

---

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

---

Н. И. Цынцару\*, С. С. Белевский\*, Г. Ф. Володина\*, О.Л. Берсирова\*\*, Ю.С. Японцева\*\*,  
В. С. Кублановский\*\*, А. И. Дикусар\*

### СОСТАВ, СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВОВ Co-W, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ

\*Институт прикладной физики АН М,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

\*\*Институт общей и неорганической химии им.В.И. Вернадского НАН Украины,  
пр. акад. Палладина, 32/34, 03680, Киев-142, Украина

В ряде работ (например, [1–8]) представлены результаты исследований состава и свойств покрытий, получаемых в условиях индуцированного (то есть совместного, см., например, [9]) электроосаждения металлов группы железа (в частности, кобальта) с вольфрамом.

Функциональные покрытия вольфрамом и молибденом из водных растворов получить практически невозможно, в то время как эти металлы с успехом могут быть соосаждены с d-металлами с получением соответствующих сплавов.

Уже в ранних работах [1–3] показано, что покрытия из сплавов Co и W обладают уникальными механическими, трибологическими и коррозионными свойствами. Для получения таких сплавов широко используются цитратные электролиты, причем состав, структура и свойства этих покрытий зависят от режимов электроосаждения [1–8]. Цель работы – исследование взаимосвязи состава, структуры и коррозионных свойств кобальт-вольфрамовых покрытий, получаемых электроосаждением из цитратных электролитов.

#### Методика эксперимента

Электролиз проводили по методике [10] на сталь из цитратного электролита [8], с той лишь разницей, что электролит содержал более высокую концентрацию вольфрамата натрия (в 4 раза) и осаждение осуществляли при более высокой температуре (58<sup>0</sup>С).

Состав электролита, моль/л: Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – 0,2; CoSO<sub>4</sub> – 0,2; C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (лимонная кислота) – 0,04; Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (лимоннокислый натрий, цитрат натрия) – 0,25, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 0,7.

Было две серии экспериментов: при постоянной величине пропущенного электричества (75 Кл); при прохождении постоянного тока до получения осадка толщиной 20 мкм. Для этого учитывали выходы по току сплавов и на основании этого рассчитывали время электролиза. Электроосаждение проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 на круглые образцы из стали площадью 0,025 дм<sup>2</sup>.

В работе использованы следующие методы анализа состава и морфологии получаемых осадков кобальт-вольфрамовых сплавов:

а) сканирующая электронная микроскопия (SEM) с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA;

б) система исследования химического состава INCA Energy EDX для определения элементного состава сплавов Co-W. Особенность применявшегося в настоящем исследовании метода состояла в том, что анализ проводили на участке поверхности диаметром 1–2 мкм и глубиной до 2 мкм. Это означает, что фактически анализировался приповерхностный слой. Причем в трех точках каждого образца. Для серии измерений рассчитывали средние значения со стандартными отклонениями.

Для контроля структуры и кристаллического состояния получаемых покрытий использовали рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3М на CoK<sub>α</sub> – излучении (Fe – фильтр, Θ/2Θ метод).

---

© Цынцару Н.И., Белевский С.С., Володина Г.Ф., Берсирова О.Л., Японцева Ю.С., Кублановский В.С., Дикусар А.И., Электронная обработка материалов, 2007, № 5, С. 9–15.

Электрохимическую коррозию полученных электролитических сплавов Co-W изучали методами электрохимической импедансной спектроскопии и вольтамперометрии при помощи системы AUTOLAB (GPSTAT 20 + FRA) с программным обеспечением GPES 4,9 и FRA 4,9. Рабочая площадь образцов для коррозионных испытаний составляла 0,025 см<sup>2</sup>. Коррозионное поведение для всех полученных образцов сплавов исследовали в нейтральной (pH 6,0 ± 0,1) среде. В качестве модельного коррозионного раствора выбран раствор смеси сульфатов и хлоридов (7 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 7 г/л NaCl). Измерения проводили при температуре 24±1<sup>0</sup>С в трехэлектродной ячейке с насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения и вспомогательным электродом, представляющим собой платиновую сетку. Все значения потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

Спектры электрохимического импеданса снимали после выдержки образца в коррозионном растворе в течение 15 минут для установления стационарного потенциала. Напряжение подавалось синусоидально с амплитудой в 5 мВ. Из анализа полученных спектров (в интервале частот 50 кГц–1МГц) были определены параметры коррозионного процесса

Вольтамперометрическое измерение состояло в получении анодных поляризационных кривых точечным методом. Скорость задачи потенциала – 1 мВ·с<sup>-1</sup>. Кривые корректировались на величину омического падения напряжения (IR). Из направления кривых оценивались параметры коррозии.

Для сравнения были определены (как на основе вольтамперометрических, так и импедансных измерений) коррозионные характеристики покрытий электролитическим хромом, осажденных из стандартного электролита хромирования при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup> толщиной 20 мкм.

#### Результаты и их обсуждение

*Влияние плотности тока на выход по току, скорость электроосаждения, состав и структуру покрытий.* Ранее в работе [10] показано, что при электроосаждении сплавов Co-W из цитратных электролитов выход по току от его плотности падает. Данная зависимость была получена для растворов с низкой концентрацией соли вольфрама в электролите (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – 0,05 моль/л). В исследовании использовался состав раствора с повышенным содержанием вольфрамата натрия в электролите с целью повышения его содержания в покрытии.

Повышенные температуры осаждения позволяют улучшить качество поверхности осаждаемых покрытий – отсутствует трещиноватость [10, 11].

Исследование зависимости выхода по току от плотности тока электроосаждения Co-W показало, что в данных условиях также наблюдается уменьшение выхода по току, причем эта зависимость более резкая, чем в случае ранее использованного «разбавленного» электролита [11]. Несмотря на снижение выхода по току, скорость осаждения сплава при этом растет (рис. 1). Поскольку влияние плотности тока исследовалось как при постоянном количестве пропущенного электричества, так и при переменном, то это дало возможность проверить, изменяется ли скорость осаждения в зависимости от толщины покрытий.

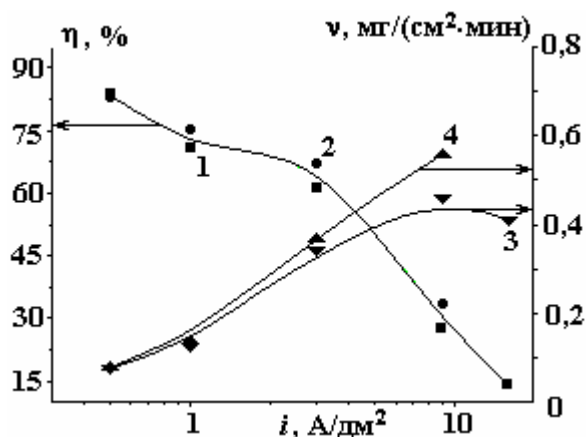


Рис. 1. Зависимость выхода по току (1, 2) и скорости осаждения (3, 4) сплавов Co-W из цитратного электролита от плотности тока, осажденных при пропускании 75 Кл электричества (1,3), и при получении одинаковой толщины покрытий ~ 20 мкм (2,4)

Из рис. 1 следует, что как выход по току, так и скорость осаждения существенно не зависят от способа нанесения покрытия ( $Q = \text{const}$ ,  $\mu$  (толщина покрытия) =  $\text{const}$ ), а это в свою очередь свидетельствует о том, что из данного электролита можно наносить достаточно толстые покрытия. В то же время полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности достижения высокой рассеивающей способности электролита, поскольку в исследованном интервале плотностей тока наблюдается уменьшение выхода по току от плотности тока (рис. 1) при увеличении скорости осаждения покрытия.

Исследование электроосаждения сплавов Co-W на стали в широком диапазоне плотностей тока (0,5–16 А/дм<sup>2</sup>) показало существенную роль условий электроосаждения в формировании структуры и состава покрытий. Влияние плотности тока на состав покрытий представлено на рис. 2. Очевидно, что при сравнительно небольших плотностях тока 0,5–2 А/дм<sup>2</sup> в состав покрытий входят в основном кобальт и вольфрам. Следует отметить также, что при этих плотностях тока наблюдается относительно высокая концентрация углерода. Наличие высокой измеренной концентрации углерода связано, видимо, с особенностями анализа, при котором определяющую роль играла концентрация компонентов в поверхностном слое и, следовательно, адсорбированные слои с высокой концентрацией «органической» фазы. Однако, как будет показано ниже, наличие высокой концентрации углерода может быть связано не только с его содержанием в адсорбированном поверхностном слое.

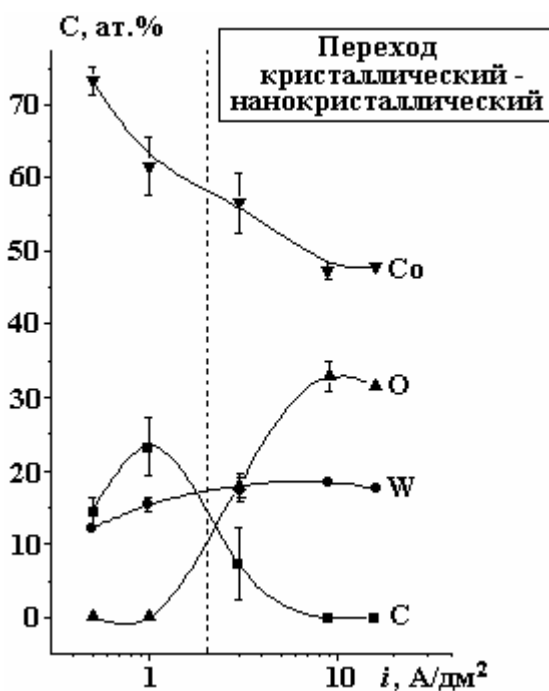


Рис. 2. Зависимость концентрации компонентов покрытий сплавов Co-W, полученных из цитратного электролита при  $Q = 75$  Кл, от плотности тока

С увеличением плотности тока (выше 2 А/дм<sup>2</sup>) в составе покрытий появляется кислород. Причем его содержание в осадке заметно увеличивается с ростом плотности тока электроосаждения. При плотностях тока, меньших 2 А/дм<sup>2</sup>, соотношение кобальта к вольфраму в металлической части сплавов больше или равно трем. При плотностях тока, больших 2 А/дм<sup>2</sup>, соотношение кобальта и вольфрама в металлической части сплавов также близко к трем, то есть весьма вероятно возможность образования кристаллитов Co<sub>3</sub>W.

На рис. 3 приведены результаты исследования морфологии получаемых слоев. Видно, что повышение плотности тока приводит к образованию более мелкокристаллических покрытий, что также подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 4).

Так, структура покрытий, полученных при 0,5 А/дм<sup>2</sup>, является ярко выраженной кристаллической, состоящей в основном из  $\alpha$ -Co (рис. 4,а). И в этом случае концентрация Co в покрытиях является максимальной (рис. 2). Небольшое увеличение межплоскостных расстояний в дифракционном спектре  $\alpha$ -Co, вероятно, связано с внедрением атомов W и образованием твердого раствора (Co, W) (рис. 4,а). С увеличением плотности тока формируется кристаллическая фаза Co<sub>3</sub>W.

Присутствующую линию в спектре с  $d = 2,11_8 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 50^\circ$ ) можно отнести к вероятным фазам  $\text{Co}_2\text{C}$  или  $\text{Co-W-C}$  (рис. 4,б).

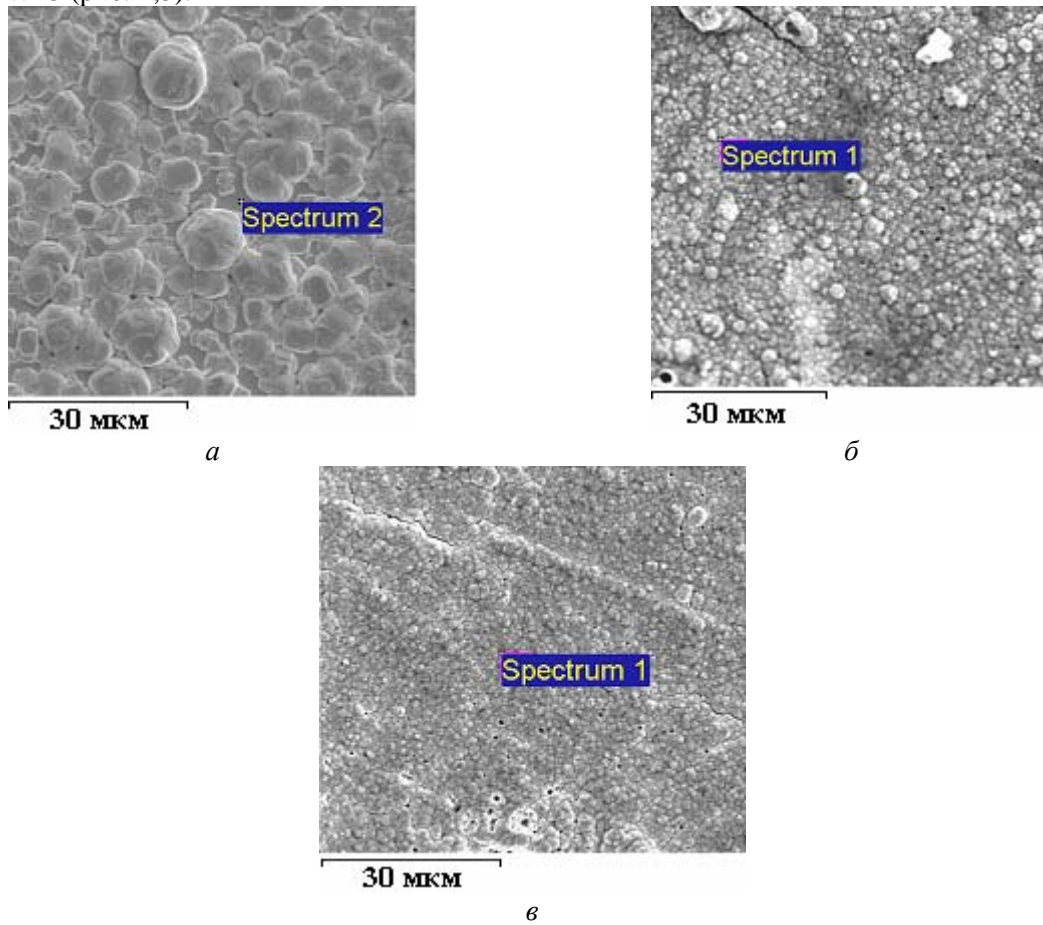


Рис. 3. SEM поверхности сплавов  $\text{Co-W}$  после электроосаждения при различной плотности тока и температуре,  $\text{A}/\text{дм}^2$ : а – 1, б – 3, в – 9

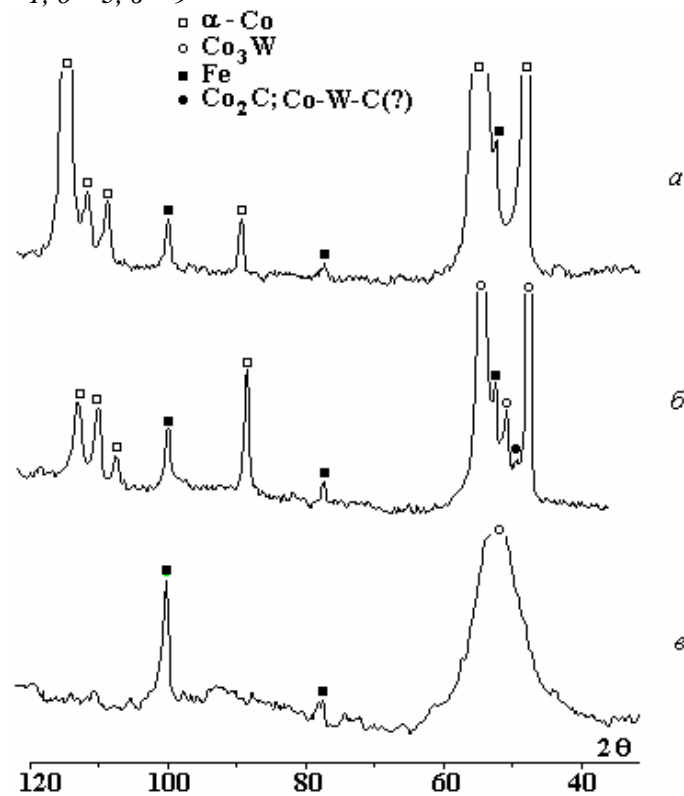


Рис. 4. Фазовый состав покрытий, полученных при  $Q = 75 \text{ Кл}$  и плотностях тока,  $\text{A}/\text{дм}^2$ : а – 0,5; б – 1; в – 3

На дифрактограмме образца, полученного при плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$  (рис. 4,в), присутствует практически одна широкая линия  $002 \text{ Co}_3\text{W}$  с межплоскостным расстоянием  $d = 2,06 \text{ \AA}$ , то есть гексагональные кристаллики  $\text{Co}_3\text{W}$  укладываются на подложку преимущественно базисной плоскостью (0001), что вызывает увеличение интенсивностей 001 и уменьшение остальных. Толщина осажденных кристаллитов, примерно вычисленная по полуширине этой линии, – около  $14 \text{ \AA}$ .

Таким образом, повышение плотности тока электроосаждения приводит к образованию текстурированных покрытий из наноразмерных кристаллитов  $\text{Co}_3\text{W}$  и их повышенной окисленности.

*Влияние условий электроосаждения на коррозионные свойства покрытий*

Исследование коррозионных свойств покрытий кобальт-вольфрамовых сплавов проводили как для осажденных при постоянном количестве пропущенного электричества достаточно «тонких» ( $7 - 8 \text{ мкм}$ ), так и для более «толстых» ( $20 \text{ мкм}$ ) покрытий.

Коррозионная стойкость покрытий  $\text{Co-W}$  мало отличалась в зависимости от их толщины. Так, например, в соответствии с полученными данными вольтамперометрии для покрытий разной толщины, осажденных при одинаковой плотности тока ( $1 \text{ А/дм}^2$ ), средние значения плотности тока коррозии были близки и лишь незначительно уменьшались: от  $4,6 \cdot 10^{-5}$  (для «тонких») до  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$  (для  $20 \text{ мкм}$ ). Потенциал коррозии для таких образцов в нейтральной среде составил  $-(0,60 \pm 0,05) \text{ В}$  относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Наши дальнейшие исследования были сосредоточены на изучении покрытий постоянной толщины ( $20 \text{ мкм}$ ), осажденных при различных плотностях тока.

Для сравнения определяли (на основе вольтамперометрических и импедансных измерений) коррозионные характеристики покрытий той же толщины ( $20 \text{ мкм}$ ) электролитического хрома, осажденных из стандартного электролита хромирования при плотности тока  $0,3 \text{ А/см}^2$ .

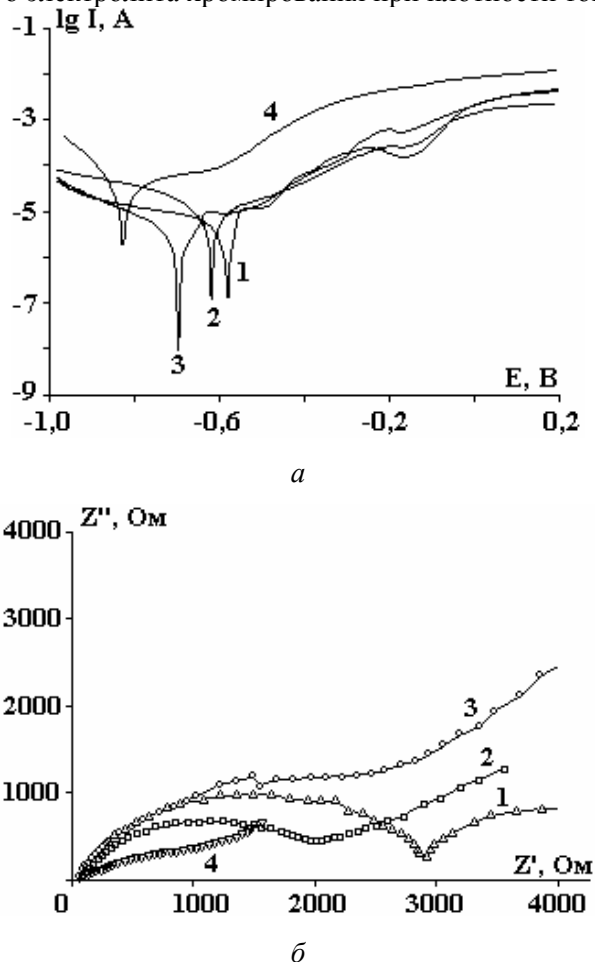


Рис. 5. Вольтамперометрические коррозионные диаграммы покрытий  $\text{Co-W}$  (а) и спектры импеданса этих покрытий (б), полученных при плотностях тока,  $\text{А/дм}^2$ : 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 9,0. Толщина покрытий –  $20 \text{ мкм}$

На рис. 5 представлены вольтамперометрические коррозионные диаграммы осажденных покрытий  $\text{Co-W}$ , а также их спектры электрохимического импеданса.

В таблице приведены рассчитанные на основе полученных данных коррозионные характеристики исследуемых сплавов и электролитического хрома.

*Сравнительные коррозионные характеристики для покрытий кобальт-вольфрам, осажденных при различных плотностях тока, и для электролитического хрома*

	Вольт-амперные измерения				Импедансные измерения
	$i_{осажд}, \text{А/дм}^2$	$i_{corr} \cdot 10^5, \text{А/см}^2$	$E_{corr}, \text{В}$	$V_{corr} 10^5, \text{мм/год}$	$R_p, \text{кОм}$
Кобальт-вольфрам	0,5	1,68	-0,58	1,96	5,5
	1	1,2	-0,62	1,73	6,2
	3	1,45	-0,70	1,91	11
	9	24	-0,83	34	1,0
Хром	30	0,78	-0,77	0,75	17,8

Видно, что меньшие значения плотности тока коррозии наблюдаются для покрытий, полученных при 1–3 А/дм<sup>2</sup> (см. также рис. 6). Этому же интервалу плотностей тока соответствуют наибольшие значения коррозионного сопротивления  $R_p$ , полученного из импедансных измерений. Для покрытий, осажденных при более высоких плотностях тока, наблюдается существенное увеличение тока коррозии (примерно в 20 раз), а следовательно, скорости коррозии и снижение коррозионного сопротивления (рис. 6, табл.). Необходимо отметить, что по десятибалльной шкале оценки коррозионной устойчивости металлов [12] все исследуемые Co-W покрытия соответствуют единице, то есть являются коррозионно-устойчивыми в данной коррозионной среде.

В последней строке таблицы приведены коррозионные характеристики покрытий электролитического хрома. Видно, что по коррозионной стойкости получаемые покрытия сплава кобальт-вольфрам близки к хромовым, хотя и несколько уступают им.

Для покрытий, осажденных при плотностях тока 3–9 А/дм<sup>2</sup>, значение потенциала коррозии близко к коррозионному потенциалу для электролитического хрома  $(-0,77 \pm 0,07) \text{ В}$ . При более низких плотностях тока осаждения покрытий сплавом кобальт-вольфрам при вольтамперометрическом исследовании наблюдается облагораживание потенциала коррозии (см. таблицу).

Очевидно (с точки зрения коррозионных свойств), оптимальными условиями электроосаждения из исследованного электролита являются плотности тока 1–3 А/дм<sup>2</sup>. Повышение плотности тока (выше 3 А/дм<sup>2</sup>) приводит к резкому увеличению скорости коррозии (рис. 6, таблица). Вероятно, основной причиной наблюдаемого эффекта является не только различие в структуре и морфологии осадков, получаемых при столь высоких плотностях тока (см. рис. 4), но и их окисленность.

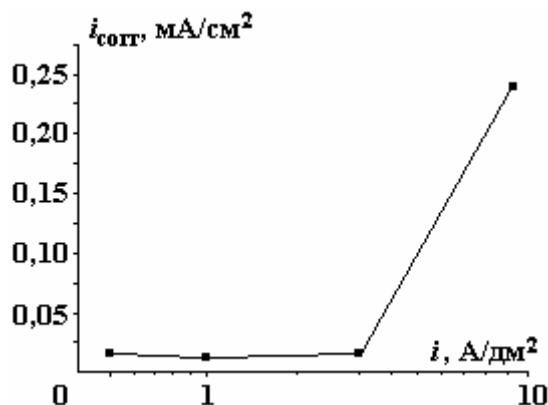


Рис. 6. Зависимость плотности тока коррозии электролитических покрытий кобальт-вольфрам от плотности тока осаждения. Толщина покрытия – 20 мкм

Улучшения коррозионных свойств можно добиться использованием импульсного электроосаждения [13]. Как было показано выше, коррозионная стойкость покрытий зависит от их толщины, поэтому для относительно тонких покрытий импульсное электроосаждение является одним из возможных путей повышения коррозионной стойкости сплавов Co-W.

## Заклучение

Исследована взаимосвязь между составом, структурой и коррозионной стойкостью электролитических покрытий Co–W, осажденных при различных плотностях постоянного тока из цитратного электролита с высокой концентрацией вольфрамата натрия и добавкой борной кислоты при 58 °С.

На основе вольтамперометрических и импедансных коррозионных измерений в нейтральном хлоридно-сульфатном растворе установлено, что покрытия кобальт-вольфрам обладают высокой коррозионной стойкостью, лишь незначительно уступающей стойкости покрытий электролитического хрома. Определен интервал плотностей тока осаждения, при использовании которого коррозионная стойкость покрытий максимальна.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS/Moldova № 05-104-7540.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Круглова Е. Г., Андреева Г. П. Электроосаждение сплава Co-W и его свойства // Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета. Электроосаждение металлов и их свойства. 1959. Вып. L III. С. 82–97.
2. Brenner F. Electrodeposition of Alloys. New York. Academic Press Inc. 1963.
3. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977
4. Бондарь В. В., Гринина В. В., Павлов В. Н. Электроосаждение двойных сплавов // Итоги науки и техники. Серия Электрохимия, М.1980, 329 с.
5. Захаров А.А., Вячеславов П.М. Твердые износостойкие гальванические покрытия. М., 1980. С. 51–55.
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. Ibrahim M. A. M., Abel El Kehim S. S., Moussa S. O. Electrodeposition of Nanocrystalline Cobalt-Tungsten alloys from Citrate Electrolyte // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 627–633.
8. Grabco D. Z., Dikumar .A.I., Petrenko V.I., Harea E.E. and Shikimaka O.A. Micromechanical Properties of Co-W Alloys Electrodeposited under Pulse Conditions // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2007. Vol. 43. № 1. P. 11–17.
9. Podlaha T. J., Landolt D. Induced Codeposition. I. Experimental Investigation of Ni –Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 885–892.
10. Silkin S. A., Tin'kov O. V., Petrenko V. I., Tsyntsaru N. I. and Dikumar A. I. Electrodeposition of the Co-W Alloys: Role of the Temperature // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2006. № 4. P. 7–13.
11. Цынцару Н. И. Термокинетические процессы при электроосаждении хрома и сплавов Co–W // Автореф. дис.докт. хим.наук. Кишинев, 2007.
12. Сухотин А. М., Чекулаева Е. И., Княжева В. М., Зайцев В. А. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: Способы защиты оборудования от коррозии // Справ. изд., ред. Б.В. Строкан, А.М. Сухотин. Л.: Химия, 1987. 280 с.
13. Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva J., Tsintsaru N., Belevskii S., Dikumar A. Pulse Electrodeposition of Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte on Steel, its Corrosion Characteristics // Physico-Chemical Mechanics of Materials. 2007, № 6. Special Issue. P. 80–90.

Поступила 20.03.07

## Summary

The correlation between composition, structure and corrosion resistance of Co-W electrolytic coatings (on the basis of voltameter and impedance measurements at pH = 6,0 in a chloride-sulphate model solution), deposited at various densities of direct current from citric electrolyte with high concentration of sodium tungstate with addition of boric acid at temperature 58 °С. It is established; that these coatings possess a high corrosion resistance only insignificantly inferior to resistance of electrolytic chromium coatings. It is defined the interval of current densities of electrodeposition in which corrosion resistance of these coatings is maximum.