ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ГЛЮКОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМ

INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF GLUCONATE ELECTROLYTE COMPONENTS ON THE ELECTRODEPOSITION OF COBALT-TUNGSTEN ALLOYS

Жанна БОБАНОВА, ORCID:
Владимир ПЕТРЕНКО, ORCID:
Сергей ЮЩЕНКО, ORCID:
Думитру КРОИТОРУ, ORCID:
Институт прикладной физики Государственного Университета Молдовы

CZU: 544.65

e-mail: jana.bobanova@ifa.md
e-mail: woorrr@gmail.com
e-mail: dumitru.croitoru@ifa.md

The electrodeposition and properties of Co-W alloys prepared from concentrated gluconate electrolytes were studied. It was shown that high-quality alloy coatings with a high current efficiency were formed when precursors changed from 0.1M to 0.5M at a ratio of the concentration of the citrate ligand and the fusion-forming components Co^{2+}/WO_4^{2-} (5:1). The leveling ability was determined from the results of profilograph measurements on the samples with a repeating sinusoidal profile. Gluconate electrolytes have better equalizing ability. Smoothing of the profile of the deposited Co-W coatings was observed at sufficiently large deposit thicknesses.

Ключевые слова: *выравнивающая способность; глюконат; Co-W; состав растворов; электроосаждение.*

Сплавы металлов группы железа с тугоплавкими покрытиями перспективны благодаря их функциональным свойствам, среди которых высокая прочность, микротвердость, износо- и коррозионная стойкость. Co-W сплавы, обладающие специфическими магнитными свойствами (последние сохраняются при содержании вольфрама меньше 20 % [1], могут быть использованы в качестве катодного материала для памяти дисков и магнитных пленок [2].

Для сплавов Co-W, наиболее широко распространенных, характерны высокая твердость, которая повышается после термообработки, высокая износостойкость и низкий коэффициент трения о сталь и чугун [3 - 6]. Покрытия отличаются высокими механическими, трибологическими, коррозионностойкими характеристиками. Жаропрочные сплавы Co-W применяют в химическом машиностроении для изготовления аппаратуры с высоким сопротивлением к действию агрессивных сред [7 - 8].

Комплексные электролиты при электроосаждении покрытий позволяют получать функциональные покрытия из сплавов Co-W с разнообразными улучшенными физико-механическими характеристиками [**9**]. В случае индуцированного соосаждения применение комплексных электролитов является необходимым условием.

Комплексные растворы для осаждения сплава Co-W отличаются высокой буферной емкостью, низкой чувствительностью к различным загрязнениям, но часто мало стабильны в работе. Покрытия получаются мелкокристаллическими и более равномерно распределенными по поверхности и имеют низкие внутренние напряжения. Это обусловлено высокой катодной поляризацией, которая в свою очередь зависит от строения комплекса. Осажденные сплавы часто бывают «нанокристаллическими», а малый размер кристаллитов - это значительный фактор, который влияет на физико-механические свойства сплавов.

Недостатком комплексных электролитов является невысокий ВТ и нестабильность электролита Причиной затруднения электрохимического процесса осаждения сплава из комплексных электролитов может быть высокая катодная поляризация, причиной которой являются концентрационные изменения, либо замедленный разряд ионов [10], низкая концентрация компонентов раствора или образование пленки на границе электрод-электролит в процессе восстановления.

Состав электролита, определяющий структуру комплекса влияет на процесс осаждения, поэтому причиной затруднения получения сплавов из комплексных электролитов может также являться присутствие в растворе биядерных комплексов с высокими отрицательными зарядами. В работе [11] отмечается снижение эффективного тока при осаждении Co-W из широко используемого электролита [5], что возможно связано с быстрым изменением содержания комплексов в растворе и с изменением pH, так при pH = 6,2 в растворе преобладают поливольфраматные комплексы, а при pH = 7 возрастает доля WO_4^{2-} и металлических интермедиатов $(WO_4)^{2-}\cdot(Hcit)H^{4-}$, что может быть причиной снижения эффективности тока. Логично предположить, что повышение концентрации прекурсоров и комплексообразователя-лиганда будет ускорять формирование таких комплексов и, как следствие, влиять на эффективность осаждения.

Сплавы вольфрама с металлами группы железа часто осаждают из комплексных низкоконцентрированных цитратных и глюконатных электролитов, в которых вольфрам содержится в виде вольфрамата с низкой концентрацией (~0,05М). Эти электролиты являются более экологически безопасными и дешевыми по сравнению с соединениями хрома (VI), но у них довольно низкая производительность с выходом металла по току меньше 100%. Кроме того, низко концентрированные электролиты нестабильны в процессе работы и требуют довольно частой периодической корректировки электролита солями осаждающихся металлов - прекурсоров.

Состав электролита, pH определяют вид, структуру, устойчивость образующихся комплексов, которые оказывают влияние на поляризацию разряда комплексов и на скорость электроосаждения сплава [5].

При осаждении сплава Co-W из комплексных электролитов, когда на поверхности катода pH прикатодного слоя значительно отличается от его значения в объёме, на поверхности катода может формироваться оксидно-гидроксидная пленка, включающая кобальт и вольфрам в исходном состоянии и промежуточных степенях восстановления, а состав которой определяют условия электролиза, а ее физико-химические свойства могут влиять на скорость электрохимических процессов [12]. Аналогичная катодная пленка образуется при электровосстановлении ионов Cr(VI), которая состоит из соединений хрома низшей валентности, являющихся продуктами промежуточного восстановления. [13].

Особый интерес с точки зрения низкого выхода по току сплавов представляют процессы электровосстановления анионных форм металлов, осаждение которых происходит с выходом по току значительно меньше 100%. К таким процессам следует отнести электровосстановление ионов ReO_4^-, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-} Детальное исследование этих систем с образованием продуктов промежуточных стадий **с** восстановления ионов переходных металлов проведены в работах [14]

При использовании нерастворимых анодов, применяемых в процессах получения сплавов, окисляются органические составляющие комплексных электролитов, в частности цитрат ионы, [15], что нежелательно, т.к. продукты окисления могут служить причиной возникновения внутренних напряжений в осадке, а также других изменений в процессе осаждения.

Использование растворимых анодов для корректирования состава электролита связано с определенными трудностями, так как аноды из металлов группы железа пассивируются в применяемых электролитах и для анодной реакции с ВТ 100% требуют низких плотностей тока. Вольфрамовые аноды также легко пассивируются, особенно в электролитах для получения железо-вольфрамовых сплавов, и для анодной реакции с ВТ 100% требуются средние плотности тока и высокие значения pH в результате существенно изменяется состав электролита. Кроме того, при использовании растворимых анодов технологически достаточно сложно поддерживать стабильность анодных процессов и соответствующую стабильность состава электролита.

В [16] было показано, что при электроосаждении сплавов Co-W из низко концентрированных глюконатных электролитов скорость катодных реакций определяется концентрацией компонентов и pH электролита, а стабильность электролита связана с концентрацией компонентов.

Выполненные исследования изменения работоспособности электролитов при длительной эксплуатации показали, что с увеличением количества пропущенного электричества от 1 А·ч/л до 7 А·ч/л ВТ сплава уменьшается от 70% до 20% и снижается содержание кобальта и вольфрама в растворе при различных pH. (рис. 1).

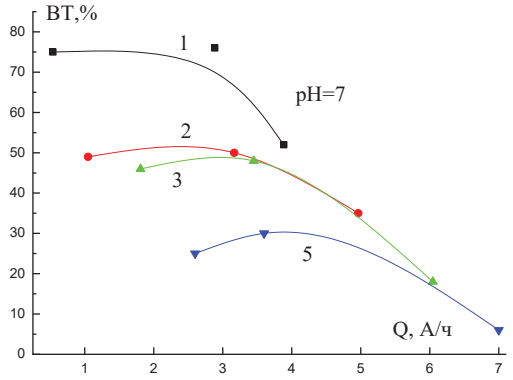


Рис. 1. Изменение ВТ от проработки электролита. Цифрами показаны плотности тока -1, 2, 3 и 5 А/дм^2.

Из вышеизложенного следует, что из низко концентрированных электролитов сплавы кобальт вольфрам осаждаются с выходом по току по току меньше 100 процентов и эти электролиты обладают недостаточной работоспособностью и протекающие электродные процессы оказывают влияние на сложный состав комплексных соединений в электролите. Такой эффект в наибольшей степени проявляется при низкой концентрации компонентов и приводит к значительной нестабильности электролита в течении короткого времени.

Литературные и экспериментальные данные, полученные ранее позволяют предположить, что для повышения стабильности и производительности таких сплавов целесообразно использовать концентрированные глюконатные электролиты, которые обеспечивают высокие плотности тока и получение качественных осадков.

В данной работе осаждение осуществляли из более концентрированных электролитов по сравнению с разбавленными Концентрацию солей кобальта и вольфрама варьировали в пределах от 0,05 до 0,5М при сохранении постоянного или различного соотношения концентраций комплексообразователя глюконата и прокурсоров солей металла

На основе анализа результатов для проведения исследований был выбран pH равный 6,5. Из глюконатных электролитов, содержащих низкую концентрацию 0,05М при этих значениях pH выход по току составлял 80 процентов [20].

Целью было изучить влияние концентрации компонентов глюконатного электролита на скорость осаждения, ВТ, химический и фазовый состав, структуру сплавов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основного электролита для осаждения Co-W покрытий был выбран наиболее применяемый низко концентрированный глюконатный электролит

(табл. 1, электролит 1) [5]. На основе анализа результатов, полученных в работе [20], для проведения исследований был выбран pH электролита равный ~6,5. Из глюконатного электролита с низкой концентрацией содержащего вольфрамат-иона 0,05M, получены качественные покрытия Co-W при значениях pH = 6,5 и плотности тока 1 А/дм^2, выход по току которых составляет только 80% [20].

Концентрацию прекурсоров – солей осаждаемых металлов Na_2WO_4 и $CoSO_4$, изменяли двумя способами – при постоянном и различном отношении концентрации лиганда к концентрации солей металла.

При первом способе изменяли концентрацию солей Co и W от 0,05M до 0,5M (растворы 1, 2, 3, 4) при постоянной концентрации лиганда – глюконата – 0,55M и остальных компонентов (табл. 1). Отношение C_W/C_{Co} сохранялось эквимолярным 1:1, а соотношение концентраций лиганда и солей металла при этом изменялось в диапазоне 10:1; 5:1; 2:1; 1:1.

При втором способе концентрацию всех компонентов раствора увеличивали от исходной до 10-кратной. В этом случае сохранялось эквимолекулярное соотношение концентраций металлов C_W/C_{Co} - 1:1 и постоянное соотношение лиганд/металл равное 10:1

Таблица 1

Составы глюконатных электролитов для осаждения сплавов Co-W

Состав электролита	Электролит						
	1	2	3	4	5	6	7
	Концентрация компонентов, моль/л						
$CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$	0,05	0,1	0,25	0,5	0,1	0,25	0,5
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0,05	0,1	0,25	0,5	0,1	0,25	0,5
$NaC_6H_{11}O_7$	0,55	0,55	0,55	0,55	1,1	2,7	5,5
H_3BO_3	0,65	0,65	0,65	0,65	1,3	3,25	6,5
NaCl	0,53	0,53	0,53	0,53	1,0	2,55	5,1

Осаждение покрытий проводили в гальваностатических условиях в ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами при температуре 80°C и изменении катодной плотности тока от 1 до 5 А/дм^2. Кислотность поддерживали в интервале pH 6 – 7 путем добавления 10% раствора NaOH.

В качестве анодов использованы графитовые электроды общей площадью 0,24 – 0,48 дм^2. Отношение площади образца (катода) к объему раствора варьировало в пределах 0,2 – 0,4 дм^2/л при среднем объеме электролита в ячейке 0,5л. Толщина осажденных покрытий составляла 20 – 40 мкм. Полученные образцы не подвергали никакой дополнительной обработке и все характеристики покрытий определяли в состоянии после осаждения.

Отношение площадей катода и анода составляло 1:5.

Поверхности подложки перед осаждением предварительно подготавливали по стандартной методике, включая: обезжиривание химическое, травление в растворах кислот с последующей промывкой водой перед каждой стадией обработки [18]

Выход по току (ВТ) сплава определяли гравиметрическим методом после электролиза в предположении, что металл в покрытии находится в полностью восстановленном состоянии. Теоретический прирост массы в результате осаждения рассчитывали по закону Фарадея с учетом электрохимического эквивалента сплава, равного 0,311 мг/Кл и представляющего собой среднее значение электрохимических эквивалентов Co(II) и W(VI). Как показывают расчеты, электрохимический эквивалент исследуемого сплава изменяется не более чем на 1% во всем диапазоне возможного изменения состава сплава.

Оценку шероховатости поверхностей подложки и полученного покрытия проводили с использованием профилографа Surtronic-25 (Taylor-Hobson, Регистрацию профилограмм и их анализ осуществляли с применением программного обеспечения MountainsMap 5.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

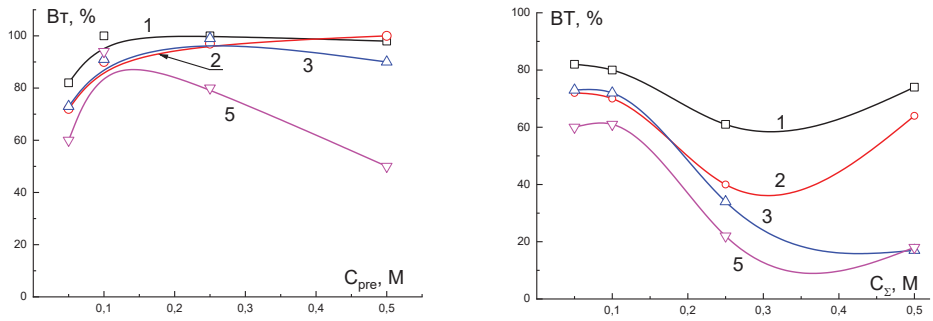
Выход металла по току. Скорость электрохимических и химических реакций на границе электрод-электролит определяется природой лиганда и его концентрацией поскольку от этих факторов в значительной мере зависит прочность образующихся комплексных соединений и скорость восстановления сплавов. С технологической точки зрения важно знать реальную скорость осаждения, необходимую для расчета достигаемой толщины покрытия от плотности тока, учитывающие изменения ВТ.

Скорости осаждения рассчитывали на основе измеренных значений ВТ в соответствии с законом Фарадея:

$$V_i = \frac{\eta C i}{\rho},$$

где η – выход по току, С- электрохимический эквивалент сплава, ρ – плотность металла (сплава), i –плотность тока электроосаждения. Для расчета скоростей осаждения использовано среднее значение плотности покрытий, равное 14 г/см^3.

Осадки сплава с максимальным значением ВТ 95-98 % образуются при повышении концентрации Co и W в растворе до 0,1 – 0,25М и при соотношении C_{Glu}/C_{Pre} в пределах (5:1), что значительно превышает ВТ сплава, полученного из исходного низкоконцентрированного электролита (№ 1). Как уменьшение, так и увеличение концентрации прекурсоров в растворе относительно этой точки приводит к снижению ВТ сплава (рис. 2а, 3).



а б

Рис. 2. ВТ в зависимости от концентрации солей W и Co в растворе при постоянном содержании комплексообразователя (а) и при его пропорциональном увеличении с концентрацией прекурсоров (б). Цифрами показаны плотности тока -1, 2, 3 и 5 А/дм^2

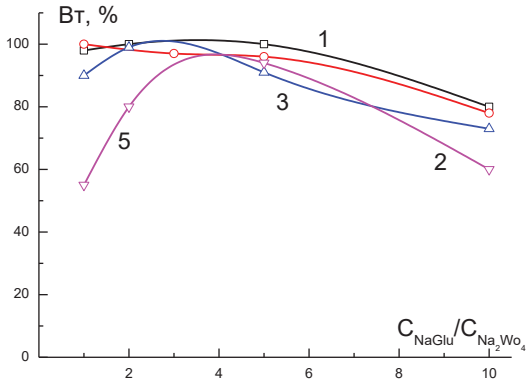
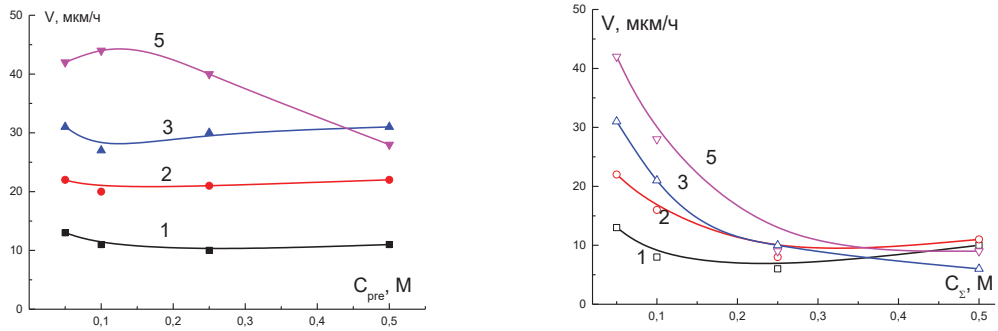


Рис. 3. ВТ при осаждении Co-W в зависимости от изменения отношения концентрации глюконата к концентрации прекурсоров. Цифрами показаны плотности тока -1, 2, 3 и 5 А/дм^2



а б

Рис. 4. Скорость осаждения Co-W сплава из глюконатного электролита при изменении концентрации прекурсоров (а) и всех компонентов (б) Цифрами показаны плотности тока -1, 2, 3 и 5 А/дм^2

С увеличением плотности тока до 3 А/дм^2 при изменении концентрации прекурсоров – солей Co и W от 0,1 М до 0,5 М ВТ незначительно меняется от 98 % до 92 % (Рис 2а), а скорость осаждения сплавов увеличивается от 12 мкм/ч до 30 мкм/ч (относительно электролита № 1 (Рис. 4а), причем содержание вольфрама уменьшается от 23% до 14%. (Рис. 5а).

При плотности тока 5 А/дм^2 происходит резкое снижение ВТ до 60%, связанное с увеличением вклада реакции катодного выделения водорода (Рис 2а, 3), Аналогично уменьшается и скорость осаждения до 28 мкм/ч, а содержание вольфрама уменьшается до 8% (Рис 4а, 5а)

Рассчитанные зависимости скорости осаждения от концентрации прекурсоров практически постоянны для плотностей тока не превышающих 3 А/дм^2, но при более высоких плотностях тока (5 А/дм^2) скорость осаждения резко снижается **(**рис. 4а, 2а**).**

Постоянные значения скорости осаждения и выхода по току сплава при катодной плотности тока 1–2 А/дм^2 и при концентрации вольфрама в растворе в диапазоне от 0,1М до 0,25М являются преимуществом данного электролита, т.к. могут характеризовать стабильность работы ванны в процессе эксплуатации (Рис. 4а).

При повышении концентрации всех компонентов электролита от 0,05М до 0,5М ВТ при осаждении сплава и скорость осаждения понижались и достигали минимальных значений соответственно 60% - 30 % и 6 мкм/ч - 10 мкм/ч при концентрации вольфрамат-ионов 0,25М в растворе, содержание вольфрама повышалось до 25%. (Рис, 5б). Причина снижения ВТ сплава может быть связано не только с интенсификацией парциальной реакции выделения водорода на вольфраме при увеличении его количества в сплаве, но и с образованием полимерных форм вольфрама. Качество покрытия, осажденного из электролита 5 снижается, на поверхности появляются трещины, вероятно из-за роста внутренних напряжений.

Максимальная скорость достигается при относительном уменьшении концентрации глюконата натрия в растворе (отношение $C_{Glu}//C_{Pre}$ = 5:1) и она почти в 3 раза больше, чем скорость осаждения из электролитов с изменением концентрации всех компонентов (отношение C_{Glu}/C_{Pre} =10:1) и при катодной плотности тока 2 А/дм^2 составляет, соответственно, 22 мкм/ч (электролит 3) и 8 мкм/ч (электролит 6). (Рис 4а, 4б)

Стабильность электролита: Сравнение результатов, полученных при одинаковых условиях осаждения показывает, что ВТ и скорость осаждения заметно выше при использовании концентрированного электролита, содержащего 0,25М вольфрамат-иона (электролит 3) (рис. 2, 4). Кроме того, содержание W в покрытии незначительно зависит от содержания W в растворе.

В электролите 3 при пропущенном количестве электричества 10 А·ч/л ВТ снижается на 17%, (92% до 75%), в то время как при осаждении из разбавленного электролита №1 ВТ снижается вдвое (от 60 % до30%) уже при количестве пропущенного электричества 5 А·ч/л (рис. 5) [19].

Таким образом, использование концентрированного глюконатного электролита, содержащего 0,25М прекурсоров обеспечивает получение осадка с высоким выходом по току до 95 - 98 % и соответственно высокой скоростью осаждения в течение существенно большего времени.

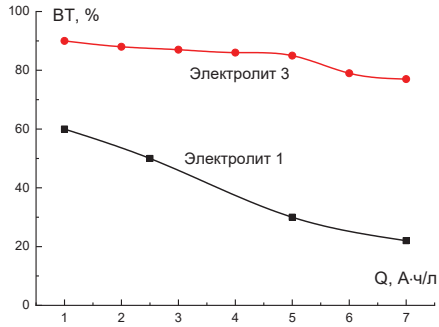
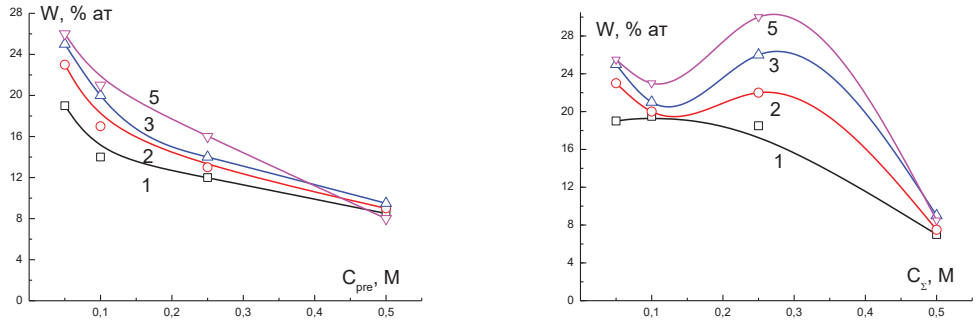


Рис. 5. Изменение выхода по току в зависимости от длительности использования электролита

Состав сплава: Повышение концентрации вольфрамат-ионов при постоянной концентрации лиганда (глюконата натрия) проявляется, в первую очередь, в уменьшении содержания W в покрытии (рис. 5а 6а) с одновременным увеличением ВТ сплава (рис. 2а). Уменьшение соотношения лиганда и металлу от 10:1 до 1:1 приводит к снижению содержания вольфрама в сплаве (рис. 7).

Такое поведение может быть связано с тем, что различное количество прекурсоров и лиганда влияет на ионные равновесия в электролите и состав комплексных форм при различных pH, и определяет состав сплавов и свойства покрытий [19]. Восстановление вольфрама с металлами группы железа в сплав происходит через образование на поверхности электрода, адсорбированного интермедиата [19]



а б

Рис. 6. Изменение содержания W в сплаве Co-W в зависимости от содержания солей W и Co в растворе при постоянной концентрации комплексообразователя (а) и при его пропорциональном увеличении с концентрацией прекурсоров (б). Цифрами показаны плотности тока -1, 2, 3 и 5 А/дм^2

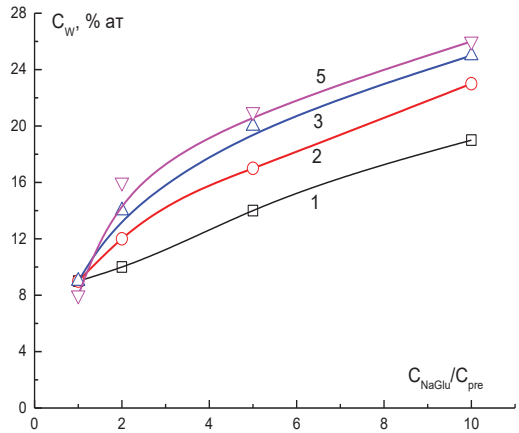


Рис. 7. Содержание W в осадках, полученных из электролитов с различным соотношением концентраций лиганда и прекурсоров при различных плотностях тока.

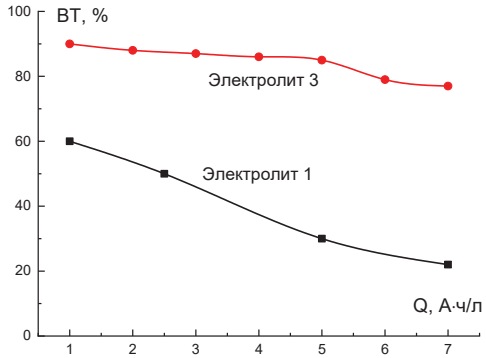


Рис. 8. Изменение выхода по току в зависимости от длительности использования электролита.

Выше отмечено, что наибольший ВТ, который наблюдался при концентрации вольфрамат-иона 0,25М (при отношении C_{Glu}/C_{Pre} = 2:1) вероятно может быть связан с тем, что при включении меньшего количества W в покрытие конкурирующая реакция выделения водорода идет менее интенсивно, что приводит к росту ВТ (рис. 2).

С повышением плотности тока от 1-5 А/дм^2 доля W в сплаве растет. Покрытия, полученные при концентрации вольфрамат-иона 0,05М и плотности тока 5 А/дм^2 содержат 26% вольфрама, то есть на 10%, больше чем при 1 А/дм^2 (16%). Повышение концентрации прекурсоров приводит к уменьшению содержания W при сохранении указанной зависимости от плотности тока (рис. 8а).

Увеличение содержания вольфрамат-иона в электролите 4 до 0,5М и увеличение его концентрации относительно комплексообразователя снижает концентра-

цию W в покрытии до минимального значения 6 - 10 % при всех плотностях тока (рис. 8а).

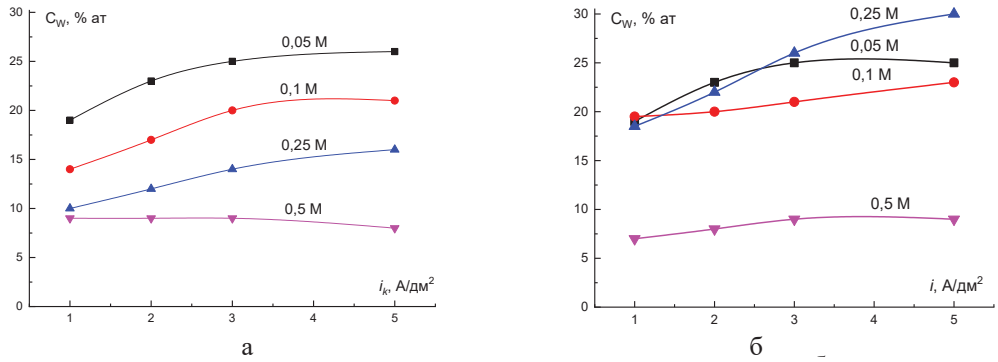


Рис. 8. Влияние плотности тока на содержание W в осадках, полученных из электролитов с различной концентрацией: а – при изменении концентрации прекурсоров б – при изменении концентрации всех компонентов. На рисунке указаны концентрации прекурсоров.

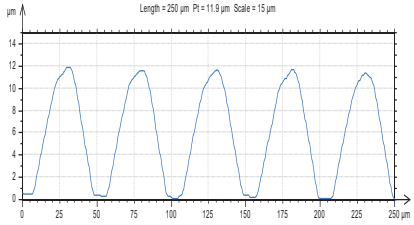
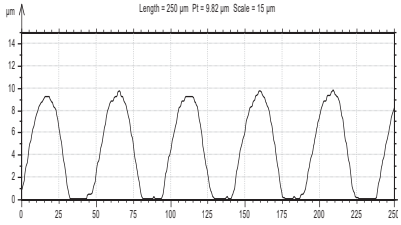
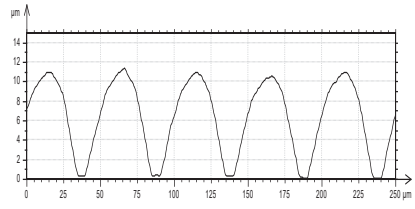
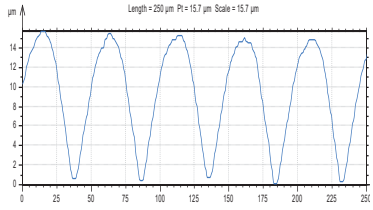
Увеличение концентрации всех компонентов раствора (электролиты 5 - 7) способствует повышению содержания W в покрытии (рис. 6б) и падению ВТ от 77% до 25 % (рис. 2б) для всех плотностей тока. Характерно, что при увеличении концентрации прекурсоров до 0,1 М содержание W изменяется с плотностью тока от ~ 15% до 20%, но стабилизируется при общем увеличении концентрации (ср. рис. 8а и 8б). Еще более выразительный эффект наблюдается при концентрации 0,25М: если при простом увеличении содержания прекурсоров в электролите доля W в сплаве была 10 - 16% в зависимости от плотности тока, то теперь она была от 18% до 30%. Но дальнейшее увеличение концентрации компонентов раствора до 0,5М приводит к тем же результатам, что и при первом варианте изменения состава электролита (рис. 6, 8).

Включение вольфрама в покрытие может быть обусловлено тем, что осаждение металлов группы железа первично и процесс осаждения кобальта лимитируется замедленной стадией переноса заряда, а осаждение вольфрама лимитируется скоростью диффузии, поэтому первоначально идет процесс восстановления кобальта, а восстановление вольфрама в сплав происходит через образование на поверхности электрода, адсорбированного интермедиата [19]. При снижении концентрации глюконата натрия ионов глюконата недостаточно для полного перевода кобальта в глюконатный комплекс, часть ионов кобальта находится в свободной форме и может восстанавливаться на катоде параллельно со стадией восстановления электроактивных компонентов. Соотношение парциальных скоростей осаждения изменяется, и сплав Co-W, полученный в этих условиях, обогащается кобальтом, что, возможно, происходит как за счет увеличения концентрации Co^{2+}, так и за счет уменьшения концентрации глюконата натрия.

Исследование выравнивающих свойств электролитов при соосаждении кобальта и железа с вольфрамом является необходимым условием получения высококачественных гальванических покрытий Высокая выравнивающая способность электролитов – это способность формировать сглаженные по микропрофилю осадки [1]. При осаждении сплавов из цитратных и глюконатных электролитов с образованием комплексных соединений в условиях диффузионных ограничений, реализовываются различные типы микрораспределения, в отличие от процессов осаждения чистого никеля.

Определено, что в процессе электроосаждения Co-W покрытий из разбавленных глюконатных электролитов изменяется характер микрораспределения сплава, в эволюции микропрофиля появляются эффекты положительного (P<0) и отрицательного выравнивания (P>0) На различных участках поверхности катода выравнивающие свойства электролитов меняются от выравнивания на антивыравнивание и одновременно зафиксированы участки равномерного распределения содержания компонентов сплава Co-W в микроуглублениях и микровыступах. При P<0 наблюдается преимущественный рост осадка в канавке по сравнению с микровыступом. Такие значения выравнивающих свойств характерны для разбавленных и концентрированных глюконатных электролитов для осаждения Co-W и Fe-W.

Изменение условий электролиза путем повышения концентрации компонентов металла и плотности тока влияют на выравнивающую способность глюконатных электролитов. При увеличении концентрации солей осаждаемых металлов до 0,25М осадки Co-W сплавов характеризуются однородным химическим составом по микропрофилю, а повышение плотности тока до 5 А/дм^2 способствует тому, что электроосаждение обоих компонентов сплава сплавов Co-W происходит преимущественно на микроуглублениях профиля, что свидетельствует о выравнивающих, свойствах электролита, т.к они прежде всего связаны с преимущественным осаждением на микроуглублениях.

1		
2		

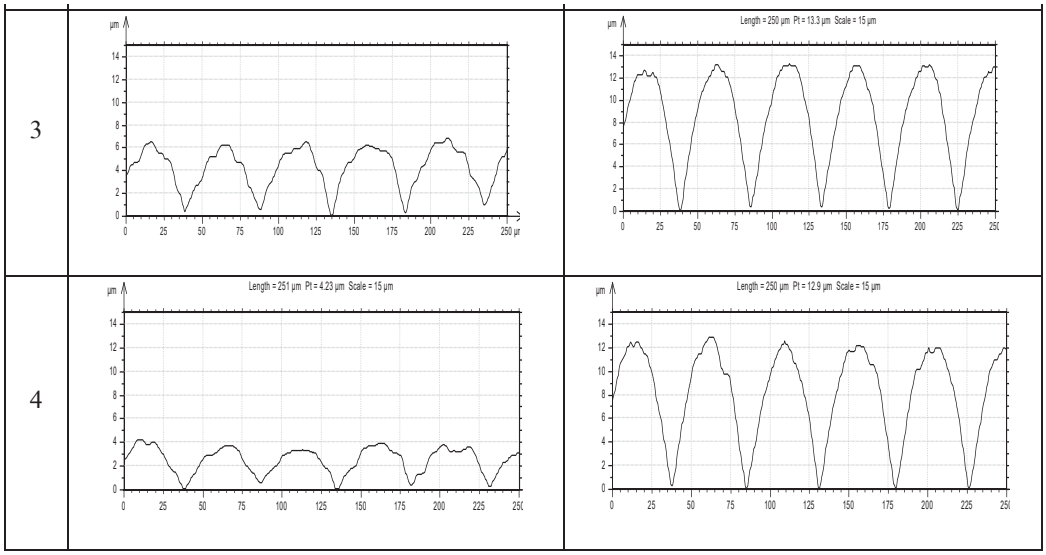


Рис. 9. Динамика изменения высоты профиля при нанесении никеля (a) и Co-W (b). 1. Исходный профиль; 2. 1 слой (толщиной 20мкм); 3. 2 слоя (общая толщина 40мкм); 4. 3 слоя (общая толщина 60 мкм)

Динамика изменения профиля образцов с покрытиями из никеля и кобальт-вольфрамовых сплавов показывает, что при осаждении никеля высота выступов стабильно и достаточно быстро снижается (рис. 9a), что отражается на величине P (рис. 10). В отличие от этого при осаждении сплавов вначале происходит значительное увеличение высоты профиля (рис. 1) и лишь при достаточно толстых покрытиях высоты выступов снижается. Соответственно снижается и величина P (рис. 11).

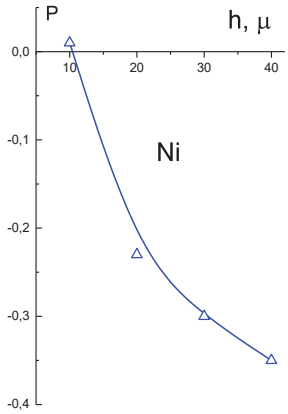
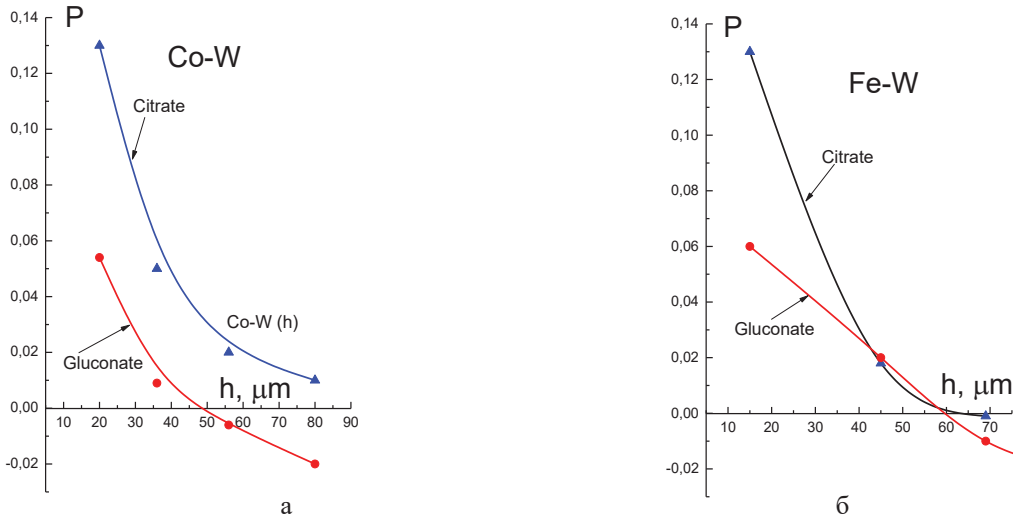


Рис.10. Изменение параметра выравнивания при осаждении никеля из электролита Уоттса при плотности тока 2 А/дм^2

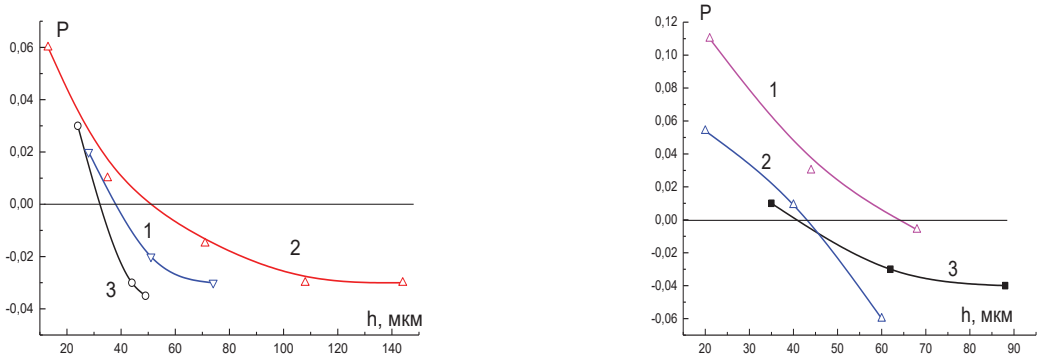


а б

Рис. 11. Параметры выравнивания при осаждении сплавов из глюконатного и цитратного электролитов при плотности тока 2 А/дм^2

При сравнении микровыравнивания разных электролитов видно, что глюконатные электролиты обладают лучшими выравнивающими свойствами, чем цитратные (рис. 2).

Однако во все случаях изменение профиля проходит через этап резкого увеличение высоты профиля. В отличие от этого осаждение никеля происходит с последовательным сглаживанием.



а б

Рис. 12. Изменение параметра выравнивания с толщиной осадка при осаждении из разбавленного (а) и концентрированного (х5) (б) глюконатных электролитов при плотности тока, А/дм^2: 1 – 1; 2– 2; 3 – 5.

Процесс осаждения Fe-W покрытий из цитратных электролитов тормозится, практически не происходит, толщина покрытия колеблется от 4 до 5 мкм для каж-

дого слоя и незначительно увеличивается только на выступах профиля, рассчитанная выравнивающая способность изменяется от+ 0,13 до 0,001. Это вероятно связано с образованием на катоде фазовой пленки, состоящей из гидроксидных соединений металлов, образующихся при подщелачивании приэлектродного слоя в процессе электролиза.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта **”Obținerea de noi materiale micro- și nano-structurate prin metode fizico-chimice și elaborarea tehnologiilor pe baza acestora”,** cu cifrul nr.20.80009. 5007.18.

Литература:

1. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Pellicer E., Celis J.-P., Sort J. Structural, Magnetic and Mechanical Properties of Electrodeposited Cobalt- Tungsten Alloys: Intrinsic and Extrinsic Interdependencies. Electrochim. Acta. 2013, 104, 94 - 103.
2. Admon U., Dariel M.P., Grunbam E., Londer J,G. J Appl. Phys. 1987, V.62, P.1943.
3. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J., Sliding Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron Alloys. Wear. 2003, 255, 917 - 923
4. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.L., Cheng M.K. Friction and Sliding Behavior of Electrodeposited Cobalt and Cobalt-Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium. Wear. 2009, 267, 934 - 943.
5. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J. Yap G.N. Establishing Relationships between Bath Chemistry, Electrodeposition and Microstructure of Co-W Alloy Coatings Produced from a Gluconate Bath. Electrochim. Acta. 2010, 55, p. 5695 - 5708.
6. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidel’nikova S., Belevskii S., Yapontseva Y., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. Powder Metall. Met. Ceram. 2009, 48, 419 - 428.
7. Chaferi Z., Raeissi K.,Colozar M.,A.,Edris N. Surf. Coat. Tehn. 2011. V.206, P. 497.
8. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. New York: Akademic Pres inc., 1963, p. 660.
9. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. Modern Aspects of Electrochemistry, 2008, 42, p. 191 - 301.
10. Вишомирскис Р.М. Кинетика электроосаждения металлов из комплексных М., 1969 С. 236
11. Цинцару Н.И. Электрохимия, 2016. т. 52, №11, с.1168 - 1175
12. Gorbunova K.M, Lamina L.I., Korolkova N.I, Electchim.Acta, T.15, P.159, 1987.

13. Китаев Ю.П., ТроепольскаяТ.В., Будников Г.К. Промежуточные продукты в электрохимических реакциях Наука, Москва 1982. С.168.
14. Петрий О.А. Фрумкин А.Н., Николаева-Федорович Н.В. ДАН СССР. 128, 1006, 1959.
15. Aravinda C.L., Miralidharan V.S., Mayanna S.M. J of Applied Electro Chemistry, 2000, T30, P.601 - 606
16. Лафорес И., Медведев А.Ж., Кутусо К. и др. Электрохимия 2007. Т.43, № 7, с. 899 - 901
17. Bobanova. Zh. I. Petrenko V. I., Volodina G. F., Croitoru D. M., Dikusar A. I. The Effect of the pH on the Composition and Properties of Co-W Alloys Manufactured from Gluconate Electrolyte Surf. Eng. and Applied Electrochem. 2015. 51(1), pp. 25 - 37
18. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению М., Мир, 1990.
19. Васько А.Г. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев. 1977 .С.17
20. Киш Л. Кинетика электрохимического равновесия металлов. Пер. с англ. М., Мир, 1990, С. 272.