

Электроосаждение нанокристаллических Fe-W покрытий из цитратного электролита

С. С. Белевский^a, А. В. Готеляк^b, С. П. Ющенко^a, * А. И. Дикусар^{a,b}

^aИнститут прикладной физики,
г. Кишинев, MD-2028, Молдова

^bПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
г. Тирасполь, *e-mail: dikusar@phys.asm.md

С использованием циклической вольтамперометрии (ЦВА) проанализированы электродные процессы, протекающие при электроосаждении нанокристаллических Fe-W покрытий из цитратного электролита, содержащего сульфат двухвалентного железа и вольфрамат (рН = 6,9; 80°C, графитовый анод). Установлено, что электроосаждение сплава происходит с выходом по току до 30% в интервале плотностей тока 2–5 А/дм². Этот интервал плотностей тока ограничен снизу предельным диффузионным током восстановления окисленной формы цитратного комплекса (образующегося при приготовлении электролита вследствие окисления Fe(II) в цитратном растворе), а также выделением водорода и (или) восстановлением органических компонентов электролита сверху. Показаны возможности использования растворимого железного анода (выход по току анодного растворения Fe в этом электролите 93 ± 2%). Полученные покрытия содержат ~ 25 ат.% W, а их микротвердость (до 900 кГ/мм²) зависит от объемной плотности тока. Исследованная система перспективна для безмаскового локального электроосаждения.

Ключевые слова: электроосаждение, Fe-W покрытия, циклическая вольтамперометрия, цитратные растворы, микротвердость.

УДК 544.65

DOI: 10.5281/zenodo.1464843

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки и квазиодномерные структуры из сплавов на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) обладают широкими возможностями как перспективные антикоррозионные, упрочняющие, каталитические и магнитные материалы. Их получение электроосаждением является одной из приоритетных задач электрохимического материаловедения [1, 2]. Это обусловлено как прикладными задачами (разработкой методов получения износостойких и коррозионностойких покрытий, являющихся альтернативой электролитическому хромированию [1–7], катализаторов реакции разложения воды [1, 2, 8–10] применительно к использованию их в качестве записывающих сред [2, 10–14]), так и чисто научными. Последнее обусловлено тем фактом, что до настоящего времени механизм осаждения покрытий подобного рода является предметом дискуссий [1, 2, 15–19]. В силу этого электроосаждение сплавов подобного рода, обычно называемое индуцированным соосаждением [1, 15, 16, 20], до сих пор можно рассматривать как аномальное [1].

Среди сплавов подобного рода, получаемых электрохимическим путем, важное место занимают Fe-W покрытия [14, 21–25]. Их использование во всех вышеперечисленных приложениях в качестве объемных материалов [1, 2, 21–25], а

также квазиодномерных структур (нанопроволок, нанотрубок, нанолент, наноремней и т.д.) [10] постоянно расширяется. Обнаруживаются все новые их специфические приложения и технологические возможности. Необходимо отметить, что, как правило, для получения сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами используются экологически чистые электролиты (в основном нейтральные цитратные и глюконатные растворы). Однако применительно к получению Fe-W пленок и покрытий возникает серьезная проблема потери устойчивости и работоспособности электролита, обусловленная окислением двухвалентного железа растворенным кислородом. С целью устранения этого нежелательного процесса обычно используются цитратно-аммиачные растворы двухвалентного железа [26–28], что, конечно же, ухудшает экологическую составляющую технологии. Описаны попытки использования электролитов без аммиака или с существенным уменьшением его концентрации [7, 23, 24, 29, 30]. В связи с этим следует отметить работы [24], а также [14, 25], в которых показаны возможности экологически чистого цитрат-гликолевого электролита на основе трехвалентного железа, свидетельствующие о его повышенной работоспособности, а также высокой скорости осаждения и широких возможностях управления составом, структурой и свойствами (механическими, магнитными).

Однако использование гликолевой кислоты существенно удорожает технологию. Так, например, стоимость гликолевой кислоты, необходимой для приготовления 100 л раствора электролита, использованного в [24], составляет ~ 500 евро. И, безусловно, оправданными можно считать попытки создания технологии получения Fe-W покрытий из экологически чистого электролита (например, цитратного) без гликолевой кислоты. Настоящая работа посвящена исследованию возможностей получения Fe-W покрытий из цитратного электролита двухвалентного железа без введения в его состав аммиака или солей аммония, а также определению их свойств. В работах [14, 24, 25] показано, что получаемые покрытия являются нанокристаллическими в отличие от кристаллического электролитического железа, осаждаемого из этих же растворов (цитратных электролитов двух- и трехвалентного железа). Иными словами, аморфизация покрытий достигается введением в их состав вольфрама в определенной концентрации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Составы исследуемых электролитов приведены в табл. 1. Их основой является цитратный электролит (электролит IV), использованный, в частности, в [24] для получения Fe-W покрытий. Электролит IV – это полный электролит, включающий как соль сульфата двухвалентного железа, так и вольфрамат натрия. Готовился он предварительным растворением сульфата железа в цитратном буферном растворе с последующим растворением в этом растворе вольфрамата натрия. pH полученного раствора был равен 6,8–6,9. Именно это значение pH в последующем было использовано при электроосаждении и электрохимическом исследовании окислительно-восстановительных процессов методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Электролиты I–III представляли собой составляющие этого раствора, однако при этом в электролите III поддерживалось значение pH, равное ~ 1, поскольку в нейтральной среде происходило осаждение железа в виде гидроксида. И электроосаждение, и ЦВА-измерения в основном осуществлялись при температуре 80°C, поскольку рабочими температурами получения покрытий из сплавов металлов группы железа с вольфрамом, как правило, являются повышенные температуры (60–80°C) [2, 4–6, 23, 24–26]. Тем не менее ряд ЦВА-измерений в электролите II проводили при комнатной температуре (25°C). Как правило, и электроосаждение, и ЦВА-измерения проводили без удаления растворенного кислорода, однако ряд измерений, о

которых будет говориться в настоящей работе, был проведен в отсутствие растворенного кислорода с целью его исключения при оценке наблюдаемых окислительно-восстановительных процессов (в атмосфере аргона).

ЦВА-измерения проводили на платиновом проволочном (0,159 см²) электроде в трехэлектродной ячейке с насыщенным Ag/AgCl электродом в качестве электрода сравнения и платиновым противоз электродом при скорости изменения потенциала 10 мВ/с. При всех измерениях они начинались от потенциала обесточенного электрода в катодном направлении. Интервалы измерений потенциалов и направления циклирования будут представлены ниже на соответствующих кривых. Анодно-катодная подготовка платинового электрода перед измерениями состояла в первоначальной выдержке его в 30% растворе азотной кислоты при напряжении 1 В в двухэлектродной ячейке (катод – Pt большой поверхности) с последующей выдержкой при 0,2 В до прохождения максимума катодного тока восстановления. Представленные значения скоростей процесса (плотностей тока) приведены в расчете на видимую поверхность платинового электрода. Измерения проводили с использованием потенциостата PARSTAT 2273 и его программного обеспечения Power Suite v.2.58.

Концентрацию железа определяли спектрофотометрически в присутствии сульфосалициловой кислоты [31]. Вначале определяли общее содержание железа в пробе. К аликвотной части пробы, приготовленной в бескислородных условиях (аргон, кипяченая вода), прибавляли раствор сульфосалициловой кислоты и разбавленный раствор аммиака (2:3) и выдерживали в течение 10 мин. Определяли оптическую плотность раствора при 430 нм. Общую концентрацию железа вычисляли по предварительно построенному калибровочному графику. Далее определяли содержание железа (III) в пробе. Для этого к аликвотной части пробы прибавляли необходимое количество сульфосалициловой кислоты и доводили pH до 1 прибавлением раствора соляной кислоты (3:2), выдерживали в течение 10 мин. Определяли оптическую плотность раствора при 510 нм. Концентрацию железа (III) определяли по калибровочному графику. Содержание железа (II) в пробе находили по разнице между общим количеством железа и содержанием железа (III) в пробе.

Спектрофотометрические измерения проводились на модифицированном (сопряженным с компьютером) спектрофотометре Specord M40 в кварцевых кюветах размером от 1 до 10 мм.

Собственно электроосаждение осуществляли на медные подложки в ячейке емкостью 0,5 л с

Таблица 1. Составы использованных электролитов, С моль/л

Компонент	I	II	III	IV
FeSO ₄ ·7H ₂ O	–	0,2	0,2	0,2
Лимонная кислота	0,17	0,17	–	0,17
Цитрат натрия	0,33	0,33	–	0,33
Na ₂ WO ₄ ·H ₂ O	–	–	–	0,40
pH	6,8	6,9	~ 1	6,9

графитовым анодом (графит марки ТМ-3). Его проводили на разные площади поверхности 0,05 и 2,5 см². Осаждение осуществляли при постоянной плотности катодного тока, равной 2 А/дм². Учитывая же разные площади поверхности, электроосаждение в гальваностатических условиях осуществлялось при различных объемных плотностях тока (соответственно 2 и 200 мА/л). Как показано ранее [32–34], применительно к электроосаждению металлов группы железа с вольфрамом для этих покрытий имеет место размерный эффект свойств поверхности (микротвердости) (при фиксированной плотности тока электроосаждения микротвердость зависела от объемной плотности тока). Перед каждым экспериментом проводилось никелирование медной подложки в течение 60 секунд в растворе NiCl₂·6H₂O (240 г/л) + HCl_{конц} (80 г/л) при плотности тока 3 А/дм², что соответствовало толщине осажденного слоя никеля ~ 0,5 мкм.

Морфологию полученных поверхностей определяли с использованием электронного микроскопа (SEM) HitachiTM 360, а их химический состав с помощью EDS – приставки к этому микроскопу. Микротвердость покрытий исследовали при использовании микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 100 г с применением индентора Виккерса. Шероховатость поверхности после электроосаждения определяли с помощью профилографа-профилометра SURTRONIC (Taylor Hobson). Для одной площади поверхности использовали не менее трех измерений. Ниже приведены средние значения, а в качестве интервальных значений – стандартные отклонения.

Для определения распределения скоростей осаждения и свойств покрытий использовали ячейку Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ) в варианте, описанном в [35, 36]. Применяли как неподвижный цилиндрический электрод диаметром 12 мм и высотой 30 мм, так и вращающийся в интервале скоростей вращения 270–570 об/мин. Значения чисел Рейнольдса для этих условий находились в пределах 10³ – 2·10³, что соответствовало турбулентному режиму течения. Следовательно, поверхность ВЦЭ была равнодоступной в диффузионном отношении (толщины concentra-

ционных пограничных слоев не зависели от координаты по поверхности цилиндра).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

О формах железа в цитратном растворе при различных pH

Первой стадией приготовления электролита является получение электролита II, то есть раствора сульфата двухвалентного железа в цитратной смеси. Все нижеприведенные результаты экспериментов проведены в отсутствие растворенного кислорода, что достигалось использованием прокипяченной дистиллированной воды, а также барботированием аргона через раствор. Было показано, что в приготовленном подобным образом сульфате двухвалентного железа содержалось не более 3% трехвалентного. Однако при добавлении в этот раствор цитратной смеси необходимой концентрации (при этом pH смеси оказалось равным 4) концентрация трехвалентного железа стала равна 19%. При доведении pH раствора до 5,5 происходило увеличение концентрации до 79%, а при pH, равном 6,8, концентрация трехвалентного железа достигала 92%. Таким образом, при использовании в качестве компонента электролита соли двухвалентного железа в реальном электролите железо в основном находится в окисленной форме. При этом окисление зависит от pH раствора, а роль окислителя играет не растворенный кислород, а цитрат-ион.

Спектры поглощения в УФ области электролита II представлены на рис. 1. Вместе со спектрами электролита II при различных pH приведены соответствующие спектры водного раствора сульфата Fe(II) и цитрата. Видно, что спектр поглощения сульфата железа содержит два пика, что может свидетельствовать о том, что в растворе присутствует как двух-, так и трехвалентное железо. При введении же в раствор цитрата поглощение растет, что может говорить о наличии цитратных комплексов в растворе как двух-, так и трехвалентного железа. При этом цвет раствора меняется от бледно-желтоватого до интенсивно окрашенного оранжево-зеленоватого при увеличении pH от 1 до ~ 8. К сожалению, на основании только этих данных

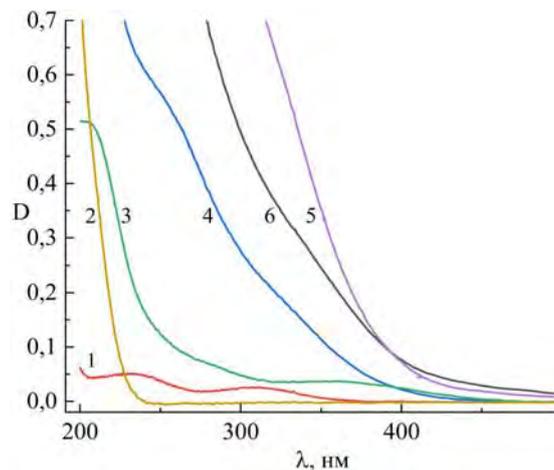


Рис. 1. Оптические спектры поглощения в УФ области: сульфата железа (сильнокислая среда) (1), смеси цитрата натрия и лимонной кислоты (рН = 4,8) (2), электролита II (рН = 1) (3), (рН = 4,1) (4), (рН = 6,8) (5), (рН = 8) (6).

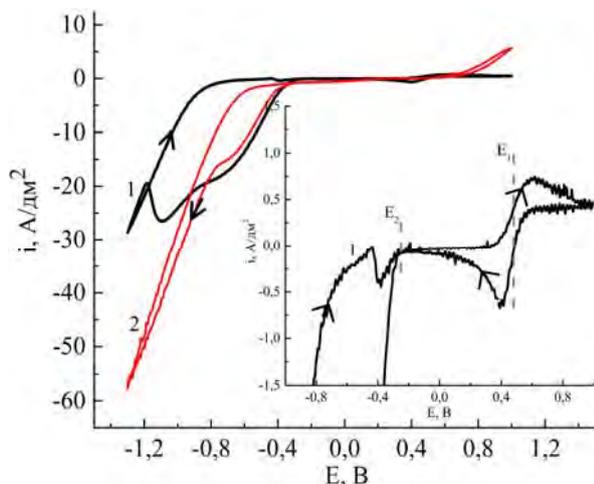


Рис. 2. ЦВА электролита II при рН = 1 в отсутствие (1) и при наличии перемешивания (2).

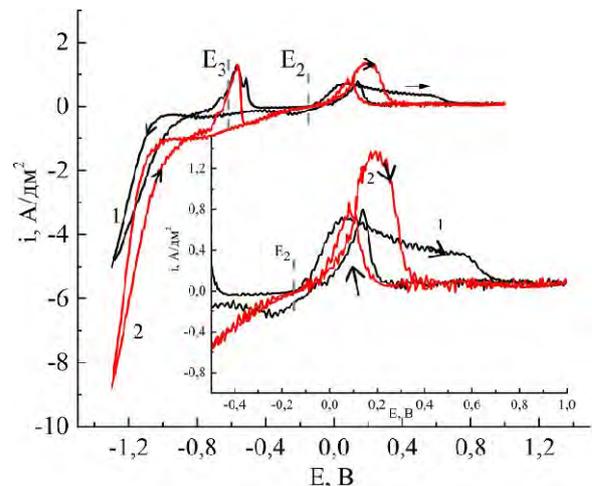


Рис. 3. ЦВА электролита II при рН = 4,1 в отсутствие (1) и при наличии перемешивания (2).

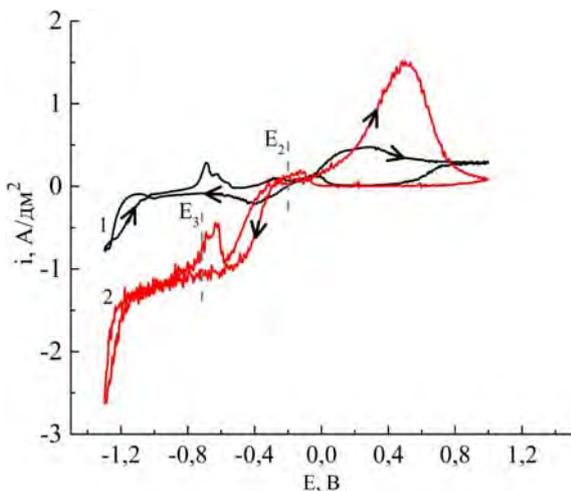


Рис. 4. ЦВА электролита II при рН = 6,8 в отсутствие (1) и при наличии перемешивания (2).

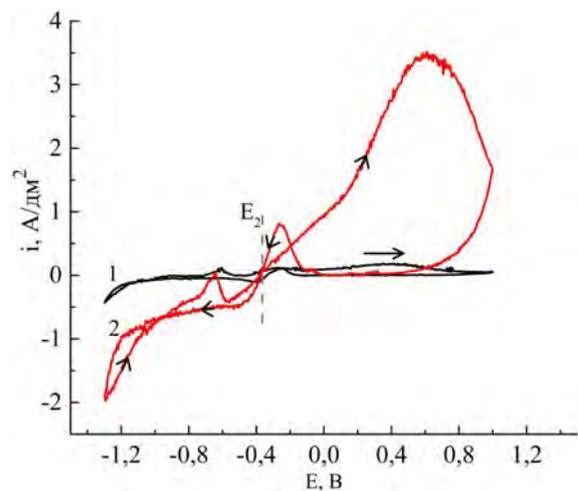


Рис. 5. ЦВА электролита II при рН = 8 в отсутствие (1) и при наличии перемешивания (2).

ни о типе комплекса, ни о степени окисления железа в нем ничего сказать нельзя.

Дополнительная информация о составе комплексов в цитратном растворе может быть получена из ЦВА-измерений (рис. 2–5). Эти измерения проведены при 25°C в анаэробных условиях в атмосфере аргона. Видно, что в кислом растворе (рН = 1) содержится акваком-

плекс (очевидно, наряду с цитратным). О наличии аквакомплекса можно судить по регистрируемому редокс-процессу для системы $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}/\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$. Стандартный потенциал для этой системы ($E_0 = +0,55$ В отн. Ag/AgCl электрода [37]) совпадает с потенциалом полуволны регистрируемого редокс-процесса (E_1 , см. врезку на рис. 2). Однако в этом же

растворе, очевидно, существует и другой комплекс (окисленная форма), восстанавливающийся при потенциале $-0,25$ В (E_2 , см. врезку на рис. 2). Процесс восстановления – необратимый. Отсутствие влияния гидродинамических условий (скорости перемешивания) на скорость его восстановления свидетельствует в пользу того, что это может быть адсорбционный процесс. Подтверждением тому является тот факт, что скорость процесса на обратном ходе циклирования резко падает (наблюдается пассивация поверхности) (рис. 2).

Иная картина наблюдается при более высоких значениях рН (рис. 3–5). В этих случаях ток при обратном ходе возрастает, а в анодной области имеет место пик анодного растворения электролитического железа (потенциал полувеличины пика E_3 близок к стандартному потенциалу системы $\text{Fe}/\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ ($-0,66$ В отн. Ag/AgCl электрода [37]). Одновременно это означает, что в цитратном растворе должно иметь место анодное растворение железа в виде двухвалентного, причем с относительно низким перенапряжением, в том числе и в растворах, близких к нейтральным.

Из результатов, представленных на рис. 3–5, видно, что при формальных потенциалах $-0,25$ – $-0,15$ В наблюдается необратимый редокс-процесс (величина этого потенциала E_2 зависит от рН, смещаясь в анодную область при росте рН). Вероятной причиной этого процесса является окисление-восстановление цитратного комплекса по реакции [38]:



где Cit – трехзарядный цитрат-анион.

Согласно [38], это необратимый процесс (потенциал пика восстановления зависел от скорости изменения потенциала). При рН = 4 потенциал пика при низкой скорости изменения потенциала равен $-0,25$ В отн. Ag/AgCl электрода [38]. Таким образом, имеются серьезные основания идентифицировать процесс восстановления при потенциалах более отрицательных, чем вышеуказанный, с протеканием реакции (1). Этот процесс является диффузионно-контролируемым. При перемешивании даже при комнатной температуре предельная плотность диффузионного тока достигает $\sim 1,0$ А/дм². Очевидно, что при плотностях тока, меньших этой величины, электроосаждение будет отсутствовать, а выход по току при больших плотностях окажется низким вследствие затраты определенной величины заряда на процесс (1).

Результаты, представленные на рис. 3–5, показывают, что скорость окисления цитратного комплекса, являясь также диффузионно-

контролируемой, возрастает с ростом рН, что подтверждает ранее описанные результаты измерения концентрации окисленной формы железа при различных рН. В то же время необратимость реакции (1) вследствие относительно низких скоростей и окисления и восстановления говорит о том, что концентрация окисленной формы в растворе будет зависеть от времени, что подтверждается, в частности, результатами работы [39].

ЦВА-измерения в электролите для получения Fe-W покрытий и его составляющих

Существенных отличий результатов, приведенных в настоящем разделе, от представленных в предыдущем, было два. Первое заключалось в том, что эксперименты, описанные здесь, проведены при температуре 80°C , а второе – ЦВА-кривые были получены в аэробной атмосфере, то есть специальных мер для удаления растворенного кислорода не предпринимали. Иными словами, приведенные здесь результаты экспериментов в максимально возможной степени моделировали процессы, имеющие место при реальном электроосаждении Fe-W слоев.

В цитратном растворе (электролит I) имеет место процесс восстановления, которому предшествует пик при потенциале $-0,6$ В (E_4 , рис. 6а). Не исключено, что это тоже адсорбционный пик, поскольку при восстановлении в области более высоких потенциалов (плотностей тока) имеет место пассивация поверхности (при обратном ходе скорость процесса снижается) (рис. 6а).

В отличие от этого при наличии железа в растворе после циклирования в область катодных потенциалов до потенциала $-1,3$ В вследствие осаждения на поверхности новой фазы (электролитического железа) в анодной области наблюдаются пики его анодного растворения, причем соответствующий пик в цитратном растворе смещен относительно пика в сульфатном растворе при рН ~ 1 в катодную область приблизительно на $0,4$ В (рис. 6б). Подобное различие вполне естественно, поскольку разница между стандартными потенциалами $\text{Fe}/\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ и $\text{Fe}/\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ составляет $0,4$ В [37]. Подтверждением тому, что в кислом сульфатном растворе железо растворяется в окисленной форме, могут служить результаты, представленные на врезке рис. 6б. Видно, что на обратном ходе ЦВА-кривой после анодного растворения железа в области $-0,2 + 0,3$ В наблюдается катодный предельный ток восстановления продукта, полученного в результате анодного растворения, то есть восстановление окисленной формы. В отличие от этого при тех же потенциалах (при значениях, превышающих $-0,25$ В,

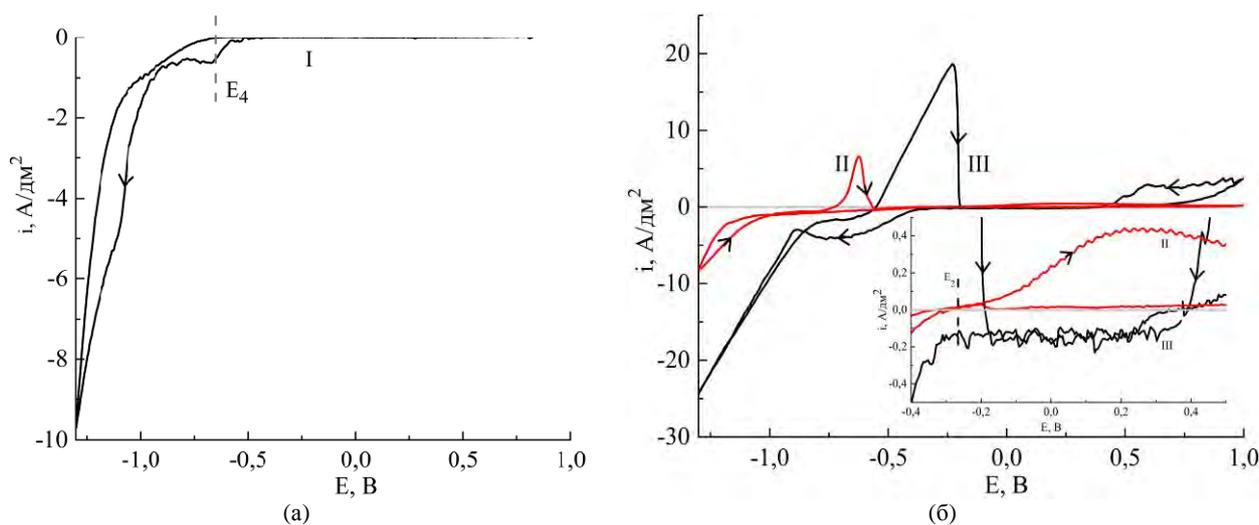


Рис. 6. ЦВА электролита I (а) и электролитов II, III (б).

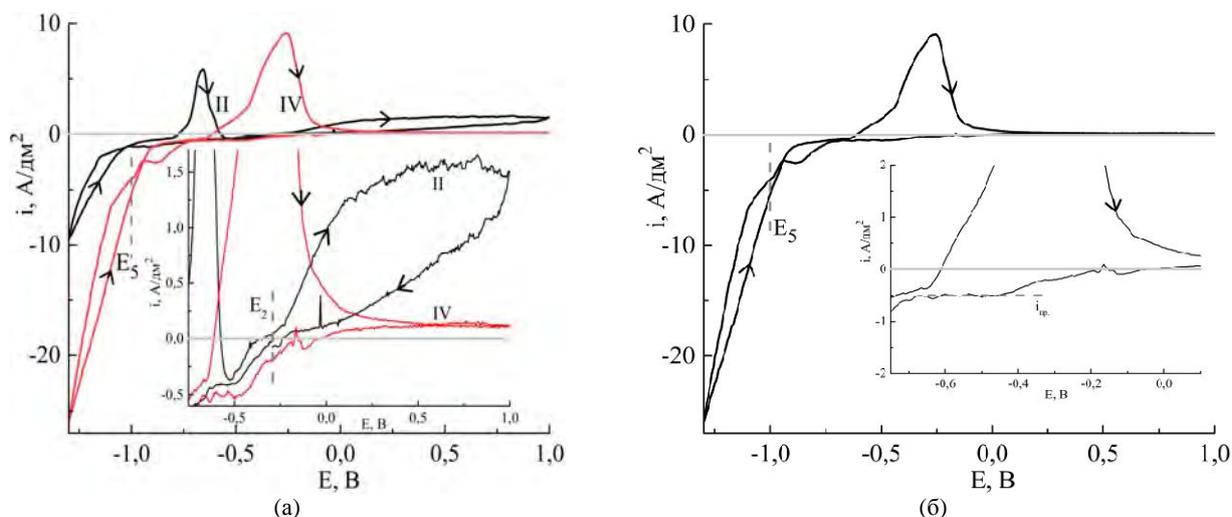


Рис. 7. ЦВА электролитов II, IV (а) и электролита IV с определением предельного тока восстановления цитратного комплекса (б).

то есть E_2) имеет место окисление восстановленной формы, полученной в процессе растворения железа в цитратном растворе. Иными словами, если в кислом сульфатном растворе анодное растворение железа происходит с образованием Fe(III), то в нейтральном цитратном – с образованием Fe(II). Об этом свидетельствуют данные термодинамики (приведенное выше сравнение стандартных потенциалов), а также кинетические данные анодного растворения железа в так называемых пассивирующих электролитах, в том числе сульфатах [40–42].

На основе сравнения ЦВА электролитов II и IV (рис. 7а) можно заключить, что анодное растворение образующегося Fe-W покрытия также смещено в область более положительных потенциалов по сравнению с электролитическим железом на величину $\sim 0,4$ В. То, что это именно сплав, а не кристаллическое железо, следует не только из смещения потенциала анодного растворения в область анодных потенциалов, но и из-за наличия волны восстановления при

потенциале $\sim -1,0$ В (E_5 на рис. 7а), который можно отождествить с потенциалом осаждения сплава Fe-W. Катодная плотность тока, соответствующая этому процессу, $\sim 2\text{--}5$ А/дм². Очевидно, что в гальваностатических условиях именно в этом интервале плотностей тока будет происходить осаждение сплава. При более низких плотностях тока будет протекать реакция (1), которую можно рассматривать как побочную для осаждения сплава, а при более высоких можно ожидать увеличение скорости вследствие реакции выделения водорода, что также будет приводить к снижению выхода по току.

О величине предельного тока восстановления цитрата трехвалентного железа (реакция (1)) можно судить по врезке на рис. 7б. Видно, что предельный ток (как показано ранее – предельный диффузионный) для этого процесса в интервале потенциалов $-0,4$ – $-0,7$ В равен $\sim 0,7$ А/дм². Очевидно, что эту величину можно рассматривать как предельную с точки зрения получения сплава. При более низких плотностях тока выход по току электроосаждения сплава будет

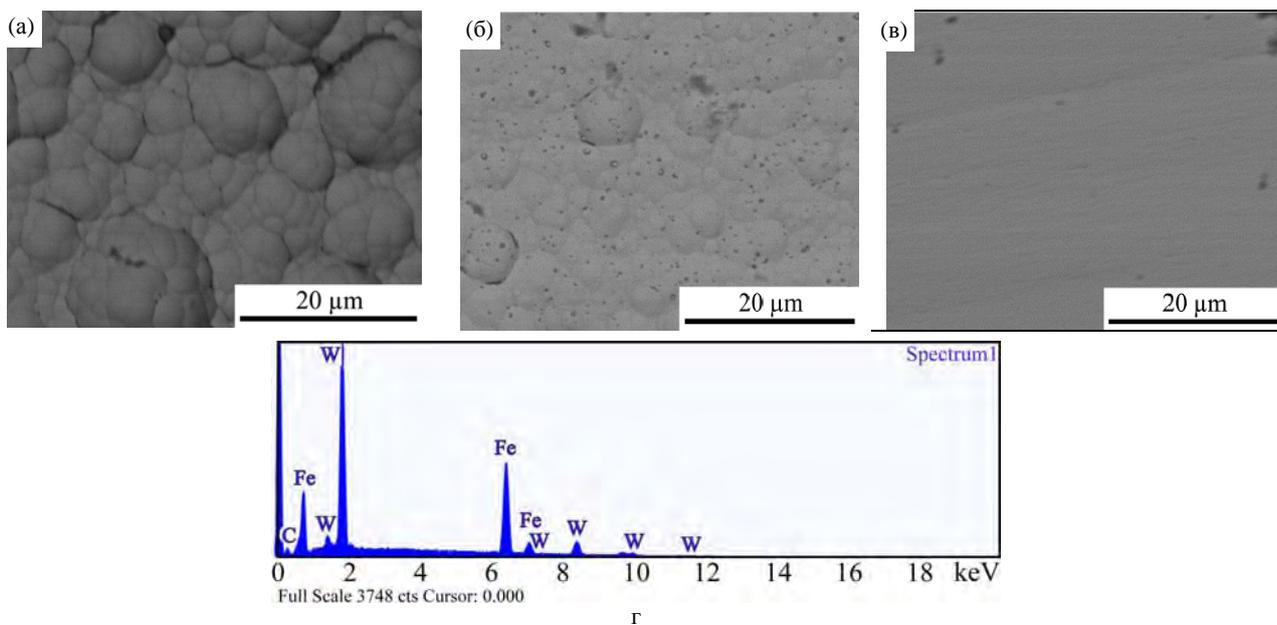


Рис. 8. Морфология поверхности после осаждения при 2 мА/л (а), 200 мА/л (б), 200 мА/л после полировки поверхности (в), EDS спектр (г).

равен нулю. Кроме того, как это следует из результатов, представленных в предыдущем разделе, эта предельная плотность тока будет увеличиваться с увеличением скорости перемешивания (а также концентрации окисленной формы цитратного комплекса), поскольку наблюдаемый предельный ток имеет диффузионную природу.

Таким образом, рабочими плотностями тока при электроосаждении Fe-W покрытий из цитратного электролита и температуре 80°C можно считать плотности тока 2–5 А/дм² (в отсутствие перемешивания). Очевидно, что перемешивание должно увеличивать не только величину предельного тока восстановления цитрата, но и рабочую плотность тока получения сплава.

Состав покрытий и их свойства

Приведенные ниже результаты получены при электроосаждении из ванны с электролитом IV объемом 0,5 л при 80°C и плотности тока 2 А/дм² с графитовым анодом. Как уже указывалось выше (см. также [31–33]), свойства поверхности (в частности, микротвердость) могут изменяться в зависимости от объемной плотности тока (ОПТ). Иными словами, при фиксированной плотности тока и объеме электролита микротвердость будет зависеть от площади поверхности, на которую осуществлялось электроосаждение. В описываемых экспериментах осаждение проводили при двух ОПТ (2 и 200 мА/л), что соответствовало осаждению на поверхности площадью 2,3·10⁻² и 2,25 см² соответственно. Морфология поверхностей, а также

EDS-спектр (в данном конкретном случае представлен спектр поверхности, полученной при высокой ОПТ) представлены на рис. 8. Поверхности, показанные на рис. 8б,в, соответствуют полученным при одной и той же ОПТ, но представленная на рис. 8в была подвергнута полировке мягким фетром. Несмотря на то что поверхности имеют разный вид, их шероховатость практически не меняется ($R_a = 0,23 \pm 0,07$ и $0,29 \pm 0,09$ мкм соответственно). Это замечание представляется важным, поскольку поверхность, приведенная на рис. 8в, была блестящей в отличие от матовой, приведенной на рис. 8б. Шероховатость определяли только на большой поверхности осаждения, поскольку при определении ее на малой возникали трудности базирования образца.

В состав поверхности, определенный EDS методом, помимо Fe и W входили также углерод и кислород. Поэтому элементный состав полученных поверхностей оценивали различным образом. В первом варианте его определяли только в расчете на металлическую часть сплава, а во втором учитывали также содержание кислорода в покрытии. Соответствующие результаты представлены в табл. 2 (в числителях соответствующих дробей представлено содержание элементов с учетом кислорода, в знаменателях – в расчете только на металлическую часть сплава). Как видно, при переходе к осаждению в условиях более высокой ОПТ увеличивается содержание поверхностных оксидов.

Согласно механизму, предложенному в [17], увеличение концентрации кислородсодержащих примесей в покрытии может быть связано с химическим окислением интермедиата, образу-

ющегося на первой стадии восстановления металла-осадителя (в нашем случае – железа). В результате в покрытии образуется композит с высоким содержанием кислородсодержащих примесей, что приводит в итоге к уменьшению микротвердости. Не исключено, что снижение микротвердости при росте ОПТ, наблюдаемое и в настоящем эксперименте, обусловлено именно этой причиной, поскольку при повышении ОПТ содержание кислорода в покрытии увеличивается, а микротвердость уменьшается (табл. 2).

Таблица 2. Элементный состав (ат.%) и микротвердость покрытий

	2 мА/л	200 мА/л
Fe	62 ± 2 / 77 ± 2	54 ± 7 / 72 ± 1
W	18 ± 1 / 22 ± 2	23 ± 2 / 28 ± 1
O	20 ± 1	28 ± 5
HV кГ/мм ²	885 ± 15	724 ± 18

Результаты, представленные в настоящем разделе, позволяют заключить, что при электроосаждении из изучаемого электролита образуются покрытия с содержанием вольфрама ~ 25% (ат.), а следовательно, ~ 50% (масс.), что приводит к величине электрохимического эквивалента сплава, равного 1,09 г/А·час, в расчете на электроосаждение железа из Fe(II), а вольфрама из W (VI).

*Выход по току катодного осаждения
Fe-W покрытий
и анодного растворения железа
в цитратном электролите*

Экспериментально измеренные значения выхода по току электроосаждения сплава с учетом рассчитанного электрохимического эквивалента сплава при различных плотностях тока представлены на рис. 9. В полном соответствии с результатами ЦВА-измерений при плотности тока, меньшей 0,7 А/дм², выход по току равен нулю. Это обусловлено тем фактом, что единственным электрохимическим процессом, протекающим при этих плотностях тока, является восстановление цитратного комплекса Fe (III). Максимальное значение экспериментально измеренных значений выхода по току не превышает ~ 30%, что может быть обусловлено как вкладом реакции (1) в суммарный электродный процесс, так и тем, что сплав получен не из восстановленной, а из окисленной формы, а это, в свою очередь, существенно снижает выход по току.

Повышение плотности тока для значений, превышающих 3–5 А/дм², также приводит к снижению выхода по току, что обусловлено возможной побочной реакцией выделения водо-

рода либо восстановления органических компонентов электролита (рис. 9). Таким образом, область рабочих плотностей тока получения Fe-W покрытий существенно ограничена процессами восстановления без образования твердой фазы, причем как снизу, так и сверху, что, в свою очередь, должно задавать области рационального применения таких покрытий.

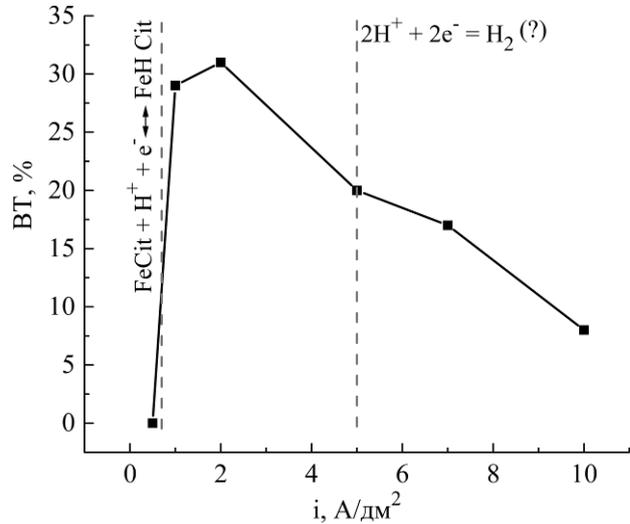


Рис. 9. Зависимость выхода по току осаждения сплава от плотности тока.

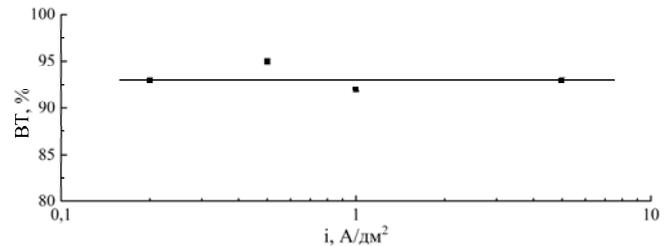


Рис. 10. Влияние плотности тока на выход по току анодного растворения железа в электролите IV.

Из ЦВА-измерений (см. рис. 4 и 7) следует, что железо в цитратном электролите анодно растворяется, причем в низшей степени окисления. Это подтверждается результатами, представленными на рис. 10 (в качестве железного анода использовалась сталь Ст20). Видно, что в широком интервале анодных плотностей тока выход по току в расчете на образование в процессе растворения Fe(II) равен 93 ± 2%. Одновременно данный результат указывает на возможность использования при электроосаждении нанокристаллических Fe-W покрытий растворимого железного анода. На перспективность использования растворимого вольфрамового анода (при получении кобальт-вольфрамовых покрытий) указано, в частности, в [33]. Еще большего эффекта следует ожидать при использовании растворимого железного анода при получении Fe-W покрытий, если в качестве механизма индуцированного соосаждения принять гипотезу, предложенную в [18, 19].

Согласно этому механизму, определяющую роль в получении сплава играет металл-осадитель (в данном случае цитратный комплекс двухвалентного железа), и поддержание постоянства его концентрации при длительной эксплуатации должно обеспечивать существенное совершенствование технологии.

*Распределение скоростей осаждения
и микротвердости покрытий
при использовании ячейки Хулла с вращающимся
цилиндрическим электродом*

Описанные выше результаты измерений (скорости осаждения, состава покрытий, микротвердости) были проведены при стандартной температуре ванны 80°C в основном при одной плотности тока (2 А/дм^2) и в отсутствие перемешивания. Использование ячейки Хулла (в том числе в варианте с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ) [34, 35]) позволяет исследовать распределение по поверхности и скоростей осаждения, и свойств, включая и влияние гидродинамики. В табл. 3 приведены значения плотностей первичного распределения тока при двух величинах средней плотности тока электроосаждения – 2 и 4 А/дм^2 . Величина H (высота цилиндра в использованной ячейке) равна ~ 3 см. Следует подчеркнуть, что реальное распределение должно быть иным, нежели представленное в табл. 3. Вследствие влияния поверхностных процессов (наличия перенапряжения) будет наблюдаться так называемое вторичное распределение тока, вследствие чего оно должно быть более равномерным. Тем не менее экспериментальное распределение толщин осажденных слоев позволяет качественно оценить поведение системы при различных плотностях тока.

Приведенные на рис. 11, 12 и 14 распределения толщин покрытий, полученных при температуре ванны 80°C (во всех случаях время осаждения составляло 2 часа), свидетельствуют в пользу того, что при электроосаждении из этого электролита всегда имеет место максимум скорости осаждения в определенной точке поверхности. Действительно, наличие максимального выхода по току в определенной области плотностей тока (рис. 9) приводит к тому, что при распределении плотности тока по поверхности вследствие этого эффекта максимум скорости осаждения будет достигаться в определенной точке поверхности, что и наблюдается в эксперименте. Однако это никак не сказывается на свойствах поверхности (в данном случае микротвердости). В широкой области линейных размеров она остается практически постоянной (при высоких значениях x/H микротвердость не

измеряли вследствие очень малой толщины покрытий).

В то же время микротвердость заметно снижается при переходе от средней плотности тока в 2 А/дм^2 к плотности тока 4 А/дм^2 (сравни результаты, приведенные на рис. 11 и 12). Сравнение полученных значений микротвердости с представленными в табл. 2 позволяет заключить, что в совокупности все измерения и на плоских поверхностях (табл. 2), и на цилиндрическом электроде объединяются единой зависимостью микротвердости от ОПТ (значения ОПТ на цилиндрическом электроде оказались равными 400 и 800 мА/л соответственно для средних плотностей тока 2 и 4 А/дм^2). Эта зависимость представлена на рис. 13. Приведенные на рис. 13 значения микротвердости, полученные в ячейке Хулла, являются средними значениями представленных на рис. 11 и 12. Таким образом, подтверждается ранее полученная закономерность [31–33], что определяющим для управления микротвердостью поверхности покрытий подобного рода (металлов группы железа с вольфрамом) является поддержание постоянной не плотности тока, а ОПТ.

Необходимо отметить, что перемешивание, повышая скорость осаждения в области рабочих плотностей тока (практически не сказываясь на толщине покрытия как при низких, так и высоких i), не влияет на микротвердость полученных слоев (сравните результаты, приведенные на рис. 12 и 14).

Скорость осаждения Fe-W покрытий из цитратного электролита сложным образом зависит от гидродинамических условий (рис. 15). Приведенные значения соответствуют плотности тока 2 А/дм^2 . Они получены для точек на поверхности ВЦЭ, соответствующих $0,37$ от общей высоты цилиндра. Как следует из табл. 3, именно в этой точке локальная плотность тока равна средней. Сложная же зависимость скорости осаждения от гидродинамических условий объясняется влиянием их как на плотность тока, при котором происходит осаждение сплава (что повышает скорость осаждения), так и на предельную плотность тока восстановления цитратного комплекса железа (что снижает выход по току электроосаждения). Максимальное значение скорости осаждения при этой плотности тока (15 мкм/час) близко к полученной в [24] (17 мкм/час) в цитратном электролите с добавлением гликолевой кислоты.

Специфическая особенность исследуемой системы (локализация процесса получения новой фазы) делает ее привлекательной для локального (в частности, безмаскового) осаждения покрытий. При электроосаждении с использованием малых межэлектродных расстояний обращение в нуль выхода по току при снижении плотности тока обеспечивает локализацию

Таблица 3. Распределение первичных плотностей тока в ячейке Хулла с ВЦЭ

№ точки	x/H	Средняя плотность тока, А/дм ²	
		2	4
1	0,1	6	12
2	0,24	4	8
3	0,37	2	4
4	0,51	1,5	3
5	0,64	1	2
6	0,77	0,66	1,3
7	0,91	0,5	1

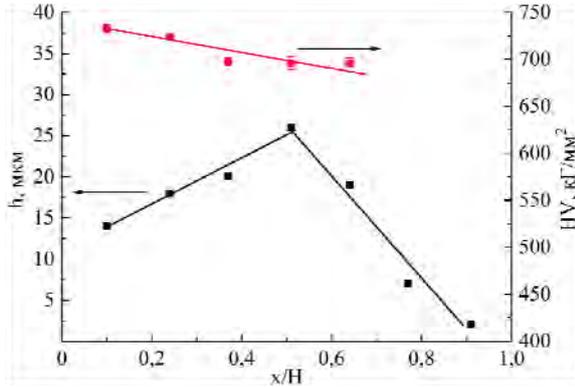
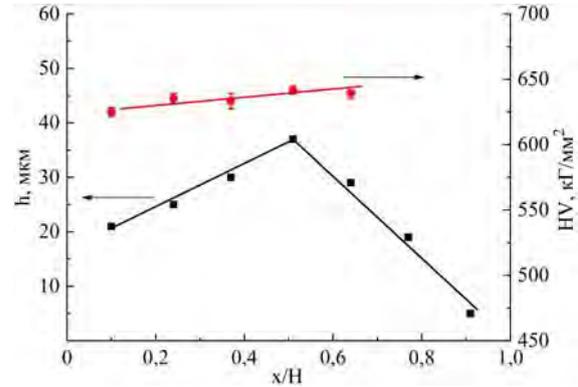
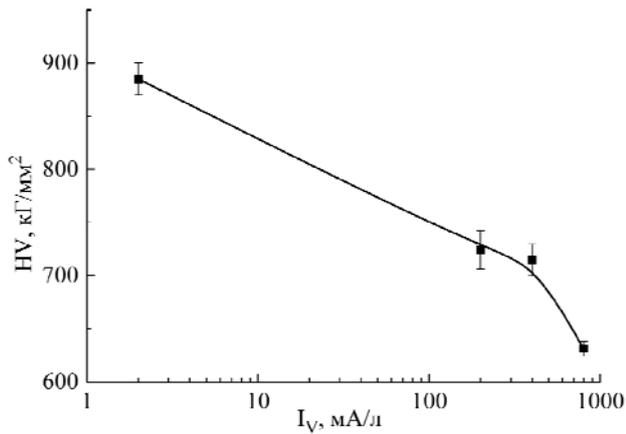
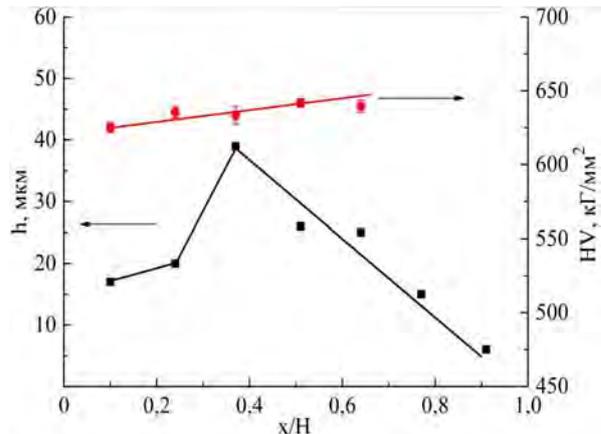
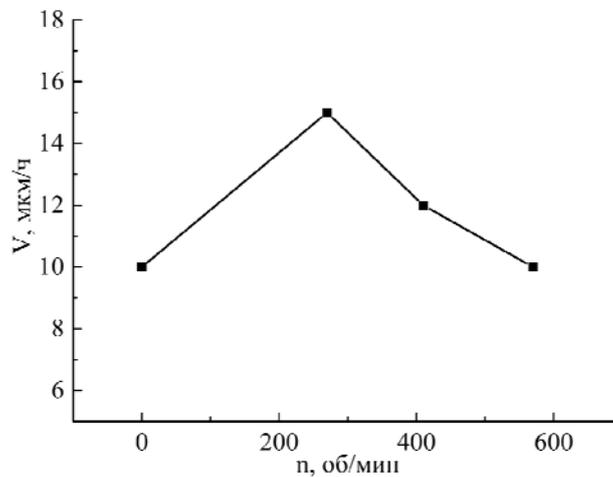
Рис. 11. Распределение толщин покрытий при средней плотности тока 2 А/дм² в отсутствие перемешивания и их микротвердость.Рис. 12. Распределение толщин покрытий при средней плотности тока 4 А/дм² в отсутствие перемешивания и их микротвердость.

Рис. 13. Зависимость микротвердости от ОПТ.

Рис. 14. Распределение толщин покрытий при средней плотности тока 4 А/дм², при скорости вращения ВЦЭ 410 об/мин и их микротвердость.Рис. 15. Влияние скорости вращения ВЦЭ на скорость осаждения Fe-W покрытия при плотности тока 2 А/дм².

процесса в условиях безмаскового осаждения (см., например, [43]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сочетание различных методов исследования электролита для получения Fe-W нанокристаллических покрытий, а также получаемых поверхностей, включая электрохимические (ЦВА, ячейка Хулла с ВЦЭ), физические (SEM, EDS – анализ, определение микротвердости) и физико-химические (спектрофотометрия), позволяет заключить, что:

1) при использовании для получения сплава Fe-W цитратного электролита, содержащего соль двухвалентного железа (сульфат), уже при его приготовлении происходит окисление Fe(II) (наиболее вероятный окислитель – цитрат-ион), причем скорость этого процесса увеличивается с ростом pH раствора;

2) формальный редокс-потенциал восстановления окисленной формы цитратного комплекса равен – 0,25 В (Ag/AgCl электрод), вследствие чего в широкой области потенциалов до потенциала, при котором происходит электроосаждение сплава (~ -1,0 В (Ag/AgCl)), единственным электродным процессом является электровосстановление цитратного комплекса железа, которое не приводит к электроосаждению, являясь побочной реакцией электроосаждения;

3) скорость восстановления цитратного комплекса ограничена плотностью предельного диффузионного тока; при меньших плотностях тока выход по току сплава Fe-W равен нулю;

4) рабочая плотность тока электроосаждения сплавов Fe-W из этого электролита (pH ~ 6,9) лежит в пределах 2–5 А/дм²; выход по току при более высоких плотностях тока снижается вследствие побочных реакций выделения водорода или восстановления органических компонентов электролита;

5) железо в цитратном электролите анодно растворяется с выходом по току $93 \pm 2\%$ в расчете на Fe(II), что позволяет рекомендовать его в качестве растворимого анода в технологии получения Fe-W покрытий;

6) наблюдаемая зависимость выхода по току от плотности тока позволяет рассматривать исследуемую систему как перспективную с точки зрения локального безмаскового электроосаждения;

7) показаны возможности управления скоростью осаждения с использованием контролируемых гидродинамических условий и микротвердостью покрытий при контроле объемных плотностей тока.

Работа выполнена в рамках институционального проекта № 15.817.02.05.А «Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многоцелевых технологий», проекта H2020 Smartelectrodes (№ 778357), а также за счет бюджетного финансирования Приднестровского госуниверситета им. Т.Г. Шевченко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz N., Gileadi E. *Mod Aspect Electroch.* 2008, **42**, 491–520.
2. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(6), 491–520.
3. Brooman E.W. *Met Finish.* 2002, **102**, 42–54.
4. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.K. *Wear.* 2009, **267**, 934–943.
5. Weston D.P., Harris S.J., Capel H. et al. *Trans Inst Metal Finish.* 2010, **88**(1), 47–56.
6. Tsyntsaru N., Dikumar A.I., Cesiulis H. et al. *Powder Metall Met Ceram.* 2009, **48**, 419–428.
7. Wang S., Zeng C., Ling Yu. et al. *Surf Coat Technol.* 2016, **286**, 36–41.
8. Ved M., Nenastina T., Shtefan V. et al. *Mater Sci.* 2008, **44**, 840.
9. Yapontseva Yu.S., Dikumar A.I., Kublanovskii V.S. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(4), 330–336.
10. Cesiulis H., Tsyntsaru N., Podlaha E.J. et al. *Curr Nanosci.* 2018, **14**, 1–16.
11. Khan H.R., Petrikovski K. *J Magn Magn Mater.* 2002, **249**(3), 458–461.
12. Tsyntsaru N., Silkin S.A., Cesiulis H. et al. *Electrochim Acta.* 2016, **188**(10), 589–601.
13. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Peliser E. et al. *Electrochim Acta.* 2013, **104**, 94–103.
14. Nicolenko N., Tsyntsaru N., Fornell J. et al. *Mater Design.* 2018, **139**, 428–438.
15. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 885–893.
16. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 893–899.
17. Krasikov V.L. *Bulletin SPb STI (TU).* 2015, (31), 40–43.
18. Krasikov V.L., Krasikov A.V. *Bulletin SPb STI (TU).* 2016, (36), 12–23.
19. Krasikov A.V., Krasikov V.L. *Bulletin SPb STI (TU).* 2016, (37), 8–14.
20. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys.* New York: Academic Press Inc., 1963. 528 p.
21. Holt L., Black R. *J Electrochem Soc.* 1942, **82**(1), 205.
22. Brenner A., Burkhead P.S., Seegmiller E. *J Res Natl Bur Stand.* 1947, **39**, 351–383.
23. Gamburg Yu., Zahkarov E., Gorynov G. *Russ J Electrochem.* 2001, **37**, 670–673.

24. Nicolenco A., Tsynysaru N., Cesiulis H. *J Electrochem Soc.* 2017, **164**(9), D590–D596.
25. Mulone A., Nicolenco A., Hoffman V. et al. *Electrochim Acta.* 2018, **261**, 167–177.
26. Bobanova Zh.I., Dikusar A.I., Cesiulis H. et al. *Russ J Electrochem.* 2009, **45**, 895–901.
27. Thangaraj N., Tamilarasan K., Sasikumar D. *Indian J Pure Appl Phys.* 2014, **52**, 395.
28. Kuznetsov V., Golyanin K., Pshenichkina T. *Russ J Electrochem.* 2012, **48**, 1107–1112.
29. Tsyntysaru N., Bobanova Zh.I., Kroitoru D. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**, 538–546.
30. Yar-Mukhamedova, Ved M., Sakhnenko N. et al. *Appl Surf Sci.* 2016, **383**, 346–352.
31. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 624 с.
32. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntysaru N., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(3), 228–234.
33. Belevskii S.S., Bobanova Zh.I., Buravets V. et al. *Russ J Appl Chem.* 2016, **89**(9), 1427–1433.
34. Gotelyak A.V., Silkin S.A., Yahova E.A., Dikusar A.I. *Russ J Appl Chem.* 2017, **90**(4), 541–546.
35. Madore C., West A.C., Matlosh M., Landolt D. *Electrochim Acta.* 1992, **37**(1), 69.
36. Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar A. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**(3), 206–214.
37. Справочник по электрохимии. Ред. Сухотин А.М., М.: Химия, 1981. 488 с.
38. Cox J., Cummings E. *J Electroanal Chem.* 1973, **42**, 153–157.
39. Francis A.J., Dodge C.J. *Appl Environ Microbiol.* 1993, **59**(1), 109–113.
40. Mao K.-W. *J Electrochem Soc.* 1971, **118**(11), 1876–1879.
41. Chin D.-T., Wallace A.J. *J Electrochem Soc.* 1973, **120**(11), 1487–1493.
42. Datta M., Landolt D. *Electrochim Acta.* 1980, **25**(11), 1263–1271.
43. Volgin V.M., Kabanova T.B., Davydov A.D. *Chem Eng Sci.* 2018, **183**, 123–125.

Поступила 19.12.17

Summary

Using cyclic voltammetry, electrode processes of electrodeposition of nanocrystalline Fe-W coatings from citrate bath are analyzed. The electrolyte contained ferrous iron and tungstate (pH 6.9; 80°C, graphite anode). It is shown that electrodeposition takes place with a current efficiency of up to 30% in a range of current densities of 20–50 mA/cm². This interval is confined by the limiting current density of the reduction of the oxidized form of citrate complex Fe (II) formed at the preparation of the bath due to oxidation of Fe(II) in the citrate solution. This interval is bounded from below by the evolution of hydrogen and/or reduction of the organic components of the bath. The opportunities of using a soluble iron anode are shown (current efficiency of anodic dissolution of iron in this electrolyte is 93 ± 2%). Coatings contain up to 25% (at.) W and their microhardness (up to 900 kG/mm²) depends on the volume current density. The possibilities of the studied system for the local maskless electrodeposition are shown.

Keywords: electrodeposition, Fe-W coatings, cyclic voltammetry, citrate solutions, microhardness.