

Кинетика электрохимической нанонуклеации при индуцированном соосаждении металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re)

С. А. Баранов^{a,b,**}, А. И. Дикусар^{a,b*}

^aИнститут прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Молдова

^bПриднестровский государственный университет им. Т. Г. Шевченко,

г. Тирасполь, MD-3300, Молдова

* e-mail: aidikusar@gmail.com

** e-mail: sabaranov48@gmail.com

Поступила в редакцию 11.08.2021

После доработки 03.09.2021

Принята к публикации 06.09.2021

Показано, что ранее обнаруженные особенности состава и свойств получаемых индуцированным соосаждением электрохимических покрытий из сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re), включающие нанокристалличность (рентгеноаморфность), макроскопические размерные эффекты микротвердости и коррозионной стойкости, влияние объемной плотности тока на свойства и состав, являются следствием фрактальности используемых растворов комплексов (цитратных, глюконатных и др.) в сочетании с интенсивным межфазным обменом. Кинетика нанонуклеации в этом случае ограничивает размеры образующихся зародышей сплава, вследствие чего в формировании покрытий участвуют молекулы воды, приводящие к внедрению в состав твердой фазы оксид-гидроксидных включений и наводороживанию.

Ключевые слова: индуцированное соосаждение, сплавы с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re), металлы подгруппы железа, электроосаждение, фрактальность, фазовые переходы, кинетика нуклеации

УДК 532.6

<https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.5.01>

ВВЕДЕНИЕ

Электроосаждение сплавов металлов группы железа (Fe, Co, Ni) с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) представляет значительный интерес в плане применения как получаемых объемных материалов и структур в качестве упрочняющих, антикоррозионных, магнитных, каталитически активных покрытий и слоев, так и квазиодномерных структур (нанопроволок, нанотрубок, нанолент и т.д.) [1–3]. Управление составом и свойствами таких материалов и структур вызывает значительный интерес исследователей еще и по той причине, что с точки зрения классических методов управления составом сплавов, получаемых электрохимически, эти процессы относятся к категории аномальных [1]. В соответствии с [4] электроосаждение подобного рода получило название «индуцированного соосаждения». «Металл, который не может быть осажден из водного раствора, осаждается в присутствии другого металла, образуя сплав» [1, 4]. Именно к категории индуцированного соосаждения относятся процессы получения сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами. Ниже будут обсуждаться проблемы управления составом и свойствами электролитических покрытий и структур металлов группы железа с вольфрамом. Это необходимо подчеркнуть, поскольку, как

показано в [1, 5], не всегда процессы индуцированного соосаждения металлов группы железа с вольфрамом идентичны таковым, например при соосаждении с молибденом, хотя и являются очень близкими.

Настоящая работа посвящена, в первую очередь, объяснению создания структуры покрытий, получаемых индуцированным соосаждением, и только в связи с этой структурой всех других изменений, а именно состава. Кажется очевидным, что управление как составом, так и свойствами определяется механизмом соосаждения, который до настоящего времени является предметом дискуссий. Среди значительного числа различных механизмов (см., например, [1, 2, 4, 5–15]) можно выделить две группы. Первая [1, 12–15] основана на образовании смешанного комплекса, содержащего и металл группы железа, и тугоплавкий металл в растворе. И электроосаждение сплава происходит из этого комплекса, состав которого определяет соотношение компонентов в сплаве, а следовательно, свойства. В основе же другой группы методов лежит гипотеза, что прекурсором образования сплава является смешанный поверхностный комплекс, образованный интермедиатами восстановления двух металлов, составляющих сплав [2, 5–11]. Не вдаваясь в детали предложенных механизмов, можно утверждать, что в

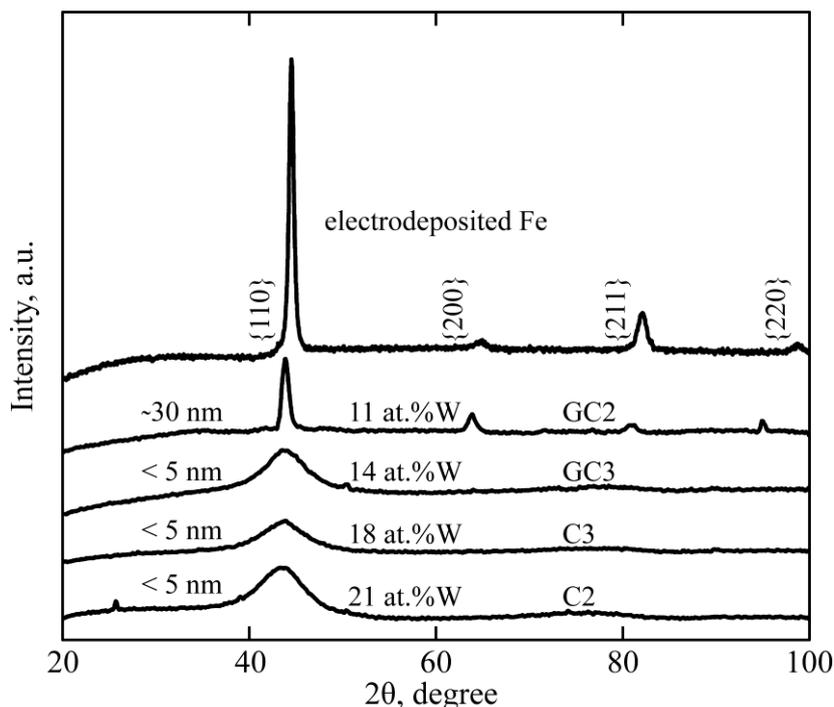


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции покрытий Fe и сплавов Fe-W, полученных из растворов с использованием глюконатного электролита [16].

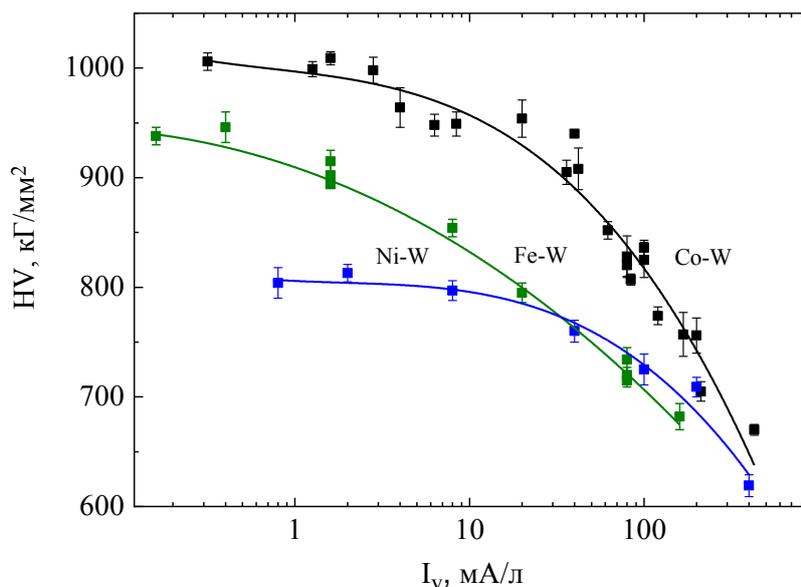


Рис. 2. Влияние объемной плотности тока на микротвердость покрытий [20].

той или иной степени обе эти группы механизмов позволяют объяснить экспериментально наблюдаемые закономерности формирования состава, а, следовательно, и свойств.

Стоит прежде всего отметить, что, как правило, получаемые покрытия являются нанокристаллическими, что и определяет в значительной степени их физико-механические свойства, в частности микротвердость (рис. 1).

Результаты, приведенные на рис. 1, получены на основе анализа покрытий, осажденных при одинаковых плотностях тока и постоянной температуре электролитической ванны. Индуцированное соосаждение (образование Fe-W сплава) сопровождается, как видно, переходом

от кристаллической структуры к рентгено-аморфной (нанокристаллической).

Результаты работ [17–24] демонстрируют, что в условиях индуцированного соосаждения сплавов группы железа с вольфрамом свойства покрытий (микротвердость, коррозионная стойкость), полученных при идентичных условиях (постоянстве состава, температуры и pH электролита, плотности тока, потенциала), зависят также от объемной плотности тока (ОПТ – отношение силы тока к объему электролита, I/V) (см. рис. 2).

Известно, что ничего подобного не наблюдается в классических процессах электроосаждения, например хрома из стандартного

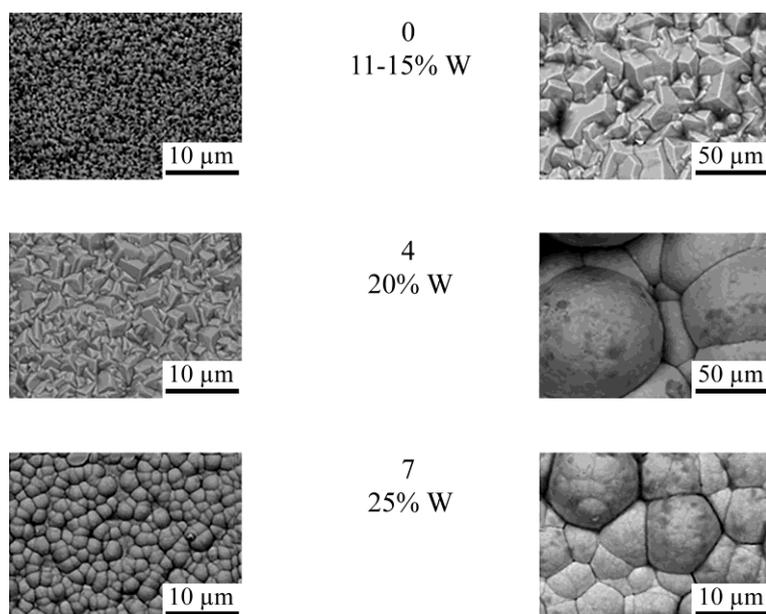


Рис. 3. Влияние ОПТ (4 мА/л – микрофотографии слева, 200 мА/л – справа), степени эксплуатации электролита (А·час/л, цифры между фотографиями) и содержания W (ат.%) в сплаве на морфологию Co-W покрытий из глюконатной ванны [18, 20].

электролита или никеля из электролита Уотса, что и подтверждено, в частности, в [20]. Как показано в [22], существенная разница в микротвердости имеет место при поддержании постоянства не только плотности тока, но и электродного потенциала. Более того, при изменении ОПТ существенно изменяется морфология получаемых покрытий (рис. 3) при сохранении и плотности тока, и потенциала.

Подобные аномалии электроосаждения приводят к возникновению макроскопических размерных эффектов (микротвердости, коррозионной стойкости), в соответствии с которыми эти свойства определяются не только обычно используемыми в технологии электроосаждения параметрами управления, но и площадью поверхности, на которую осуществляется осаждение покрытия [17–24]. Это же, в свою очередь, имеет принципиальное значение для масштабного переноса от лабораторной технологии к промышленной. Показано также, что в условиях индуцированного соосаждения огромную роль играет материал анода [18, 19, 21, 23, 25], который определяет не только скорость осаждения, но и свойства получаемых покрытий.

Необходимо подчеркнуть, что для всех вышеописанных «аномалий» свойств поверхности характерно и изменение ее состава. Показано [22, 24], что, строго говоря, получаемые нанокристаллические покрытия сплавами Me-W не являются, а в зависимости от ОПТ в них содержится кислород в различной концентрации, то есть они представляют собой композиционные покрытия, содержащие, помимо сплава, оксид-гидроксидные включения, а также водород

[26], что, естественно, влияет на их свойства. В [22, 23] показано, что возможной причиной получения оксид-гидроксидных включений, а также наводороживания является высокая скорость изменения концентрации металла-осадителя (цитратного, глюконатного и т.д., комплекса металла группы железа). При высокой скорости изменения концентрации процесс восстановления интермедиата $\text{MeOH}_{\text{алс}}$ до металла или с образованием сплава (при взаимодействии с WO_4^{2-} или соответствующим интермедиатом) должен замещаться на его химическое взаимодействие с растворителем (водой) с образованием оксид-гидроксидных включений и наводороживанием. Действительно, в соответствии с законом Фарадея можно записать:

$$\Delta C / \tau = (C_i - C_x) / \tau = \eta E_j I / V,$$

где $\Delta C = C_i - C_x$ – изменение концентрации комплекса металла-осадителя; η – выход по току; E_j – электрохимический эквивалент сплава; V – объем электролита. Очевидно, что при постоянстве выхода по току, что действительно имеет место, влияние ОПТ на свойства получаемых покрытий обусловлено высокой скоростью изменения концентрации комплекса металла-осадителя. Как видно из рис. 3, это действительно наблюдается, поскольку морфология покрытий, а также их свойства определяются степенью эксплуатации электролита (см. также [18, 19, 21]). Однако простой расчет показывает, что при величине ОПТ, например, 400 мА/л при использованных концентрациях комплекса металла-осадителя его концентрация, скажем, за 2 часа осаждения сплава изменяется

не более чем на 1%, что не может являться причиной столь существенных изменений свойств (влияния ОПТ).

Анализ протекающих процессов существенным образом меняется, если принять, что исследуемая система, представляющая собой электролит, из которого идет осаждение, включая не только двойной и концентрационный пограничный слои, но и область объема электролита, является фрактальной системой. Для подобной гипотезы имеются веские основания. Так, например, в работах [26–29] с применением гель-хроматографического анализа глюконатного электролита, используемого для получения Co-W покрытий, было показано, что он состоит из фракций, содержащих соединения с высокой молекулярной массой, сравнимой и даже превышающей молекулярную массу витамина B₁₂ (1355 г/моль).

Особенностям поведения подобной системы применительно к электроосаждению в условиях индуцированного соосаждения посвящена настоящая работа. Необходимо при этом подчеркнуть, что, поскольку речь идет о свойствах получаемых покрытий, в частности нанокристаллических слоев, анализ должен быть ориентирован, прежде всего, на процесс нуклеации (зародышеобразования) таких покрытий, а учитывая их особенности, – на нанонуклеацию. Детально процессы классической теории нуклеации (КТН) при электроосаждении изложены в [30], см. также [31].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фрактальные кластеры в современных задачах математической физики часто рассматриваются для изучения явлений, связанных со стохастическим переносом (диффузии, фильтрации, перколяции) в так называемых фрактальных средах (см., например, [32] и цитированные там работы). Качественные рассуждения, приводимые ниже, часто будут основываться на идеологии цитированной работы, посвященной данной тематике. Однако в предложенной работе мы будем использовать идеи, связанные с фрактальными кластерами в применении к задаче электрохимической нуклеации, то есть при электроосаждении. Необходимо подчеркнуть, что при этом имеет место фазовый переход – образование новой, в рассматриваемом случае твердой фазы из жидкой (раствора).

Результаты экспериментальных исследований и их интерпретация для индуцированного соосаждения, на наш взгляд, могут представляться как взаимодействие с участием модели N -размерного фрактального кластера, существу-

ющего в растворе. Мы предполагаем, что данный N -размерный фрактальный кластер заключен в объеме реального трехмерного пространства (то есть во всем объеме электрохимической ячейки или электролитической ванны). О физической обоснованности такого подхода применительно к индуцированному соосаждению говорилось выше. Из эксперимента известно, что получаемые на катоде наночастицы часто имеют вытянутую форму, то есть могут моделироваться как цилиндры. В пользу этой гипотезы свидетельствует, в частности, форма частиц, получаемых при индуцированном соосаждении Co-W [33] (см. рис. 4).

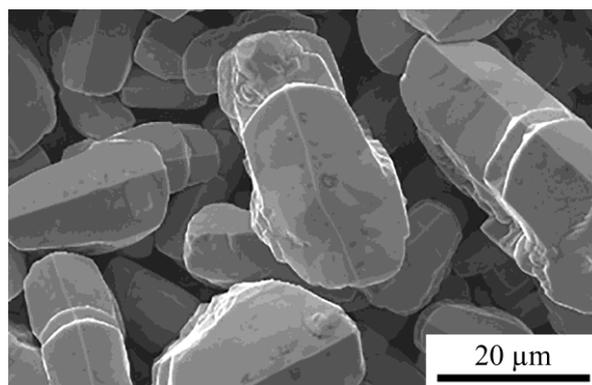


Рис. 4. Морфология частиц, получаемых при электроосаждении Co-W [33].

Отметим также, что далее задача математически будет формализована так, что реальный химический состав кластера не играет роли для рассматриваемой здесь математической модели. Более того, решение поставленной задачи применимо и в условиях иных фазовых переходов, например, пар-жидкость.

Насколько нам известно [32], в физической литературе обычно представляют интерес малоразмерные кластеры (по сравнению с размерностью реального пространства), также заключенные в рамки, например, реального трехмерного пространства. В этом случае обоснованно предположить, что если кластер имеет предельно малоразмерную структуру, то в условиях фазового перехода при электроосаждении будут преобладать диффузионные процессы (и существенны дальнедействующие силы, регулирующие эти процессы, что действительно может иметь место и при индуцированном соосаждении [23, 33]).

Если размерность кластера в растворе увеличивается и приближается к геометрическим реальным трехмерным размерностям системы, то диффузионные уравнения могут даже трансформироваться в волновые уравнения. В этом случае процесс нуклеации будет происходить с конечной скоростью распространения фронта кристаллизации.

Главный интерес для нашей задачи электрохимической кинетики, судя по результатам эксперимента, представляет еще более далекий предел роста размерности кластера в растворе электролита. Необходимо подчеркнуть, что в данном случае речь идет об электрохимической кинетике нуклеации, а не электрохимической реакции (переноса заряда и т.д.). В этом смысле стадию нуклеации следует рассматривать как стадию, следующую после стадии образования ад-частицы на поверхности.

В рассматриваемом приближении размерность фрактального кластера раствора электролита модельно представляется кластером размерности намного большей, чем размерность реального пространства между электродами. В этом случае в образовании наночастиц (при электрохимическом выделении на катоде) большую роль начинают играть процессы, связанные с потенциальной химической энергией, которую можно считать энергией ближнего поля для фрагментов, образующих цилиндрическую наночастицу. Обозначим радиус действия данной силы D .

Данное утверждение в настоящее время можно доказать только качественно. Из простых соображений определения лимитирующей стадии кинетического процесса можно считать, что основные кинетические явления не будут определяться дальнедействующими взаимодействиями (электростатической энергией и т.д.) из-за сильной коммуникации между составляющими элементами кластера. Поэтому можно моделировать кинетику процессами, связанными с «ближними полями». Отметим, что эти «ближние поля» соответствуют в макроскопической модели образованию энергии поверхностного натяжения. Однако, как ранее отмечалось (см., например, [33–36]), эту энергию поверхностного натяжения для нанообъектов вводить некорректно (нет понятия поверхности наночастицы), а изучать нанонуклеацию необходимо, исходя из теории Кана-Хилларда-Хилерта [34]. Кинетика нуклеации с учетом фрактальности раствора представлена ниже.

ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ИЗ ФРАКТАЛЬНОГО РАСТВОРА

Представленная ниже теория позволяет обойти трудности классической теории нуклеации (КТН), оперирующей понятиями поверхностной энергии, которой обладает геометрическая поверхность (то есть поверхность, без толщины). КТН даже с учетом того, что поверхностная энергия может иметь размерный фактор (см., например, [33–36]), как будет показано далее, не позволяет правильно

найти решение поставленной задачи, но дает возможность указать на процесс моделирования.

Рассмотрим задачу подробнее. Данная задача анализировалась в работе [34], где было получено уравнение для обобщенной координаты, описывающей состояние частицы из общих принципов вариационной техники Лагранжа-Эйлера, которое позволяет описывать энергетические процессы нанонуклеации. Приведем полученное там уравнение в общем виде в форме:

$$\theta''(\rho) + ((L-1)/\rho)\theta'(\rho) - F[(\rho/\delta)] = 0, \quad (1)$$

где L – размерность выделяемой наночастицы.

Если наночастица цилиндрическая, то $L = 2$, а именно этот случай рассматривается ниже. $F[\rho/\delta]$ – функционал, отвечающий за взаимодействие с ближним полем; ρ – обобщенная координата метрического пространства (которую будем рассматривать как цилиндрическую координату r наночастицы); θ – обобщенная функция, описывающая свойства (или координаты размеров) выделяемых наночастиц (согласно теории Ландау; θ – это параметр порядка, который для кривых поверхностей может быть углом), параметр δ – в нашем случае длина Толмена [33–36]. Длину Толмена в электрохимии можно рассматривать как размер, пропорциональный размеру двойного электрического слоя (см. подробнее в приложении). Дальнейший вычислительный прогресс задачи определяется реальным моделированием функции $F[\rho/\delta]$.

При переходе к фрактальному аналогу (1) будем считать, как это делается в статистической физике, что уравнение (1) справедливо и после усреднения в некоторой области. При этом изменятся значения функции $F[\rho/\delta]$ и параметр длины Толмена.

ЛИНЕЙНАЯ ТЕОРИЯ

Рассмотрим вначале линейную теорию, которая поможет подсказать выбор функции $F[\rho/\delta]$ для фрактальной задачи. Примем в качестве θ – функцию, пропорциональную объемной плотности фрагментов частиц $n(x)$, из которых строится цилиндрическая наночастица. Тогда в линейном приближении для $F[\rho/\delta]$ из (1) можно получить простое уравнение, которое, что важно, аналитически решается [36]:

$$n'' + \frac{n'}{r} - \frac{1}{\delta^2}(n-1) = 0, \quad (2)$$

где r – координата радиуса, выделяемого на катоде наноцилиндра. В нашем выборе уравнения заранее нормирована величина объемной плотности частиц $n(0)$ в центре на единицу, что не принципиально, но очень удобно в дальнейшем.

Функция $n(x)$ (введем безразмерную переменную: $x = r/\delta$), вообще говоря, пропорциональна реальной объемной плотности компонент наночастицы, которую обозначим $N(x)$ (см. ниже).

Используется частное физическое решение (2), которое имеет вид [36]:

$$n(x) = cK_0(x), \quad (3)$$

где $K_0(x)$ – модифицированная функция Бесселя.

Найдем реальную физическую величину, называемую нормированной функцией объемной плотности частиц $N(r/\delta)$.

Для нее граничные условия можно написать:

$$\begin{aligned} N(r/\delta) &\rightarrow n(0) \equiv n(R) = 1, \\ N(+\infty) &\rightarrow n(+\infty) = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Используя решение (3) и условия (4), получим:

$$N(r/\delta) = \begin{cases} 1, & r \leq R, \\ \frac{K_0(r/\delta)}{K_0(R/\delta)}, & r > R, \end{cases} \quad (5)$$

что графически представлено на рис. 5.

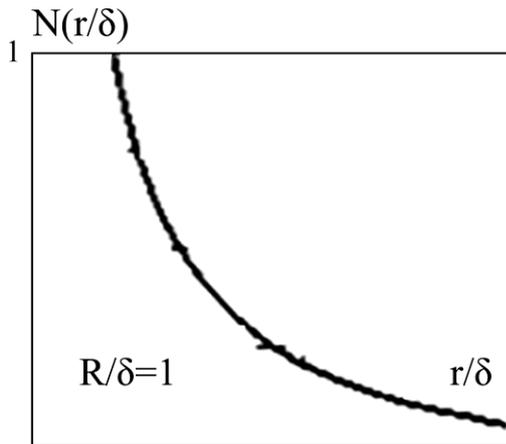


Рис. 5. Качественный вид плотности объемной функции $N(r/\delta)$.

Как следует из графика на рис. 5, можно считать, что возникающий на катоде наночилиндр достигает термодинамически равновесных размеров $R \sim \delta$ (с относительной объемной плотностью составляющих ее фрагментов, равной единице). Этот равновесный размер $\sim \delta$ в теории Кана-Хилларда-Хилерта определен в [35]. Вокруг равновесного размера $R \sim \delta$ существует «атмосфера» из объемной плотности компонент наночастицы (или разряженных фрагментов наночастицы) – $N(r/\delta)$, которая асимптотически приближается к нулю только в пределе $r/\delta \rightarrow \infty$, так как в данном случае силы не короткодействующие.

Этот модельный результат физически означает то, что равновесный наночилиндр (твердая фаза) окружен бесконечной «атмос-

ферой» ее фрагментов. Следовательно, термодинамический рост цилиндрических наночастиц за их равновесными размерами в представленном здесь приближении не ограничен. Этот результат полностью вписывается в схему классической теории нуклеации.

Отметим также, что для описания зависимости поверхностного натяжения от параметра Толмена δ используется дифференциальное уравнение, которое в литературе называется уравнением Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа, или ГТКБ. Очевидно, что представленная здесь линейная теория, основанная на линейной зависимости плотности от координаты (уравнение (3)), находится в соответствии с теорией ГТКБ [36] и, следовательно, с классической теорией нуклеации.

НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕОРИЯ

Переход к фрактальному аналогу дифференциального уравнения (1) делается (как обычно в статистической физике) методом усреднения в некоторой области (порядка или больше радиуса взаимодействия D).

Так как нам не известна аналитика функции $F[r/\delta]$, мы вправе предложить простейшую модель ее, такую, чтобы она в пределе совпадала с функцией, применяемой в линейной теории, так как соответствие между линейной теорией и КТН обосновано.

Тогда, основываясь на уравнении (2), моделировать нелинейное уравнение можно следующим образом:

$$n_1'' + \frac{1}{r} n_1' + \frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\} = 0, \quad (6)$$

где $n_1(r)$ – функция, аналогичная функции $n(r)$, но уже для нелинейной задачи.

Выбор функции в виде $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$,

несомненно, содержит некоторый произвол для моделирования неизвестного функционала $F[r/\delta]$. Однако, если разложить экспоненту $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$, то можно получить уравнение (2). Как уже отмечалось ранее (см. также [36]), решение линейного уравнения (2) соответствует теории ГТКБ.

В то же время, на наш взгляд, функция $\frac{1}{\delta_1^2} \exp\{-n_1\}$ моделирует короткодействующую силу взаимодействия фрагментов, которая возникает в модели N -размерного фрактального кластера, существующего в растворе.

Отметим, что возможны и другие нелинейные модели, рассмотренные, например, в [35].

Физическое решение (с учетом нормировки) представляется в виде (см. подробнее [36]):

$$n_1 = 2\ln[1 - X_1^2], \quad (7)$$

где (см. ниже)

$$X_1 = r/(2\sqrt{2}\delta_1).$$

Отметим, что мы выбрали решение, удовлетворяющее условиям:

$$n_1(0) = n_1'(0) = 0. \quad (7a)$$

Кроме граничных условий здесь введено соответствие между радиусом D и параметром Толмена δ_1 через интеграл нормировки:

$$\int_0^\infty \frac{2\pi r dr}{1 + (r^2)/(8\delta_1^2)} = 8\pi\delta_1^2 = \pi D^2, \quad (7b)$$

откуда и получено (см. (7)), что

$$D = 2\sqrt{2}\delta_1. \quad (7c)$$

Это означает, что радиус короткодействующей силы взаимодействия фрагментов D в данной модели взаимодействия и длина Толмена связаны представленным здесь соотношением (7c). Коэффициент связи этих величин, естественно, имеет модельный характер, но мы можем утверждать, что по порядку величины $D \sim \delta_1$.

Функцию объемной плотности частиц N (аналогичную, введенной ранее в (5) для линейной теории) можно теперь представить в виде (см. [36]):

$$N = 1 + 2\ln[1 - X_1^2]. \quad (8)$$

Отметим, что никакого аналитического соответствия между решениями (5) и (8) не отмечается. Этот факт уже обсуждался в [36]. Но для убедительности приведем график решения (8), который представлен на рис. 6 (см. также [36]).

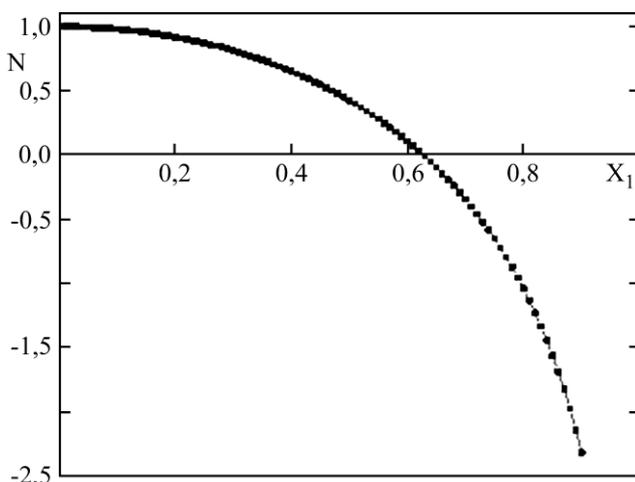


Рис. 6. График функции (8), полученной из решения (6). Физический смысл имеет только решение для N , когда эта функция больше или равна нулю.

Различие решений линейной и нелинейной задач (рис. 5 и 6) принципиально. В первом

случае, как уже отмечалось, термодинамический рост цилиндрических наночастиц за их равновесными размерами ($R \sim \delta$) не ограничен. Этот результат полностью вписывается в схему классической теории нуклеации. В случае нелинейной задачи (уравнение (6)) рост размеров зародыша принципиально ограничен, что будет обсуждено ниже.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В случае классической теории нуклеации, когда справедлива линейная зависимость плотности от координаты, и в применении к фрактальным системам рост образующейся наночастицы следует классической схеме, в соответствии с которой размеры роста не ограничены. Перевалив хаотически через потенциальный барьер, образующаяся частица новой фазы принципиально не имеет пределов увеличения размера. Дальнейший ее рост не ограничивается в рамках КТН. Физически это обосновано тем, что образовавшийся зародыш окружен фрагментами вещества той же природы, что и зародыш (рис. 5). Аналогом применительно к фазообразованию в системе пар-жидкость будет наличие пересыщенного пара над каплей жидкости. Описывать рост частицы можно кинетическим уравнением (см. подробнее в [31]).

Две принципиально важные особенности поведения системы нуклеации следуют из нелинейной модели ее описания (рис. 6). Первая состоит в принципиальном ограничении размеров зародыша, что, очевидно, и является причиной получения нанокристаллических покрытий (рис. 1). Речь идет о так называемом свободном росте зародышей, без влияния соседних растущих кластеров. Это подчеркивает совершенно иную природу найденного ограничения размера в данном нелинейном случае.

Вторая особенность состоит в том, что вследствие ограничения размеров зародыша могут иметь место побочные реакции, включение которых обусловлено не чисто электрохимическими причинами, например медленностью какой-либо из стадий, а физическими, определяющими рост вновь образующейся фазы. Физически это равносильно тому, что в состав «пересыщенного пара» над зародышем входят не только его фрагменты, но и иные частицы, из которых наиболее вероятными являются частицы молекул растворителя (воды).

Важно также подчеркнуть, что основной причиной нелинейности, и в частности экспоненциальной зависимости плотности от координаты (уравнение (6)), должна быть высокая скорость распространения фронта кристал-

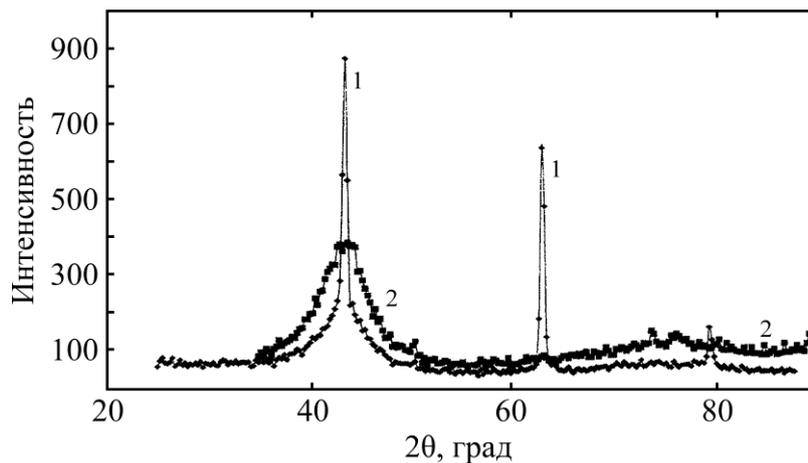


Рис. 7. Влияние плотности тока на структуру получаемых Fe-W покрытий из цитратного электролита при плотности тока (mA/cm^2) 20 (1) и 50 (2) [26].

Таблица. Влияние плотности тока на размер кристаллитов и содержание абсорбированного водорода при электроосаждении Fe-W покрытий из цитратного раствора [26]

Плотность тока, mA/cm^2	Тип осадка	Размер субзерен, нм	Содержание водорода, $\text{cm}^3/\text{г}$
10	Кристаллический	25	0,4
20	Смешанный	25 + 1,6	3,3
50	Аморфный	1,6	12

лизации, то есть скорость электрохимической реакции (плотность тока), а учитывая описанные выше особенности фрактальной системы, – объемная плотность тока (ОПТ). Иными словами, мелкокристалличность (нанокристалличность) формируемых покрытий новой фазы, образование при этом наряду с бинарным сплавом Me-W (а также Me-Mo, Me-Re и т.д.) поверхностных композитов, содержащих оксид-гидроксидные включения и абсорбированный водород при высокой плотности тока (высокой ОПТ), оказываются тесно взаимосвязанными и имеющими одну и ту же природу – высокую скорость распространения фронта кристаллизации (в пределе – экспоненциальную) (уравнение (6)).

На примерах свойств покрытий сплавами Fe-W и Co-W, получаемых из различных электролитов, можно показать, что свойства их определяются в конечном счете высокой скоростью распространения фронта кристаллизации. Так, например, в соответствии с результатами работы [26] переход от кристаллических покрытий к нанокристаллическим сплавам Fe-W (Fe-W-H) из цитратного электролита имеет место при увеличении плотности тока электроосаждения (при фиксированной ОПТ) (рис. 7). Параллельно при росте плотности тока наблюдается увеличение концентрации абсорбированного водорода в 30 раз (см. таблицу). И этот факт не может быть связан с включением побочной электрохимической реакции катодного восстановления водорода, поскольку выход по

току электроосаждения сплава в этом пределе изменения плотностей тока практически не изменялся [26].

В [5] предполагалось, что возникновение связи Me-Me_r (Me – это металл группы железа, а Me_r – тугоплавкий металл – W, Mo, Re), происходит в результате взаимодействия двух поверхностных кластеров (металла группы железа и тугоплавкого металла). В [37] на примере электроосаждения Fe-W из цитратного электролита было показано, что образование сплава является следствием взаимодействия двух интермедиатов: $[\text{WO}_{3-n}(\text{OH})_n]$ («вольфрамового», т.н. «вольфрамовой сини», величина n является функцией потенциала электрода) и «железного» Fe-OH) в соответствии со схемой, представленной на рис. 8. При этом, как показано в [37], первоначально (при меньших потенциалах) образуется «вольфрамовый» интермедиат, и только после достижения определенного потенциала через образование промежуточного продукта восстановления металла-осадителя (FeOH) имеет место реакция взаимодействия двух интермедиатов.

Из представленной схемы видно, что результатом образования поверхностного кластера из двух интермедиатов является получение сплава, причем, как следует из [38], в зависимости от поверхностной концентрации соответствующих интермедиатов это может быть как интерметаллид, так и твердые растворы железа в вольфраме или вольфрама в железе (рис. 8). Однако же при высокой скорости распрост-

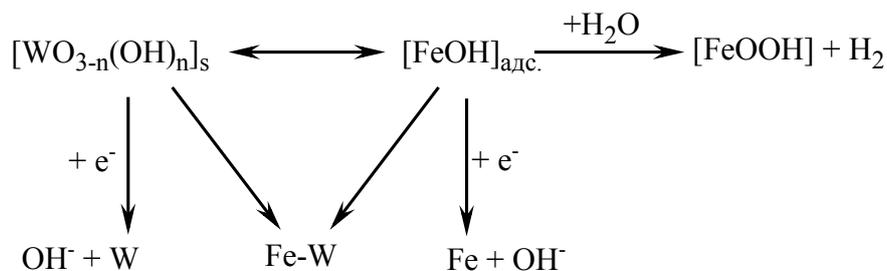


Рис. 8. Схема образования поверхностного гетерокластера и индуцированного соосаждения при получении нанокompозита Fe-W.

ранения фронта кристаллизации (высокой плотности тока, в том числе ОПТ) уменьшение размеров кристаллитов в соответствии с нелинейной моделью нуклеации должно с неизбежностью приводить к образованию оксид-гидроксидных слоев и наводороживанию (рис. 8). Этот факт экспериментально подтверждается рядом ранее полученных результатов [18, 22, 23, 26], в которых на примерах покрытий Co-W и Fe-W было показано, что изменение микротвердости покрытий сопровождается увеличением в них концентрации кислорода. Согласно [18, 22, 23], увеличение концентрации кислорода сопровождается изменением морфологии получаемых покрытий (рис. 3). Наводороживание покрытий [26], тесно связанное со скоростью распространения фронта кристаллизации (растет при увеличении плотности тока), и увеличение концентрации кислорода в покрытии – суть явления одной природы (рис. 8).

Необходимо также отметить, что увеличение концентрации кислорода и соответственно изменение свойств (микротвердости, коррозионной стойкости) непосредственно связаны со скоростью расходования металла-осадителя (комплекса металла группы железа), а это не только катодный, но и анодный процесс. В зависимости от материала анода скорость его окисления может быть существенно различной, что проявляется в изменении, в частности микротвердости [18, 19, 21, 23].

Взаимосвязь между различными экспериментально наблюдаемыми эффектами, составом покрытий и их свойствами неоднократно отмечалась ранее (размерные эффекты микротвердости и коррозионной стойкости, переход от кристаллических к нанокристаллическим системам, наводороживание поверхности как причина нанокристалличности, связь между микротвердостью и концентрацией кислорода в покрытии и т.д.). Однако кажется очевидным, что только с принятием гипотезы о фрактальности системы и возможности нелинейности (в пределах экспоненциальной зависимости плотности образующейся частицы от координаты при нуклеации) оказалось возможным объединить

ранее известные экспериментальные факты в единый процесс фазового перехода и формирования покрытий при индуцированном соосаждении. Очевидно также, что использование уравнения (6) отнюдь не ограничивается электрохимическими процессами нуклеации при индуцированном соосаждении [36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение кинетики нуклеации (фазового перехода) применительно к индуцированному соосаждению металлов группы железа с вольфрамом как кинетики формирования твердой фазы во фрактальной системе при наличии экспоненциальной зависимости плотности от координаты позволяет с единых позиций объяснить (и предсказать) следующие особенности состава и структуры получаемых покрытий:

- нанокристалличность (рентгеноаморфность), как следствие высокой скорости межфазного обмена (в пределе – экспоненциальной), приводящей к естественному ограничению размеров получаемых зародышей новой фазы;

- зависимость свойств получаемых покрытий (микротвердости, коррозионной стойкости) от объемной плотности тока;

- внедрение в состав получаемых покрытий оксид-гидроксидных включений и наводороживание, как следствие участия в процессе формирования новой фазы молекул растворителя (воды) при высокой скорости межфазного обмена;

- наличие макроскопических размерных эффектов свойств (микротвердости и коррозионной стойкости) получаемых покрытий.

Представленные модели (линейная и нелинейная) и их качественное согласие с экспериментальными результатами могут служить теоретической основой решения одной из принципиальных проблем электрохимической технологии – масштабного переноса от лабораторных испытаний к промышленной технологии.

Хорошее качественное согласие теоретической модели наблюдаемым эксперимен-

тальным результатам служит веским основанием для ее применения в широком классе проблем описания особенностей фазовых переходов при высоких интенсивностях межфазного обмена.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вопросы, связанные с введением понятия параметра Толмена – δ , для случая электрохимической нуклеации достаточно подробно рассмотрены, например, в [31]. Так как параметр Толмена – теоретическое понятие (хотя существует его термодинамическое определение, непосредственно не измеряемое в эксперименте), то для конкретных физических процессов нуклеации этот параметр может охарактеризовать различные физические процессы. Толменом данный параметр был введен для получения размерной зависимости величины поверхностного натяжения. В нанотехнологиях в настоящее время параметр Толмена обычно определяет толщину поверхностного слоя наночастицы (при ее зарождении и росте).

Рассмотрим случай электрохимического осаждения. Чтобы было понятней, приведем известную (в данном случае качественную) схему распределения поверхностного потенциала в приповерхностном слое катода [39, 40]:

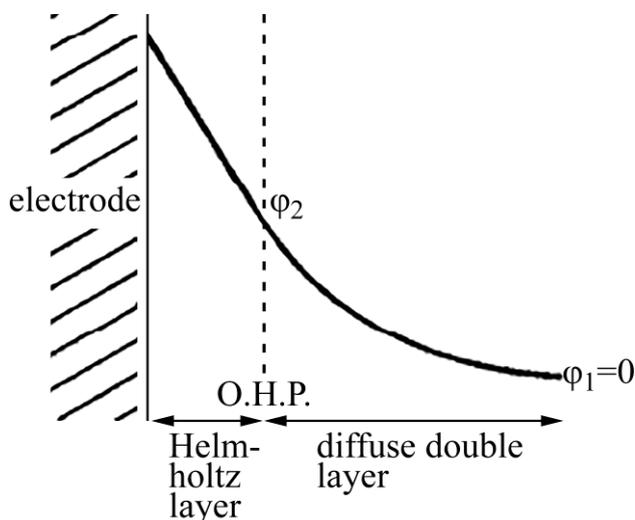


Рис. П. 1. Схема процесса перенапряжения у катода для случая электрохимической нуклеации.

Если учитывать, что изучается рост цилиндрической наночастицы, то можно сопоставить с параметром Толмена диффузную часть двойного слоя, для создания которого справедливо уравнение диффузии для концентрации фрагментов, образующих цилиндрическую наночастицу (которую здесь обозначим c). Для цилиндрической симметрии уравнение имеет вид [39, 40, формулы (2.391) и (1.45) соответственно]:

$$c'' + \frac{1}{r}c' - \frac{1}{\lambda^2}(c-1) = 0. \quad (\text{П.1})$$

(Концентрация на бесконечности заменена на единицу.) Уравнение (П.1) аналогично уравнению (2). Следовательно, можно сопоставить величину λ из (П.1) и величину δ из (2).

Следует отметить, что представляет интерес рассмотрение диффузионного тока на основе уравнения, аналогичного уравнению (6). Однако это выходит за рамки данной работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена в рамках финансирования проекта ANCD (Молдова) 19.80013.50.07.06 A/BL Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physico-chemical methods and the elaboration on their base, частичного финансирования европейского проекта EU-H2020 MSCA –RISE Smartelectrodes № 778357 и бюджетного финансирования Приднестровского госуниверситета им. Т.Г. Шевченко.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz, N., Gileadi, E., Induced codeposition of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with transition metals, *Modern Aspects of Electrochem.*, 2008, vol. 42, p. 191.
2. Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Donten, M., Sort, J., et al., Modern trends in Tungsten alloys electrodeposition with iron-group metals, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 6, p. 491.
3. Cesiulis, H., Tsyntsaru, N., Podlaha, E., Li, D., et al., Electrodeposition of Iron-group alloys in to nanostructured oxide membranes: Synthetic challenges and properties, *Curr. Nanosci.*, 2018, vol. 14, p. 1.
4. Brenner, A., *Electrodeposition of alloys. Principles and Practice*, New York, Academic, 1963, 734 p.
5. Krasikov, A.V., Krasikov, V.L., Mechanism for induced codeposition of alloys and some single refractory metals, *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета)*, 2016, (37), p. 8, doi.org/10.15217/issn 1998984 – 9.2016.37.8
6. Vasko, A.T., *Electrochemistry of Tungsten*, Tipogr. Technika, Kiev, 1977, 168 p.
7. Chassing, E., Quang, K., Wiart, R., Mechanism of Nickel-Molybdenum alloy electrodeposition in citrate electrolytes, *J. Appl. Electrochem.*, 1989, vol. 19, p. 839.

8. Podlaha, E.J., Landolt, D., Induced codeposition. I. Experimental investigation of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 885.
9. Podlaha, E.J., Landolt, D., Induced codeposition. II. Mathematic modeling of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 893.
10. Podlaha, E.J., Landolt, D., Induced codeposition. III. Mathematic modeling of Ni-Mo alloys with Nickel, Cobalt and Iron, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 1672.
11. Sun, S., Podlaha, E.J., Electrodeposition of Mo-rich MoNi alloys from an aqueous electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, D1.
12. Younes, O., Zhu, L., Rosenderg, Y., et al., Electroplating of amorphous thin films of Tungsten/Nickel alloys, *Langmiur*, 2001, vol. 17, p. 8270.
13. Younes, O., Gileadi, E., Electroplating of Ni-W alloys. I. Ammonium citrate baths, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, p. C 100.
14. Younes, O., Metzler, O., Zhu, L., Gileadi, E., Anomalous codeposition of Tungsten in the presence Nickel, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, p. 2551.
15. Younes, O., Gileadi N., Electroplating of high Tungsten content in Ni/W alloys, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2000, vol. 3, p. 543.
16. Nicolenco, A., Tsyntaru, N., Cesiulis, H., Fe(III)-based ammonia-free bath for electrodeposition of Fe-W alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 9, p. D 590.
17. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntaru, N., Dikumar, A.I., Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings produced from citrate and gluconate solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 3, p. 228.
18. Belevskii, S.S., Bobanova, Zh.I., Buravets, V.A., Gotelyak, A.V., et al., Electrodeposition of Co-W coatings from boron gluconate electrolyte with soluble Tungsten anode, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 4, p. 1427.
19. Gotelyak, A.V., Silkin, S.A., Yahova, E.A., Dikumar, A.I., Effect of pH and volume current density on deposition rate and microhardness of Co-W coatings electrodeposited from concentrated boron-gluconate electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 4, p. 541.
20. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsunysaru, N., Dikumar, A.I., Electrodeposition of alloys of to the Iron-group metals with Tungsten from citrate and gluconate solutions: Size effect of microhardness, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 1, p. 6.
21. Danilchuk, V.V., Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Buravets, V.A., et al., The microhardness properties and rate of electrodeposition of Co-W alloys from boro-gluconate bath: Impact of anodic processes, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 11, p. 930.
22. Belevskii, S.S., Gotelyak, A.V., Silkin, S.A., Dikumar, A.I., Macroscopic size effect of the microhardness of electroplated iron group metal-Tungsten alloy coatings: impact of electrode potential and oxygen-containing impurities, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 1, p. 46.
23. Belevskii, S.S., Danilchuk, V.V., Gotelyak, A.V., Lelis, M., et al., Electrodeposition of Fe-W alloys from citrate bath: Impact of anode material, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 1, p. 1.
24. Myrzak, V., Gotelyak, A.V., Dikumar, A.I., Size effects in the surface properties of electroplated alloys between iron group metals and Tungsten, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 4, p. 1.
25. Belevskii, S.S., Kosova, A.P., Yushchenko, S.P., Yahova, E.A., et al., Changes in the properties of citrate electrolyte used to manufacturing Cobalt-Tungsten coatings, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 47, no. 1, p. 4.
26. Gamburg, Yu.D., Zaharov, E.N., Electrodeposition of ternary Fe-W-H alloys, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 402.
27. Belevskii, S.S., Yushchenko, S.P., Dikumar, A.I., Anomalous electrodeposition of Co-W coatings from a citrate electrolyte due to the formation on a multinuclear heterometallic complexes in solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 97.
28. Belevskii, S.S., Buravets, V.A., Yushchenko, S.P., Zgardan, I.M., et al., Gel-chromatographic separation of boron-gluconate electrolyte for obtaining nanocrystalline Co-W coatings: Composition and electrochemical activity of components. Part I. Gel-chromatographic study of electrolyte, separation and composition of components, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 4, p. 350.
29. Belevskii, S.S., Buravets, V.A., Yushchenko, S.P., Dikumar, A.I., Part II. Electrochemical activity of separation products and their role in processes of manufacturing of alloy, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 5, p. 420.
30. Gamburg, Yu.D., Zangari, J., *Theory and practice of metal electrodeposition*, New York, Springer-Verlag, 2011, 377 p.
31. Gamburg, Yu.D., Baranov, S.A., Typical clusters size in metal electrodeposition, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 2, p. 147. doi: 10.3103/S1068375520020076
32. Zel'dovich, Ya.B., Sokolov, D.D., Fractals, similarity, intermediate asymptotics., *Sov. Phys. Usp.* 1985, vol. 28, p. 608. doi: 10.1070 / PU1985v 028n 07ABEH003873 (Зельдович Я.Б., Соколов Д.Д., Фрактали, подобие, промежуточная асимптотика. УФН, 1985, т. 146, вып. 3, с. 493).
33. Weston, D., Harris, S., Capel, H., Ahmed, N., Shipway, P., Yellup, J., Nanostructured Co-W coatings produced by electrodeposition to replace hard Cr on aerospace components. *Trans. Inst. Met. Finish.*, 2010, vol. 88, no. 1, p. 47.
34. Baranov, S.A., On the possibility of using the Cahn – Hilliard model to describe electrodeposition of nanostructures, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 2, p. 124. doi: 10.3103/S1068375517020028

35. Baranov S.A. Modeling of micro- and nanocylinder, *J. Anal. Tech. Res.*, 2021, vol. 3, no. 2, p. 28. doi: 10.26502 / jatri.020
36. Baranov, S.A., On the size dependence of the surface tension for micro- and nanocylinder, *J. Anal. Tech. Res.*, 2021, vol. 3, no. 2, p. 39. doi: 10.26502 / jatri.021
37. Belevskii, S., Silkin, S., Tsyntsaru, N., et al., Effect of sodium Tungstate on electrode reactions at Iron-Tungstate alloy electrodeposition, *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 8, 981-1–981–14. doi: 10.3390/coatings 11080981
38. Nicolenco, A., Tsyntsaru, N., Fornell, J., et al., *Materials & Design*, 2018, no. 139, p. 429.
39. Феттер, К., *Электрохимическая кинетика*, М.-Л.: Химия, 1967, 856 с. (Vetter, K., *J. Elektrochemische kinetik*, Springer, 1961).
40. Исаев, В.А., *Электрохимическое фазообразование*, Екатеринбург, Ур.О. РАН 2007, 123 с.

Summary

It is shown that the earlier discovered features of the composition and properties of electrochemical coatings obtained by the induced codeposition from alloys of iron group metals (W, Mo, Re) such as nanocrystallinity (X-ray amorphism), macroscopic dimensional effects of microhardness and corrosion resistance, the effect of the volume current density on the properties and composition are a consequence of the fractality of the solutions of complexes (citrate, gluconate, etc.) in combination with the intensive interfacial exchange. In this case, the kinetics of nano-nucleation limits the size of the resulting alloy nucleus, as a result of which water molecules participate in the formation of coatings, leading to the incorporation of oxide-hydroxide inclusions into the solid phase and hydrogenation.

Keywords: induced codeposition, alloys with refractory metals (W, Mo, Re), iron group metals, electrodeposition, fractality, phase transitions, nucleation kinetics.