

# СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ Co-W СПЛАВОВ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ж.И. Бобанова\*, В.И. Петренко\*, Г.Ф. Володина\*, Д.З. Грабко\*, А.И. Дикусар\*\*

*\*Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [dikusar@phys.asm.md](mailto:dikusar@phys.asm.md)  
\*\*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,  
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь*

Электролитические хромовые покрытия в силу своих функциональных свойств – высокой твердости и минимального коэффициента трения при отличной износостойкости в сочетании с коррозионной стойкостью – нашли широкое применение в промышленности. Однако в последнее время использование таких покрытий встречает все больше возражений по причине экологического вреда вследствие применения при их получении соединений шестивалентного хрома.

В настоящее время большой практический интерес вызывают сплавы металлов группы железа, соосажденные с вольфрамом, в частности Co-W. Для этих сплавов, полученных электроосаждением, характерно улучшение функциональных свойств в сравнении с параметрами сплавообразующих компонентов. Это обуславливает перспективу использования их в промышленности как термо-, износо- и абразивостойких, магнито жестких материалов [1, 2], обладающих высокой микротвердостью и являющихся альтернативой хромовым покрытиям [3–6]. Такие материалы могут быть востребованы в водородной энергетике, для обезвреживания сточных вод, токсичных выбросов промышленных предприятий и повышения экологической безопасности технологических процессов [7], а также для получения тонких пленок в электро- и радиотехнической промышленности.

При получении покрытий соосаждением металлов группы железа и тугоплавкого металла важную роль играет достигаемая при этом шероховатость поверхности.

Для уменьшения шероховатости и повышения качества покрытий в настоящее время разрабатываются различные способы. Электрохимические методы понижения шероховатости металлических поверхностей включают такие приемы, как анодное полирование подложки, частичное использование в процессе электроосаждения тока обратного направления или введение добавок в электролит для сглаживания катодных отложений в процессе их получения.

Положительный эффект по снижению шероховатости достигается при нестационарных режимах электролиза: асимметричного переменного, импульсного или реверсивного тока [8]. Одно из возможных решений – это подбор специальных добавок, вводимых в электролит, которые сочетают выравнивающие свойства с блескообразующими [9].

В настоящей работе приводятся результаты исследования возможности введения добавок в цитратный электролит для осаждения Co-W сплава с целью улучшения качества поверхности, а также их влияния на физико-механические свойства покрытия. Для получения блестящих и равномерных покрытий в качестве добавки в электролит выбрали бутиндиол. Процесс осаждения Co-W сплава неизбежно сопровождается выделением водорода, вследствие чего возникают различные дефекты, в частности питтинги, приводящие к повышению шероховатости поверхности. Для предотвращения питтинга вводили олеат натрия как поверхностно-активное вещество–смачиватель, которое может влиять на разряд водорода в приэлектродном слое и остаточные напряжения в покрытии.

## Методика эксперимента

Для получения покрытий из Co-W сплавов использовали хорошо себя зарекомендовавший цитратный электролит [10–16] состава, г/л: кобальт сернокислый  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 56,2, лимонная кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  – 7,68, натрий лимоннокислый  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 73,5, борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 40, натрий вольфрамвокислый  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 66,0. Концентрацию олеата натрия изменяли в пределах 0–12 мг/л, бутиндиола – соответственно от 0 до 5 г/л.

Температуру раствора поддерживали на уровне 60°C; отношение площади образца к объему раствора  $S/V = 0,4 \text{ дм}^2/\text{л}$ . Осаждение осуществляли в гальваностатических условиях в ячейке с нераз-

деленным анодным и катодным пространством при катодной плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$ . Продолжительность электролиза – 60 мин. Толщина получаемых покрытий составляла  $\sim 25 \text{ мкм}$ .

Сплавы осаждали на образцы из фольгированного медью гетинакса размером  $25 \times 25 \text{ мм}$ . Материал образцов (подложки) выбран из следующих соображений. Металлические образцы (медные или стальные) необходимо изолировать с обратной стороны, а также они требуют определенной подготовки поверхности. Образцы из фольгированного изоляционного материала (на основе стеклотекстолита или гетинакса) имеют лишь одну рабочую поверхность, причем с изначально стандартной шероховатостью. Аноды были изготовлены из нержавеющей стали. Предварительно медные пластинки обезжировали пастой на основе оксидов магния и кальция.

Оценку шероховатости поверхностей подложки и полученного покрытия из сплава Co-W проводили профилографическим способом с использованием профилографа Surtronic-25 (фирма Taylor-Hobson, Великобритания). Важный момент при измерении шероховатости и регистрации профиля покрытий – выбор самой процедуры измерения. Покрытия при осаждении получаются неравномерными с преимущественным ростом дендритов на краях и кромках образца. Поэтому для более точных измерений были выбраны образцы относительно больших размеров. Измерения проводили в продольном и поперечном направлениях относительно направления подвески образца при электролизе. Шероховатость определяли в 4–5 точках вдоль параллельных линий, отстоящих на  $\sim 5 \text{ мм}$  друг от друга и от края образца. Таким образом, при измерении на 5–6 линиях получали до 25–30 значений шероховатости, что позволяло достаточно уверенно судить о достигаемой средней шероховатости полученного покрытия. Количественную оценку шероховатости производили по  $R_a$  – среднеарифметическому отклонению профиля от его средней линии. Совокупность полученных данных подвергли статистической обработке. Регистрацию профилограмм и их анализ осуществляли с применением программного обеспечения MountainsMap® 5.1

Выход по току (ВТ) сплава Co-W определяли гравиметрически по результатам электролиза, проводимого в гальваностатическом режиме. Выход по току рассчитывали исходя из средней величины электрохимического эквивалента сплава, равной  $0,311 \text{ мг/Кл}$ , представляющей среднее значение электрохимического эквивалента кобальта (Co(II)) и вольфрама (W(VI)). Как показывают расчеты, при изменении содержания одного из компонентов сплава от 0 до 100% электрохимический эквивалент изменяется не более чем на 1%, что не имеет принципиального значения в рамках настоящей работы.

Структурное состояние электролитических осадков исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1 (Fe- $K_\alpha$ -излучение, Mn фильтр,  $\theta/2\theta$  метод).

Морфологию поверхности покрытий изучали электронно-микроскопическим методом на сканирующем микроскопе TESCAN VEGA. Определение локального химического состава было выполнено системами SEM. Содержание сплавообразующих элементов в покрытиях определяли из анализа спектра, полученного с помощью энергодисперсионного спектрометра INGA Energy EDX.

Микротвердость покрытий сплавами кобальт-вольфрам толщиной не менее  $25\text{--}30 \text{ мкм}$  определяли методом вдавливания алмазной пирамидки на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке индентора  $20\text{--}50 \text{ мН}$  и времени выдержки  $10 \text{ с}$ . Для каждой нагрузки индентора проводили пять контрольных измерений. Результаты обрабатывали статистически с последующим усреднением данных.

#### **Характеристика исходной шероховатости и методы ее оценки**

Основа, на которой идет электроосаждение, оказывает влияние на качество осадка, его мелкозернистость, форму роста и текстуру. Существенно она сказывается и на конечной шероховатости поверхностей. Поэтому перед осаждением сплавов на медную подложку фольгированного гетинакса оценивали шероховатость подложки.

Реальный рельеф поверхностей сложен, характеризуется повторяемостью, периодичностью и появлением неровностей определенных размеров, которые обычно разделяют на три вида: шероховатость, волнистость и погрешность формы. В данном случае нас интересуют изменение шероховатости и волнистость. Волнистость обусловлена появлением в электролите конвективных потоков, когда кинетика электроосаждения определяется скоростью ионного массопереноса. Величина и конфигурация неровностей, формирующих реальную поверхность основы, имеют статистический характер. Можно говорить о средней величине и наиболее типичной форме неровностей поверхности. Одни неровности в процессе электролиза сглаживаются, другие – могут углубиться. Поэтому изменение общей шероховатости поверхности дает лишь суммарный эффект изменения размеров отдельных неровностей.

Все образцы из фольгированного гетинакса перед использованием проверяли по состоянию поверхности и величине шероховатости. Микрорельеф медной поверхности фольгированного гетинакса, на которой осуществляли осаждение, приведен на рис. 1.

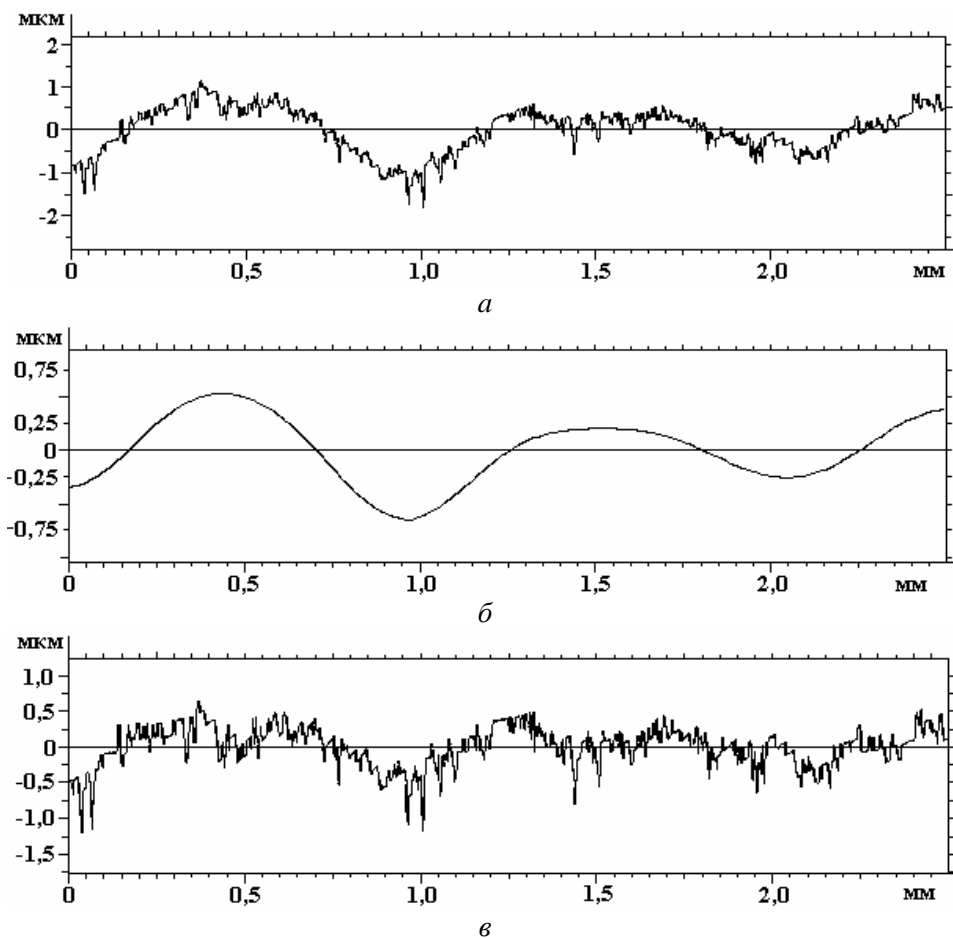


Рис. 1. Профилограммы образца, подготовленного к осаждению. а – профиль поверхности подложки ( $R_a = 0,20$  мкм); б – волнистость поверхности подложки; в – шероховатость поверхности подложки после выделения волнистости ( $R_a = 0,16$  мкм)

Исследовали воздействие начальной шероховатости основы и ее предварительной обработки на конечную шероховатость покрытия. Для этого проводили осаждение Co-W покрытия из вышеуказанного цитратного электролита на медную подложку, которая подвергалась предварительной электрополировке, и на подложку из фольгированного гетинакса, предварительно обезжиренную.

Начальная шероховатость отполированной медной подложки  $R_a = 0,10$  мкм, начальная шероховатость пластины из фольгированного гетинакса была несколько больше –  $R_a = 0,15–0,20$  мкм. Осаждение покрытий на медную основу при условиях осаждения, указанных выше, приводило к значительному повышению шероховатости получаемого покрытия сплава Co-W (рис. 2).

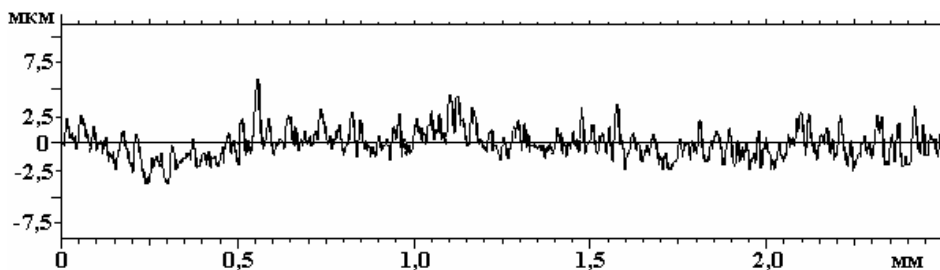


Рис. 2. Профилограмма поверхности образца после осаждения покрытия из электролита без добавки ( $R_a = 0,97$  мкм)

При осаждении Co-W покрытия на полированную медную поверхность с меньшей исходной шероховатостью после нанесения покрытия параметр шероховатости  $R_a$  был на  $0,1–0,2$  мкм меньше, чем при нанесении на медную обезжиренную поверхность фольгированного гетинакса. Для целей на-

стоящей работы этот факт не имеет существенного значения, поскольку важным было качественно определить влияние добавок без учета наследования исходной шероховатости. Используемые образцы, обладающие достаточно постоянным качеством поверхности, позволяли это сделать.

Благоприятное действие электрополировки можно объяснить следующим образом. Большая часть гальванических осадков хорошо воспроизводит структуру подложки, причем в зависимости от состава электролита и условий электролиза такое воспроизведение может проявиться в большей или меньшей степени. При механической обработке поверхностный слой отличается структурной беспорядочностью. Легко- и трудно-воспроизводимые ориентации зерен подложки могут оказаться как на выступах, так и во впадинах микрорельефа, а структура подложки не оказывает влияния на последующий рост.

В случае предварительной электрополировки подложки структуры, воспроизведение которых осадком облегчено, растворяются быстрее. Это приводит к тому, что структурная ориентация подложки, воспроизведение которой осадком требует большой работы, располагается после электрополировки на выступающих местах микропрофиля, тем самым замедляя рост шероховатости.

При получении покрытий Co-W из электролита с добавками ПАВ могут возникнуть диффузионные ограничения в доставке разряжающихся ионов. Если основа идеально гладкая, то условия доставки ионов ко всем точкам микропрофиля поверхности одинаковы и диффузионные процессы не играют существенной роли.

Характер влияния основы на рост осадка и развитие шероховатости осадка можно объяснить воспроизведением ее структуры осадком, который, копируя структуру основы на различных микроучастках катода, растет неодинаково: если микроучастки, на которых осадок растет более быстро, располагаются на выступах микрорельефа, шероховатость будет возрастать, если они концентрируются в основном во впадинах, то должно наблюдаться сглаживание поверхности.

Поскольку цель работы – выяснение принципиальной возможности применения выравнивающих и блескообразующих добавок для снижения шероховатости, то задача достижения ее минимальной величины не ставилась, и в дальнейшем применялись только образцы из фольгированного гетинакса с предварительно обезжиренной поверхностью.

В результате предварительных экспериментов выяснилось, что на поверхности полученного покрытия отчетливо проявляются следы “струйности” – канавки, образованные восходящими потоками электролита вследствие подъема пузырьков газа. Микроскопические наблюдения показали, что направленность канавок не связана с ориентацией образца при электролизе, а обусловлена особенностями самого образца. Анализ профилограмм позволяет выделить погрешности ближнего и дальнего порядка, разграничить собственно шероховатость и волнистость поверхности. Видно, что на образце изначально существует волнистость профиля с высотой неровности около 1 мкм и шагом ~ 1 мм (рис. 1). Несмотря на высокую плотность и однородность гетинакса, технология нанесения металлической фольги создает наблюдаемые дефекты. Дефекты такого рода в значительно большей степени присущи фольгированному стеклотекстолиту, и по этой причине он не может быть использован в настоящей работе. После выделения волнистости оцениваемая шероховатость снижается с 0,20 до 0,16 мкм (рис. 1), то есть на фоне шероховатости покрытия, достигающей ~ 1 мкм, при оценке влияния улучшающих качество поверхности добавок волнистость не существенна. Учитывая вышеприведенные факты, можно принять величину исходной шероховатости  $R_a = 0,20$  мкм и ниже.

#### **Влияние органических добавок на шероховатость Co-W покрытий**

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что при использовании исходного электролита без добавок формируется поверхность с дефектами гораздо большей величины, с гораздо более выраженной неоднородностью и высотой выступов на поверхности подложки.

Рис. 3, 4 иллюстрируют изменение шероховатости Co-W осадков в зависимости от концентрации ПАВ.

С увеличением концентрации олеата натрия от 1 до 5 мг/л шероховатость снижается (рис. 3) до  $R_a \sim 0,3$  мкм и практически стабилизируется на этом уровне. Изменение концентрации бутиндиола в растворе оказывает гораздо более сильное влияние на шероховатость сплава. С повышением концентрации бутиндиола до 1 г/л шероховатость  $R_a$  значительно снижается – до 0,2 мкм, но дальнейшее увеличение концентрации до 3 г/л приводит к росту значений  $R_a$  до 0,55 мкм (рис. 4). Как видим, добавка олеата натрия способна снизить шероховатость до определенного уровня, но не позволяет обеспечить дальнейшее ее уменьшение до уровня шероховатости подложки. В этом отношении более перспективно применение бутиндиола.

Анализ профилограмм поверхности покрытий, полученных с применением добавки бутиндиола, подтверждает этот вывод (рис. 5). В этом случае поверхность существенно более сглажена, от-

сутствуют выраженные дефекты (как выступы, так и впадины). Это хорошо видно на меньшем отрезке (1 мм) профиля, где показатель шероховатости  $R_a = 0,08$  мкм.

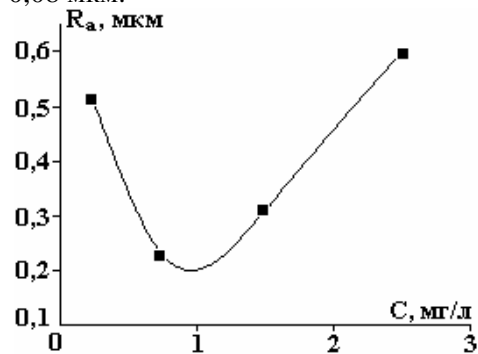
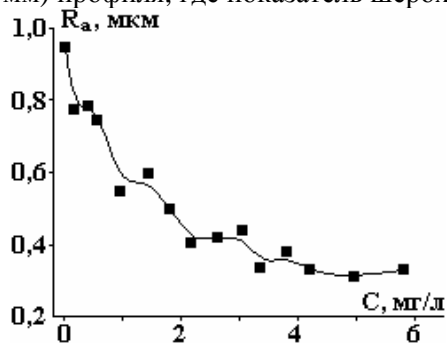


Рис. 3. Зависимость шероховатости Co-W покрытий от содержания олеата натрия в электролите  
Рис. 4. Зависимость шероховатости Co-W покрытий от содержания бутиндиола в электролите

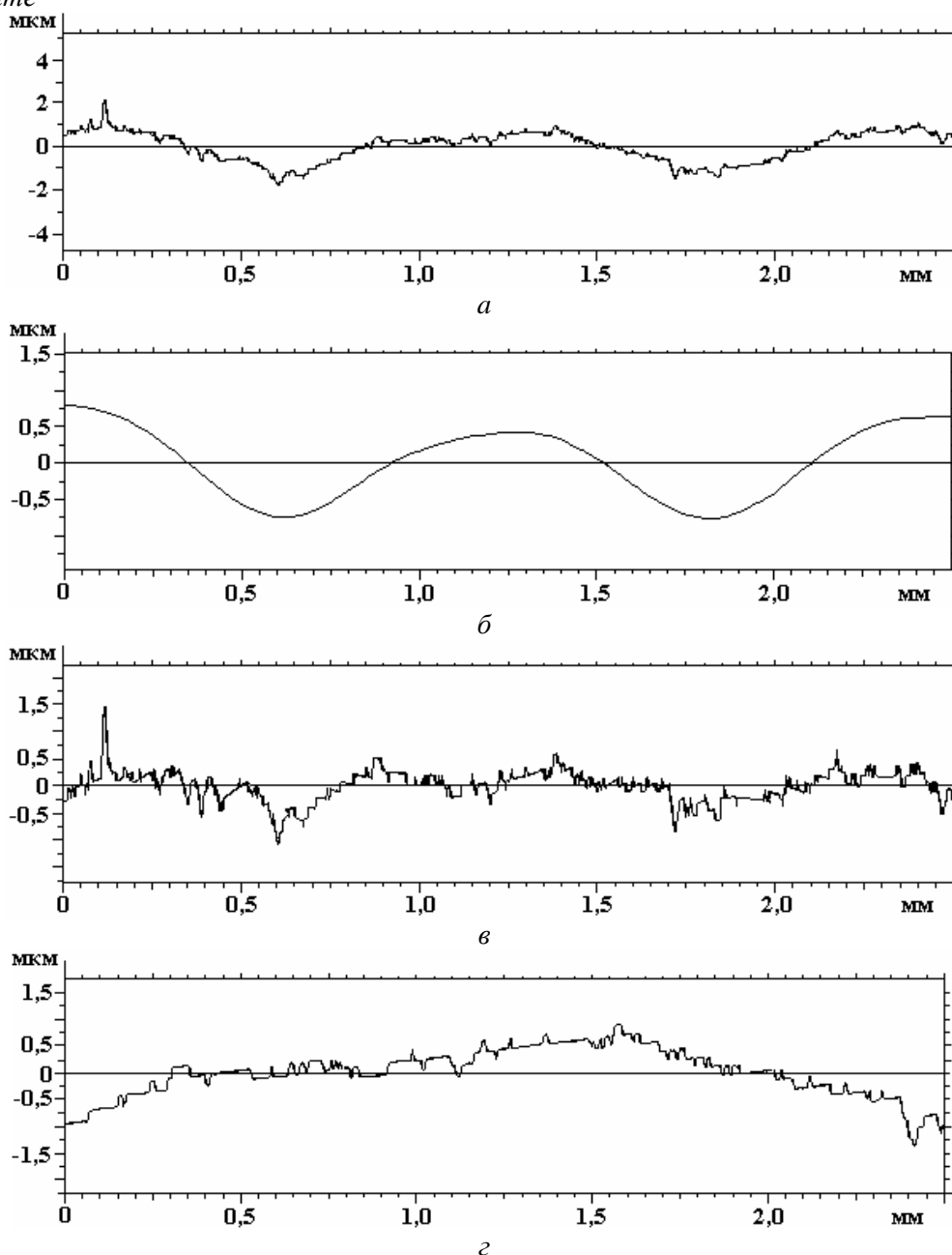


Рис. 5. Профилограмма поверхности образца после осаждения покрытия из электролита с добавкой 0,55 г/л бутиндиола. а – профиль поверхности ( $R_a = 0,21$  мкм); б – выделенная шероховатость; в – шероховатость поверхности на отрезке 2,5 мм после выделения волнистости ( $R_a = 0,14$  мкм); г – шероховатость поверхности покрытия на отрезке 1 мм профилограммы ( $R_a = 0,08$  мкм)

Совместное применение двух добавок не изменяет наблюдаемой картины в целом, но снижает величину  $R_a$  в более широком диапазоне изменения концентрации бутиндиола (рис. 6).

В исследованном диапазоне изменения концентрации обеих добавок величина  $R_a$  была 0,25–0,35 мкм. При высоком содержании бутиндиола, когда шероховатость возрастала, заметно сказывалось подавляющее влияние олеата. Следовательно, одновременное введение двух добавок можно использовать для расширения диапазона условий, при которых возможно достижение требуемого качества поверхности.

Профилограмма поверхности покрытия, полученного из такого электролита, также подтверждает этот вывод (рис. 7). На профиле отсутствуют заметно выраженные дефекты, а основная погрешность определяется волнистостью.

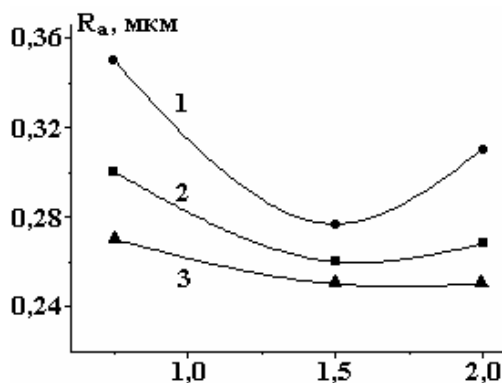


Рис. 6. Зависимость шероховатости осадка Co-W от добавки бутиндиола при следующем содержании олеата натрия в электролите, мг/л: 1 – 0,4, 2 – 4,0; 3 – 6,0

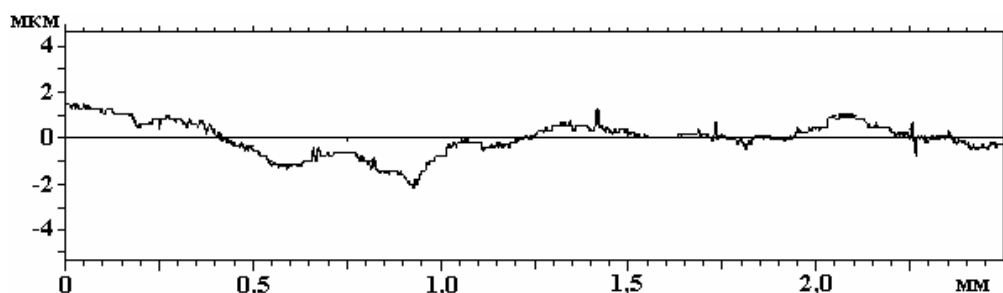


Рис. 7. Профилограмма поверхности образца после осаждения покрытия из электролита с добавкой 1,5 г/л бутиндиола и 6,0 мг/л олеата натрия ( $R_a = 0,23$  мкм)

Из представленных экспериментальных данных видно, что введение этих добавок в электролит способствует получению менее шероховатых осадков, но бутиндиол оказывает более сильное влияние на шероховатость осажденных слоев Co-W в сравнении с добавкой олеата натрия. При концентрации олеата натрия более 4 мг/л шероховатость практически не изменяется. Известно, что олеат натрия слабо адсорбируется на поверхности. Предполагается, что его адсорбция имеет физическую природу. Напротив, бутиндиол, образуя прочную связь с поверхностью электрода, адсорбируется необратимо, что может оказывать более значительное влияние на выравнивание поверхности.

Выравнивающее действие бутиндиола можно объяснить исходя из положений адсорбционно-диффузионной теории, согласно которой сглаживание микрорельефа поверхности катода происходит потому, что поверхностно-активные добавки адсорбируются на микровыступах поверхности в большем количестве, чем в микроуглублениях. Адсорбция добавок главным образом на выступах замедляет (ингибирует) осаждение металла на этих участках по сравнению с микроуглублениями, металл наращивается в микронеровностях, что вызывает перераспределение тока, приводящее к выравниванию покрываемой поверхности.

Поэтому следует ожидать влияния добавок на морфологию, микроструктуру, микротвердость полученных осадков Co-W сплавов.

#### Влияние добавок на выход по току

Оптимизация состава электролита обычно предполагает учет как минимум двух параметров – качества поверхности и производительности, поскольку сглаживающее действие ПАВ может иметь следствием существенное подавление скорости осаждения покрытия. Степень такого замедления скорости осаждения отражает величина выхода металла по току.

Добавка олеата натрия незначительно изменяла выход по току покрытий, снижая его от 97% при осаждении из исходного электролита до почти постоянной величины ~ 87% в диапазоне изменения концентрации олеата натрия от 0,03 до 6 мг/л (рис. 8). Выход по току Co-W осадков, полученных из электролитов с различным содержанием бутиндиола (рис. 9), а также бутиндиола и олеата натрия (рис. 10), уменьшался в зависимости от содержания бутиндиола. Но введение олеата натрия в электролит с бутиндиолом приводит к заметному изменению ВТ. Несмотря на то что олеат натрия несколько уменьшает ВТ, его значение остается высоким и практически постоянным во всем диапазоне изменения концентрации олеата (рис. 8). При одновременном введении двух добавок и содержании олеата натрия в концентрации 0,4 мг/л изменение ВТ с ростом концентрации бутиндиола (рис. 10, кривая 1) происходит почти так же, как в электролите, содержащем только бутиндиол, но при больших концентрациях олеата происходит его значительное – до 2,5–3 раз – снижение независимо от содержания бутиндиола (рис. 10, кривые 2 и 3). Этот факт имеет важное практическое значение, так как при сохранении малой шероховатости покрытий при этих условиях снижается производительность процесса. Выявление причин этого явления требует отдельного исследования.

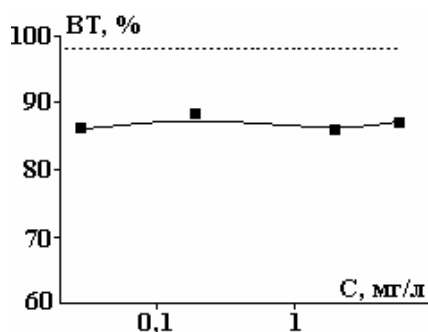


Рис. 8. Выход по току Co-W покрытий в зависимости от концентрации олеата натрия. Пунктиром показана величина выхода по току в электролите без добавок

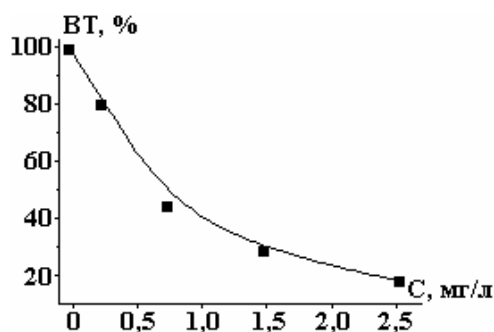


Рис. 9. Выход по току Co-W покрытий в зависимости от концентрации бутиндиола

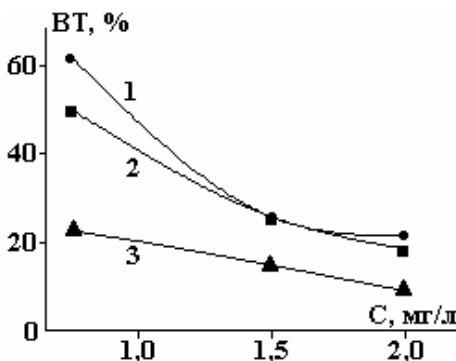


Рис. 10. Выход по току Co-W покрытий в зависимости от концентрации бутиндиола при различных концентрациях олеата натрия, мг/л: 1 – 0,4, 2 – 4,0, 3 – 6,0

Выход по току сплава Co-W, полученного из электролита с добавками ПАВ, во всех случаях оказался ниже, чем выход по току сплава, полученного в тех же условиях, но из электролита, не содержащего органических добавок.

Этот факт может коррелировать с различным содержанием вольфрама в составе сплава. Перенапряжение водорода на вольфраме ниже, чем на кобальте, и это должно приводить к понижению выхода по току при увеличении содержания вольфрама в сплаве, однако наибольший выход по току соответствовал максимальному содержанию вольфрама в сплаве (табл. 1). С другой стороны, при наличии бутиндиола в электролите уменьшается и ВТ, и содержание вольфрама в сплаве. Из этого следует, что прямая корреляция между содержанием вольфрама в сплаве, получаемом из электролита с добавками ПАВ, и величиной выхода по току отсутствует.

Снижение выхода по току в присутствии выравнивающих добавок, уменьшающих шероховатость Co-W покрытий, может быть связано с деполяризующим действием добавки на разряд ионов водорода, изменением рН в прикатодном слое и в объеме электролита. Измерения рН в объеме электролитов с добавками бутиндиола и олеата натрия показали, что рН раствора не зависит от природы и

концентрации добавки и сохраняется практически на уровне стандартного раствора. Возможно, при повышении pH в приэлектродном слое в результате защелачивания прикатодного пространства образуются интермедиаты, восстановление которых изменяет выход по току, и с повышением концентрации добавки в растворе выход по току Co-W сплава снижается.

Таблица 1. Зависимость содержания вольфрама в электроосажденном сплаве Co-W и выхода по току от содержания ПАВ в электролите

Электролит	Содержание W, % масс.	Выход по току, %
Без добавок	46	98
С добавкой 6 мг/л олеата натрия	48	86
С добавкой 0,55 г/л бутиндиола	29	46
С добавкой 6 мг/л олеата натрия и 0,55 г/л бутиндиола	32	28

Следовательно, можно предположить, что выравнивание поверхности покрытия обусловливается не только повышением концентрации добавки на микровыступах и снижением на них плотности тока, но и уменьшением на них выхода по току сплава кобальт-вольфрам по сравнению с микровпадинами, что, вероятно, связано с изменением pH в приэлектродном слое. Поверхностно-активные вещества, обладающие хорошими выравнивающими свойствами, снижающими шероховатость покрытий, одновременно адсорбируются на катоде, включаются в осадок и при увеличении их концентрации в растворе снижают выход по току.

#### Действие добавок на структуру

Результаты рентгенофазовых исследований представлены на рис. 11–13.

При сравнении структурных характеристик осадков Co-W, полученных из электролитов с добавками олеата натрия и бутиндиола и в отсутствие последних, обнаружено различие в микроструктуре сплавов Co-W, связанное с различными условиями осаждения.

При получении осадков кобальт-вольфрам, полученных из электролита без добавок, образуется кристаллическое соединение, близкое по составу к  $\text{Co}_3\text{W}$ , поскольку есть на дифрактограмме и другие рефлексы, это подтверждает его дифракционный спектр с острыми дискретными линиями  $d = 2,21, 1,95, 1,28 \text{ \AA}$ , что соответствует справочным данным (ASTM, 2-1298) (рис. 11).

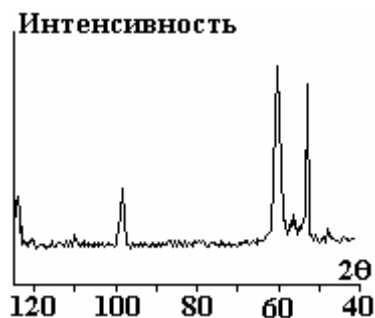


Рис. 11. Дифрактограмма образца, полученного из стандартного электролита, не содержащего добавки бутиндиола и олеата натрия

Введение в электролит добавок бутиндиола или олеата натрия способствует аморфизации осажденного  $\text{Co}_3\text{W}$  (рис. 12–13). Дифрактограммы образцов, полученных из электролитов с добавками олеата натрия и бутиндиола, аналогичны (рис. 12–13) и содержат одну широкую размытую линию. Максимумы этих линий ( $d \sim 2,04\text{--}2,02 \text{ \AA}$ ) близки к положению 002 дифракционной линии поликристаллов, то есть осаждающиеся мелкодисперсные кристаллы укладываются преимущественно глянцами (0001) гексагональной ячейки  $\text{Co}_3\text{W}$ .

Таким образом, добавление бутиндиола и олеата натрия в электролит для осаждения сплава способствует аморфизации покрытий Co-W, образованию текстурированного покрытия, переход поликристаллической структуры в нанокристаллическую.

#### Влияние добавок на морфологию

Добавки ПАВ заметно влияют на внешний вид покрытия: из электролита без добавок осаждаются матовые осадки, а при их введении – блестящие.



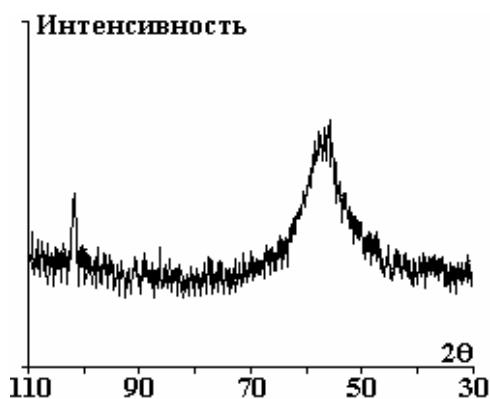


Рис. 12. Дифрактограмма Co-W покрытий, полученных из электролита с добавкой 6,0 мг/л олеата натрия

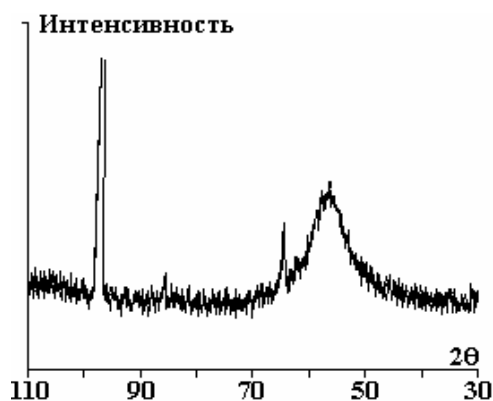


Рис. 13. Дифрактограмма Co-W покрытий, полученных из электролита с добавкой 0,55 г/л бутиндиола

Результаты исследования показывают (рис. 14), что Co-W покрытия формируются как мелкокристаллические осадки без видимых дефектов. Это связано с тем, что содержание вольфрама в сплаве увеличивает число зародышей и способствует изменению состава сплава, уменьшению размера кристаллитов. Образование наблюдаемой продольной канавчатой структуры, с учетом данных определения профилограмм, видимо, является следствием исходной волнистости поверхности, которая может в некоторой степени усугубляться в процессе электролиза. Следует отметить довольно высокую хрупкость получаемых покрытий: при измерениях микротвердости происходит образование кольцевых трещин вокруг места вдавливания индентора микротвердомера (рис. 14). Электронные микрофотографии в целом подтверждают наблюдаемую картину (рис. 15).

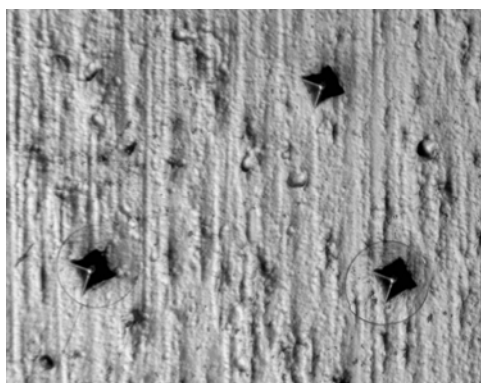


Рис. 14. Микрофотография образца, полученного из электролита с добавкой 0,55 г/л бутиндиола

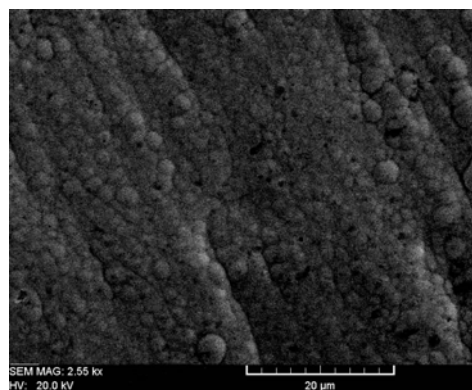


Рис. 15. Электронная микрофотография образца, полученного из электролита с добавкой 1,5 г/л бутиндиола и 6,0 мг/л олеата натрия

Анализ распределения кристаллитов по размерам показал, что для исследуемых покрытий характерен разброс кристаллитов по размерам и при электрокристаллизации сплава Co-W из электролита, не содержащего органические добавки, формируется неоднородная структура.

При исследовании морфологии поверхности электролитически осажденных Co-W пленок методом сканирующей электронной и оптической микроскопии обнаружено, что на покрытиях из электролита с добавками и на отдельных участках поверхности покрытия из стандартного электролита образуются сфероиды, имеющие в диаметре от 0,2 до 16 мкм.

Морфология кобальт-вольфрамовых сплавов имеет поверхностную структуру с наличием микросфероидов и микротрещин. Образование сфероидов характерно для металлов, выделяющихся на катоде с большим перенапряжением, особенно при наличии фазовых пленок [17]. Особый интерес представляют сфероиды, которые относятся к так называемым “соматоидным структурам”, характерным для мелкокристаллических осадков. Сфероиды состоят из образований, имеющих вид шаровых сегментов или полусфер, на которых образуются вторичные сегменты меньших размеров. Размеры образовавшихся сфероидов приведены в табл. 2.

На начальных стадиях образования сплава Co-W возникает множество сфероидов размером 0,2 мкм. В процессе дальнейшего роста образуются сфероиды, достигающие в диаметре 16 мкм. При введении добавок ПАВ в начале осаждения также обнаружены сфероиды диаметром 0,2 мкм, но при увеличении толщины покрытия он увеличивался до 4,8 мкм. Можно предположить, что крупные сфероиды состоят из более мелких образований, которые по мере роста прочно связываются между со-

бой, образуя более крупные агрегаты. Однако на осадках из электролитов с добавками они не столь велики вследствие блокирующего действия последних.

Таблица 2. Зависимость размера сфероидов электроосажденного сплава Co-W от содержания ПАВ в электролите

Электролит	Диаметр сфероидов, мкм
Без добавок	16
С добавкой олеата натрия 6,0 мг/л	8,0
С бутиндиолом 0,55 г/л	4,4
С добавкой олеата натрия 6,0 мг/л и бутиндиола 0,55 г/л	4,8

Введение в электролит олеата натрия приводит к уменьшению диаметра сфероидов до 8,0 мкм, при добавлении бутиндиола – до 4,0 мкм. Добавка бутиндиола в гораздо большей степени уменьшает диаметр образовавшихся сфероидов (табл. 2). Вероятно, ПАВ блокируют центры нуклеации, тормозят линейный рост кристаллов, понижают работу образования зародышей и способствуют уменьшению возникающих на катоде зародышей при одновременном увеличении их числа.

Шероховатость осадков и основные причины, обуславливающие появление неровностей, непосредственно связаны с развитием и ростом зерен, их размерами и равномерностью по величине. Поверхностно-активные добавки бутиндиола и олеата натрия одновременно способствуют формированию мелкозернистых осадков сплава Co-W и получению аморфной нанокристаллической структуры, что приводит к уменьшению шероховатости осадков и получению более гладких покрытий, которые можно применять для получения многослойных композиций.

#### Микротвердость сплава кобальт-вольфрам

Сплавы на основе вольфрама отличаются высокими механическими свойствами. В работах [1, 11] сообщается о наблюдаемом росте микротвердости  $H_v$  таких покрытий, осажденных в гальваностатическом режиме, при содержании W в покрытии ~ 40–50% (масс.) до  $H_v = 500–600$  кГ/мм<sup>2</sup> в сравнении со сплавобразующими металлами  $H_{v(Co)} = 130$  кГ/мм<sup>2</sup>,  $H_{v(W)} = 350$  кГ/мм<sup>2</sup>.

При осаждении Co-W сплавов из исследуемых электролитов микротвердость покрытий уменьшается с увеличением концентрации добавок. При концентрациях добавок в электролите, обеспечивающих получение покрытий с наименьшей шероховатостью, их микротвердость составляет 480 и 390 кГ/мм<sup>2</sup> соответственно для бутиндиола и олеата натрия при совместном присутствии (рис. 16, табл. 3).

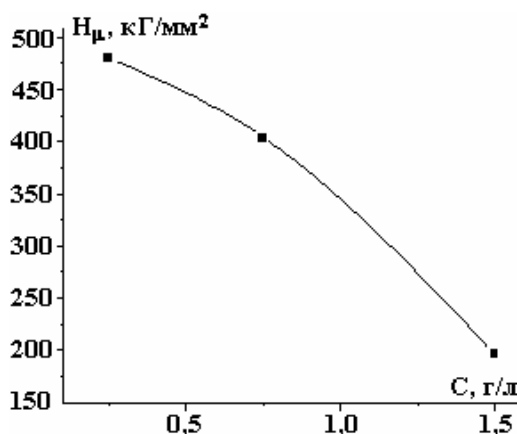


Рис. 16. Зависимость микротвердости осадка от содержания бутиндиола в электролите

Таблица 3. Микротвердость покрытий при осаждении из электролитов с добавками ПАВ

Концентрация ПАВ		Микротвердость, кГ/мм <sup>2</sup>
Бутиндиол, г/л	Олеат натрия, мг/л	
0,75	4,0	390
0,75	11,6	165
2,0	11,6	132

При наличии в растворе электролита бутиндиола возрастают внутренние напряжения, которые приводят к растрескиванию покрытий (см. рис. 14). Использование добавки олеата натрия обес-

печивает снижение внутренних напряжений в покрытии, что может быть связано с созданием новых условий осаждения, когда скорости зародышеобразования и роста кристаллитов становятся сопоставимыми.

Микротвердость сплавов кобальта с вольфрамом, а также физико-механические свойства зависят от содержания W в сплаве. В данном случае достаточно высокие значения микротвердости при использовании в качестве добавки бутиндиола ( $H_v = 480$  кГ/мм<sup>2</sup>) можно объяснить аморфизацией сплава, повышением равномерности осадка. А появление внутренних напряжений в покрытиях может быть связано с адсорбцией молекул бутиндиола или продуктов его электрохимического превращения по границам зерен, вследствие чего происходят снижение прочности и охрупчивание.

#### **Выводы**

Выполненные сравнительные исследования формирования поверхности покрытий сплавами Co-W из цитратного электролита с применением органических добавок показали возможность значительного снижения шероховатости вплоть до уровня, близкого к величине исходной шероховатости подложки. Влияние олеата натрия и бутиндиола на формирование шероховатости заметно отличается, однако в обоих случаях введение этих добавок приводит к снижению ее величины. Исследованные ПАВ способствуют увеличению дисперсности Co-W покрытий и переходу их от кристаллического ультрадисперсного состояния к аморфному. Применение бутиндиола, несмотря на относительно низкую скорость осаждения, предпочтительно, поскольку обеспечивает более высокие значения микротвердости покрытия. Совместное применение исследованных добавок может способствовать расширению диапазона регулирования режима осаждения.

*Работа выполнена в рамках институционального проекта № 11.817.05.05А “Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами”, а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.*

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Zech N., Podlaha E.J., Landolt D. Anomalous Codeposition of Iron-Group Alloys. I. Experimental Result. *J. Electrochem. Soc.* 1999, **146**, 2886–2891.
2. Elias N., Sridhar T.M., Gileadi E. Synthesis and Characterization on Nickel-Tungsten Alloy by Electrodeposition. *Electrochimica Acta.* 2005, **50**(14), 2899–2504.
3. Кудрявцев В.Н., Ярлыков М.М., Кабанда А. Электролитические сплавы на основе никеля (Ni-W, Ni-Mo) как возможная замена твердых хромовых покрытий, осаждаемых из хромовокислых электролитов. *Тез. Докл. Международной конф. и выставки «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхностей»*. 4–8 июня 2001. М., 2001. С. 68.
4. Weston D.P., Shipway P.H., Harric S.J., Ching M.K. Friction and Sliding Wear Behaviour of Electrodeposited Cobalt and Cobalt-Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium. *Wear.* 2009, **267**, 934–943.
5. Bobanova J.I., Dikumar A.I., Cesiulis X.Ye.H., Celis J.-P., Tsintsaru N.I. and Prosycevas I. Micromechanical and Tribological Properties of Nanocrystalline Coating of Iron-Tungsten Alloys Electrodeposited from Citrate Ammonia Solutions. *Russian Journal Electrochemistry.* 2009, **45**(8), 895–901.
6. Tsintsaru N., Bobanova J., Cesiulis X.Ye.H., Dikumar A., Prosycevas I., Celis J.-P. Iron-Tungsten Alloys Electrodeposited under Direct Current from Citrate-Ammonia Plating Baths. *Surface Coatings Technology.* 2009, **203**(20–21), 2983–3332.
7. Коровин Н.В., Касаткин Э.В. Электрокатализаторы электрохимических устройств. *Электрохимия.* 1993, **29**(4), 448–460.
8. Костин Н.А., Кублановский В.С. *Импульсный электролиз сплавов*. Киев: Наук. Думка, 1996. 206 с.
9. *Блестящие электролитические покрытия* (Под редакцией Ю. Матулиса). Вильнюс, 1969. 590 с.
10. Silkin S.A., Tin'kov O.V., Petrenko V.I., Tsintsaru N.I., Dikumar A.I. Electrodeposition of the Co-W Alloys: Role of the Temperature. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2006, **4**, 7–13.
11. Grabko D.Z., Dikumar A.I., Petrenko V.I., Harea E.E., Shikimaka O.A. Micromechanical Properties of CoW Alloys Electrodeposited under Pulse Conditions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2007, **43**(1), 11–17.
12. Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva Yu., Tsintsaru N., Belevsky S., Dikumar A. Electrodeposition of Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte on Steel, its Corrosion Characteristics. *Physico-Chemical Mechanics of Materials.* 2007, **6**, 80–90.

13. Tsintsaru N.I., Belevsky S.S., Volodina G.F., Bersirova O.L., Yapontseva Yu.S., Kublanovsky V.S., Dikusar A.I. Composition, Structure, and Corrosion Properties of Coatings of Co-W Alloys Electrodeposited under Direct Current. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(5), 312–317.
14. Tsintsaru N., Belevsky S., Celis J.-P. Tribological Behaviour of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2008, **86**, 301–307.
15. Tsintsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelnikova S., Belevsky S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V. Tribological and Corrosion Properties of Electrochemical Coatings on the Base of Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metals Ceramics*. 2009, (7/8), 66–78.
16. Belevsky S.S., Tsintsaru N.I., Dikusar A.I. Electrodeposition of Nanocrystalline Co-W Coatings from Citrate Electrolytes under Conditions of Controlled Hydrodynamic: II. The Electrodeposition Rate and Composition of the Coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(2), 91–99.
17. Гамбург Ю.Д. Электрокристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-Л., 1997. 385 с.

*Поступила 30.03.11  
После доработки 17.08.11*

### **Summary**

Electrodeposition of Co-W alloy coverings from citrate electrolytes with brilliance-forming and smoothing additives was investigated. It is shown, that introduction of these additives in electrolytes of said type promote improvement of surface quality, approaching roughness of coating to roughness of the polished substrate. Application of such additives cause covering amorphization and improve physicommechanical characteristics of received platings.

---