

Электроосаждение тройных сплавов Fe-W-N

*Ю. Д. Гамбург, Е. Н. Захаров

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
г. Москва, 117071, Россия, *e-mail: gamb@list.ru*

Поступила 14.05.18

После доработки 01.10.2018

Принята к публикации 12.10.2018

Изучены процесс электрохимического осаждения, а также структура и свойства сплавов Fe-W. Сплавы, полученные при низкой плотности тока, представляют собой кристаллические пере-сыщенные твердые растворы W в Fe и являются магнитными. Более высокие плотности тока приводят к получению аморфных немагнитных сплавов того же состава. После обработки при 500–600°C как аморфные, так и кристаллические сплавы переходили в более равновесную бинарную систему, содержащую твердый раствор W в Fe и интерметаллическое соединение. Концентрация оставшегося вольфрама в твердом растворе была много выше равновесной растворимости. В осадки включалось значительное количество водорода. Фактически полученные осадки могут быть квалифицированы как тройные сплавы Fe-W-N. Включенный водород играет решающую роль в переходе от кристаллического состояния, типичного для образцов, полученных при низкой плотности тока, к аморфным или нанокристаллическим осадкам, образованным при более высокой плотности тока.

Ключевые слова: электроосаждение, структура, сплавы, вольфрам, аморфизация.

УДК 541.138

DOI: 10.5281/zenodo.1968647

ВВЕДЕНИЕ

Совместное осаждение таких металлов, как вольфрам, молибден, рений и др., с металлами группы железа известно как «индуцированное осаждение» [1] более 70 лет, однако интерес к этим процессам резко возрос в последнее время [2, 3] в связи с перспективными свойствами получаемых покрытий. Хотя механизм индуцированного осаждения до сих пор до конца не ясен [4], имеется целая группа сплавов, получаемых с его помощью [5, 6].

Материалы подобного рода нередко являются нанокристаллическими [7, 8], причем малый размер кристаллов является важным фактором достижения высоких антикоррозионных и механических свойств покрытий. Их устойчивость и твердость практически не снижаются при температурах 500 градусов и выше. Сплавы Ni-W представляют интерес и как катодный материал для электролиза воды, так как перенапряжение выделения водорода на их поверхности невелико.

Соосаждение вольфрама с железом, никелем и кобальтом является предметом ряда публикаций [9–15], большая часть которых относится к сплавам никель–вольфрам и кобальт–вольфрам. Выделение сплава с железом исследовано в значительно меньшей степени, хотя покрытия из этого сплава можно получить с высоким выходом по току (ВТ) и значительным содержанием вольфрама. В недавно опубликованных работах

[14, 15] показано, что при выделении сплавов Fe-W из гликолятно-цитратного раствора можно получить осадки, содержащие до 25% W, имеющие высокую твердость и структуру от аморфной до нанокристаллической (размер субзерен менее 10 нм).

Покрытия сплавами вольфрама с металлами группы железа, содержащими до 50 массовых % вольфрама, а иногда и более, осаждают из электролитов, в которых вольфрам содержится в виде иона вольфрамата. Такие покрытия, наряду с высокой твердостью, имеют также высокую коррозионную стойкость в различных средах [16]. Структура, свойства и состав электроосажденных сплавов, как и их выход по току, сильно зависят от условий осаждения. Поскольку такие данные для сплавов Fe-W на момент начала этой работы почти отсутствовали, нашей целью было создать стабильно работающий электролит для получения покрытий Fe-W и рассмотреть их структуру, состав и свойства в зависимости от плотности тока, состава раствора и других условий.

Оба металла имеют одинаковый тип кристаллической решетки – объемно-центрированную кубическую, вследствие чего при их совместном выделении можно ожидать образования твердого раствора. Однако равновесная растворимость вольфрама в твердом железе, хотя и составляет 13 ат.% при температуре 1532°C, при 700°C падает ниже 1%, а при обычной температуре очень мала. Тем не менее получаемые при

электроосаждении сплавы действительно представляли собой пересыщенные твердые растворы железо-вольфрам. Некоторые осадки содержали одновременно кристаллическую и аморфную фазы примерно одинакового состава: при невысокой плотности тока образовывалась кристаллическая фаза, но с повышением плотности тока осаждаемый сплав становится аморфным практически без изменения содержания компонентов.

Таким образом, в результате электроосаждения образуется пересыщенный, в ряде случаев аморфный твердый раствор, концентрация которого значительно превосходит равновесную растворимость даже вблизи температуры плавления. Это может быть связано с действием нескольких факторов. С одной стороны, аморфные сплавы формируются при очень высоких скоростях осаждения (или охлаждения). С другой – аморфизация связана с присутствием значительных количеств неметаллических включений; известно, что аморфные фазы обычно образуются в присутствии более 15% неметалла. На основании изложенных ниже данных мы предполагаем, что в данном случае роль аморфизатора играет соосаждаемый водород, который образует микровключения, возможно, в виде гидрида. Как отмечалось в [17], аморфные сплавы часто возникают, когда один из компонентов имеет высокое сродство к водороду (в нашем случае это железо), а второй таким свойством не обладает (вольфрам). В [18] было показано, что содержание водорода в аморфных сплавах много выше, чем в кристаллических.

Поэтому, наряду с непосредственными измерениями содержания водорода в покрытиях, мы попытались найти факторы, влияющие на выделение водорода. Как выяснилось, одним из возможных способов такого воздействия является изменение катионного состава электролита. Большинство результатов, представленных в [19] и других публикациях на данную тему, были получены при использовании цитратно-аммонийных электролитов, содержащих катионы аммония и натрия. Катионы щелочных металлов могут [20] влиять как на катодный процесс, так и на структуру и свойства покрытий. В связи с этим представляло интерес изучить роль катионов щелочных металлов и аммония на величины плотностей тока, соответствующих аморфным, нанокристаллическим и крупнокристаллическим осадкам. Для этой цели был выполнен химический анализ покрытий, рентгенофазовый анализ и определено содержание в них водорода.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплавы осаждали из электролитов, содержащих 0,22 М вольфрамата, от 0,14 до 0,17 М

сульфата железа (III), 0,42 М цитрата аммония и/или щелочных металлов. Величину pH довели до 7,0–7,2 добавлением соответствующих гидроксидов. Температура 50°C была выбрана как подходящая сравнительно высокому выходу сплава по току (хотя ВТ зависел и от других факторов). Аноды были изготовлены из нержавеющей стали.

Образцы получали потенциостатически в диапазоне потенциалов от – 0,80 до – 1,20 В (стандартный водородный электрод – СВЭ) или гальваностатически при плотностях тока от 5 до 100 мА/см². Длительность осаждения определяли в каждом конкретном случае для получения достаточной массы вещества для анализа, а также довольно большого объема водорода при его высокотемпературной вакуумной экстракции. Содержание вольфрама в сплаве, концентрация ионов Fe(III) и общая концентрация железа в растворе определялись колориметрически в соответствии с рекомендациями [21], так как эти металлы образуют сильно окрашенные комплексы; при этом ни вольфрам не мешает определению железа, ни железо – определению вольфрама. Эксперименты проводились в ячейке, снабженной бюреткой для сбора катодного водорода, с разделенными катодным и анодным пространствами [22]. Общий объем собранного водорода в каждом случае составлял от 4,5 до 7,0 мл. Сплавы осаждали с обеих сторон медных или латунных пластин размером 0,75 × 1,0 см.

Катодные процессы изучали путем разложения суммарных потенциостатических кривых на парциальные на основе данных анализа сплава и раствора и измерения количества выделяющегося водорода. Значения потенциалов приводятся по СВЭ.

Рентгеновские дифрактограммы осажденных образцов были получены с использованием дифрактометра ДРОН-3 на медном излучении Ка.

Водород, включенный в образцы во время осаждения, определяли методом вакуумной экстракции при 500°C (по измерениям давления водорода, вышедшего из образцов в вакуум).

Методы измерения магнитных и электрических свойств сплавов были аналогичны изложенным в [23].

СОСТАВ РАСТВОРА И СПЛАВА

Растворы готовили на основе сульфата железа (III) квалификации х.ч., вольфрамата натрия (ч.д.а) и цитрата натрия. Оказалось, однако, что можно пользоваться и сульфатом железа (II). Растворы, полученные из сульфата железа (II), не содержали трехвалентного железа, но сразу

после добавления цитрата натрия концентрация Fe(III) увеличивалась и достигала 0,05M. Затем, после выдержки при комнатной температуре в течение 24 часов, содержание Fe(III) повышалось примерно до 0,08 M в результате окисления Fe(II) кислородом воздуха. Осадки из такого раствора были низкого качества, а воспроизводимость результатов была неудовлетворительной. Поэтому дополнительно выполнялся электролиз раствора в течение двух часов при катодной и анодной плотностях тока 20 мА/см². При этом содержание Fe(III) достигало 0,12 M, что составляло более 70% общей концентрации железа. Такой раствор позволил получить блестящие и твердые осадки сплава с высокой воспроизводимостью в отношении скорости осаждения и содержания вольфрама в сплаве. Переход Fe(II) в Fe(III) обеспечивал получение практически тех же результатов, что и в случае электролита на основе Fe(III) с его первоначальным содержанием не менее 0,12 M. Таким образом, следует полагать, что непосредственное выделение железа в сплав в рабочих условиях происходит исключительно из соединений Fe(III), а не Fe(II). Поэтому при расчете выхода сплава по току считали, что осаждение вольфрама – шестиэлектронный процесс, а осаждение железа – трехэлектронный.

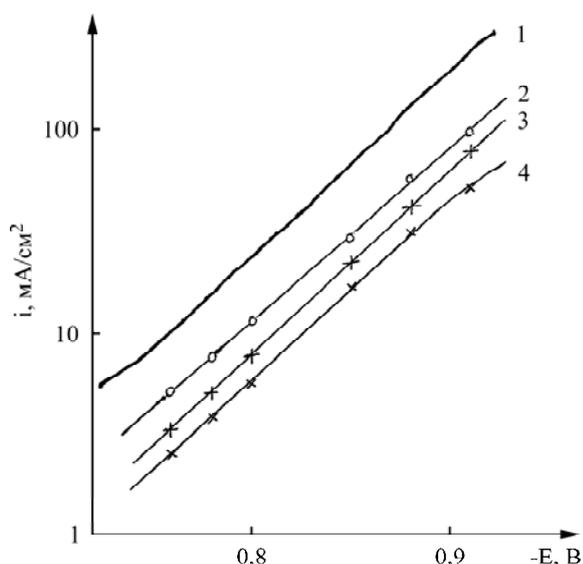


Рис. 1. Зависимости плотностей тока суммарного и парциальных процессов при выделении сплава Fe-W (температура 50°C). 1 – суммарный процесс; 2 – выделение водорода; 3 – выделение железа; 4 – выделение вольфрама.

В целом выполненные измерения показали, что на катоде происходят четыре параллельных процесса: осаждение металлических вольфрама и железа, выделение газообразного водорода и восстановление Fe(III) до Fe(II). Парциальные кривые этих процессов вместе с суммарной поляризационной кривой приведены на рис. 1. При этом накопления Fe(II) в растворе вслед-

ствие химического и анодного окисления этих ионов не наблюдалось. Процессов частичного восстановления W(VI) также не обнаружено. В области потенциалов от – 0,83 до –0,91 В (соответствующие суммарные плотности тока от 20 до более 100 мА/см²) скорость всего процесса определяется плотностью тока осаждения сплава. Только в этой области потенциалов удавалось получить сплавы удовлетворительного качества с высоким ВТ (максимально до 55%) и относительно постоянным содержанием вольфрама (около 23 ат.%, максимально до 25 ат.%).

При дальнейшем смещении в область отрицательных потенциалов парциальная скорость осаждения сплава изменялась слабо, что связано с наличием диффузионного торможения обоих процессов. Для вольфрама наблюдалось даже небольшое уменьшение скорости разряда в сплав; возможно, это связано с тем, что ион вольфрамата имеет меньший коэффициент диффузии по сравнению с Fe³⁺ (и к тому же отрицательный заряд, затрудняющий его движение к катоду). Осадки были неоднородными, с локальным образованием участков черного цвета в местах с особенно высокой плотностью тока (по краям образцов).

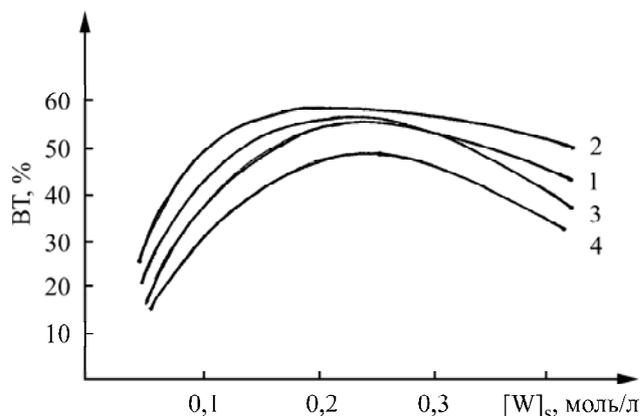


Рис. 2. Зависимость выхода сплава Fe-W по току от содержания вольфрамата в растворе при плотностях тока, мА/см²: 1 – 10; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 100.

Осадки, полученные при 20–70 мА/см², были блестящими и твердыми (микротвердость 11–12 ГПа) и обладали хорошим сцеплением с латунной подложкой. Влияние содержания ионов вольфрамата в растворе [W]_с на ВТ и содержание вольфрама в сплаве [W]_а определяли в электролитах, содержащих от 0,06 до 0,40 M [W]_с. При [W]_с = 0,22 M и выше изменение плотности тока от 10 до 50 мА/см², как и увеличение [W]_с, не оказывало заметного влияния на состав сплава. Максимальный ВТ сплава наблюдался при [W]_с = 0,22 M (рис. 2), поэтому для дальнейшего изучения мы выбрали именно эту концентрацию. Выход по току сплава несколько

Таблица 1. Содержание вольфрама в сплаве $[W]_A$ (в атомных процентах) в зависимости от концентрации вольфрамата в растворе $[W]_s$ (в моль/л) при 50°C и плотности тока 20 mA/cm^2

$[W]_s$	0,055	0,11	0,165	0,22	0,27	0,33	0,38
$[W]_A$	10,2	15,1	17,7	22,3	22,0	22,0	21,5

повышался при увеличении содержания W в осадках и при прочих равных условиях был наибольшим при 50°C и плотности тока около 30 mA/cm^2 . Данные о зависимости $[W]_A$ от $[W]_s$ приведены в табл. 1.

Сравнение суммарных зависимостей потенциал – плотность тока, полученных в потенциодинамическом режиме в растворе, содержащем $0,22 \text{ M}$ вольфрамата, сразу же после его приготовления и выдержки показывает, что выдержка без тока практически не влияет на кинетику процесса. Парциальные кривые, полученные для осаждения железа и вольфрама (рис. 1), характеризуются тафелевскими зависимостями с наклоном $b = 2,3RT/anF$ около $0,11 \text{ V}$ на декаду. Для железа это, видимо, указывает на замедленный перенос первого электрона (в трехэлектронном процессе) с величиной α около $0,58$ (температура T при съемке составляла 323 K). Что касается вольфрама, то полученные данные не позволяют с определенностью установить механизм процесса. Тем не менее очевидно, что процессы восстановления двух металлов сопряжены. В пользу этого предположения говорит постоянство состава сплава в широком диапазоне плотностей тока. Вероятно, восстанавливается смешанный цитратный комплекс, содержащий оба металла. Такой промежуточный комплекс, согласно [5], сначала адсорбируется на катоде, а затем восстанавливается, причем максимальное содержание вольфрама в сплаве соответствует насыщению адсорбционного слоя. Тафелевский наклон парциальной кривой выделения водорода составляет около $0,12 \text{ V}$ на декаду, что близко к литературным данным для выделения водорода как на железе, так и на вольфраме и может соответствовать как замедленному разряду, так и замедленной электрохимической десорбции водорода.

Следует обратить внимание на роль перемешивания. Указанные зависимости, как и образование покрытий с постоянными составом и структурой, характерны только для отсутствия перемешивания раствора. Даже при слабом перемешивании ВТ резко снижается.

РОЛЬ ИОННОГО СОСТАВА РАСТВОРА

Катионы щелочных металлов и аммония, как удалось выяснить, влияют как на ВТ, так и на содержание вольфрама в сплавах. Рабочая область плотностей тока, соответствующая покрытиям удовлетворительного качества, сужа-

ется в ряду $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Если в растворе с аммонием это сравнительно широкая область от 10 до 50 mA/cm^2 и даже несколько выше (при высокой плотности тока увеличивалась хрупкость), то в электролите с литием вообще не удалось получить плотные компактные покрытия. Электролит с аммонием характеризуется постоянством как ВТ (в среднем 45%), так и содержания вольфрама в сплаве ($23 \text{ ат.}\%$) практически во всем изученном диапазоне плотностей тока. В электролитах с другими катионами ВТ в зависимости от плотности тока проходит через максимум при $20\text{--}30 \text{ mA/cm}^2$, при повышении плотности тока происходит его резкое снижение (рис. 3), причем содержание вольфрама в сплаве снижается до менее $10 \text{ ат.}\%$.

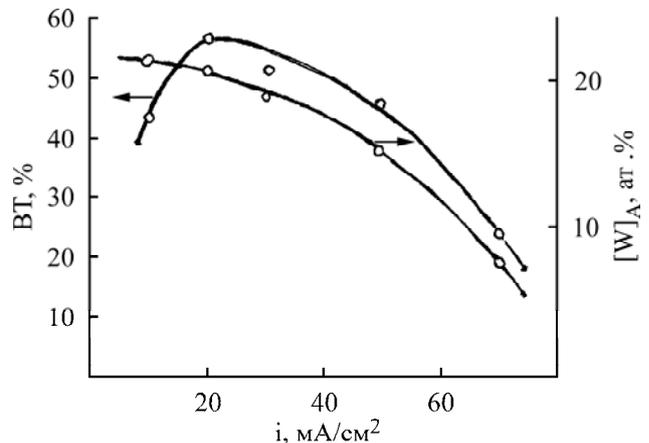


Рис. 3. Зависимость выхода по току сплава Fe-W и содержания вольфрама в сплаве от плотности тока в электролите на основе ионов калия.

Присутствие ионов калия в электролите приводит к увеличению долей парциальных реакций выделения водорода и образования Fe(II) , тогда как в электролите с натрием соотношение скоростей всех катодных процессов мало изменяется в широком диапазоне потенциалов. Указанные эффекты, вероятно, связаны с разной степенью гидратации ионов, возможно, с их ассоциацией и зависят от размеров ионов.

Как будет подробнее изложено ниже, от анионного состава раствора зависела и плотность тока, при которой происходил переход от кристаллических осадков к аморфным.

СТРУКТУРА ОСАДКОВ

Согласно рентгеновской дифрактометрии, образцы, осажденные из аммонийного раствора при плотностях тока ниже 15 mA/cm^2 , обычно были кристаллическими, тогда как при

плотностях тока выше 20 mA/cm^2 образовывались аморфные осадки. При 20 mA/cm^2 получались смешанные структуры: на дифрактограммах (рис. 4) это выражалось в появлении отражений с очень острым пиком (от кристаллической части) и довольно широким основанием (от аморфной части). Кристаллические покрытия имели кубическую объемно-центрированную решетку, характерную для железа и вольфрама. Период решетки составлял $0,294 \text{ nm}$; это величина промежуточная между железом ($0,2866 \text{ nm}$) и вольфрамом ($0,3165 \text{ nm}$). Предполагая, что закон Вегарда верен для этой системы, получаем $[W]_A = 24,7 \text{ ат.}\%$, что достаточно хорошо соответствует данным химического анализа. Таким образом, кристаллический сплав Fe-W является однофазным и представляет собой пересыщенный твердый раствор W в Fe. Образцы, полученные при 50 mA/cm^2 , были полностью аморфными, но имели очень близкий состав.

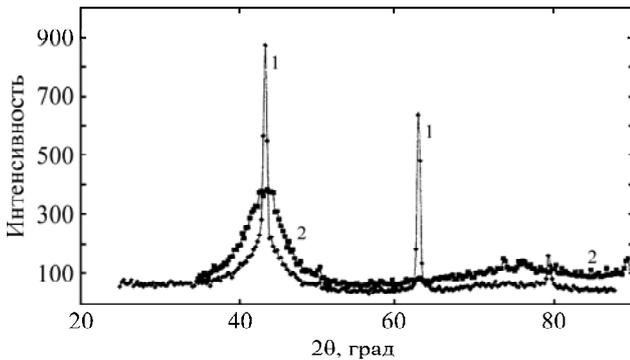


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы осадков сплавов Fe-W, осажденных при плотностях тока: 1 – 20 mA/cm^2 ; 2 – 50 mA/cm^2 .

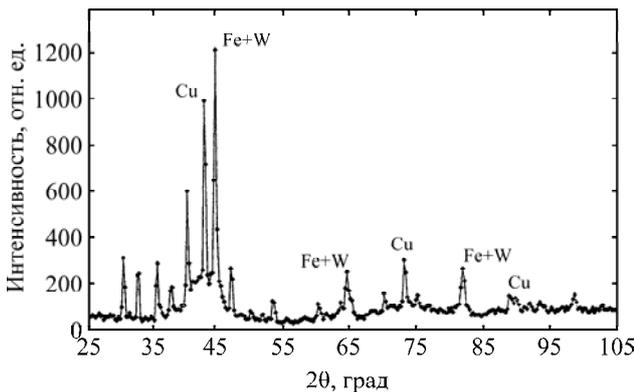


Рис. 5. Рентгенодифрактограмма от осадка сплава после вакуумного отжига при 800°C . Отражения от меди соответствуют медной основе, необозначенные пики относятся к интерметаллическому соединению.

Растворимость вольфрама в железе в случае кристаллических осадков оказалась намного выше равновесной. Это связано с высоким перенапряжением процесса, который обеспечивает энергию, необходимую для соответствующего искажения кристаллической решетки. При термической обработке как аморфных, так и

кристаллических осадков (до 800°C в вакууме) происходил фазовый переход: на рентгеновских дифрактограммах появлялись отражения от насыщенного твердого раствора W в Fe и от интерметаллического соединения Fe_2W (рис. 5).

Кристаллические осадки распадались на твердый раствор (с меньшей концентрацией вольфрама по сравнению с первоначальной) и интерметаллид при температурах около 600°C , с аморфными это же происходило при температуре примерно на 100°C ниже.

Концентрация остающегося твердого раствора была относительно низкой; применяя закон Вегарда (с учетом периодов кристаллических решеток обоих металлов), мы получили растворимость W в Fe (при указанной температуре) около 6 ат.%. Это значение существенно выше, чем известно из литературы [24] для этой температуры (1,4 ат.%). Можно предложить три объяснения: либо данная система в указанном диапазоне концентраций не удовлетворяет закону Вегарда (что мало вероятно), либо образующийся твердый раствор остается пересыщенным, либо литературные данные о растворимости W в Fe занижены.

Наиболее интересным результатом, полученным в ходе исследования, является, на наш взгляд, возможность получения как магнитных, так и немагнитных сплавов из одного и того же раствора при различных плотностях тока. Дело в том, что кристаллические и аморфные осадки были соответственно ферромагнитными и немагнитными.

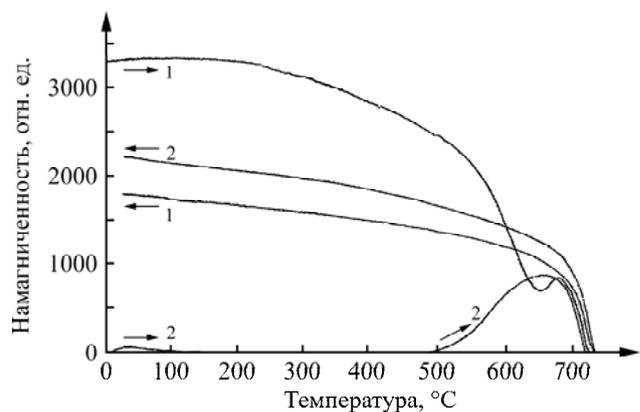


Рис. 6. Изменения намагниченности осадков сплавов Fe-W при термической обработке. 1 – кристаллический осадок; 2 – аморфный осадок.

При отжиге магнитные свойства осадков, как и их структура, также резко изменялись. Температура Кюри сплавов (то есть температура перехода в немагнитное состояние) составляла около 720°C . Намагниченность кристаллических осадков начинала уменьшаться при 250°C (кривая 1, рис. 6), этот процесс ускорялся при 500°C , однако при около 650°C намагниченность

вновь возрастала в результате образования магнитной фазы Fe_2W , которая также становилась немагнитной при 720°C . При охлаждении вновь возникала намагниченность, но вдвое меньшая по сравнению с первоначальной. При отжиге аморфных осадков (кривая 2) намагниченность возникала при 500°C (в результате распада аморфной фазы с образованием Fe_2W), проходила максимум при 650°C , а затем падала до нуля при температуре Кюри, как и в случае кристаллического осадка. При обратном охлаждении аморфный сплав вел себя аналогично кристаллическому.

Удельное электросопротивление образцов составляло не менее $0,3$ мОм·см и увеличивалось при возрастании плотности тока. Указанная величина соответствует существующим сплавам с максимальным удельным сопротивлением, что подтверждает вывод о сильном структурном разупорядочении материала, особенно в случае высокой плотности тока осаждения.

Аналогичные осадки были проанализированы на содержание водорода методом вакуумной экстракции. В табл. 2 показаны размеры субзерен в сплавах (рассчитанные по скорректированной формуле Шеррера) вместе с измеренным содержанием водорода в тех же осадках.

Таблица 2. Размер субзерен и содержание водорода в образцах сплавов Fe-W, полученных при различной плотности тока

Плотность тока, mA/cm^2	Тип осадка	Размер субзерен, нм	Содержание водорода, cm^3/g
10	Кристаллич.	25	0,4
20	Смешанный	25 + 1,6	3,3
50	Аморфный	1,6	12

Эти данные также показывают определяющую роль водорода в образовании аморфных отложений. Во всех случаях было выявлено содержание водорода в отложениях около $2,5$ cm^3/g , выше которого не было обнаружено образования кристаллических покрытий (в случае литийсодержащих растворов количество водорода никогда не превышало $3,3$ cm^3/g). Критическая концентрация водорода, при которой происходит переход осадков в аморфное состояние, немного зависит от состава раствора и условий осаждения, и в некоторых случаях она может быть несколько выше 3 cm^3/g (около 2,3 ат.%). Включенный в состав сплава водород представляет собой лишь малую долю (всегда меньше 10%) от общего количества выделяемого водорода. Максимальное количество водорода в кристаллических осадках составляет примерно $2-3$ cm^3/g .

Таким образом, переход от роста кристаллической фазы к образованию аморфного осадка происходит при определенном содержании водорода, который может быть достигнут при различных плотностях тока, потенциалах и т.д., в зависимости от состава электролита, его температуры и других условий. В смешанных и аммонийных электролитах кристаллические осадки образуются при низкой плотности тока (до $15-20$ mA/cm^2), а ионы калия увеличивают этот диапазон плотностей тока до 30 mA/cm^2 . Скорость реакции выделения водорода в растворе с калием ниже, и поэтому аморфизация осадков происходит при более высоких плотностях тока и потенциалах, когда ускоряется выделение водорода. В растворах, содержащих литий, кристаллические осадки формировались во всем исследуемом диапазоне плотностей тока.

Таким образом, ни высокая скорость осаждения сплава, ни достаточно отрицательный потенциал осаждения сплава, вероятно, не являются достаточными условиями для перехода от крупнокристаллических к нанокристаллическим и аморфным осадкам. Более важную роль играет водород, который включается в кристаллическую решетку.

Представляет интерес следующая проблема: повышенное содержание водорода является причиной образования аморфного покрытия или, наоборот, количество внедренного водорода возрастает после перехода в аморфную фазу. Мы полагаем, что эти эффекты взаимосвязаны и в результате указанный переход протекает по цепному механизму, причем степень наводороживания постепенно возрастает при увеличении плотности тока; это соответствует следующим довольно общим соображениям.

Предположим, что степень заполнения поверхности осаждаемого сплава атомами водорода зависит от плотности тока и составляет $\theta(i)$. Включение водорода в металлическую решетку равно сумме потока обмена $J_1 H_{ads} \leftrightarrow H_{abs}$, существующего также в отсутствие осаждения металла (с константами скорости k^+ и k^-) и дополнительного потока захвата адатомов водорода $J_2 = k_{inc}i\theta$, где i – парциальная плотность тока осаждения металла, а k_{inc} – безразмерный коэффициент. Поскольку скорость осаждения металла равна i/nF , содержание водорода в осадке (атомная доля) составляет $C_d = \theta(k^+ + k_{inc}i)/((1 - \theta)k^- + i/nF)$ [23]. Здесь n – среднее количество электронов, приходящихся на один атом в сплаве, то есть $n \approx 3,7$ для изученных сплавов (около 23 ат.% вольфрама). Это означает, что концентрация C_d отличается от равновесной, существующей при $i = 0$, и зависит от степени заполнения θ .

В простейшем случае концентрация водорода в осадке зависит от плотности тока таким же образом, как и заполнение. Однако известно, что θ может зависеть от плотности тока по-разному. Если адсорбированный атомарный водород удаляется по механизму электрохимической десорбции, что наиболее вероятно для исследуемой системы, то сдвиг потенциала в отрицательном направлении приводит к увеличению захвата (в случае, когда ток обмена на стадии разряда выше, чем при электрохимической десорбции). Если водород удаляется по механизму рекомбинации, то имеет место аналогичный эффект. Экспериментально наблюдалось увеличение заполнения поверхности стального катода водородом приблизительно от 0,2 до 0,6 (при изменении потенциала от $-0,3$ до $-0,6$ В), например в [25]. Следовательно, в этих случаях содержание водорода в осадках будет возрастать с увеличением общей плотности тока, и это на самом деле экспериментально наблюдается. При определенной плотности тока (зависящей от катионного состава электролита, его рН, температуры и других условий), когда достигается необходимое заполнение поверхности θ адсорбированным водородом, будет также достигнуто и критическое значение концентрации водорода в осадке. При этой концентрации в первоначально сформированном очень тонком слое покрытия возникают высокие механические напряжения, образуя значительное количество дефектов кристаллической решетки (ступени и изломы на них, винтовые дислокации и т.д.). Эти дефекты служат местами образования многих некогерентных зародышей, которые сливаются, образуя аморфную область, а не единое зерно. В результате образования более рыхлой структуры скорость поглощения водорода осадком резко возрастает, что еще больше способствует аморфизации.

Вышеприведенная картина является качественной, поскольку в настоящее время значения большинства параметров, определяющих описанные выше процессы, неизвестны. Более полную модель процесса еще предстоит рассмотреть.

Корреляция структуры осадков с величиной выхода по току водорода может говорить также в пользу альтернативного предположения о том, что выделение гидроксида железа в приэлектродном слое может играть роль в механизме формирования структуры осадков. Поэтому в осадках должны содержаться также заметные включения кислорода, хотя в пересчете на атомные проценты его существенно меньше по сравнению с водородом. Это соответствует данным, представленным в [9]. Можно предпо-

ложить также, что водород способствует сохранению возникающих неравновесных структур, препятствуя процессам кристаллизации в результате локального образования включений гидрида (на основе железа, но, скорее всего, смешанного по аналогии с железо-титановым гидридом).

По нашим данным, содержание водорода в решетке железа достигает в некоторых случаях 14 ат.% (вольфрам мало склонен к взаимодействию с водородом). Это величина, близкая к типичным концентрациям аморфизаторов. Как известно, подобный эффект приводил к образованию более тонкой структуры в некоторых случаях; например, структура никеля резко измельчается, когда он осаждается при рН выше 6,0, и буферирование оказывается недостаточным для исключения выпадения гидроксида в прикатодной области.

ВЫВОДЫ

1. Изучены процесс электрохимического осаждения, структура и свойства сплавов Fe-W. Установлено, что даже если раствор готовится на основе соединений Fe(II), получение гладких и компактных осадков сплава начинается только после того, как большая часть (не менее 70%) этих соединений переходит в Fe(III) в результате окисления кислородом воздуха и анодного окисления.

2. На катоде происходят четыре параллельных процесса: осаждение железа и вольфрама, образование продуктов восстановления железа Fe(III) до Fe(II) и выделение водорода, причем соотношение их скоростей сложным образом зависит от условий процесса. Металлическое железо выделяется из Fe(III).

3. Содержание вольфрама в сплавах возрастает, когда увеличивается его концентрация в растворе и достигает предела при концентрации [W] в растворе около 0,22 М. Оно слабо зависит от плотности тока и составляет в среднем около 23 атомных %. Выход по току – 40–50%.

4. Катионы щелочных металлов и аммония оказывают существенное влияние на катодные процессы и структуру осадков. Наличие ионов аммония в растворах приводит к относительному постоянству выхода по току и содержания вольфрама в сплаве в широком диапазоне условий осаждения.

5. Сплавы, полученные при низкой плотности тока, представляли собой кристаллические магнитные пересыщенные твердые растворы W в Fe. При более высокой плотности тока образуются аморфные немагнитные сплавы того же состава. Сплавы имеют очень высокое удельное сопротивление (около 300 мкОм·см).

6. После термообработки при 500–700°C как аморфные, так и кристаллические сплавы переходят в более равновесную бинарную систему, содержащую твердый раствор W в Fe и интерметаллическое соединение Fe₂W. Оставшаяся концентрация W в твердом растворе выше равновесной растворимости при 700°C.

7. Высокая скорость осаждения сплавов и достаточно отрицательный потенциал его осаждения являются условиями, недостаточными для перехода от крупнокристаллического к нанокристаллическому и аморфному осадкам. Более важную роль играет водород, включаемый в кристаллическую решетку.

8. В осадки входит значительное количество водорода (до 10 ат.%), так что они могут быть квалифицированы как тройные сплавы Fe-W-H. Количество водорода существенно зависит от плотности тока, потенциала осаждения и ионного состава электролита, в первую очередь от содержания ионов щелочного металла и аммония.

9. Включенный водород играет решающую роль в переходе из кристаллического состояния сплава, которое характерно для образцов, полученных при низкой плотности тока, к аморфным или нанокристаллическим осадкам, формируемым при более высокой скорости процесса. В присутствии ионов аммония этот переход происходит при значительно меньшей плотности тока, чем в присутствии ионов калия.

10. Переход от кристаллических твердых растворов на основе железа к аморфным или нанокристаллическим происходит при содержании водорода более 3 кубических сантиметров H₂ (при стандартных условиях) на 1 г сплава. В пересчете на атомарный водород и на сплав, содержащий 23 ат.% W, это соответствует 2,3 атомного процента водорода. Плотность тока и потенциал при переходе зависят от состава раствора и других условий.

11. Предполагается, что переход происходит по типу цепного процесса: в тонком свежеосажденном слое, содержащем большое количество водорода, возникают высокие напряжения; в результате возрастает концентрация структурных дефектов, что, в свою очередь, ускоряет включение водорода.

ЛИТЕРАТУРА

- Vaaler L.E., Holt M.L. *Trans Electrochem Soc.* 1946, **90**, 151–160.
- Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. *Electrochim Acta.* 2000, **45**, 3389–3396.
- Crowson A., Chen E.S. *J Organomet Chem.* 1991, **43**, p. 27.
- Eliasz N., Gileadi E. *Modern Aspects of Electrochemistry.* New-York: Springer, 2008. Vol. 42. P. 191–301.
- Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**(3), 885–892.
- Yao S., Zhao H., Kowaka M. *Corrosion.* 1996, **52**(3), 183–186.
- Ibrahim M.A.M., El Kerim S.S., Moussa S.O. *J Appl Electrochem.* 2003, **33**, 627–633.
- Santana R.A.C., Campos A.R.N., Medeiros E.A., Oliveira A.L.M. et al. *J Mater Sci.* 2007, **42**(22), 9137–9144.
- Бобанова Ж., Грабко Д., Даницэ З., Миргородская Я. и др. *ЭОМ.* 2007, **43**(4), 12–21.
- Васько А.Т. *Электрохимия вольфрама.* Киев: Техника, 1969.
- Takashi Omi., Husashi Yamamoto. *J Met Finish Soc Japan.* 1973, **24**(8), 428–432.
- Ignatenko E., Pavlenko V., Sergienko V. et al. USSR Patent 422799, 1974.
- Yjngfeng R., Suwei Y., Masamici K. *J Non Cryst Solids.* 1990, **117–118**, 752.
- Nicolenko A., Tsyntsaru N., Fornell J., Pellicer E. et al. *Mater Design.* 2018, **139**, 429–438.
- Nicolenko A., Tsyntsaru N., Cesiulis H. *J Electrochem Soc.* 2017, **164**, D590–D596.
- Croopnick G.A., Scrugs D.M. US Patent 4529668, 1985.
- Lietske M.H., Holt M.L. *J Electrochem Soc.* 1948, **94**, 244–252.
- Захаров А.П. *Взаимодействие водорода с металлами.* М.: Наука, 1987.
- Zakharov E.N., Gamburg Yu.D. *Russ J Electrochem.* 2005, **41**, 892–895.
- Zakharov E.N., Bagaev S.P., Kudryavtsev V.N., Pedan K.S. *Soviet J Electrochem.* 1990, **26**, 269–273.
- Charlot G. *Les methodes de la chimie analytique: Analyse quantitative minerale.* Paris: Masson et Cie, 1961.
- Ваграмян А.Т., Соловьева З.А. *Электроосаждение металлов.* М.: Академия наук, 1950.
- Gamburg Yu.D., Zangari G. *Theory and Practice of Electrodeposition.* New York: Springer, 2011. 24.
- Hansen M., Anderko K. *Constitution of Binary Alloys.* New York: McGraw–Hill, Inc., 1958.
- Цыганкова Л.Е., Косьяненко Е.С. *Коррозия, материалы, защита.* 2006, (11), 68–72.

Summary

Electrochemical deposition, structure, and properties of Fe-W alloys are studied, as well as their structure and properties. The alloys formed at a low current density are crystalline supersaturated solid solutions which are magnetic. At higher current densities, amorphous nonmagnetic alloys of the same composition are formed. As a result of treatment at 500–600°C, both amorphous and crystalline transform into a more equilibrium binary system, containing W solid solution in Fe and an intermetallic compound. The concentration of the remaining W in the solid solution was much higher than the equilibrium solubility. A considerable amount of hydrogen incorporates into the deposits. In fact, the deposits may be qualified as ternary Fe-W-H alloys. The incorporated hydrogen plays a crucial role in the transition from a crystalline state typical for specimens produced at low current densities to the amorphous or nanocrystalline deposits formed at higher current densities.

Keywords: electrodeposition, structure, alloys, tungsten, amorphization.