

Ж.И. Бобанова, Д.З. Грабко, З. Даницэ, Я. Миргородская, А.И. Дикусар

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА СПЛАВА ЖЕЛЕЗО-ВОЛЬФРАМ

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, MD-2028, г. Кишинев, Республика Молдова*

Введение

Уникальные физико-химические свойства вольфрама и его сплавов обеспечивают их применение в важнейших областях современной техники. Из-за дефицита вольфрама в природе предпочтение отдается покрытиям сплавами вольфрама, которые по некоторым параметрам превосходят чистый вольфрам.

Сплавы вольфрама с металлами группы железа обладают высокой твердостью, износо- и коррозионной стойкостью. По своим физико-химическим свойствам они могут быть альтернативой хромовым покрытиям, осажденным из растворов Cr(VI), широкое применение которых в настоящее время ограничивается в связи с их недостаточной экологической безопасностью.

Электроосаждению сплавов вольфрама с металлами группы железа посвящен ряд публикаций [1, 2]. Подавляющее большинство работ касается изучения закономерностей осаждения сплавов никель-вольфрам, кобальт-вольфрам, хотя покрытие железо-вольфрам значительно дешевле никеля и кобальта, обладает более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с чистым железом.

Введение вольфрама в осадки металлов позволяет существенно улучшить свойства получаемых покрытий, повысить их твердость, коррозионную стойкость и жаростойкость. Установлено, что вольфрамсодержащие сплавы, полученные гальваническим способом, по коррозионной стойкости превосходят чистые металлы группы железа вследствие инертности вольфрама, а также из-за более низкой пористости покрытий.

Сплав железо-вольфрам обладает износостойкостью существенно более высокой по сравнению с чистым железом. Сплавы Fe-W используются как в механике, так и в микромеханике. Такие сплавы жаростойки и обладают высокой коррозионной стойкостью [3].

Осадки железо-вольфрам образуются при электролитическом осаждении из различных электролитов в присутствии вольфрамата натрия. Электролитами для осаждения сплава Fe-W могут служить как традиционные сульфатно-хлоридные и сульфаматные, так и менее распространенные цитратные электролиты [4]. Существующие точки зрения относительно механизма соосаждения вольфрама с металлами группы железа разнообразны и противоречивы. До настоящего времени нет единой теории соосаждения вольфрама с металлами группы железа.

Принципиальной особенностью электроосаждения этих сплавов является индуцированное соосаждение, то есть эффект, состоящий в том, что получение сплавов возможно только при совместном осаждении металлов группы железа и вольфрама, поскольку осаждение вольфрама из водных растворов невозможно.

К сожалению, ни один из множества предложенных к настоящему времени механизмов индуцированного соосаждения не позволяет прогнозировать состав, а следовательно, и свойства получаемых покрытий на основе управления параметрами, обычно используемыми при электроосаждении покрытий (составом и концентрацией электролитов, плотностью тока, гидродинамическими условиями). И это диктует необходимость проведения экспериментальных исследований по получению Fe-W сплавов. В работе изучали процесс осаждения сплава Fe-W из цитратного электролита, исследовали зависимость состава и микротвердости осадков железо-вольфрам от плотности тока и содержания вольфрамата натрия в растворе.

Методика эксперимента

Покрyтия осаждали из электролитов следующего состава, г/л: электролит №1 – сульфат железа (семиводный) – 49,6; вольфрамат натрия – 71,7; цитрат натрия – 150; электролит №2 – сульфат железа (семиводный) – 55,6, вольфрамат натрия – 132, цитрат натрия – 150. Во всех экспериментах pH электролита поддерживали в пределах 7,4–7,8, температуру электролита – 53–90 °С, плотность тока – 3–10 А/дм². Отдельные эксперименты проводили при температуре электролита 35 °С.

Концентрацию ионов Fe(II) и суммарную концентрацию железа в растворе определяли фотоколориметрическим способом по методикам, приведенным в [5].

В качестве анодов использовали нержавеющую сталь.

Подготовку поверхности перед нанесением покрытия проводили стандартными методами, обеспечивающими высокую прочность сцепления покрытий с металлической основой [6].

Определение локального химического состава было выполнено системами SEM и INCA Energy EDX. Морфологию покрытий изучали электронно-микроскопическим методом на сканирующем электронном микроскопе TESCAN.

Исследование структуры сплавов проводили на рентгеновском дифрактометре Дрон-5 в Co-излучении. Микротвердость измеряли микротвердомером ПМТ-3.

Результаты и их обсуждение

Устойчивость электролитов при осаждении сплава железо-вольфрам

Растворы, приготовленные на основе сульфата железа и вольфрамата натрия для осаждения сплава Fe-W, существенно отличаются от растворов, используемых при электроосаждении сплавов Co-W и Ni-W, тем, что могут содержать соединения Fe(III), образующиеся в результате окисления Fe(II) кислородом воздуха. В связи с этим было необходимо выяснить вопрос о влиянии соединений Fe(III) на катодный процесс, стабильность электролита и определить, из каких соединений Fe(II) или Fe(III) происходит непосредственно разряд железа в сплаве.

После приготовления раствор сульфата железа не содержал Fe(III), но после добавления цитрат-ионов концентрация ионов Fe(III) возрастала и достигала ~ 2 г/л. Вероятно, это связано с тем, что первоначально Fe(III) находилось в виде гидроксида и определение его было затруднено, а в присутствии цитрат-иона образовывались комплексные соединения, которые определялись при анализе [7].

При выдержке электролитов на воздухе содержание Fe(III) увеличивалось в них до 4 г/л в результате окисления Fe(II) до Fe(III) кислородом воздуха. При таком содержании Fe(III) получают некачественные осадки, наблюдается их невоспроизводимость по скорости осаждения. Концентрация Fe(III) в электролите зависит от исходной концентрации Fe(II), температуры и времени выдержки.

Установлено соотношение между Fe(II) и Fe(III) в растворе, которое обеспечивало получение твердых осадков сплава при воспроизводимости результатов по скорости осаждения и содержанию вольфрама в сплаве. Перевод Fe(II) в Fe(III) можно осуществлять за счет анодного процесса и введения в раствор соединений Fe(III). В этих двух случаях достигаются практически одни и те же результаты по скорости осаждения и составу сплава. В результате проработки электролита анодным током 3–5 А/дм² в течение определенного времени содержание Fe(III) было порядка 7 г/л, составляющее 70% от общего содержания ионов железа в электролите, что позволяло в течение длительного времени сохранять стабильность электролита и получать качественные осадки. Были получены также сплавы из электролитов, содержащих только ионы Fe(III).

Проведенные эксперименты позволяют предположить, что непосредственный разряд железа в сплав происходит из трехвалентных, а не из двухвалентных ионов, причем для получения стабильных, воспроизводимых результатов по выходу по току, скорости осаждения и составу сплава необходимо, чтобы содержание соединений Fe(III) составляло как минимум 60–70% общего содержания железа в растворе.

В этом состоит принципиальное отличие процесса осаждения сплавов вольфрама с железом от осаждения его сплавов с никелем или кобальтом. Последние осаждаются из двухвалентных ионов.

В работе [8] обнаружено, что убыль ионов Fe(III) в растворе превышает массу железа в полученном осадке сплава, и делается вывод о протекании на катоде реакции неполного восстановления Fe(III) в Fe(II). Поэтому можно предположить, что на катоде возможно протекание трех параллельных реакций: осаждение сплава железо-вольфрам, выделение водорода и образование продуктов неполного восстановления Fe(III) [8].

Содержание вольфрама в сплаве

Состав сплава железо-вольфрам зависит от плотности тока, температуры раствора, соотношения концентраций солей железа и вольфрама. Так, например, при увеличении концентрации вольфрамата натрия в электролите, то есть при уменьшении мольного отношения Fe:W от 1:1 до 1:2, со-

держание вольфрама в осаждаемом сплаве при $i_k = 7 \text{ А/дм}^2$ ($90 \text{ }^\circ\text{C}$) возросло от 27 до 44 % масс. Следует при этом подчеркнуть, что приведенные значения представляют собой отношение W в «металлической» составляющей сплава ($\frac{C_W}{C_W + C_{Fe}}$, где C_W – концентрация вольфрама, C_{Fe} – концентрация железа) и не включают обнаруживаемые в составе покрытий кислород и углерод (см. ниже).

Из данных EDX анализа следует, что при осаждении в электролите с мольным соотношением Fe:W = 1:1 с увеличением i_k от 5 до 10 А/дм^2 процентное содержание вольфрама в сплаве Fe-W уменьшалось от 38 до 24,5 % масс. при $t = 53 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1,а, кривая 2, табл. 2) и от 30,3 до 21,5% масс. при $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 1, рис. 1,а, кривая 1), а кислорода увеличивалось соответственно от 0 до 6,8% масс. (рис. 2,а, кривая 1, табл. 1). При температуре электролита $53 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается образование пленки на поверхности сплава Fe-W (рис. 3,б, Spectrum 2), в которой содержание кислорода увеличивается от 7,8 до 32,9 % масс. при повышении плотности тока от 5 до 10 А/дм^2 (рис.2,а, кривая 3, табл. 2).

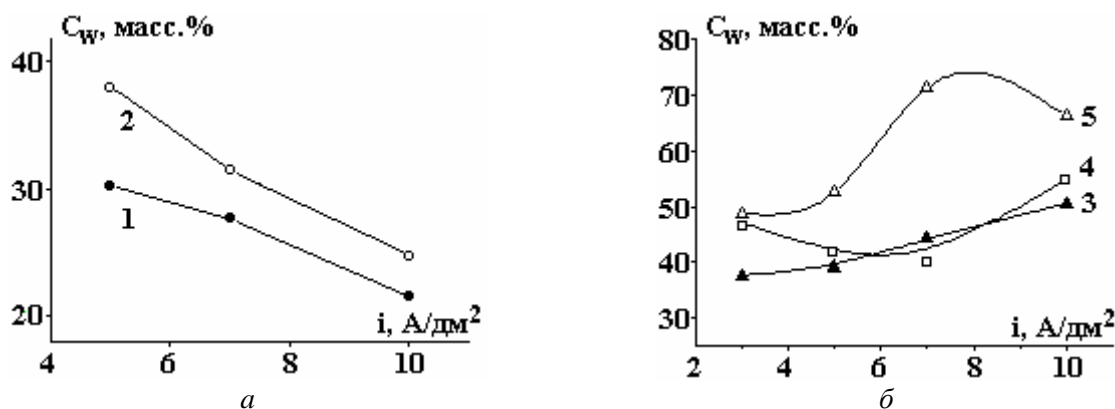


Рис. 1. Влияние плотности тока на содержание вольфрама в сплаве. Осадки получены: а – из электролита №1 с мольным соотношением Fe:W = 1:1 при $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (кр. 1), $t = 53 \text{ }^\circ\text{C}$ (кр.2); б – из электролита №2 с мольным соотношением Fe:W = 1:2, $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (кр. 3), $t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ (кр.4), $t = 53 \text{ }^\circ\text{C}$ (кр. 5)

При осаждении Fe-W сплава из электролита с мольным соотношением Fe:W = 1:2 при температуре от 53 до $90 \text{ }^\circ\text{C}$ повышение плотности тока от 3 до 10 А/дм^2 сопровождается увеличением содержания вольфрама (рис. 1,б, кривые 3–5, табл. 1) и кислорода в сплаве (рис. 2,б, кривые 4–6), что может приводить к уменьшению содержания кристаллической фазы в виде твердых растворов и увеличению доли кислородсодержащих аморфных осадков. Увеличение содержания кислорода в сплаве Fe-W, вероятно, обусловлено адсорбцией кислорода из окружающей среды.

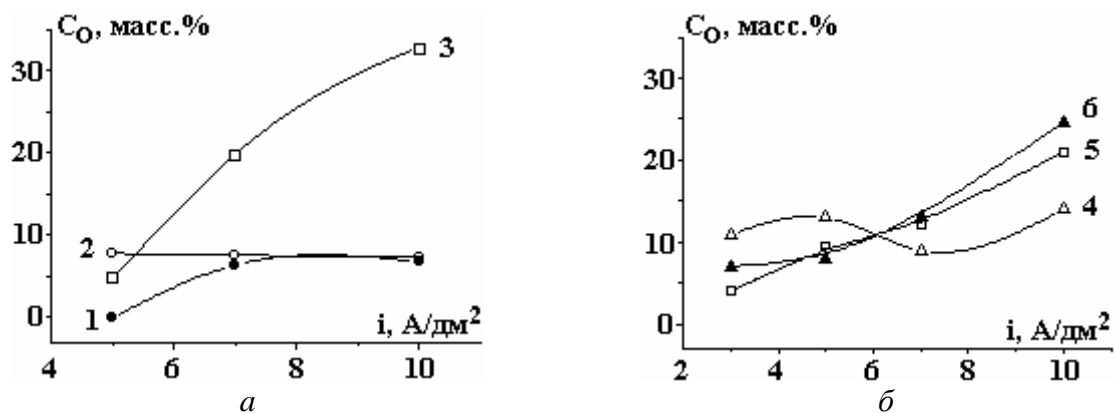


Рис. 2. Влияние плотности тока на содержание кислорода в сплаве. Осадки получены: а – из электролита №1 с мольным соотношением Fe:W = 1:1, $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (кр. 1), $t = 53 \text{ }^\circ\text{C}$ (кр. 2), $t = 53 \text{ }^\circ\text{C}$ (кр. 3, поверхностная пленка); б – из электролита №2 с мольным соотношением Fe:W = 1:2, $t = 53 \text{ }^\circ\text{C}$ (кр. 4), $t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ (кр. 5), $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (кр. 6)

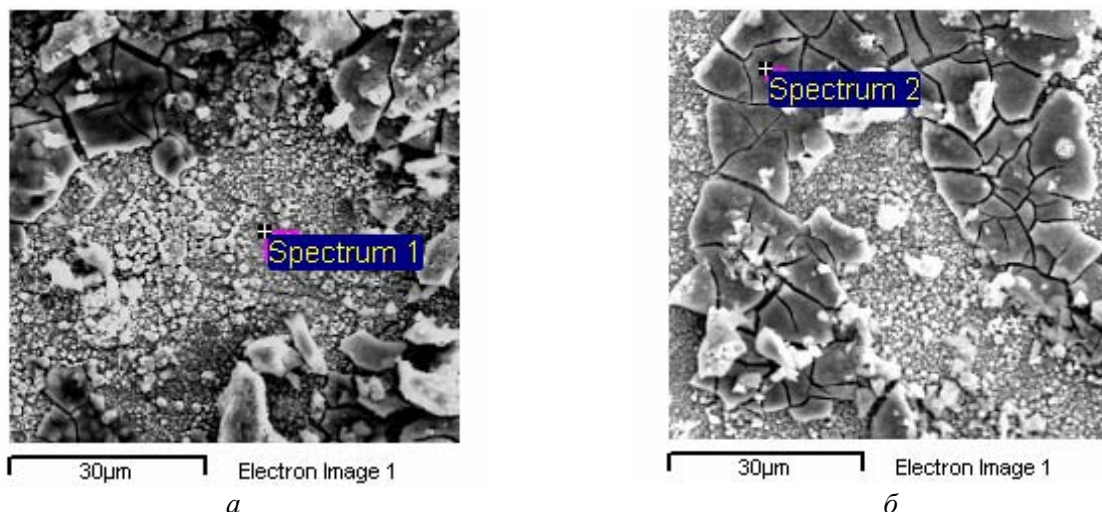


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности Fe-W осадков с двумя участками различного состава. Электролит № 1, $i_k = 10 \text{ A/дм}^2$, $t = 53^\circ\text{C}$

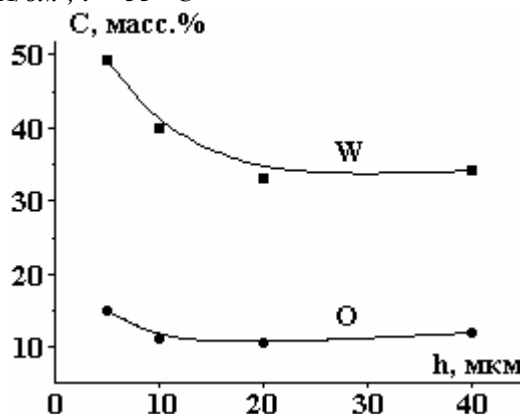


Рис. 4. Зависимость содержания вольфрама и кислорода от толщины покрытия. Осадки получены из электролита №2, $t = 90^\circ\text{C}$, $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$

По-видимому, при электроосаждении железа совместно с вольфрамом вследствие подщелачивания прикатодного слоя на поверхности осаждаемого покрытия оседают гидроокисные соединения соосаждающихся металлов, являющихся, по всей вероятности, гелеподобными соединениями аморфного типа [9].

При увеличении толщины осадков от 5 до 40 мкм, полученных при $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$ и $t = 90^\circ\text{C}$, содержание W уменьшается от 49 до 34%, а кислорода – от 15 до 5% (рис. 4). Уменьшение содержания кислорода в покрытии большей толщины может быть связано с тем, что кислород находится в другом химическом состоянии по сравнению со сплавом меньшей толщины (5–10 мкм). Анализ линий спектров кислорода на поверхности и на глубине покрытий показывает, что основной пик на линии 01s рентгеновской фотоэлектронной спектрограммы на глубине кобальт-вольфрамовых пленок смещен в сторону уменьшения энергии связи [10]. Можно предположить, что это происходит вследствие того, что основная часть кислорода на глубине пленок Fe-W аналогично Co-W входит в состав WO_3 и вольфрамата.

Выход сплава по току

Зависимость выхода по току (ВТ) от плотности тока для железо-вольфрамовых сплавов представлена на рис. 5. Выход по току сплава Fe-W во всем изученном интервале плотностей тока для сплавов, полученных из электролита с отношением Fe:W = 1:2, уменьшался от 30 до 8% (рис. 5, кривая 2), а для сплавов, полученных из электролитов с соотношением Fe:W = 1:1, зависимость выхода по току от плотности тока имеет экстремальный характер (рис. 5, кривая 1). Изменение выхода по току от плотности тока связано с различием кинетики выделения металлов и водорода, а также зависит от состава сплава. С уменьшением содержания W в сплаве, полученном из электролита с соотношением Fe:W = 1:1 (рис. 5, кривая 3), выход по току увеличивается (рис. 5, кривая 1). Это связано с тем, что перенапряжение водорода на вольфраме ниже, чем на железе. Минимальный выход по току в этом случае наблюдали для сплава, содержащего 30% вольфрама. В области высоких плотностей то-

ка он несколько уменьшался в сравнении с полученным при 7 А/дм^2 . Последнее может быть обусловлено тем, что скорость выделения водорода при увеличении потенциала растет быстрее скорости выделения сплава. Выделяющийся водород оказывает влияние не только на выход по току покрытий, но может принимать и непосредственное участие в процессе восстановления W(VI). Вследствие этого скорость осаждения вольфрама зависит как от скорости осаждения железа, так и от поверхностной концентрации активного водорода и возможного его участия в процессе восстановления. Кроме того, можно предположить, что сплавы содержат не только отдельную фазу вольфрама, но и что последний может находиться в виде твердого раствора. Также возможно включение в сплав оксидных и гидроксидных образований [11].

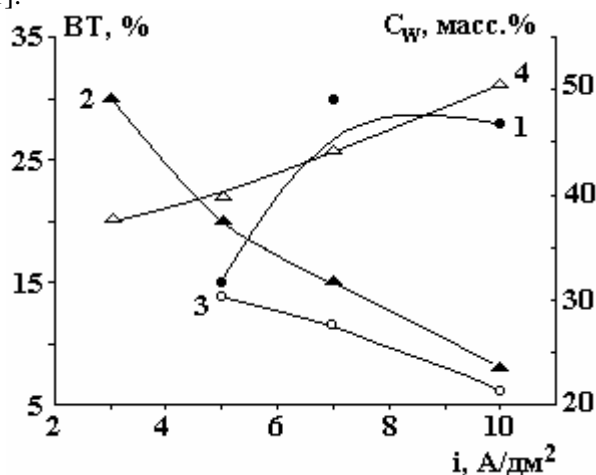


Рис. 5. Зависимость выхода по току (1, 2) и содержания вольфрама (3, 4) в сплаве железо-вольфрам при осаждении из электролита №1 (мольное отношение Fe:W = 1:1) (1, 3) и электролита №2 (мольное отношение Fe:W = 1:2) (2, 4). $t = 90^\circ\text{C}$

Установлено, что увеличение содержания вольфрамата натрия в растворе способствует осаждению тугоплавкого металла.

В сплавах Fe-W, полученных из электролита с мольным отношением Fe:W = 1:2, увеличивается содержание вольфрама в сплаве (рис. 5, кривая 4), но понижается выход по току (рис. 5, кривая 2). Максимальный выход по току соответствовал минимальному содержанию вольфрама в сплаве.

Микротвердость осадков

Микротвердость сплавов железо-вольфрам определяется условиями электролиза и составом электролитов и составляет $150\text{--}450 \text{ кг/мм}^2$ при изменении плотности тока от 3 до 10 А/дм^2 (рис. 6, 7).

Микротвердость сплава железо-вольфрам, полученного из электролита №1 с мольным соотношением Fe:W = 1:1, зависит от плотности тока и состава формирующихся неоднородных поверхностных пленок (см. рис. 3). С учетом существования поверхностной неоднородности микротвердость определялась отдельно для поверхности основного покрытия и отдельно для поверхностной пленки. Для поверхности основного осадка микротвердость проходит через минимум и при $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$ составляет 150 кг/мм^2 (рис. 6). Для поверхностной пленки с увеличением плотности тока микротвердость возрастает и достигает постоянного значения $\sim 106 \text{ кг/мм}^2$ (рис. 6). Для осадков, полученных из электролита №2 с мольным соотношением Fe:W = 1:2, микротвердость имеет более высокие значения и колеблется в пределах $\sim 130\text{--}440 \text{ кг/мм}^2$ (рис. 7). Величина микротвердости постепенно уменьшается с увеличением плотности тока для сплавов, полученных при температуре электролита 70°C (рис. 7,а, кривая 2), и проходит через максимум при повышении температуры раствора до 90°C (рис. 7,а, кривая 1). Наивысшее значение микротвердости наблюдается для осадков, полученных при повышении температуры раствора до 90°C (рис. 7,а, кривая 1). Наивысшее значение микротвердости наблюдается для осадков, полученных при $t = 90^\circ\text{C}$ – для электролитов с большим содержанием вольфрама.

Обнаружена зависимость микротвердости Fe-W сплава от содержания вольфрама в сплаве. Увеличение содержания вольфрама в сплаве вызывает возрастание микротвердости сплава, полученного из электролита №2 при температуре 70°C (рис. 7,б), и появление максимума микротвердости для покрытий, осажденных при температуре 90°C (рис. 7,в). Заметное возрастание микротвердости отмечено на образцах, полученных при температуре электролита 90°C . Так, если микротвердость образцов, полученных при $t = 35\text{--}53^\circ\text{C}$, на разных участках поверхности осадка и в зависимости от

плотности тока варьировала в пределах 100–235 кг/мм², то для осадков, полученных при $t = 90^{\circ}\text{C}$, величина микротвердости составляла уже 250–437 кг/мм². Сравнительно низкая микротвердость ($H_v = 100$ кг/мм²) электроосажденных пленок при плотности тока 5 А/дм² может быть связана с тем, что при небольших плотностях тока не происходит восстановления вольфрама до металлического состояния и, как следствие, не образуется твердый раствор вольфрама с железом, влияющий на микротвердость сплава. Увеличение содержания кислорода в покрытии, связанное с образованием оксидных соединений, может влиять на микротвердость, уменьшая ее значение для покрытий, полученных при больших плотностях тока (10 А/дм²) и содержащих повышенное количество кислорода, около 33 % масс. (рис. 2,а, табл. 2).

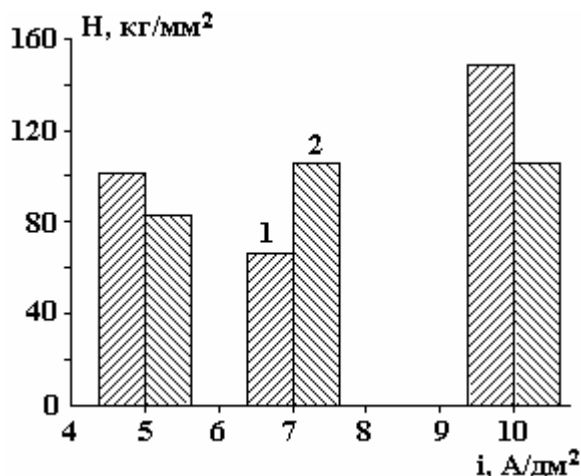
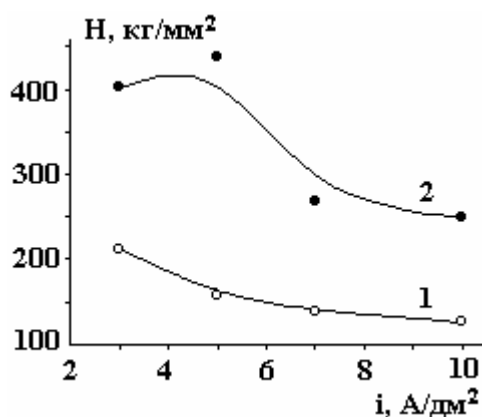
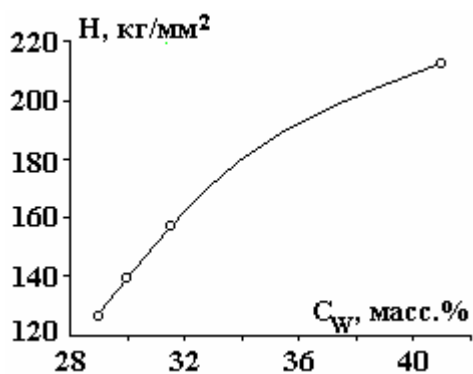


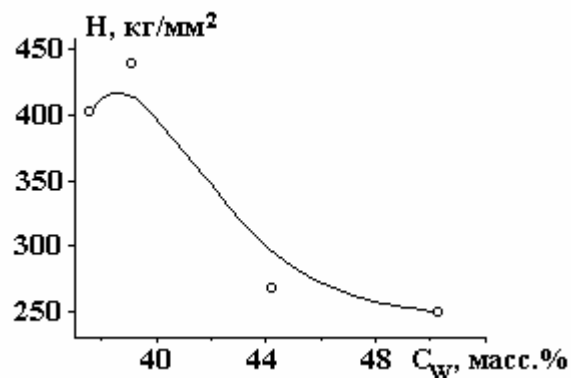
Рис. 6. Влияние плотности тока на микротвердость сплава железо-вольфрам, полученного из электролита №1 при $t = 53^{\circ}\text{C}$



а



б



в

Рис. 7. Зависимость микротвердости сплава от плотности тока (а) и содержания вольфрама в сплаве при температуре 90 (б) и 70 °С (в). Электролит № 2

Полученные результаты позволяют заключить, что микротвердость зависит от содержания вольфрама в сплаве, его состава и от плотности тока.

Морфология поверхности сплавов

Электроосаждение покрытий происходит в термодинамически неравновесных условиях. При осаждении сплавов образуются системы с характеристиками структуры, не соответствующей термодинамически устойчивому состоянию. Одним из проявлений неравновесной кристаллизации электролитических сплавов является образование пересыщенных твердых растворов, интерметаллических соединений, аморфных сплавов. Пересыщенные твердые растворы в большинстве случаев кристаллизуются на основе растворов, содержащих тугоплавкие металлы [12]. Неравновесные условия кристаллизации этих сплавов обуславливают структурные особенности электроосажденных сплавов и их свойств. При формировании осадков железо-вольфрам толщиной 20–30 мкм наблюдается неравномерное распределение компонентов сплава на поверхности. Появление такой неоднородности сопровождается изменением структуры осадков.

Ранее отмечено, что для сплавов Fe-W, полученных при электроосаждении из электролитов с мольным соотношением Fe:W = 1:1, $t = 53^{\circ}\text{C}$ и катодной плотности 5 и 10 А/дм², на поверхности основных осадков обнаружены поверхностные пленки (рис. 3,б, Spectrum 2, табл. 2), прочно сцепленные с поверхностью осадка. Пленки состоят из блоков размером 5–10 мкм с гладкой поверхностью, содержат большое количество кислорода (около 30 % масс.) и характеризуются микротрещиноватостью. Появление трещин в пленках может быть связано с включением в них гидроксидов осаждаемых металлов, которые располагаются по границам зерен, и это может приводить к ослаблению связи между ними и соответственно к растрескиванию. Электронно-микроскопическое исследование основы поверхности сплава (рис. 3,а, 1, табл. 2) показало мелкозернистую структуру сплава, причем не обнаруживается кристаллическая огранка, и структуру поверхности можно определить как неявно кристаллическую.

EDX анализ показал, что состав этих двух поверхностных участков основного покрытия и пленки неоднороден, содержание вольфрама и кислорода в осадке и в пленке различно (табл. 2).

Таблица 1. Химический состав сплава Fe-W при различных режимах электроосаждения

$t, ^{\circ}\text{C}$	$i_k, \text{A}/\text{дм}^2$	Элементы							
		W		Fe		O		C	
		масс. %	атом. %	масс. %	атом. %	масс. %	атом. %	масс. %	атом. %
Электролит №1 (мольное соотношение Fe:W = 1:1)									
90	5	30,3	8,7	65,5	65,5	0	0	5,5	25,4
	7	27,7	4,5	61,0	47,1	6,4	16,78	9,0	30,3
	10	21,5	5,6	71,5	66,8	6,8	16,7	7,4	25,6
Электролит №2 (мольное соотношение Fe:W = 1:2)									
70	3	47,1	13,8	46,2	50,3	4,2	16,0	2,9	14
	5	41,6	8,4	44,3	39,4	9,4	27,9	4,0	15,8
	7	40,0	8,0	44,4	38,8	10,1	30,8	3,12	12,8
	10	54,8	6,2	24,5	17,0	21,7	48,9	4,8	15,5
90	3	37,6	8,0	53,2	43,8	5,7	16,0	9,1	31,9
	5	39,1	8,2	47,9	42,2	8,4	25,7	4,2	17,2
	7	44,2	7,7	39,3	31,8	13,5	38,0	3,7	13,8
	10	50,5	5,4	54,5	17,3	23,4	52,5	5,8	17,4

Содержание вольфрама и кислорода в пленке, полученной из электролита №1 при $i_k = \text{A}/\text{дм}^2$, меньше, а для сплава, полученного при $i_k = 10 \text{ A}/\text{дм}^2$, больше по сравнению с содержанием вольфрама и кислорода в осадке. С увеличением количества вольфрама в сплаве содержание кислорода увеличивается как для осадка, так и для пленки (табл. 2).

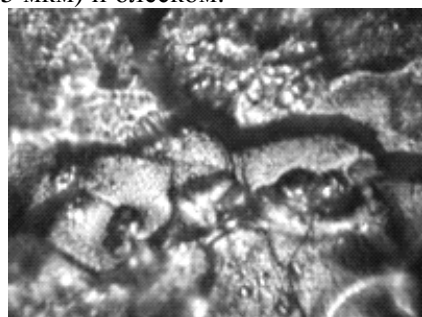
Непостоянство состава по поверхности осадка может быть связано с неодинаковой величиной потенциала осаждения в разных точках катода. Это приводит к неравномерному распределению легирующего компонента в соответствующих точках поверхности, а также к неравномерному развитию рельефа поверхности.

Таблица 2. Неоднородность состава поверхностей, полученных из электролита №1 (мольное отношение Fe:W = 1:1)

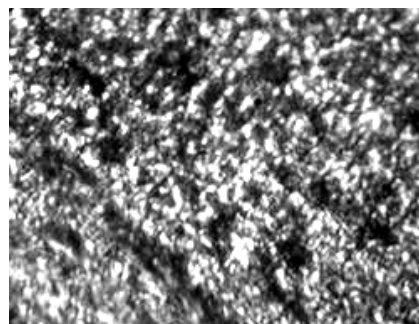
t, °C	i _k , A/дм ²	Элементы							
		W		Fe		O		C	
		масс. %	атом. %	масс. %	атом. %	масс. %	атом. %	масс. %	атом. %
53	5	Основное покрытие (Spectrum 1, рис. 3,а)							
		38,0	6,2	33,8	28,1	7,8	22,1	6,1	23,3
		Поверхностная пленка(Spectrum 2, рис.3,б)							
		20,8	4,6	68,6	57,3	4,6	13,5	5,8	22,8
53	10	Основное покрытие (Spectrum 1, рис.3,а)							
		24,5	6,4	68,9	67,2	7,4	25,0	-	-
		Поверхностная пленка (Spectrum 2, рис.3,б)							
		27,4	6,9	43,5	22,1	32,9	58,2	4,3	17,2

Определение содержания вольфрама и измерение величины микротвердости, которая в местах преобладания вольфрама больше усредненной величины микротвердости всего осадка, подтверждают неравномерность состава сплава по поверхности осадка, причем значения микротвердости осадков, полученных в различных условиях, существенно различались. Так, для покрытий железо-вольфрам, полученных при $t = 35^{\circ}\text{C}$ и катодной плотности тока 3 A/дм^2 , микротвердость $H_v = 110\text{--}235 \text{ кг/мм}^2$, а микротвердость покрытий, полученных при $t = 90^{\circ}\text{C}$, была существенно выше – $H_v = 270\text{--}400 \text{ кг/мм}^2$.

Варьируя условиями электролиза, можно формировать покрытия с различной степенью дисперсности структуры, а следовательно, и свойствами (рис. 8,а,б). При электроосаждении сплавов из электролита №1 ($t = 35^{\circ}\text{C}$, $i_k = 7 \text{ A/дм}^2$) формируются крупные неравнозернистые кристаллиты размером $20\text{--}25 \text{ мкм}$ (рис. 8,а). Кристаллиты имеют различную форму и в свою очередь состоят из отдельных субзерен. Сплав, осажденный при температуре электролита 70°C , имеет более сглаженный рельеф с кристаллитами округлой или неправильной формы и характеризуется мелкозернистостью ($0,5\text{--}1,5 \text{ мкм}$) и блеском.



а



б

Рис. 8 Микрофотографии оптической микроскопии крупно- ($20\text{--}25 \text{ мкм}$) (а) и мелкозернистых ($0,5\text{--}1,5 \text{ мкм}$) зон (б) в сплаве (электролит с мольным отношением Fe-W = 1:1). Условия осаждения: а – 35°C , $i_k = 7 \text{ A/дм}^2$; б – 70°C , $i_k = 7 \text{ A/дм}^2$

Электролитические сплавы железо-вольфрам, осажденные из электролитов с мольным отношением Fe:W = 1:2 при температуре 90°C , кристаллизуются с более однородной и дисперсной структурой по сравнению с чистыми металлами, полученными в аналогичных условиях (рис. 9). Увеличение содержания легирующего элемента вольфрама в сплаве оказывает на его дисперсность такое же влияние, как и повышение плотности тока при осаждении чистых металлов, т.е. способствует появлению новых центров кристаллизации и формированию мелкозернистых осадков. Между размерами кристаллитов сплава железо-вольфрам, определенных по микрофотографиям растровой электронной микроскопии, и концентрацией растворенного легирующего элемента вольфрама наблюдается отчетливая корреляция (рис. 10). С повышением содержания вольфрама в сплаве от ~ 30 до 50% масс. размер кристаллитов уменьшается в 2,5 раза, что приводит к диспергированию структурных элементов. Наблюдающееся измельчение структуры железа при соосаждении с легирующими тугоплавкими металлами может быть обусловлено включением в сплавы значительного количества примесей, блокирующих рост зерен. Аналогичный процесс происходит также вследствие включения в осадки сплава

железо-вольфрам адсорбированных и не полностью восстановленных соединений вольфрама – происходит диспергирование структуры сплава [13].

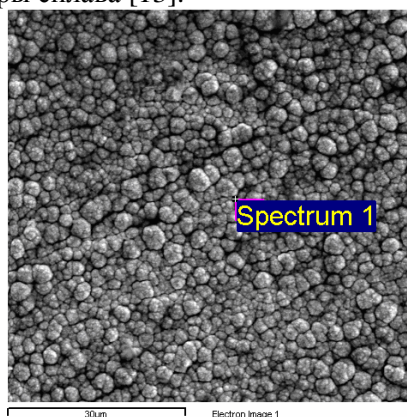


Рис. 9. Электронная микрофотография Fe-W сплава, осажденного при $i_k = 10 \text{ A/дм}^2$ и $t = 90^\circ\text{C}$ из электролита № 2

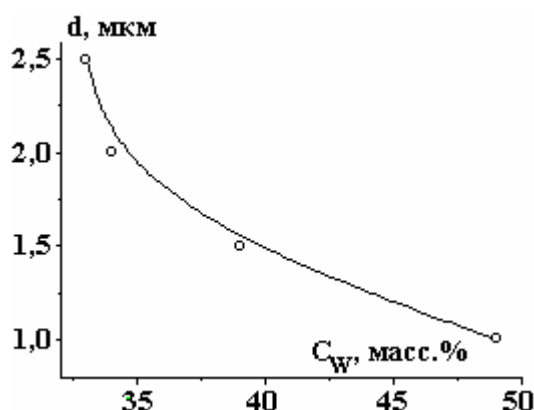
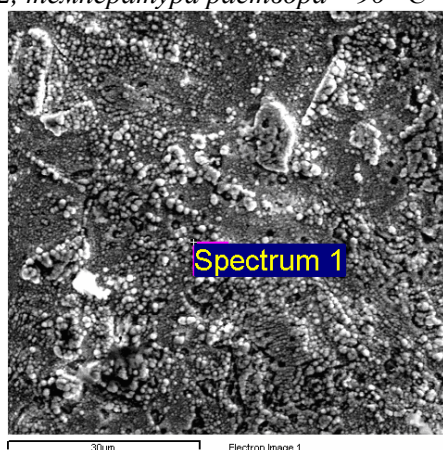
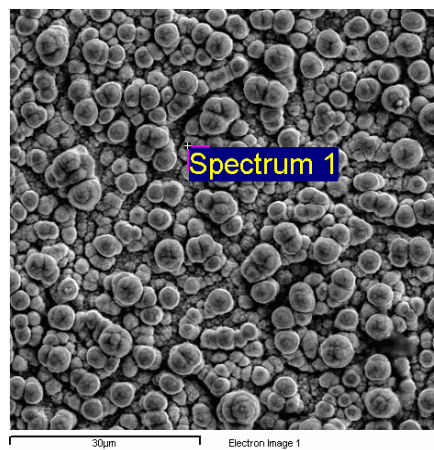


Рис. 10. Зависимость среднего размера кристаллитов сплава от содержания вольфрама. Электролит №2, температура раствора – 90°C



а



б

Рис. 11. Электронная микрофотография Fe-W сплавов, осажденных из электролита №2 при температуре 90°C и $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$ с толщиной покрытия, мкм: а – 5, б – 40

Между концентрационной неоднородностью сплава по толщине и его структурной неоднородностью существует связь. Концентрация легирующего элемента вольфрама уменьшается с увеличением толщины получаемых сплавов, что может быть связано с измельчением их структуры. Начальные слои толщиной 5 мкм, содержащие 49,4% масс. вольфрама (рис. 4), характеризуются высокой дисперсностью (рис. 11,а). С ростом толщины осадка до 40 мкм уменьшается содержание легирующего компонента в сплаве до 28,4% масс. (рис. 4) и кристаллы укрупняются, приобретая округлую форму (рис. 11,б). С увеличением содержания вольфрама в сплаве изменяется морфология поверхности, уменьшаются размеры кристаллитов, то есть увеличивается дисперсность покрытий. Таким образом, на характер изменения структуры сплавов железа с вольфрамом влияют их степень легирования и условия электролиза.

Заклучение

Результаты настоящего исследования позволяют предположить, что при осаждении сплавов железо-вольфрам из цитратных электролитов разряд ионов железа происходит из трехвалентного состояния.

– Показано, что повышение концентрации вольфрамата натрия в электролите способствует соосаждению вольфрама, увеличивая его содержание в образующемся сплаве.

– Установлено, что выход по току и состав покрытий железо-вольфрам зависят от плотности тока и условий электролиза. При этом выход по току уменьшается при увеличении концентрации вольфрама в покрытии.

– Микротвердость осадков железо-вольфрам увеличивается с ростом температуры осаждения и зависит от содержания вольфрама в сплаве.

– Электронно-микроскопические исследования показали, что на поверхности сплава образуются поверхностные неоднородные пленки с содержанием вольфрама и кислорода, отличающимся от содержания этих элементов в осадке.

– Увеличение содержания вольфрама в сплаве способствует формированию мелкозернистых осадков.

– Полученные сплавы обладают концентрационной и структурной неоднородностью по толщине покрытия.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ibrahim M.A.M., Abd El Kehim S.S., Mousa S.O.* Electrodeposition of Noncrystalline Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte // *J. Appl. Electrochem.* 2003. V. 33. P. 627–633.
2. *Yang F.Z., Ma Z.H., Huang L. et al.* Electrodeposition and Properties of Amorphous Ni-W-B Alloy Before and After Heat Treatment // *Chinese Journal of Chem.* 2006. 24(1). P. 114–118.
3. *Гамбург Ю.Д., Захаров Е.Н., Горюнов Г.Е.* Электрохимическое осаждение, структура и свойства сплава железо-вольфрам // *Электрохимия.* 2001. Т.37. № 7. С.789–793.
4. *Васько А.Т.* Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
5. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч.2. М.: Химия.1969.
6. *Гриликес С.Я.* Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л., 1994.
7. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969.
8. *Захаров Е.Н., Гамбург Ю.Д.* Некоторые закономерности осаждения сплава железо-вольфрам из цитратно-аммиачных растворов // *Электрохимия.* 2005. Т.41. № 8. С.1001–1004.
9. *Рачинская В.С., Матулис Ю.Ю., Харлушене В.Э.* // Электролитические магнитные сплавы на основе кобальта. 12. Новые экспериментальные данные о механизме процессов, происходящих при электроосаждении Co-W сплавов // *Тр. АН Лит. ССР. сер. Б.* 1974. Т. 1(80). С. 55.
10. Анализ поверхности методом Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.Н. Сиха М.: Мир, 1987.
11. *Полукаров Ю.М., Семенова З.В.* Возникновение двойников роста при электрокристаллизации меди на поверхности грани (III) монокристалла меди // *Электрохимия.* 1966. Т. 2. С. 184–188.
12. *Safranek W.* The Propertie of Electrodeposited Metal and Alloys. Handbook. N.Y. 1974.
13. *Поветкин В.В., Ковенский И.Л., Устиновичков Ю.И.* Структура и свойства электролитических сплавов. М.: Наука,1992.

Поступила 15.01.07

Summary

Iron–tungsten alloys were obtained from citrate electrolytes. A relation between Fe(II) and Fe(III), which permits to maintain stability of electrolyte as well as to obtain high quality deposits for a long time. Results of the investigations show that discharge of iron ions takes place from the three valent ions. It was found that the concentration of sodium wolframate in the electrolyte contributes to the codeposition of tungsten, increasing its ratio in the alloy. It is established that current efficiency and composition of iron–tungsten coatings depend on current density and conditions of electrolysis. Microhardness of iron–tungsten deposits increase with the increase of temperature of deposition and depends on the content of tungsten in the alloy. Investigations with electron microscope has shown that on the surface of alloy superficial non homogeneous films with the content of tungsten and oxygen different from that in the deposition are formed. Obtained alloys have concentration and structure inhomogeneities.