

# Размерный эффект скорости осаждения Co-W покрытий из цитратной ванны

В. А. Мырзак<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Институт прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Молдова,

<sup>b</sup>ГМФУ им. Николае Тестемичану, г. Кишинев, MD-2004, Молдова

e-mail: [vioricamirzac@mail.ru](mailto:vioricamirzac@mail.ru)

Поступила в редакцию 28.10.2022

После доработки 28.11.2022

Принята к публикации 30.11.2022

Показано, что при электроосаждении Co-W покрытий из цитратного электролита наблюдаются два типа размерных эффектов скорости процесса (зависимости скорости электроосаждения от размеров поверхности): микроэффект, обусловленный влиянием размеров микроэлектродов на плотность диффузионного тока, и макроскопический размерный эффект, связанный со структурой индуцирующего агента (цитратного комплекса кобальта).

*Ключевые слова:* индуцированное соосаждение, сплав кобальта с вольфрамом, размерные эффекты в электрохимии

УДК 541.138.2

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.6.37>

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к получению покрытий из сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) связан со свойствами и возможностями применения этих сплавов [1–2]. Электроосаждение таких сплавов относится к категории «индуцированного соосаждения», поскольку комплекс металла группы железа «индуцирует» осаждение тугоплавкого металла в сплав. До настоящего времени механизм электроосаждения таких сплавов относится к категории дискуссионных [1–5], что обуславливает повышенное внимание к экспериментальным исследованиям особенностей как их получения, так и формирования свойств.

При получении таких покрытий обнаружен и исследован макроскопический размерный эффект свойств [6–11]. Он заключается в том, что свойства получаемых слоев при заданных составе электролита, температуре, pH, плотности тока (потенциале) зависят также от площади поверхности электроосаждения. В связи с этим возникает проблема масштабного переноса от лабораторных испытаний к промышленной технологии. В цитированных выше работах наличие размерного эффекта проявлялось в различии свойств (микротвердости [6–11] и коррозионной стойкости [11]). На основе работы [12] можно было заключить, что размерный эффект может проявляться в скорости осаждения сплавов при индуцированном соосаждении, однако детально это не было исследовано.

В [13] было показано, что в электрохимии возможно проявление размерных эффектов

различного уровня: от характерных для микро- и нанообъектов до макроскопических размерных эффектов.

В настоящей работе приводятся результаты исследования размерных эффектов скорости осаждения в условиях индуцированного соосаждения на примере получения сплавов Co-W из цитратного электролита. С этой целью проводили осаждение на электроды с различной площадью поверхности, а скорость оценивали по массе осажденных слоев на основе количества электричества, затраченного на их анодное растворение. При этом использовали как микроэлектроды, на которые проводили осаждение, так и электроды с большой поверхностью.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение осуществляли в стандартной термостатируемой ячейке в условиях естественной конвекции. Для исследования использовали золотые дисковые электроды диаметром 10, 25, 50 мкм, платиновый дисковый электрод диаметром 500 мкм, а также платиновый проволочный электрод площадью 0,159 см<sup>2</sup>. Co-W сплав наносили при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> из электролита состава, г/л: CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 30; Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – 16,4; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 40; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NaO<sub>7</sub> – 110; NaCl – 30 при pH = 6,5 и температуре 25 и 80 °С.

Измерения проводили с использованием потенциостата MetrohmAutolab и его программного обеспечения NOVA 2.1.4. Поляризационные кривые регистрировали при температуре 25 и 80 °С в направлении от стационарного потен-

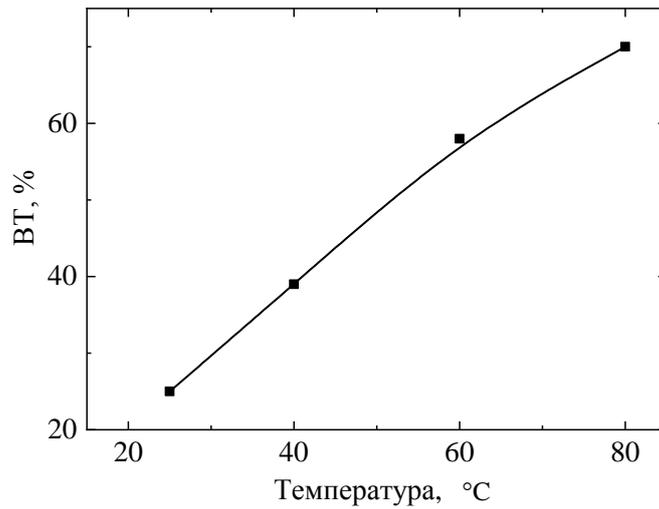


Рис. 1. Влияние температуры ванны на выход по току при осаждении Co-W покрытий на электроде площадью  $1 \text{ cm}^2$ .

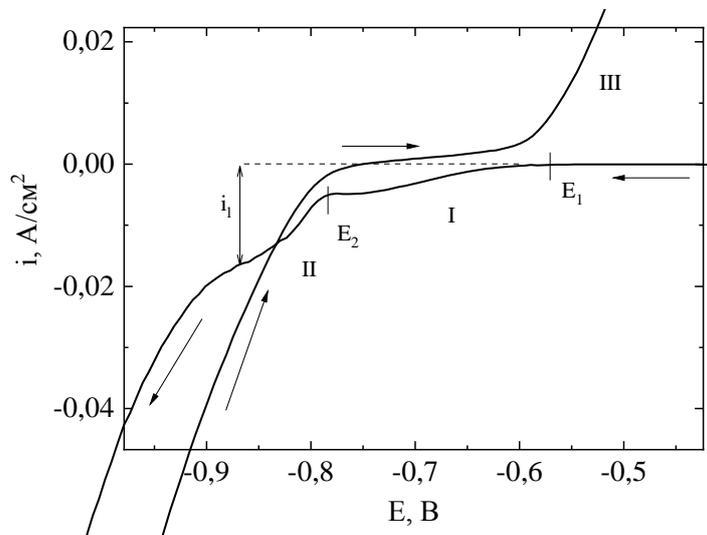


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма осаждения и растворения сплава Co-W из цитратной ванны при  $80^\circ\text{C}$  на электроде площадью  $S = 0,159 \text{ cm}^2$  при циклировании от  $+0,6 \text{ V}$  до  $-1,5 \text{ V}$  и обратно.

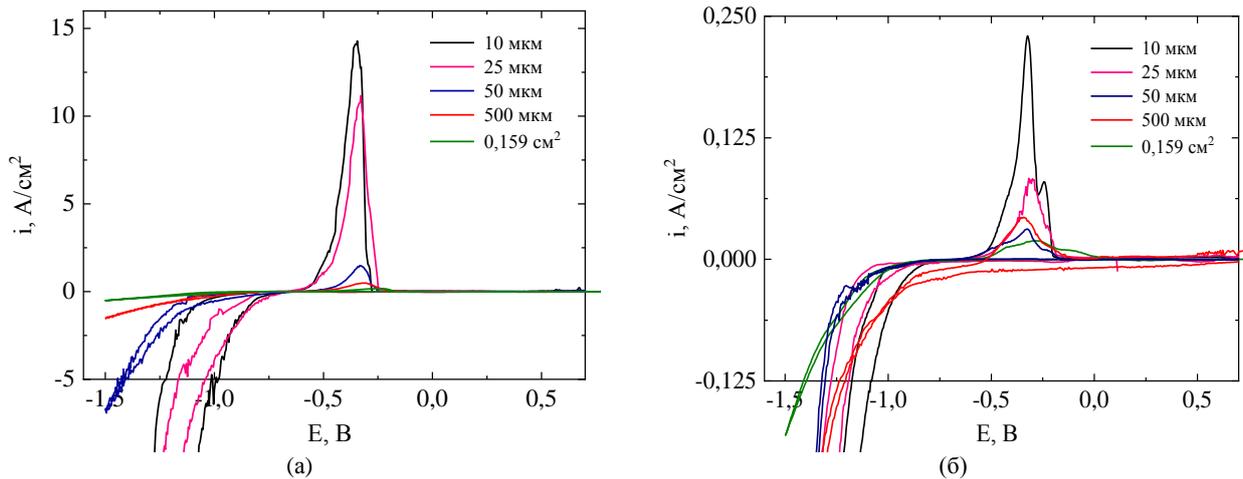


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма осаждения и растворения сплава Co-W из цитратной ванны при  $80^\circ\text{C}$  (а) и  $25^\circ\text{C}$  (б) на электродах диаметром 10, 25, 50, 500 мкм и с  $S = 0,159 \text{ cm}^2$  в цитратном электролите.

циала до  $-1,5 \text{ V}$  со скоростью сканирования  $10 \text{ мВ/с}$ . Циклическую вольтамперограмму (ЦВА) проводили от потенциала обесточенного электрода в направлении катодного ( $-1,5 \text{ V}$ ), а затем анодного ( $0,6 \text{ V}$ ) потенциалов. Все потенциалы приведены относительно насыщенного

$\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$  электрода сравнения, а платиновый электрод использовали в качестве вспомогательного. Проводили анодно-катодную подготовку платинового электрода перед измерением. Выдерживали его в 30% растворе азотной кислоты при напряжении  $1 \text{ V}$  с катодом

большой поверхности из платины в двухэлектродной ячейке. Затем выдерживали при 0,2 В до прохождения максимума катодного тока восстановления.

Для определения выхода по току (ВТ) осаждали Co-W сплав на медные подложки площадью 1 см<sup>2</sup>, на которые предварительно наносили никелевый подслоя (для улучшения адгезии) из электролита никелирования (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 240 г/л + HCl конц. (80%)) при плотности тока 30 мА/см<sup>2</sup>). Электроосаждение проводили в течение 60 с при использовании никеля в качестве анода. Толщина подслоя составляла ~ 0,5 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из результатов, приведенных на рис. 1, при электроосаждении Co-W покрытий повышение температуры ванны приводит к росту выхода по току, а следовательно, обеспечивает снижение возможного влияния побочных реакций образования сплава.

На рис. 2 выделены области потенциалов, отвечающих за процессы, происходящие на электроде при осаждении и растворении сплава Co-W из цитратного раствора. Области I и II связаны с получением сплава. В области I имеет место восстановление WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> до продукта в промежуточной степени окисления, что показано в [14] для Fe-W покрытий. Собственно, получение сплава происходит в области потенциалов II. Для этой области характерно наличие предельного тока  $i_l$  (рис. 2). Область I находится между потенциалами  $E_1$  и  $E_2$ . В конечном счете осаждение сплава происходит при потенциале, превышающем  $E_2$  (-0,78 В). Область III соответствует растворению сплава.

Из ЦВА, представленных на рис. 3, видно, что скорость электроосаждения (катодные ветви вольтамперограмм) увеличивается с уменьшением диаметра электрода во всем диапазоне использованных размеров электродных поверхностей. Для процесса растворения также наблюдается зависимость площади анодного пика, что соответствует количеству электричества, затраченного на анодное растворение, от размеров электрода, на котором произведено осаждение. При этом количество электричества существенно увеличивается с уменьшением катодной поверхности, что и является, по существу, размерным эффектом скорости осаждения сплавов Co-W.

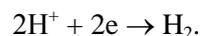
Причина наблюдаемых эффектов следует из поляризационных кривых, представленных на рис. 4. Как видно, скорость осаждения для электродов различных размеров ограничивается наличием предельных токов. В соответствии с результатами, приведенными в [14], осаждения

Fe-W сплавов из цитратного электролита являются токами смешанной кинетики (диффузионно-кинетическими). Наличие же диффузионной составляющей тока позволяет рассмотреть наличие размерного эффекта для диффузионного тока на микроэлектродах (уравнение (1)) [15, 16].

$$i_d = \frac{8}{\pi^2} \times \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \frac{4nFDc}{\pi r}. \quad (1)$$

Уравнение (1) представляет собой зависимость плотности диффузионного тока  $i_d$  от времени  $t$ , получаемую в потенциостатических условиях для микроэлектрода радиуса  $r$  при условии, что миграцией можно пренебречь;  $D$  – коэффициент диффузии восстанавливающегося иона,  $c$  – его концентрация;  $F$  – константа Фарадея. Видно, что плотность диффузионного тока должна существенно увеличиваться при уменьшении размеров электродной поверхности, что качественно подтверждается и результатами, представленными на рис. 4 и зависимостью количества электричества, затраченного на анодное растворение (рис. 3). Таким образом, наличие размерного эффекта электроосаждения (рис. 3) является следствием того, что предельные токи, зафиксированные на рис. 4, являются диффузионными.

В этом случае размерный эффект должен наблюдаться только для микроэлектродов, что и подтверждается экспериментами по электроосаждению при высокой температуре (рис. 5а). Очевидно, что этот «микроразмерный» эффект для электродов с поверхностью, превышающей поверхность диска диаметром 10 мкм, не наблюдается (рис. 5а). В то же время для экспериментов, выполненных при низкой температуре, отмечается зависимость величины плотности заряда, затраченного на анодное растворение, для всех исследованных поверхностей (рис. 5б). То есть наблюдается не только микро-, но и макроскопический размерный эффект [6–12]. Причина его, видимо, состоит в том, что в этом случае резко снижается выход по току процесса катодного осаждения (рис. 1). Снижение же выхода по току обусловлено включением в электродный процесс реакции выделения водорода, сопровождающейся подщелачиванием приэлектродного пространства:



Увеличение pH приэлектродного слоя для цитратных комплексов металлов группы железа приводит к их полимеризации [17]. А согласно [18], сплавы металлов группы железа осаждаются (имеет место индуцированное соосаждение) только при наличии комплексов в

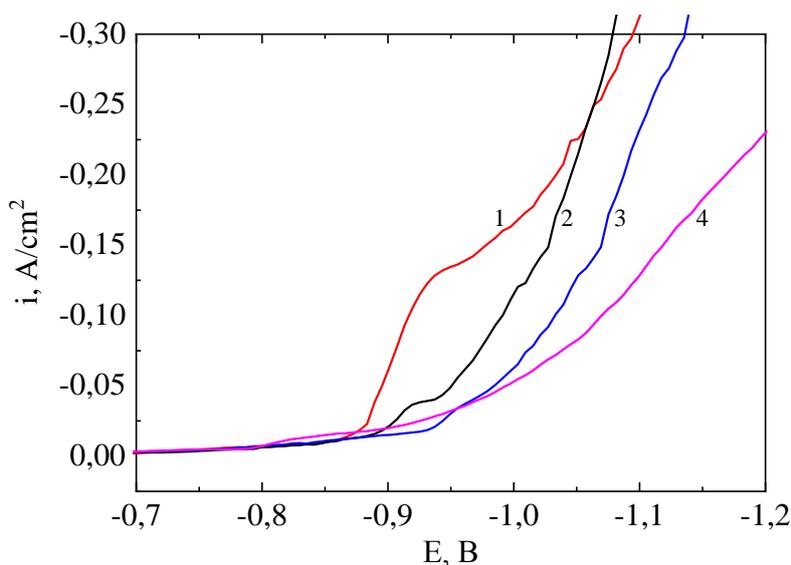


Рис. 4. Поляризационные кривые на электродах диаметром 10, 25, 500 мкм и площадью 0,159 см<sup>2</sup> в цитратной ванне при 80 °С.

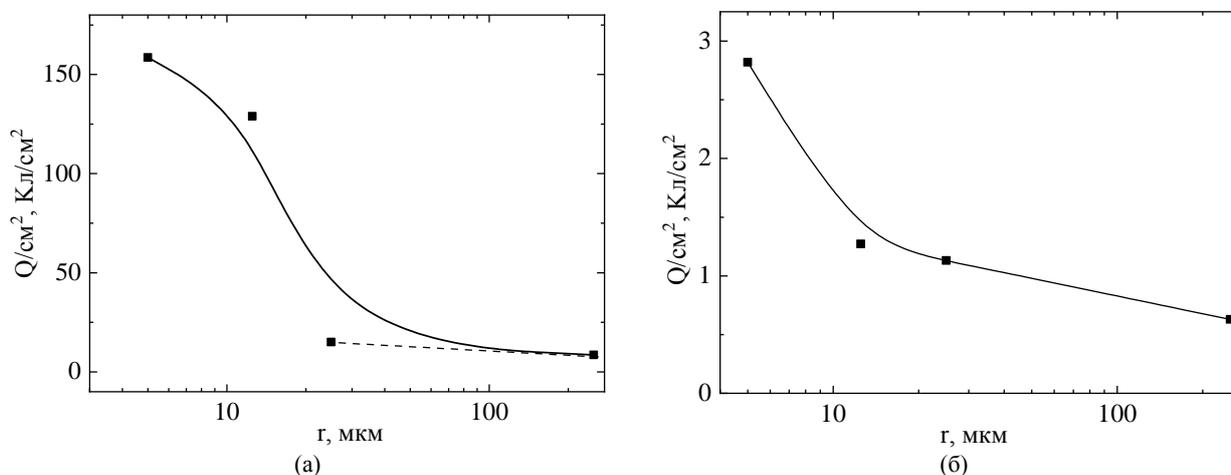


Рис. 5. Зависимость количество электричества, затраченного на растворение, от радиуса электрода при 80 °С (а) и 25 °С (б).

растворе с высокой молекулярной массой. Очевидно, что и макроскопический размерный эффект скорости осаждения Co-W сплавов из цитратной ванны также наблюдается по этой причине.

Таким образом, можно заключить, что при осаждении Co-W покрытий из цитратной ванны возможны два типа размерных эффектов скорости осаждения. Один из них проявляется только на микроуровне и связан с особенностями диффузионной кинетики на микроэлектродах. Другой же является макроскопическим размерным эффектом, аналогичным обнаруженным и описанным в [6–12]. Кроме того, ранее [19, 20] наличие размерного эффекта скорости осаждения было продемонстрировано для процесса электроосаждения меди в пирофосфатном растворе для нанообъектов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования демонстрируют наличие в цитратной ванне,

используемой для электроосаждения Co-W сплава, размерных эффектов скоростей электроосаждения. Эти размерные эффекты имеют различную природу. Это может быть размерный эффект, обусловленный диффузионной кинетикой электровосстановления, и, следовательно, с зависимостью диффузионного тока от площади поверхности, проявляющейся на микроэлектродах. Однако возможно существование и макроскопического размерного эффекта, обусловленного полимеризацией цитратного комплекса, что и было описано ранее [6–12] в виде макроскопического размерного эффекта свойств поверхности (микротвердости и коррозионной стойкости).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование финансировалось в рамках проекта ANCD (Moldova) 19.800 350.07. 06 A/BL Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physico-chemical methods and elaboration of their base.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz, N. and Gileadi, E., Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, *Mod. Aspect Electrochem.*, 2008, vol. 42, p. 191. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0\\_4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4)
2. Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Donten, M., Sort, J., et al., Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron – group metal, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 6, p. 491. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060038>
3. Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition: I. An Experimental investigation of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 889. <https://doi.org/10.1149/1.1836553>
4. Krasikov, A.V. and Krasikov, V.L., Mechanism for induced codeposition of alloys and some single refractory metals, *Известия Санкт-Петербургского гос. технол. инст. (технич. унив.)*, 2016, т. 37, с. 8. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.37.8>
5. Васько, А.Т., *Электрохимия молибдена и вольфрама*. Киев: Наукова думка, 1977. 170 с.
6. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntsaru, N. and Dikusar, 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. <https://doi.org/10.3103/S106837551503014X>
7. Gotelyak, A.V., Silkin, S.A., Yahova, E.A. and Dikusar, 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. <https://doi.org/10.1134/S1070427217040085>
8. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntsaru, N. and Dikusar, A.I., Electrodeposition of alloys of 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. <https://doi.org/10.3103/S1068375517010136>
9. Belevskii, S.S., Gotelyak, A.V., Silkin, S.A. and Dikusar, 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. <https://doi.org/10.3103/S1068375519010058>
10. 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. <https://doi.org/10.3103/S1068375520010020>
11. Myrzak, V., Gotelyak, A.V. and Dikusar, A.I., Size effects in the surface properties of electrodeposited alloys between iron-group metals and tungsten, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 4, p. 409. <https://doi.org/10.3103/S1068375521040128>
12. Danilchuk, V.V., Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Buravets, V.A., et al., The mechanical properties and rate of electrodeposition of Co-W alloys from boron-gluconate bath: Impact of anodic processes, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 11, p. 930. <https://doi.org/10.1134/S1023193518130116>
13. Petrii, O.A. and Tsirlina, G.A., Size effects in electrochemistry, *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol. 70, no. 4, p. 285. [https://doi.org/10.1070/RC2001v070n04\\_ABEH000639](https://doi.org/10.1070/RC2001v070n04_ABEH000639)
14. Belevskii, S.S., Silkin, S.A., Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., et al., The influence of sodium tungstate concentration in the electrode reactions at iron-tungsten alloy electrodeposition, *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 8, p. 981. <https://doi.org/10.3390/coatings11080981>
15. Shoup, D. and Szabo, A., Chronoamperometric current at finite disk electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, vol. 140, no. 2, p. 237. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(82\)85171-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(82)85171-1)
16. Galus, Z., *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, Ch. 5, New York: Horwood and Polish Sci. Publ. PWN, 1994.
17. Spiro, T.G., Bates, G. and Saltman, P., The hydrolytic polymerization of ferric citrate II. The influence of excess citrate, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, vol. 89, p. 5559. <https://doi.org/10.1021/ja00998a009>
18. Баранов, С.А., Дикусар, А.И., Кинетика электрохимической нанонуклеации при индуцированном соосаждении металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re), *ЭОМ.*, 2021, т. 57, № 5, с. 1. <https://doi.org/10.eom.2021.57.5.01>
19. Myrzak, V.A., Globa, P.G., Sidelinikova, S.P. and Dikusar, A.I., Size effect of the corrosion rate of a copper nanowires alloy. Part I. The corrosion potential variation, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 5, p. 412. <https://doi.org/10.3103/S1068375512050092>
20. Myrzak, V.A. and Dikusar, A.I., On size effect of rate of corrosion of copper nanowire ensemble. Part 2. Size effect of rate of corrosion of copper in pyrophosphate solution, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 2, p. 140. <https://doi.org/10.3103/S1068375516020083>

### Summary

It is shown that during the electrodeposition of Co-W coatings from a citrate electrolyte two types of size effects of the process rate (dependence of the electrodeposition rate on the surface dimensions) can be observed: a micro-effect due to the influence of microelectrode sizes on the diffusion current density and a macroscopic size effect associated with the structure of the cobalt complex.

*Keywords:* induced co-deposition, cobalt-tungsten alloy, size effects in electrochemistry