

С. А. Силкин^{*}, О. В. Тиньков^{*}, В. И. Петренко^{**},
Н. И. Цынцару^{**}, А. И. Дикусар^{***}

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ СО–W: РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ

^{}Приднестровский госуниверситет им. Т. Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова*

*^{**}Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова*

В ряде работ (например, [1–3]) представлены результаты влияния условий электроосаждения на состав и свойства кобальт-вольфрамовых сплавов, полученных из цитратных электролитов. Показана роль состава электролита, pH, температуры, гидродинамических условий [2, 3]. Исследовано влияние условий электроосаждения на механические и коррозионные свойства осадков [2]. Как правило, осаждение из цитратных электролитов приводит к образованию аморфных покрытий [2, 3]. В настоящей статье приведены результаты исследования влияния температуры (объемной и поверхностной) на скорость осаждения, состав и структуру получаемых слоев.

Роль поверхностной температуры в процессах электроосаждения, как правило, является важной при достаточно высоких его скоростях, а также когда оно происходит через поверхностную пленку достаточно сложной природы, определяющую скорость процесса, состав и свойства осажденного слоя (например, при хромировании [4–6]). Электроосаждение металлов группы железа с молибденом и вольфрамом представляет собой именно такой случай [7–9].

В настоящей работе описаны особенности электроосаждения до плотностей тока ~ 30 А/дм², что на порядок величины превосходит скорости осаждения, обычно используемые для осаждения сплавов Со–W [1–3] и близки к ним при хромировании из стандартного электролита.

Методика эксперимента

Осаждение Со–W покрытий проводили из цитратного электролита следующего состава, моль/л: Na₂WO₄ · 2H₂O – 0,05; CoSO₄ · 7H₂O – 0,2; C₆H₈O₇ (лимонная кислота) – 0,04; Na₃C₆H₅O₇ (цитрат натрия) – 0,25. Этот электролит использовали ранее [2, 3]. В [3] показано, что большую роль играет сохранение постоянства pH приэлектродного слоя в процессе осаждения. Поэтому в этот электролит (см. также [3]) вводили буферирующую добавку – борную кислоту H₃BO₃ до концентрации 40 г/л. Осаждение проводили на стационарные дисковые электроды из меди диаметром ~ 10 мм, помещенные в специальную обойму из органического стекла, которая поджимала медную пластинку (толщина $\sim 0,5$ мм) к контакту. В качестве анода использовали графитовый стержень.

Объемную температуру T_0 от 20 до 56°C с точностью 0,5°C поддерживали с помощью термостата, в который помещали ячейку. В ряде экспериментов исследовано изменение поверхностной температуры T_s в процессе электроосаждения по методике, описанной ранее [4, 6]. Электроосаждение проводили при слабом перемешивании раствора магнитной мешалкой, а также без него. Заметного влияния на скорость осаждения и состав сплава обнаружено не было.

Состав и морфологию получаемых сплавов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и локального микрорентгеноспектрального анализа с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN и системы определения химического состава INCA Energy EDX. Положительной особенностью применявшегося метода является возможность осуществления анализа на площади участка диаметром 1–2 мкм глубиной до 2 мкм. Анализ проводили в трех точках каждого образца. Для серии измерений рассчитывали средние значения, которые вместе со стандартными отклонениями приведены ниже.

Выход по току (ВТ) определяли весовым методом. При этом использовали среднюю величину электрохимического эквивалента – 0,311 мг/Кл. Это значение дает ошибку определения ВТ не более 1% при изменении состава сплава от чистого кобальта до вольфрама [3].

Как будет показано далее, наряду с кобальтом и вольфрамом в электроосажденной пленке обнаружены также углерод и кислород, поскольку осаждение проводилось из цитратной ванны, содержащей органические комплексообразователи. Их содержание изменялось при изменении плотности тока и температуры. В расчете состава сплава эти элементы не учитывались. Вольфрам определяли относительно общей массы металлической компоненты сплава (C_W / C_{Co+W} , где C_W – содержание вольфрама в сплаве (вес. %), C_{Co+W} – суммарное содержание кобальта и вольфрама в сплаве (вес. %)).

Результаты и обсуждение

Влияние условий электроосаждения на выход по току

Выход сплава по току в зависимости от его плотности при изменении объемной температуры определяли при двух вариантах проведения эксперимента – при постоянной величине пропущенного заряда ($Q = \text{const}$) и постоянном времени опыта ($\tau = \text{const}$). При относительно низких плотностях тока ($i < 7 \text{ А/дм}^2$) в ряде случаев наблюдался значительный разброс получаемых величин ВТ. Так, при плотности тока, равной 3 А/дм^2 , и $T_0 = 20^\circ\text{C}$ в пяти параллельных опытах значения ВТ изменялись от ~ 60 до ~ 90% при среднем значении $78 \pm 7\%$ ($Q = 3,6 \cdot 10^3 \text{ Кл/дм}^2$, $\tau = 20 \text{ мин}$). В семи параллельных измерениях при той же плотности тока, но при $T_0 = 56^\circ\text{C}$ выход по току изменялся от ~ 55 до 80% ($\eta_{\text{ср}} = 69,0 \pm 3,5$). Во всех экспериментах (при низких и высоких температурах) повышение плотности тока приводило к более воспроизводимым результатам, но выход по току снижался (рис. 1).

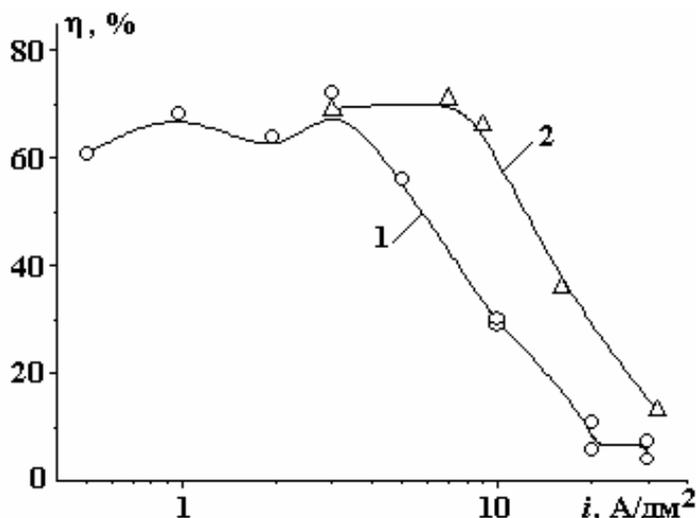


Рис. 1. Зависимость выхода по току от его плотности при электроосаждении сплавов Со–W при объемной температуре 22°C (1) и 56°C (2)

Исследование зависимости ВТ от величины пропущенного заряда при $T_0 = 56^\circ\text{C}$ показало, что при изменении плотности пропущенного заряда от $2,4 \cdot 10^3$ до $1,2 \cdot 10^4 \text{ Кл/дм}^2$ ВТ при 3 А/дм^2 изменялся в тех же пределах (~ 65–80%), где не было какой-то закономерности, а при $i = 9 \text{ А/дм}^2$ и той же объемной температуре он сохранялся постоянным (~ 66%) независимо от величины Q , которая изменялась от $7 \cdot 10^3 - 2,7 \cdot 10^4 \text{ Кл/дм}^2$.

Возможность существенного непостоянства величины ВТ при определенных условиях следует, в частности, из результатов работы [10]. Было показано, что при осаждении Со–W сплавов на медь их состав сильно варьирует в зависимости от Q (и, следовательно, толщины осадка). Ниже показано, что состав сплава и выход по току взаимосвязаны, а это отражается на величине ВТ. Кроме того, следует учитывать, что ВТ определяли по приросту массы сплава, а в осадок включались и компоненты электролита – углерод и кислород, содержание которых могло изменяться от условий электролиза (см. ниже), вследствие чего выход по току, определяемый в расчете только на осаждение металлических компонентов, превышает реальный.

На рис. 1 приведены зависимости η от i , обобщающие данные в широком диапазоне плотностей тока при различных температурах. Приведенные результаты для $i < 3 \text{ А/дм}^2$ получены при

$\tau = \text{const} = 20$ мин. Видно, что увеличение объемной температуры значительно расширяет возможности достижения высоких значений η (до ~ 10 А/дм² при $T_0 = 56$ °С).

При относительно низких плотностях тока (3 А/дм²) выход по току имеет тенденцию к уменьшению при увеличении объемной температуры, но при более высоких наблюдается практически линейная зависимость выхода по току от объемной температуры (рис. 2).

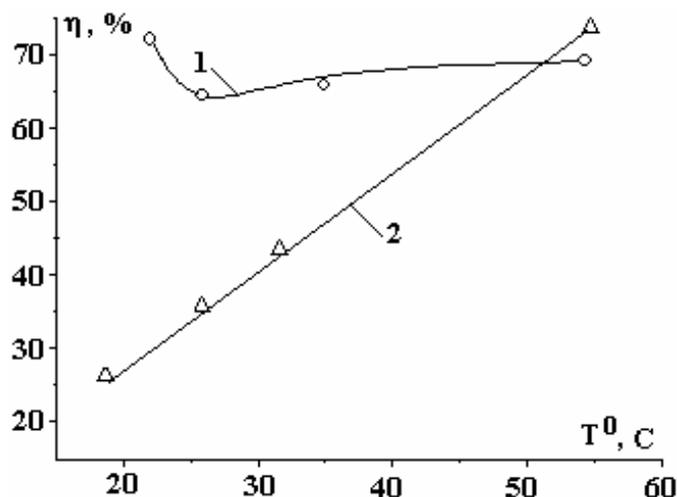


Рис. 2. Зависимость выхода по току от объемной температуры при электроосаждении сплавов Со–W при плотностях тока 3 (1) и 7 (А/дм²) (2)

Состав, структура и морфология сплавов

Увеличение плотности тока, начиная с 3 А/дм², приводит к резкому росту содержания вольфрама в сплаве (см. таблицу). Полученные результаты подтверждают данные работ [3, 10] о том, что содержание вольфрама увеличивается с ростом плотности пропущенного количества электричества.

Действительно, при $i = 3$ А/дм² и указанной активной площади поверхности электрода плотность пропущенного заряда равнялась $\sim 3,6 \cdot 10^3$ Кл/дм² при времени осаждения 20 мин. Рост плотности тока при сохранении времени осаждения приводил соответственно к росту величины пропущенного заряда. В данном случае концентрация вольфрама в металлической части сплава увеличивалась (таблица). Однако при этом увеличивалась и концентрация кобальта за счет уменьшения содержания примесей из органических соединений в электролите, и при плотности тока 20 А/дм² органическая фаза полностью «вытеснялась» из осадка (рис. 3). Следует подчеркнуть, что бор отсутствовал в осажденных слоях при всех условиях осаждения. Это лишний раз подтверждает, что борная кислота играет роль только буферной добавки.

Содержание вольфрама в сплаве (вес. %)

| № | i, А/дм ² | T ₀ = 22°С | | T ₀ = 56°С |
|---|----------------------|-----------------------|--|--|
| | | τ = const = 20 мин | Q = const = 3,6·10 ³ Кл/дм ² | Q = const = 3,6·10 ³ Кл/дм ² |
| 1 | 0,5 | 10,8 ± 1,6 | – | – |
| 2 | 1 | 11,1 ± 0,5 | – | – |
| 3 | 2 | 9,0 ± 0,9 | – | – |
| 4 | 3 | 15,3 ± 0,8 | 15,3 ± 2,4 | 19,7 ± 2,7 |
| 5 | 5 | 20,8 ± 1,1 | 15,1 | – |
| 6 | 7 | – | – | 30,0 ± 1,7 |
| 7 | 10 | 27,7 ± 1,5 | 25,1 | – |
| 8 | 20 | 34,1 | 21,7 | – |
| 9 | 30 | 30,0 ± 3,3 | 22,2 ± 2,5 | – |

Еще большее увеличение концентрации вольфрама в металлической части сплава наблюдается при повышении температуры (таблица). С учетом того, что ВТ для этих значений плотностей тока остается практически постоянным (рис. 1), приходим к выводу, что повышение объемной температуры не только обеспечивает интенсификацию процесса осаждения, но и увеличивает концентрацию вольфрама в сплаве.

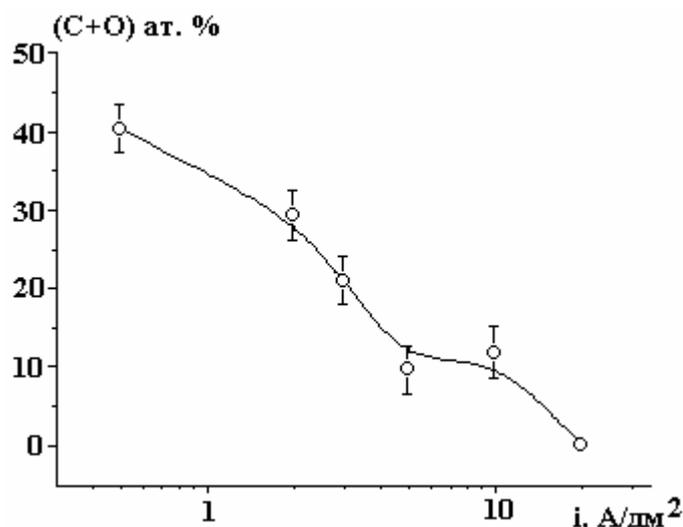


Рис. 3. Зависимость содержания углерода и кислорода в сплаве от плотности тока

В работе [3], где описаны результаты осаждения сплавов Co–W без буферирующей добавки (борной кислоты) при низких объемных температурах, отмечалась высокая трещиноватость получаемых осадков. В исследуемом электролите такой дефект, как правило, наблюдается при комнатной температуре (рис. 4,а). Однако при повышении температуры до 56⁰С образуются совершенно иные структура и морфология осадка (рис. 4,б, рис. 5). Как показано далее, такая структура обладает кристалличностью, а, учитывая размеры кристаллитов (в увеличенном виде они представлены на рис. 5), можно говорить о получении нанокристаллического осадка. Данные рентгеновской дифрактограммы подтверждают это предположение (рис. 6). Образующийся нанокристаллический слой содержит только составляющую из α -кобальта.

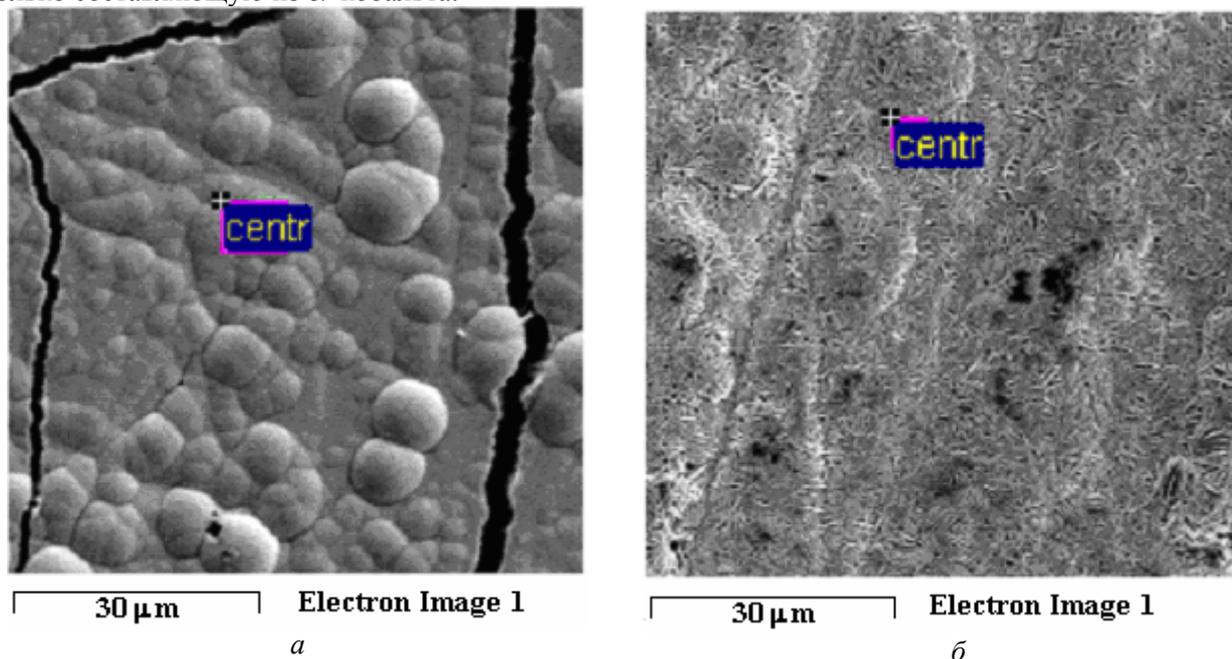


Рис. 4. SEM поверхности сплавов Co–W после электроосаждения при постоянной плотности тока 3 A/dm² комнатная температура (а), 56⁰ С (б)

Ранее отмечалось [11], что при электроосаждении вольфрама с металлами группы железа получаемые аморфные сплавы представляют собой наноструктуры с размером кристаллитов ~ 50 Å. Полученные данные свидетельствуют о том, что в определенных условиях могут образовываться наноструктуры гораздо больших размеров (с длиной веретенообразных кристаллов до 5 мкм).

При увеличении плотности тока глобулярная структура сохраняется (рис. 7). Следует отметить, что размеры глобул различны в центре и на краях образца (рис. 7,а,б). Это, очевидно, связано с неравномерным распределением тока, а следовательно, скоростью увеличения глобул. Максимальная плотность тока достигается на краях образца, и в результате размеры глобул увеличиваются. Сравнение морфологии осадков, полученных при различных плотностях тока (рис. 4, 7, 8), показывает, что

размеры глобул увеличиваются не только при возрастании плотности тока, но и при росте толщины осадка. Но во всех случаях при высоких температурах наблюдается отсутствие трещиноватости.

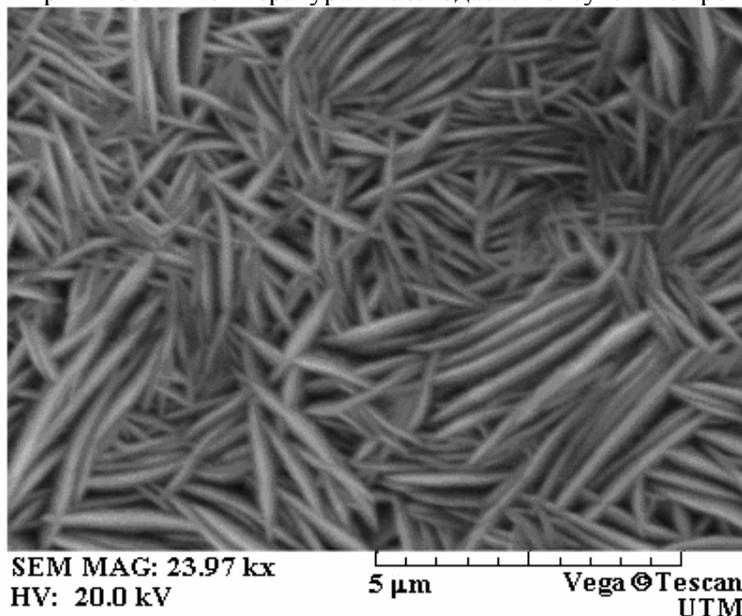


Рис. 5. SEM (большое увеличение) поверхности сплавов Co–W после электроосаждения при постоянной плотности тока 3 A/дм^2 и температуре 56°C

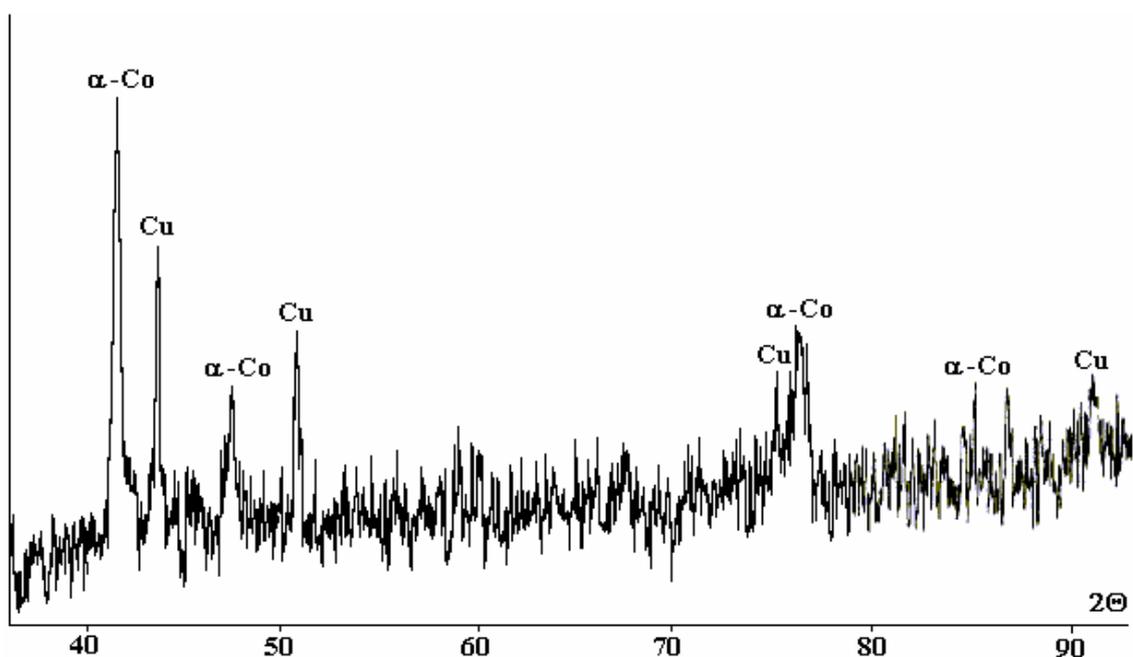


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма сплава Co–W после электроосаждения при плотности тока 3 A/дм^2 и температуре 56°C

Обсуждение причин образования структур, формирующихся при электроосаждении, выходит за рамки настоящей работы. Природа наблюдаемых эффектов требует дальнейших исследований. Однако можно сделать вывод, что использование высоких объемных температур позволяет расширить возможности управления не только скоростью электроосаждения, но и составом и структурой получаемых слоев.

Термокинетические эффекты при электроосаждении

На рис. 9 представлена зависимость прироста поверхностной температуры по сравнению с объемной (ΔT_s) при электроосаждении сплава. Эта, хотя и очень незначительная (не превышает $\sim 1,7^\circ\text{C}$), величина растет во времени, то есть при увеличении толщины осадка. Необходимо особо подчеркнуть, что она не зависит от плотности тока. В этом принципиальное отличие от особенностей

поверхностного тепловыделения, наблюдавшихся ранее при анодном растворении различных металлов [12] и катодном осаждении хрома [4–6].

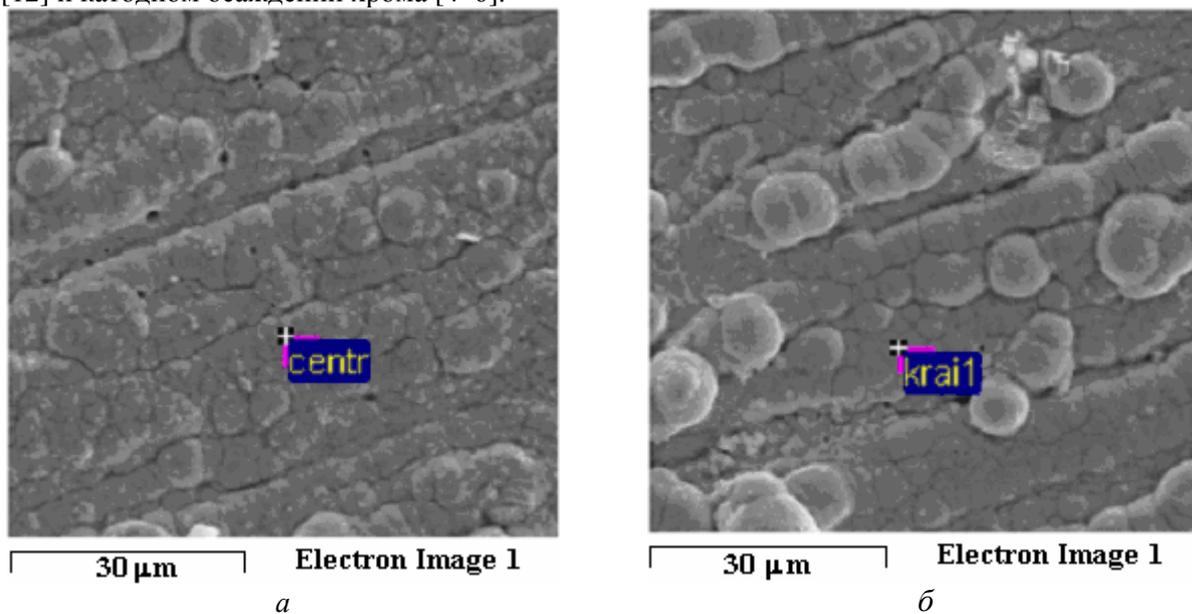


Рис. 7. SEM поверхности сплава Co–W после электроосаждения при плотности тока 7 A/дм^2 и температуре 56°C в центре образца (а) и на его периферии (б)

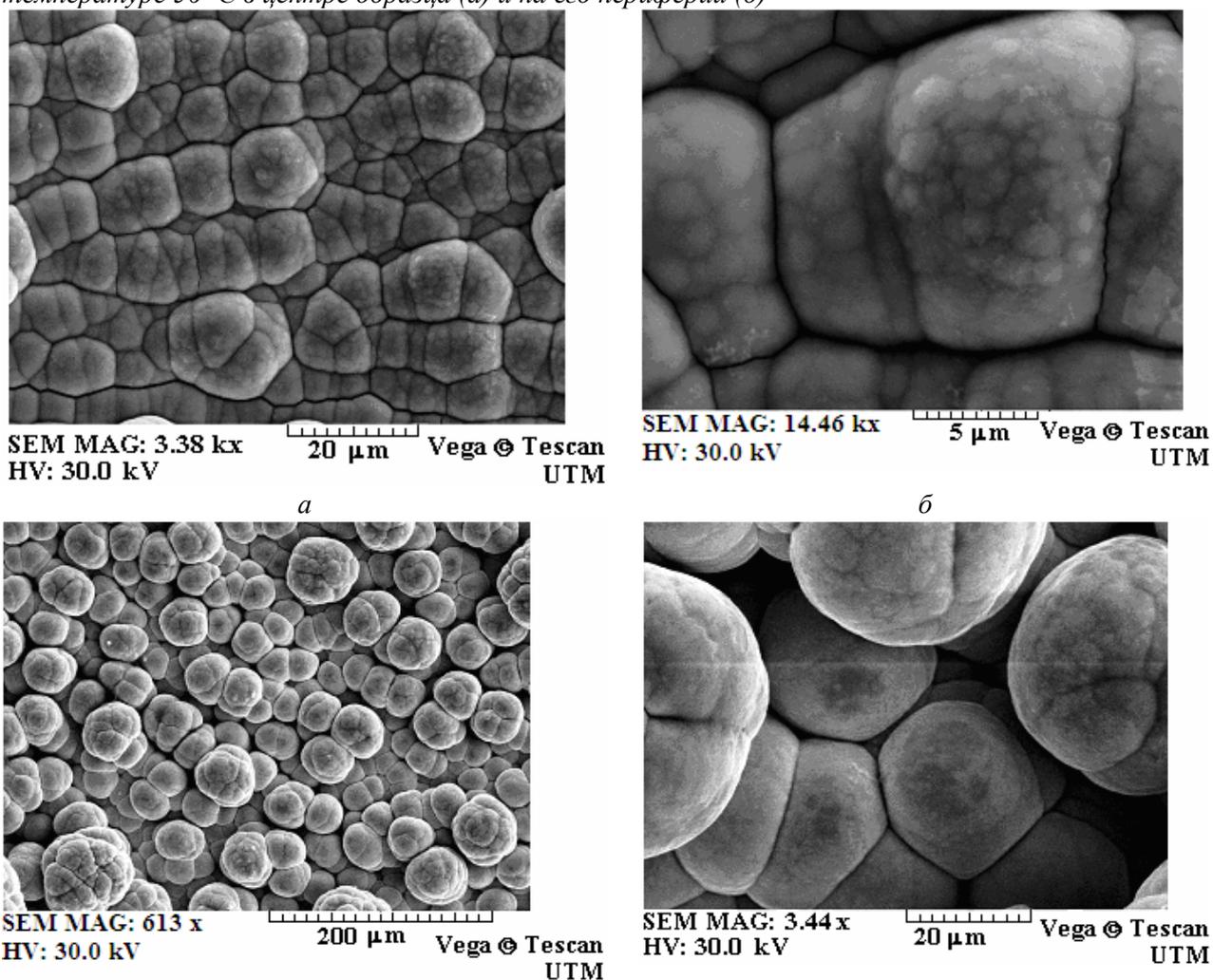


Рис. 8. SEM поверхности сплава Co–W после электроосаждения при плотности тока 9 A/дм^2 и температуре 56°C . $Q = 7,2 \cdot 10^3$ (а, б) и $27 \cdot 10^3 \text{ Кл/дм}^2$ (в, г). (а и б, в и г различаются степенью увеличения при съемке)

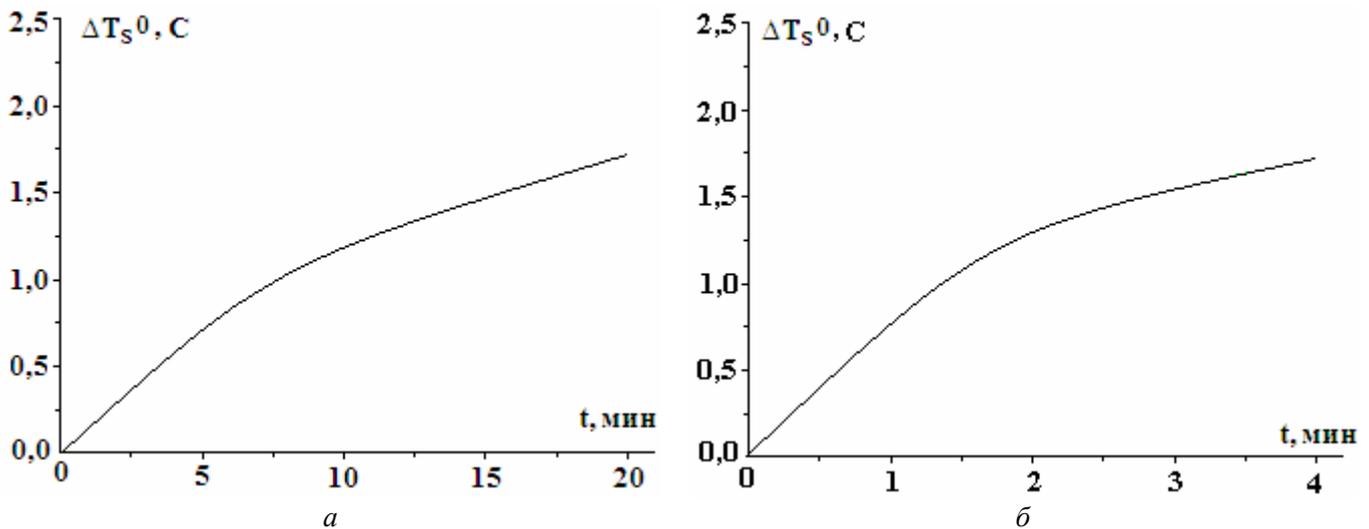


Рис. 9. Зависимость изменения приращения поверхностной температуры от времени электроосаждения при 56°C и $Q = 3,6 \cdot 10^3 \text{ Кл/дм}^2$: $i = 3$ (а) и 16 А/дм^2 (б)

Независимость прироста поверхностной температуры от плотности тока связана, очевидно, с изменением состава покрытия при росте плотности тока, который приводит к «вытеснению» органической фазы (С+О) из осадка (рис. 3). Изменение сопротивления пленки в зависимости от соосаждения компонентов электролита отмечалось ранее неоднократно (например, в [13, 14]). Сопротивление покрытия зависит также от структуры осажденного слоя [13, 15]. При повышении плотности тока осаждающееся покрытие становится более «металлическим», что приводит к уменьшению его сопротивления (а следовательно, к снижению поверхностного тепловыделения в нем).

Заключение

Результаты исследования влияния температуры на скорость осаждения, состав, морфологию и структуру электрохимических сплавов Со–W, осаждаемых из цитратного электролита с добавкой борной кислоты в широком интервале плотностей тока ($0,5\text{--}30 \text{ А/дм}^2$), показывают, что увеличение объемной температуры позволяет: а) расширить область плотностей тока, в которой осаждение сплава проводится с максимально возможным выходом по току; б) обеспечить существенное снижение трещиноватости осадков; в) повысить содержание вольфрама в металлической составляющей электроосажденных слоев; г) использовать возможности управления морфологией и структурой сплава.

Показано, что борная кислота, вводимая в состав электролита, служит только буферизирующей добавкой, а изменения состава сплава происходят при увеличении плотности тока и сопровождаются ростом содержания вольфрама и снижением доли органической фазы (С+О). При увеличении температуры возникает возможность формирования нанокристаллической структуры сплава, состоящей в основном из α -кобальта. Изменение состава сплава при росте плотности тока и увеличении доли металлической составляющей в образующемся покрытии приводит к повышению выхода по току водорода и существенному снижению влияния плотности тока на величину прироста поверхностной температуры при электроосаждении.

Авторы выражают благодарность Э. Монайко (Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы) за проведение анализа поверхностей и Г. Ф. Володиной за результаты рентгеновского анализа.

Работа частично финансировалась в рамках программы INTAS – Moldova (грант № INTAS 05-104-7540).

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Силкин С.А., Ющенко С.П., Яхова Е.И. Электроосаждение аморфных сплавов Со – W: роль гидродинамических условий // *Электронная обработка материалов*. 2005 № 6. С. 86–91.

4. *Цынцару Н.И.* Термокинетические явления при электроосаждении хрома из стандартного электролита // *Электронная обработка материалов*. 2003. № 6. С. 15–18.
5. *Цынцару Н.И.* Термокинетические явления при электроосаждении хрома в области высоких плотностей тока // *Международная научно-техническая конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей»*. Кострома. 8–11 сентября 2003 г. Тезисы докладов. С. 44.
6. *Цынцару Н.И., Бобанова Ж.И., Дикусар А.И.* Влияние поверхностного выделения тепла на скорость хромирования при импульсном электроосаждении из стандартного электролита // *Электронная обработка материалов*. 2004. № 6. С. 4–8.
7. *Brenner F.* *Electrodeposition of Alloys*. New York. Academic Press Inc. 1963.
8. *Васько А. Т.* *Электрохимия молибдена и вольфрама*. Киев, 1977.
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. *Donten M., Gromulski T., Stojek Z.* The Interface between Metallic Substrates and Layers of Electrodeposited Co – W Amorphous Alloys // *J. Alloys and Compounds*. 1998. V. 279. P. 272–278.
11. *Donten M., Stojek Z., Celius H.* Formation of Nanofibers in Thin Layers of Amorphous Alloys with Ni, Co and Fe Obtained by Electrodeposition // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. № 2. P. 95–98.
12. *Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.И.* Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев, Штиинца, 1989.
13. *Гамбург Ю.Д.* *Электрокристаллизация металлов и сплавов*. М., «Янус-К». 1997.
14. *Гамбург Ю.Д.* Структура и свойства меди, осажденной из серноокислого электролита в присутствии о-фенантролина // *Электрохимия*. 1978. № 12. С. 1865–1869.
15. *Гамбург Ю.Д., Петухова Р.П., Лившиц А. Д., Подловченко Б. И., Полукаров Ю. М.* Исследование структуры электролитических осадков палладия // *Электрохимия*. 1979. № 12. С. 1875–1878.

Поступила 27.02.06

Summary

Electrochemical synthesis of Co-W alloys from citric electrolyte with boric acid additive in current density interval 0,5 – 30 A/dm² and electrolyte bulk temperature interval 20–56 °C has been studied. It is shown that increase of electrolyte bulk temperature allows: a) to enlarge the current density interval in which alloy deposition realizes with the maximal current efficiency (~ 70%); b) to ensure considerable decrease of deposit fissuring; c) to increase the tungsten content in alloy; d) to extend the potentialities of alloy morphology and alloy structure control. It is shown that at higher electrolyte bulk temperatures amorphous deposit develops into nanocrystalline structure mainly consisting of α-cobalt. Changes of alloy composition and structure with current density increase and increase of metallic component in deposit lead to considerable decrease of current density influence on the surface temperature increment during electrodeposition.
