых, так и кобальтовых), образующихся в электролите при разных рН, на состав сплава и выход по току, что было продемонстрировано в [16].

Состав покрытий

Ранее отмечалось, что в состав Co-W (а также Fe-W) покрытий входят не только кобальт и вольфрам, но и легкие элементы, такие как водород, углерод, кислород [2, 4, 6, 9, 15, 18–22]. Очевидно, что свойства покрытий будут зависеть и от содержания легких элементов в них. В настоящем исследовании определялось только парциальное содержание вольфрама (в ат.%) в металлической части сплава без учета легких компонентов.

Как видно из результатов, представленных на рис. 3, количество вольфрама в сплаве зависит от рН, причем максимальная концентрация W достигается в интервале значений рН 6–7. Электроосаждение при более низких и более высоких значениях рН приводит к заметному снижению концентрации в покрытии – от 23 до 15 ат.%. Это хорошо видно на рис. 3б, где данные представлены в зависимости концентрации W от плотности тока. Кривые четко распадаются на две группы: с высоким содержанием W (> 20 ат.%) при рН 6–7 и низким (15–19 ат.%) – при рН 5 и 8. При этом зависимость от плотности тока выражена слабее.

Применительно к исследуемому глюконатному электролиту можно отметить наблюдаемую корреляцию между влиянием рН на выход по току и содержание W в покрытии (наличие максимумов в интервале рН 6–7). Следует также подчеркнуть, что в этом интервале рН образуются комплексы (кобальтовые и кобальт-вольфрамовые), близкие по своей структуре [16].

На рис. 4 представлены гель-хроматограммы использованного электролита с различными значениями рН [16] (рис. 8–10 из [16] с добавленной гель-хроматограммой, полученной при рН 4), из которых следует, что резкое изменение состава (а возможно, и структуры комплексов) происходит именно при переходе к рН 8. Видно, что если при переходе к рН 6,5 имеет место в основном качественное изменение хроматограммы (уменьшение интенсивности поглощения), то при

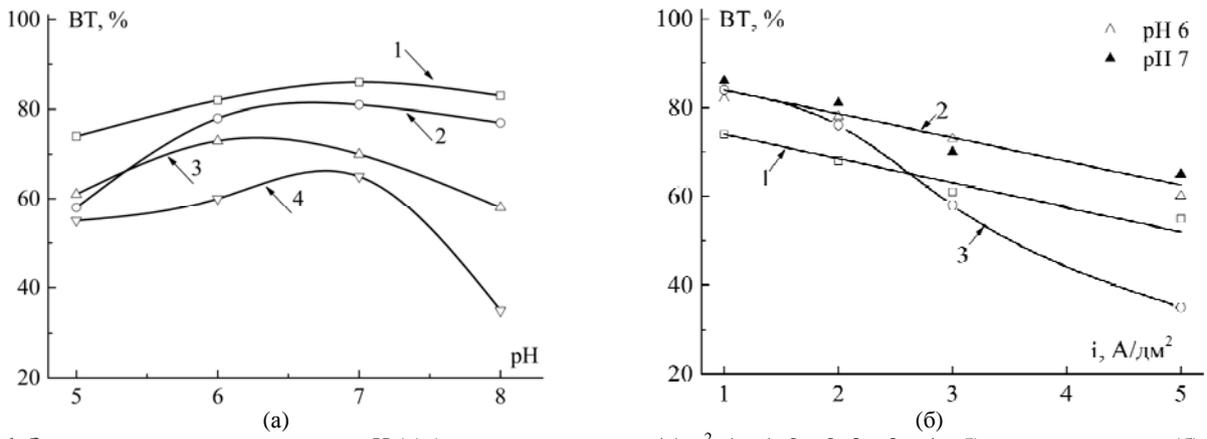


Рис. 1. Зависимость выхода по току от pH (а) (при плотности тока, A/dm²: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3 и 4 – 5) и плотности тока (б) при pH 5 (кривая 1), 6 и 7 (кривая 2), 8 (кривая 3).

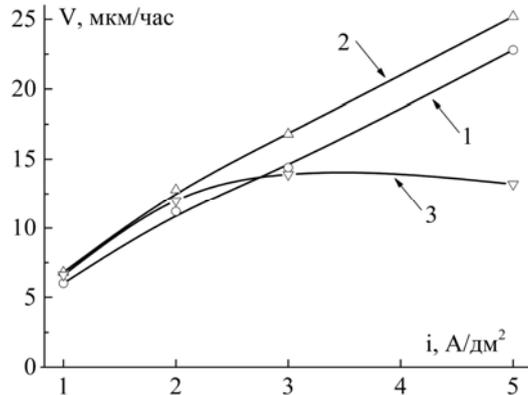


Рис. 2. Скорость осаждения покрытия при различных pH: 1 – 5, 2 – средняя для pH 6 и 7, 3 – 8.

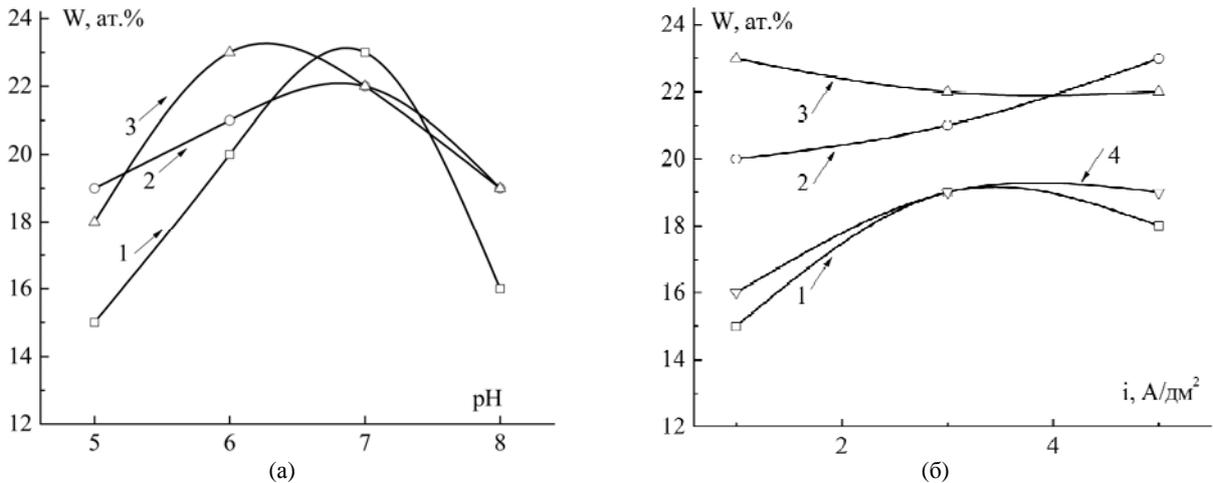


Рис. 3. Изменение содержания вольфрама в зависимости от pH (а) и плотности тока (б). На рис. 3а кривые 1–3 приведены для плотностей тока 1, 3 и 5 A/dm² соответственно. На рис. 3б кривые соответствуют покрытиям, полученным из электролита с pH 5 (1); 6 (2); 7 (3); 8 (4).

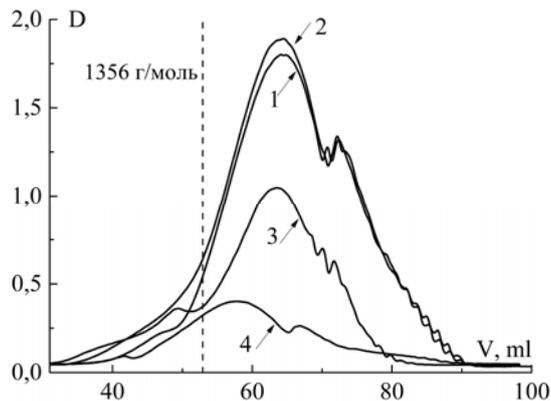


Рис. 4. Гель-хроматограммы глюконатных электролитов с pH: 1 – 4; 2 – 5,35; 3 – 6,5; 4 – 8,0 [16]. D – оптическая плотность раствора при $\lambda = 230$ нм. Штрихом показан выход витамина B12.

переходе к рН 8 наблюдается не только еще большее уменьшение оптической плотности раствора, но и сдвиг максимума поглощения в сторону меньших объемов электролиза, что свидетельствует об увеличении молекулярной массы образующихся комплексов. В соответствии с результатами гель-хроматографического разделения и анализа отмечаются изменения при переходе к рН 8 не только кобальт-вольфрамовых глюконатных комплексов, но и кобальтовых, и вольфрамовых [16].

Факт снижения содержания W в составе получаемого сплава при переходе от электролита с нейтральной средой к рН 8 свидетельствует о существенных различиях (с точки зрения влияния рН) цитратного [15] и глюконатного электролитов. Судя по результатам, приведенным в [13, 15], при использовании щелочных цитратных электролитов количество W в покрытии растет по сравнению с нейтральными растворами.

Изменение концентрации W может сказываться на каталитических (в реакции выделения водорода), механических, магнитных и коррозионных свойствах покрытий [2, 5–10, 13–15, 23].

Структура и морфология покрытий

Исследования методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии показали влияние рН электролита и плотности тока на фазовый состав, структурное состояние и морфологию полученных сплавов Co-W.

С одной стороны, при рН 8 покрытия, изготовляемые при всех исследованных плотностях тока, обладают хорошо выраженной поликристаллической структурой с преимущественной ориентацией кристаллов, зависящей от плотности тока электроосаждения (рис. 5а, 6а,б). С другой стороны, поликристаллическая структура характерна и для покрытий, полученных при $i = 1 \text{ А/дм}^2$ при всех исследованных рН электролита, но именно при рН 8 (при плотности тока 3 и 5 А/дм^2) наблюдаются существенные изменения текстуры покрытий (рис. 6а,б).

На дифрактограммах всех образцов (рис. 5, 6) присутствуют линии, соответствующие межплоскостным расстояниям $d = 2,20; 1,94; 1,507; 1,279; 1,165 \text{ \AA}$, которые характерны для линий дифракционного спектра Co_3W (картотека ASTM, 02 – 1298) с индексами 200, 201, 202, 220, 203 соответственно. Так как покрытия текстурированы, то есть кристаллиты осаждаются на подложку не беспорядочно, а избирательно ложатся на нее определенными гранями, каждая дифрактограмма содержит лишь часть линий спектра Co_3W , соответствующую отражениям от этих граней.

На дифрактограмме покрытия, полученного из электролита с рН 8 при плотности тока 1 А/дм^2 , присутствуют линии с индексами 200, 201, 202 и 203 различной интенсивности (рис. 5а). Кристаллиты Co_3W (упорядоченного твердого раствора со структурой гексагональной плотной упаковки (г.п.у.)) укладываются на подложку гранями гексагональной пирамиды (20.1) – преимущественно (20.2); (10.1) (20.3). Совершенно незначительно отражение граней призмы (10.0) – линия 200 на дифрактограмме очень слабая.

В дифракционных спектрах покрытий, изготовленных при рН 6–7 ($i = 1 \text{ А/дм}^2$), присутствуют линии с индексами 200, 201 и 220 такой интенсивности, что сохраняется преимущественная ориентация грани гексагональной пирамиды (20.1), но дополнена она осаждением кристаллитов на грани гексагональной призмы (10.0) и (11.0) (рис. 5б,в). При рН = 5 (рис. 5г) происходит перераспределение интенсивности линий, то есть характер текстурированности меняется. Резко возросшая интенсивность линии 200 указывает на преимущественную ориентацию кристаллитов гранями гексагональной призмы (10.0).

Изменение структурного состояния покрытий, полученных из одного и того же электролита при одной и той же плотности тока ($i = 1 \text{ А/дм}^2$, рис. 5), наглядно демонстрирует влияние рН среды на формирование поверхности.

Поликристаллическая структура покрытий, наблюдаемая при $i = 1 \text{ А/дм}^2$ и рН 5–7 (рис. 5б–г), характерна и для покрытий, полученных при более высоких плотностях тока (3–5 А/дм^2), но при рН 8 (рис. 6а,б). В последнем случае при сохранении текстуры по (10.0) происходит уширение линии 201, что, очевидно, связано с уменьшением размеров микрокристаллов, оседающих на грань пирамиды (20.1).

Вычисленный на основе формулы Шерера

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D – размер кристаллита; K – коэффициент ~ 1 ; λ – длина волны рентгеновского излучения; β (2θ) – полуширина аналитической линии; θ – угловое положение этой линии на дифрактограмме, размер кристаллитов равен $\sim 3 \text{ нм}$.

При осаждении из электролита с рН 5–7 при плотностях тока осаждения 3–5 А/дм^2 происходит аморфизация покрытий, о чем свидетельствует дифрактограмма, представленная на рис. 6в. Применительно к электролитическим Co-W сплавам форму этой дифрактограммы можно трактовать как следствие наложения линий спектров мелкокристаллического г.п.у.-Co и мелкокристаллического г.п.у.- Co_3W . Аналогичная картина наблюдалась в [15, 24, 25]. Необходи-

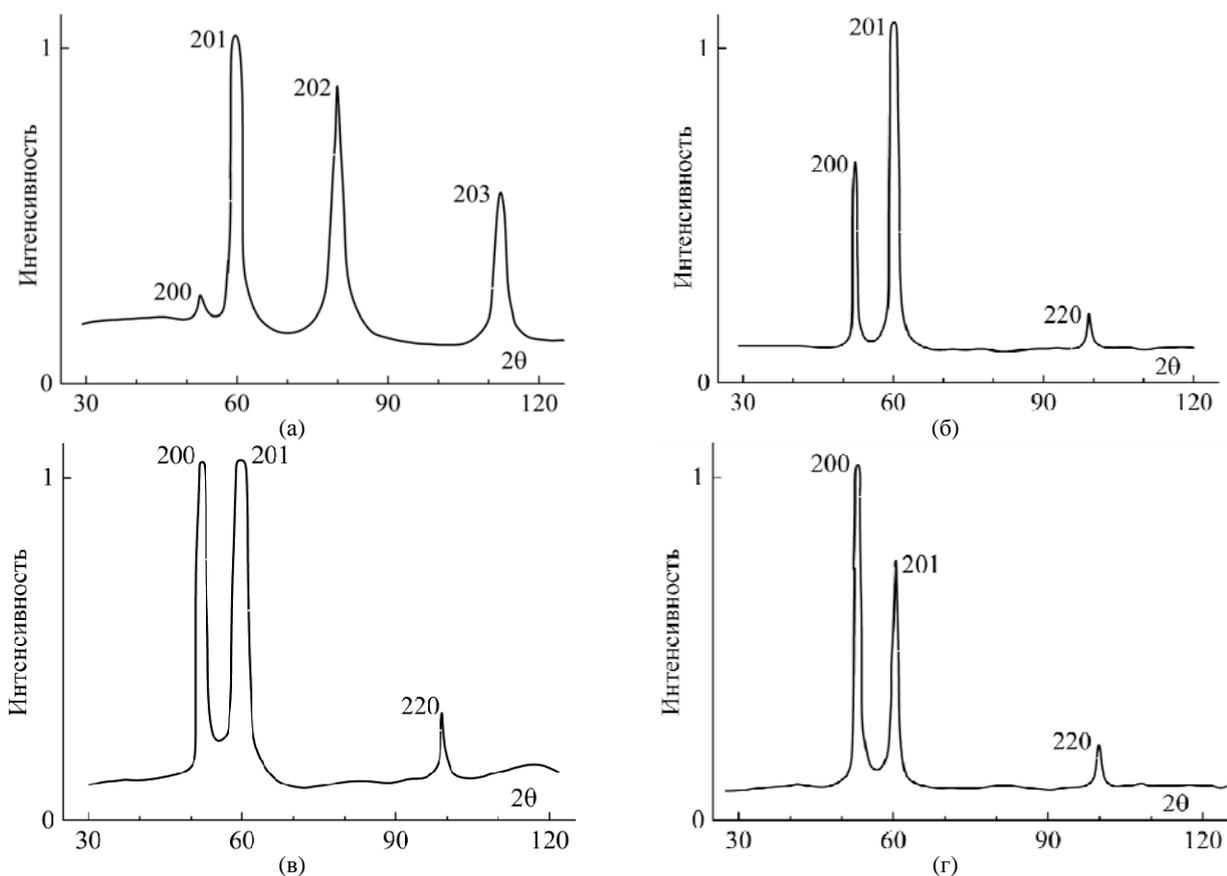


Рис. 5. Дифрактограммы осадков сплава Co-W, осажденных при плотности тока 1 A/дм^2 и различных pH: (а) – 8; (б) – 7; (в) – 6; (г) – 5.

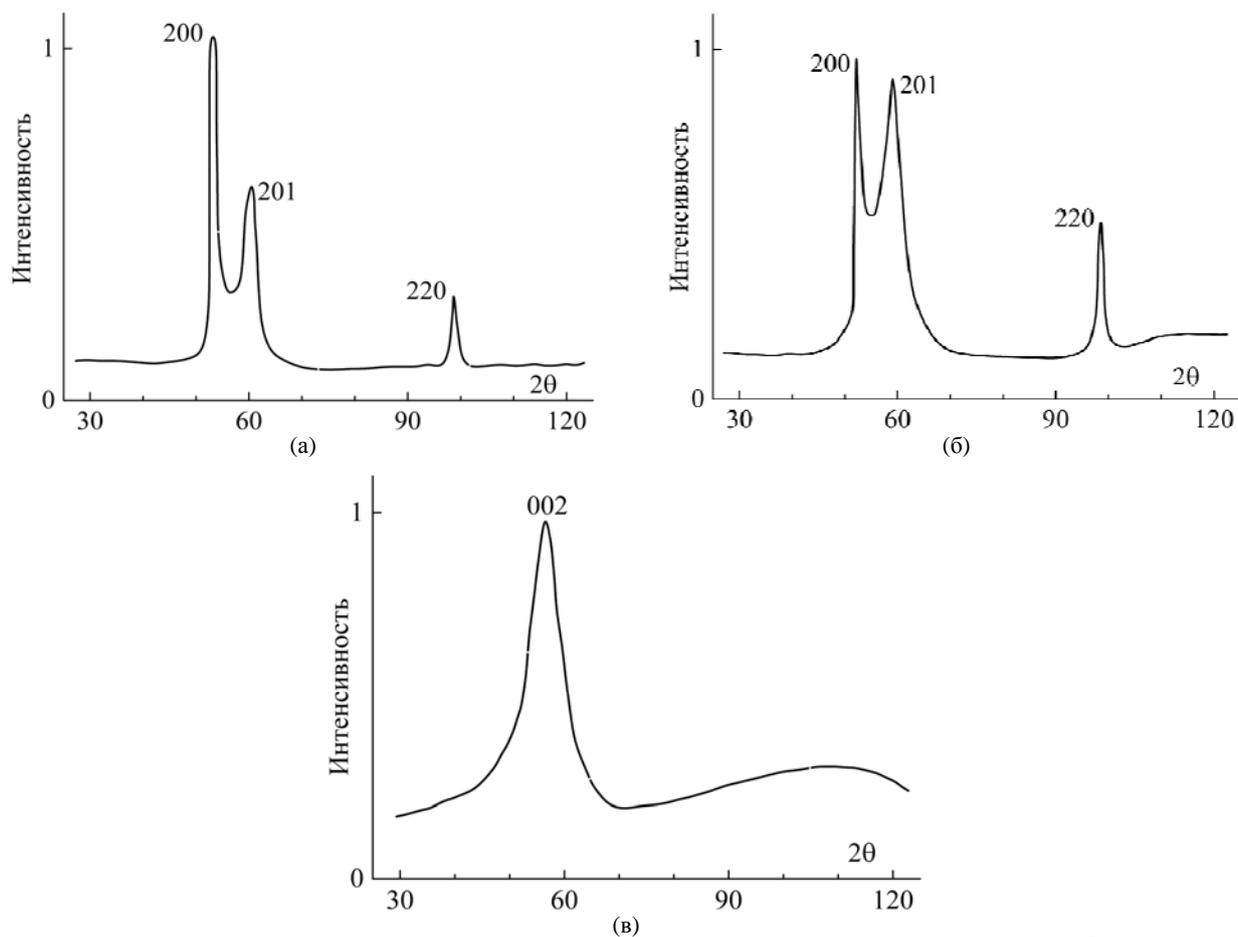


Рис. 6. Дифрактограммы осадков сплава Co-W, осажденных при pH 8 и плотности тока 3 A/дм^2 (а) и 5 A/дм^2 (б); при pH 6 и 3 A/дм^2 (в).

димо подчеркнуть, что такая дифрактограмма с полушириной линии $\sim 7,5^0$ (2θ) характерна для всех покрытий, полученных при рН 5–7 и плотностях тока осаждения 3–5 А/дм². В этом случае рассчитанный по уравнению Шерера размер микрокристаллитов равен ~ 2 нм. О получении нанокристаллических покрытий в таких электролитах сообщалось ранее в [2, 7, 11, 14, 15, 24, 25].

Как было показано выше, результаты гель-хроматографического анализа свидетельствуют об изменении состава образующихся в электролите комплексов вследствие изменения его рН. В условиях электроосаждения Co-W сплавов рН приэлектродного слоя электролита изменяется в зависимости от плотности тока, что также может вносить изменения в состав комплексов и в механизм их разряда на катоде. Приведенные результаты рентгеноструктурных исследований подтверждают определяющее влияние рН электролита на структуру образующихся покрытий.

Особенности формирования структуры рассматриваемых покрытий непосредственно связаны с морфологией поверхности, образующейся при осаждении. Рис. 7 демонстрирует влияние рН и плотности тока электроосаждения на морфологию получаемых покрытий. Наиболее сильное влияние оказывает плотность тока электроосаждения. Мелкокристаллические покрытия, изготовленные при плотности тока 1 А/дм², кристаллизуются в виде кристаллов пирамидальной формы (рис. 7а,б). При повышении плотности тока покрытия аморфизируются, становятся более мелкокристаллическими (размер кристаллитов ~ 2 –3 нм) и изменяется их морфология, кристаллиты объединяются в зерна сфероидальной формы (рис. 7в–е). Однако морфология различна в зависимости от рН электролита (сравни рис. 7в и 7г, а также 7д и 7е). Подобная морфология была отмечена ранее для Co-W покрытий, получаемых не только из глюконатных растворов [8, 14], но также из цитратных [4, 6, 9, 15, 22].

Микротвердость

Микротвердость покрытий также зависит от рН и плотности тока, причем эти зависимости носят экстремальный характер (рис. 8). Для покрытий, полученных при плотности тока осаждения 1 А/дм², достигается наиболее высокая микротвердость, превышающая 900 кг/мм² (в качестве интервальных на рис. 8 приведены среднеквадратичные отклонения от среднего арифметического). Будучи близкими к микротвердости хромовых покрытий, осаждаемых из стандартного электролита, эти значения близки также к величине микротвердости 1050 кг/мм² при концентрации W в покрытии 22,7 ат.%, достигнутой в [14] при электроосаждении из такого же элек-

тролита, но при использовании кобальтового анода, а также к микротвердости осадка, образованного при электроосаждении с использованием импульсного тока из глюконатного электролита с рН 6 (~ 900 кг/мм²) [13].

В [14] было показано, что микротвердость нанокристаллических покрытий, сформированных из этого электролита при постоянных условиях осаждения (рН 6, $i = 2,7$ А/дм²), зависит от концентрации W, увеличиваясь с ростом содержания вольфрама в покрытии. В нашем случае это действительно наблюдается, но только при плотности тока электроосаждения 3 А/дм² (рис. 9). При других плотностях тока электроосаждения зависимости микротвердости от содержания W в покрытии не наблюдается (так же, как и в [13]), поскольку она зависит также от структуры покрытия, которая, как было показано ранее, определяется в том числе и рН.

Максимальные значения микротвердости достигаются при рН 6–7 при всех плотностях тока осаждения за исключением $i = 5$ А/дм² (рис. 9). Покрытия, полученные при этой плотности тока, имеют минимальную микротвердость при осаждении из электролита с рН 6 (рис. 8). Электроосаждение при рН 8 приводит к максимальному разбросу значений микротвердости в зависимости от плотности тока (рис. 8). Видно также, что максимальной микротвердостью обладают покрытия с поликристаллической структурой и морфологией, которая образуется при электроосаждении из электролита с рН 6–7 (рис. 7а). Однако при той же морфологии в покрытиях, осаждаемых из электролита с рН 8 ($i = 1$ А/дм²), резко уменьшается концентрация вольфрама и, как следствие, наблюдается уменьшение микротвердости до 400 кг/мм² (рис. 9).

Отмеченная ранее корреляция между гель-хроматографической характеристикой комплексов, содержащихся в электролите, и составом покрытий проявляется в том, что при переходе к рН 8 и повышении молекулярной массы комплексов в растворе снижается концентрация вольфрама в сплаве, изменяется структура осадка и, как следствие, изменяется его микротвердость. В покрытиях, полученных при рН 8, содержание W было меньше 20 ат.% (рис. 3 и 9).

Шероховатость осаждаемых слоев

Как было показано ранее [26], Co-W покрытия, осаждаемые из цитратного электролита, имеют достаточно высокую шероховатость, заметно превышающую шероховатость исходной поверхности. Снижение шероховатости до уровня исходной возможно с помощью специальных добавок поверхностно-активных веществ в электролит. В случае применения низкоконтентиро-

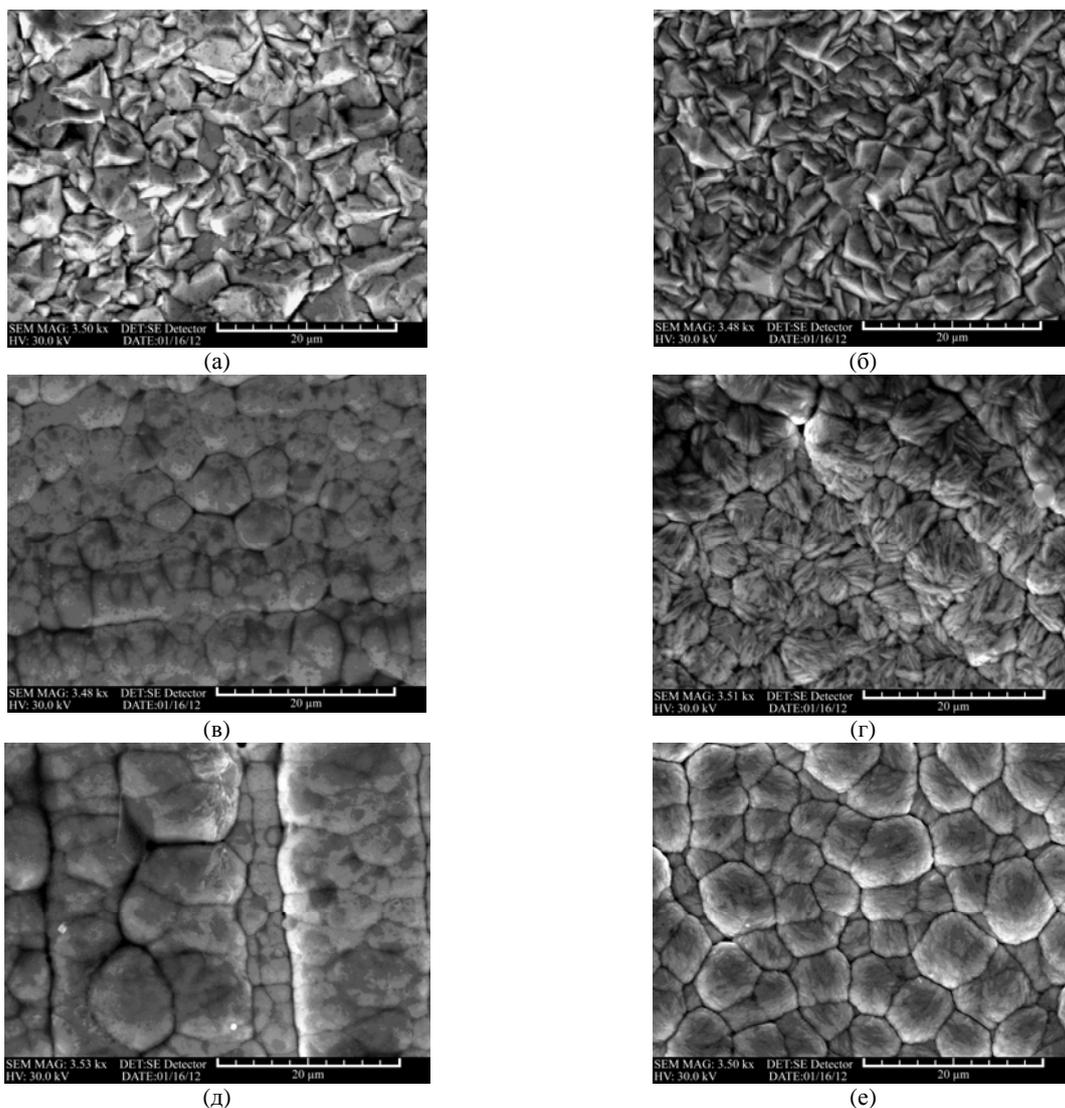


Рис. 7. Морфология сплава Co-W, полученного из глюконатного электролита с рН 6 (а, в, д) и 8 (б, д, е) при плотностях тока 1 (а, б), 3 (в, г) и 5 А/дм² (д, е).

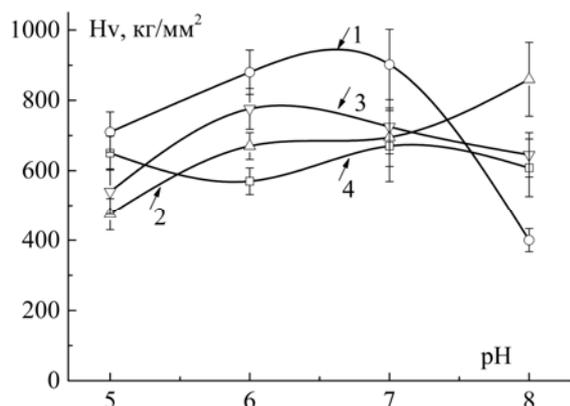


Рис. 8. Зависимость микротвердости покрытий от рН электролита при плотности тока, А/дм²: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5.

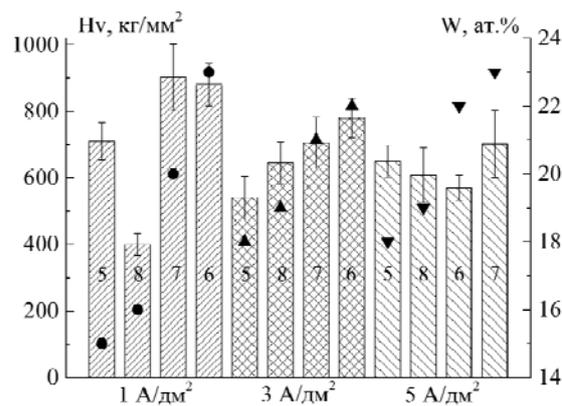


Рис. 9. Изменение микротвердости сплава с содержанием вольфрама в сплаве, осажденном при плотностях тока 1–5 А/дм². Цифры на диаграмме показывают рН электролита, точки соответствуют содержанию вольфрама в покрытии.

ванного глюконатного электролита следовало ожидать получение покрытий при относительно небольшой их толщине, обеспечивающих низкий уровень шероховатости при воспроизведении исходной, то есть к наследованию шероховатости подложки. Значения же шероховатости яв-

ляются в целом ряде случаев определяющими при трибологических испытаниях.

Перед экспериментами оценивалась исходная шероховатость подложки – листовой стали, предварительно подвергнутой шлифованию. Производились измерения на 10 образцах на ли-

цевой и тыльной сторонах в поперечном и продольном направлениях относительно следов шлифования. Были получены следующие значения: $R_a = 0,56 \pm 0,05$ мкм для поперечного направления и $0,23 \pm 0,03$ мкм – для продольного.

Так как шероховатость подложки оказалась разной, перед проведением экспериментов для более точной оценки влияния условий электроосаждения на достигаемые значения R_a ее определяли для каждого образца по вышеуказанной методике. После нанесения покрытия (толщиной 20–40 мкм) и определения конечной шероховатости вычисляли разницу ΔR_a . Результаты для электроосадков, полученных из электролитов с различными значениями pH и при различных режимах осаждения, не показали какой-либо зависимости величин ΔR_a от pH и режимов осаждения. Во всех случаях величины R_a были близки к значениям R_a исходной поверхности. Наибольшее изменение R_a (до + 0,26 мкм) отмечается только у образцов, изготовленных при плотности тока 2 и 3 А/дм² из электролита с pH 7. Во всех остальных случаях изменение R_a было не более 0,05–0,10 мкм.

При анализе профилограмм, приведенных на рис. 10, следует выделить следующие особенности: шероховатость поверхности в силу специфики предварительной обработки имеет ярко выраженную неізотропность поверхностной топографии, и при осаждении эта неізотропность сохраняется, хотя шероховатость незначительно увеличивается. Кроме того, она незначительно растет при увеличении плотности тока (рис. 10) вследствие формирования более развитой поверхности с большим количеством мелких выступов и впадин. Таким образом, при нанесении Co-W покрытий из исследуемого электролита определяющую роль в формировании конечной шероховатости играет шероховатость подложки.

Трибологические испытания

Трибологические испытания покрытий проводили на машине трения в условиях смазки с возвратно-поступательным движением по схеме «плоскость-цилиндр» на основе измерения коэффициентов трения при нагрузке в 27 Н. Измерения проводили до достижения 60000 циклов – двойных ходов.

Учитывая результаты других работ, например [13], можно считать, что применительно к электролитическим Co-W покрытиям наблюдается корреляция между коэффициентом трения и износостойкостью последних. Поэтому на основе представленных далее результатов можно судить и о возможной износостойкости образуемых поверхностей.

Коэффициенты трения полученных сплавов Co-W оказались достаточно малыми и находятся в пределах 0,114–0,132 для всего диапазона pH = 5–7, что не превышает коэффициента трения (~ 0,134) хромового покрытия, сформированного из стандартного электролита и испытанного в аналогичных условиях трения. Коэффициент трения Co-W покрытий, осажденных из электролита с pH 8, увеличивается от 0,113 до 0,160 с возрастанием плотности тока от 1 до 5 А/дм², что связано с ухудшением их качества при повышенных плотностях тока электроосаждения.

На рис. 11 и 12 представлены зависимости изменения коэффициента трения k от длительности испытаний для образцов, полученных из электролитов с разными значениями pH, а также зависимость средних значений k от плотности тока для этих же покрытий (рис. 13). При испытаниях образцов, полученных при плотности тока 5 А/дм² из электролита с pH = 5, в начальный, притирочный период, наблюдается спад коэффициента трения от величины, равной примерно 0,15, до уровня, близкого к среднему, ~ 0,115, регистрируемому при стабилизации процесса (рис. 11). У образцов, изготовленных при меньшей плотности тока (1–2 А/дм²), это снижение начинается от меньшей величины, и оно более плавное. Такое поведение, видимо, обусловлено тем, что испытания проводили без дополнительной предварительной обработки поверхности после осаждения, а, как было показано выше (рис. 10), у покрытий, полученных при более высоких плотностях тока, шероховатость хоть и незначительно, но возрастает. После окончания притирочного периода (30–40 минут испытаний) имеет место стабилизация процесса и измеряемого коэффициента трения, средние значения которого представлены на диаграмме рис. 14. Изменение условий трения покрытий из электролитов с pH 6–7 происходит аналогичным образом, и поэтому графики зависимостей $k-t$ не приводятся.

Существенно отличается поведение образцов, осажденных из электролита с pH 8. Поведение образцов, полученных при плотности тока осаждения 1 А/дм², близко к описанному (рис. 12, кривая 1). Но для образцов покрытий, полученных при плотностях тока 2–3 А/дм², величина коэффициента трения возрастает, и изменения его во времени более выражены (рис. 12, кривые 2 и 3). В наибольшей степени это проявляется для образцов, сформированных при плотности тока 5 А/дм² (рис. 12, кривая 4).

В аналогичных условиях были испытаны образцы электролитических хромовых покрытий из стандартного электролита хромирования. Во

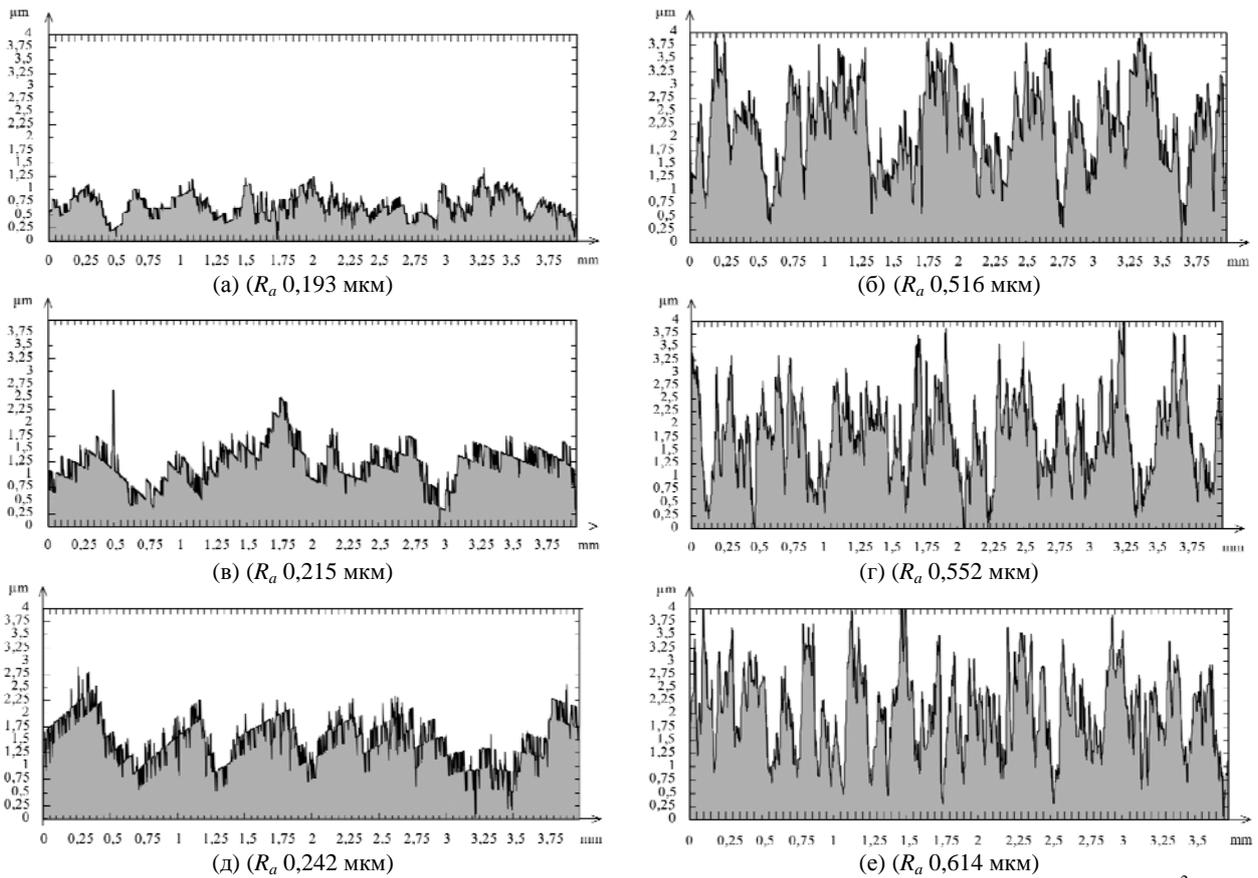


Рис. 10. Профили поверхности образцов до осаждения (а, б), после осаждения в электролите с pH 7 при 1 А/дм² (в, г) и 3 А/дм² (д, е).

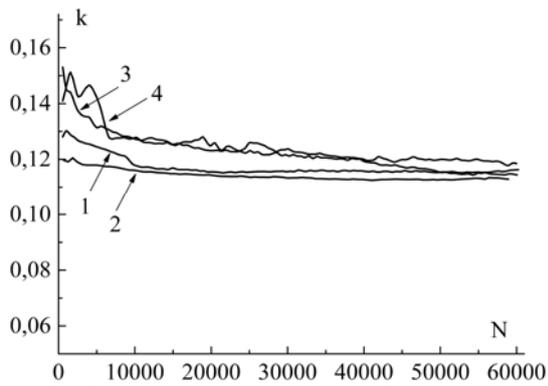


Рис. 11. Изменение во времени коэффициента трения Co-W покрытия, полученного из электролита с pH 5 при плотностях тока, А/дм²: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5.

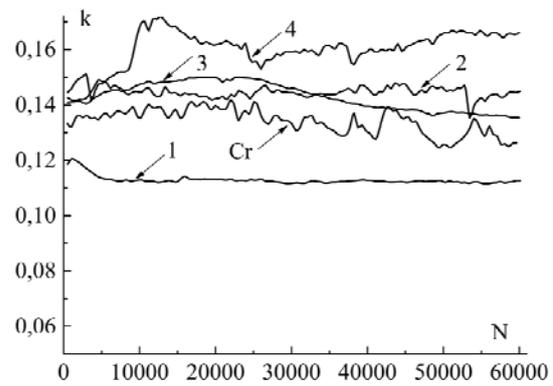


Рис. 12. Изменение во времени коэффициента трения Co-W покрытия, полученного из электролита с pH 8 при плотностях тока, А/дм²: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5.

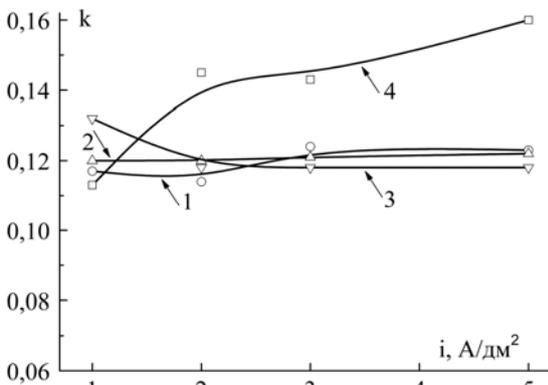


Рис. 13. Влияние плотности тока осаждения на коэффициент трения Co-W покрытий, полученных при различных pH: 1 – 5; 2 – 6; 3 – 7; 4 – 8.

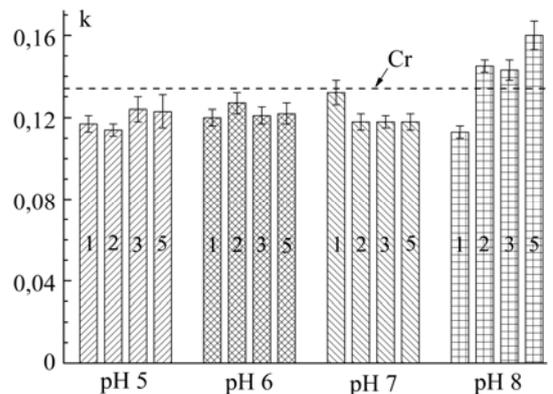


Рис. 14. Изменение коэффициента трения в зависимости от pH и плотности тока (на рисунке порядок следования колонок для каждого pH – слева направо от 1 до 5 А/дм²). Цифры на диаграмме соответствуют плотности тока осаждения.

время испытаний среднее значение коэффициента трения оказалось равным 0,134. Коэффициенты трения, полученные из электролита с рН 8 при плотностях тока 2–5 А/дм², заметно превышают эти значения (рис. 12–14).

Сопоставление значений коэффициентов трения Со-В покрытий, полученных из электролитов с рН = 5–7, показывает, что при всех режимах электроосаждения их трибологические характеристики лучше, чем у хромовых покрытий. Исключение составляют покрытия, полученные при рН 8. Очевидно, что первопричина отличия наблюдаемых трибологических характеристик покрытий, образованных при рН 8, кроется в составе (а возможно, и структуре) тех комплексов, из которых идет осаждение (см. рис. 4). И эти изменения проявляются в снижении скорости осаждения (рис. 1, 2), изменениях состава (рис. 3), структуры покрытий, а также микротвердости и трибологических характеристик поверхности.

Однако если сопоставить гель-хроматограммы электролитов с рН 4 и 5 (рис. 4), то может возникнуть вопрос: вследствие их идентичности, а следовательно, идентичности комплексов, из которых происходит электроосаждение, и скорость осаждения, и состав покрытий должны быть идентичными? Исследований покрытий при рН 4 в настоящей работе не проводилось, однако по результатам работы [16] можно сделать вывод, что при переходе от электролита с рН 4 к электролиту с рН 5 имеют место изменения и скорости осаждения, и состава электроосажденных слоев. Причина же наблюдаемых изменений обусловлена тем, что происходит восстановление не только кобальт-вольфрамовых и кобальтовых комплексов, но и параллельное восстановление водорода. И конечный результат определяется соотношением скоростей этих трех процессов, которые могут зависеть от рН электролита. В частности, как было показано в [27] на примере цитратного электролита, скорость восстановления кобальта определяется величиной рН. Кроме того, соотношение скоростей восстановления может изменяться вследствие изменения рН приэлектродного слоя. Иными словами, можно утверждать, что результаты настоящего исследования не только не противоречат, но и в значительной степени подтверждают и развивают гипотезу об определяющем влиянии состава комплексов (и прежде всего, высокомолекулярных гетерокомплексов), образующихся в глюконатном электролите, на скорость осаждения, состав и свойства получаемых поверхностей.

Если же рассматривать результаты исследования с точки зрения их применения в технологии, то можно утверждать, что использование глюконатного электролита с рН в диапазоне 6–7 оптимально для получения максимальных скорости осаждения, концентрации вольфрама в по-

крытии, микротвердости и требуемых трибологических характеристик. Шероховатость поверхности будет определяться шероховатостью подложки, а плотность тока должна определяться конкретными технологическими задачами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано наличие корреляции между характеристиками высокомолекулярных комплексов, образующихся в растворе, определяемых посредством гель-хроматографии, и рН глюконатного электролита, используемого для получения нанокристаллических Со-В покрытий, со скоростью осаждения, составом покрытий, их структурой, микротвердостью и трибологическими свойствами. Показано, что максимальные скорости осаждения, концентрации вольфрама в покрытии, микротвердости и низких коэффициентов трения достигаются в диапазоне значений рН, равном 6–7. При переходе к более высоким значениям рН наблюдается увеличение молекулярной массы комплекса, следствием чего является ухудшение показателей электроосаждения и физико-механических свойств поверхностей. При более низких значениях рН уменьшается концентрация вольфрама в покрытии вследствие увеличения скорости восстановления кобальта.

Работа выполнена в рамках проекта 11.817.05.05.А «Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами» бюджетного финансирования АН Молдовы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008, **42**, 191–301.
2. Tsyntsary N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E.J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(6), 491–520.
3. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Sliding Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron Alloys. *Wear*. 2003, **255**, 917–923.
4. Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikusar A., Celis J.-P. Tribological Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters. *Trans Inst Metal Finish*. 2008, **86**, 301–307.
5. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.L., Cheng M.K. Friction and Sliding Behavior of Electrodeposited Cobalt and Cobalt-Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium. *Wear*. 2009, **267**, 934–943.
6. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yapon'tseva Y., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical

- Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metall Met C+*. 2009, **48**, 419–428.
7. Weston D.P., Harris S.J., Capel H., Ahmed N., Shipway P.H., Yellup J.M. Nanostructured Co-W Coatings Produced by Electrodeposition to Replace Hard Cr on Aerospace Components. *Trans Inst Metal Finish.* 2010, **88**, 47–56.
 8. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J., Yap G.N. Establishing Relationships between Bath Chemistry, Electrodeposition and Microstructure of Co-W Alloy Coatings Produced from a Gluconate Bath. *Electrochim Acta.* 2010, **55**, 5695–5708.
 9. Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar' A.S., Petrenko V.I., Yakovets I.V., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. Electrodeposition of Nanocrystalline Co-W Coatings from Citrate Electrolytes Under Controlled Hydrodynamic Conditions. III. The Micro- and Macro-distribution of the Deposition Rates, the Structure and the Mechanical Properties. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(3), 206–214.
 10. Belevskii S.S., Cesiulis H., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. The Role of Mass Transfer in the Formation of the Composition and Structure of CoW Coatings Electrodeposited from Citrate Solutions. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**, 570–578.
 11. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Budreika A., Ye X., Juskenas R., Celis J.-P. The Effect of Electrodeposition Conditions and Postannealing on Nanostructure of Co-W Coatings. *Surf Coat Technol.* 2012, **206**, 4262–4269.
 12. Mulucuta M., Kommineni V.K., Harrimkar S.P. Pulsed Electrodeposition of Co-W Amorphous and Crystalline Coatings. *Appl Surf Science.* 2012, **258**, 2886–2893.
 13. Feng-hua Su, Can-sen Liu, Ping Huang. Effect of Complexing and pH on Microstructure and Tribological Properties of Co-W Coatings Produced by Double Pulse Electrodeposition. *Appl Surf Science.* 2012, **258**, 6550–6571.
 14. Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., Harris S.J., Yap G.N., Zhang D., Dinsdale K. Nano-structure of Co-W Alloy Electrodeposited from Gluconate Bath. *Surf Coat Technol.* 2013, **236**, 75–83.
 15. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Pellicer E., Celis J.-P., Sort J. Structural, Magnetic and Mechanical Properties of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Alloys: Intrinsic and Extrinsic Interdependencies. *Electrochim Acta.* 2013, **104**, 94–103.
 16. Shul'man A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. Role of Complexation in Forming Composition of Co-W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(1), 9–17.
 17. Tsyntsaru N., Bobanova Zh.I., Kroitoru D.M., Cheban V.F., Poshtaru G.I., Dikusar A.I. Effect of Multilayer Structure and Lubrication on the Tribological Properties of Coatings of Fe-W Alloys. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**, 538–546.
 18. Donten M. Bulk and Surface Composition, Amorphous Structure and Thermocrystallization of Electrodeposited Alloys of Tungsten with Iron, Nickel and Cobalt. *J Solid State Electrochem.* 1999, **3**, 87–96.
 19. Gamburg Yu.D., Zakharov E.N., Goryunov G.E. Electrodeposition, Structure and Properties of Iron-Tungsten Alloys. *Russ J Electrochem.* 2001, **37**, 670–673.
 20. Zakharov E.N., Gamburg Yu.D., Goryunov G.E., Lyakhov B.F. Effect of Cations of Alkali Metals and Ammonium on the Process of Deposition and Structure of Iron-Tungsten Alloys. *Russ J Electrochem.* 2006, **42**, 895–900.
 21. Gamburg Yu.D., Zakharov E.N. The Effect of Hydrogen on Amorfization of Iron-Tungsten Alloys Produced by Electrochemical Synthesis. *Russ J Electrochem.* 2008, **44**, 736–740.
 22. Tsyntsaru N.I., Belevskii S.S., Volodina G.F., Bersirova O.L., Yapontseva Yu.S., Kublanovskii V.S., Dikusar A.I. Composition, Structure, and Corrosion Properties of Coatings of Co-W Alloys Electrodeposited under Direct Current. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2007, **43**(5), 312–317.
 23. Cesiulis H., Budreika A. Hydrogen Evolution and Corrosion of W and Mo Alloys with Co and Ni. *Physicochemical Mechanics of Materials.* 2010, (8), 808–814.
 24. Donten M., Stojek Z., Cesiulis H. Formation of Nanofibers in thin Layers of Amorphous W alloys with Ni, Co and Fe, Obtained by Electrodeposition. *J Electrochem Soc.* 2003, **150**, C95–C98.
 25. Donten M., Stojek Z. Pulse Electroplating of Rich-in Tungsten thin Layers of Amorphous Co-W Alloys. *J Appl Electrochem.* 1996, **26**, 665–672.
 26. Bobanova Zh.I., Petrenko V.I., Volodina G.F., Grabco D.Z., Dikusar A.I. Properties of Co-W Alloy Coatings Electrodeposited from Citrate Electrolytes Containing Surface Active Substances. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(6), 493–503.
 27. Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. Electrodeposition of Nanocrystalline Co-W Coatings from Citrate Electrolytes under Conditions of Controlled Hydrodynamics. Part I. Co Electrodeposition. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2009, **45**(6), 446–454.

Посмунна 23.10.13

После допабoмку 14.04.14

Summary

The gluconate-based electrolyte was used for the electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings. A major influence of pH on the deposition rate, alloys content and structure, their microhardness and tribological properties is shown. It is supposed that coating characteristics are formed under the influence of high-molecular Co-gluconate and Co-W-gluconate complexes generated in the electrolyte depending on the solution pH. The pH of 6–7 is found to be optimal for obtaining best coatings characteristics. Higher values (pH 8) cause the increase of the molecular weight of formed complexes from which sedimentation occurs. As a consequence, electrodeposition parameters and physicochemical properties of coatings deteriorate. At lower pH values (pH 4–5) the tungsten content in the deposit decreases because of a higher rate of cobalt reduction from the Co-gluconate complex.

Keywords: Co-W alloys, nanocrystalline coatings, electrodeposition, heterometallic complexes, microhardness, friction and surface deterioration.