

Влияние площади поверхности на скорость электроосаждения, состав и микротвердость Co–W покрытий, осажденных из цитратной ванны

А. В. Готеляк^{a,*}, А. И. Дикусар^{a,b}

^aПриднестровский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко, г. Тирасполь, 3300, Молдова,

^bИнститут прикладной физики Молдавского госуниверситета, г. Кишинев, MD-2028, Молдова

*e-mail: alexgotelyak@gmail.com

Поступила в редакцию 16.06.2023

После доработки 18.08.2023

Принята к публикации 25.08.2023

На примере электроосаждения Co–W покрытий из цитратной ванны экспериментально доказано, что при масштабном переносе результатов исследования скорости процесса, состава и свойств (микротвердости) покрытий в гальваностатических условиях необходимо изменение объема ванны пропорционально изменению площади поверхности. В этом случае сохраняется токовая нагрузка на электролит, количественно определяемая величиной объемной плотности тока.

Ключевые слова: индуцированное соосаждение, электрохимическое получение сплавов, сплавы металлов группы железа с вольфрамом, размерные эффекты в электрохимии, цитратный электролит, масштабный перенос

УДК 544.65

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.01>

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к вольфраму и его сплавам обусловлен его свойствами. Вольфрам – самый тугоплавкий из существующих металлов; он и его сплавы представлены во многих сферах жизни человека: это электротехническая и химическая промышленность, автомобилестроение и аэрокосмическая отрасль [1]. Вольфрам способен образовывать сплавы с кобальтом, железом, никелем и другими металлами, может вступать в реакции с различными химическими элементами и тем самым устранять негативное действие некоторых из них (серы, фосфора) в сплавах, что очень важно для получения качественных сталей. Однако теоретически вольфрам, электродный потенциал которого более электроотрицателен, чем потенциал выделения водорода, не может быть выделен из водных растворов. Поэтому электролитическое выделение вольфрама из водных и водно-органических растворов представляется весьма проблематичным. Именно по этой причине разработка методов электрохимического получения покрытий из сплавов металлов группы железа не только с вольфрамом, но и с тугоплавкими металлами (Mo, Re) является принципиальной задачей для расширения спектра областей промышленности, где вольфрам можно применять, а также с целью удешевления получаемых покрытий [2–4].

Такое осаждение в современной электрохимии называется индуцированным соосаждением [5], так как комплекс металла группы железа (Fe, Co, Ni) индуцирует осаждение тугоплавкого металла в сплав [2–4, 6–9].

В процессе электроосаждения таких сплавов наблюдается ряд «аномалий», которые пока еще не всегда указываются в научных публикациях и справочной литературе. Ведь состав и свойства получаемых покрытий определяются не только составом электролита, pH раствора, током (электродным потенциалом), но и зависят от площади поверхности, на которую осуществляется осаждение (наблюдается макроскопический размерный эффект состава и свойств: микротвердости, коррозионной стойкости получаемых покрытий [10–17].

Соотношение величины пропускаемого тока к объему электролита, из которого осуществляется осаждение (I/V , А/л), носит название объемной плотности тока (ОПТ). Это крайне важно, когда речь идет о масштабировании процессов, то есть переходе от лабораторных ячеек к промышленным гальваническим участкам и цехам, что для возможности прогнозирования и управления свойствами получаемых покрытий требует учета не только вышеупомянутых величин (pH, I , t) но и ОПТ.

В работах [15–17] раскрывается одна из причин наличия поверхностного макроскопического размерного эффекта свойств покрытий – это формирование при электро-

осаждении оксид-гидроксидных пленок, а также наводороживание. Если осуществить удаление данного слоя (путем абразивного воздействия на поверхность или анодным растворением), то микротвердость повышается, коррозионная стойкость снижается, а влияние размерного эффекта нивелируется. Однако, такой тип макроскопического размерного эффекта не является единственным [18].

Основная задача данной работы – это управление размерным эффектом, то есть при фиксированной плотности тока управление зависимостью скорости осаждения, свойств покрытий от площади электроосаждения. Определяется влияние на свойства как плотности тока, i , А/см² (варьирование происходит при помощи изменения площади, на которую происходит осаждение), так и объемной плотности тока I_V , мА/л.

Величина ОПТ определяет скорость изменения концентрации металла-осадителя. Согласно закону Фарадея, она имеет вид [18]:

$$\frac{\Delta C}{\tau} = \frac{\eta \times E \times I}{V} = \frac{\eta \times E \times i \times S}{V}, \quad (1)$$

где I – ток; V – объем электролита; E – электрохимический эквивалент; η – выход по току; i – плотность тока; S – площадь поверхности; ΔC – разница концентраций; τ – время.

Изменение же концентрации комплекса металла-осадителя, являющегося индуцирующим агентом, является функцией времени:

$$\Delta C = \frac{\eta \times E \times i \times S \times \tau}{V}. \quad (2)$$

При выполнении (1) и (2) концентрация металла-осадителя в объеме электролита должна снижаться с увеличением ОПТ, времени и площади поверхности.

Поскольку при переходе на другую площадь поверхности меняется S (при поддержании плотности тока), то трансформируется скорость изменения концентрации металла осадителя и для поддержания постоянства состава и свойств необходимо V (объем электролита) модифицировать пропорционально изменению S , что экспериментально исследовано в настоящей работе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение осуществлялось из цитратного электролита, состав которого приведен в табл. 1 в условиях термостатирования.

Поддерживались гальваностатические условия при постоянной плотности тока 2,5 А/дм². Объемная плотность тока I/V , варьи-

ровалась от 25 до 625 мА/л изменением как площади поверхности электроосаждения в пределах 1–5 см², так и объема электролита от 200 мл до 1 л. Осаждение проводилось на медные подложки, на которые предварительно наносили никелевый подслоя из электролита никелирования при плотности тока 3 А/дм² в течение 60 с. Толщина подслоя составляла ~ 0,5 мкм и контролировалась продолжительностью электроосаждения в течение 1 мин. При электроосаждении в описанных выше условиях применяли нерастворимые графитовые аноды без разделения анодного и катодного пространств.

Состав покрытий определялся рентгенофлуоресцентным методом (Xenometrix, Migdal Haemek, Israel). В использованном варианте метода определялись только тяжелые элементы (Co, W, Cu, Ni – элементы подложки). Как правило, вследствие достаточно высокой толщины покрытий (~20–70 мкм) регистрировались только концентрации Co и W и их сумма принималась за 100%. (масс.). Наличие оксид-гидроксидных и наводороженных поверхностных слоев проявлялось при измерении микротвердости поверхности после обработки в различных условиях. Микротвердость определялась с использованием микротвердомера ПМТ-3 (индентор Виккерса) при нагрузке 100 г. В каждом случае проводили не менее 10 измерений в различных точках поверхности.

С учетом концентраций тяжелых элементов определяли выход по току (измерением массы покрытий). В гальваностатических условиях выход по току определяет скорость процесса осаждения. Время осаждения (и в гальваностатических и в потенциостатических условиях) варьировалось 0,5–2,5 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс электроосаждения в производственных, а также лабораторных условиях ведется в очень отличных друг от друга условиях по объему ванны и площади поверхности, на которую происходит осаждение. Поддерживаемый параметр (плотность тока) как взаимосвязь между величиной пропускаемого электричества и площадью поверхности не является единственным критически важным, поскольку значимую роль играет и соотношение площади поверхности и объема электролита (применительно к индуцированному соосаждению).

В ходе эксперимента сравнивались параметры получаемых поверхностей на площади 1 и 5 см². Из рис. 1 видно, что в широком диапазоне продолжительности электроосаждения значения выхода по току (ВТ) остаются практически

Таблица 1. Состав электролитов и температура электроосаждения

Состав	Концентрация, (моль/л)
	Со-В
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,2
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,2
H ₃ BO ₃	0,65
Лимонная кислота C ₆ H ₆ O ₇ ·H ₂ O	0,04
Цитрат натрия Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,25
pH	6,5
Температура, °С	80

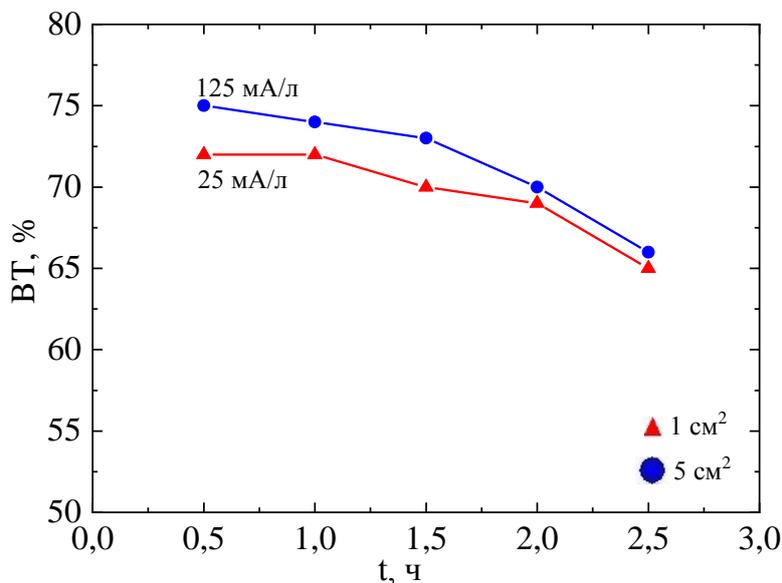


Рис. 1. Зависимость ВТ от продолжительности осаждения для разных площадей.

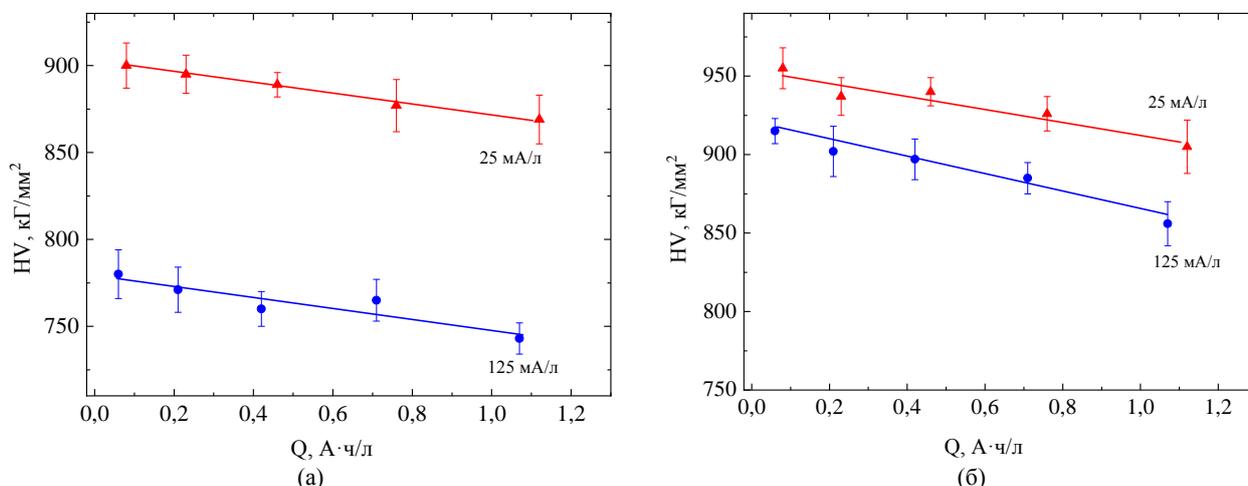


Рис. 2. Зависимость микротвердости покрытий от проработки; (а) – до полировки; (б) – после полировки.

одинаковы для различных площадей, хотя незначительное влияние площади поверхности все-таки имеет место.

Сравнивая значения микротвердости (рис. 2), видим незначительное ее снижение во времени, что связано с ростом проработки электролита (см. уравнение (2)). При этом до полировки (абразивная обработка со снятием 1–1,5 мкм поверхностного слоя) разница в значениях микротвердости, полученных при 25 и 125 мА/л, то есть на площади 1 и 5 см² соответственно достигает ~150 единиц по Виккерсу, после абра-

зивной обработки разница колеблется в диапазоне 3–8%.

Если продолжить увеличивать значения ОПТ, то разница в величине микротвердости исходных покрытий становится еще более существенной, что наглядно иллюстрирует рис. 3. Это происходит по причине образования оксид-гидроксидных слоев при высоких значениях ОПТ, так как скорость убыли сплавообразующих компонентов в приэлектродной области повышается, то имеет место химическое окисление компонентов сплава.

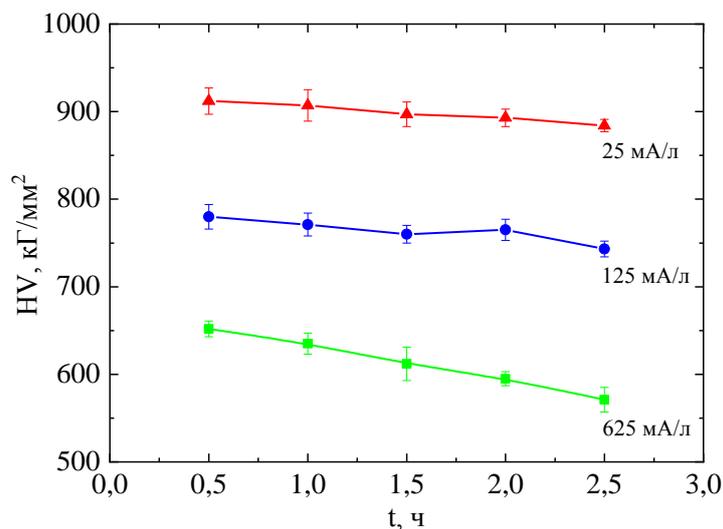


Рис. 3. Зависимость микротвердости покрытий (до полировки) от продолжительности осаждения для различных ОПТ.

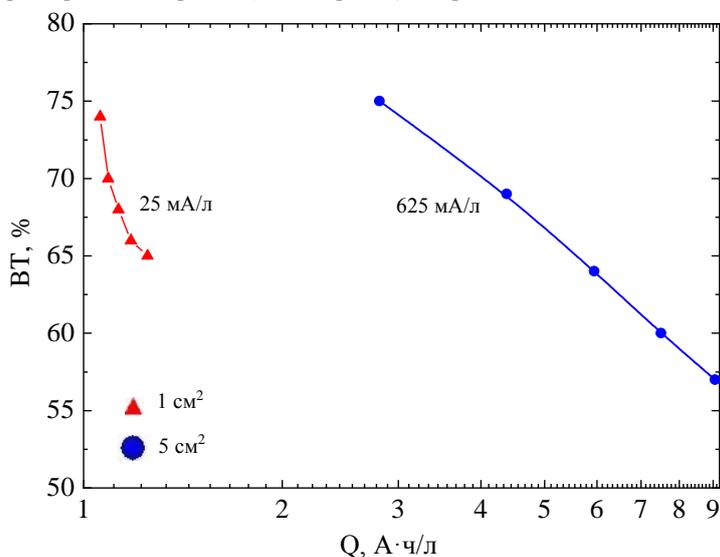


Рис. 4. Зависимость ВТ от проработки для площадей 1 см² (25 мА/л) и 5 см² (625 мА/л).

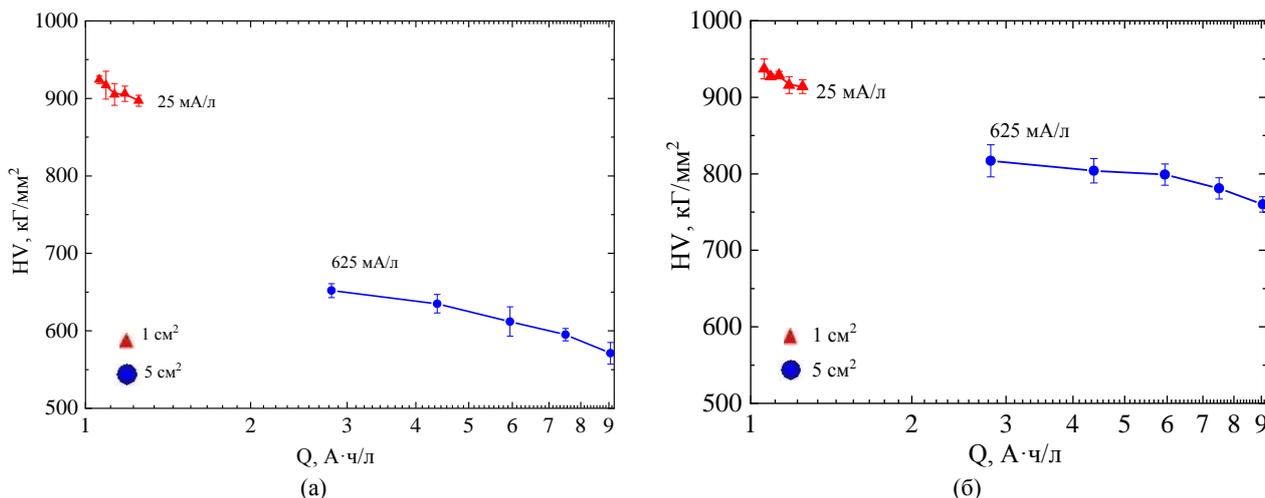


Рис. 5. Зависимость микротвердости покрытий при ОПТ 25 мА/л и 625 мА/л от проработки электролита; (а) – до полировки; (б) – после полировки.

Что касается значений выхода по току, то на малой площади (1 см²) снижение до значений 65% происходит при проработке электролита ~1,5 А·ч/л (рис. 4). Естественно, выход по току снижается при росте степени проработки электролита до 9 А·ч/л с 75 до 55%, но углы наклона кривых при различных значениях ОПТ

отличаются, что может свидетельствовать о необходимости «отдыха» электролита между циклами осаждения для восстановления баланса комплексов в нем участвующих.

Микротвердость покрытий, как видно из рис. 5, при высоких объемных плотностях тока (625 мА/л) увеличивается ~150–200 единиц

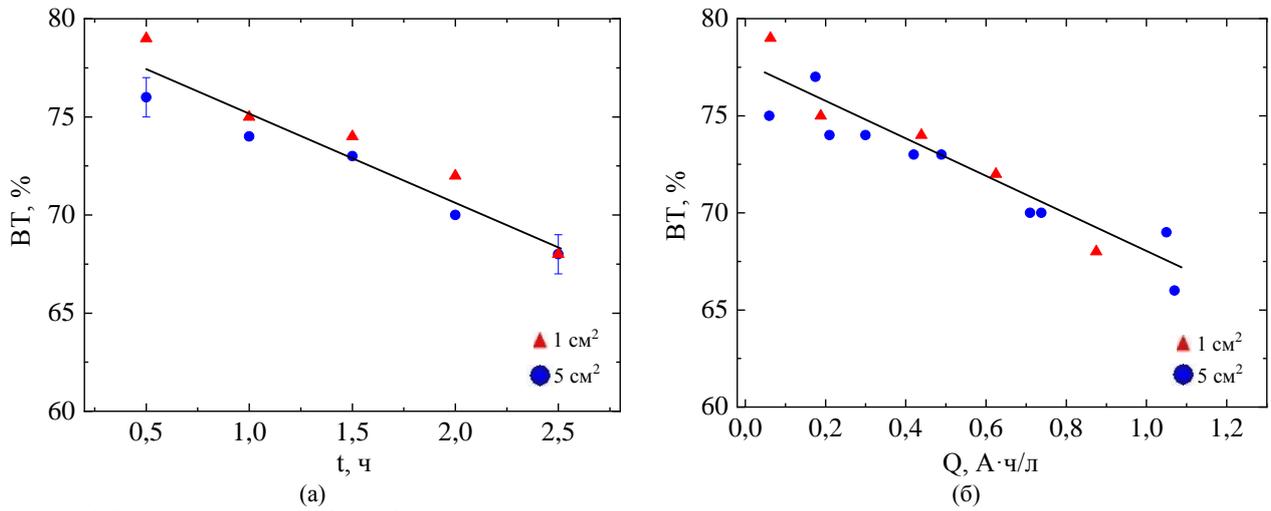


Рис. 6. Зависимость ВТ для ОПТ 125 мА/л: (а) – от продолжительности осаждения; (б) – от проработки электролита.

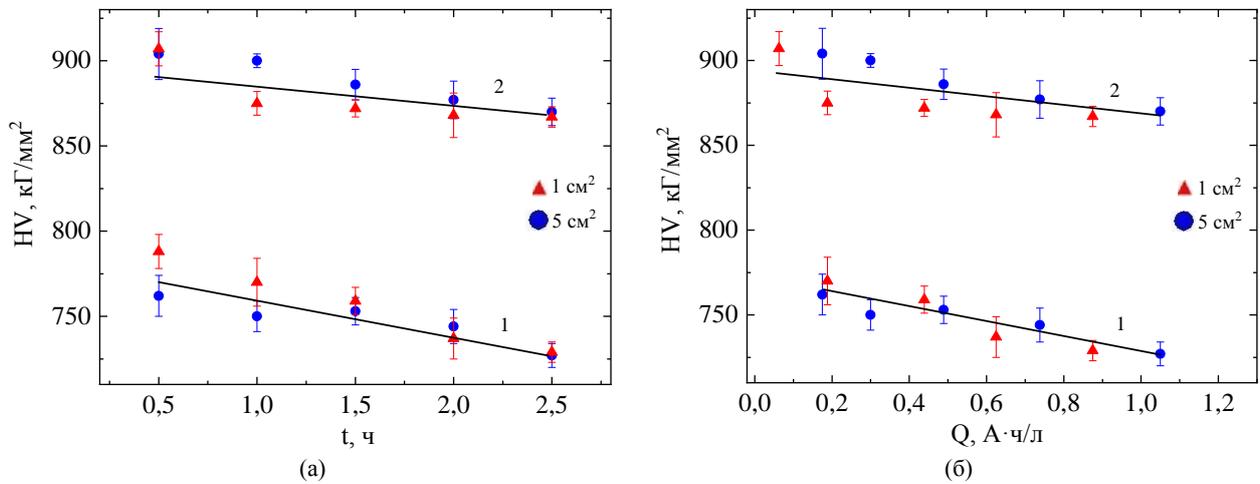


Рис. 7. Зависимость микротвердости покрытий при ОПТ 125 мА/л: (а) – от продолжительности осаждения; (б) – от проработки; 1 – до полировки; 2 – после полировки.

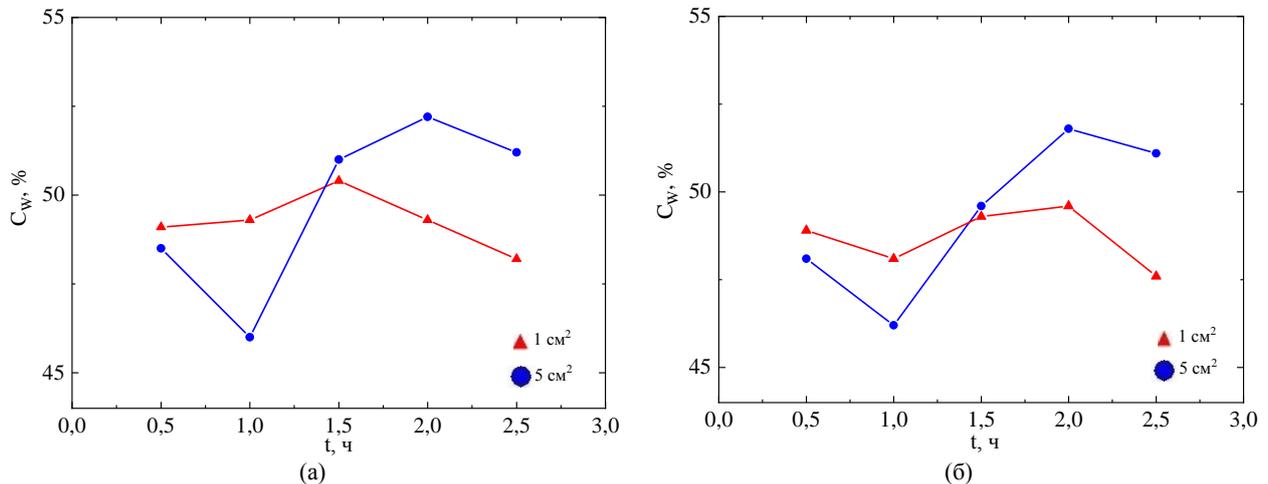


Рис. 8. Зависимость концентрации вольфрама от продолжительности осаждения при ОПТ 125 мА/л: (а) – до полировки; (б) – после полировки.

вследствие снятия оксид-гидроксидного слоя; при низких же значениях ОПТ, ввиду более низкой скорости убыли сплавообразующих компонентов вблизи катода, данный слой практически отсутствует и, как следствие, микротвердость остается без изменений, хотя и существенно выше, чем на площади 5 см^2 .

Принципиальным при переходе к масштабному переносу является поддержание постоянного соотношения площади поверхности, на которую осуществляется осаждение, и объема электролита (см. уравнение (1)). Это наглядно иллюстрируют рис. 6 и 7, из которых видно, что и выход по току для различных площадей лежит в диапазоне одной усредненной кривой. Как и

микротвердость: соответствующие значения до полировки и после полировки оказываются практически одинаковыми, что является следствием поддержания одинаковой объемной плотности тока.

Из рис. 8 видна цикличность концентрации вольфрама с большей амплитудой для большей поверхности (5 см²), а при малой площади это влияние значительно меньше. Кроме того, для конкретного времени осаждения концентрация W может быть выше как на малой площади поверхности, так и большой, что, вероятно, связано с кинетикой разрушения и образования полимера – индуцирующего агента.

Если сравнить средние концентрации вольфрама, то они составляют 49,6 и 49,0% для площади 5 и 1 см² соответственно. То есть они одинаковы для разных площадей, если поддерживать не только плотность тока, но и ОПТ.

ВЫВОДЫ

1. Влияние ОПТ слабо проявляется для такого параметра как выход по току (скорость осаждения).

2. Удаление оксид-гидроксидного поверхностного слоя позволяет нивелировать поверхностный размерный эффект микротвердости получаемых покрытий.

3. В гальваностатических условиях сохранение свойств вне зависимости от площади поверхности, на которую осуществляется осаждение, достигается изменением объема электролита пропорционально изменению площади поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена в рамках проекта ANCD20.8009.5007.18 Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physicochemical methods and the elaboration of their base, частичного финансирования европейским проектом H2020 Smart electrodes (№778357), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ВКЛАД АВТОРОВ

Готеляк А.В. Проведение экспериментальной части исследования, написание текста рукописи, анализ результатов и их обсуждение.

Дикусар А.И. Постановка задач исследования, обсуждение результатов, написание текста рукописи.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Готеляк Александр Вячеславович, к.т.н., доцент, ORCID 0000-0002-7561-4862

Дикусар Александр Иванович, заведующий лабораторией, доктор-хаб. хим. наук, проф. ORCID 0000-0003-0402-3122.

ЛИТЕРАТУРА

- Weston, S. Harris and H. Capel, H., Nanostructured Co-W coatings produced by electrodeposition to replace hard Cr on aerospace components, *Transactions of the Institute of Metal Finishing.*, 2010, vol. 88, p. 47. <https://doi.org/10.1179/174591909X12596810686490>
- Eliasz, N. and Gileadi, E., Induced codeposition of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with transition metals, *Modern Aspects of Electrochem.*, 2008, vol. 42, p. 191. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4
- Tsyntaru, 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. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060038>
- Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. Part II. Mathematical Modeling of Ni-Mo Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 893. <https://doi.org/10.1149/1.1836554>
- Brenner, A., *Electrodeposition of alloys. Principles and Practice.* New York, Academic., 1963, 734 p. ISBN: 9781483223117
- Sun S. and Podlaha, E.J., Electrodeposition of Mo-rich Mo-Ni alloys from aqueous electrolyte, *J. Electrochem.*, 2012, vol. 159, D97. <https://doi.org/10.1149/2.091202jes>
- Nicolenco, A., Tsyntaru, N. and Cesiulis H., Fe (III)-Based Ammonia-Free Bath for electrodeposition of Fe-W alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 9, p. D590. <https://doi.org/10.1149/2.1001709jes>
- Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced Codeposition. I. An Experimental Investigation of Ni – Mo Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 3, p. 885. <https://doi.org/10.1149/1.1836553>
- Mulone, A., Nicolenco, A., Hoffmann, V., Klement, U., et.al., In-depth characterization of as-deposited and annealed Fe-W coatings electrodeposited from glycolate-citrate plating bath, *Electrochimica Acta.*, 2018, vol. 261, p. 167. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.051>
- Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntaru, N.I. 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. 2, p. 228. <https://doi.org/10.3103/S106837551503014X>
11. Belevskii, S.S., Bobanova, Zh.I., Buravets, V.A., Gotelyak, A.V., et.al., Electrodeposition of Co–W coatings from boron gluconate electrolyte with a soluble tungsten anode, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 4, p. 1427. <https://doi.org/10.1134/S107042721609007X>
 12. 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 electrodeposition from concentrated boron–gluconate electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 4, p. 541. <https://doi.org/10.1134/S1070427217040085>
 13. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntsar, N.I. 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. 7. <https://doi.org/10.3103/S1068375517010136>
 14. Danil'chuk, 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 a boron–gluconate bath: Impact of anodic processes, *Russ. J. Electrochem.* 2018, vol. 54, no. 11, p. 930. <https://doi.org/10.1134/S1023193518130116>
 15. 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>
 16. 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>
 17. 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>
 18. Дикусар, А.И., Белевский, С.С., Макроскопический размерный эффект состава и свойств покрытий сплавами металлов группы железа с вольфрамом при индуцированном соосаждении: механизм формирования и следствия, *ЭОМ.* 2023, vol. 59, no. 2, p. 1. <https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.2.01>

Summary

Using the example of electrodeposition of Co–W coatings from a citrate bath, it has been experimentally proved that with a large-scale transfer of the results of studying the process rate, composition and properties (microhardness) of coatings under galvanostatic conditions, it is necessary to change the volume of the bath in proportion to the change in surface area. In this case, the current load on the electrolyte is preserved, which is quantitatively determined by the value of the volume current density

Keywords: induced co-deposition, electrochemical production of alloys, alloys of metals of the iron group with tungsten, size effects in electrochemistry, citrate electrolyte, scale transfer