

Макроскопический размерный эффект микротвердости покрытий из сплавов металлов группы железа с вольфрамом: роль электродного потенциала и кислородсодержащих примесей

С. С. Белевский^a, А. В. Готеляк^b, С. А. Силкин^{b,c}, * А. И. Дикусар^{a,b}

^aИнститут прикладной физики АН Молдовы,
г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, *e-mail: dikusar@phys.asm.md

^bПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
г. Тирасполь, MD-3300,

^cКостромской государственной университет,
г. Кострома, 156005, Россия

Показано, что причиной размерного эффекта микротвердости покрытий металлов группы железа с вольфрамом (на примере электроосаждения Co-W) является увеличение концентрации кислородсодержащих примесей в покрытии при повышении объемной плотности тока (ОПТ), что приводит к снижению микротвердости при ее росте. Свойства покрытий (их микротвердость) определяются также природой анода, поскольку комплекс металла-осадителя (металла группы железа) расходуется в процессе электролиза не только в катодном процессе, но и может окисляться на аноде, что обуславливает влияние природы анода на свойства покрытий.

Ключевые слова: электролитические покрытия, сплавы металлов группы железа с вольфрамом, микротвердость, индуцированное соосаждение, объемная плотность тока.

УДК 544.65

DOI: 10.5281/zenodo.1228850

В ряде ранее опубликованных работ [1–3] было показано, что при электроосаждении покрытий из сплавов металлов группы железа с вольфрамом (сплавы Fe-W, Ni-W, Co-W) из цитратных и глюконатных растворов наблюдается макроскопический размерный эффект микротвердости (а, возможно, также и других свойств), при котором свойство (микротвердость) зависит не только от состава электролита, его температуры, pH, плотности тока, но и от площади поверхности, где происходит процесс. Фактически это означает, что свойство (микротвердость), помимо общеизвестных в электрохимии параметров управления им, определяется также объемной плотностью тока (ОПТ), поскольку при увеличении площади поверхности и сохранении постоянными плотности тока и объема электролита увеличивается ОПТ.

Электроосаждение сплавов подобного рода относится к категории так называемого индуцированного соосаждения, поскольку в этом случае прогнозирование состава сплава невозможно на основе классических методов электрохимического получения сплавов [4, 5]. И в этом смысле подобный процесс электроосаждения можно отнести к категории «аномального» [5]. Например, вольфрам невозможно осадить из водных растворов, но введение в электролит комплекса, содержащего металл группы железа (металл-осадитель), позволяет получить сплав с высоким содержанием вольфрама в нем.

Ранее было показано, что наблюдаемый эффект является специфическим для электроосаждения покрытий металлов группы железа с вольфрамом, то есть в условиях индуцированного соосаждения, и не отмечается в классических процессах, таких как электроосаждение хрома из стандартного электролита или никеля из электролита Уотса. Также было установлено, что изменения микротвердости при фиксированной плотности тока электроосаждения можно достичь не только варьированием площади поверхности, но и изменением объема электролита при поддержании постоянными плотности тока и площади поверхности. Из результатов, представленных в [1–3], следует, что при изменении ОПТ не меняется соотношение компонентов в металлической части сплава, то есть соотношение W: металл группы железа, но трансформируются структура покрытия и морфология поверхности (что, очевидно, является следствием изменения структуры покрытия). Однако результаты, полученные в приведенных выше работах, не дают ответа на вопрос о природе наблюдаемых эффектов. В настоящее время это не более чем экспериментальный факт.

В электрохимических процессах изменение структуры покрытия, как правило, является следствием изменения потенциала электроосаждения [6]. Однако в работах, приведенных выше [1–3], электроосаждение проводили в галь-

ваностатических условиях без контроля электродного потенциала. Кроме того, не подлежит сомнению, что природа наблюдаемых эффектов является следствием механизма индуцированного соосаждения металлов группы железа с вольфрамом, который до настоящего времени является предметом дискуссий [4, 5, 7–12]. Цель настоящего исследования – определение роли потенциала при электроосаждении исследуемой группы сплавов, а также механизма индуцированного соосаждения, который был бы адекватен наблюдаемым эффектам.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата PARSTAT2273 и его программного обеспечения Power Suite V.2.58. В качестве электрода сравнения использовали нас. Ag/AgCl электрод.

Электроосаждение проводили из раствора следующего состава (моль/л): CoSO_4 – 0,053; Na_2WO_4 – 0,05; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$ (глюконат натрия) – 0,55; H_3BO_3 – 0,65; NaCl – 0,51; pH 6,5 – из ячейки объемом 3 л при температуре 80°C в гальваностатическом режиме при плотности тока 2 А/дм², но с разной объемной плотностью тока I/V (I – ток, V – объем электролита) от 6,7 до 67,5 мА/л. Осаждение осуществляли на подложке из стали Ст20 с площадью рабочей поверхности 1, 2, 5 и 10 см² (остальная поверхность изолирована). Изменение ОПТ осуществлялось изменением площади поверхности осаждения при фиксированных плотности тока и объеме электролита. Поскольку при фиксированном объеме электролита изменение ОПТ приводило к изменению тока электроосаждения, величина омической составляющей измеренного потенциала была различной. Эта величина ($\Delta E_{\text{ом}}$) определялась с использованием техники спектроскопии электрохимического импеданса, и измеренное значение потенциала электрода при различных ОПТ корректировалось с учетом $\Delta E_{\text{ом}}$.

Перед каждым экспериментом проводили никелирование поверхности каждого образца в течение 60 секунд в растворе $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (240 г/л) + HCl конц. (80 г/л) при плотности тока 3 А/дм², что соответствует толщине осажденного слоя никеля ~ 0,5 мкм. Время осаждения сплава рассчитывали с учетом получения покрытий толщиной ~ 30 мкм.

Морфологию поверхностей и элементный состав покрытий определяли, используя сканирующий электронный микроскоп (SEM) Hitachi TM3000. Химический состав сплавов выявляли с помощью EDS-приставки к этому микроскопу. Микротвердость покрытий определяли микро-

твердомером ПМТ-3 при нагрузке 100 г. Измерения проводили с использованием индентора Виккерса. Для одной площади поверхности использовали не менее трех измерений в различных ее точках. Ниже приведены средние значения, а в качестве интервальных значений – стандартные отклонения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены временные зависимости измеренных значений потенциала при электроосаждении на различные площади поверхности, а на рис. 1б – соответствующие им значения микротвердости в зависимости от ОПТ. Видно, что при увеличении ОПТ происходит рост потенциала электроосаждения, что естественно, потому что подобный рост обусловлен, как это следует из данных, представленных в таблице, изменением омической составляющей измеренного потенциала при увеличении тока электроосаждения в условиях постоянства плотности тока. Однако если учесть омическую составляющую измеренного потенциала, электродный потенциал при изменении ОПТ остается постоянным (см. таблицу). При этом следует отметить, что полученные значения HV приблизительно на 6–10% ниже, приведенных в [1–3]. Подобное занижение объясняется тем, что покрытия этой серии опытов (серия I) получены с электролитом, уже проработанным (до степени эксплуатации $Q \sim 2$ А·час/л), а как следует, в частности, из [1–3], при росте Q измеренные значения HV уменьшаются. Наблюдаемое снижение (6–10%) как раз соответствует степени эксплуатации электролита ~ 2 А·час/л [3].

Близкие результаты получены и при электроосаждении в другой серии опытов (серия II), в которой использован свежеприготовленный электролит (рис. 1). Однако он не был выдержан необходимое время. А как следует, например, из [1], при электроосаждении из выдержанного в течение нескольких дней электролита покрытия получают с более высокой микротвердостью. Очевидно, что, независимо от особенностей электроосаждения, результаты практически идентичны, они достаточно хорошо согласуются с полученными ранее [1–3]. Следует особо подчеркнуть, что наблюдаемое снижение микротвердости значений при росте ОПТ (~ 30%) существенно превышает стандартное отклонение измерений на разных участках электроосажденной поверхности (1–3%, см. таблицу).

Наиболее значимым из результатов, представленных на рис. 1 и в таблице, следует признать, что микротвердость снижается при росте ОПТ, несмотря на то что электродный потенциал при этом остается постоянным.

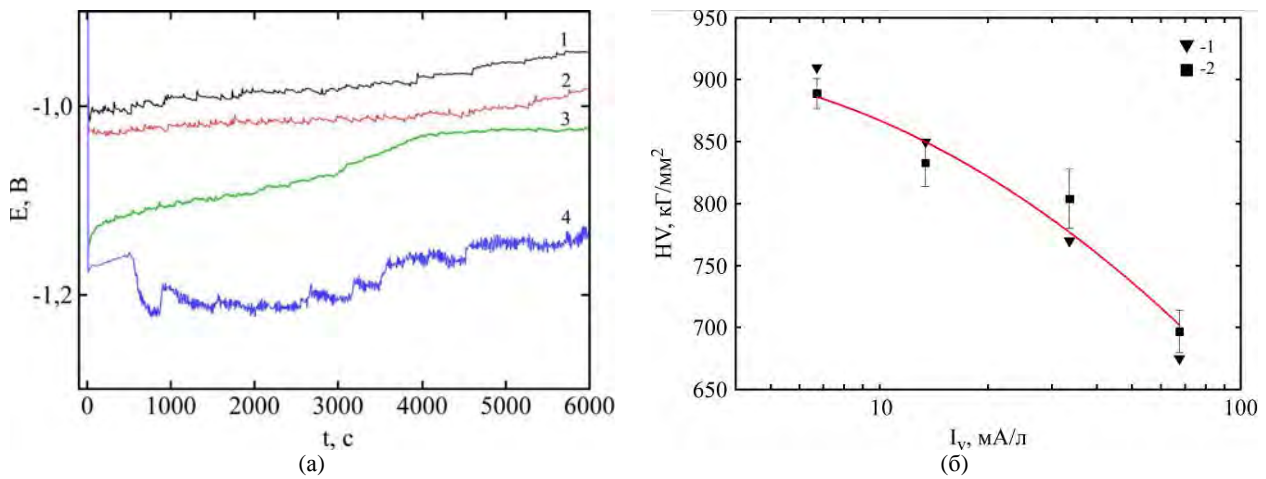


Рис. 1. Временные зависимости измеренного потенциала для площадей поверхности (см^2) 1(1), 2(2), 5(3) и 10(4) (а) и зависимость микротвердости от ОПТ (б) для серии опытов I (1) и II (2).

Микротвердость и потенциалы электроосаждения покрытий, полученных при 2 А/дм^2

№ п/п	$S, \text{ см}^2$	HV, кГ/мм ²	$I_v, \text{ мА/л}$	$E_{\text{изм.}}, \text{ В}$	$\Delta E_{\text{Ом}}, \text{ В}$	$E_{\text{расч.}}, \text{ В}$
1	1	889 ± 12	6,7	-0,96	0,07	-0,89
2	2	833 ± 19	13,4	-0,99	0,1	-0,89
3	5	804 ± 24	33,5	-1,09	0,2	-0,89
4	10	697 ± 17	67,5	-1,14	0,24	-0,9

То есть описанные выше изменения микротвердости (вследствие изменения структуры покрытия) не связаны с изменением потенциала, а, очевидно, обусловлены объемными процессами, протекающими в электролите.

Ранее было отмечено, что при изменении ОПТ выход по току электроосаждения не изменяется. Тогда можно записать:

$$V_i = \frac{\Delta c}{\tau} = \frac{c_i - c_x}{\tau} = \frac{\Delta m}{V \cdot \tau} = \frac{BT \cdot C \cdot I}{V}, \quad (1)$$

где Δc – изменение концентраций металла-осадителя во времени; Δm – масса осажденного металла; C – электрохимический эквивалент сплава; I – ток; BT – выход по току; V – объем электролита; τ – время электролиза.

Как видно, причиной изменения ОПТ являются различные скорости изменения концентрации, очевидно, прежде всего металла-осадителя, то есть комплекса, содержащего металл группы железа.

Объяснить полученные результаты можно, если в качестве механизма индуцированного соосаждения (в настоящем случае применительно к электроосаждению сплавов Co-W из глюконатного электролита) принять механизм, предложенный в [11, 12] (рис. 2). Основная особенность этого механизма – это то, что первой стадией получения сплава является стадия электроосаждения металла-осадителя до итермедиата (стадия 1, рис. 2). Как показано в [11, 12],

именно эта стадия является медленной. Дальнейшее восстановление возможно до Co (стадия 2, рис. 2) или до сплава (стадия 3, проходящая через образование соответствующего гетерометаллического кластера). Получение кластера сопровождается образованием связи металл-осадитель-тугоплавкий металл. Стадии (2) и (3) являются быстрыми и, как следствие, не влияют на изменение потенциала.

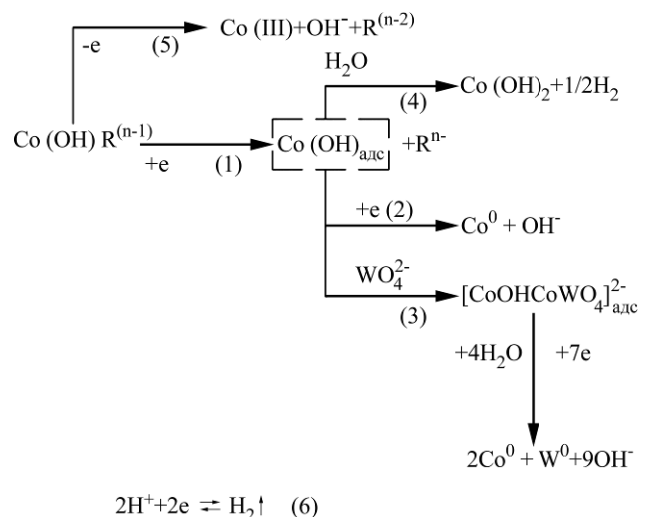


Рис. 2. Схема электрохимических процессов, протекающих при электроосаждении сплава Co-W.

Однако протекание электроосаждения в соответствии с реакциями (1)–(3) не является единственно возможным. Как показано в [13], индеремиат, в рассматриваемом случае $\text{CoOH}_{\text{адс}}$,

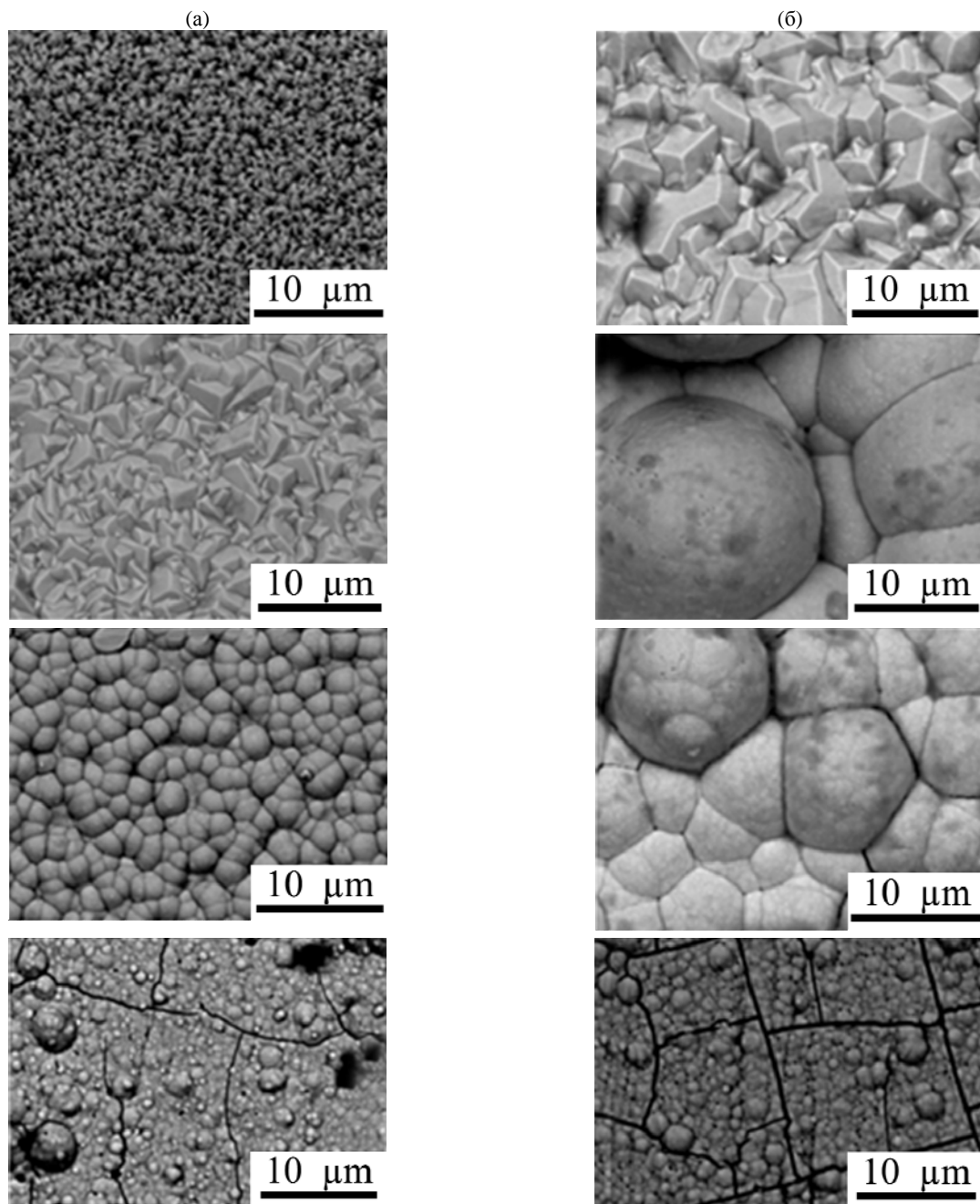


Рис. 3. Влияние степени эксплуатации электролита на морфологию получаемых покрытий при значениях ОПТ 4 мА/л (а) и 400 мА/л (б). Цифры соответствуют степени эксплуатации электролита в А·ч/л [3].

может химически окисляться с образованием кислородсодержащих примесей (оксидов и гидроксидов) (реакция 4, рис. 2). В этом случае возможно также наводороживание покрытия. Очевидно, что включение в процесс этой ветви реакции будет приводить к снижению микротвердости образующейся поверхности.

Подтверждением этому могут служить результаты, приведенные на рис. 3 и 4. На рис. 3 приведены взятые из [3] микрофотографии поверхности после электроосаждения Co-W покрытий, полученных из концентрированного бор-глюконатного электролита (по сравнению с описанным выше концентрация сплавоопределяющих компонентов была увеличена в 5 раз при

сохранении концентраций всех остальных компонентов электролита) при различных значениях ОПТ, а также различных Q . В [3] было показано, что концентрация W в металлической части сплава не изменяется при переходе от низких к высоким значениям ОПТ (см. рис. 3: ряд а) соответствует низким ОПТ, а ряд б) – высоким). В то же время она существенно растет при увеличении Q (вследствие того, что в процессе электролиза концентрация W в растворе убывает с меньшей скоростью, чем концентрация металла-осадителя). Из результатов, приведенных на рис. 3, с очевидностью следует, что, несмотря на постоянство концентрации W в покрытии при переходе от низких к

высоким значениям ОПТ, морфология покрытий (а следовательно, их структура) кардинально меняется.

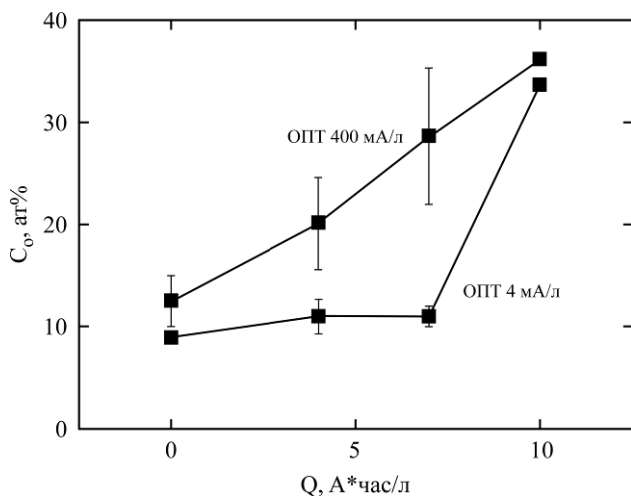


Рис. 4. Зависимость концентрации кислорода в покрытиях при различных ОПТ от времени электролиза.

Данные, приведенные на рис. 4, показывают, что в этом случае происходит существенное увеличение концентрации кислорода на поверхности в покрытии. То что именно рост концентрации кислорода в осажденном слое ответствен за изменение его морфологии (и структуры), наглядно видно из сопоставления результатов анализа кислорода в покрытии и их морфологии для высокого и низкого значений ОПТ при высоком значении Q (10 А*час/л). В этом случае измеренные значения концентраций кислорода в покрытии близки (рис. 4) и, как следствие, морфология поверхности практически идентична (рис. 3). Кажется очевидным, что именно образование кислородсодержащих примесей в покрытии в процессе электроосаждения (концентрация которых существенно выше при больших значениях ОПТ) ответственно за изменение структуры (а следовательно, морфологии получаемых слоев).

Увеличение концентрации кислородсодержащих примесей в покрытии растет при повышении скорости уменьшения концентрации металла-осадителя в растворе, то есть, по существу, с ростом ОПТ (см. уравнение (1)). Это проявляется не только при длительном электролизе, причем как для низких, так и высоких ОПТ (рис. 4), но также в различной степени влияния анодных процессов на микротвердость (рис. 5). Если принять, что изменение микротвердости обусловлено увеличением концентрации кислородсодержащих примесей, то наблюдаемое влияние анода на микротвердость при длительном электролизе, очевидно, обусловлено различной скоростью уменьшения концентрации металла-осадителя при использовании различных анодов. А это, в свою очередь, означает, что

убыль комплекса металла-осадителя имеет место не только в катодном процессе, но и анодном, то есть кобальт может окисляться на аноде (реакция 5, рис. 2). Но одновременно это означает, что скорость окисления кобальта на платине существенно выше, чем на графите (рис. 5).

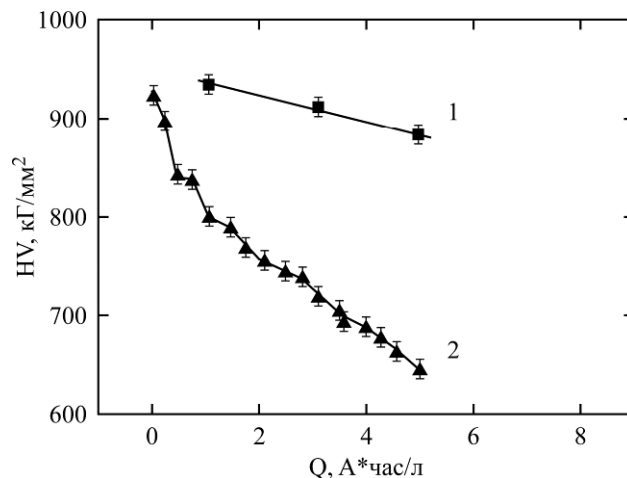


Рис. 5. Микротвердость Co-W покрытий, полученных при использовании графитового (1) и платинового анодов (2). Зависимости получены при ОПТ 20 мА/л.

Очевидно, что использование растворимых анодов может быть весьма перспективным с точки зрения как поддержания свойств поверхности при длительном электролизе, так и повышения скорости осаждения, поскольку исключается возможность окисления металла-осадителя на аноде. На примере использования растворимого вольфрамового анода при электроосаждении сплавов Co-W это показано в [2]. Более детально влияние анодных процессов на скорость осаждения и свойства получаемых покрытий будет представлено в отдельном сообщении. Влияние анодных процессов на скорость осаждения обусловлено тем фактом, что наряду с протеканием реакций 1–5 (рис. 2) возможна параллельная реакция выделения водорода (реакция 6, рис. 2). Уменьшение концентрации металла-осадителя будет приводить к росту доли этой реакции в общем электродном процессе.

Таким образом, целый ряд экспериментальных доказательств (постоянство электродного потенциала при изменении ОПТ, влияние объема электролита при фиксированной плотности тока на микротвердость, влияние анодных процессов) свидетельствует о том, что наблюдаемые эффекты являются следствием процессов, протекающих в объеме электролита. При этом возникает принципиальный вопрос: почему определяющим влиянием на свойства покрытия, в частности его микротвердость, обладает ОПТ, то есть, по существу, скорость изменения концентрации, скорее всего металла-осадителя, но не исключено, что и других комплексов?

Кажется очевидным, что изменение микротвердости обусловлено включением в состав осадка кислородсодержащих примесей. Но какова природа взаимосвязи между изменением ОПТ и концентрацией кислородсодержащих примесей в покрытии? На основании имеющихся экспериментальных данных исчерпывающий ответ вряд ли может быть получен. Но необходимо принять во внимание, что комплексы, участвующие в этом процессе, – это комплексы с высокой молекулярной массой [14–16]. А образование соответствующих высокомолекулярных комплексов – процесс медленный, следствием чего является зависимость объемных свойств от времени, что проявляется также во влиянии на механические свойства получаемых покрытий [1, 16].

Необходимо отметить также, что более глубокое понимание процессов, протекающих при электроосаждении сплавов из исследуемых металлов, оказалось возможным на основе принятия механизма индуцированного соосаждения, предложенного в [11, 12], дополненного гипотезой об окислении металла-осадителя в анодном процессе. Ряд экспериментальных результатов настоящей работы можно рассматривать в качестве косвенного доказательства адекватности этого механизма.

Что же касается использования в технологии, то результаты настоящего исследования: а) подтверждают важную роль управления свойствами поверхности получаемых покрытий ОПТ, в том числе и в условиях масштабного переноса; б) свидетельствуют о широких возможностях управления скоростью осаждения и свойствами покрытий с использованием различных анодов, и прежде всего, растворимых.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что изменение морфологии поверхности (и структуры покрытия) при электроосаждении металлов группы железа с вольфрамом при изменении объемной плотности тока (ОПТ) (на примере электроосаждения Co-W покрытий из бор-глюконатного электролита) обусловлено объемными процессами, протекающими в электролите (потенциал электроосаждения остается постоянным при увеличении ОПТ, в то время как морфология поверхности изменяется).

2. Наличие макроскопического размерного эффекта микротвердости (зависимости микротвердости при фиксированной плотности тока (потенциале) от площади поверхности) связано с включением в покрытие кислородсодержащих примесей.

3. Показана возможность объяснения наблюдаемых результатов использованием механизма индуцированного соосаждения, первой (и лимитирующей) стадией которого является восстановление комплекса металла-осадителя (металла группы железа (Co)) до интермедиата с последующим его восстановлением до металла или сплава, либо химического окисления интермедиата с образованием кислородсодержащих примесей в покрытии, снижающих его микротвердость.

4. Комплекс металла-осадителя может расходоваться в процессе электролиза не только в катодном процессе, но и окисляться на аноде, что обуславливает влияние природы анода на свойства получаемых покрытий.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы, проект № 15.817.02.05А «Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многомасштабных технологий», Европейского проекта H2020 Smartelectrodes (№ 778357), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntaru N.I., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(3), 228–234.
2. Belevskii S.S., Bobanova Zh.I., Buravets V.A. et al. *Russ J Appl Chem.* 2016, **89**(9), 1427–1433.
3. Gotelyak A.V., Silkin S.A., Yahova E.A., Dikusar A.I. *Russ J Appl Chem.* 2017, **90**(4), 541–546.
4. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**(3), 885–892.
5. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals, *Modern Aspects of Electrochemistry.* New York: Springer, 2008, **42**, 191–301.
6. Gamburg Yu.D., Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition.* New York: Springer-Verlag, 2011. 378 p.
7. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наукова думка, 1977, 171 с.
8. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1997, **144**(5), 1672–1680.
9. Sun S., Bairachna T., Podlaha E.J. *J Electrochem Soc.* 2013, **160**(10), D434–D440.
10. Tsyntaru N., Cesiulis H., Donten M. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(5), 491–520.
11. Краси́ков А.В., Краси́ков В.Л. *Известия СПбТИ (ТУ).* 2016, **36**(62), 12–23.
12. Краси́ков В.Л., Краси́ков А.В. *Известия СПбТИ (ТУ).* 2016, (37), 8–13.
13. Краси́ков В.Л. *Известия СПбТИ (ТУ).* 2015, (31), 40–46.
14. Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(1), 97–98.

15. Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(1), 9–17.
16. Belevskii S.S., Buravets V.A., Yushchenko S.P. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(4), 350–355.

Поступила 19.12.17
После доработки 14.02.18

Summary

The microscopic size effect of microhardness that we have found earlier for electrodeposited binary alloys of tungsten and the iron group metals is explained here by an increased concentration of oxygen-containing impurities

in the coatings, revealed for Co–W alloys. An increase in oxygen-containing impurities correlates with the volume current density (VCD), meaning that microhardness of electrodeposited alloys diminishes at a higher VCD. The properties of the coatings (e.g., microhardness) are also affected by the nature of the anode used, since the complex from which electrodeposition of the alloys occurs and which contains a metal ion from the iron group metals is consumed not only at the cathode, but is subject to oxidation at the anode as well.

Keywords: electrolytic coatings, alloys of Tungsten and Iron group metals, microhardness, induced codeposition, volume current density.