

С.А. Силкин*, С.С. Белевский**, Н.И. Цынцару**, А.И. Шульман*,
А.Н. Щупляков*, А.И. Дикусар***

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПРОРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СОСТАВ, МОРФОЛОГИЮ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ОСАЖДЕНИИ Co-W ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

* Приднестровский университет им.Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова

** Институт прикладной физики АН М,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,
dikusar@phys.asm.md

Индукционное соосаждение тугоплавких металлов (W, Mo) с металлами группы железа (Fe, Co, Ni) [1–3] в определенных условиях позволяет получать аморфные (нанокристаллические) покрытия, обладающие уникальными коррозионными и механическими свойствами [2, 4–11]. В частности, осаждение Co-W сплавов из цитратного электролита при повышенных температурах [9–12] позволяет получить покрытия, износные характеристики которых в условиях сухого трения являются лучшими, чем покрытия из электролитического хрома и нитрида титана [6, 11]. Co-W покрытия с такими характеристиками осаждали из близкого к нейтральному цитратного раствора с добавкой борной кислоты и равными концентрациями сульфата кобальта и вольфрамата натрия (0,2 моль/л) [9–12].

Возможность практического использования таких растворов в значительной степени определяется тем, насколько их свойства сохраняются (изменяются) при длительной проработке электролита. Решению этой задачи посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента

Общая схема эксперимента. Длительную обработку проводили в электрохимической ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами. Использовали электролит следующего состава (моль/л): $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,2; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,2; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота) – 0,04; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия) – 0,25; H_3BO_3 – 0,65. Электроосаждение на плоские стальные образцы разной площади осуществляли из этого электролита при плотности тока $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$ и объемной температуре раствора $T_0 = 60^\circ\text{C}$.

Электроосаждение проводили в трех сериях экспериментов с различной объемной плотностью тока, которая варьировалась изменением площади осаждаемых покрытий. Объем электролита в ячейке был равен 100 мл. Максимальная площадь покрываемой поверхности – 8 см^2 . Очевидно, что максимальная объемная плотность тока была равна 0,8 А/л (*I серия экспериментов*), а во II и III сериях она равнялась 0,4 и 0,2 А/л соответственно. Анодом служила пластинка из графита с постоянной площадью поверхности, расположенная параллельно плоскости катода. Осаждение проводили на одну из сторон стальной пластины, другая была изолирована.

Схема эксперимента предусматривала два типа электродов (катодов) - индикаторные (ИЭ) и электроды-коллекторы (КЭ). На первом типе электродов проводили осаждение при таком количестве пропущенного заряда, при котором толщина получаемых покрытий была равна ~15–20 мкм. Для этих электродов в зависимости от степени проработки электролита Q (А·час/л) определяли выход по току электроосаждения, морфологию покрытия, его состав и микротвердость. Объемная плотность тока изменялась (с изменением площади поверхности катода) только в случае осаждения на индикаторные электроды.

Осаждение на коллекторные электроды проводили после осаждения на ИЭ. Эта операция была предназначена для максимального (контролируемого) удаления исходных продуктов (ионов Co^{2+} и

вольфромат-иона) из раствора. После осаждения на КЭ производили осаждение на ИЭ с фиксацией выхода по току, морфологии и состава покрытия, но уже из раствора с более высоким уровнем проработки электролита.

Осаждение в I и II сериях экспериментов ($i_v = 0,8$ и $0,4$ А/л) проводили в условиях перемешивания раствора магнитной мешалкой как при осаждении на ИЭ, так и КЭ.

В III серии экспериментов ($i_v = 0,2$ А/л) осаждение на ИЭ проводили в отсутствие перемешивания, а на КЭ – при его наличии. На рис. 1, 2, 7–10 точками 1, 2, 3 показаны результаты соответственно для I–III серий.

В качестве примера в табл. 1 приведена схема проведения III серии экспериментов.

Таблица 1. Условия электроосаждения Co-W покрытий при длительной проработке электролита (III серия, $i_v = 0,2$ А/л)

№ п/п	Электрод	S, см ²	I, mA	t, час	Наличие перемешивания	Q, А·час/л	ΣQ, А·час/л
1	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	0,4
2	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	2,8
3	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	3,2
4	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	5,6
5	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	6
6	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	8,4
6	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	8,8
7	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	11,2
8	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	11,6
9	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	14,0
10	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	14,4

Перед каждым этапом осаждения на ИЭ определяли pH раствора и концентрацию W и Co в электролите. Эти же измерения проводили в исходном электролите до его проработки. Поскольку в процессе экспериментов происходило частичное упаривание электролита, для сохранения постоянства его объема периодически добавляли в него воду до первоначального объема (100 мл). Эту операцию производили после каждого этапа электроосаждения (на ИЭ, затем КЭ и т.д.).

Анализ раствора. Периодически (после осаждения на КЭ) проводили анализ раствора, определяя содержание Co^{2+} по методике [13, стр. 677] и WO_4^{2-} [13, стр. 600], а также pH раствора. Концентрацию кобальта и вольфрама определяли фотоколориметрически, измеряя оптическую плотность раствора Co^{2+} с нитрозо R-солью, а WO_4^{2-} после его восстановления Sn(II) и Ti(III) до W(V) (с образованием соответствующего окрашенного комплекса) [13]. В обоих случаях построение калибровочных графиков осуществляли из растворов, содержащих не только Co^{2+} и WO_4^{2-} , но и все компоненты раствора электролита при концентрациях, используемых в электролите.

Исследуемый электролит анализировали также до электролиза (до его проработки), поскольку перед электролизом он выдерживался в течение ~ 1 месяца в закрытой колбе. Было обнаружено, что определяемая вышеописанными методами концентрация и Co^{2+} и WO_4^{2-} оказалась меньшей, чем исходная (0,2 моль/л). Так, определяемая концентрация (моль/л) Co^{2+} была равна $0,179 \pm 0,004$, а $WO_4^{2-} - 0,150 \pm 0,004$. Для выяснения причин наблюдаемого снижения определяемых концентраций проводили спектрофотометрический анализ исходного раствора (спектрофотометр Lambda 25, Perkin Elmer, ширина кюветы составляла 10 мм).

Регистрировали спектры поглощения исходного раствора через несколько часов после его приготовления, а также через 2 недели и ~ 1,5 месяца. Кроме того, регистрировали спектры поглощения раствора в процессе длительного электролиза после различных величин пропущенного заряда.

Анализ поверхности покрытий. В зависимости от количества пропущенного заряда (Q, А·час/л) изменялись морфология, химический состав и физико-механические свойства получаемых покрытий. Для их анализа использован ряд методов: 1) морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM TESCAN); 2) локальный элементный анализ проводили на рентгеновской приставке к сканирующему электронному микроскопу (INCA Energy EDX). Поскольку использован локальный элементный анализ (ему подвергались участки поверхно-

сти в диаметре приблизительно несколько микрон, а глубина проникновения луча имела тот же порядок величины), приведенные ниже результаты представляли среднее из трех измерений.

В некоторых случаях результаты сканирующей электронной микроскопии обнаружили отличие в морфологии поверхности на различных ее участках. При этом анализу подвергались различные участки, поскольку локальный элементный анализ позволял это осуществить.

Определение микротвердости поверхности. В зависимости от степени проработки электролита определяли (с помощью микротвердомера ПМТ-3) микротвердость покрытий при различной нагрузке индентором Виккерса (50 и 100 г).

Результаты и их обсуждение

Изменение состава электролита в процессе его проработки. Наиболее примечательной особенностью использованного метода анализа раствора, как это уже указано выше, было то, что определяемая концентрация Co^{2+} и WO_4^{2-} в исходном электролите оказалась более низкой, чем заданная. Более того, в процессе проработки электролита определяемая концентрация исследуемых ионов возрастала (при относительно малых величинах пропущенного электричества, рис. 1, 2). При более высоких значениях Q имело место снижение концентрации Co^{2+} и WO_4^{2-} . Величины Q , при которых наблюдалось вышеописанное снижение, зависели от объемной плотности тока. При меньших ее значениях максимум определяемой концентрации достигался при меньших Q (рис. 2). Наиболее ярко это проявилось для изменения концентрации WO_4^{2-} в электролите (рис. 2).

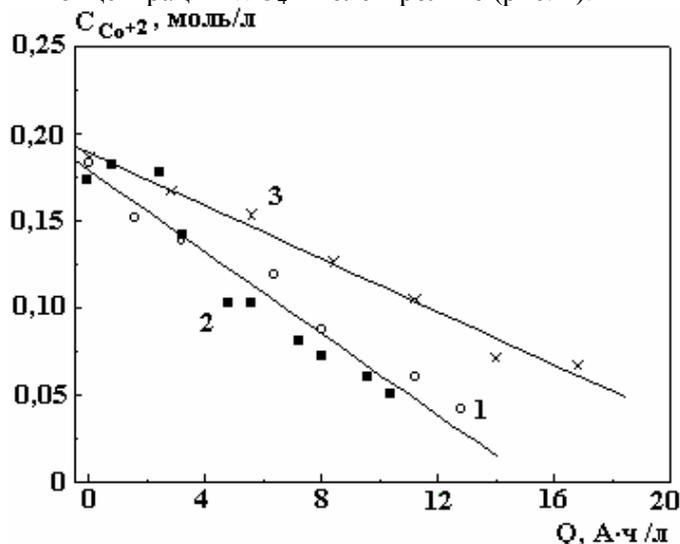


Рис. 1. Концентрация кобальта в электролите в зависимости от степени его проработки

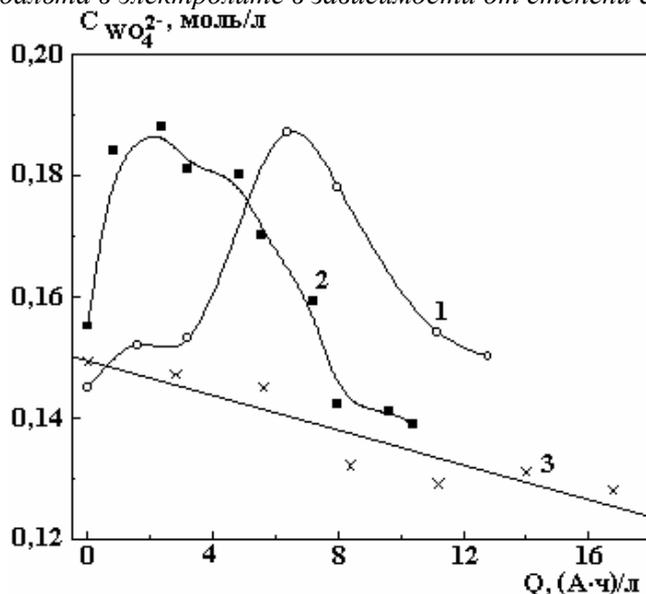


Рис. 2. Концентрация вольфрамата в электролите в зависимости от степени его проработки

Другая особенность изменения состава электролита заключалась в том, что при электроосаждении на ИЭ в условиях отсутствия перемешивания (III серия экспериментов) наблюдались более

резкое изменение концентрации WO_4^{2-} и менее резкое Co^{2+} (рис. 1, 2). Как будет показано ниже (по результатам измерений состава покрытий), наличие перемешивания увеличивает концентрацию кобальта в покрытии и снижает концентрацию вольфрама, что и обуславливает наблюдаемую разницу в скоростях снижения концентраций основных компонентов электролита. pH электролита практически не претерпевал изменений вплоть до $Q \approx 10$ А·час/л. Его величина находилась в пределах pH = 6,5–6,9. Это свидетельствовало о высокой буферной емкости раствора, задаваемой введением в состав электролита борной кислоты. При этом бора в покрытиях обнаружено не было.

Измерения спектров поглощения электролита показали, что кобальт входит в состав цитратного комплекса (максимум поглощения при $\lambda = 531$ нм, рис. 3). Цитратный раствор вольфрамата натрия является бесцветным и не поглощает в видимой области. Что же касается кобальт-вольфрамового электролита, то в этом случае наблюдаются два пика поглощения в видимой области (при 531 нм, что соответствует пику поглощения цитратного комплекса кобальта, и при $\lambda = 716$ нм, рис. 4). Не исключено, что второй пик обусловлен образованием в растворе соответствующего кобальт-вольфрамового гетерокомплекса (гетерокомплексов, возможно, и гетерополикомплексов).

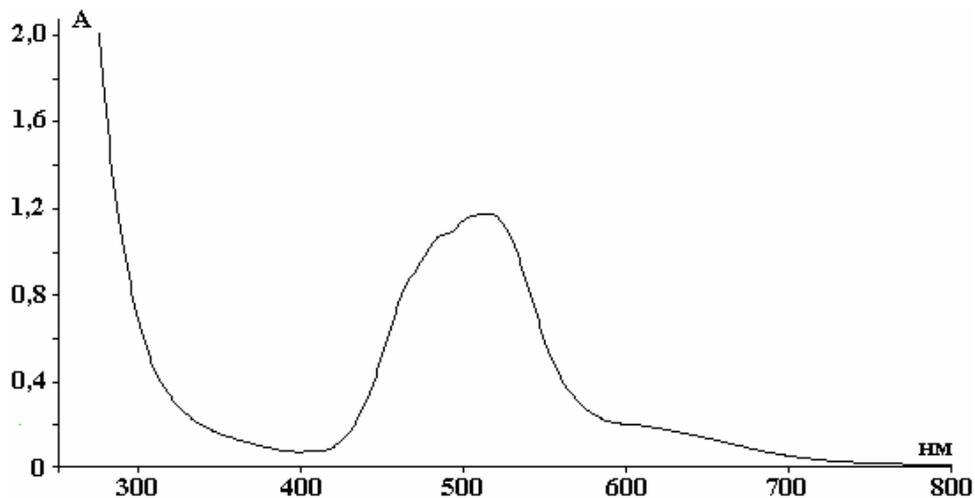


Рис. 3. Спектр поглощения раствора, содержащего соль кобальта, лимонную, борную кислоты и цитрат натрия относительно раствора соли кобальта и борной кислоты в концентрациях, соответствующих их концентрациям в электролите

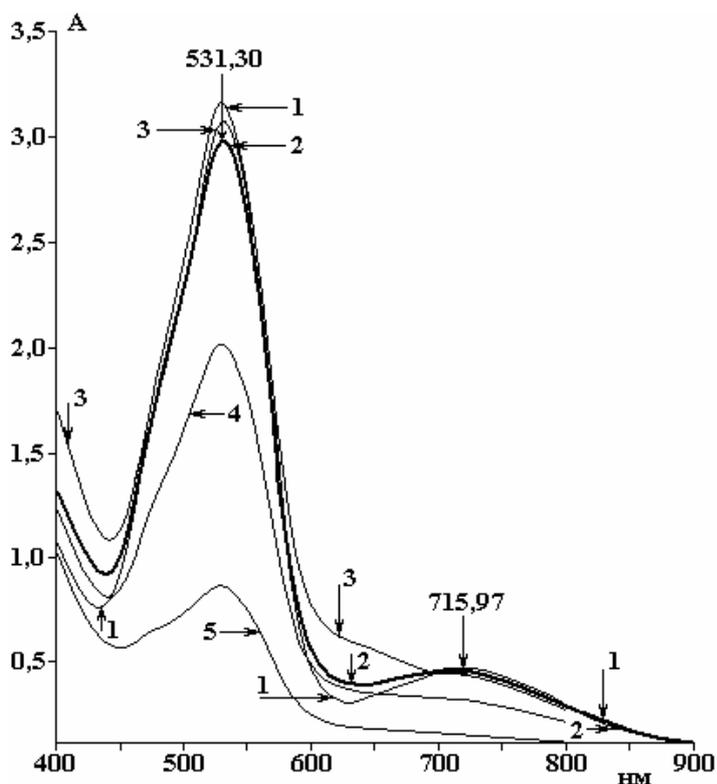


Рис. 4. Спектры поглощения растворов непроработанного электролита (свежеприготовленный – 1, после 2-3 недель – 2, через 1,5 месяца – 3) и проработанного (до 5 А·час/л – 4 и конечный раствор второй серии – 5)

Существенно отметить, что, судя по изменениям спектров поглощения в процессе выдержки электролита в течение длительного периода, состав раствора претерпевает изменения. В частности, пик поглощения при $\lambda = 716$ нм «размывается» и увеличивается поглощение в области 620–640 нм (рис. 4).

В процессе проработки снижается пик поглощения при $\lambda = 531$ нм (что соответствует изменению концентрации цитратного комплекса кобальта) и практически исчезает пик поглощения при $\lambda = 716$ нм (рис. 4).

Влияние степени проработки электролита на морфологию и состав покрытий. Как указывалось выше, в экспериментах для заданного (исходного) состава электролита (и температуры) была использована постоянная плотность тока электроосаждения, равная 1 А/дм^2 . Из поляризационной кривой, полученной для исходного состава электролита (непроработанного) (рис. 5), видно, что эта плотность тока близка к плотности предельного тока. Природа этой плотности тока специально не исследовалась, однако если учесть, что кривая, приведенная на рис. 5, получена в перемешиваемом электролите, и предположить, что измеряемый ток (в области предельного) является диффузионным, то при наличии перемешивания величина предельной плотности тока должна возрасти. Следовательно, при фиксированной плотности тока электроосаждения должна изменяться морфология поверхности, поскольку при наличии перемешивания электроосаждение будет проводиться при $i < i_{lim}$ (где i_{lim} – плотность катодного предельного тока диффузии).

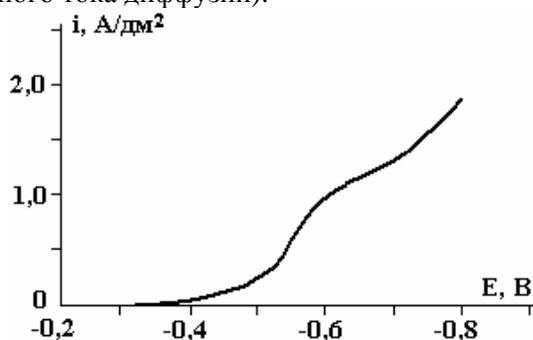


Рис. 5. Поляризационная кривая катодного индуцированного электроосаждения из исследуемого электролита (потенциал приведен относительно насыщенного Ag/AgCl электрода)

Действительно, при наличии перемешивания (рис. 6,а,б) морфология получаемой поверхности существенно отличается от наблюдаемой после электроосаждения при той же плотности тока, но в отсутствие перемешивания (рис. 6,в). В последнем случае наблюдается образование покрытия со «сфероидальной» структурой. В то время как в первых двух случаях она более «кристаллична». Наблюдаемый эффект достаточно хорошо известен в практике как электроосаждения, так и электрорастворения (см., например, [14]). В этих случаях при $i < i_{lim}$ наблюдается ярко выраженная кристалличность, а при $i \geq i_{lim}$ имеет место более равномерное электроосаждение (электрорастворение), поскольку в этом случае основное сопротивление переносу сосредоточено внутри диффузионного пограничного слоя. Это приводит к получению более гладких поверхностей (вплоть до полирования их). Визуально это проявляется в том, что покрытия, получаемые при электроосаждении в отсутствие перемешивания (при используемой плотности тока), были блестящими, а при наличии – матовыми.

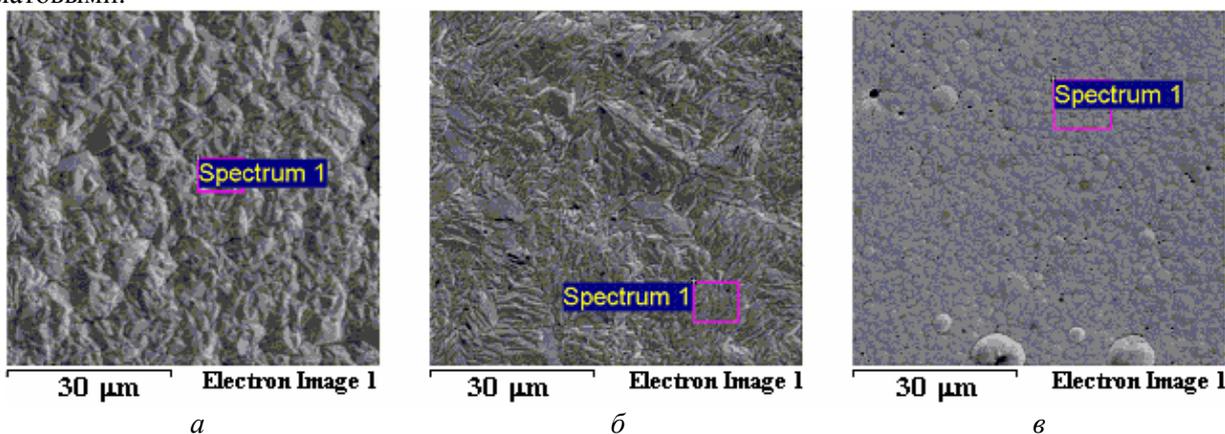


Рис. 6. Микрофотографии поверхности сплавов Co-W, полученные при 1 А/дм^2 после $3,2 \text{ А·час/л}$ для I (а), II (б) и III (в) серий экспериментов

Однако не только морфология покрытий изменяется при наличии перемешивания. Существенно изменяется их состав (рис. 7, 8). Наличие перемешивания, увеличивающего (видимо) значение предельного тока, приводит к снижению концентрации вольфрама в покрытии (рис. 7) и увеличению концентрации кобальта (рис. 8). Следует при этом подчеркнуть, что до определенных (достаточно высоких) значений Q концентрация вольфрама в покрытии растет с увеличением Q , а кобальта – снижается (либо близка к постоянной) (рис. 7, 8).

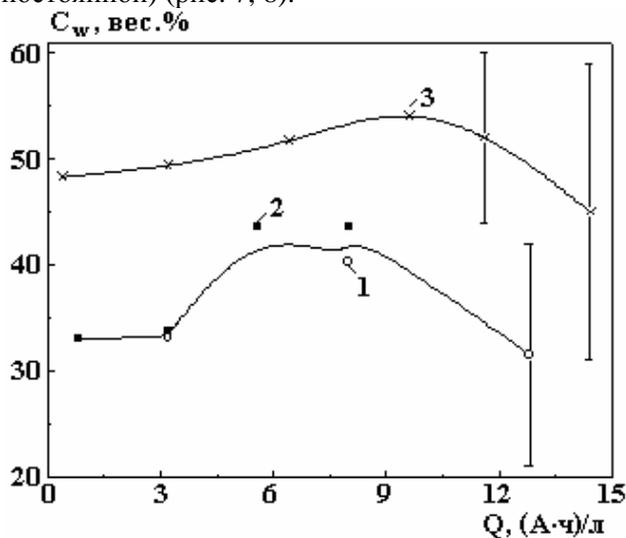


Рис. 7. Изменение концентрации вольфрама в покрытии в зависимости от степени проработки электролита

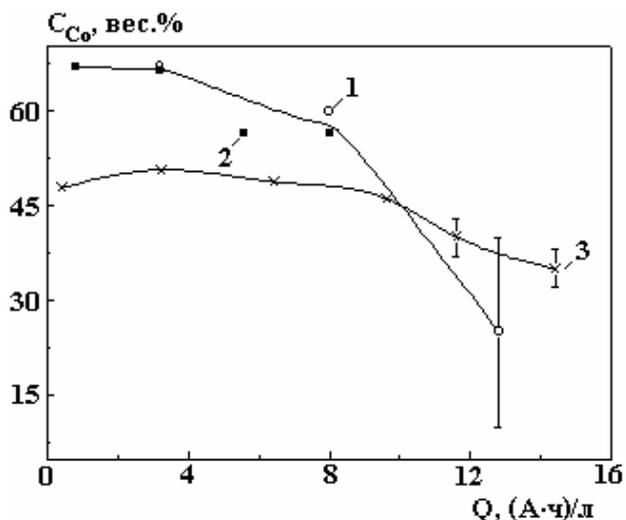


Рис. 8. Изменение концентрации кобальта в покрытии в зависимости от степени проработки электролита

Причины изменения состава покрытий с перемешиванием электролита будут рассмотрены ниже при обсуждении возможного механизма индуцированного соосаждения кобальта и вольфрама. Однако очевидно, что рост содержания вольфрама в сплаве с ростом Q и снижение концентрации кобальта обусловлены резким изменением концентрации цитрата кобальта в сравнении с вольфраматом в процессе проработки. Действительно, если учесть, что состав покрытий близок к стехиометрическому для Co_3W [9], то очевидно, что концентрация кобальта должна убывать в растворе с существенно большей скоростью, чем вольфрама. Это подтверждают и измерения концентрации электролита. Так, если после ~ 10 А·час/л концентрация WO_4^{2-} в растворе уменьшается до $\sim 0,16$ моль/л, то концентрация Co^{2+} – до $0,065$ моль/л (рис. 1, 2; I серия экспериментов).

Анализируя полученные данные, можно утверждать, что они внутренне непротиворечивы. Это подтверждается также фактом, что и концентрация кобальта в растворе и в покрытии, а также концентрация вольфрама в покрытии не зависят от объемной плотности тока (разница для разных серий эксперимента вызвана исключительно наличием либо отсутствием перемешивания). Последний вывод подтверждается данными табл. 2, в которой приведены результаты исследования состава покрытий, полученных при $Q = const$ (3,2 А·час/л). Видно, что изменения наблюдаются только при пе-

реходе к III серии экспериментов, в которой перемешивание при осаждении на индикаторный электрод отсутствовало.

Таблица 2. Состав покрытий (вес. %), полученных в электролите после его проработки до $Q = 3,2 \text{ А}\cdot\text{час/л}$

№	Серия экспериментов	W	Co
1	I	$33,1 \pm 1,0$	$66,9 \pm 0,9$
2	II	$33,7 \pm 0,2$	$66,3 \pm 0,2$
3	III	$49,4 \pm 0,9$	$50,6 \pm 0,9$

Влияние изменения состава электролита на выход по току. Разница в условиях электроосаждения при наличии и отсутствии перемешивания проявляется также в изменении выхода по току электроосаждения (рис. 9). При принятой величине электрохимического эквивалента ($0,311 \text{ мг/кл}$ [7]) она была существенно выше при наличии перемешивания. В этом случае она достигала $\sim 87\%$. В отсутствие перемешивания максимальная величина выхода по току была $\sim 75\%$. Кроме того, величина выхода по току η не зависела от объемной плотности тока (совпадение значений для I и II серий экспериментов (рис. (9)) и уменьшалась при увеличении Q , причем в большей степени для случая отсутствия перемешивания при электроосаждении.

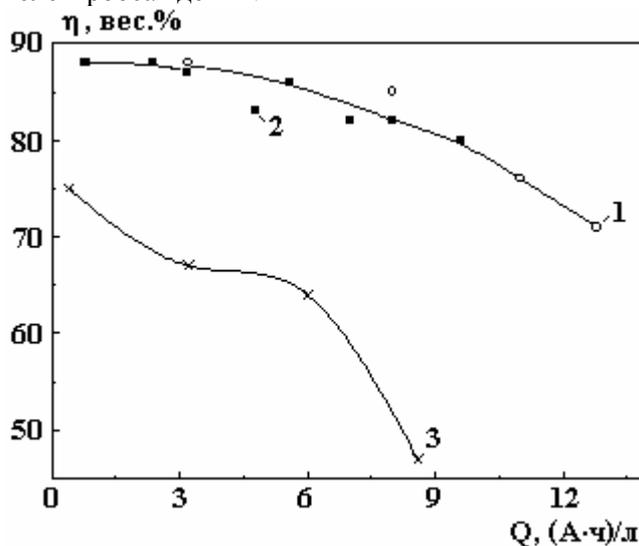


Рис. 9. Влияние степени проработки электролита на выход по току

Причину наблюдаемых изменений можно понять, если принять ранее уже выдвинутую гипотезу (см. предыдущий раздел), согласно которой наблюдаемый катодный предельный ток (рис. 5) является предельным диффузионным, а при $i > i_{lim}$ имеет место побочная реакция выделения водорода (разложения воды). Тогда увеличение i_{lim} при $i = const$ должно снижать выход по току водорода и увеличивать выход по току металла, что и наблюдается в эксперименте. Соответственно разбавление электролита по основным компонентам раствора (цитрату кобальта и вольфрамату) вследствие его проработки должно снижать величину i_{lim} , а следовательно, снижать выход по току металла и увеличивать выход по току побочной реакции, что также наблюдается в эксперименте (рис. 9). Изложенные результаты анализа являются дополнительным косвенным подтверждением гипотезы о том, что наблюдаемая предельная плотность тока является диффузионной.

Микротвердость покрытий. Приведенные на рис. 10 результаты измерений микротвердости получаемых поверхностей хорошо коррелируют с результатами предыдущих исследований, а также с представленными в настоящей работе данными об изменении состава покрытий с изменениями условий электролиза. Эти данные свидетельствуют о том, что наблюдается ярко выраженная корреляция между концентрацией вольфрама в сплаве и микротвердостью покрытия. Действительно: а) при увеличении концентрации вольфрама в поверхностном слое в отсутствие перемешивания по сравнению с покрытиями, полученными при его наличии, растет и его микротвердость (по крайней мере, до определенных значений Q) (ср. результаты, приведенные на рис. 7 и рис. 10); б) при увеличении степени проработки (до определенного предела) растут концентрация вольфрама и микротвердость (независимо при наличии или отсутствии перемешивания) (рис. 7, 10).

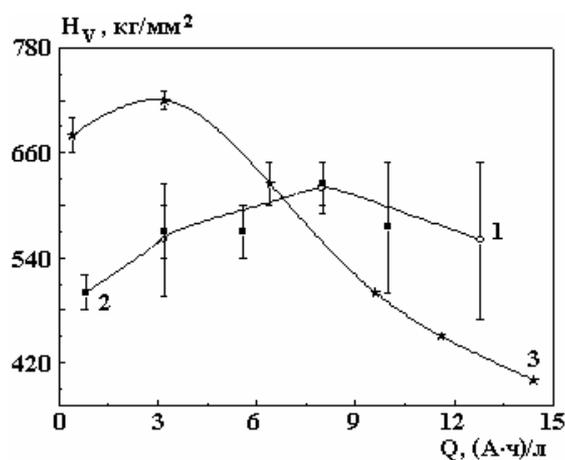


Рис. 10. Влияние степени проработки электролита на микротвердость покрытий

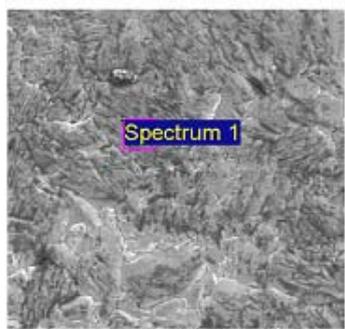
Следует указать на вполне допустимую точность определения микротвердости, поскольку она совпадает (в пределах ошибки измерений) для измерений с различными объемными плотностями тока (рис. 10). Так как и состав покрытий не зависит от объемной плотности тока (рис. 7, 8), то очевидно наличие корреляции между содержанием вольфрама в сплаве и микротвердостью покрытий. Видно, однако, что при достаточно высоких Q микротвердость снижается с ростом степени проработки электролита. Это наблюдается при $Q > 8$ А·час/л при наличии перемешивания (*I* и *II* серии) и при $Q > 4$ А·час/л при его отсутствии (*III* серия).

Следует также отметить, что для покрытий, полученных при наличии перемешивания, значения микротвердости не зависели от величины нагрузки, что свидетельствует об их однородности (по глубине). Покрытия же, полученные в отсутствие перемешивания, были менее однородными. Значения микротвердости, измеренные при нагрузке 50 г, были на $\sim 20\%$ выше, чем для нагрузки, вдвое большей (на рис. 10 приведены значения, полученные при нагрузке 50 г). Следует учесть также, что шероховатость покрытий, полученных при наличии перемешивания, была более высокой, чем в его отсутствие. Это также могло сказываться на полученных значениях микротвердости.

Выше было показано, что осаждение при наличии перемешивания происходило при $i < i_{lim}$, в то время как в его отсутствие при $i \sim i_{lim}$ (при малых Q). Кроме того, очевидно, что изменение концентрации вольфрамата и цитрата кобальта в процессе проработки должно снижать i_{lim} , причем это снижение должно сказываться на процессе в большей степени при отсутствии перемешивания. Именно по этой причине рост Q в этих условиях существенно снижает выход по току (рис. 9), а также микротвердость (рис. 10).

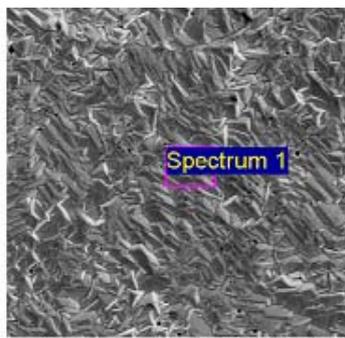
Как видно из результатов исследования морфологии поверхности при наличии перемешивания вплоть до ~ 8 А·час/л, она практически не изменяется, а в состав покрытий входят только вольфрам и кобальт, причем концентрация вольфрама увеличивается с ростом степени проработки (рис. 11,а,б). При $Q \sim 13$ А·час/л состав электролита изменяется настолько, что о качественном электроосаждении не может быть речи (рис. 11,в). В этом случае уменьшается не только микротвердость, но и имеет место существенная ее неоднородность по осаждаемой поверхности (рис. 10).

В отсутствие перемешивания (несмотря на то что поверхность в отличие от полученной при перемешивании является обогащенной вольфрамом (рис. 7) и более гладкой (рис. 6,в, рис. 12,а,б)) при определенной степени проработки на ней возникают участки с увеличенным содержанием углерода (а также кислорода и других компонентов раствора), причем количество таких участков растет с увеличением степени проработки (рис. 12). Сравнение результатов элементного анализа, приведенных на рис. 12, а также значений микротвердости (рис. 10) показывает, что наличие таких участков поверхности обусловлено «захватом» компонентов электролита и является причиной снижения микротвердости в условиях осаждения при $i \approx i_{lim}$. Как видно из микрофотографий и результатов анализа поверхности, на основной поверхности сплава осаждаются кобальт и вольфрам, а повышенное содержание углерода и других компонентов раствора имеет место только в определенных точках. Очевидно, что осаждение в условиях $i \approx i_{lim}$ является оптимальным с точки зрения состава покрытий и их физических свойств, однако оно одновременно и максимально чувствительно к изменениям состава электролита в процессе его проработки. Если же осаждение проводить при $i < i_{lim}$, то: а) концентрация вольфрама в покрытии и микротвердость будут иметь более низкие значения; б) будет наблюдаться более высокий выход по току; в) механические свойства покрытий будут менее чувствительны к изменению состава раствора.



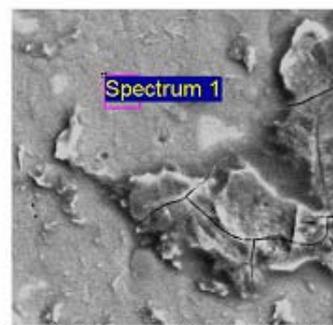
30 μm Electron Image 1

Element	Weight %	At %
Co K	66.70	86.21
W M	33.30	13.79
Total	100.00	100.00



30 μm Electron Image 1

Element	Weight%	At %
Co K	56.02	79.90
W M	43.98	20.10
Total	100.00	100.00



30 μm Electron Image 1

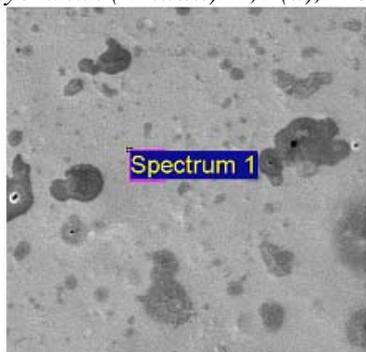
Element	Weight%	At %
C K	5.14	18.98
O K	11.21	31.08
Na K	4.96	9.57
S K	1.24	1.71
Fe K	1.67	1.33
Co K	37.26	28.04
W M	38.53	9.29
Total	100.00	Total

a

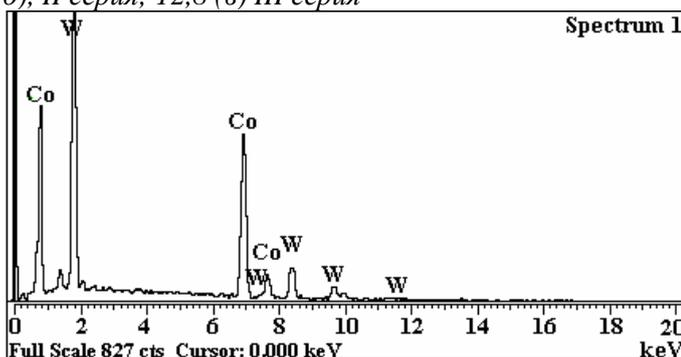
б

в

Рис. 11. Микрофотографии и содержание элементов в покрытиях, полученных в электролите после пропускания (А-час/л): 0,8 (а), II серия, 8,0 (б), II серия; 12,8 (в) III серия

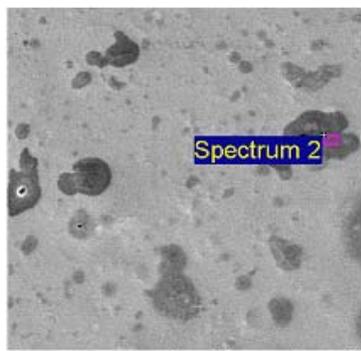


10 μm Electron Image 1

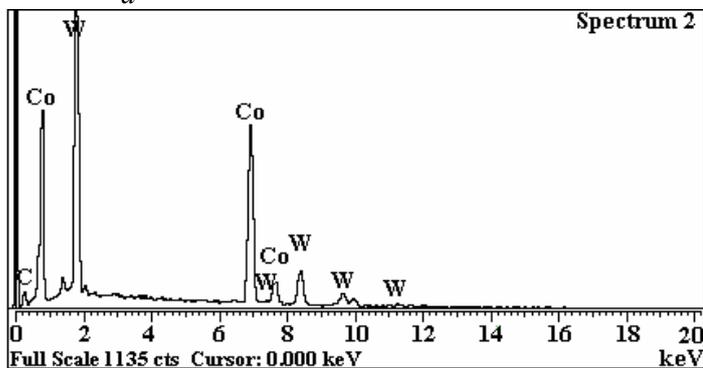


Element	Weight%	Atomic%
Co K	47.73	74.01
W M	52.27	25.99
Total	100.00	

a

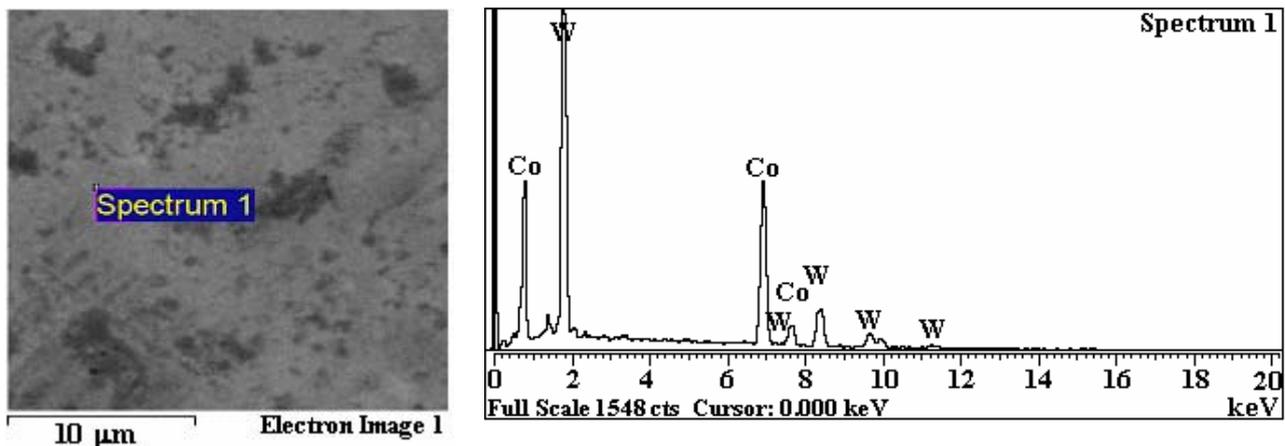


10 μm Electron Image 1



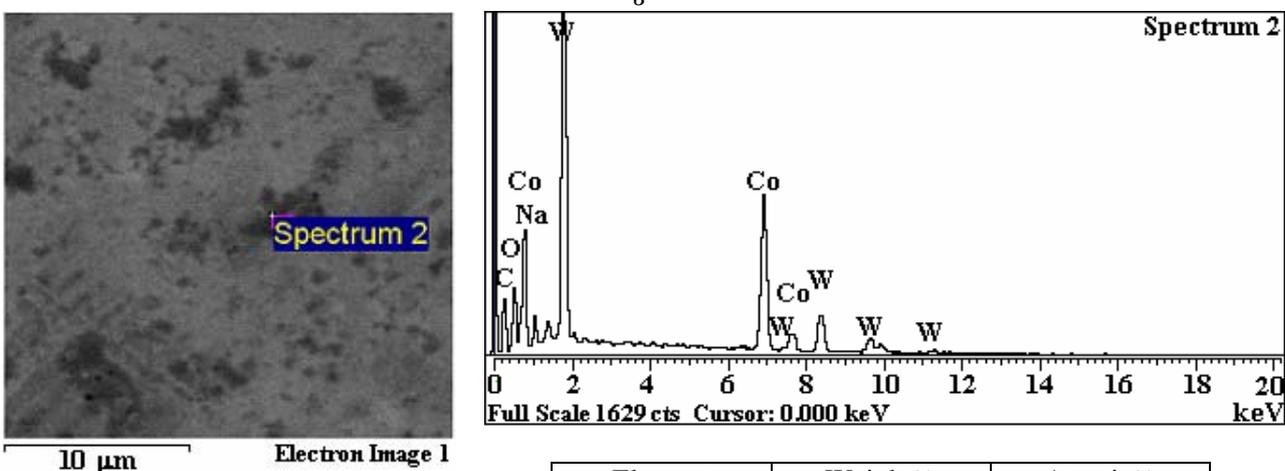
Element	Weight%	Atomic%
C K	4.93	27.87
Co K	47.23	54.45
W M	47.84	17.68
Total	100.00	

б



Element	Weight%	Atomic%
Co K	44.16	71.15
W M	55.84	28.85
Totals	100.00	Totals

6



Element	Weight%	Atomic%
C K	14.47	45.38
O K	9.06	21.33
Na K	2.34	3.84
Co K	32.88	21.01
W M	41.24	8.45
Totals	100.00	

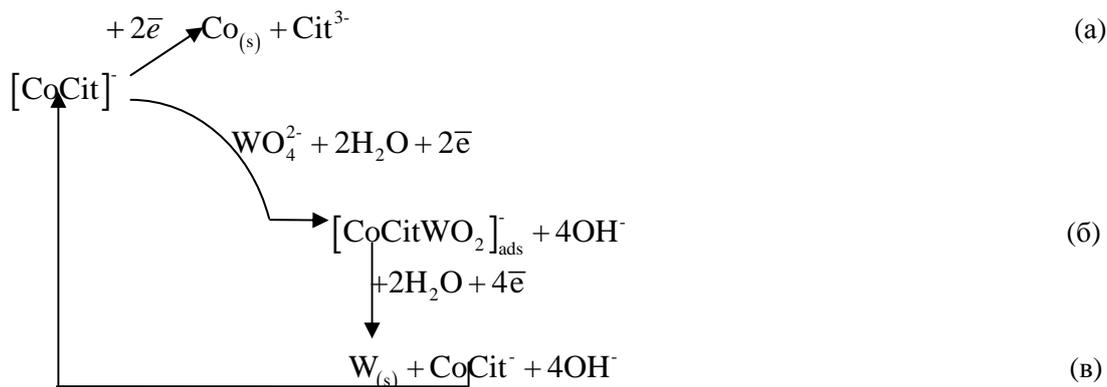
2

Рис. 12. Микрофотографии, содержание элементов в покрытиях и их спектральные характеристики, полученные при электроосаждении из исследуемого электролита (III серия экспериментов) после пропускания (A час/л): 6,4 (а, б), 11,6 (в, г). Анализируемые участки поверхности сплавов указаны на микрофотографиях

Качественным показателем того, что электроосаждение происходило при $i \sim i_{lim}$ или при $i < i_{lim}$, является внешний вид покрытий. В первом случае покрытие является блестящим, а во втором – матовым.

О взаимосвязи механизма электроосаждения состава, морфологии и механических свойств вольфрам-кобальтовых покрытий. Наблюдаемые особенности влияния условий электроосаждения на состав и свойства получаемых осадков могут быть интерпретированы, если известен механизм индуцированного соосаждения. Применительно к использованному составу электролита и условиям получения сплавов обнаруженные особенности (влияние перемешивания, изменение состава, морфологии и свойств покрытий с изменением степени его проработки) могут быть объяснены, если принять механизм Подлахи-Ландольта [15]. Согласно этому механизму цитрат металла группы железа (в данном случае цитрат кобальта $[CoCit]^-$) играет двойную роль. Во-первых, из него идет непосредственное осаждение кобальта, а во-вторых, он играет роль катализатора электроосаждения соосаждаемого ком-

понента (в данном случае вольфрама). Применительно к получению сплава Co-W схема выглядит следующим образом [15]:



Учитывая, что параллельно имеет место реакция выделения водорода, следует записать:



Как отмечается в [15], представленные выше реакции не более чем схемы и не отражают, например, точного состава участвующих в процессе комплексных ионов, в том числе и промежуточно-адсорбированного гетерокомплекса $[\text{CoCitWO}_2]^-$. Однако представленная схема показывает, что:

а) соотношение скоростей конкурирующих реакций (а) и (б, в) будет определять соотношение компонентов в сплаве;

б) перемешивание будет увеличивать парциальный ток той стадии, которая является более быстрой, потому что в этом случае возможны концентрационные ограничения скорости суммарного электрохимического процесса.

Если принять, что более быстрой является реакция (а), то при достаточно высокой общей скорости процесса (плотности тока) эта стадия будет ограничиваться скоростью диффузии и наблюдаемый предельный диффузионный ток (рис. 5) будет определяться скоростью подвода цитратного комплекса кобальта, а при $i = i_{lim}$ поверхностная концентрация комплекса будет определяться скоростью его регенерации в соответствии с реакциями (б) и (в). Иными словами, скорость перемешивания будет увеличивать скорость реакции (а), парциальный ток этой реакции и соответственно содержание кобальта в сплаве за счет уменьшения содержания вольфрама, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, можно считать установленным, что наблюдаемые значения i_{lim} являются предельными диффузионными токами по реакции (а), то есть определяются скоростью доставки CoCit^- к электродной поверхности. При $i < i_{lim}$ (в описываемых ниже экспериментах – при наличии перемешивания) помимо увеличения содержания кобальта в сплаве должна изменяться структура сплава. В этом случае при $i < i_{lim}$ наряду с образованием Co_3W (вследствие совместного протекания реакций (а – в)) будет образовываться кристаллический кобальт, что подтверждается данными, приведенными в [9], в которой показано, что в описываемых условиях (электролит, температура, электроосаждение при $i = 1 \text{ A/дм}^2$) наряду с Co_3W в состав покрытий входит кристаллический кобальт, а при электроосаждении плотностью тока $i > 1 \text{ A/дм}^2$ он отсутствует и наблюдается аморфизация покрытия.

Очевидно, что особенности морфологии покрытий (рис. 6, визуальные наблюдения, свидетельствующие о получении блестящих или матовых поверхностей) являются косвенным подтверждением механизма (а – в) при условии, что стадия (а) является диффузионно контролируемой.

В процессе длительной проработки электролита происходит уменьшение концентрации, прежде всего кобальта, в растворе вследствие того, что его больше в сплаве (в атомных процентах). Следовательно, i_{lim} должен снижаться, а в процессе проработки будет снижаться выход по току (рис. 9, причем в максимальной степени при отсутствии перемешивания, поскольку в этом случае его величина меньше). Значения выхода по току сплава должны быть меньшими в случае отсутствия перемешивания, поскольку в этом случае снижается значение i_{lim} и увеличивается доля реакции (г).

Кажется очевидным, что как с точки зрения достижения минимальной шероховатости поверхности, так и с точки зрения получения более высоких значений микротвердости, а возможно, и

коррозионных характеристик поверхности целесообразно проводить электроосаждение при $i \approx i_{lim}$ (в используемом электролите). Однако одновременно это приводит к более жестким требованиям применительно к изменению состава электролита, и прежде всего концентрации кобальта, определяющей величину i_{lim} . Обычно в практике электроосаждения целесообразно использовать рабочие плотности тока приблизительно вдвое меньшие предельных диффузионных [16], поскольку при $i \rightarrow i_{lim}$ наблюдается дендритообразование, а при $i > i_{lim}$ идет образование порошков. Очевидно, что этот вывод не распространяется на практику индуцированного соосаждения.

Жесткость требований к изменению состава проявляется, в частности, в том, что если осаждение происходит при $i \approx i_{lim}$ (в нашем случае – в отсутствие перемешивания при $i = 1 \text{ А/дм}^2$), то резко ограничивается допустимая степень проработки электролита без его корректировки. В описанных выше экспериментах это значение $Q \approx 4 \text{ А}\cdot\text{час/л}$. При этом концентрации кобальта и вольфрамата изменяются незначительно и близки друг к другу ($\sim 0,16$ и $0,14$ моль/л соответственно). При $Q > 4 \text{ А}\cdot\text{час/л}$ i_{lim} значительно снижается, что приводит к ухудшению качества покрытий (рис. 11, 12) и их микротвердости (рис. 10). Использование перемешивания и рабочей плотности тока, равной 1 А/дм^2 , обеспечивает возможность существенно расширить область допустимых значений степени проработки электролита без его корректировки (до $\sim 10 \text{ А}\cdot\text{час/л}$). При таких степенях проработки концентрация цитрата кобальта снижается настолько, что получение качественных покрытий невозможно (см. рис. 11, в).

Что же касается наблюдаемых аномалий изменения концентраций соли кобальта и вольфрамата (снижение в процессе выдержки в электролите без пропуска тока и рост в процессе электролиза, рис. 1, 2), то можно предположить, что восстановление WO_4^{2-} цитратом кобальта до гетерокомплекса (гетерокомплексов) может происходить не только электрохимически (реакция (б)), но и химически. Тогда при электролизе возможно его анодное окисление с образованием WO_4^{2-} и CoCit^- (то есть протекание реакции (б) в обратном направлении). Если это действительно имеет место, то выход по току такой реакции должен уменьшаться при увеличении анодной плотности тока, поскольку при повышении i_a будет наблюдаться преимущественное выделение кислорода на угольном аноде. Следовательно, область значений Q , при которых наблюдается рост концентрации WO_4^{2-} в электролите, будет уменьшаться при снижении анодной плотности тока. Именно этот эффект наблюдается в эксперименте (рис. 2), поскольку во *II серии экспериментов* (по сравнению с *I серией*) была снижена объемная плотность тока. Это означало, что при одной и той же площади анодной поверхности плотность анодного тока была ниже.

Возможный механизм восстановления предполагает, что образуемый по реакции (б) (или химически) комплекс может быть и комплексом с переносом заряда. Предложенный механизм является гипотезой, и для ее проверки необходимы дальнейшие исследования. Это же касается и доказательства природы катодного предельного тока. Для подтверждения необходимы измерения в контролируемых гидродинамических условиях.

Заключение

Проведено комплексное исследование состава цитратного электролита, применяемого для получения Co-W покрытий, содержащего (моль/л): сульфат кобальта (0,2), вольфрамат натрия (0,2), лимонную кислоту, борную кислоту (рН = 6,5) – как при его хранении, так и при длительном электролизе (до $Q \sim 17 \text{ А}\cdot\text{час/л}$) при наличии и отсутствии перемешивания. Показано, что при выдержке электролита без тока возможно образование гетерокомплексов, содержащих вольфрам и кобальт. Наличие таких компонентов (возможно, гетерополикомплексов) снижает определяемую концентрацию WO_4^{2-} и цитрата Co(II) в электролите, которая может увеличиваться при электролизе (до определенных значений Q) вследствие анодного их окисления с образованием WO_4^{2-} и Co(II).

Установлено, что перемешивание при $i = \text{const}$ (1 А/дм^2) значительно влияет на:

- а) состав сплава;
- б) морфологию покрытий;
- в) их микротвердость.

Наблюдаемые изменения являются следствием механизма индуцированного соосаждения, в качестве которого использован механизм Подлахи-Ландольта применительно к используемому составу электролита и режимам электролиза.

Показано, что оптимальными условиями электроосаждения являются такие, которые обеспечивают осаждение при плотности тока, соответствующей плотности предельного диффузионного тока восстановления цитрата кобальта. При этом достигаются: максимальная концентрация вольфрама в сплаве, полирование поверхности и максимальные значения микротвердости, однако осуществле-

ние таких условий электроосаждения очень чувствительно к изменению состава электролита в процессе его длительной проработки.

Авторы выражают благодарность Х. Цесиулису и С. Ющенко за полезные обсуждения результатов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner F. Electrodeposition of Alloys. New-York. Academic Press. Inc. 1963.
2. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
3. Podlaha T.J., Landolt D. Induced Codeposition I. Experimental Investigation of Ni – Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 885–892.
4. Donten M., Stojek Z. Pulse Electroplating of Rich-in Tungsten Thin Films of Amorphous Co-W Alloys // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. P. 665.
5. Ibrahim M.A.M., Abd El Kerim S.S., Moussa S.O. Electrodeposition of Nanocrystalline Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 627–633.
6. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron Alloys // Wear. 2003. V. 225. P. 917–923.
7. Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Силкин С.А., Ющенко С.П., Яхова Е.А. Электроосаждение аморфных сплавов Co-W: роль гидродинамических условий // Электронная обработка материалов. 2005. № 6. С. 86–91.
8. Grabco D.Z., Dikusar A.I., Petrenko V.I., Harea E.E., Shikimaka O.A. Micromechanical Properties of Co-W Alloys Electrodeposited under Pulse Conditions // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. V. 43. № 1. P. 11–17.
9. Tsyntsaru N.I., Belevskii S.S., Volodina G.F., Bersirova O.L., Yaponitseva 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. V. 43, № 5. P. 312–317.
10. Кублановский В., Берсирова О., Японцева Ю., Цынцару Н., Белевский С., Дикусар А. Импульсное электроосаждение сплавов кобальт-вольфрам из цитратного электролита, их коррозионные характеристики // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2007. № 6. С. 80–90.
11. Belevskii S., Dikusar A., Tsyntsaru N. Sliding and Wear-Resistance of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Coatings Dependence on Synthesis Parameters // Proc. of the Int. Conf. “BALTTTRIB 2007”, Akademia, Kaunas, 21-23 November 2007. P. 111–116.
12. Silkin S.A., Tin'kov O.V., Petrenko V.I., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. Electrodeposition of the Co-W Alloys: Role of the Temperature // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2006. № 4. P. 7–13.
13. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Т. 2. М.: Химия. 1969.
14. Datta M., Landolt D. On the Influence of Electrolyte Concentration, pH and Temperature on Surface Brightening of Nickel under ECM Conditions // J. Appl. Electrochem. 1977. V. 7. N 3. P. 247–252.
15. Podlaha T.J., Landolt D. Induced Codeposition II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. N. 3 P. 893–899.
16. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М: Янус-К., 1997.

Поступила 11.07.08

Summary

It was carried out a complex of research of citrate electrolyte composition applied for obtaining of Co-W films and containing (mol/l): cobalt sulphate (0,2), sodium wolframate (0,2), citric acid, sodium citrate, boric acid (pH = 6,5) both at its storage, and at long electrolysis (to Q ~ 17 A. hour/l.). Influence of degree of study, of electrolyte agitation and of current density volume on changes of its composition, and also films structure and their microhardness is shown. Observable changes are as a consequence of induced codeposition mechanism of Podlaha-Landolt concerning to the used electrolyte composition and electrolysis modes.