

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА.  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ**

На правах рукописи

УДК: 541.138.2+621.9.047.7

**БЕЛЕВСКИЙ Станислав Сергеевич**

**ИНДУЦИРОВАННОЕ СООСАЖДЕНИЕ  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ И ИХ  
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**02.00.05 – Электрохимия**

**Диссертация**

**на соискание ученой степени доктора химических наук**

**Научный руководитель:** \_\_\_\_\_ **ДИКУСАР А. И.,**  
член-корреспондент АНМ,  
доктор хабилитат хим. наук,  
профессор

**Автор:** \_\_\_\_\_ **БЕЛЕВСКИЙ С. С.**

**КИШИНЕВ, 2012**

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI  
INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 541.138.2+621.9.047.7

**BELEVSCHI Stanislav**

**CODEPUNEREA INDUSĂ A ACOPERIRILOR  
NANOCRISTALINE DIN Co-W ȘI PROPRIETĂȚILE LOR  
MECANICE**

**02.00.05 – Electrochimie**

**Teza de doctor în științe chimice**

**Conducător științific:** \_\_\_\_\_ **DIKUSAR A. I.,**  
membru corespondent AȘM, Doctor  
habilitat în științe chimice, profesor

**Autor:** \_\_\_\_\_ **BELEVSCHI S.**

**CHIȘINĂU, 2012**

**© BELEVSCHI Stanislav, 2012**

## СОДЕРЖАНИЕ

ADNOTARE _____	6
АННОТАЦИЯ _____	7
SUMMARY _____	8
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ _____	9
ВВЕДЕНИЕ _____	11
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ _____	17
1.1. Индуцированное соосаждение сплавов _____	17
1.2. Индуцированное соосаждение сплавов на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами, как метод замены хромовых покрытий _____	21
1.3. Индуцированное соосаждение сплавов W, Mo, и Re с переходными металлами. Возможные механизмы электроосаждения _____	24
1.3.1. Радикально-пленочная модель _____	26
1.3.2. Модель каталитического действия поверхности катода _____	28
1.3.3. Адсорбционная модель _____	29
1.3.4. Модель металл-смешанного комплекса _____	31
1.4. Роль гидродинамических условий в индуцированном электроосаждении тугоплавких металлов с металлами группы железа _____	35
1.5. Влияние условий электроосаждения на механические свойства получаемых покрытий. Взаимосвязь размеров зерна в электролитических покрытиях, их механических и коррозионных свойств _____	37
1.6. Заключение и постановка задач исследования _____	44
2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. ОБРАЗЦЫ И ЭЛЕКТРОЛИТЫ _____	46
2.1. Образцы и электролиты _____	46
2.2. Гель-хроматографическое исследование состава электролитов _____	52
2.3. Методика исследования электроосаждения с использованием вращающегося цилиндрического электрода _____	56
2.4. Методы исследования состояния поверхности и состава сплава _____	58
2.5. Методы исследования механических свойств поверхности после электроосаждения _____	59
2.6. Импедансные измерения _____	60
3. ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ Co-W ПОКРЫТИЙ _____	61
3.1. Гель-хроматография с использованием в качестве элюента буферной системы цитрат натрия – лимонная кислота – борная кислота _____	61

3.2. Гель-хроматография с использованием в качестве элюента воды _____	66
3.3. Заключение и выводы _____	75
4. ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА, ВЫХОД ПО ТОКУ И СОСТАВ ПОКРЫТИЙ _____	77
4.1. Электроосаждение кобальта _____	77
4.2. Электроосаждение Co-W покрытий _____	87
4.3. Роль ионного массопереноса в формировании состава и структуры Co-W покрытий _____	94
4.4. Заключение и выводы _____	106
5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ _____	108
5.1. Микротвердость покрытий _____	108
5.2. Износостойкость покрытий _____	113
5.3. Заключение и выводы _____	122
6. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ЕГО ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОРАБОТКЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ _____	124
6.1. Изменение состава электролита при его длительной проработке. _____	126
6.2. Влияние на свойства покрытий _____	129
6.3. Заключение и выводы _____	138
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ _____	140
ЛИТЕРАТУРА _____	143
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ _____	153
ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ _____	156
CURRICULUM VITAE _____	157
БЛАГОДАРНОСТИ _____	160

## ADNOTARE

la teza „Codepunerea indusă a acoperirilor nanocristaline din Co-W și proprietățile lor mecanice” prezentată de Belevschi Stanislav în vederea solicitării gradului științific de doctor în științe chimice. Chișinău, 2012.

Teza este scrisă în limba rusă și include introducere, șase capitole, concluzii generale, recomandări și lista lucrărilor citate. Lucrarea conține 142 pagini de text, 74 figuri, 9 tabele și bibliografie din 123 lucrări.

**Publicații la tema tezei:** rezultatele obținute sunt publicate în 20 lucrări științifice (10 articole și 10 teze la conferințe).

**Cuvinte-cheie:** codepunere indusă, depunere anomală a aliajelor, aliajelor Co-W., electrolit citric, gel-cromatografia, impedanța, hidrodinamica, transfer ionic de masă, microduritatea, rezistență la uzură, durată de lucru.

**Domeniul de cercetare:** Electrochimie.

**Scopul lucrării:** a constatat în studierea mecanismului de codepunere indusă a acoperirilor de CoW din electrolitul citrat și stabilirea condițiilor de electrodepunere ce ar asigura așa proprietăți a acoperirilor care ar putea concura cu acoperirile cromului electrolitic.

**Noutatea și originalitatea științifică a lucrării:** pentru prima dată a fost stabilit faptul că, electrolitul citrat, folosit pentru electrodepunerea aliajelor Co-W, reprezintă un amestec din compuși complecși compoziția cărora este determinată de pH-ul electrolitului. La valori mari ale pH-ului componentul de bază fiind complexul heteropolinuclear cu masa moleculară de 1200 g/mol. Totalitatea rezultatelor primite prin diferite metode (gel-cromatografie, voltamperometrie, metodele hidrodinamicii fizico-chimice, determinarea compoziției acoperirilor, randamentului de curent și ș.a.) a permis de a concluziona faptul că compoziția elementelor cât și a acoperirilor formate prin electrodepunerea Co-W este determinată pe de o parte de structura complexului heteropolinuclear și pe de altă parte de pH-ul stratului precatodic care depinde paralel de viteza reacției de eliminare a hidrogenului (ce este determinată de potențialul procesului de depunere electrolitică și a condițiilor termodinamice). Creșterea pH-ului în regiunea precatodică deplasează echilibrul formării compușilor complecși în direcția formării produselor cu masă moleculară mare. A fost confirmată existența complexului heteropolinuclear Co-W-citrat în raportul atomilor Co:W de 1:1.

**Problema științifică soluționată:** Experimental s-a demonstrat că formarea acoperirilor cobalt-wolfram din electrolit citric este o consecință a procesului reducere electrochimică a complexului heterometalic polinuclear.

**Obiect de cercetare** este compoziție chimică a electrolitului citric (identificarea compușilor complecși ce se formează în electrolit) și codepunerea indusă a aliajelor din Co-W care se obține din electrolitul citric. Determinarea gradului de influență a parametrilor de electrodepunere pe compoziție, structura și proprietățile aliajelor obținute.

**Semnificația teoretică:** Rezultatele obținute pot fi considerate noi, care permit nu numai a explica natura codepunerii induse a cobaltului cu wolfram, dar și ca baza pentru elaborarea mecanismelor codepunerii metalelor grupei fierului cu metale greu fuzibile (W, Mo, Re) din electroliți citrici și gluconici.

**Implementarea și semnificația aplicativă a lucrării:** rezultatele cercetării actuale pot fi utilizate ca bază pentru elaborarea tehnologiei de obținere electrochimică a acoperirilor mai dure pe baza aliajelor de Co-W. Tehnologia dată reduce poluarea mediului înconjurător în comparație cu tehnologia obținerii acoperirii cromului electrolitic.

## АННОТАЦИЯ

диссертации Белевского С. С. «**Индукцированное соосаждение нанокристаллических Co-W покрытий и их механические свойства**», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук, Кишинёв, 2012.

Диссертационная работа написана на русском языке, состоит из введения, шести глав, общих выводов, рекомендаций и списка цитируемой литературы. Работа содержит 142 страниц текста, 74 рисунка, 9 таблиц, список литературы, включающий 123 источника.

**Публикации по теме исследования:** полученные результаты опубликованы в 20 научных работах (10 статей и 10 тезисов докладов на конференциях).

**Ключевые слова:** индуцированное соосаждение, аномальное осаждение сплавов, сплавы Co-W, цитратный электролит, гель-хроматография, импеданс, гидродинамика, ионный массоперенос, микротвердость, износостойкость, длительность проработки.

**Область исследования:** электрохимия.

**Цель работы** состояла в изучении механизма индуцированного соосаждения Co-W покрытий из цитратного электролита и определении условий электроосаждения, обеспечивающих такие свойства получаемых покрытий, которые смогли бы конкурировать со свойствами электролитических хромовых покрытий.

**Научная новизна и оригинальность работы:** впервые показано, что цитратный электролит, используемый для электроосаждения Co-W сплавов, представляет собой смесь комплексных соединений, состав которых определяется рН. При высоких значениях рН основным его компонентом является гетерополиядерный комплекс с молекулярной массой более 1200 г/моль. Совокупность результатов, полученных различными методами (гель-хроматография, вольтамперометрия, методы физико-химической гидродинамики, определение состава покрытий, выхода по току и др.), позволяет заключить, что элементный состав формируемых при электроосаждении Co-W покрытий определяется, с одной стороны, составом гетерополиядерного комплекса, а с другой – рН приэлектродного слоя, зависящего от скорости параллельной реакции выделения водорода (определяемой как потенциалом электроосаждения, так и гидродинамическими условиями). Увеличение рН приэлектродного слоя сдвигает равновесие комплексообразования в сторону образования продуктов с высокой молекулярной массой. Подтверждено существование гетерополиядерного Co-W-цитратного комплекса, соотношение атомов Co:W в котором равно 1:1.

**Решенная научная проблема:** Экспериментальное доказательство факта, что образование кобальт-вольфрамовых покрытий из цитратного электролита является следствием электрохимического восстановления полиядерного гетерометаллического комплекса.

**Объектом исследования** является химический состав цитратного электролита (идентификация входящих в его состав комплексных соединений) и индуцированное соосаждение сплавов Co-W из цитратного электролита. Определение степени влияния параметров электроосаждения на состав, структуру и свойства получаемых сплавов.

**Теоретическая значимость работы:** Полученные результаты можно рассматривать как принципиально новые, позволяющие не только объяснить природу аномального индуцированного соосаждения кобальта и вольфрама, но и как основу для разработки механизма индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) из цитратных и глюконатных растворов.

**Внедрение и практическая значимость работы:** результаты настоящего исследования могут быть основой для разработки технологии электрохимического получения упрочняющих покрытий на базе Co-W сплавов, снижающей нагрузку на окружающую среду в сравнении с технологией получения электролитических хромовых покрытий.

## SUMMARY

Of the thesis “**Induced codeposition of nanocrystalline Co-W coatings and their mechanical properties**” presented by Belevskii S. for the scientific degree of Doctor in Chemistry, Kishinev, 2012.

The thesis is written in Russian, consists of introduction, six chapters, general conclusions, recommendations and a list of references. The work contains 142 pages of text, 74 figure, 9 tables, reference list, which includes 123 sources.

**Publications:** the obtained results were published in 20 scientific papers (10 articles and 10 abstracts).

**Keywords:** induced codeposition, anomalous deposition of alloys, Co-W alloys, citric electrolyte, gel-chromatography, impedance, hydrodynamics, ionic mass transfer, microhardness, wear resistance, long term operation of electrolyte.

**Field of research:** Electrochemistry.

**The aim of the research:** was the complex investigation of induced codeposition mechanism of Co-W coatings obtaining from citrate electrolyte and determining the conditions of electrodeposition that provide the coatings the properties that could compete with the hard chromium electroplating coatings.

**The scientific novelty and originality of the work:** for the first time it is demonstrated that citrate electrolyte used for electrodeposition of Co-W alloy is a mixture of complex compounds, whose composition is determined by the pH. At high pH values, its main component is heteropolynuclear complex with a molecular weight over 1200 g / mol. The totality of the results obtained by different methods (gel-chromatography, voltammetry, the methods of physicochemical hydrodynamics, determination of the composition of coatings, the current efficiency, etc.), can conclude that the chemical composition of electrodeposited Co-W coatings is determined by the heteropolynuclear complex composition on the one hand and the pH near-electrode layer on the other. However, the pH near-electrode layer depends on the rate of the parallel hydrogen evolution reaction (defined by the potential of electrodeposition and the hydrodynamic conditions). The increasing of the pH near-electrode layer shifts the chemical equilibrium toward to the formation of complex products with high molecular weight. It was confirmed the existence of heteropolynuclear Co-W-citrate complex compound, where the atomic ratio of Co:W is equal to 1:1.

**Solved scientific problem:** The experimental proof of the fact that the formation of cobalt-tungsten coatings from citric electrolyte is the result of electrochemical reduction of polynuclear heterometallic complex.

**The research object** is the chemical composition of citrate electrolyte (identification of the contained complexes) and induced codeposition of Co-W coatings from citrate electrolyte. The determination of the influence of the degree of the electrodeposition conditions on the composition, structure and properties of the Co-W alloys.

**The theoretic value of the research:** The obtained results can be considered as fundamentally new. They can explain the nature of the induced anomalous codeposition of W with Co, and can be a basis for developing a mechanism of induced codeposition of iron group metals with refractory metals (W, Mo, Re) from citrate and gluconate baths.

**The implementation and practical value of the research:** the results of this research can be considered fundamental for the development of electrochemical obtaining technology of hardening coatings on the basis of Co-W alloys, that reduces the environmental pollution in comparison with the technology of the hard chromium plating coatings obtaining.



## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$i_k$  – катодная плотность тока, А/дм<sup>2</sup>

ВДЭ – вращающийся дисковый электрод

$i_n$  – парциальная плотность тока, А/дм<sup>2</sup>

$E_{\text{корр}}$  – потенциал коррозии, В

ат. % – доля компонента в атомных процентах

$H_0$  – константа твердости

$k$  – константа

$d$  – диаметр зерна

мсек. – миллисекунда

$R_{\text{пз}}$  – сопротивление переноса заряда, Ом

$R_a$  – шероховатость поверхности, мкм

сек. – секунда

ВЦЭ – вращающийся цилиндрический электрод

$i_{\text{ср}}$  – средняя плотность тока при использовании импульсного тока

$q$  – скважность (отношение периода импульса к его длительности)

$\tau_p$  – длительность импульса, с

$\tau_n$  – длительность паузы, с

$i_u$  – плотность тока в импульсе

$\eta$  – выход по току, %

а.е.м. – атомная единица массы

$r$  – радиус ВЦЭ

$\nu(\nu)$  – кинематическая вязкость, см<sup>2</sup>/сек

$\nu$  – частота вращения цилиндра, сек<sup>-1</sup>

$Re$  – число Рейнольдса

$\omega$  – циклическая частота вращения ВЦЭ

$R_{\text{ом}}$  – омическое сопротивление электролита

$S$  – рабочая площадь поверхности

$\Delta E_{\text{ом}}$  – омическое падение потенциала

$SEM$  – сканирующая электронная микроскопия

EDX – микрорентгеноспектральный анализ

$i$  – плотность тока, А/дм<sup>2</sup>

$H_V$  – микротвердость, кг/мм<sup>2</sup> (вдавливание)  
 $H_S$  – микротвердость, кг/мм<sup>2</sup> (склерометрия)  
 $i_{np}$  – предельная плотность тока  
 $C_o$  – объемная концентрация электроактивных частиц, моль/л  
 $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/сек  
 $F$  – константа Фарадея  
 $k_d$  – коэффициент массопереноса (диффузионная константа скорости), см/сек  
 $\delta$  – толщина нернстовского диффузионного слоя  
 $i_d$  – величины диффузионного тока  
СРЕ – элемент постоянной фазы,  
 $Z_{СРЕ}$  – емкость элемента постоянной фазы, Ф/см  
 $j$  – мнимая единица  
 $w$  – частота тока, Гц  
 $C_{дс}$  – емкость двойного слоя, Ф/см  
 $R_{инд}$  – сопротивление индуктивности,  
 $C_{адс}$  – емкость адсорбции, Ф/см  
 $L$  – индуктивность, Гн/см  
DC – постоянный ток  
PC – переменный ток  
US – электроосаждение с использованием ультразвука  
ИЭ – индикаторный электрод  
КЭ – коллекторный электрод  
 $Q$  – количество электричества, Кл/дм<sup>2</sup>, А.час/л  
 $i_v$  – объемная плотность тока, А/л  
 $\lambda$  – длина волны, нм  
 $\tau$  – время, мин (сек.)

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Электроосаждение хрома из растворов хромовой кислоты является одним из наиболее распространенных процессов электроосаждения, однако его дальнейшее широкое использование находится под вопросом в связи с экологическими проблемами. И в настоящее время активно исследуются системы, которые могут заменить процесс хромирования. Одной из таких систем являются сплавы металлов группы железа с вольфрамом и молибденом и, в частности, сплавы Co-W [1]. Теория совместного осаждения двух или нескольких металлов в процессе электроосаждения является предметом особого интереса, в связи с тем, что в настоящее время имеется тенденция к вытеснению электрохимического получения индивидуальных металлов их сплавами, имеющими более широкий спектр свойств. В технике наиболее широко используются следующие типы сплавов: 1) защитно-декоративные; 2) коррозионно-защитные; 3) покрытия под пайку; 4) магнитные сплавы; 5) жаропрочные сплавы и др. [2].

Особый интерес, проявляемый к тугоплавким металлам и их сплавам [3, 4], объясняется тем, что электрохимические сплавы нередко имеют значительно лучшие характеристики по сравнению с чистыми компонентами и даже с металлургическими сплавами. В особенности это относится к износостойкости, твердости, коррозионной стойкости. Однако, не все тугоплавкие металлы можно в чистом виде электроосадить. Например, хром, находящийся в одной подгруппе с молибденом и вольфрамом, выделяется из водных растворов с небольшим выходом по току [5 – 10], в то время как молибден и вольфрам из водных растворов не удается получить в виде растущих во времени слоев. Но, с металлами триады железа они осаждаются из водных растворов в виде сплавов в значительных количествах.

Известно, что Co-W сплавы характеризуются высокой поверхностной твердостью [11 – 13]. Х. Капэл с коллегами [14] провели сравнительное исследование коррозионных и трибологических свойств поверхностей, полученных на основе Co-W и Co-W-Fe сплавов в сравнении с хромовыми поверхностями при различных режимах осаждения и последующей обработки. EDX (микрорентгеноспектральный) анализ показал, что покрытия, полученные на основе сплавов, находились в аморфном, либо нанокристаллическом состоянии и продемонстрировали приемлемые показатели коррозии, твердости и износостойкости, что представляет альтернативу для хромирования.

Получение Co-W сплавов с аморфными и нанокристаллическими структурами представляет особый интерес, так как материалы с подобными структурами часто обладают лучшей коррозионной стойкостью и трибологическими свойствами по сравнению с кристаллическими сплавами. Прикладная электрохимия вольфрама имеет широкий спектр возможностей. Это гальванический метод изготовления деталей из тугоплавких металлов и сплавов для летательных аппаратов, получение гальванических покрытий со специальными (магнитными, электрофизическими и механическими) свойствами, которыми литые системы не обладают, катализ процессов кислород- и углеродсодержащими соединениями вольфрама (фиксация азота, источники тока), получение и рафинирование вольфрама из расплавов, а также формовка оксидных пленок с заданными электрофизическими свойствами. Этот далеко не полный перечень возможного использования электрохимических разработок в новой технике дает возможность заключить, что электрохимия сплавов вольфрама – область первостепенной важности.

**Цель работы** состояла в изучении механизма индуцированного соосаждения Co-W покрытий из цитратного электролита и определении условий электроосаждения, обеспечивающих такие свойства получаемых покрытий, которые смогли бы конкурировать со свойствами электролитических хромовых покрытий.

**Объектом исследования** является химический состав цитратного электролита (идентификация входящих в его состав комплексных соединений) и индуцированное соосаждение сплавов Co-W из цитратного электролита. Определение степени влияния параметров электроосаждения на состав, структуру и свойства получаемых сплавов.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

— показано, что цитратный электролит, используемый для электроосаждения Co-W сплавов, представляет собой смесь комплексных соединений, состав которых определяется рН. При высоких значениях рН основным его компонентом является гетерополиядерный комплекс с молекулярной массой более 1200 г/моль;

— совокупность результатов, полученных различными методами (гель-хроматография, вольтамперометрия, методы физико-химической гидродинамики, определение состава покрытий и выхода по току и др.), позволяет заключить, что элементный состав формируемых при электроосаждении Co-W покрытий определяется, с одной стороны, составом гетерополиядерного комплекса, а с другой – рН приэлектродного слоя, зависящего от скорости параллельной реакции выделения водорода (определяемой как потенциалом электроосаждения, так и гидродинамическими

условиями). Увеличение pH приэлектродного слоя сдвигает равновесие комплексообразования в сторону образования продуктов с высокой молекулярной массой;

— установлено, что одним из комплексных соединений, входящих в состав электролита, является  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ . Показана возможность электроосаждения Co из аниона  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ ;

— подтверждено существование гетерополиядерного Co-W-цитратного комплекса, соотношение атомов Co:W в котором равно 1:1;

— обнаружено, что увеличение pH электролита (более  $\approx 6,0$ ) способствует образованию Co-W-цитратного комплекса. При pH менее 6,0 Co-W-цитратный комплекс не образуется.

**Решенная научная проблема:** Экспериментальное доказательство факта, что образование кобальт-вольфрамовых покрытий из цитратного электролита является следствием электрохимического восстановления полиядерного гетерометаллического комплекса.

**Практическая значимость работы** состоит в:

— установлено, что максимальные величины микротвердости получаемых покрытий составляют  $\approx 700$  кг/мм<sup>2</sup> а нанотвердости  $\approx 1000$  кг/мм<sup>2</sup> и достигаются при плотности тока, равной 1 А/дм<sup>2</sup>. При средней плотности импульсного тока 1 А/дм<sup>2</sup> и длительности импульса 0,5 сек (скважность 3), твердость Co-W покрытий приближается к твердости хромовых покрытий;

— показано, что сопротивление износу в условиях сухого трения близко к таковому для TiN покрытий;

— определена допустимая степень проработки электролита без его корректировки. Она составляет  $Q \approx 4$  А.час/л в отсутствие перемешивания и  $Q \approx 10$  А.час/л при наличии перемешивания;

— определен один из важнейших и неотъемлемых компонентов электролита, выполняющий ключевую роль в реализации процесса индуцированного соосаждения. Определение всех составляющих электролита позволит прогнозировать состав получаемых Co-W сплавов. А учитывая и режим электроосаждения, позволит получать сплавы с заранее заданным составом и механическими свойствами.

**Достоверность результатов исследований.** Достоверность полученных результатов базируется на использовании высокоточных современных химических и физико-химических методах анализа и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности. Выводы, сделанные по результатам работы, являются

достоверными, научные положения аргументированы и прошли апробацию на научных конференциях.

**Личный вклад автора.** Автором лично получены все экспериментальные данные, проведена их обработка и систематизация. Постановка цели и задач исследования осуществлялась совместно с научным руководителем, обсуждение экспериментальных данных – совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

**На защиту выносятся:**

– установление, что в используемом для получения Co-W сплавов цитратном электролите отсутствуют простые химические соединения, используемые при его приготовлении. Электролит представляет собой смесь комплексных соединений. Показано, что увеличение рН электролита приводит к существенному повышению молекулярной массы, входящих в его состав комплексов, которая достигает 1200 г/моль, а возможно и выше;

– идентификация одного из важнейших и неотъемлемых компонентов электролита – комплексного соединения кобальта –  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ , выполняющего ключевую роль в реализации процесса индуцированного соосаждения;

– установление существования гетерополиядерного Co-W-цитратного комплекса, соотношение атомов Co:W в котором равно 1:1;

– установление взаимосвязи между режимами электроосаждения (гидродинамические условия, вид тока электроосаждения и параметры импульсов) и скоростью процесса, выходом по току, механическими свойствами и составом покрытий.

**Апробация работы.** Основные материалы диссертационной работы были представлены и доложены на Международных конференциях:

- International conference „Physics of low-dimensional structures” in honor of the 80-th anniversary of Professor Evghenii Petrovich Pokatilov. Chişinău. Moldova. (2007)
- International Conference BALTRIB’2007. Lithuanian University of Agriculture, Akademija, Kaunas. (2007)
- Пятая международная конференция "Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий". Большая Ялта, Жуковка Автономная республика Крым, Украина. (2008)
- 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. Chişinău. Moldova. (2008)
- Chemistry and Technology of Inorganic Compounds. Kaunas. Lithuania. (2009)

- Молодіжний електрохімічний форум. Харків. Україна. (2009)
- International Conference dedicated to the 50<sup>th</sup> anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Accadamy of Science of Moldova. Chişinău. Moldova. (2009)
- III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених х хімії та хімічної технології. Київ. Україна. (2010)
- III Международная научно-техническая конференция. Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей. Кострома. Россия. (2010)

**Основное содержание диссертационной работы изложено** в 20 печатных работах, включающих 10 статей в ведущих журналах и 10 тезисов докладов.

**Объем и структура диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов эксперимента и обсуждения, выводов, рекомендаций и списка цитируемой литературы (123 источника). Диссертация изложена на 142 страницах, содержит 74 рисунка и 9 таблиц.

#### **Введение.**

Во введении обоснована актуальность работы, определена общая цель исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

#### **Глава 1. Обзор литературы и постановка задач исследования.**

Рассмотрены общие черты индуцированного соосаждения сплавов W, Mo, и Re с переходными металлами и представлены, известные по сегодняшний день, предполагаемые механизмы соосаждения. Определена терминология. Показана суть процесса соосаждения, а также факторы и побочные процессы, влияющие на него. Рассмотрено влияние гидродинамических условий и условий электроосаждения на процесс индуцированного соосаждения сплавов и их свойства.

Сформулированы задачи исследования.

#### **Глава 2. Образцы и электролиты.**

Представлена общая техническая информация о подготовке и практической реализации экспериментов. Перечислены методы анализа, использованные для анализа полученных образцов и используемых в работе электролитов.

#### **Глава 3. Гель-хроматографическое исследование состава цитратного электролита, используемого для получения Co-W покрытий.**

Посвящена исследованию состояния компонентов в электролите с использованием

метода гель-хроматографии.

**Глава 4. Влияние гидродинамических условий электроосаждения на скорость процесса, выход по току и состав покрытий.**

Проведено исследование влияния гидродинамических условий как на процесс индуцированного соосаждения Co-W сплавов и их свойства, так и на электроосаждение кобальта (из данного электролита, но при отсутствии вольфрама в растворе), инициирующее процесс индуцированного соосаждения.

**Глава 5. Механические свойства получаемых покрытий.**

Посвящена исследованию механических свойств получаемых сплавов.

**Глава 6. Изменение состава электролита при его длительной проработке и ее влияние на свойства покрытий.**

Проведено исследование «выносливости» используемого электролита при длительной проработке (при электроосаждении Co-W сплавов). А также изменение свойств получаемых сплавов в ходе его проработки.



# 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

## *1.1. Индуцированное соосаждение сплавов*

В настоящее время факт аномального электроосаждения и индуцированного соосаждения не являются чем-то необычным, хотя бы, потому что впервые был обнаружен А. Брэннером [1] еще в 1963 году, однако механизм этих процессов и по сей день достоверно не определен.

А. Брэннер назвал наблюдаемый эффект «аномальным осаждением» с целью отличить его от процесса электрохимического осаждения в стандартных условиях, при котором менее благородный металл осаждается предпочтительнее. Такое поведение типично для осаждения металлов группы железа (т. е. Fe, Co и Ni) или осаждения металлов группы железа с Zn или Cd, сопровождающихся как ингибированием, так и катализированием процесса осаждения каждого из элементов сплава друг другом [1, 15 – 21].

По аналогии с электроосаждением индивидуальных металлов из водных растворов можно предположить, что состав электроосажденного сплава будет коррелировать с величиной парциальных токов для каждого компонента сплава, измеренных отдельно в этом же растворе при этом же потенциале. Однако, для случаев получения сплавов в условиях «аномального осаждения» подобное предположение скорее является исключением, чем правилом.

В первую очередь это связано с тем, что осаждение сплава – это сложный процесс, обычно состоящий, как минимум, из трех, протекающих параллельно, реакций. Также не будет излишне напомнить, что при обычной интерпретации параметров кинетики таких реакций (тафелевский наклон, порядок реакции, влияние pH и др.) упрощенно предполагается, что протекает только одна реакция. Очевидно, что подобный анализ, по сути, неприменим к осаждению сплава. Когда три параллельных реакции протекают одновременно, и каждая имеет свою собственную плотность тока обмена, свое перенапряжение и свой тафелевский наклон, то отсутствуют основания предполагать, что наблюдаемый суммарный тафелевский наклон будет линейным. Более того, его величина (или, наверное, можно сказать «его наблюдаемое значение») нелегко, а чаще всего и невозможно связать с механизмом осаждения того или другого компонента сплава, или сплава в целом.

Хорошо известным примером аномального осаждения сплава является осаждение сплава Ni-Fe с содержанием Ni и Fe 80 и 20 ат.% соответственно. Учитывая, что величины стандартных потенциалов ( $E^0$ ) для никеля и железа – 0,25 В и -0,44 В относительно стандартного водородного электрода можно предположить, что никель будет осаждаться с большей скоростью и будет трудно достигнуть 20% концентрации железа в сплаве, несмотря на то, что плотность тока обмена железа в 5 раз больше чем у никеля ( $1 \times 10^{-5}$  по сравнению с  $2 \times 10^{-6}$  мА/см<sup>2</sup> при комнатной температуре в 2N растворах соответствующих им сульфатов [22]). Однако эксперименты показывают, что если электролит содержит равные концентрации двух металлов, концентрация никеля в сплаве будет ниже желаемого уровня (80%). Сплав необходимого состава осаждается только из электролита содержащего значительно более высокую концентрацию ионов никеля по сравнению с концентрацией ионов железа [23, 24].

Данный пример может натолкнуть на мысль, что смешивание двух ионов порождает некоторое взаимодействие между ними, которое снижает скорость осаждения компонента сплава имеющего более положительный стандартный потенциал. Так Д. Ландольтом и др. в [23, 24] было показано, что добавление 0,025 М FeSO<sub>4</sub> к 0,2 М раствору NiSO<sub>4</sub> может снижать парциальную плотность тока осаждения никеля более чем в 10 раз. Одновременно, те же авторы обнаружили, что прибавление 0,025 М NiSO<sub>4</sub> к 0,25 М раствору FeSO<sub>4</sub> может увеличивать парциальную плотность тока осаждения железа в два и более раз. Очевидно, что вышеприведенный пример является наглядным доказательством аномального осаждения металлов.

Термин «индуцированное соосаждение» также был предложен А. Брэннером [1], но в отличие от «аномального осаждения», используется для описания ситуации, когда металл, который не осаждается из его водного раствора, может быть соосажден в присутствие другого металла, образуя при этом сплав.

Термин был впервые применен для описания химического осаждения сплавов Ni-P [25], а также применительно к электроосаждению сплавов W и Mo с металлами группы железа.

С научной точки зрения исследование подобного процесса представляет большой интерес как с целью разработки состава ванн для электролитического осаждения, так и с целью понять механизм индуцированного соосаждения. Несомненно, это может быть рассмотрено как аномальное соосаждение в том смысле, что состав сплава не может быть предсказан исходя из электрохимического поведения индивидуальных его компонентов.

Аномальное соосаждение сплавов невозможно исследовать, используя обычную

интерпретацию параметров кинетики (см выше.), т. к. один из элементов сплава не может быть осажден самостоятельно. Тем не менее, некоторое сходство существует.

Е. Подлаха и Д. Ландольт [26 – 28] изучали индуцированное соосаждение сплавов Mo-Ni и пришли к выводу, что интермедиатом при осаждении сплава был адсорбированный комплекс, содержащий оба металла. В последующих исследованиях аномального соосаждения переходных металлов группы железа [23, 24] Д. Ландольт и др. обнаружили взаимное влияние обоих металлов, входящих в состав раствора, на соответствующие им скорости осаждения. Например, добавление  $Fe^{2+}$  в ванну для электроосаждения никеля ингибирует скорость осаждения никеля, тогда как добавка  $Ni^{2+}$  в ванну для электроосаждения железа увеличивает скорость осаждения железа. Каталитическое влияние  $Ni^{2+}$  на скорость осаждения железа было объяснено, используя модель, подобную предложенной для объяснения влияния  $Ni^{2+}$  на осаждение молибдена.

Недавние исследования индуцированного соосаждения сплавов Ni-W Э. Гиляди и др. [29, 30] показали, что возрастание концентрации  $Ni^{2+}$  в ванне приводит к явно выраженному повышению парциальной плотности тока осаждения вольфрама. Однако, в отличие от случая аномального осаждения сплавов Fe-Ni было отмечено, что увеличение концентрации  $WO_4^{2-}$  в растворе приводит к увеличению парциальной плотности тока осаждения никеля. Т. о. индуцированное соосаждение сплавов Ni-W проявляет истинный синергетический эффект, когда увеличение концентрации ионов одного из металлов в растворе приводит к увеличению парциальной плотности тока другого. Такое поведение было объяснено на основе постулата, основанного на образовании растворимого комплекса, содержащего и  $Ni^{+2}$  и  $WO_4^{2-}$ , который и является интермедиатом при осаждении сплава.

Возможными причинами, вызывающими аномальное осаждение (соосаждение) могут быть: наличие диффузионных ограничений скорости осаждения, изменения выхода по току, образование промежуточных интермедиатов, комплексообразование в растворе и др.

Диффузионные ограничения приводят к разнице концентраций электроактивного компонента вблизи поверхности электрода и в объеме электролита, причем поверхностная концентрация всегда ниже. И подчиняется простому соотношению:

$C_{пов.}/C_{об.}=1-i/i_{пр}$ , где  $C_{пов}$  – концентрация электроактивного компонента вблизи поверхности электрода,  $C_{об.}$  – концентрация электроактивного компонента в объеме электролита,  $i$  – диффузионный ток,  $i_{пр}$  – предельный диффузионный ток.

Таким образом, даже если в электролите концентрации ионов обоих металлов равны, их концентрация на поверхности, которая определяет скорость осаждения, может быть

совершенно разной, если их парциальные плотности тока различны. Это может приводить к тому, что в процессе электролитического осаждения сплава осаждение обоих металлов может быть диффузионно ограниченным в разной степени, в то время как реакция выделения водорода обычно протекает в условиях кинетических ограничений. Следовательно, состав сплава будет зависеть от общей приложенной плотности тока и от условий массопереноса. И, как часто случается, может быть смешанным.

Выход по току. В рассматриваемых процессах всегда имеет место, хотя бы одна, побочная реакция – обычно восстановление водорода. Так, интенсивность выделения водорода на катоде может вызывать принудительное перемешивание католита, способствуя снятию диффузионных ограничений с процесса электроосаждения одного из компонентов сплава, тем самым увеличивая его содержание в сплаве.

Более того, скорости выделения водорода и осаждения металла подчиняются разным законам, из чего следует, что выход по току может быть функцией, как приложенной плотности тока (потенциала), так и температуры. В случае осаждения сплава, если выход по току существенно ниже 100%, картина может быть еще сложнее т. к. состав сплава может быть функцией выхода по току. А кинетика выделения водорода сама является функцией состава сплава и морфологии поверхности, т. к. оба элемента сплава, в общем, обладают различной каталитической активностью по отношению к этой реакции. Если сплав является твердым раствором, можно ожидать, что плотность тока обмена выделения водорода на поверхности сплава может быть пропорциональна весовому содержанию обоих элементов в сплаве. Однако если сплав состоит из различных фаз или интерметаллических соединений, образованных в процессе осаждения, то нельзя предположить возможные изменения скорости выделения водорода, а, следовательно, и возможные изменения выхода по току.

В результате можно ожидать, что суммарный отмеченный выход по току будет влиять на парциальные токи осаждения различных элементов сплава, которые могут влиять на состав сплава, а изменения состава сплава, в свою очередь, могут влиять на суммарный выход по току и т.д., образуя замкнутый круг.

Образование промежуточных интермедиатов, что является неотъемлемым элементом любого сложного химического или электрохимического процесса. Так, в качестве интермедиата могут выступать: образующиеся в ходе реакции, моновалентные ионы, радикалы (при наличии в электролите органических соединений), стабильные или не стабильные комплексные соединения и др.

Например, ионы  $Fe^+$  нестабильны в растворе, и, как следствие, в различных моделях

предполагается, что они будут адсорбированы на поверхности или в виде отдельного иона или в виде гидроксида подобного  $\text{FeOH}_{\text{адс.}}$ , что может привести к стабилизации моновалентной формы элемента.

Несмотря на то, что, к сожалению, природа интермедиата, как правило, редко изучена или даже доказательства его существования на поверхности (в растворе) являются косвенными, игнорировать эти данные нельзя, т.к. поведение интермедиата может определять скорость и направление электрохимического процесса.

В работах Д. Ландольта и др. [23, 24] показано, что ингибирование парциальной плотности тока восстановления никеля добавлением железа в ванну электроосаждения происходит в тех случаях, когда концентрация ионов  $\text{Ni}^{+2}$  в восемь раз превышает концентрацию ионов  $\text{Fe}^{+2}$ . Можно сказать, что это поддерживает идею ингибирования, связанную с образованием некоторого количества адсорбированного вещества, содержащего железо, так как содержащихся в растворе ионов  $\text{Fe}^{+2}$  недостаточно для взаимодействия со всеми ионами  $\text{Ni}^{+2}$ . И тем самым, снижается скорость осаждения  $\text{Ni}^{+2}$ .

Комплексообразование в растворе может в значительной степени определять закономерности осаждения сплава. Однако оно еще недостаточно глубоко исследовано применительно к анализу отмеченных аномалий.

Так, при наличии комплексообразующего агента, в растворе могут образовываться различные комплексы, которые, вступая в электрохимические реакции с или без последующих преобразований, могут образовывать интермедиаты, и тем самым косвенно определять скорость и направление электрохимического процесса.

Примерами может быть образование аммиачных или цитратных комплексов в электролитах для индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами.

## ***1.2. Индуцированное соосаждение сплавов на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами, как метод замены хромовых покрытий***

Электроосажденные хромовые покрытия широко используются в автомобильной и аэрокосмической промышленности, в таких отраслях производства как изготовление внутренних компонентов двигателей внутреннего сгорания, гидравлических цилиндров,

станков и др. Подобные покрытия проявляют такие характеристики как высокая твердость и превосходная износостойчивость.

Большинство хромовых покрытий осаждаются из соединений шестивалентного хрома, которые оказывают сильное загрязняющее влияние на окружающую среду, обладают канцерогенным эффектом, характеризуются низким выходом по току (15 – 20%) и низкой рассеивающей способностью [31], и которым в настоящее время необходима замена [32, 33].

Сейчас, общепризнанно, что чистый вольфрам не может быть осажден из водного раствора, но может быть осажден в виде сплава, проявляя уникальную комбинацию свойств. Например, Ni-W сплавы обладают хорошими механическими свойствами (т.е. высокой прочностью на разрыв и твердостью, а также отличным сопротивлением истиранию), хорошей устойчивостью к сильным кислотам окислителям и высокой температурой плавления [1, 29, 30, 34 – 36]. Последующая обработка таких покрытий может приводить к улучшению вышеперечисленных свойств. Так, например: твердость свежесажденного Ni-W сплава находится обычно в интервале 650 – 750 кг/мм<sup>2</sup>, термообработка при температурах 190 – 600°C в течение 12 – 24 часа может повысить микротвердость до 1200 – 1400 кг/мм<sup>2</sup> из-за изменения внутренней структуры осадка [36].

Принципиальные особенности получения и свойств Co-W покрытий состоят в следующем:

- Во-первых, это происходит в результате т.н. индуцированного соосаждения [1, 26, 37, 38]. Несмотря на то, что механизм индуцированного соосаждения, обладающего всеми признаками “аномального” [38], до сих пор до конца не ясен, имеется целая группа сплавов, получаемых с его помощью. В частности, к категории процессов подобного типа относится электроосаждение металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) [1, 26, 37 – 51].
- Второй особенностью таких покрытий является то, что материалы подобного рода – нанокристаллические [39, 40, 42 – 45, 47, 48, 50, 51]. Применительно к покрытиям Co-W и Fe-W, получаемым из цитратных растворов, это наглядно следует из рис. 1.2.1, взятого из [51]. Из рисунка видно также, что степень “нанокристалличности” существенно зависит от концентрации вольфрама в покрытии. Малый размер кристаллитов является важным фактором достижения определенных свойств покрытий, в частности, антикоррозионных [37, 39] и механических [37, 49, 51 – 53].
- Третья особенность этих покрытий – технология их получения. Как отмечается, в

частности, в [53], электроосаждение Co-W сплавов осуществляется из экологически чистого электролита, и по своим свойствам они могут успешно конкурировать с электролитическими хромовыми.

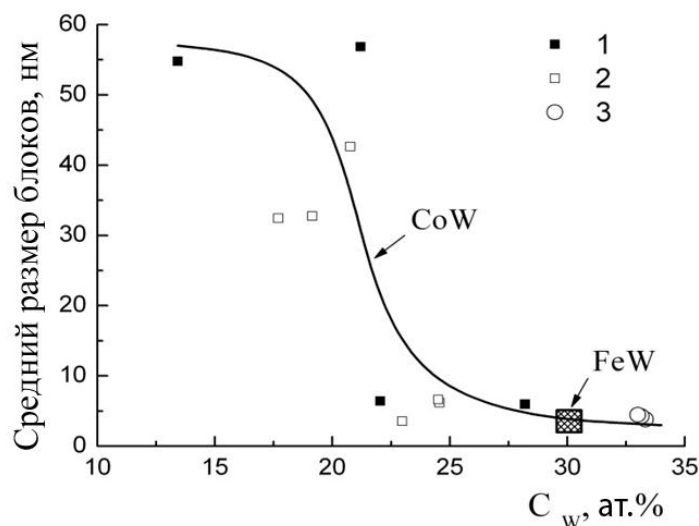


Рис. 1.2.1. Влияние содержания W в сплаве на размер зерна в электролитических покрытиях Co-W, полученных при постоянном токе, pH=6,7 (1), импульсном токе pH=6,7 (2), импульсно-постоянном токе pH=8 (3) [51]. Показан размер зерна в электролитических покрытиях Fe-W с содержанием W в сплаве 30 ат.%.

Электроосажденные Ni-W, и Co-W сплавы рассматриваются как потенциальные кандидаты на замену хромовых покрытий.

В работе [53] исследованы трибологические характеристики электроосажденных наноструктурированных кобальтовых и кобальт-вольфрамовых покрытий и проведено сравнение результатов с таковыми у электролитического хрома. В экспериментах по трению в качестве контртела выступала закаленная сталь. Скорость износа электроосажденных кобальт-вольфрамовых сплавов была минимум на порядок ниже, чем скорость износа непокрытого сплавом электроосажденного кобальта. Скорость износа кобальт-вольфрамовых сплавов также оказалась ниже скорости износа электроосажденного хрома. И более того, при максимальных нагрузках хромовые покрытия трескались и полностью разрушались, тогда, как кобальт-вольфрамовые сплавы в тех же условиях выдерживали эксперимент с небольшим повреждением. Скорость износа контртела из закаленной стали была на 2 – 3 порядка меньше в случае трения в паре с кобальт-вольфрамовым сплавом, чем при трении в паре с электроосажденным кобальтом или хромом.

В [53] проведено сравнение результатов данной работы с литературными данными [54 – 57], показавшее, что обогащенные кобальтом сплавы могут проявлять значительно более низкий коэффициент трения и более высокую износоустойчивость по сравнению со сплавами обогащенными никелем.

Результаты, представленные в этой работе (в соответствии с оценкой в литературе [54 – 57] относительно никель и никель-вольфрамовых электроосажденных сплавов) показывают, что электроосажденные кобальт-вольфрамовые покрытия одни из наиболее вероятных кандидатов на замену электролитического хрома [32, 33].

### ***1.3. Индуцированное соосаждение сплавов W, Mo, и Re с переходными металлами. Возможные механизмы электроосаждения***

Изучение индуцированного соосаждения сплавов вольфрама и молибдена ведется уже на протяжении многих лет. По этому поводу выполнено огромное количество работ. Из работ, выполненных в последнее время, наиболее значительная работа по изучению индуцированного соосаждения сплавов молибдена проделана Е. Подлахай, Д. Ландольтом и их исследовательской группой [26 – 28], а по изучению индуцированного соосаждения сплавов вольфрама Э. Гиляди и его исследовательской группой [38 – 30, 34, 58].

Электрохимия рения полностью отличается от таковой W и Mo, и не изучена в подробных деталях, т.к. исследования начались относительно недавно.

Уникальная особенность получения гальванических покрытий вольфрама (и аналогично молибдена) из водных растворов в том, что они не могут быть электроосаждены в чистом виде. Однако, из водных растворов, вольфрам и молибден легко могут быть соосаждены в виде сплава. Наиболее частыми элементами сплава являются переходные металлы группы железа (Ni, Co и Fe).

В случае осаждения сплавов вольфрама с металлами группы железа, в частности сплава Ni-W, обнаружен мощный синергетический эффект, приводящий к тому, что увеличение концентрации ионов одного из металлов в растворе приводит к увеличению парциальной плотности тока другого. В работах Э. Гиляди и др. [38], такое поведение было объяснено через образование растворимого комплекса, содержащего  $Ni^{+2}$  и  $WO_4^{2-}$ , который и является интермедиатом при осаждении сплава.

Следствием подобного синергетического эффекта является то, что осаждение сплава



часто является сложным и совершенно непредсказуемым процессом.

Изучение соосаждения сплавов Ni-Mo, показало, что при их образовании скорость осаждения молибдена (т.е. парциальная плотность тока осаждения этого металла) контролируется концентрацией никеля в растворе.

В работе [26] изучалось электроосаждение никель-молибденовых сплавов на вращающихся цилиндрических электродах (ВЦЭ). Рассмотрено влияние плотности тока, скорости вращения электрода, температуры и концентраций компонентов электролита на состав сплава. С целью изучения замедленных стадий индуцированного соосаждения Ni-Mo сплавов для различных рабочих условий и разных составов электролитов были спровоцированы диффузионные ограничения для некоторых компонентов электролита. Это позволило сделать вывод о том, что концентрация ионов никеля является одним из определяющих параметров при индуцированном соосаждении Ni-Mo сплавов. Здесь же было показано, что в цитратных электролитах со значительным избытком ионов никеля, по сравнению с ионами молибдена, увеличение плотности тока приводит к снижению концентрации молибдена в сплаве.

В работе [28] сделана попытка разработать математическую модель, описывающую индуцированное соосаждение молибдена с металлами группы железа, и проведен сравнительный анализ индуцированного соосаждения молибдена с никелем, железом и кобальтом в условиях ВЦЭ и большого избытка концентрации ионов металла группы железа в электролите. Так, в аммиачно-цитратном электролите с  $\text{pH}=7,4$  максимальное содержание молибдена было обнаружено в сплавах с Co, в сравнении с концентрацией молибдена в сплавах с Ni и Fe, полученных в тех же условиях.

Т.к. осаждение указанных покрытий проходило в условиях диффузионных ограничений молибдат-ионов, замена ионов никеля ионами кобальта не влияла на скорость осаждения молибдена. Однако тот факт, что максимальная, обнаруженная экспериментально, концентрация молибдена наблюдается в сплавах с кобальтом, объясняется тем, что скорость осаждения кобальта ниже, чем скорость осаждения никеля. В то же время замена в электролите ионов никеля на ионы железа приводит к существенному снижению скорости соосаждения молибдена. Описать именно эти наблюдения и призвана математическая модель, представленная в работе [28].

Исходя из всего вышесказанного, можно утверждать, что восстановление большого окси-иона, такого как  $\text{WO}_4^{2-}$  или  $\text{MoO}_4^{2-}$  очень сложный процесс, включающий перенос электронов и протонов, и должен протекать поэтапно, т.е. отдельными элементарными стадиями.

Третьим металлом, упоминаемым здесь, является рений. В отличие от W и Mo, Re может быть осажден из водных растворов, хотя и с трудом, но добавление соли никеля в раствор значительно улучшает процесс, формируя более качественные, гладкие и не трещиноватые покрытия Re-Ni сплавов с низкими остаточными напряжениями и с очень высоким выходом по току [38].

Самым стабильным ионом в растворе является перренат ( $\text{ReO}_4^-$ ), непосредственно из которого может быть осажден как металлический рений, так и его сплавы. Шестивалентный  $\text{ReO}_4^{2-}$  не существует в водных растворах.

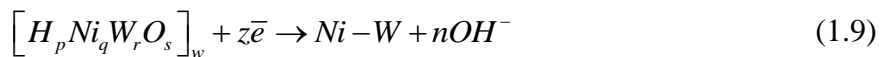
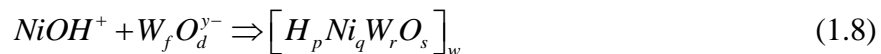
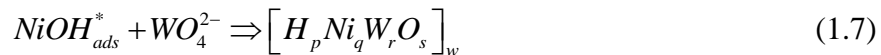
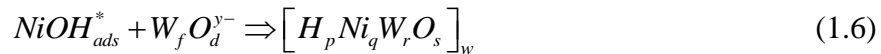
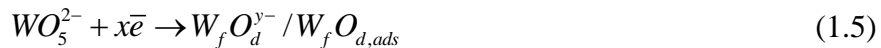
К настоящему времени выдвинуто несколько моделей, претендующих на описание механизма индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами.

**1.3.1. Радикально-пленочная модель** [37]. Неоднократно отмечалось, что хром осаждается из продуктов, образующихся в прикатодной пленке. Данные по электроосаждению вольфрама совместно с другими металлами также подтверждают, что образованию сплава предшествует формирование окисно - гидроокисной пленки. Получение окислов связано, как известно, с передачей части валентных электронов атомами металлов атомам кислорода. Последние стремятся к образованию  $s^2p^6$ -конфигурации, и соответственно, увеличивается доля ионной связи [59].

Одна из основных причин безуспешного изучения механизма электроосаждения тугоплавких металлов состояла в недооценке того, что восстановление многозарядных ионов молибдена и вольфрама, так же как и обратная реакция окисления, являются многостадийными процессами, поскольку многоэлектронные акты менее вероятны, чем одноэлектронные.

Генерируемые при этом промежуточные продукты, благодаря наличию неспаренных электронов, обладают высокой реакционной способностью, что приводит к синтезу высокомолекулярных соединений. Большое сродство вольфрама к кислороду и другим неметаллам, а также высокие ионизационные потенциалы, характерные для них, не позволяют реализовать простую систему металл – ион металла. На практике получается более сложная система. Благодаря учету именно этого обстоятельства, а также на основании экспериментальных исследований механизма электроосаждения металлов триады железа, и их сплавов с тугоплавкими металлами, а также кислородных соединений этих металлов предложена модель электроосаждения вольфрама с металлами семейства железа. [14, 60, 61].

Согласно этой модели электроосаждение молибдена и вольфрама в виде сплавов проходит через следующие этапы: а) электрохимическое генерирование реакционноспособных образований металла семейства железа и тугоплавкого металла (здесь металл триады железа одновалентен, а молибден и вольфрам пятивалентен, эти частицы обладают неспаренным электроном, поэтому отличаются высокой реакционной способностью, т. е. они радикального типа); б) получение из реакционноспособных частиц гетерополимолибдатов или гетерополивольфраматов в виде пленки, обладающей низкой электронной проводимостью; в) дальнейшее электрохимическое восстановление ионов металлов на границе пленка-сплав в результате достижения высокого отрицательного потенциала и блокирования реакции выделения водорода. На примере получения никель - вольфрамовых сплавов данная модель выражается следующими реакциями:



Электроосаждение металлов семейства железа идет через адсорбированные на электроде незаряженные частицы  $MeOH_{адс}$ , которые образуются из гидроксокомплекса  $MeOH^+$  по одноэлектронной реакции.

Такая точка зрения высказывалась во многих работах и подтверждена также результатами кинетических исследований, проведенных И. Эпельбозном и Р. Виртом [62]. В подтверждение реализации реакции 1.5 приводятся такие факты. Прежде всего, в области, далекой от стационарности, устанавливается линейная зависимость между высотой пика на дифференциальной полярограмме, и выходом по току, а также содержанием вольфрама в сплаве. Именно эта зависимость свидетельствует о том, что в условиях, далеких от стационарности, стадией, определяющей скорость соосаждения вольфрама с металлами триады железа, является генерирование ионов пятивалентного

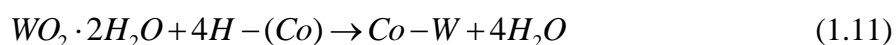
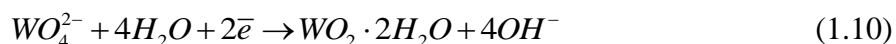
вольфрама [63]. Убедительным доказательством того, что сплавообразованию предшествует химическое взаимодействие гидроксоформ металлов триады железа и ионов тугоплавких металлов (реакции 1.6 – 1.8), является совпадение значений pH в приэлектродном слое при электролизе ( $5,3 < \text{pH} < 8,2$ ) [64, 65] и в случае химического соосаждения ( $5,0 < \text{pH} < 8,3$ ) [66]. Установление корреляции между химическим и электрохимическим соосаждением вольфрама с гидроксоформами металлов семейства железа послужило основой создания радикально-пленочной модели.

Как в случае химического, так и электрохимического соосаждения есть предел наибольшей концентрации тугоплавкого металла, так как существует какая-то предельная величина сорбционной способности гидроксоформы. Вследствие этого в стационарной области на процесс сплавообразования практически не влияют большие изменения отношения концентрации вольфрамата к металлу – осадителю в электролите. Подобное заключение вытекает и из математических моделей, например при получении кобальт - вольфрамовых сплавов [67]. Как показал анализ уравнений регрессии, основными факторами, влияющими на образование гидроксоформ, процесс полимеризации и хемосорбционные процессы, будут величина pH и температура.

В. С. Рачинская, Ю. Ю. Матулис и В. Э. Харлушене [68] попытались экспериментально моделировать твердофазное электрохимическое восстановление системы Co–W–O–H. Как следует из анализа, при восстановлении синтетической пленки имеет место обогащение по металлам и обеднение по неметаллам, причем наблюдается восстановление ионов до металла (по крайней мере, до кобальта). Таким образом, в принципе доказывается возможность твердофазного восстановления рассматриваемой сложной системы. Тот факт, что водород не отрывает пленку от основы, говорит в пользу выделения его на пленке за счет электронной составляющей. Итак, для соосаждения тугоплавкого металла, как при низких, так и при высоких температурах, выше температуры кипения водного раствора, совершенно обязательна реализация высокой поляризации при выделении металла – осадителя и соответствующего сплава, что вполне согласуется с радикально-пленочным механизмом [69, 70].

**1.3.2. Модель каталитического действия поверхности катода [1] (см. также [44]).** Основывается на том, что возникает промежуточное соединение, частично восстанавливающее окись вольфрама. Электроосаждение заключается в: 1. восстановлении вольфрамат-иона до оксида или гидроксида вольфрама; 2. дальнейшее восстановление оксида или гидроксида вольфрама водородом из гидрида кобальта,

который образуется в результате предварительного осаждения кобальта и насыщения его водородом за счет свободных d-орбиталей, по следующей схеме [44]:



Значение водорода, влияющего на инициацию электроосаждения, было подтверждено Кроусер Д. и др. [71]. Содержание вольфрама в осадке определяется каталитической способностью гидрида кобальта, количеством промежуточного оксида/гидроксида вольфрама, уменьшающегося при снижении содержания вольфрамат ионов в электролите.

Так М. Донтемом с коллегами было показано влияние природы основы (медная и стальная основы) на микроструктуру и состав Co-W сплавов [72]. Структура осажденных сплавов была исследована рентгеноструктурным анализом, для которого были выбраны образцы различной толщины. Анализ показал различия в структуре сплавов в зависимости от основы: рентгенограммы для осадков различной толщины, осажденные на железо, сильно не отличаются, однако осажденные на медную основу, отличаются в зависимости от толщины осадка. Для осадков толщиной более чем 10 мкм рентгенограммы идентичны. Данные анализа дают основание предполагать, что вначале осаждается кобальт, потом постепенно осаждается вольфрам. Предполагается, что аморфные сплавы Co-W имеют структуру близкую к структуре металлической решетки Co, сплав стехиометрического состава  $Co_3W$ , осажденный на медь, состоит из двух слоев; внутренний слой способствует лучшей адгезии осадка, поскольку состоит в большей степени из кобальта, обладающего максимальным сродством кристаллической структуры по отношению к меди.

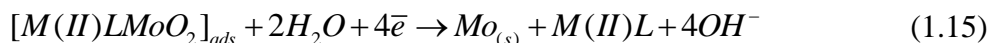
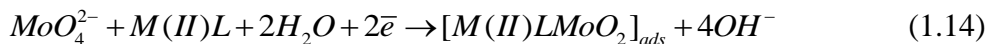
**1.3.3. Адсорбционная модель.** В [26 – 28] показывается, что в лимоннокислых электролитах с низкой концентрацией молибдата в присутствии избытка никеля электроосаждение молибдена протекает в диффузионном режиме, при этом содержание молибдена в сплаве повышается с увеличением скорости вращения вращающегося цилиндрического электрода и уменьшается при возрастании плотности тока.

В данной модели предлагается механизм индуцированного соосаждения, при котором восстановление металлов группы железа проходит через две стадии с образованием промежуточного адсорбированного соединения.



где M – Ni, Co, Fe, а L – лиганд (цитрат-ион). В представленной модели

предполагается, что промежуточное соединение ( $M(I)L_{ads}$ ) конкурирует с восстанавливаемым молибденом за свободные активные центры на поверхности электрода. Восстановление молибдата катализируется соединением двухвалентного металла с цитратом по следующей схеме:



Главной из побочных реакций является реакция восстановления водорода:



Следует отметить, что теоретически рассчитанные по математической модели значения содержаний компонентов Ni-Mo сплавов в большинстве случаев соответствуют практически полученным данным.

Более детальное исследование осаждения Co-W сплавов из лимоннокислых электролитов приводится в [44]. Из приведенного в данной работе анализа можно заключить следующее: 1). Выход по току для Co-W сплавов, осажденных из лимоннокислых электролитов, меньше чем 100 %, так как в ходе осаждения выделяется водород; 2). Выход по току увеличивается с увеличением содержания  $Co^{+2}$ , однако после достижения значения в 70 % остается приблизительно постоянным. С увеличением концентрации  $Co^{+2}$  содержание W в осадке увеличивается и достигает максимального значения приблизительно 28 % (вес.); 3) с увеличением содержания вольфрамата в ванне выход по току увеличивается, достигая 70 %; при дальнейшем увеличении концентрации вольфрамат-иона выход по току незначительно уменьшается; 4) значительное влияние pH на выход по току и на содержание W в осадке. Например, увеличение pH от 3.0 до 6.0 приводит к увеличению содержания W в осадке от 4 до 28 % и увеличению ВТ с 8 до 78 %. Уменьшение выхода по току при снижении pH можно объяснить тем, что увеличение концентрации ионов водорода приводит к увеличению количества выделяющегося водорода, а, следовательно, и количества электричества расходуемого на побочную реакцию (выделение  $H_2$ ). Примечательно и то, что при увеличении pH сплав Co-W становится более ярким с металлическим блеском, что, вероятно, связано с увеличением содержания вольфрама в сплаве при увеличении pH; 5). Повышение температуры ванны до 50 °C увеличивает выход по току, который при дальнейшем увеличении температуры имеет тенденцию оставаться постоянным; 6). Увеличение плотности тока ( $> 3,3 \text{ A/дм}^2$ ) значительно уменьшает выход по току. Кроме этого, содержание вольфрама уменьшается с увеличивающейся плотностью тока.

Микроструктура Co-W сплава после осаждения была исследована рентгеноструктурным анализом. Из данных рентгеноструктурного анализа можно сделать вывод о нанокристаллической структуре сплава. Co-W сплавы, полученные электроосаждением, как правило, являются аморфными или нанокристаллическим [73, 74]. Структура Co-W была исследована подробно Т. Оми и др. [74], которые полагали, что эмпирический состав сплава –  $\text{Co}_3\text{W}$ . Авторы утверждают, что сплав состоит из тетраэдральных элементов, каждый из которых составлен из трех атомов кобальта и одного атома вольфрама.

Таким образом, исследования А. Ибрахима [44] с сотрудниками показали, что массовая доля W в сплаве увеличивалась с возрастанием pH, температуры ванны и концентрации  $\text{Co}^{+2}$ . С другой стороны, массовая доля вольфрама в сплаве уменьшается с увеличением плотности тока. Анодное растворение свидетельствует, что сплав состоит из одной фазы. При помощи рентгеноструктурного анализа показано, что данные сплавы имели рентгеноаморфную структуру.

#### **1.3.4. Модель металл-смешанного комплекса [38].**

Модель предложена Э. Гилиади с сотрудниками, изучавшими индуцированное соосаждение сплавов Ni-W из умеренно щелочных ванн, содержащих цитрат в качестве лиганда, при наличии или отсутствии аммиака в электролите [29, 30, 34, 58, 75, 76]. Диапазон составов ванн и рабочие условия приведены в [38]. Модель основана на ниже приведенных постулатах:

1. Вольфрам-цитратный комплекс взаимодействует с никель-цитратным комплексом, с образованием металл-смешанного комплекса, типа  $[(\text{Ni})(\text{HWO}_4)(\text{Cit})]^{2-}$ .
2. Этот смешанный комплекс является интермедиатом при осаждении Ni-W сплава.
3. Никель также может осаждаться из любого цитратного комплекса (т.е.  $[\text{Ni}(\text{Cit})]^-$ ) или аммиачного комплекса вида  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ , где  $n = 1 - 6$ .

Образование вышеуказанного металл-смешанного комплекса, по мнению авторов, подтверждается экспериментальными наблюдениями:

1. Взаимное синергетическое влияние никеля и вольфрама друг на друга. Так, парциальная плотность тока вольфрама возрастает с ростом концентрации  $\text{NiSO}_4$ . Аналогично увеличение концентрации  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в растворе приводит к увеличению парциальной плотности тока Ni.
2. Содержание вольфрама в сплаве резко возрастает при удалении аммиака

или солей аммония из ванны.

3. Содержание вольфрама в сплаве резко уменьшается, когда рН превышает 8.

4. Обнаружено (необъяснимое на основе других моделей) диффузионное ограничение парциальной плотности тока осаждения вольфрама.

Комплекс вольфрамата с анионами лимонной кислоты вида  $[(WO_4)_k(Cit)_l(H)_m]^{-(2k+3l-m)}$  зависит от рН раствора, относительных концентраций цитрата и вольфрамата [77]. Существуют и отдельные протонированные формы, которые могут быть представлены формулой  $[(WO_4)(Cit)(H)_m]^{-(5-m)}$ , где  $m$  может принимать значения от 1 до 3. На рис. 1.3.1. представлено рассчитанное распределение концентраций вольфрамат-цитратных комплексов как функция от рН. Исходя из этого рисунка, в диапазоне рН=6,8 – 10,2, доминирующим является комплекс, содержащий только 1 протон ( $m=1$ ), который для краткости может быть записан как  $[1,1,1]^{4-}$ . Так как  $Cit^{3-}$  не протонирован при этих значениях рН, можно предположить, что атом водорода берется из частично протонированного  $HWO_4^-$  иона [30]. Предполагается, что комплекс  $[(WO_4)(Cit)(H)]^{4-}$  выступает в роли предшественника при образовании металл-смешанного комплекса с  $Ni^{+2}$ ,  $[(Ni)(HWO_4)(Cit)]^{2-}$ . Когда рН возрастает дальше,  $[1,1,1]^{4-}$  комплекс депротонируется. В результате получится дестабилизированный, из-за своего высокого отрицательного заряда (-5), комплекс  $[(WO_4)(Cit)]^{5-}$ , распадающийся до  $WO_4^{2-}$ . И как

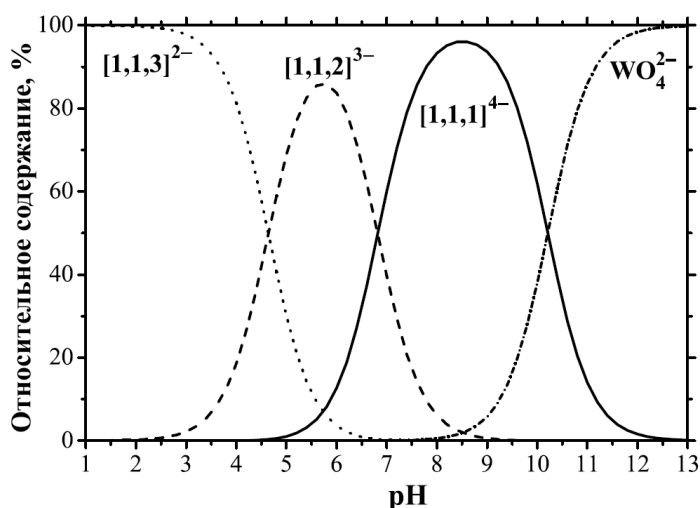


Рис. 1.3.1. Относительное распределение протонированных вольфрамат-цитратных комплексов,  $[(WO_4)(Cit)(H)_m]^{-(5-m)}$  как функция от рН (0,5 М  $Cit^{3-}$ , 0,1 М  $WO_4^{2-}$ ). Сокращенные формы  $[1,1,1]^{4-}$ ,  $[1,1,2]^{3-}$ ,  $[1,1,3]^{2-}$  соответствуют значениям  $m=1, 2$  и  $3$  соответственно, для выше приведенных комплексов.

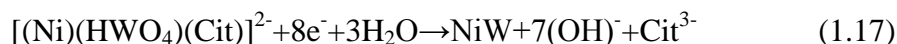
результат, концентрация смешенного металл-цитратного комплекса в растворе и



содержание вольфрама в осадке снижается.

При рН ниже 7,0 , концентрация  $[1,1,1]^{4-}$  уменьшается, и при рН = 6,0 большая доля вольфрамата связана в комплекс  $[1,1,2]^{3-}$ . При рН ниже 4,0 доминирующим комплексом в растворе является  $[1,1,3]^{2-}$  [29,30].

Восстановление металл-смешанного комплекса можно выразить следующим уравнением [58, 75]:

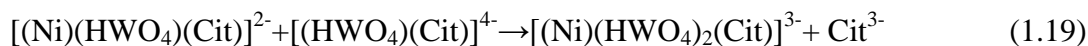


Металл-смешанный комплекс, показанный в уравнении (1.17) может быть образован по реакции



Парциальные плотности тока для осаждения вольфрама как функция концентраций анионов левой части уравнения (1.18), представляет собой линейную зависимость для широкого диапазона составов раствора, поддерживая предложенную интерпретацию индуцированного соосаждения вольфрама [58, 75]. Однако, существование комплекса из правой части уравнения (1.18) экспериментально не подтверждено. Скорость реакции представленной в ур. (1.18) вероятно будет низкой, с точки зрения того факта, что включает взаимодействие двух отрицательных ионов. Один из них сильно заряжен, и требует удаления цитратного лиганда из одного из двух комплексов. Это приводит к низкой концентрации металл-смешанного комплекса, что может являться причиной того, что этот комплекс до сих пор не был обнаружен. Это согласуется и с тем фактом, что парциальная плотность тока осаждения вольфрама диффузионно ограничена, даже если она слишком низкая в сравнении с предельной плотностью тока, рассчитанной из концентрации  $\text{WO}_4^{2-}$  в растворе. Вероятность подобной реакции, включая образование комплекса никеля с двумя цитрат-ионами ( $[\text{Ni}(\text{Cit})_2]^{4-}$ ), низкая, из-за электростатического отталкивания реагирующих анионов, у каждого заряд -4 [30].

В растворах, в которых соотношение концентраций ионов вольфрамата к ионам никеля очень высокое (ур. (1.18)), может протекать реакция типа (1.19):



В этом уравнении металл-смешанный комплекс находится в правой части, что может приводить к образованию сплава  $\text{NiW}_2$ , что и было обнаружено в растворе состава 0,5 М  $\text{Cit}^{3-}$  0,4 М  $\text{WO}_4^{2-}$  и 0,01 М  $\text{Ni}^{2+}$  [34].

В аммиачно-цитратных ваннах,  $\text{Ni}^{2+}$  также может образовывать комплексы с  $\text{NH}_3$  вида  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ , где  $n=1 - 6$ . Образование этих комплексов может привести к уменьшению концентраций других комплексов  $\text{Ni}^{2+}$ , включая металл-смешанный комплекс, который,

как предполагается, вовлечен в соосаждение вольфрама.

Следовательно, скорость осаждения будет снижена. Факт того, что в аммиачно-цитратных ваннах концентрация вольфрама в сплаве не может превышать 25%, легко понять, если вспомнить что существуют параллельные пути для осаждения чистого никеля, из его комплексов цитратных или аммиачных [30, 58].

Концентрация свободного  $\text{NH}_3$  зависит от pH в виде равновесия, выраженного следующим уравнением:



С ростом pH равновесие (ур. (1.20)) сдвигается вправо, увеличивая концентрацию  $\text{NH}_3$  в растворе, способствуя образованию никель-аммиачных комплексов:



Это может объяснить влияние pH на состав сплава в растворах, содержащих соли аммония. Однако подобное уменьшение содержания вольфрама в сплаве также можно наблюдать в цитратных ваннах, не содержащих аммония, когда pH возрастает от 8,0 до 9,0. Это было объяснено, принимая во внимание рис. 1.3.1., согласно которому выше  $\text{pH}=8,5$  комплекс  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})_m]^{-(5-m)}$  начинает терять последний протон, образуя нестабильный комплекс  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})]^{5-}$ , который разлагается с образованием свободных вольфрамат ионов. Т. о. металл-смешанный комплекс не может образоваться по реакции цитрата никеля с «голым» вольфраматом, что вызывает резкое снижение его концентрации с увеличением pH, а следовательно резкому снижению концентрации вольфрама в сплаве.

Механизм индуцированного соосаждения вольфрама должен также учитывать влияние pH на другие комплексы и реакции. Добавление аммиака в цитратные ванны значительно снижает содержание вольфрама в сплаве. Это предполагает, что осаждение никеля из аммиачных комплексов протекает быстрее, чем из цитратных комплексов. Это утверждение также подтверждается тем фактом, что парциальные плотности тока осаждения никеля и вольфрама уменьшаются в широком диапазоне избытка цитрата [75]. Аналогично, увеличение температуры должно удалять из раствора часть  $\text{NH}_3$ , способствуя образованию большего количества металл-смешанного комплекса, т. о. увеличивая концентрацию вольфрама в сплаве.

Так, влияние температуры и pH, упоминаемое в литературе для аммиачных ванн, может быть отнесено к изменениям концентрации  $\text{NH}_3$  в растворе больше, чем влияние температуры или pH на реакцию электроосаждения как таковую [58]. В дополнение, поскольку влияние деаэрации наблюдалось только при высоких значениях pH, где в

растворе существует  $\text{NH}_3$ , наиболее вероятно, что концентрация кислорода в растворе и реакция, связанная с восстановлением кислорода не играют важной роли в индуцированном соосаждении вольфрама. Добавление аммония может улучшить свойства гальванической ванны, если не нужна высокая концентрация вольфрама в сплаве. Следует отметить, что добавление аммиака должно уменьшать концентрацию вольфрама в сплаве, для любого механизма индуцированного соосаждения, до тех пор, пока имеет место синергетический эффект  $\text{Ni}^{+2}$  на осаждение вольфрама из водных растворов, содержащих  $\text{WO}_4^{2-}$ .

#### ***1.4. Роль гидродинамических условий в индуцированном электроосаждении тугоплавких металлов с металлами группы железа***

Бобанова Ж.И. и Петренко В.И. с соавторами [78] изучили роль гидродинамических условий при осаждении Co-W сплавов с содержанием W до 12% ат. из водных растворов электролитов, в условиях постоянного тока. Осаждение Co-W покрытий производили из цитратного электролита следующего состава, моль/л:  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 0,05;  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,2;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  – 0,04;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  – 0,25. Температура –  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Получение покрытий в стационарных условиях осуществляли при плотности тока 2,5 А/дм<sup>2</sup> и pH=5 и количестве электричества, пропущенного через ячейку, от 1300 Кл/дм<sup>2</sup> до 9000 Кл/дм<sup>2</sup>. При применении ВДЭ pH изменяли от 5,4 до 7,0 при плотности пропущенного заряда 3000 Кл/дм<sup>2</sup> и  $i_k=2,5$  А/дм<sup>2</sup>.

Формирующаяся поверхность сплава представляет собой некую ячеистую структуру (для покрытий, полученных на стационарном электроде), размеры ячеек которой возрастают с увеличением времени осаждения примерно от 1 – 2 мкм до 10 мкм. Эти образования имеют неправильную, близкую к округлой, форму. При возрастании скорости вращения (от 400 до 1600 об/мин) ВДЭ наблюдается выравнивание покрытий, т.е. формируются покрытия лучшего качества, вследствие образования более мелко зернистой структуры.

Осаждение сплава на ВДЭ в контролируемых гидродинамических условиях при  $i_k=2,5$  А/дм<sup>2</sup>, pH=5,0 – 5,4 и количестве пропущенного электричества, обеспечивающего достижение толщины покрытия  $\approx 20$  мкм., показало отсутствие зависимости состава сплава от скорости массопереноса при изменении скорости вращения от 400 до 1600 об/мин.

Среднее содержание вольфрама  $C_W/C_{Co+W}$  составляло 2,61% ат. Следует отметить, что во всех случаях осаждения в условиях интенсивного массопереноса содержание W в сплаве было существенно ниже, чем в стационарной ванне (от 5,1 до 12% ат. [78]).

Как показали результаты исследования с использованием ВДЭ, содержание вольфрама растет с увеличением  $pH_s$  ( $pH$  приэлектродного слоя). Аналогичное влияние  $pH$  на содержание W в Co-W сплаве отмечено в работе А. Ибрахима с коллегами [44] и работе Бомешко Е. В. [79] по электроосаждению сплавов Fe-W. Однако, в исследованиях Д. Ландольта с сотрудниками для Ni-Mo сплавов [26 – 28] влияние  $pH$  противоположное, т.е. при увеличении  $pH$  содержание Mo уменьшается, кроме этого, когда в электролите содержится избыток Ni и недостаток Mo, процесс осаждения различных сплавов явно контролируется диффузией. Вероятно, это связано с отличиями в механизмах осаждаемых сплавов.

Так в работе [26] исследовалось влияние гидродинамических условий на состав и свойства Ni-Mo сплавов, полученных из цитратно-аммиачных ванн. Используя ВЦЭ и широкий диапазон рабочих параметров, были получены компактные Ni-Mo осадки, с содержанием молибдена более 50 вес.%.

В цитратных электролитах с низкой концентрацией молибдат-ионов и в присутствии большого избытка ионов никеля, соосаждение молибдена ограничено диффузией и поэтому наблюдалось возрастание содержания молибдена в сплаве с увеличением скорости вращения электрода. В растворах же с низкой концентрацией ионов никеля и избытком молибдат-ионов, скорости осаждения, как никеля, так и молибдена определялись потоком ионов никеля к поверхности катода, приводя к тому, что состав сплава почти не зависел от интенсивности массопереноса.

Э. Гилиади и др. в работах [29, 30, 34, 58, 75, 76] провели исследование процесса электроосаждения Ni-W сплавов из умеренно щелочных ванн, содержащих цитрат в качестве комплексообразующего агента, с или без аммиака. Одной из целей при проведении данных работ являлось подтверждение роли металл-смешанного комплекса в индуцированном соосаждении вольфрама через изучение влияния массопереноса. Работа проводилась с использованием вращающегося цилиндрического электрода (ВЦЭ) двумя путями: через варьирование скорости вращения при постоянной плотности тока, или изменение плотности тока при постоянной скорости вращения.

Влияние скорости вращения изучалось в диапазоне 2000 – 5000 об/мин., что представляет 90% увеличение в скорости массопереноса к ВЦЭ.

Обнаружено, что парциальная плотность тока осаждения никеля  $i_{n,Ni}$  и концентрация

вольфрама в сплаве несущественно зависит от скорости вращения, в то время как парциальная плотность тока вольфрама  $i_{n,W}$ , значительно зависит от скорости массопереноса.

### ***1.5. Влияние условий электроосаждения на механические свойства получаемых покрытий. Взаимосвязь размеров зерна в электролитических покрытиях, их механических и коррозионных свойств***

Характеристики электроосажденных покрытий в значительной степени зависят от условий электроосаждения, определяющих как состав и структуру, так и их механические свойства.

Измеряемая величина микротвердости является одним из основных параметров, характеризующих механические свойства осадков. Зависимость микротвердости от плотности тока, потенциала, температуры, гидродинамики и т.д. объясняется в первую очередь изменениями размеров зерен и концентрацией включений (водород, углерод и др.). [2, 80, 81,]

Несмотря на то, что мелкозернистые осадки обычно имеют повышенную твердость, не во всех случаях можно утверждать, что имеется прямая функциональная зависимость между размером зерен и твердостью, т.к. оба параметра могут зависеть от включения посторонних частиц.

Работа [53] направлена на исследование трибологического поведения наноструктурированных кобальтовых и кобальт-вольфрамовых электроосажденных сплавов при трении, где контртелом является закаленная сталь, и сравнить поведение данной пары с парой трения электроосажденный хром – закаленная сталь. Скорость износа электроосажденного Co-W сплава была минимум на порядок величины ниже, чем у электроосажденного кобальта в том же интервале нагрузок. Скорость износа электроосажденного Co-W сплава также была ниже, чем у электроосажденного хрома. Более того, при максимальной нагрузке в эксперименте хромовое покрытие было полностью разрушено, тогда как Co-W сплав работал в таких условиях с минимальными повреждениями. Нужно отметить, что при трении в паре с электроосажденным Co-W скорость износа контртела была на 2 и 3 порядка величины ниже, чем при трении с кобальтом и хромом соответственно. Результаты, представленные в данной статье,

показывают, что электроосажденные Co-W покрытия являются наилучшими кандидатами в качестве замены хромовым покрытиям.

Л. Вонг и другие [55] провели тест на износ при трении наноструктурированных кобальтовых и никелевых гальванических покрытий и показали, что, при одинаковом размере зерен и микротвердости, скорость износа кобальтовых покрытий более чем на порядок величины меньше, чем у никелевых покрытий. Коэффициент трения кобальтовых покрытий также был ниже, чем у никелевых покрытий. Такое различие объясняется наличием у кобальта гексагональной плотноупакованной кристаллической решетки и устойчивого адгезионного взаимодействия с контрповерхностью, существенно лучшего, чем у никелевых покрытий. В прямом сравнении было показано, что электроосажденный никель показывал более высокий коэффициент трения и скорость износа при трении в паре с закаленной сталью, чем никель – вольфрамовый сплав [54].

Покрытия, в состав которых включены вольфрамсодержащие сплавы, могут быть получены с различающимися в широких пределах составом и микроструктурой в зависимости от состава ванны и условий электроосаждения. В литературе [44, 54, 82, 83] сообщалось о возможности получения аморфных, кристаллических и нанокристаллических форм электроосаждаемых осадков кобальт – вольфрам и никель – вольфрам. Ni-W сплавы с размером зерна около 20 нм характеризуются низким коэффициентом трения и износом [54]. К. Сраираман и др. [84] показали, что микротвердость Ni-W электроосадков значительно возрастает с уменьшением размера зерен с 50 нм до 10 нм.

Л. Вонг и др. [85] провели исследование по влиянию размера зерна электроосажденного кобальта на коррозионное поведение. Работа была проведена в ряде кислотных, щелочных, а также нейтральных хлоридных растворах. Было показано, что коррозионное сопротивление улучшается у покрытий с нанозернами, если пассивирующая пленка формируется быстро.

Работа [86] посвящена изучению свойств электроосажденных нанокристаллических Co-W покрытий, которые осаждались из водных растворов, содержащих сульфат кобальта, вольфрамат натрия, глюконат натрия, выступающий в роли лиганда, борной кислоты и хлорида натрия. С целью обеспечения достаточного количества комплексообразователя в растворе концентрация глюконата превышала сумму концентраций ионов кобальта и вольфрама. рН электролита в процессе электроосаждения поддерживалась в интервале 5,9 – 6,1 с помощью гидроксида натрия или серной кислоты.

Изменение плотности тока в интервале 1 – 5 А/дм<sup>2</sup> позволяет получить покрытия с

разным составом, рельефом поверхности и микроструктурой. При низких плотностях тока покрытия могут быть классифицированы как кристаллические, а покрытия полученные при 5 А/дм<sup>2</sup> как аморфные. Т.о. из одного и того же электролита могут быть получены кобальт – вольфрамовые сплавы в виде двух форм: аморфной и нанокристаллической, используя низкие и высокие плотности тока.

Аморфные материалы хорошо известны, благодаря их коррозионной стойкости, т.к. они чаще обладают более гомогенной структурой поверхности по сравнению с их кристаллическими аналогами. Очевидно, что в данной работе пассивация наблюдалась на наноструктурированных 15 ат. % W и аморфных 25 ат. % W покрытиях. Ток пассивации аморфных покрытий как минимум на порядок величины ниже, чем у кристаллических покрытий. Согласно [86] это указывает на то, что потенциал наноструктурированного покрытия до некоторой степени снижен плотностью границ и наличием сегрегации вольфрама на них. Также нужно отметить, что результат роли содержания вольфрама в пересыщенном растворе в аморфном покрытии проявляется в снижении  $E_{\text{корр}}$ .

Также в данной работе было отмечено, что нанокристаллические покрытия (15 – 20 ат.% W) могут обладать твердостью в интервале 850 – 1000 кГ/мм<sup>2</sup>, т.е. на 350 кГ/мм<sup>2</sup> больше чем у аморфных покрытий.

Работа [84] представляет собой исследование влияния размера кристаллитов на твердость и усталостную долговечность образцов стали, покрытых электроосажденным нанокристаллическим Ni-W сплавом. Для получения Ni-W сплавов использовался электролит следующего состава: сульфат никеля, вольфрамат натрия, цитрат натрия, хлорид аммония (для увеличения выхода по току), борная кислота (буфер), бромид натрия (электропроводность), сахарин натрия (снижение остаточных напряжений), и лаурилсульфат натрия (поверхностно-активное вещество).

Размер кристаллитов электроосажденного Ni-W сплава уменьшается (с 40 до 13 нм) при увеличении плотности тока (от 0,05 до 0,2 А/см<sup>2</sup>), что обусловлено увеличением содержания вольфрама в сплаве (от 0,72 до 9,33 ат. %). Ni-W сплав, содержащий 9,33 ат. % W и характеризующийся размером кристаллита 13 нм обладает максимальной твердостью – 638 кГ/мм<sup>2</sup>. Сплавы с размером кристаллитов в интервале 40 – 13 нм подчиняются соотношению Холла-Петча, представляющего классическое влияние размера зерна на твердость. Что можно объяснить с помощью модели, предполагающей скапливание дислокаций на границах зерен и не учитывающей такие факторы как пористость и внутреннее напряжение (1.22).

$$H = H_0 + kd^{-0.5}, \quad (1.22)$$

где  $H_0$  – константа твердости,  $k$  – константа и  $d$  – диаметр зерна.

Электролитически полученные Ni-W образцы показывают низкую усталостную долговечность в сравнении с непокрытыми образцами. Это может быть связано с наличием остаточных напряжений, а также наличием микротрещин в покрытии. Среди образцов, покрытых Ni-W сплавами, с уменьшением размера кристаллита усталостная долговечность образцов увеличивается, что обусловлено увеличением твердости.

В данной работе было показано, что с ростом содержания вольфрама в Ni-W сплаве увеличивалась твердость покрытий, варьирующая в интервале 575 – 638 кГ/мм<sup>2</sup>, а также уменьшался размер кристаллитов.

В случае нанокристаллических сплавов два различных фактора могут быть ответственны за упрочнение, а именно упрочнение твердого раствора и упрочнение границ зерен. Так, в [87] было показано, что эффект упрочнения твердого раствора вольфрамом почти на порядок величины меньше, чем внутреннее упрочнение никеля и значительно меньше вклада размера зерна.

Среди покрытых образцов образцы, покрытые слоями с размером кристаллитов 13 нм (0,2 А/см<sup>2</sup>) показали наибольший срок службы при износе. Как было показано ранее, увеличение плотности тока электроосаждения увеличивает содержание вольфрама в осадке и уменьшает размер зерен в осадке. Размер кристаллитов играет важную роль в усталостной долговечности электроосажденного покрытия.

Р. Ханлон и др. исследовали влияние размера кристаллитов на усталостные характеристики электроосажденных тонких нанокристаллических никелевых пленок [88]. Они сообщали о беспористых нанокристаллических никелевых пленках, проявляющих наивысшую устойчивость к стрессовой усталости по сравнению с микрокристаллическими аналогами, имеющими более высокую твердость.

В исследовании Т. Ямасаки [89] сообщается, что при увеличении тока от 0,05 до 0,2 А/см<sup>2</sup> увеличивается содержание вольфрама в сплаве от 17,7 ат.% до 22,5 ат.% и размер кристаллитов уменьшается от 7 нм до 2,5 нм [90]. С другой стороны С. Счух и др. [87] сообщают только о незначительном влиянии плотности тока на содержание вольфрама и размер кристаллитов. Так, по их данным содержание вольфрама плавно увеличивается от 11,6 ат.% до 13,2 ат.% при увеличении плотности тока от 0,05 до 0,2 А/см<sup>2</sup>. При этом размер кристаллитов находился в интервале 6 – 10 нм.

Твердость материала подложки или покрытия является важным параметром, определяющим его механические свойства. Механизм Холла-Петча объясняет феномен повышения твердости в микрокристаллических материалах, т.е. уменьшение размера



кристаллита, приводит к увеличению твердости. Подобная тенденция сохраняется и для никеля, и для нанокристаллических сплавов на основе никеля вплоть до предельного размера зерна (14 нм для никелевых покрытий) [91]. При размерах кристаллитов ниже 14 нм отмечено значительное отклонение от соотношения Холла-Петча, т.е. наблюдается прямо противоположная закономерность. Несмотря на то, что точный механизм этого феномена неизвестен, определенное число причинных фактов было рассмотрено, среди которых: структурные изменения, диффузионная ползучесть, тройной стык (границы зерен), образование и наращивание дислокационной сетки и др. [92 – 94].

Целью работы [55] являлось получение нанокристаллических Ni и Co покрытий и сравнительное сопоставление их структуры, размера зерна и трибологических свойств. Особый интерес представляет трение и механизм износа электроосажденных нанокристаллических покрытий.

В работе использованы сульфатные электролиты никеля и кобальта соответственно, с добавками хлорида натрия, борной кислоты и сахараина, способствующего снижению остаточных напряжений и размера зерен. Температура ванны 45°C.

Нанокристаллические никелевые и кобальтовые покрытия с различным размером зерен получены с использованием импульсного электроосаждения (длительность импульса 0,2 мсек. и паузы 0,8 мсек.) путем варьирования плотности тока в импульсе (5 – 40 А/дм<sup>2</sup>).

Исследован эффект влияния уменьшения размера зерна на трибологические свойства нанокристаллических никелевых и кобальтовых покрытий, обусловленный фазовой структурой покрытий. Важным и интересным результатом является то, что потеря объема при износе у всех кобальтовых покрытий более чем на порядок величины ниже и коэффициент трения почти в два раза ниже, чем для никелевых покрытий с практически таким же размером зерна и в одинаковых условиях износа.

Нужно отметить, что коэффициент трения нанокристаллических кобальтовых покрытий более стабилен во время износа, чем у нанокристаллических никелевых покрытий. Отсюда следует, что как нанокристаллические, так и поликристаллические кобальтовые покрытия с гексагональной плотноупакованной фазовой структурой значительно снижают трение и обладают лучшей износоустойчивостью по сравнению с нанокристаллическими и поликристаллическими никелевыми покрытиями с гексагональной плотноупакованной фазовой структурой при одинаковых условиях износа.

Для нанокристаллических никелевых покрытий с гранецентрированной кубической (гцк) структурой твердость, обусловленная размером зерна, играет доминирующую роль в

трибологическом поведении покрытия, тогда как в случае нанокристаллических кобальтовых покрытиях с гексагональной плотноупакованной (гпу) структурой трибологическое поведение незначительно зависит от твердости. Различие в поведении при трении и износе между никелевыми и кобальтовыми покрытиями как функция размера зерна или твердости может быть обусловлено различием их фазовых структур и различным механизмом износа.

Поликристаллический Ni характеризуется довольно однородной поверхностью и состоит из пирамидальных и полиэдральных (многогранных) кристаллов. Поликристаллический кобальт характеризуется довольно однородной ветвистой структурой с вытянутыми игольчатыми кристаллами длиной 2 – 5 мкм. При уменьшении размера зерна, наблюдается уплотнение структуры и снижение шероховатости поверхности Ni и Co покрытий, следствием чего является гладкость нанокристаллических покрытий.

Механизм влияния размера зерна на твердость Ni и Co покрытий соответственно существенно различается. Для Ni покрытий скорость износа быстро уменьшается с уменьшением размера зерна от нескольких микрометров до нанометров. И как результат сопротивление износу нанокристаллических никелевых покрытий увеличивается приблизительно в 3 – 6 раз по сравнению с обычным поликристаллическим никелем. Снижение размера зерна нанокристаллов значительно увеличивает твердость и таким образом снижает пластическую деформацию нанокристаллического никеля. Полученные результаты показывают, что нанокристаллический никель с малым размером зерна проявляет абразивный и окисляющий износ.

Как для поликристаллических, так и для нанокристаллических Co покрытий с разным размером зерна, площадь поверхности следов износа отличается незначительно. Можно отметить, что степень повреждения кобальтовых покрытий существенно ниже, чем у никелевых, даже если оба обладают одинаковым размером зерна и твердостью. Вся поверхность трения как нанокристаллического Co, так и поликристаллического Co становится совершенно гладкой и состоит из очень тонких желобков и царапин. Более того кажется, что происходит уплотнение всей поверхности трения кобальтовых покрытий и происходит полирующий износ без образования большого числа осколков или интенсивного износа. Это является причиной, по которой нанокристаллические и поликристаллические Co покрытия проявляют значительно более низкий коэффициент трения и обладают значительно лучшим сопротивлением износу по сравнению с Ni покрытиями.

Таким образом, значительное превосходство трибологических свойств электроосажденных кобальтовых покрытий над никелевыми может быть связано с лучшей устойчивостью гексагональной плотноупакованной фазовой структуры к адгезионному взаимодействию в процессе трения.

В случае с нанокристаллическим никелем, коэффициент трения постепенно уменьшается и сопротивление износу возрастает со снижением размера зерна, что может быть связано с постепенным переходом механизма износа от расслаивающего и адгезионного к абразивному и окисляющему, что является следствием увеличения твердости. Однако, для нанокристаллических кобальтовых покрытий (интервал 220 – 18 нм) на трибологическое поведение незначительно влияет увеличение твердости, как функция снижения размера зерна.

Работа [56] была проведена с целью проведения оценки коррозионного поведения нанокристаллических Ni-W и Ni-Fe-W сплавов. Используя методы поляризационных измерений и импедансной спектроскопии, изучено коррозионное поведение покрытий в растворе NaCl (3,5%) и пассивация в растворе серной кислоты концентрацией 1N. Коррозионное сопротивление Ni-W сплавов растет при увеличении содержания вольфрама до 7,5% и затем уменьшается. В случае Ni-Fe-W сплавов коррозионное сопротивление W сплавов растет при увеличении содержания вольфрама до 9,2% и затем уменьшается. Покрытия из тройного сплава проявляют слабое сопротивление коррозии по сравнению с покрытиями из бинарных сплавов, т.е. величина  $R_{пз}$  покрытий из тройных сплавов ниже по сравнению с величиной  $R_{пз}$  покрытий из бинарных сплавов из-за преимущественного растворения железа из матрицы.

Превосходное коррозионное сопротивление пленок из Ni-W сплавов обеспечивается преимущественным растворением никеля и образованием на поверхности пленки, обогащенной вольфрамом, который ингибирует коррозионный процесс. Независимо от состава все сплавы проявляют пассивирующую способность в широком интервале потенциалов, вследствие образования на поверхности пленки, обогащенной вольфрамом.

Детальное изучение электроосажденного нанокристаллического никеля с размером зерна 100 нм показало, что он устойчив к межзерненным процессам, таким как межзеренная коррозия и межзеренное напряжение при коррозионном растрескивании. Обнаружено, что материал устойчив к питтинговой коррозии и только незначительно восприимчив к коррозии в трещинах [95]. Поэтому, опираясь на вышеуказанные результаты, можно прийти к выводу, что превосходные коррозионные характеристики никеля не теряются при переходе к наноразмерным зернам. С точки зрения лучшей

износоустойчивости и коррозионных свойств нанокристаллического никеля и сплавов на основе никеля, эти материалы могут быть рассмотрены как износо- и коррозионноустойчивые покрытия.

В данной работе отмечены два фактора: увеличение содержания вольфрама и уменьшение размера зерна. Увеличение вольфрама в сплаве изначально повышает сопротивление коррозии и затем после предельного размера кристаллита коррозионное сопротивление уменьшается, что обусловлено увеличением в объеме межкристаллитного региона числа тройных стыков на границе зерен. Большая доля межкристаллической поверхности или концентрационный дефект нанокристаллических покрытий, в общем, приводят к увеличению коррозионного тока по сравнению с поликристаллическими покрытиями.

### ***1.6. Заключение и постановка задач исследования***

1. Как показали результаты проведенного анализа, в настоящее время отсутствует теоретическая модель позволяющая прогнозировать состав и свойства сплавов, получаемых индуцированным соосаждением металла группы железа с тугоплавкими металлами. В результате чего решающая роль в получении соответствующих покрытий принадлежит эксперименту.

2. Результаты исследования свойств получаемых покрытий показывают, что наилучшими механическими и коррозионными свойствами обладают покрытия из сплавов Co-W.

3. Свойства покрытий определяются как составом, так и структурой сплавов, что требует исследования взаимосвязи условий получения, состава и структуры сплавов, а также их влияния на функциональные свойства покрытий.

4. Дополнительным методом управления составом и структурой является импульсное осаждение, что требует исследования процесса электроосаждения и свойств покрытий полученных в импульсных условиях.

Основной целью настоящего исследования является изучение механизма индуцированного соосаждения и установление взаимосвязи трибологических свойств, получаемых из цитратного электролита Co-W покрытий, с условиями электроосаждения. При этом в настоящее время остается невыясненным вопрос, какие частицы (соединения),

являются источником получаемых покрытий. Знание состава образующихся комплексных соединений может позволить прогнозировать состав сплава. Это требует специального исследования, поскольку физикомеханические свойства покрытий определяются его составом и структурой. Кажется очевидным, что состав, получаемых покрытий (а также их структура) зависит от pH.

**Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:**

- изучить химический состав (природу образующихся комплексных соединений) цитратного электролита, используемого для получения Co-W покрытий;
- исследовать механизм индуцированного соосаждения Co-W сплавов;
- установить взаимосвязь между составом, морфологией, структурой получаемых покрытий и их трибологическими свойствами в зависимости от условий электроосаждения (составом электролита и длительностью его эксплуатации, электрическими и гидродинамическими режимами).

## 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. ОБРАЗЦЫ И ЭЛЕКТРОЛИТЫ

### 2.1. Образцы и электролиты

Электроосаждение Co-W сплавов представляет собой сложный многостадийный электрохимический процесс, обусловленный как тем, что вольфрам не может быть индивидуально электроосажден из водных растворов, так и сложным составом электролита. Сложность состава электролита вызвана тем, что и кобальт и вольфрам способны образовывать многоядерные комплексные соединения, чему также прекрасно способствует пространственная структура и наличие четырех функциональных групп в составе цитрат - иона.

Обусловленное наличием цели – изучения процесса индуцированного соосаждения Co-W сплавов, и следствием вышесказанного является то, что в работе использовалось достаточно большое число электролитов разного состава, некоторые из которых отличаются друг от друга только значением pH, играющем при электроосаждении этих сплавов одну из ключевых ролей [44, 96].

В работе использовались электролиты следующего состава, моль/л.:

- 1)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 0,2;  $\text{CoSO}_4$  – 0,2;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (лимонная кислота) – 0,04;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (цитрат натрия) – 0,25 и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (борная кислота) – 0,65. Электролит использовался для электроосаждения Co-W покрытий, электрохимических измерений и гель-хроматографирования.
- 2)  $\text{CoSO}_4$  – 0,2;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (лимонная кислота) – 0,04;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (цитрат натрия) – 0,25 и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (борная кислота) – 0,65. Использовался для электроосаждения кобальтовых покрытий, электрохимических измерений и гель-хроматографирования.
- 3)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 0,2;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (лимонная кислота) – 0,04;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (цитрат натрия) – 0,25 и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (борная кислота) – 0,65. Использовался для электрохимических измерений и гель-хроматографирования.
- 4)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (лимонная кислота) – 0,04;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (цитрат натрия) – 0,25 и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (борная кислота) – 0,65. Использовался для электрохимических измерений и гель-хроматографирования, в качестве раствора-носителя.
- 5)  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (хлорид никеля (II)) – 240 г/л.;  $\text{HCl}$  (соляная кислота) – 80 г/л.

( $\rho=1,179 \text{ г/см}^3$ ). Использовался для электроосаждения подслоя никеля при подготовке образцов для осаждения кобальт-вольфрамовых покрытий.

В зависимости от поставленной задачи, рН каждого из электролитов корректировалась до 5,0; 6,8 или 8,0. При работе с электролитами, характеризующимися высокими значениями рН ( $\text{pH} \geq 8,8$ ), обнаружено снижение растворимости цитрата натрия или борной кислоты, и, следовательно, их выделение из электролита в кристаллическом виде. Это стало причиной ограничения верхних значений рН (не более  $\text{pH}=8,0$ ) при коррекции электролитов. Необходимо отметить, что пересыщение электролитов, при  $\text{pH} \geq 8,8$ , наблюдается при комнатной температуре и отсутствует при  $60^\circ\text{C}$ .

Как будет показано ниже, наряду с кобальтом и вольфрамом в электроосажденном слое обнаружены также углерод и кислород, поскольку осаждение проводилось из цитратной ванны, содержащей цитрат-ион в качестве комплексообразователя. Их содержание изменялось при изменении плотности тока.

В расчете состава сплава содержание этих элементов учитывалось не всегда. Содержание вольфрама в сплаве определяли относительно общей массы металлической составляющей 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. %)). Методика исследования состава и морфологии получаемых осадков (сплавов Co-W) будет представлена ниже.

Подготовка поверхности электродов перед электроосаждением Co и Co-W покрытий и снятием поляризационных кривых.

Изготовленные из промышленных стальных листов или стержней стальные образцы (пластины или цилиндры) заданных размеров, подвергались полировке при помощи пасты ГОИ. Образцы в виде пластин полировались на войлочном диске, а образцы в виде цилиндров полировались с помощью фетра, причем вращению подвергался цилиндр.

Полировка образцов проводилась до достижения шероховатости поверхности по  $R_a \sim 0,15 \text{ мкм}$  и, как следствие, зеркального вида поверхности. В особых случаях уровень шероховатости поверхности доводился тем же способом до  $R_a \sim 0,08 \text{ мкм}$ , путем увеличения времени обработки поверхности и одновременного уменьшения нагрузки на полируемую поверхность.

Отполированные образцы подвергались очистке от полирующей пасты и продуктов полировки, путем промывания в химических растворителях в следующей последовательности: 1) этилацетат; 2) этанол; 3) дистиллированная вода. Очищенные таким образом образцы хранились в эксикаторе над безводным гидроксидом калия.

На отполированных стальных пластинах, в отличие от цилиндров, выделяли рабочую

площадь поверхности, остальную часть поверхности изолировали двумя слоями химически стойкого лака. Высушивание лака проводили в сушильном шкафу при температуре 150 – 190°C в течение 1 часа, до момента начала приобретения слоем лака коричневого оттенка. Рабочую площадь поверхности на цилиндрах задавали с помощью плотно насаживаемых втулок из изоляционного материала.

Непосредственно перед использованием, подготовленные ранее образцы, обрабатывали соляной кислотой с целью удаления оксидной пленки и активации поверхности и затем электроосаждали на них слой никеля, толщиной 0,5 мкм, улучшающий адгезию стальной подложки с нанесенным, в дальнейшем, гальваническим покрытием. Электроосаждение слоя никеля проводилось в течение 1 минуты, при интенсивном перемешивании электролита и плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> [97]. Процесс никелирования протекал при комнатной температуре.

Подготовка медных образцов проводилась аналогично выше описанному способу.

Подготовка платиновых электродов заключалась в проведении химической и электрохимической очистки, непосредственно перед использованием электрода. Так платиновый электрод выдерживался при потенциале +1 В в 40%-й азотной кислоте в течение 5 мин. или более, если электрод не приобретал характерного однородного металлического блеска. После чего, с целью восстановления образовавшихся на платине поверхностных оксидов, платиновый электрод выдерживался 30 сек. в том же растворе азотной кислоты при потенциале – -0,2 В. Это являлось последним этапом подготовки платинового электрода.

Электроосаждение покрытий и электрохимические измерения проводились с использованием потенциостата/гальваностата PARSTAT 2273, позволяющего записывать, в режиме реального времени, текущие значения всех параметров электроосаждения и сохранять их в памяти компьютера для последующего анализа.

Получение гальванических покрытий проводилось, при использовании постоянного, либо импульсного тока, как в гальваностатическом, так и в потенциостатическом (потенциодинамическом) режимах. Скорости изменения потенциала будут приведены при описании конкретных экспериментов.

Процесс электроосаждения не сопровождался перемешиванием, за исключением случаев с использованием вращающегося цилиндрического или дискового электродов.

Получение покрытий Co и Co-W проводилось на образцах (пластинах) из стали Ст3 с рабочей поверхностью 4×2 см (8 см<sup>2</sup>). В электролитической ванне, в качестве которой служили химические термостойкие стаканы объемом 500 см<sup>3</sup> и 1500 см<sup>3</sup>, рабочие



электроды располагались параллельно стенкам ванны и перпендикулярно её дну.

Неподвижный катод помещался на расстоянии 4 см от неподвижного анода, роль которого выполняла графитовая пластина размером 60×40×10 мм и 120×50×10 мм для малой и большой ванны соответственно.

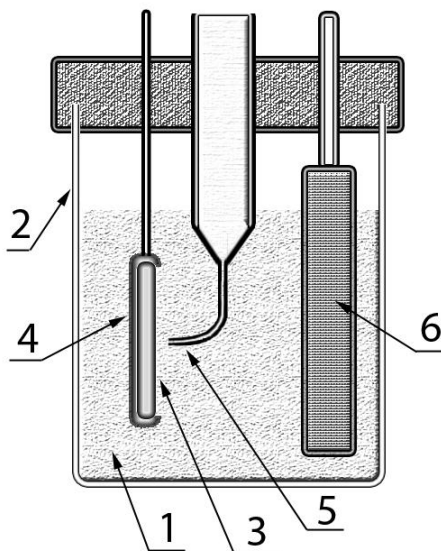


Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки для электроосаждения сплавов Co-W: 1 – электролит; 2 – стеклянный сосуд; 3 – рабочая поверхность катода; 4 – изолирующий слой лака на катоде; 5 – капилляр Лугина, KCl; 6 – графитовый анод. В случае использования ячейки с ВЦЭ неподвижный катод заменялся на ВЦЭ (см. ниже).

Собранная описанным выше способом электролитическая ванна помещалась в водяной термостат открытого типа, где поддерживалась рабочая температура 60°C в течение всего времени электроосаждения. Ранее было показано, что электроосаждение Co-W покрытий из данного электролита лучше проводить именно при этой температуре [98].

Измерения электродных потенциалов проводили как без учета, так и с учетом омической составляющей электролита.

Снятие потенциодинамических поляризационных кривых проводилось, как на подготовленных стальных пластинах, так и на платиновой проволоке с рабочей поверхностью 0,159 см<sup>2</sup>. Скорости наложения потенциала варьировали в пределах от 1 до 100 мВ/с. Кривые регистрировали при изменении потенциала от стационарного до -1,5 – -2 В. Во всех измерениях в качестве электрода сравнения использовали насыщенный

хлорсеребряный электрод. Все представленные значения соответствуют потенциалам относительно этого электрода. Наряду с потенциодинамическими измерениями фиксировали также зависимости плотности тока от времени при потенциостатическом режиме электроосаждения.

В случае постоянного тока электроосаждение проводилось в интервале плотностей тока  $0,03 - 16 \text{ А/дм}^2$  для гальваностатического режима или при потенциалах  $-0,8 - -1,5 \text{ В}$  для потенциостатического режима.

При использовании импульсного тока, электроосаждение сплавов Co-W проводилось при  $i_{cp}=1 \text{ А/дм}^2$ , где  $i_{cp}$  – средняя плотность тока при использовании импульсов. Использовался импульсный гальваностатический режим. Длительность импульса  $\tau_p$  варьировалась от 1 мксек. до 1 сек. Средняя плотность тока  $i_{cp}$  определялась как  $i_u/q$ , где  $i_u$  – плотность тока в импульсе, а  $q$  – скважность, т.е. отношение периода импульса к его длительности. Все эксперименты в импульсном режиме проводились при скважности  $q = 3$ .

Измерения выхода по току. Выход по току определялся весовым способом. Для определения выхода по току ( $\eta$ ) на стальные образцы (пластины или цилиндры), подготовленные как описано выше, их промывали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали. Последующим этапом было электроосаждение металла или сплава, для которого требовалось определить выход по току. После электроосаждения образцы снова промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались.

Среднее значение плотности тока в импульсных условиях определялось следующим образом:

$$i_{cp} = \frac{i_u}{q} \quad (2.1)$$

где  $i_u$  – плотность тока в импульсе,  $q$  – скважность (отношение длительности цикла импульса к длительности импульса или отношение суммы длительностей импульса и паузы ( $\tau_u + \tau_n$ ) к длительности импульса ( $\tau_u$ ) (рис. 2.2)).

$$q = \frac{\tau_u + \tau_n}{\tau_u} \quad (2.2)$$

Величину прошедшего заряда измеряли либо, исходя из времени электроосаждения при гальваностатическом режиме, либо на основании интегрирования кривых ток – время

при потенциостатическом включении. Поскольку использовали растворы с различными значениями рН, а осаждение проводили при различных скоростях вращения, для которых величины плотностей тока существенно различались, то и величины приращения в весе также различались (в том числе и вследствие различных значений выхода по току) и находились в интервале от 10 до 70 мг.

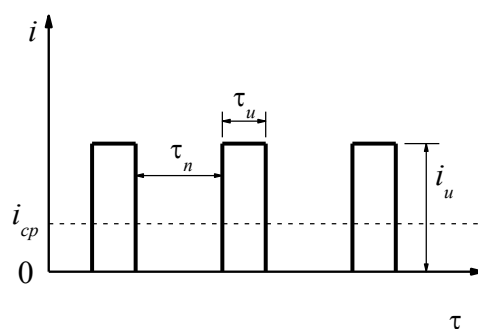


Рис. 2.2. Схема импульсного тока и обозначения.

Для расчетов теоретического выхода по току использовалось среднее значение электрохимического эквивалента – 0,311 мг/Кл. Это значение электрохимического эквивалента сплава дает ошибку определения выхода по току не более 1% при изменении состава сплава от чистого кобальта до вольфрама [78].

Измерения электропроводности электролита проводилось, как при комнатной температуре, так и при 60°C, т.е. при температуре получения сплавов Со-W. Для измерений использовался кондуктометр КЭЛ-1М2.

Измерения вязкости электролита проводились с использованием вискозиметра ВПЖ-2 с внутренним диаметром капилляра 0,73 мм и константой вискозиметра 0,02975 мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>. Измерения проводились при комнатной температуре и при 60 °С.

Определение кинематической вязкости исследуемых электролитов при 60 °С, которая оказалась равной 0,72 10<sup>-2</sup> см<sup>2</sup>/сек для электролита с вольфрамом натрия и 0,63 10<sup>-2</sup> см<sup>2</sup>/сек для электролита без вольфрама натрия, была обусловлена необходимостью расчета критерия Рейнольдса в исследуемых электролитах.

Потенциометрическое титрование проводилось с использованием иономера ЭВ-74. Концентрации ионов кобальта (II) определялась кобальта потенциометрическим методом с биметаллическими электродами [99]. В качестве электродов использовалась вольфрамовая (рабочий электрод) и платиновая (вспомогательный электрод) проволока. Раствором для потенциометрического титрования служил раствор красной кровяной соли

( $K_3[Fe(CN)_6]$ ).

Перед каждой серией экспериментов вольфрамовая проволока зачищалась наждачной бумагой и промывалась дистиллированной водой.

С целью перевода кобальта в аммиачный комплекс, непосредственно перед титрованием, поводилось разрушение исходного комплекса кобальта (существовавшего в анализируемом растворе), путем добавления к анализируемой порции раствора (5мл) большого избытка хлорида аммония (2 – 5г  $NH_4Cl$ ) и концентрированного раствора аммиака (2 – 10 мл).

Метод основан на окислении аммиачного комплекса  $Co(II)$  раствором  $Fe(III)$ . Определение осуществляли в интервале значений pH от 4 до 7. Это было связано с тем обстоятельством, что исходный раствор цитратного комплекса кобальта с борной кислотой имел  $pH \approx 4,5$ , а после добавления к нему вольфрамата натрия в концентрации, соответствующей концентрации в электролите – 6,8. Изменяли pH как добавлением раствора аммиака, так и  $NaOH$ . Как будет показано ниже, существенных изменений в определяемые значения концентраций  $Co(II)$  способ доведения раствора до определенного значения pH не вносил.

## ***2.2. Гель-хроматографическое исследование состава электролитов***

Исследование состава электролита проводилось путем его разделения на составные компоненты. Для этого использовали хроматографическую колонку диаметром 1,0 см. и высотой 108 см., с наполнителями “Molselect G-10”, “Bio-Gel P-2” и “Bio-Gel P-4”. Размеры гранул и «предел исключения» молекул из гранул для данных наполнителей представлены в табл. 2.1. [100]

Основой наполнителя “Molselect G-10” является декстран (сефадекс), а “Bio-Gel P-2” и “Bio-Gel P-4” – полиакриламид.

Данные сорбенты позволяют разделять исследуемый раствор на составные компоненты (гидратированные ионы, различные ассоциаты, комплексные соединения и т.д.) в зависимости от их молекулярной массы. Принцип работы гель-хроматографии основан на том, что молекулы веществ разделяются по размеру за счёт их разной способности проникать в поры стационарной фазы. При этом первыми, т.е. при минимальном, прошедшем через колонку, объеме носителя, выходят из колонки наиболее крупные молекулы, соответственно обладающие большей молекулярной массой, и

способные проникать в минимальное число пор стационарной фазы. Последними выходят вещества с малыми размерами молекул, свободно проникающие в поры гранул наполнителя. В отличие от других видов хроматографии, при гель-фильтрации стационарная фаза остается химически инертной и с разделяемыми веществами не взаимодействует.

Таблица 2.1

Характеристики наполнителей для гель-хроматографии

№	Наполнитель	Диаметр гранул, меш	«Предел исключения» молекул из гранул, а.е.м.
1.	Molselect G-10	180 – 240	<700
2.	Bio-Gel P-2	200 – 400	<1600
3.	Bio-Gel P-4	50 – 150	<3600

Гель-хроматографическое разделение электролитов проводилось при комнатной температуре, варьирующей в интервале 18 – 25 °С. Однако, необходимо отметить, что для каждой спланированной серии разделений температура наполнителя поддерживалась практически постоянной с отклонениями, не превышающими 1°С.

Для прокачивания носителя, через хроматографическую колонку, использован перистальтический насос “Peristaltic Pump P-3”. Скорость потока носителя через колонку для каждого из экспериментов находилась в пределах 34,8 – 44,4 мл/час и была постоянной на протяжении всего эксперимента.

Объем вносимого в колонку образца составлял 1,2% от ее полного объема. Выходящий из хроматографической колонки раствор разделялся на фракции, которые в дальнейшем использовались в оптических измерениях. Время сбора каждой фракции составляло 2 мин.

Спектры фракций снимали в ультрафиолетовой и видимой частях спектра на двулучевом спектрофотометре “Specord M 40”.

В последующих экспериментах, в которых элюентом являлась вода, хроматографическая колонка и спектрофотометр “Specord M 40” были объединены в единую установку. Таким образом, была реализована схема эксперимента с проточной кюветой, что повысило точность хроматограмм, исключив ошибки, возникающие на хроматограммах при отборе отдельных фракций. Также это позволило проводить измерения оптической плотности с интервалом 1 мин.

Для построения зависимостей оптической плотности от объема пропущенного носителя, выбирали значения оптической плотности при постоянной длине волны, соответствующей максимальному поглощению растворов фракций в рассматриваемой части оптического спектра.

#### Количественное определение кобальта.

Для количественного определения кобальта в электролитах использовался калориметрический метод, основанный на определении ионов  $\text{Co}^{2+}$  с нитрозо-Р-солью (1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонат натрия) с использованием ФЭК.

Суть метода состоит в окислении  $\text{Co}^{+2}$  до  $\text{Co}^{+3}$ , в кислой среде (ацетатный буферный раствор), и образовании последним внутрикомплексного соединения с нитрозо-Р-солью (красный цвет).

Комплекс не образуется при рН ниже 2,5; оптимальные величины рН лежат в пределах от 5 до 6. Нагревание раствора ускоряет процесс образования комплекса. В отличие от комплексов других тяжелых металлов, легко разрушающихся сильными кислотами, комплекс кобальта с нитрозо-Р-солью не разрушается минеральными кислотами

Максимум поглощения растворов данного комплекса лежит в видимой области спектра при 420 нм; однако при этой длине волны раствор нитрозо-Р-соли также сильно поглощает свет. Поэтому оптическую плотность измеряли при 525 нм.

*Ход определения:* К анализируемому раствору приливали 5 мл 50% раствора уксуснокислого натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и кипятили 3–5 минут. Затем добавляли 10 мл 0,1% раствора нитрозо-Р-соли и снова кипятили 1 минуту для образования комплексного соединения кобальта с нитрозо-Р-солью. После охлаждения раствор перемещался в мерную колбу (100 мл), объем раствора, которой доводился водой до метки.

Оптическую плотность раствора измеряли на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (540 нм) в кювете 50 мм. В качестве раствора сравнения использовалась вода.

Применимость выше описанного метода для количественного определения кобальта в использованных в данной работе системах подтверждена в табл. 2.2, в которой представлено исходное содержание кобальта (пересчитано на металл), содержащегося в анализируемой пробе электролита, внесенной в хроматографическую колонку для гель-фильтрации, и суммарное содержание  $\text{Co}$ , рассчитанное по результатам анализа фракций, полученных при гель-фильтрации анализируемого образца.

#### Количественное определение вольфрама.

Для количественного определения вольфрама в электролитах использовался calorиметрический роданидный метод определения  $WO_4^{2-}$ -ионов в смеси с высоким содержанием ионов кобальта (II).

Суть метода состоит в химическом восстановлении вольфрама (VI) до вольфрама (V) в присутствии роданид-ионов, следствием чего является образование комплексного соединения желтого цвета (вольфрама (V) с роданид-ионом). В качестве химического восстановителя использовалась смесь олова (II) и титана (III) в 3 – 4 М соляной кислоте.

Хлорид олова (II)  $SnCl_2$  использовался в виде раствора, приготовленного растворением 45 г хлорида олова (II) в 50 мл концентрированной соляной кислоты и последующим добавлением, в полученный раствор, 50 мл воды. Хлорид титана (III) – 15 % раствор  $TiCl_3$ . Роданид калия KCNS – 20% раствор.

*Ход определения:* К анализируемому раствору прибавляли 10 мл концентрированной соляной кислоты HCl, 5 мл раствора хлорида олова (II)  $SnCl_2$ , 0,2 мл раствора титана (III)  $TiCl_3$ . Смесь нагревали на горячей водяной бане в течение 5 минут, затем охлаждали и добавляли в нее 5 мл раствора роданида калия KCNS, по истечении 15 мин смесь разбавляли водой до 50 мл (мерная колба). Измерение оптической плотности раствора проводилось в кювете с толщиной слоя 50 мм при длине волны 440 нм.

Применимость выше описанного метода для количественного определения вольфрама в использованных в данной работе системах подтверждена в табл. 2.2, в которой представлено исходное содержание вольфрама (пересчитано на металл), содержащегося в анализируемой пробе электролита, внесенной в хроматографическую колонку для гель-фильтрации, и суммарное содержание W, рассчитанное по результатам анализа фракций, полученных при гель-фильтрации анализируемого образца.

Таблица 2.2

Содержание кобальта и вольфрама (по металлу, мг) в фракциях электролита полученных при гель-фильтрации с использованием в качестве элюента буферной системы цитрат натрия – лимонная кислота – борная кислоты.

Условия гель-фильтрации	Co			W		
	pH=5	pH=8	pH=7	pH=5	pH=8	pH=7
Количество проанализированных проб	15	15	19	15	15	19
Внесено в колонку (мг)	11,79	11,79	11,79	36,77	36,77	36,77
Обнаружено (мг)	10,49	11,21	9,63	28,65	18,62	36,18
$\Delta m$ (мг)	1,30	0,58	2,16	8,12	18,15	0,59

Неполное обнаружение Co при pH=7 и вольфрама при pH = 5 и 8 объясняется тем, что

не все фракции были исследованы на содержание  $\text{Co}^{+2}$  и соответственно  $\text{WO}_4^{2-}$ . Вероятно некоторое количество ионов кобальта и вольфрама выходит из колонки при больших объемах элюирования, чем взятые для анализа.

### **2.3. Методика исследования электроосаждения с использованием вращающегося цилиндрического электрода**

Выбор цилиндрического электрода для исследования электроосаждения, вместо вращающегося дискового электрода (ВДЭ), обусловлен тем, что в процессе электроосаждения  $\text{Co-W}$  сплава или  $\text{Co}$  происходит сильное выделение водорода и при использовании, в интересовавшем нас интервале скоростей, ВДЭ, направленного рабочей поверхностью вниз, ко дну электрохимической ячейки, происходит блокирование части рабочей поверхности выделяющимся газом. И, как следствие, активная поверхность электрода не контролируемо уменьшалась, что приводило к работе электрода при больших, чем задавалось режимом, и варьирующих во времени плотностях тока.

Исследование процесса электроосаждения осуществлялось с использованием ВЦЭ из стали Ст3, форма которого приведена на рис. 2.3. Высота рабочей поверхности ВЦЭ  $h$  была равна 15 мм при радиусе его  $r$ , равном 5 мм. Общая видимая площадь ВЦЭ  $4,7 \text{ см}^2$ . Остальная часть поверхности изолирована. Диаметр изоляции  $a$  в верхней и нижней частях был равен 22 мм. Высота изоляции  $l = 25 \text{ мм}$ .

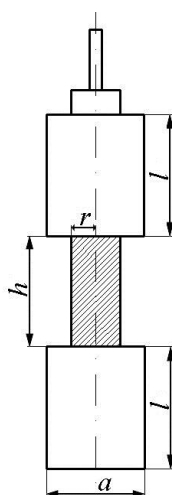


Рис. 2.3. Схема ВЦЭ. Пояснения в тексте.

Скорости вращения ВЦЭ изменялись от 0,3 до 165 об/мин., что соответствовало



изменению числа Рейнольдса от 1 до 600.

Число Рейнольдса, определяющее момент перехода от ламинарного течения к турбулентному, рассчитывалось по формуле:

$$\text{Re} = \frac{\omega r^2}{\nu}, \quad (2.3)$$

где  $\omega$  – частота вращения цилиндра,  $\text{сек}^{-1}$ ,  $r$  – радиус ВЦЭ,  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $\text{см}^2/\text{сек}$ ). Известно, что турбулентный режим на ВЦЭ достигается при  $\text{Re} \sim 200$ . [101 – 103]

Применительно к используемым в данной работе электролитам, температуре электроосаждения ( $60^\circ\text{C}$ ) и геометрии ВЦЭ, – это означает, что переход к турбулентному режиму течения, для которого характерна равнодоступность поверхности электрода вдоль его поверхности при диффузионном режиме, и известны расчетные соотношения для определения толщин гидродинамического пограничного слоя и предельных диффузионных токов [101, 102], будет наблюдаться при скоростях вращения цилиндрического электрода, равных 45-50 об/мин.

Однако необходимо отметить, что использование в нашем случае меньших скоростей вращения также было необходимо, поскольку позволяло обеспечивать равномерность осажденных слоев, так как анод располагался только с одной стороны цилиндра.

При использовании ВЦЭ регистрировали потенциостатические и потенциодинамические поляризационные кривые при различных скоростях вращения ВЦЭ. Скорости наложения потенциала варьировали в пределах от 1 до 100 мВ/с. Кривые регистрировали при изменении потенциала от стационарного до -1,5 – -2 В. Во всех измерениях в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Все представленные значения соответствуют потенциалам относительно этого электрода. Наряду с потенциодинамическими измерениями фиксировали также зависимости плотности тока от времени при потенциостатическом режиме электроосаждения.

Измерения электродного потенциала проводили как без учета, так и с учетом омической составляющей.

На рис. 2.4 представлена схема расчета омического падения напряжения между поверхностью ВЦЭ и концом капилляра Лугина. Для геометрии, представленной на рис. 2.4, и значений  $\chi$  использованного электролита, а также для  $l = 1,5$  см,  $r_1 = 0,5$  см и  $r_2 = 2,3$  см рассчитывали величину сопротивления на расстоянии  $r_2 - r_1$  от поверхности цилиндра ( $r_1 = 0,5$  см):

$$R = \frac{2.3}{\chi \cdot l \cdot 2\pi} \cdot \lg \frac{r_2}{r_1} \quad (2.4)$$

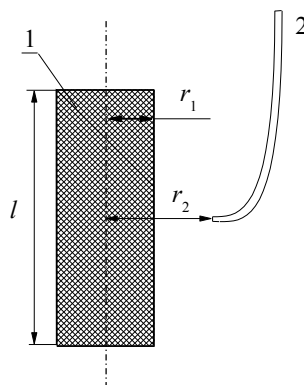


Рис. 2.4. Схема и обозначения ВЦЭ (1) и капилляра Лугина (2).

Для нашего электролита в этих условиях омическая составляющая измеренного потенциала была равна  $R_{ом}S = 8,64 \text{ ом см}^2$  ( $S$  – рабочая площадь поверхности цилиндра). Омическое падение потенциала рассчитывали по закону Ома  $\Delta E_{ом} = iRS$ . Полученное значение вычиталось из общего значения измеренной поляризации при соответствующей плотности тока.

Анодом служила графитовая пластина  $60 \times 40$  мм толщиной 10 мм. Использованы два варианта измерений: с разделенными и неразделенными анодным и катодным пространствами. В первом случае анод помещали в отдельной ячейке, соединенной с катодом солевым мостиком, заполненным 20% раствором сульфата натрия, а во втором катод и анод располагались в одной ячейке, на среднем расстоянии 3 см, так, чтобы ось вращения цилиндра была параллельна плоскости анода.

Все эксперименты по электроосаждению покрытий и электрохимические измерения с использованием вращающегося цилиндрического электрода проводились при температуре  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  [98].

#### **2.4. Методы исследования состояния поверхности и состава сплава**

В работе были использованы следующие методы анализа состава и морфологии получаемых сплавов Co-W:

а) сканирующая электронная микроскопия (SEM) с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA, либо сканирующего электронного микроскопа

Philips XL 30 FEG;

б) локальный микрорентгеноспектральный анализ с использованием системы определения химического состава INCA Energy EDX для определения элементного состава (использовали для определения состава сплавов Co-W). Положительной особенностью применявшегося метода является возможность осуществления анализа на площади участка диаметром в 1-2 мкм глубиной до 2 мкм. Анализ проводили в трех или более точках каждого образца. Для серии измерений рассчитывали средние значения, которые вместе со стандартными отклонениями приведены ниже.

в) для контроля фазового состояния и кристаллического состояния использовался рентгенофазовый анализ. Дифрактограмму снимали на дифрактометре ДРОН-3М на  $\text{CoK}_\alpha$  – излучении (Fe – фильтр,  $\Theta/2\Theta$  метод).

## ***2.5. Методы исследования механических свойств поверхности после электроосаждения***

Микротвердость. Микромеханические параметры (микротвердость по вдавливанию  $H_V$  и склерометрическую микротвердость  $H_s$ ) определяли на микротвердомере ПМТ-3. Нагрузки  $P$ , приложенные к алмазному индентору Виккерса, варьировали в пределах 0,5–1,0 Н (50 – 100г.). Испытания проводили при комнатной температуре. Значения микротвердости определяли, применяя известные формулы [104]. Для квазистатического вдавливания  $H_V = 1854P/d^2$ ; и для склерометрических испытаний (метод царапания) –  $H_s = 1000P/a^2$ , где  $d$  – диагональ отпечатка, мкм;  $a$  – ширина царапины, мкм. Окончательные значения микротвердости для каждой конкретной нагрузки оценивались как среднее от измерения 10–15 отпечатков (в зависимости от разброса данных) либо 5 царапин.

Нанотвердость и модуль эластичности измеряли с помощью нанотвердомера CSM, при нагрузке на индентор 2 – 200 мН. Использовался индентор Берковича. Линейная скорость наложения и уменьшения нагрузки на индентор была соответственно 4 и 400 мН/мин. Конечным значением нанотвердости являлось среднее, полученное в результате не менее 5 повторных измерений.

Шероховатость поверхности после электроосаждения измеряли с помощью профилограф-профилометра Surftronic Taylor Hobson (GB) Измерения  $Ra$  осуществляли на базе в 0,8 мм в нескольких точках. Либо с помощью бесконтактного интерферометра

белого света WYKO NT 3300. Интерферометр использовался также для определения объема трека износа покрытия после теста трения.

Трибологические исследования с использованием трибометра МТМ.

Исследование электроосажденных покрытий на износ проводили в условиях сухого трения. Возвратно-поступательное движение передавалось на образец, в то время как контртело было неподвижно. В качестве контртела использовался корундовый шар диаметром 10 мм, обладающий модулем упругости 300ГПа. Трение проводили при нагрузке 2 ньютона и длине трека 100 мкм. Частота возвратно-поступательного движения составляла 10 Гц. Число циклов трения составляло 10 000.

Все измерения проводились в окружающей среде при  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и относительной влажности 50%. Непосредственно перед тестом на износ каждый образец промывался этанолом и высушивался струей сухого воздуха. По завершении теста, перед измерением профиля трека износа, образец промывался в этаноле в ультразвуке, с целью удаления образовавшихся при износе частиц, и высушивался.

## ***2.6. Импедансные измерения***

Все импедансные измерения проводились с помощью системы  $\mu$ AUTOLAB III, используя трех-электродную ячейку и программное обеспечение FRA 4.9. Годографы электрохимического импеданса снимались в интервале частот 8000 до 0.1 Гц. В некоторых случаях, например, при относительно высоких катодных потенциалах имело место интенсивное выделение водорода, и спектр импеданса без помех при низких частотах было трудно записать, поэтому для анализа использовались данные не ниже 1 Гц.

Рабочий электрод был сделан из кобальтовой проволоки (Alfa Aesar, чистота  $\geq 99.9\%$ ) диаметром 1,5 мм. Торцев вышупованной проволоочки использовался в качестве рабочей поверхности, а остальная часть изолировалась термокембриком. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе KCl. Анодом служила платиновая проволока. Перед каждым экспериментом рабочая поверхность полировалась и промывалась.

Непосредственно перед каждым измерением импеданса электрод выдерживался 2 мин в электролите при исследуемом потенциале с целью покрытия слоем Co или Co-W.

### **3. ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ Co-W ПОКРЫТИЙ**

Электроосаждение Co-W сплавов-покрытий представляет собой сложный многостадийный процесс, протекающий на поверхности электрода. И, следовательно, такой процесс, а также все его стадии находятся в прямой или косвенной зависимости от параметров электроосаждения (плотность тока, потенциал, скважность и др.), т.е. являются их функцией. Однако, возможность наличия и направление развития этого процесса (его механизм) однозначно и полностью определяется химическим составом электролита.

Учитывая вышесказанное, для исследования химического состава электролита был использован метод гель-хроматографии. Так как он позволяет сепарировать исследуемый раствор на его составные компоненты (комплексные ионы и их исходные компоненты, ассоциаты и т.д.), основываясь на стерических эффектах (геометрические размеры молекул) и, следовательно, косвенно на молекулярной массе молекул.

#### ***3.1. Гель-хроматография с использованием в качестве элюента буферной системы цитрат натрия – лимонная кислота – борная кислота***

Данный раздел посвящен гель-хроматографии, в которой элюентом являлась буферная система цитрат натрия – лимонная кислота – борная кислоты. Такой выбор состава элюента был обусловлен стремлением обеспечить в процессе хроматографии условия, эквивалентные условиям в электролите и т. о. оказывать минимально возможное влияние на комплексные соединения, сформировавшиеся в электролите, компонентами которых являются ионы кобальта, вольфрамата и цитрата. Однако, как выяснилось в ходе экспериментов, наличие большого и, поддерживаемого постоянным, избытка цитрат-ионов в процессе хроматографии, приводило к «докомплексобразованию» или реструктурированию, а возможно и объединению в более крупный комплекс, уже имеющихся, в анализируемой пробе комплексных соединений. Подтверждением этого является отсутствие относительно большого смещения (подобно рис. 3.2.2.) пика (в сторону меньших объемов) при увеличении объема пробы, вносимой в

хроматографическую колонку от 1 до 3 мл (рис. 3.1.1.).

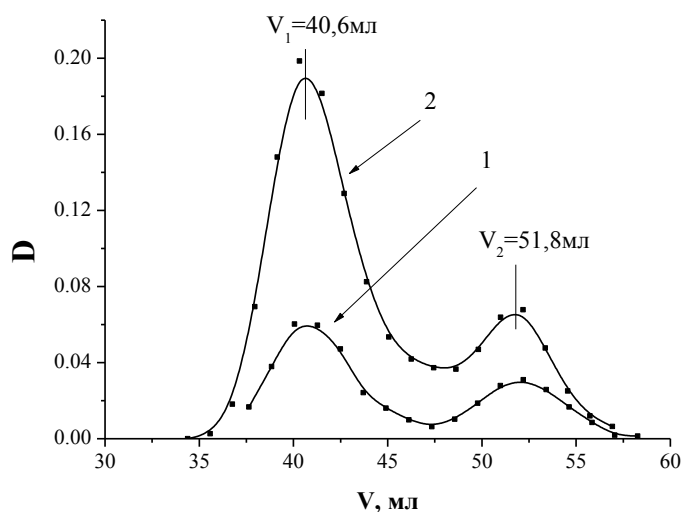


Рис. 3.1.1. Хроматограммы электролита с pH = 7, полученные при длине волны 514 нм, при объеме вносимой пробы, равном 1(1) и 3(2) мл соответственно.

Такое преобразование в растворе является следствием увеличения соотношения концентраций [цитрат-ионы]/[ионы кобальта] для каждого конкретного компонента, по мере его выделения (извлечения) из анализируемой пробы. Результатом такого процесса является увеличение, до предельно возможных в данных условиях величин, молекулярной массы комплекса в ходе его продвижения по хроматографической колонке. С целью предотвращения подобного развития событий было решено использовать в качестве элюента дистиллированную воду (см. пункт 3.2).

В качестве сорбента выступал Bio-Gel P2, характеризующийся «пределом исключения» молекул из гранул равным 1600 а.е.м.

Для гель-хроматографического разделения были использованы электролиты с одинаковыми концентрациями исходных соединений, но с разными значениями pH. Электролит для электроосаждения готовился стандартным способом и после приготовления характеризовался pH ≈ 7,0. После чего, в двух, случаях его pH корректировалась добавлением NaOH или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до необходимого значения, равного 8,0 и 5,0 соответственно.

На рис. 3.1.2. представлены хроматограммы электролитов, используемых для получения Co-W сплавов-покрытий, со значениями pH равными 5, 7 и 8. Длина волны, при которой снимались спектры поглощения, равна 514 нм, что соответствует красно-сиреневой окраске раствора. Таким образом, на спектрах отображены только окрашенные

компоненты электролита, а именно, простые либо комплексные соединения, в состав которых входит кобальт. Остальные соединения и их производные при данной длине волны не поглощают.

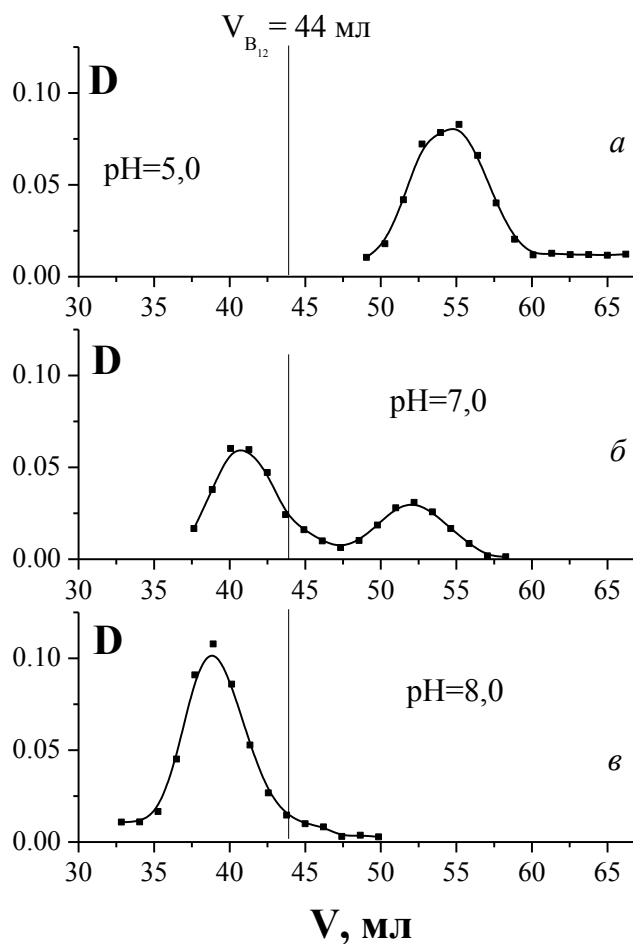


Рис. 3.1.2. Влияние рН на состав комплексов электролита. Хроматограммы получены при длине волны 514 нм для электролитов с рН равными 5,0 (а); 7,0 (б); 8,0 (в). Вертикальная линия соответствует объему удерживания витамина В<sub>12</sub>. Свободный объем колонки равен 28 мл.

Полученные данные (рис. 3.1.2.) указывают на то, что кобальт присутствует в электролите только в виде комплексных соединений, т.е. в электролите, независимо от его рН, не существует ионов кобальта в виде аквакомплекса ( $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ), который может образоваться из сульфата кобальта, используемого для приготовления электролита.

Пик аквакомплекса кобальта наблюдался при прошедшем объеме носителя равном  $\approx 67$  мл. Следовательно, даже в случае электролита с рН = 5, где в состав электролита входят только наиболее низкомолекулярные комплексы, аквакомплекс кобальта отсутствует. Вероятнее всего в электролите с рН = 5 кобальт присутствует в виде

низкомолекулярного цитратного комплекса или группы низкомолекулярных цитратных комплексов кобальта.

При увеличении рН от 5,0 до 8,0 происходит кардинальное изменение химического состава электролита. Явно прослеживается существенное увеличение молекулярной массы, входящих в состав электролита комплексов.

Использование витамина В<sub>12</sub> в качестве реперного вещества, обладающего молекулярной массой 1355,37 г/моль и характеризуемого объемом удержания (на данной хроматографической колонке) равным 44 мл ((рис. 3.1.2.) вертикальная линия), позволило качественно оценить молекулярную массу комплексных соединений (содержащих кобальт) в электролите с рН = 8,0. Учитывая, что свободный объем колонки равен 28 мл (определен с использованием белка BSA) и объем удержания витамина В<sub>12</sub> равен 44 мл, можно утверждать, что молекулярная масса комплексных соединений, соответствующих пику с объемом удержания 40,7 мл, немного превышает 1400 г/моль.

Необходимо отметить, что пики комплексных соединений, характеризуемые объемами удержания 40,7 мл (рН = 7,0) и 38,8 мл (рН = 8,0) соответствуют одному и тому же комплексному соединению. А смещение данного пика при рН = 8, в сторону меньших объемов удержания, вызвано увеличением концентрации этого комплексного соединения, а также, ошибкой, вызванной усадкой (уплотнением) сорбента колонки. Подобное смещение всегда наблюдается при увеличении концентрации (количества) вещества, вносимого в хроматографическую колонку (см. рис. 3.1.1.).

Итогом всего вышесказанного является то, что электролиты с рН = 5,0 и рН = 8,0 представляют собой противоположные крайние состояния электролита, а при рН = 7,0 электролит находится в переходном состоянии.

При рН = 5,0 формируются низкомолекулярные комплексные соединения кобальта с цитратом. Форма пика (широкий с плоской вершиной) указывает на наличие двух или более цитратных комплексов кобальта, незначительно различающихся по молекулярным массам.

При рН = 7,0 формируются как низкомолекулярные соединения кобальта с цитратом, так и их высокомолекулярные комплексные соединения, возможно включающие в свой состав вольфрам. Интенсивность пика, с объемом удерживания  $\approx$  52 мл, снижается по сравнению с соответствующим пиком при рН = 5, что указывает на снижение концентрации этих кобальт-цитратных комплексов. Форма пика также указывает на наличие двух или более цитратных комплексов кобальта, незначительно различающихся по их молекулярным массам. Однако доля комплексов с большей молекулярной массой, в



пределах данного пика, существенно повышается. Пик, с объемом удержания  $\approx 40,7$  мл состоит из двух комплексных соединений, о чем свидетельствует пологий «хвост» (см. также рис. 3.1.3.). Материалом для их формирования являются комплексные соединения из пика с объемом удержания  $\approx 52$  мл, что и вызывает снижение его интенсивности.

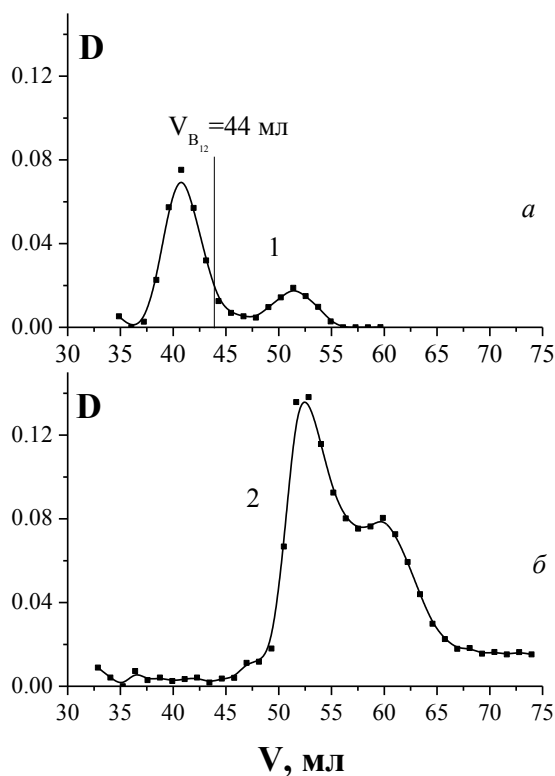


Рис. 3.1.3. Хроматограммы для электролита, не содержащего вольфрам (1) и электролита, не содержащего кобальт (2), полученные при длине волны 514 нм (а) и 285 нм (б) соответственно. Вертикальная линия соответствует пику выхода витамина  $B_{12}$ . Свободный объем колонки равен 28 мл.  $pH = 7,0$ .

При  $pH = 8,0$  формируются только высокомолекулярные комплексные соединения кобальта с цитратом, а, возможно, и с вольфрамом. Пик, с объемом удержания  $\approx 38,8$  мл состоит из двух комплексных соединений, о чем свидетельствует пологий «хвост». Пик с объемом удержания  $\approx 52$  мл исчезает.

На рис. 3.1.3. представлены хроматограммы для электролита, не содержащего кобальт и электролита, не содержащего вольфрам, полученные при длине волны 514 нм и 285 нм соответственно. Данные этих хроматограмм подтверждают сложность состава электролита и показывают, что каждый из ионов металлов, независимо от наличия или отсутствия второго, образует комплексы с цитрат-ионом.

Хроматограмма электролита, не содержащего кобальт, регистрировалась в ультрафиолетовой области спектра (285 нм), вследствие отсутствия окраски у электролита.

Зафиксировано образование (в данных условиях) двух низкомолекулярных цитратных комплексов вольфрама с объемами выхода  $\approx 52$  мл и  $\approx 60$  мл.

Хроматограмма электролита, не содержащего вольфрам, практически полностью копирует хроматограмму полного электролита (рис. 3.1.2.) при  $\text{pH} = 7$ , тем самым подтверждая все сказанное выше. Различие заключается только в том, что пик ( $\approx 40,7$  мл) хроматограммы электролита, не содержащего вольфрам, соответствует одному комплексному соединению, а тот же пик на хроматограмме полного электролита соответствует двум соединениям (см. «хвост» пика).

Хроматограмма электролита, не содержащего вольфрам, показывает, что причиной, и, соответственно, необходимым условием, образования высокомолекулярных комплексов в растворе является наличие кобальта.

### ***3.2. Гель-хроматография с использованием в качестве элюента воды***

С целью подавления побочных процессов в ходе хроматографии (см. выше) было решено отказаться от использования буферной смеси и использовать в качестве элюента дистиллированную воду.

Предметом исследования остались те же электролиты, что и раньше, приготовленные по описанному выше способу.

Наибольшее отличие заключается в том, что проведена замена сорбента Bio-Gel P2 на Bio-Gel P4, обладающий большим «пределом исключения» молекул из гранул, равным 3600 а.е.м. Это позволило снизить вероятные ошибки при работе с соединениями, чья молекулярная масса выше 1000 а.е.м.

Особенностью приведенных ниже хроматограмм является то, что большинство из них регистрировались в ультрафиолетовой части спектра при длине волны 270 нм. Такой выбор сделан не случайно и объясняется наличием более интенсивного сигнала (см. рис. 3.2.1.), от растворенных в элюенте веществ, а также и тем, что появляется возможность регистрировать наличие, и проводить количественную оценку, соединений, не обладающих поглощением в видимой области спектра. Полученные таким образом хроматограммы содержат больший объем информации, по сравнению с хроматограммами,

полученными в видимой области, хотя и у тех и у других есть свои преимущества.

Дальнейшее уменьшение длины волны не всегда оправдано, т.к. некоторые компоненты электролита обладают слишком сильным поглощением в этой области спектра, и как результат регистрация хроматограммы становится невозможной.

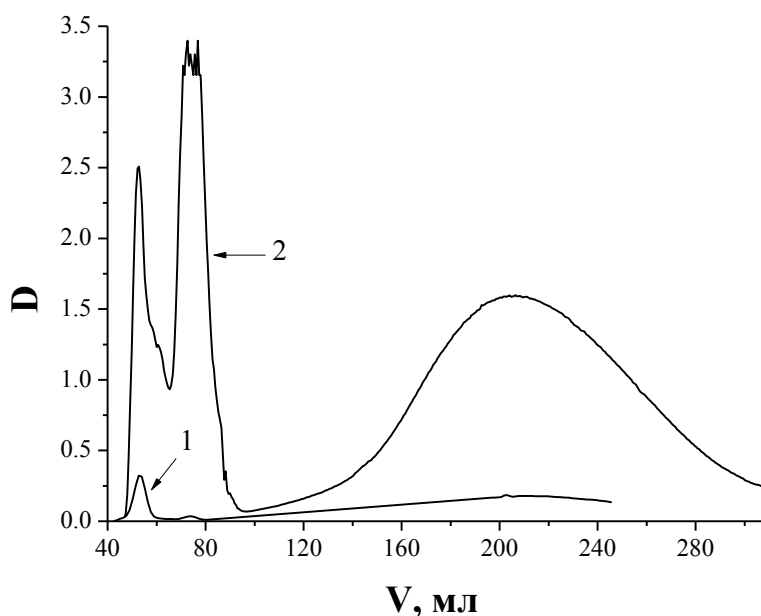


Рис. 3.2.1. Влияние диапазона регистрации хроматограммы на интенсивность получаемого сигнала. 1 – видимая область (514 нм); 2 – ультрафиолетовая область (270 нм).

На рис. 3.2.2. приведены хроматограммы, полученные при 270 нм для электролита с рН = 8, показывающие влияние объема пробы, внесенной в колонку, на величину смещения пиков хроматограммы в сторону меньших объемов удержания.

На рис. 3.2.3. представлены хроматограммы электролитов с разными значениями рН, равными 5, 7, и 8. В некоторой степени, данные хроматограммы, похожи на хроматограммы, показанные на рис. 3.1.2. Однако, в отличие от предыдущих, четко видно наличие небольших количеств соединений с большими объемами удерживания (наличие так называемого «хвоста»). Эти соединения присутствуют при всех значениях рН электролита и могут содержать как кобальт (при таких больших степенях разбавления практически отсутствует сигнал, при регистрации в видимой области спектра) и вольфрамат, так и другие низкомолекулярные комплексы или даже индивидуальные компоненты электролита, используемые при его приготовлении. Данные «хвосты» не могут принадлежать цитрат-иону или борной кислоте, так как растворы этих соединений

обладают 100 % пропусканием при длине волны 270 нм. Вероятнее всего, что зарегистрированные «хвосты» формируются в процессе движения пробы по колонке вследствие разрушения нестабильных комплексных соединений (элюентом является вода), сформировавшихся ранее в электролите.

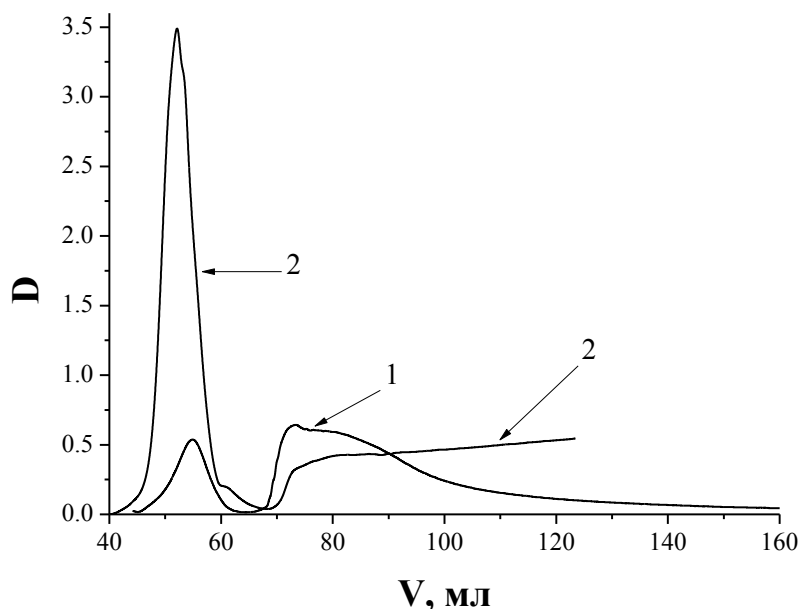


Рис. 3.2.2. Влияние объема пробы, внесенной в колонку, на смещение пиков хроматограммы электролита с  $pH = 8$ , полученной при длине волны 270 нм и объеме вносимой пробы равном 1 (1) и 3 (2) мл соответственно.

Приведенные хроматограммы подтверждают, что электролиты с  $pH = 5,0$  и  $pH = 8,0$  представляют собой противоположные крайние состояния электролита, характеризующиеся соответственно комплексными соединениями с относительно низкой и высокой молекулярной массой, а при  $pH=7,0$  электролит находится в переходном состоянии, когда присутствуют и первые и вторые.

При  $pH=5,0$  формируются низкомолекулярные кобальт-цитратные и вольфрамат-цитратные комплексные соединения, которые сконцентрированы в пике с объемом удерживания  $\approx 68$  мл. Форма пика указывает на наличие двух или более комплексов, незначительно отличающихся по молекулярным массам. Таким образом, электролит представляет собой достаточно однородную по молекулярным массам смесь комплексных соединений.

При  $pH = 7,0$  на хроматограмме присутствуют три пика (рис. 3.2.3. , 3.2.5.). Первый пик характеризуется объемом удерживания  $\approx 56$  мл и состоит из высокомолекулярных цитратов кобальта и гетерополиядерного кобальт-вольфрам-цитратного комплексного

соединения.

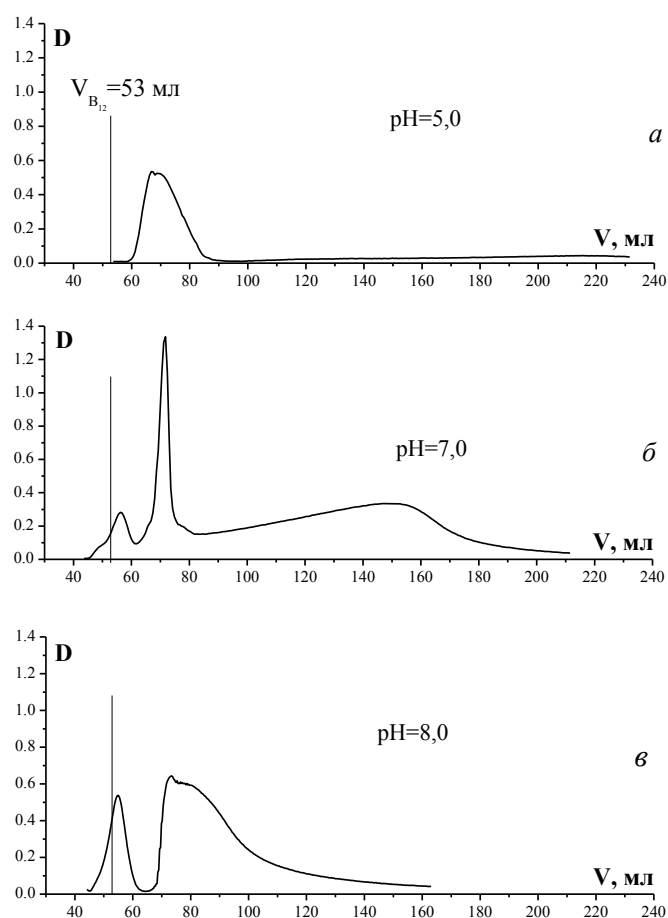


Рис. 3.2.3. Влияние рН на состав комплексов электролита. Хроматограммы полученные в ультрафиолетовом диапазоне спектра при длине волны 270 нм для электролитов с рН равными 5,0 (а); 7,0 (б); 8,0 (в). Вертикальная линия соответствует пику выхода витамина В<sub>12</sub>. Свободный объем колонки равен 34 мл.

Второй пик (объем удерживания  $\approx 72$  мл) состоит из комплексов с меньшей молекулярной массой. Форма пика также указывает на наличие двух или более цитратных комплексов кобальта и (или) вольфрама, незначительно различающихся по молекулярным массам. Однако следует отметить, что доля более высокомолекулярных комплексов, в пределах данного пика, существенно повышается. Причем наблюдается преимущественный синтез одного соединения.

Третий пик характеризуется большим объемом удерживания  $\approx 148$  мл. И состоит из комплексов вольфрамата с цитрат-ионом, что следует из сопоставления хроматограмм на рис. 3.1.2. и рис. 3.2.3. для электролита с рН = 7,0.

При рН = 8,0 на хроматограмме регистрируются два пика (рис. 3.2.3., 3.2.5.). Первый

пик характеризуется объемом удерживания  $\approx 56$  мл и по своему качественному составу идентичен первому пику при  $\text{pH} = 7,0$  с той лишь разницей, что содержит более высокую концентрацию комплексов (интенсивность пика растет). Состоит из высокомолекулярных кобальт-цитратных комплексных соединений, а также может содержать гетерополиядерное кобальт-вольфрам-цитратное комплексное соединение.

Максимум второго пика соответствует объему удерживания  $\approx 73 - 78$  мл. Форма пика (широкий с плоской вершиной) указывает на серию кобальт-цитратных и вольфрамат-цитратных комплексных соединений, обладающих близкими значениями молекулярной массы.

При переходе от  $\text{pH} = 7,0$  к  $\text{pH} = 8,0$  :

- происходит снижение интенсивности пика при  $\approx 73$  мл. Вероятно, комплексное соединение соответствующее данному пику расходуется на формирование комплексных соединений с большей молекулярной массой, характеризующихся первым пиком (объем удерживания  $\approx 56$  мл).
- наблюдается полное исчезновение третьего пика, наблюдаемого в электролите при  $\text{pH} = 7,0$  (объем удерживания  $\approx 148$  мл). Все его содержимое (преимущественно вольфрамат-цитратные комплексы) расходуется на образование более высокомолекулярных комплексных соединений, входящих в состав первого (объем удерживания  $\approx 56$  мл) и второго (объем удерживания  $\approx 78$  мл) пиков.

Анализ хроматограмм, полученных в ультрафиолетовой части спектра наглядно показывает сложность состава электролитов, а также подтверждает, сделанный ранее, вывод о том, что при увеличении  $\text{pH}$  от 5,0 до 8,0 происходит кардинальное изменение химического состава электролита, т.е. происходит существенное увеличение молекулярной массы, входящих в состав электролита комплексов. И позволяет распространять его не только на комплексные соединения, содержащие кобальт, но и на комплексные соединения содержащие вольфрам.

Стоит отметить, что пик, характеризуемый объемом удерживания  $\approx 56$  мл, при  $\text{pH} = 7,0$  и  $\text{pH} = 8,0$  состоит из одних и тех же комплексов в разной концентрации, характеризующихся молекулярной массой около 1200 г/моль.

Приблизительная оценка молекулярной массы соединений с объемом удерживания  $\approx 56$  мл (рис. 3.2.3.), и последующий анализ литературы позволили предположить, что в состав комплексов может входить комплексное соединение кобальта –  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ , имеющее подобную кубу структуру, в которой в вершинах куба расположены 4 атома

кобальта и 4 атома кислорода (рис. 3.2.4. б). Используя метод, описанный в [105] был проведен синтез аналогичного комплекса (структура которого расшифрована [105]), которому соответствует объем удерживания 57 мл. Это достаточно хорошо соответствует первому пику на хроматограммах электролитов с рН = 7,0 и рН = 8,0 (рис. 3.2.3.). Однако, анализ хроматограмм и количественный анализ содержимого пика (см. ниже) указывают на то, что этот пик не может состоять только из одного комплексного соединения и должен включать в свой состав комплексные соединения, содержащие вольфрам. Наличие небольшого смещения (1 мл) объема удерживания  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$  по отношению к объему удерживания первого пика (рис. 3.2.3.) свидетельствует о наличии, по меньшей мере, еще одного комплексного соединения с большей молекулярной массой.

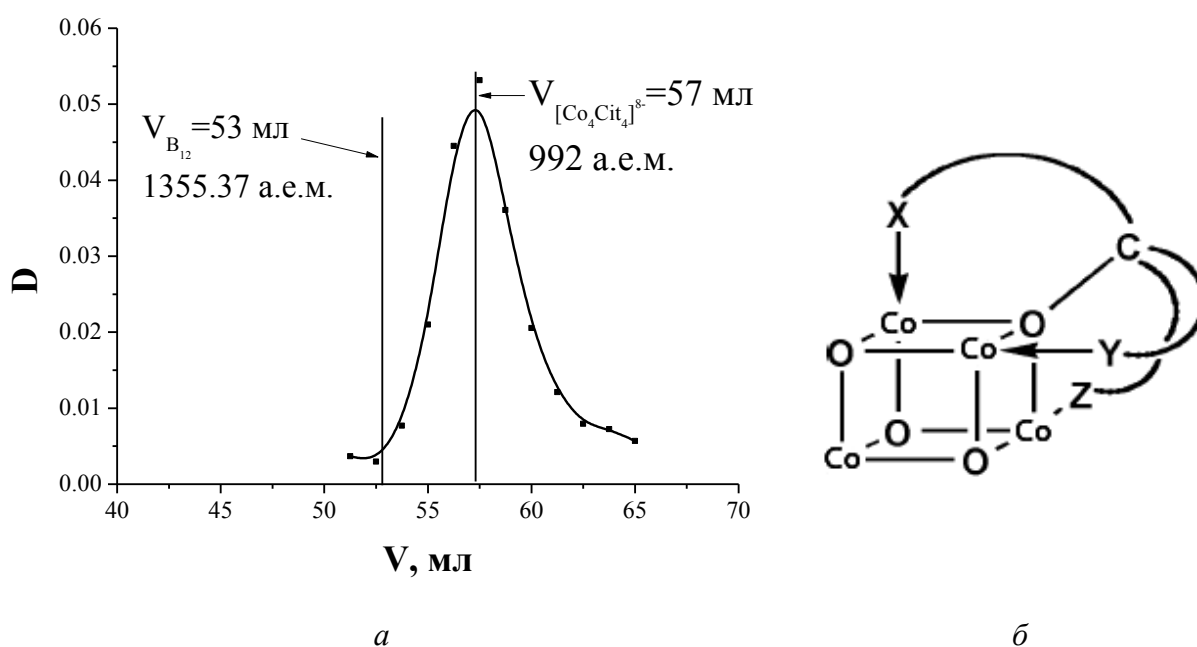


Рис. 3.2.4. Хроматограмма, полученная при длине волны 532 нм, синтезированного 4-х ядерного цитрата кобальта ( $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ ) (а). Показано пространственное строение комплекса и позиционирование лиганда (цитрат-иона) в нем (б).

На рис. 3.2.5. представлены хроматограммы препаративного разделения электролитов с рН = 7,0 и рН = 8,0; в колонку загружалось 5 мл пробы, что в 5 раз превышает стандартный объем последней. Это позволило более детально проявить те элементы хроматограмм, которые не видны или нечетко видны при малых объемах проб (рис. 3.2.5.).

Характер хроматограмм идентичен, приведенным на рис. 3.2.3.. Различия в интенсивностях пиков (объема удерживания  $\approx 73 - 78$  мл) при рН = 8,0 вызвано различием

количеств, внесенных в колонку, соединений (т.е. объемом проб).

На обоих хроматограммах (рис. 3.2.5.) четко видны пики, соответствующие комплексному соединению кобальта  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ . Наглядно видно, что при переходе от  $\text{pH}=7,0$  к  $\text{pH}=8,0$  концентрация  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$  существенно снижается.

В ходе препаративного деления, каждый из пиков собирался в виде отдельной фракции ( всего 5 фракций), которые были количественно проанализированы на содержание кобальта и вольфрама табл. 3.1.

Приведенные в табл. 3.1. данные были получены с применением химических и физико-химических методов анализа, которым подвергались растворы соответствующих фракций, прошедших стадию удаления (разложения), присутствующих в каждой фракции, органических соединений.

Процесс разложения органических соединений, в анализируемой пробе, заключался в кипячении ее смеси с концентрированными азотной и серной кислотами. В колбу Кельдаля, содержащую 2 – 5 мл пробы (нужный объем достигали путем упаривания на открытом воздухе, либо с использованием роторного испарителя) добавляли  $\approx 1 - 2$  мл концентрированной серной кислоты и  $\approx 3 - 4$  мл концентрированной азотной кислоты. После чего колба нагревалась (при постоянном перемешивании) до появления бурых или серых паров (кипение азотной кислоты и продукты разложения органических соединений). После уменьшения их интенсивности нагрев продолжали до появления интенсивных серых паров (кипение серной кислоты и горение (обугливание) органических соединений) и удерживали его до полного их исчезновения (или уменьшения интенсивности). Продолжение нагрева приводило к получению практически сухого остатка, представлявшего собой вязкий расплав темно-желтого или черного цвета. Описанную выше процедуру повторяли не менее 4 раз с той лишь особенностью, что первые два раза, содержимое колбы доводили до практически сухого остатка, а последующие нет. Такой подход позволял избежать образования труднорастворимых форм оксидов вольфрама.

По завершению процесса разложения в колбу Кельдаля, содержащую жидкость (преимущественно серная кислота) и темно-желтый осадок, добавляли  $\approx 3 - 4$  мл воды и  $\approx 1 - 2$  мл концентрированной азотной кислоты. Полученная суспензия аккуратно нагревалась до кипения воды и выдерживалась в таком состоянии 2 – 3 мин.

С целью перевода в раствор, образовавшихся оксидов вольфрама, в суспензию добавлялся карбонат натрия (в сухом виде) до прекращения выделения газа ( $\text{CO}_2$ ) и полного растворения осадка. Небольшое нагревание ускоряет растворение осадка.



Таблица. 3.1.

Весовая доля содержания кобальта и вольфрама в пробах соответствующих пикам после  
препаративного деления. \*

№ пика	pH=7,0			pH=8,0	
	1	2	3	1	2+3
Co	80,3%	13,0%	6,7%	95%	2,5%
W	35±3%	11±1%	53±2%	85%	15%
Соотношение количеств Co в пиках	12,10	1,96	1	38	1
Соотношение количеств W в пиках	3,93	1	5,53	5,6	1

\* В таблице приведены значения весового содержания кобальта и вольфрама соответственно от их общего содержания в электролите.

Для создания слабокислой pH среды добавляли концентрированную уксусную кислоту до прекращения выделения газа (CO<sub>2</sub>). В полученных таким образом растворах во времени может образовываться осадок, поэтому количественный анализ, содержащихся элементов, необходимо проводить по возможности быстрее.

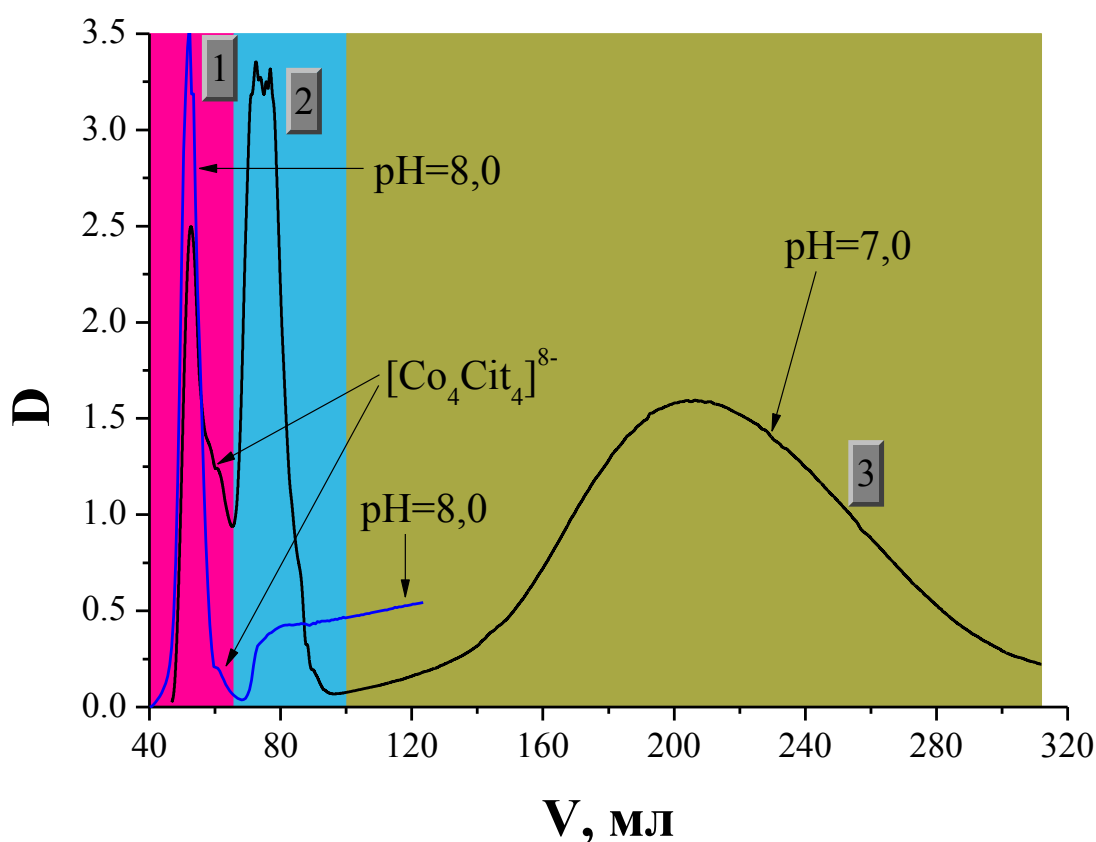


Рис. 3.2.5. Хроматограммы препаративного разделения электролитов с pH=7,0 и pH=8,0.

Количественный анализ кобальта (II) проводили по методике [106] с применением потенциометрического титрования раствором красной кровяной соли с использованием в качестве индикаторного электрода вольфрамовый электрод. Метод основан на окислении аммиачного комплекса Co (II) раствором Fe(III).

Количественный анализ вольфрама проводили как с использованием метода атомной адсорбции, так и с помощью методов химического анализа:

1. определение вольфрама роданидным методом [107]. Оптическую плотность измеряли при 400 нм. Концентрацию вольфрама определяли по калибровочному графику.
2. определение вольфрама в виде фосфорновольфрамованадиевой ГПК [108]. Оптическую плотность измеряли при 400 нм. Концентрацию вольфрама определяли по калибровочному графику.

Форма (симметричный с одним перегибом) первого пика (рис. 3.2.5.) как при pH = 7, так и при pH = 8 явно указывает на наличие в нем только двух комплексных соединений, одним из которых является  $[Co_4Cit_4]^{8-}$ , а вторым Co-W-цитратный комплекс. Основываясь на данном предположении, проведен их анализ, методом разложения пиков на Гауссовы составляющие.

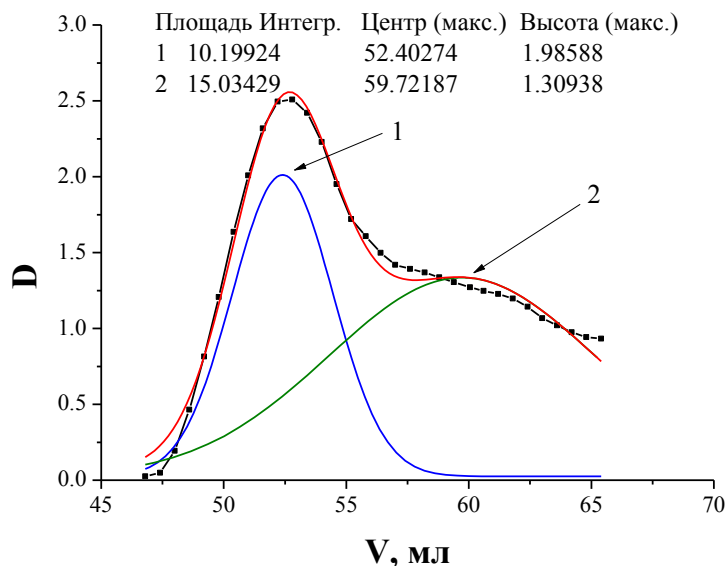


Рис. 3.2.6. Часть хроматограммы электролита с pH=7,0. Представлено разложение на гауссовы составляющие. 1 – Co-W-цитратный комплекс, 2 – цитратный комплекс кобальта  $[Co_4Cit_4]^{8-}$ .

Из рис. 3.2.6. следует, что доля свободного  $[Co_4Cit_4]^{8-}$  в первом пике (pH=7,0) составляет 59,6%, а доля Co-W-цитратного комплекса равна 40,4%. Следовательно, в 5 мл

электролита содержится  $\approx 1,2 \cdot 10^{-4}$  моль свободного  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$  и не более  $6,5 \cdot 10^{-6}$  моль Со-  
W-цитратного комплекса.

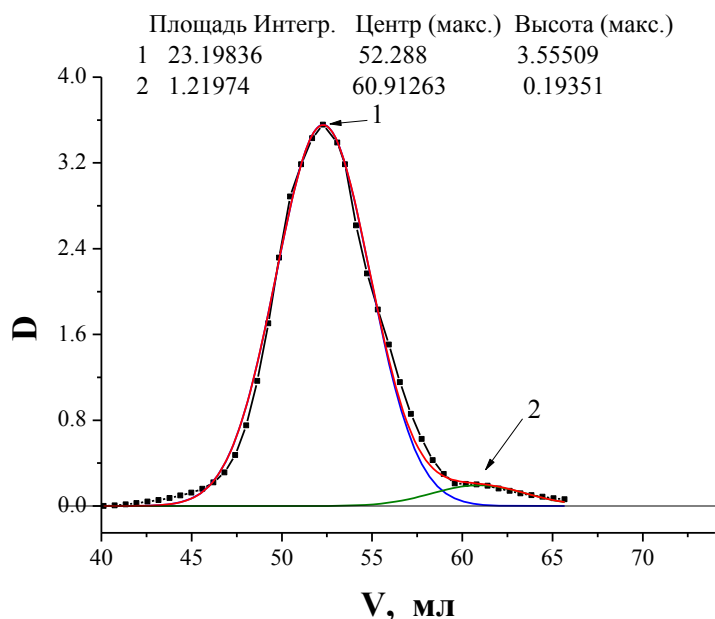


Рис. 3.2.7. Часть хроматограммы электролита с  $\text{pH}=8,0$ . Представлено разложение на гауссовы составляющие. 1 – Со-*W*-цитратный комплекс, 2 – цитратный комплекс кобальта  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ .

Доля свободного  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$  в первом пике (рис. 3.2.7.) составляет 5%, а доля Со-*W*-цитратного комплекса равна 95%. Соответственно, в 5 мл электролита содержится  $\approx 1,2 \cdot 10^{-5}$  моль свободного  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$  и не более  $2,75 \cdot 10^{-5}$  моль Со-*W*-цитратного комплекса.

Простой расчет показывает, что соотношение атомов *W*:Со в первом пике как при  $\text{pH} = 7,0$  так и при  $\text{pH} = 8,0$  равно  $\approx 1:1$

Нужно отметить, что характер пиков  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ , полученных в результате разложения спектра хроматограммы на Гауссовы составляющие, одинаков: пики в значительной степени размытые и полуширина пика превышает высоту пика в  $\approx 2$  и более раз, что говорит о соответствии данных пиков одному и тому же соединению.

### 3.3. Заключение и выводы

Результаты, проведенных экспериментов показывают, что исследуемый электролит для получения Со-*W* сплавов не содержит в своем составе простых веществ (компонентов,

используемых при его приготовлении). Электролит представляет собой смесь комплексных соединений. Наглядно показано, что увеличение рН электролита приводит к существенному повышению молекулярной массы, входящих в его состав комплексов, которая превосходит 1200 г/моль.

Установлено, что одним из комплексных соединений, входящих в состав электролита, является  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ .

Подтверждено существование гетерополиядерного Co-W-цитратного комплекса, соотношение Co:W в котором равно 1:1. Показано, что гетерополиядерный Co-W-цитратный комплекс формируется в электролите. Увеличение рН электролита является благоприятным фактором для его формирования. Обнаружено, что увеличение рН электролита (более  $\approx 6,0$ ) способствует образованию Co-W-цитратного комплекса. При рН менее 6,0 Co-W-цитратный комплекс не образуется.

Результаты настоящего исследования свидетельствуют о том, что известные механизмы индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами не соответствуют наблюдаемым экспериментальным фактам. Модель Подлахи-Ландольта не может быть принята поскольку, кажется очевидным, что образование сплава происходит из Co-W гетерополиядерного комплекса, а не в результате электрохимического процесса восстановления простых компонентов. Модель Гиляди с сотрудниками неверно оценивает степень сложности комплексов, образующихся в растворе.

## **4. ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА, ВЫХОД ПО ТОКУ И СОСТАВ ПОКРЫТИЙ**

Характерной особенностью кобальт-вольфрамовых покрытий является то, что их состав, а, следовательно, и их свойства, зависят от гидродинамических условий осаждения.

### *4.1. Электроосаждение кобальта*

Настоящий раздел посвящен исследованию роли гидродинамических условий в процессе электроосаждения кобальта из цитратного раствора как основного процесса, следствием которого является осаждение сплава, потому что вольфрам из водных растворов (без осаждения кобальта или других металлов группы железа) не осаждается.

В работе использовался электролит для осаждения кобальтовых покрытий следующего состава (моль/л):  $\text{CoSO}_4$  – 0,2;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (лимонная кислота) – 0,04;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (цитрат натрия) – 0,25;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 0,65. Температура осаждения –  $60^\circ\text{C}$ .

При этом pH изменяли в пределах от 4 до 7. В некоторых случаях для сравнения применяли водный раствор  $\text{CoSO}_4$  той же концентрации, что и в электролите, но без цитрата натрия, лимонной и борной кислот.

Первоначально, с целью определения области потенциалов, в которых происходит осаждение, фиксировали потенциодинамические поляризационные кривые в не перемешиваемом растворе при температуре  $20^\circ\text{C}$  и скорости наложения 100 мВ/сек, используя 3 электролита: электролит, содержащий только вольфрамат натрия (электролит I); электролит, содержащий только сульфат кобальта (электролит II); электролит, содержащий и вольфрамат, и сульфат кобальта (электролит III). Все остальные компоненты электролита и их концентрации оставались постоянными (приведены выше, см. гл. 3). Соответствующие поляризационные кривые приведены на рис. 4.1.1.

Видно, что в электролите, содержащем сульфат кобальта в цитратном растворе, в области потенциалов  $-(0,9 - 1,3)$  В наблюдаются токи восстановления, отсутствующие в растворе, содержащем только вольфрамат натрия в цитратном растворе. Плотности тока в этой области потенциалов значительно возрастают в электролите III. Иными словами,

результаты, представленные на рис. 4.1.1, наглядно демонстрируют эффект индуцированного восстановления, который наблюдается в этом растворе при  $-0,9$  В и более высоких катодных потенциалах.

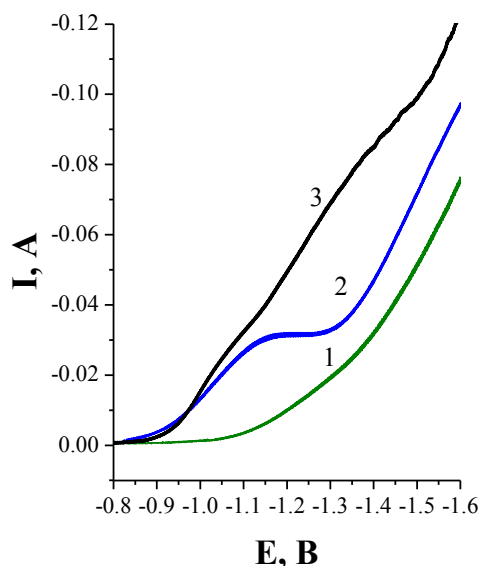


Рис. 4.1.1. Вольтамперограммы, полученные в электролитах I (1), II (2), III (3) для ВЦЭ при скорости вращения 0 об/мин. и температуре  $20^{\circ}\text{C}$ . Скорость изменения потенциала 100 мВ/сек.

*Состояние кобальта в растворе.* Как следует, например, из [109] (см. также [110]) в зависимости от концентрации кобальта и цитрата в растворе (а также от их соотношений) возможны различные формы цитратных комплексов кобальта. Их состав и соотношение существенно меняется при изменении рН. В кислых растворах максимальна концентрация гидратированного иона кобальта, а в растворах, близких к нейтральным –  $[\text{CoCit}]^{-}$  [109].

Возможность существования различных комплексов кобальта в исследуемом электролите подтверждается результатами потенциометрического титрования (рис. 4.1.2). Видно, что концентрация кобальта, определенная с помощью использованного метода потенциометрического титрования [99], соответствует аналитической концентрации только до значений рН, равных приблизительно 5,5. При увеличении рН до 7 измеряемая концентрация уменьшается в несколько раз. Существенно подчеркнуть, что изменение определяемой концентрации кобальта с увеличением рН не зависит от того, за счет добавления какого раствора это изменение достигается –  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{NaOH}$  (рис. 4.1.2).

Это важно отметить, поскольку метод потенциометрического определения кобальта

[99] основан на окислении его аммиачного комплекса раствором красной кровяной соли.

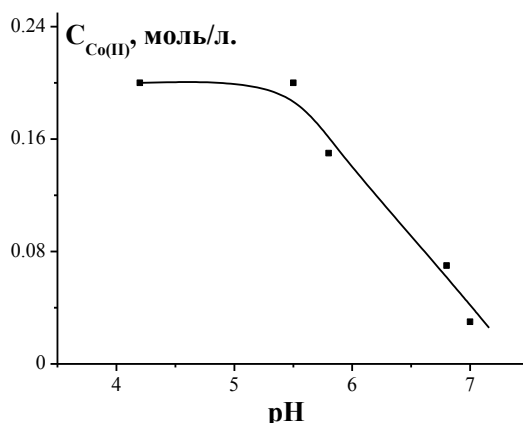


Рис. 4.1.2. Зависимость концентрации кобальта (II) в цитратном растворе от pH, полученная потенциометрическим титрованием, при аналитической концентрации его в растворе 0.2 моль/л.

Возможность образования при различных значениях pH различных форм комплексных соединений кобальта подтверждается результатами исследования спектров поглощения растворов (рис. 4.1.3., толщина использованных кювет – 0,1 см.). На рис. 4.1.3. представлены спектры поглощения водных растворов чистого сульфата кобальта, а также спектры в присутствии смеси лимоннокислого натрия и лимонной кислоты при различных pH. Видно, что при добавлении смеси комплексообразователей при pH 4 характер спектра (кривая 2) практически не меняется. Пик поглощения, наблюдаемый в области 510-530 нм для сульфата кобальта (кривая 1) смещается в длинноволновую область на 10 нм, а интенсивность поглощения растет. Такое поведение может указывать на образование низкомолекулярного димерного комплекса с цитрат-ионом, описанного, в частности, в [111].

При увеличении pH до 7 интенсивность окрашивания раствора растет, а цвет изменяется от красно-фиолетового до сиренево-синего. Эти изменения наглядно проявляются в резком изменении характера спектра поглощения (кривая 3). Пик при 520 нм меняет форму и еще больше смещается в длинноволновую область, а интенсивность поглощения возрастает. В области 680-780 нм появляется широкий пик средней интенсивности. Подобные уширенные пики, как правило, свидетельствует об образовании в растворе многоядерных полимерных соединений, аналогичных описанным в [105, 112].

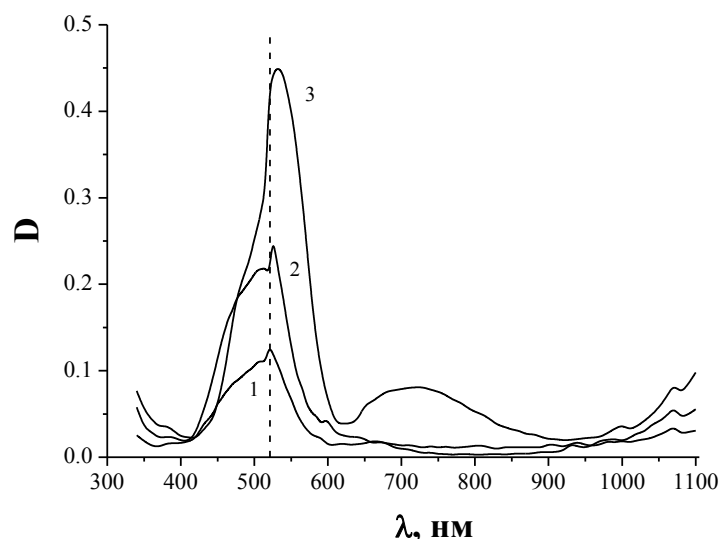


Рис. 4.1.3. Спектры поглощения водных растворов сульфата кобальта (1),  $CoSO_4$  + лимонная кислота + цитрат натрия при  $pH \sim 4$  (2), то же при  $pH \sim 7$  (3).

Таким образом, кажется очевидным, что в исследуемом растворе при разных  $pH$  кобальт может существовать в различных формах, причем эти формы не ограничиваются только низкомолекулярными комплексами, как это предполагалось, в частности, на основании данных, приведенных в [109, 110]. Возможность существования полимерных комплексов кобальта, о чем свидетельствует пик поглощения в области 680-780 нм, была качественно показана нами экспериментами по разделению компонентов раствора с помощью гель-фильтрации.

В [113] было показано, что в цитратном электролите при наличии вольфрамата натрия спектр поглощения аналогичен, представленному на рис. 4.1.3 (кривая 3). С учетом того, что при добавлении вольфрамата в концентрации, соответствующей его содержанию при получении кобальт-вольфрамовых покрытий,  $pH$  изменяется до 6,8 – 7, так же должно наблюдаться образование полимерных комплексов и при использовании цитратных электролитов, применяемых для получения таких покрытий.

*Электроосаждение при низких плотностях тока (потенциалах). Осцилляторный процесс осаждения-пассивации.* Процесс электроосаждения в этой области потенциалов сильно различался в зависимости от того осуществлялся ли он в условиях неразделенного анодного и катодного пространств (рис. 4.1.4) или разделенного (рис. 4.1.5). Кроме того, наблюдаемый при этом осцилляторный процесс имел место только в случае относительно низких скоростей изменения потенциала (в частности, при 1 мВ/сек). При высоких, например, 100 мВ/сек он не наблюдался. Несмотря на то, что электроосаждение в этой области потенциалов, как правило, не осуществляется, изучение процессов, протекающих



при этом, важно, поскольку от скоростей реакций в этой области зависит макрораспределение толщин электроосажденных слоев, то есть рассеивающая способность электролитов.

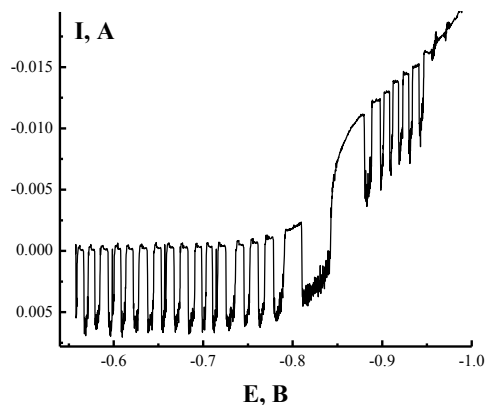


Рис. 4.1.4. Вольтамперограмма, полученная в электролите II на ВЦЭ, вращающемся со скоростью 45 об/мин, при развертке 1 мВ/сек в ячейке с неразделенными электродными пространствами.

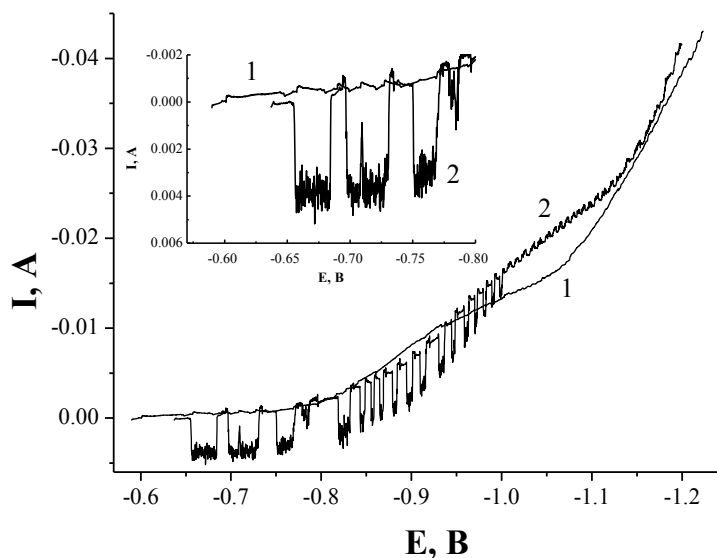


Рис. 4.1.5. Вольтамперограммы, полученные в электролите II на ВЦЭ, вращающемся со скоростью 11 об/мин, при развертке 1 мВ/сек в ячейках с разделенными (1) и неразделенными (2) электродными пространствами. На врезке показан фрагмент вольтамперограммы при потенциалах, близких к стационарному.

Из кривых, приведенных на рис. 4.1.4 и 4.1.5, видно, что при сдвиге потенциала от стационарного его значения в катодном направлении периодически возникают резкие

всплески анодного тока, наблюдающиеся при различных скоростях вращения ВЦЭ. Частота таких осцилляций увеличивается с ростом катодного потенциала, а их амплитуда падает (рис. 4.1.5). Поскольку при разделенных анодном и катодном пространствах этот эффект пропадает, можно предположить, что он обусловлен катодным восстановлением растворенного кислорода, концентрация которого резко возрастает в условиях его анодного генерирования.

Известно, что конечным продуктом восстановления растворенного кислорода является  $\text{OH}^-$  – ионы:



Резкое подщелачивание раствора может приводить к анодному растворению осаждающегося кобальта (или никеля, являющегося подложкой при осаждении кобальта) согласно реакциям:



Нормальные равновесные окислительно-восстановительные потенциалы для реакций (4.2) и (4.3) равны соответственно – 0,73 и – 0,72 В [114], а с учетом подщелачивания вследствие протекания реакции (4.1), равновесный потенциал может смещаться в сторону еще больших катодных потенциалов. Однако растворение (в области катодных потенциалов) кобальта (или никелевой подложки) по реакциям (4.2) и (4.3) приводит к образованию на поверхности пассивного слоя гидроокиси кобальта (никеля), препятствующего дальнейшему растворению.

При дальнейшем сдвиге потенциала в катодную область на этом слое будет вновь наблюдаться восстановление кислорода и процесс повторится. При потенциалах, ниже – 0,8 В, наряду с восстановлением кислорода будет происходить восстановление  $\text{Co}(\text{II})$ , что приведет к уменьшению амплитуды анодных осцилляций и повышению их частоты, вплоть до практически полного прекращения осцилляторного процесса (рис. 4.1.5). Очевидно, что протекание этих процессов должно приводить к снижению выхода по току электроосаждения. Действительно при потенциале – 1,0 В выход по току при скорости вращения 85 об/мин составил всего 38% при неразделенных анодном и катодном пространствах и рН электролита, равном 7.

Очевидно, что в этих условиях наряду с электроосаждением кобальта идет процесс его коррозии с кислородной деполяризацией.

Выход по току при рН электролита, равном 7 (при этом же потенциале, но с разделенными анодным и катодным пространствами) оказался еще ниже (24%), причем он

не изменялся при изменении скорости вращения ВЦЭ от 11 до 165 об/мин. В этом нет ничего удивительного, поскольку в регистрируемом катодном токе при этом потенциале при неразделенных анодном и катодном пространствах велика доля анодной составляющей (рис. 4.1.4, 4.1.5).

Таким образом, электроосаждение кобальта из цитратного раствора при низких плотностях тока сопровождается коррозией электроосажденного слоя с кислородной деполяризацией, следствием чего является существенное снижение выхода по току электроосаждения. Очевидно, что выход по току должен расти при смещении потенциала в катодную область (повышении плотности тока), поскольку роль коррозионных процессов будет снижаться.

*Влияние гидродинамики и pH электролита на скорость осаждения кобальта.* На рис. 4.1.6 приведены зависимости ток-время для ВЦЭ при скорости вращения 165 об/мин ( $Re = 685$ ) для исследуемого цитратного электролита при  $pH = 4$  и  $pH = 7$  при разделенных анодном и катодном пространствах в потенциостатических условиях (потенциал – 1,0 В).

Имеются, как минимум, три особенности полученных зависимостей. Первая заключается в том, что стационарное значение тока наблюдается после пропускания довольно значительного количества электричества. Например, для электролита с  $pH = 4$  после пропускания около  $5 \text{ Кл/см}^2$ , что при выходе по току 70% соответствует толщине слоя порядка 1 мкм (рис. 4.1.6). Вторая состоит в существенном влиянии pH на скорость осаждения. При равных скоростях вращения и фиксированном потенциале плотность тока в электролите с  $pH = 4$  возрастает более чем в 2 раза при одной и той же концентрации кобальта в растворе. И наконец, третья заключается в наличии неупорядоченных осцилляций тока, что подтверждает с одной стороны турбулентный характер течения на ВЦЭ при использованных числах  $Re$ , а с другой – свидетельствует о наличии концентрационных ограничений скорости осаждения. Как показано, например, в [115], именно наличие неупорядоченных осцилляций тока при турбулентном режиме течения является качественной характеристикой диффузионных ограничений скорости электрохимического процесса.

Влияние скорости вращения на плотность тока осаждения наглядно демонстрируют результаты, представленные на рис. 4.1.7. На этом рисунке показано насколько возрастает ток при увеличении скорости вращения ВЦЭ. При этом видно, что до скорости вращения, равной 11 об/мин (то есть до  $Re \sim 50$ ) скорость перемешивания не влияет на величину тока (плотности тока).

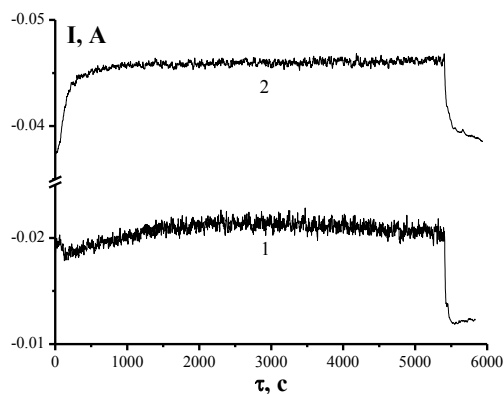


Рис. 4.1.6. Зависимость тока электроосаждения кобальта из электролита II при  $pH=7$  (1) и  $pH=4.4$  (2) от времени в потенциостатических условиях ( $E=-1.0$  В) на ВЦЭ, вращающемся со скоростью 165 об/мин ( $Re=685$ ) в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами.

Необходимо также обратить внимание на одну особенность наблюдаемых зависимостей. После потенциостатического включения наблюдается резкое падение тока и только после пропускания количества электричества около  $5 \text{ Кл/см}^2$  (см. также рис. 4.1.6) достигается стационарное значение тока. Полученные результаты позволяют предположить, что концентрационные ограничения скорости осаждения не являются единственной причиной ограничения скорости процесса. Практически сразу после включения тока (потенциала) возникает значительный барьер протеканию тока, а установление стационарного, диффузионно ограниченного тока достигается только после образования достаточно толстого слоя покрытия.

Зависимость стационарная плотность тока – потенциал в этой области потенциалов является линейной в координатах  $i - E$  (рис. 4.1.8). Ниже будет показано (на примере электроосаждения  $Co-W$  покрытий), что эта зависимость обусловлена включением омической составляющей в измеренную величину потенциала.

В этой области потенциалов выход по току возрастает с ростом плотности тока (потенциала) и достигает более чем 70%, что существенно выше, чем при осаждении в нейтральной среде. Таким образом, снижение  $pH$  до  $pH \sim 4$  приводит не только к росту плотности тока осаждения, но и росту выхода по току (рис. 4.1.8). Рациональное объяснение этому факту заключается в том, что повышение плотности тока приводит к уменьшению вклада коррозионных процессов.

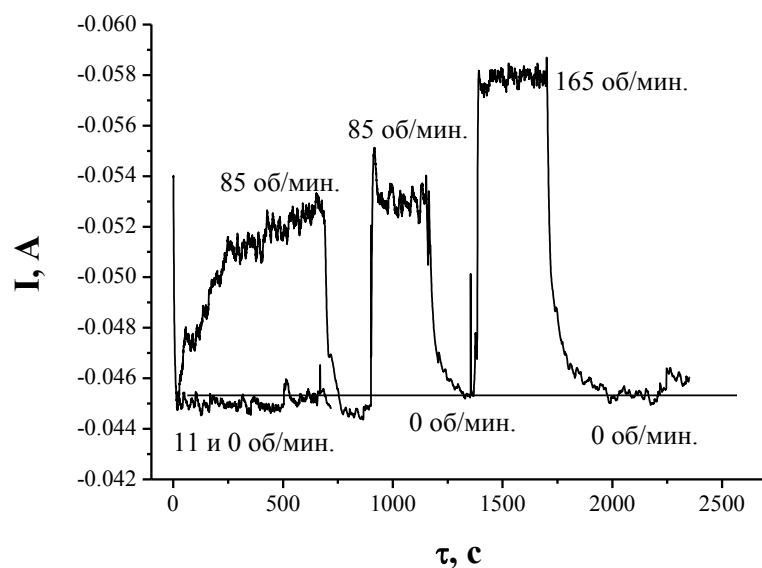


Рис. 4.1.7. Зависимость тока электроосаждения кобальта от времени в потенциостатических условиях ( $E = -1.0$  В) из электролита II с  $pH = 4.4$  для ВЦЭ вращающегося при различных скоростях вращения в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами.

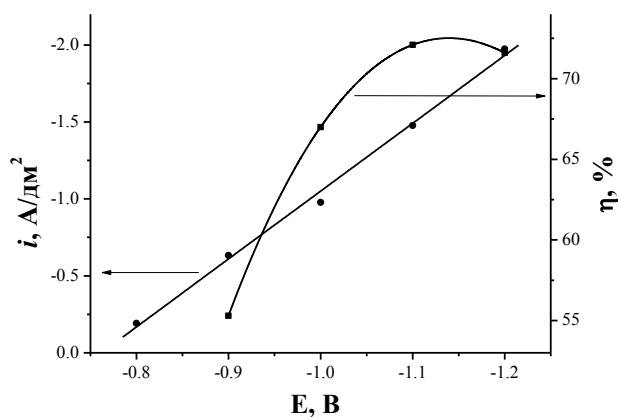


Рис. 4.1.8. Зависимости стационарного значения плотности тока электроосаждения и выхода по току от потенциала ВЦЭ вращающегося со скоростью 165 об/мин в электролите II с  $pH = 4.4$  в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами.

Данные, приведенные на рис. 4.1.6–4.1.8, относятся к экспериментам с разделенными анодным и катодным пространствами. Однако влияние скорости перемешивания на плотность тока осаждения имеет место и при использовании неразделенных электродных пространств (рис. 4.1.9). Следует только отметить, что для наглядности на рис. 4.1.9 удалены анодные осцилляции, природа возникновения которых обсуждалась выше.

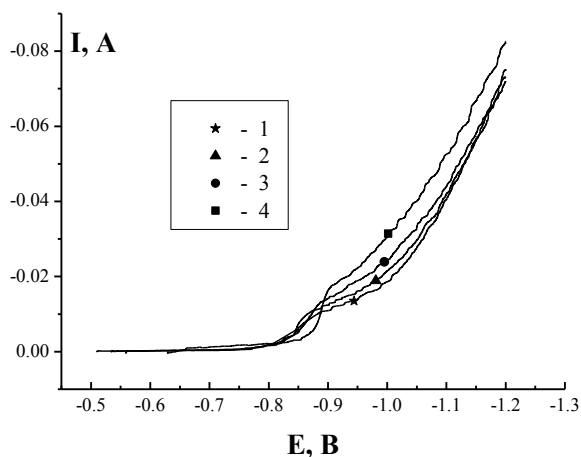


Рис. 4.1.9. Вольтамперограммы, полученные из электролита II с  $pH=6.7$  при скорости изменения потенциала  $1 \text{ мВ/сек}$  в ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами при скоростях вращения ВЦЭ (об/мин): 11 (1), 45 (2), 85 (3), 165 (4).

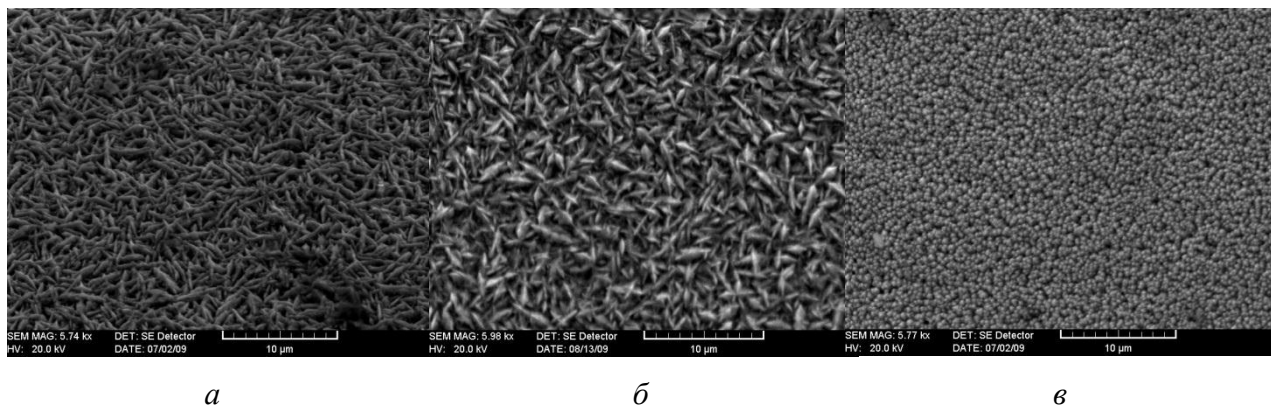


Рис. 4.1.10. Микрофотографии поверхностей ВЦЭ, полученных с использованием сканирующей электронной микроскопии после электроосаждения из электролита II с  $pH=7$  в ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами при скорости вращения  $85 \text{ об/мин}$  и потенциалах (В):  $-0.95$  (а),  $-1.0$  (б),  $-1.05$  (в).

*Морфология электроосажденных поверхностей.* Выше отмечалось, что изменение  $pH$  раствора приводит к кардинальным изменениям состава образующихся цитратных комплексов кобальта, что в свою очередь меняет скорость осаждения. В кислых растворах скорость осаждения (и плотность тока и выход по току) существенно выше, чем в нейтральных при одной и той же аналитической концентрации кобальта. Более низкая скорость осаждения в нейтральной среде приводит к образованию более компактных покрытий (рис. 4.1.10). В кислой среде покрытия более “рыхлые” (рис. 4.1.11) В тоже

время степень “компактности” растёт с увеличением катодного потенциала (рис. 4.1.10, 4.1.11).

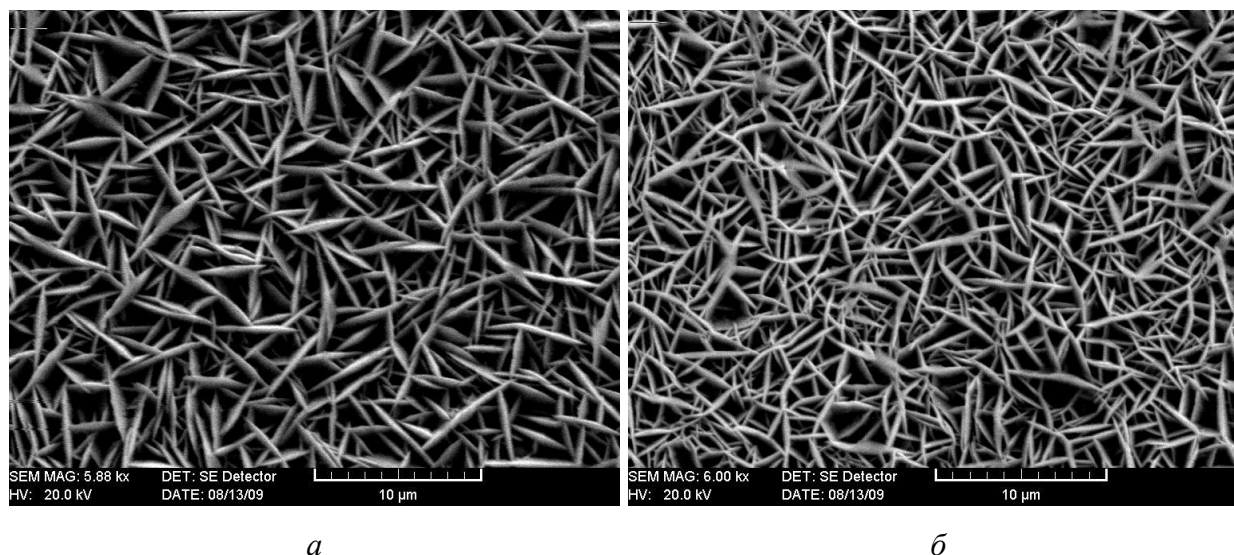


Рис. 4.1.11. Микрофотографии поверхностей ВЦЭ, полученных с использованием сканирующей электронной микроскопии после электроосаждения из электролита II с  $pH=4,4$  в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами при скорости вращения 165 об/мин и потенциалах (В): -1.0 (а), -1.1 (б).

## 4.2. Электроосаждение Co-W покрытий

В работе исследовано влияние гидродинамических условий (эффектов ионного массопереноса) на скорость осаждения, состав и морфологию покрытий, получаемых из конкретного цитратного электролита. Предполагается, что наблюдаемые закономерности могут быть важными не только для использованного состава раствора, но и для других процессов получения Co-W покрытий, а также процессов индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами.

*Гальваностатическое электроосаждение. Влияние гидродинамики на скорость процесса, выход по току и состав покрытий.* На рис. 4.2.1 – 4.2.3 приведены результаты гальваностатических измерений в координатах потенциал – время при различных плотностях тока и постоянной скорости вращения ВЦЭ (рис. 4.2.1), зависимость потенциал – скорость вращения (число Рейнольдса) при различных плотностях тока (рис. 4.2.2) и зависимость плотность тока – потенциал при различных числах Рейнольдса

(рис. 4.2.3). Значения потенциалов и плотностей тока, приведенных на рис. 4.2.2, и рис. 4.2.3, соответствуют установившимся значениям полученных величин (см., например, рис. 4.2.1).

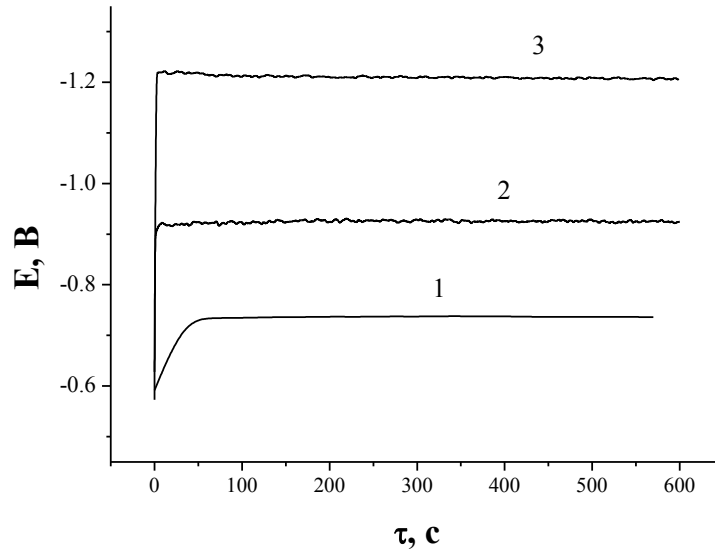


Рис. 4.2.1. Зависимость потенциала от времени для различных плотностей тока электроосаждения при скорости вращения ВЦЭ 165 об/мин ( $Re=600$ ). 1 – 0,03; 2 – 1,0; 3 – 3,0 А/дм<sup>2</sup>.

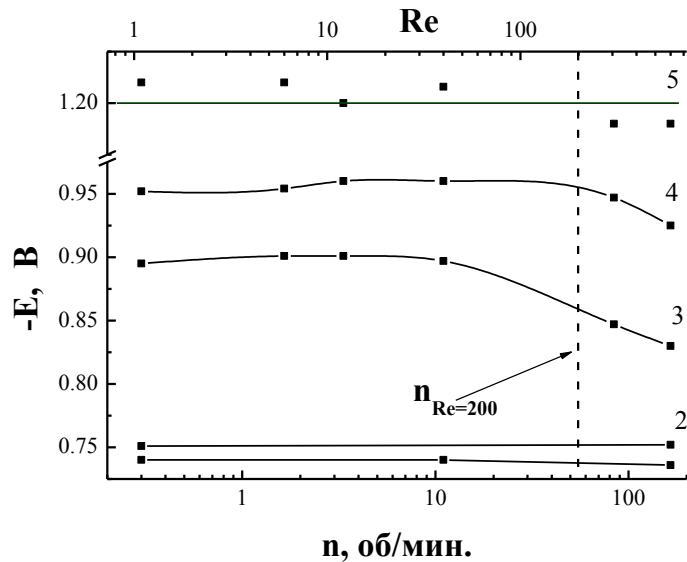


Рис. 4.2.2. Зависимость потенциала электроосаждения от скорости вращения ВЦЭ ( $Re$ ) при различных плотностях тока, А/дм<sup>2</sup> 1 – 0,03; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 3,0.

Наблюдается несколько особенностей полученных зависимостей.



Первая из них состоит в том, что влияние гидродинамики имеет место только в определенной области плотностей тока (потенциалов). При низких плотностях тока (до  $0,5 \text{ А/дм}^2$ ) подобное влияние отсутствует, также как и при высоких (рис. 4.2.2).

Вторая заключается в том, что влияние гидродинамики наблюдается только при достаточно высоких числах Рейнольдса (при  $Re > 40$  или при скоростях вращения, больших 11 об/мин). Причина может быть в том, что согласно [101, 102] выражение для предельной плотности тока, определяемой скоростью ионного массопереноса к ВЦЭ, имеет вид:

$$i_{np} = 0,079 nF C_o \omega (\omega r/v)^{-0,3} (v/D)^{-0,644}, \quad (4.4)$$

где  $C_o$  – концентрация электроактивных частиц,  $\omega$  – частота вращения цилиндра,  $v$  – кинематическая вязкость,  $D$  – коэффициент диффузии,  $F$  – константа Фарадея,  $n$  – число переносимых электронов в электрохимической реакции.

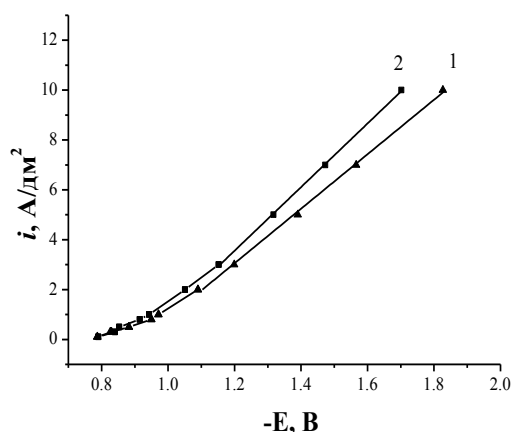


Рис. 4.2.3. Зависимость потенциал-плотность тока при гальваностатическом включении и различных числах Рейнольдса: 1 – 40; 2 – 600.

В соответствии с (4.4) скорость ионного массопереноса (конвективной диффузии) пропорциональна частоте вращения цилиндра в степени 0,7, а сама поверхность ВЦЭ является равнодоступной в отношении процессов массопереноса (отсутствие изменения скорости ионного массопереноса по высоте цилиндра). Однако согласно [101] (4.4) выполняется только при  $Re = \omega r^2/v \geq 200$ . Из результатов, приведенных на рис. 4.2.2, видно, что экспериментально влияние гидродинамики наблюдается именно при числах Рейнольдса, превышающих 200 (измерения в интервале  $40 < Re < 200$  не проводились). При достаточно высокой плотности тока ( $3 \text{ А/дм}^2$ ) можно полагать, что зависимость от скорости вращения ВЦЭ отсутствует (среднее значение потенциала при всех использованных числах Рейнольдса (рис. 4.2.2) было равно  $-1,20 \pm 0,01 \text{ В}$ ).

Третья особенность полученных зависимостей заключается в том, что при достаточно высоких плотностях тока (именно тогда, когда наблюдается влияние гидродинамики) имеет место прямая пропорциональность между плотностью тока и потенциалом, а, следовательно, нелинейность в тафелевских координатах (рис. 4.2.3). Такая же зависимость наблюдалась в [см. 4.1] при осаждении кобальта из этого же раствора (но в отсутствие вольфрамата натрия).

Подобное влияние гидродинамики характерно и для зависимости выхода по току от плотности тока (рис. 4.2.4). При низких скоростях перемешивания (до чисел  $Re \leq 40$ ) подобное влияние отсутствует, а высокие скорости вращения приводят к значительному росту выхода по току.

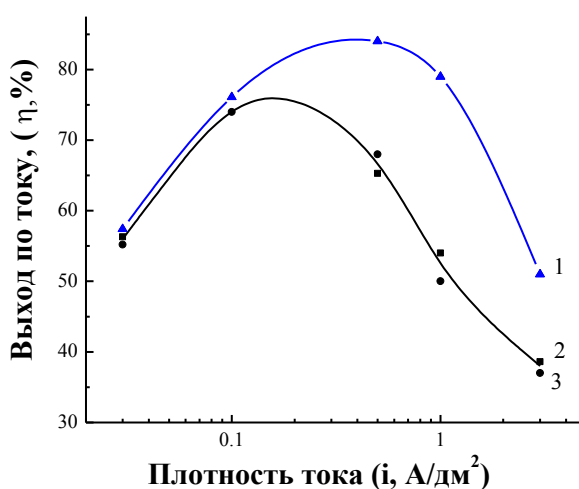


Рис. 4.2.4. Зависимость выхода по току от плотности тока при различных скоростях вращения ВЦЭ ( $Re$ ), об/мин: 1 – 165; 2 – 11; 3 – 0,3.

Известно, что побочной реакцией при получении покрытий Co-W является выделение водорода. Видно, что ее вклад увеличивается при росте плотности тока (увеличении потенциала электроосаждения). Однако, поскольку при определенных значениях  $Re$ , благодаря влиянию гидродинамики, потенциал смещается в область положительных потенциалов (катодный потенциал снижается – рис. 4.2.2), это, в свою очередь, приводит к росту выхода по току, вследствие уменьшения доли заряда, идущего на реакцию выделения водорода. Таким образом, гидродинамика оказывает двойное воздействие на скорость электроосаждения, увеличивая не только его плотность тока, но и выход по току.

При низких плотностях тока выход по току снижается, а влияние гидродинамики отсутствует (рис. 4.2.4). Не исключено, что это происходит из-за роли, которую играют коррозионные процессы в области потенциалов, близких к стационарному потенциалу

обесточенного электрода (смешанному, коррозионному потенциалу) в электролите электроосаждения.

Изменение потенциала вследствие влияния гидродинамики приводит к изменению состава покрытий, а именно, к существенному снижению концентрации вольфрама в металлической части сплава (и соответственно, к повышению доли кобальта в покрытии) (рис. 4.2.5). Сравнение результатов, представленных на рис. 4.2.5 и рис. 4.2.2, показывает, что определяющим для состава сплава (металлической составляющей) является именно величина электродного потенциала. И когда, он смещается в сторону положительных потенциалов, концентрация кобальта возрастает (снижается концентрация вольфрама). Однако для данного состава раствора (и температуры) влияние изменения потенциала (плотности тока) имеет предел – 30 ат. % W. При достижении этого предела скорость вращения ВЦЭ уже не влияет на состав покрытия (рис. 4.2.5).

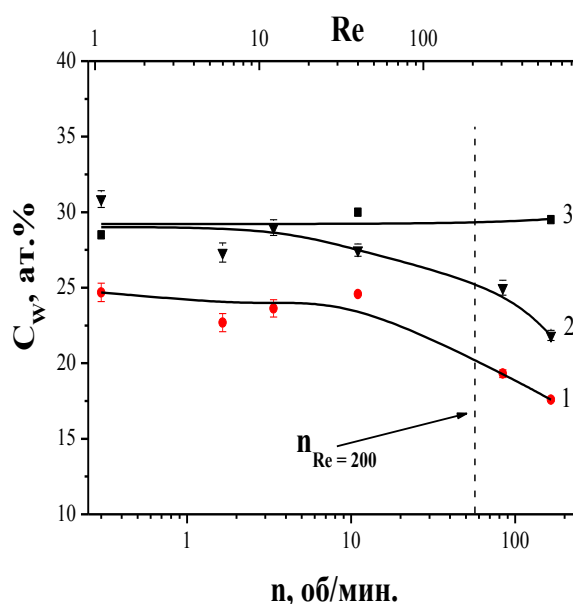


Рис. 4.2.5. Влияние скорости вращения ВЦЭ ( $Re$ ) на концентрацию вольфрама в покрытии при различных плотностях тока, А/дм<sup>2</sup>: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0.

*Потенциостатическое осаждение. Влияние гидродинамики.* Согласно (4.4) при наличии ограничений скорости процесса, обусловленных ионным массопереносом в растворе, плотность тока пропорциональна частоте вращения  $\omega$  в степени 0,7. Именно такая зависимость наблюдается в условиях потенциостатического осаждения при различных потенциалах (рис. 4.2.6). При этом следует отметить, что на рис. 4.2.6 приведены значения плотностей тока, полученные при  $\omega$ , соответствующих, числам Рейнольдса, превышающим 200. Видно также, что контроль скорости процесса является

диффузионно-кинетическим, причем определяющее влияние на плотность тока оказывает изменение потенциала электрода. Однако, в отличие от гальваностатического режима, при тех же числах Рейнольдса, при которых наблюдается влияние гидродинамики на потенциал, выход по току и состав покрытия (рис. 4.2.2, 4.2.4, 4.2.5), при потенциостатическом осаждении подобное влияние отсутствует (рис. 4.2.7).

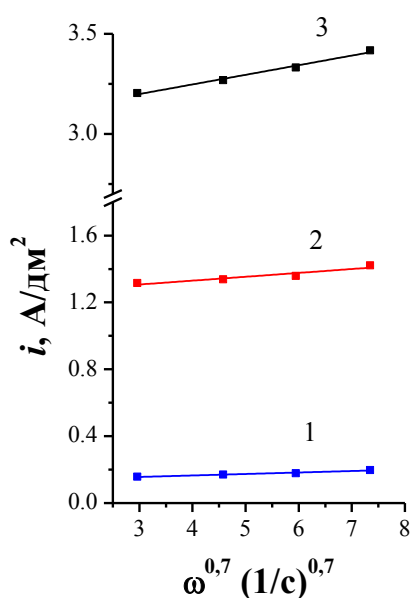


Рис. 4.2.6. Влияние частоты вращения ВЦЭ на плотность тока электроосаждения при потенциалах, равных -0,8 (1); -1,0 (2); -1,2 (3).

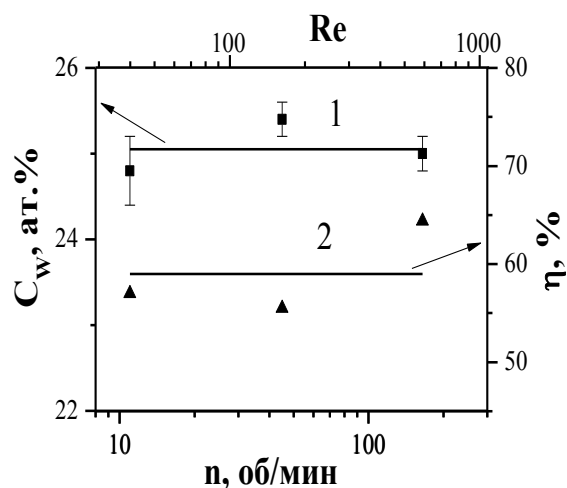
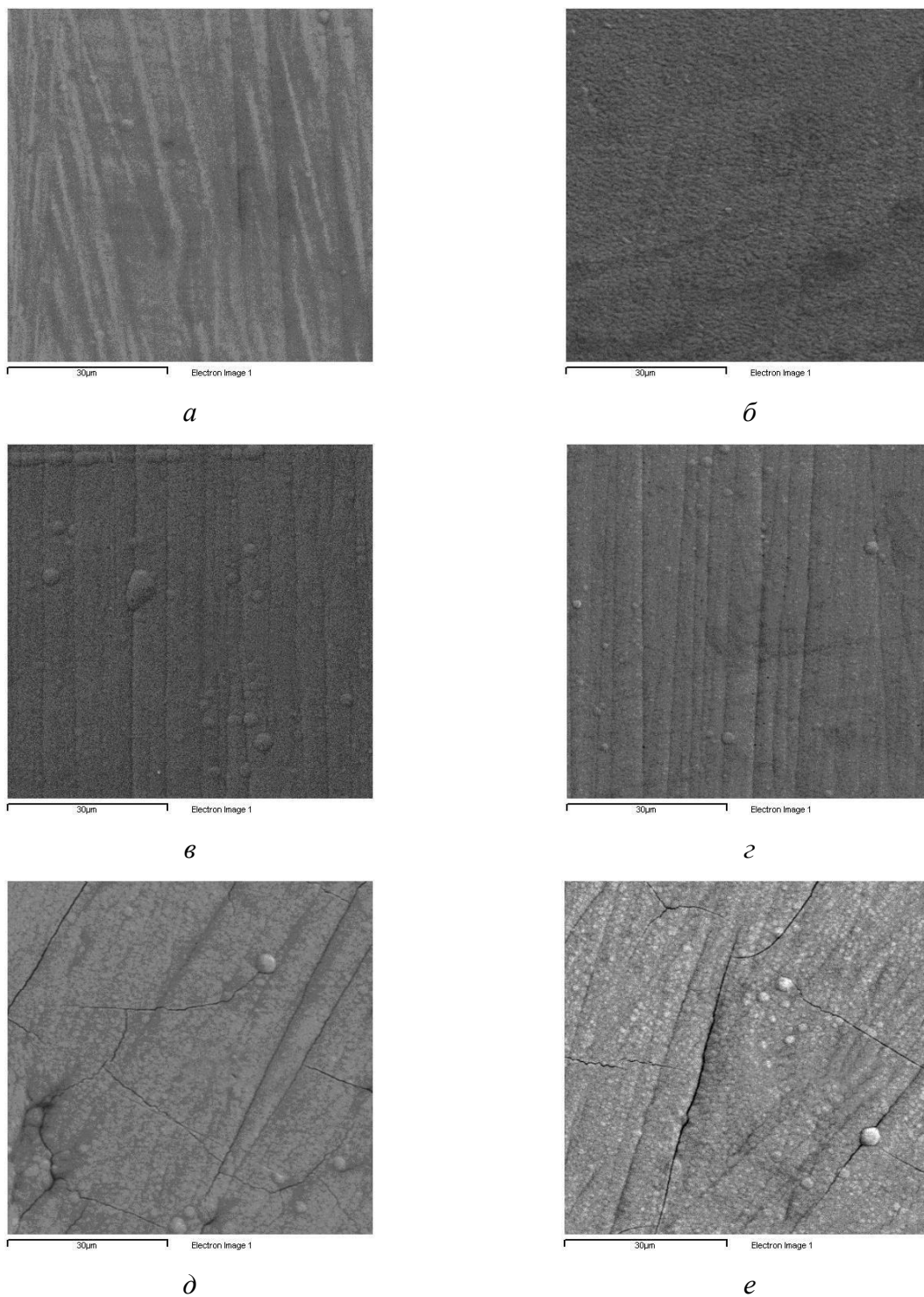


Рис. 4.2.7. Влияние скорости вращения ВЦЭ (числа Рейнольдса) на концентрацию вольфрама в покрытии (1) и выход по току сплава (2) при потенциале электроосаждения -1,0 В.

Если при оценке роли гидродинамических условий в формировании состава покрытия отсутствие их влияния очевидно (рис. 4.2.7), то для выхода по току оно требует пояснений, поскольку небольшая зависимость все-таки наблюдается (рис. 4.2.7). Однако она находится в пределах ошибки эксперимента. Действительно, средняя величина выхода по току в интервале чисел Рейнольдса 40 – 600 равна  $59 \pm 3\%$  (в качестве интервального значения дано стандартное отклонение от среднего арифметического) при максимальном отклонении от среднего в 5% (рис. 4.2.7). Очевидно, что, если считать подобное отклонение находящимся в пределах экспериментальных ошибок определения выхода по току в условиях описываемых экспериментов, то можно утверждать об отсутствии подобного влияния не только на состав покрытия, но и на выход по току. Для сравнения, в гальваностатическом эксперименте при плотности тока, например,  $1 A/dm^2$ , в этом же интервале чисел Рейнольдса выход по току увеличивается от ~50 до 80 % (рис. 4.2.4).

Кажется очевидным, что определяющее влияние и на состав покрытия и на выход по



*Рис. 4.2.8. Электронные микрофотографии поверхности покрытий, полученных в гальваностатических (а, б, в, д, е) и потенциостатических (з) условиях при плотностях тока,  $A/дм^2$ : 0,5 (а, б), 1,0 (в), 3,0 (д, е); потенциале -1,0 В (з) и числах Рейнольдса: 40 (а, в, д), 200 (з), 600 (б, е).*

току оказывает потенциал электрода. И если он смещается в положительном направлении при увеличении скорости вращения ВЦЭ, то только в этом случае происходит изменение состава покрытия (в частности, соотношение вольфрама и кобальта) и выхода по току.

*Морфология поверхности.* На рис. 4.2.8 представлены электронные микрофотографии поверхности, полученные после осаждения покрытий при плотности пропущенного заряда от  $4 \cdot 10^3$  до  $6 \cdot 10^3$  Кл/дм<sup>2</sup>. Видно, что не только состав покрытия, но и морфология его поверхности определяется потенциалом электрода. Только в том случае, когда гидродинамика влияет на потенциал, изменяется морфология поверхности (рис. 4.2.8). В наибольшей степени это проявляется при поддержании постоянной плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> (рис. 4.2.8 а, б). При увеличении Re от 40 до 600 потенциал, при поддержании этой же плотности тока, уменьшается на  $\sim 75$  мВ (рис. 4.2.1). И, как следствие, изменяется морфология. При поддержании потенциала постоянным и в гальваностатических условиях при практически том же потенциале морфология поверхности идентична (рис. 4.2.8 в, г). Это же характерно и для высокой плотности тока (3 А/дм<sup>2</sup>), для которой влияние гидродинамики на потенциал практически отсутствует (рис. 4.2.2, рис. 4.2.8 д, е). При этом следует отметить, что при высоких плотностях тока возникает трещиноватость поверхности вследствие возникновения внутренних напряжений в покрытии.

### **4.3. Роль ионного массопереноса в формировании состава и структуры Co-W покрытий**

Неоднократно отмечалось, что состав, а также структура покрытий при индуцированном осаждении тугоплавких металлов в сильной степени зависят от гидродинамических условий электроосаждения [26 – 28, 38]. Применительно к электроосаждению Co-W покрытий из цитратных растворов это, наглядно было показано, в частности, в [113, 116, а также см. 4.2].

Данный раздел посвящен обобщению результатов влияния эффектов ионного массопереноса на состав и структуру Co-W покрытий.

*Ионный массоперенос на вращающемся цилиндрическом электроде.* Основное уравнение для скорости ионного массопереноса на ВЦЭ имеет вид [101, см. также ур. 4.4]:

$$k_d = 0.079 \omega^{0.7} r^{0.4} \nu^{-0.344} D^{0.644}, \quad (4.5)$$

где  $k_d$ - коэффициент массопереноса (диффузионная константа скорости) (см/сек),  $\omega$  – частота вращения ВЦЭ (сек<sup>-1</sup>),  $r$  – радиус ВЦЭ (см),  $\nu$  - коэффициент кинематической вязкости (см<sup>2</sup>/сек),  $D$  – коэффициент диффузии (см<sup>2</sup>/сек).

Как показано в [101] (см. также [см. 4.2, 102]), уравнение (4.5) справедливо при

$Re = \omega r^2 / \nu \geq 200$ . В этом случае на ВЦЭ реализуется турбулентный режим течения, в условиях существования которого выполняется (4.5).

В условиях стационарной диффузии можно записать:

$$k_d = D / \delta, \quad (4.6)$$

где  $\delta$  – толщина нернстовского диффузионного слоя. Из (4.5) и (4.6) следует, что она определяется следующим выражением:

$$\delta = 12.7 \omega^{-0.7} r^{-0.4} \nu^{0.344} D^{0.356}. \quad (4.7)$$

Коэффициент массопереноса (диффузионная константа скорости) может быть определена экспериментально из величины диффузионного тока  $i_d$  (см. также ур. 4.4):

$$i_d = nF k_d C_0, \quad (4.8)$$

где  $C_0$  – объемная концентрация электроактивного компонента раствора, а  $n$  – число электронов, переносимых в электрохимической реакции.

Для конкретных условий электрохимического осаждения, описанных в [см. 4.1, 4.2] ( $\nu = 0,63 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/сек для цитратного раствора  $C_0$  при 60°С и  $\nu = 0,72 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/сек для цитратного раствора  $C_0$  и  $W$  при той же температуре и их концентрациях, указанных выше,  $r = 0,5$  см) и при скорости вращения ВЦЭ 165 об/мин ( $Re = 600$  и  $685$  для смешанного раствора и цитратного раствора  $C_0$  соответственно) зависимость коэффициента массопереноса от коэффициента диффузии будет иметь вид, представленный на рис. 4.3.1.

*Влияние перемешивания на восстановление  $C_0$  из цитратного раствора при различных рН.* В [см. 4.1] показано, что плотность тока электроосаждения  $C_0$  из раствора, содержащего (моль/л) сульфат кобальта (0,2), лимонную кислоту (0,04), цитрат натрия (0,25), борную кислоту (0,65) при объемной температуре 60°С в области потенциалов, отрицательнее -0,9 В (Ag/AgCl электрод) зависит от скорости перемешивания. При скоростях вращения ВЦЭ, меньших (либо равных) 11 об/мин (то есть при числах  $Re$ , меньших 50) скорость вращения ВЦЭ не влияла на величину измеряемой плотности тока. Очевидно, что при малых скоростях перемешивания определяющую роль играла естественная конвекция (например, в соответствии с (4.7) толщина диффузионного слоя при  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек и скорости вращения 11 об/мин была равна 0,44 мм). Начиная со скоростей вращения 45 об/мин ( $Re = 190$ ) подобное влияние наблюдалось.

В этих условиях параллельно протекало выделение водорода. Как измеряемая плотность тока, так и выход по току электроосаждения зависели от рН раствора. В кислой среде (рН=4,4) и измеряемая плотность тока и выход по току были более высокими, чем в

нейтральной с  $pH = 6,7$ .

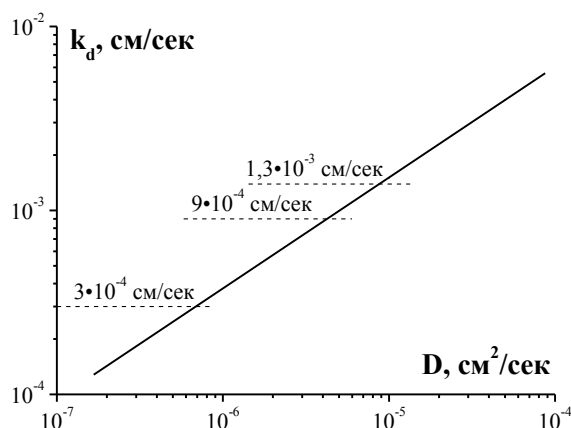


Рис. 4.3.1. Зависимость диффузионной константы скорости от коэффициента диффузии для геометрии ВЦЭ и физических свойств раствора, использованных в настоящей работе при скорости вращения 165 об/мин ( $Re=685$  и  $600$  для осаждения  $Co$  и  $Co-W$  соответственно).

Используя измеренные значения плотностей тока и выходов по току (см. рис. 4.1.7 и 4.1.8) были определены парциальные токи электроосаждения  $Co$  при различных скоростях перемешивания для чисел  $Re$ , превышающих 200. Было принято, как это следует из [см. 4.2], что выход по току при потенциостатическом включении не зависит от скорости перемешивания. При потенциале  $-1,0$  В выход по току был равен 67 % при  $pH$  раствора, равном 4,4 (кислые растворы) и 48 % при  $-0,95$  В для нейтрального раствора ( $pH=6,7$ ). Полученные значения парциальных токов электроосаждения  $Co$  анализировались в виде зависимостей  $1/i - 1/\omega^{0,7}$  с целью разделения диффузионной и “кинетической” составляющих измеренного парциального тока восстановления  $Co$ . Полученные зависимости приведены на рис. 4.3.2 (для  $pH = 4,4$ ) и рис. 4.3.3 (для  $pH = 6,7$ ). При этом использованы результаты, представленные на рис. 4.1.7 и 4.1.9 соответственно.

В табл. 4.1 представлены полученные значения “кинетических” и диффузионных токов при  $Re=685$ . Из полученных подобным образом значений диффузионных токов по (4.8) рассчитаны значения коэффициентов массопереноса. На основе рис. 4.3.1 определены коэффициенты диффузии (при  $n=2$ ), а по (4.7) определены значения толщин нернстовского диффузионного слоя (индексом 165 для плотности диффузионного тока и толщины диффузионного слоя показано, что эти параметры соответствуют скорости вращения ВЦЭ 165 об/мин).



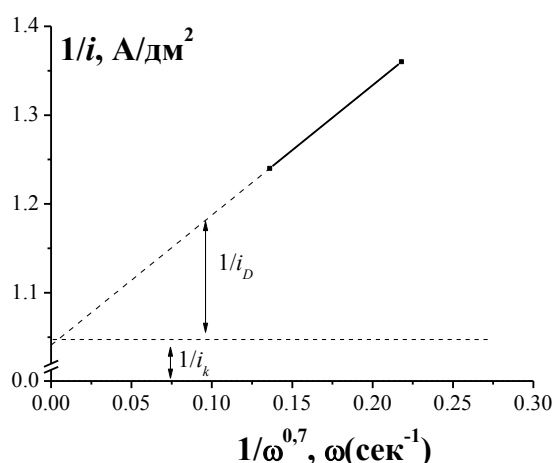


Рис. 4.3.2. Зависимость обратной величины парциальной плотности тока восстановления Co при pH = 4,4 от обратной величины  $\omega^{0,7}$ .

Таблица. 4.1

Кинетические и диффузионные характеристики процессов электроосаждения Co и сплава Co-W из цитратного раствора.

Покрытие	pH	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$n$	$i_D^{165}$ , А/дм <sup>2</sup>	$k_d \cdot 10^4$ , см/с	$D$ , см <sup>2</sup> /с	$\delta^{165}$ , мкм
Co	4,4	1,0	2	5,0	13,0	$10^{-5}$	66
-//-	6,7	0,3	2	1,1	3,0	$7 \cdot 10^{-7}$	26
Co-W	6,7	0,4	2	3,7	9,0	$4 \cdot 10^{-6}$	44
-//-	6,7	0,4	6	3,7	3,0	$7 \cdot 10^{-7}$	23

Видно, что если для осаждения при pH = 4,4 полученные значения коэффициентов диффузии могут рассматриваться как нормальные, то для осаждения при значениях pH, близких к нейтральным, эффективные значения коэффициента диффузии аномально низки.

*Ионный массоперенос при электроосаждении Co-W покрытий.* Экспериментальные результаты, анализируемые ниже, подробно описаны в [см. 4.2]. В представленном ниже анализе учтена омическая составляющая измеренных потенциалов. Поляризационные кривые с учетом омической составляющей представлены на рис. 4.3.4.

Следует подчеркнуть, что представленные на рис. 4.3.4 зависимости, получены для стационарных (установившихся) значений потенциалов (после включения тока потенциал достигал стационарных значений через определенное количество пропущенного заряда). Кривые на рис. 4.3.4, с учетом омического падения потенциала, являются характерными

для процессов, скорость которых определяется, в том числе и скоростью ионного массопереноса.

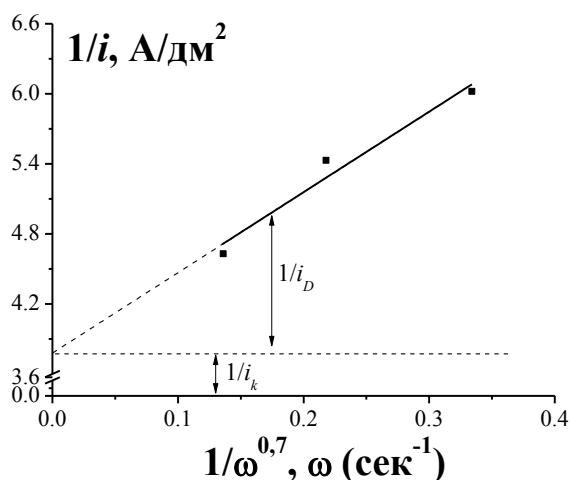


Рис. 4.3.3. Зависимость обратной величины плотности парциального тока восстановления  $Co$  при  $pH = 6,7$  от обратной величины  $\omega^{0,7}$ .

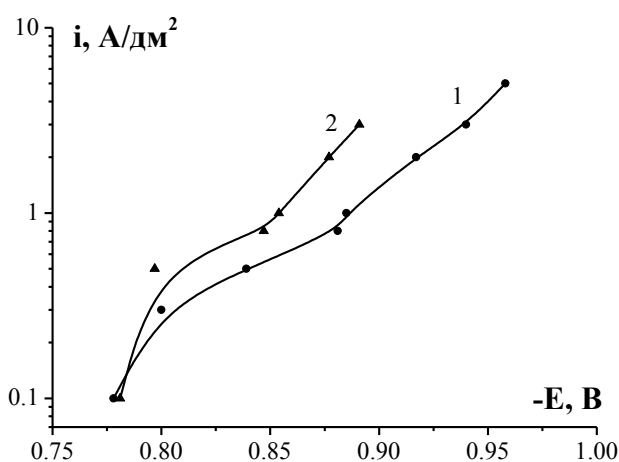


Рис. 4.3.4. Поляризационные кривые электроосаждения сплава  $Co-W$  [рис. 4.2.3] с учетом омической составляющей (1,  $Re=40$ ; 2,  $Re=600$ ). Кривая 1 соответствует кривой, полученной при естественной конвекции.

Результаты анализа парциальных токов осаждения (с учетом только выхода по току, то есть предполагается, что электроосаждение происходит из кобальт-вольфрам-цитратного комплекса) в виде зависимости  $1/i - 1/\omega^{0,7}$  представлены на рис. 4.3.5, а, соответствующие значения кинетических и диффузионных плотностей тока, а также эффективные значения коэффициентов массопереноса и коэффициентов диффузии в табл. 4.1.

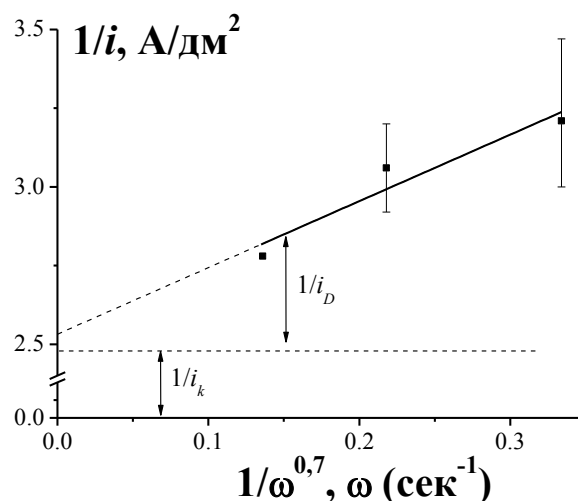


Рис. 4.3.5. Зависимость обратной величины плотности парциального тока осаждения Co-W от обратной величины  $\omega^{0,7}$ . pH=6,7.

Поскольку общее число электронов (при восстановлении из смешанного кобальт-вольфрамового комплекса) неизвестно, расчет  $k_d$  из полученного значения парциального диффузионного тока проводили для двух предельных случаев:  $n=2$  и  $n=6$ .

Видно, что при осаждении сплава:

а) кинетический ток близок к наблюдаемому при электроосаждении Co при тех же значениях pH;

б) коэффициенты диффузии (если принять  $n=6$ ) также близки; они будут также достаточно близкими, если принять значение  $n$  просто меньшим 2;

в) полученные значения констант скорости диффузии и коэффициентов диффузии являются аномально низкими.

Полученные результаты (и для осаждения Co и Co-W при pH, близком к нейтральному), позволяют предположить, что исследуемый процесс представляет собой не классический процесс смешанной кинетики (замедленность переноса заряда с замедленностью конвективной диффузии), а более сложный процесс.

Первая сложность заключается в том, что вследствие комплексообразования при pH  $> 4$  концентрация электроактивной частицы (частиц) существенно отличается (меньше на  $\approx 2$  порядка величины, см. раздел 3.2) от аналитически заданной, а, следовательно, уменьшаются соответствующие диффузионные токи и определяемые на их основе коэффициенты диффузии.

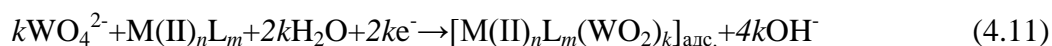
Вторая обусловлена возможностью образования интермедиатов (в объеме раствора

или на электродной поверхности) и их восстановление в многостадийном процессе, включающем промежуточную адсорбцию и взаимодействие в адсорбционной стадии.

Применительно к электроосаждению металлов группы железа, а также их соосаждению с вольфрамом и молибденом, одна из подобных возможностей может быть связана со следующей последовательностью реакций [28, 117], включающих образование адсорбированного интермедиата и восстановление из адсорбированного, на поверхности электрода, комплекса. Эти реакции могут быть описаны следующим образом:



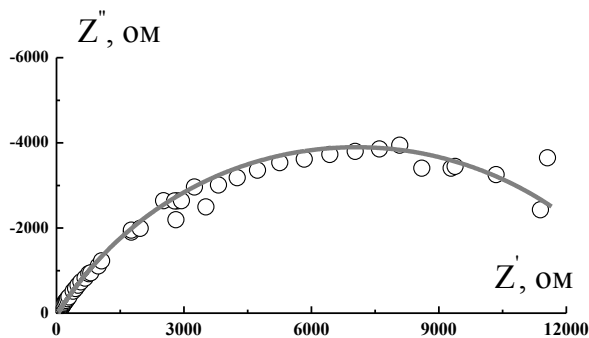
Восстановление вольфрама катализируется частицами  $M(II)$ , и соответствующие реакции можно представить как:



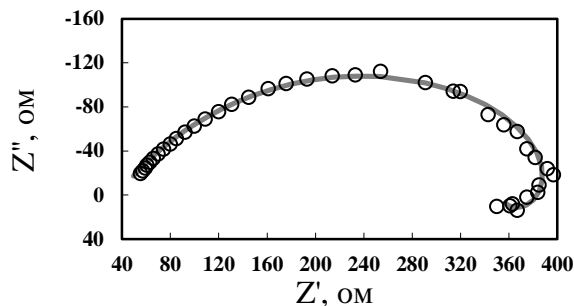
Как показано в [38], образование интермедиата возможно в объеме раствора вследствие химического взаимодействия компонентов электролита (цитратных комплексов металлов группы железа с вольфрамом и молибденом), Данные главы 4 подтверждают образование интермедиата для сплавов, содержащих вольфрам. А в связи с наличием большого сходства с соосажденными вольфрам содержащих и молибден содержащих сплавов можно предположить образование аналогичного интермедиата и в электролитах для индуцированного соосаждения сплавов молибдена с металлами группы железа. Одним из методов определения роли ионного массопереноса (диффузии в растворе) в этом процессе может быть спектроскопия электрохимического импеданса.

*Спектроскопия электрохимического импеданса.* Проведенные импедансные измерения, выше упомянутых электролитов, используемых для электроосаждения Co и Co-W сплава, направлены на выявление и уточнение особенностей осаждения Co и соосаждения W с Co. Представленные ниже годографы электрохимического импеданса получены при различных pH электролитов, pH = 6,7 и pH = 8,0, с целью выявления ее влияния на процессы электроосаждения сплава Co-W.

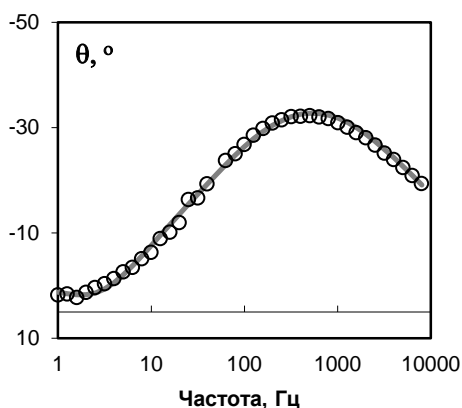
Если наличие предельного тока на поляризационной кривой свидетельствует о наличии диффузионно ограниченной стадии при электроосаждении (диффузия вещества из раствора к электроду), то это, соответственно, должно отражаться на спектрах импеданса.



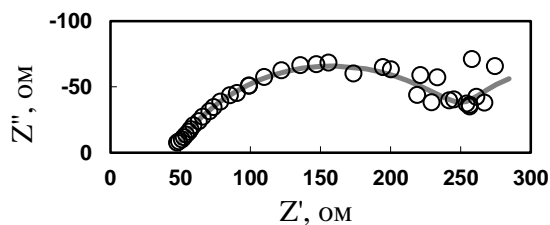
a



б



в



г

Рис. 4.3.6. Соответствие спектров электрохимического импеданса, теоретически рассчитанных по эквивалентным схемам (результат моделирования, см. рис. 4.3.9.), с экспериментальными спектрами электрохимического импеданса Co-W при pH=6,7. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – результат моделирования. а, б, г – Найквист – диаграммы для потенциалов: -0,60 В(а), -0,78 В(б) и -0,86 В(г) соответственно; в – Бодэ- диаграмма для случая (б). Значения элементов эквивалентной схемы представлены в табл. 4.2.

Из теории импеданса [118] следует, что при наличии стадии замедленной диффузии угол сдвига фазы, представленный на диаграммах Бодэ, на малых частотах должен приближаться к  $-45^\circ$ , а при наличии стадии с замедленным разрядом или адсорбцией промежуточного комплекса к  $0^\circ$ . Следовательно, на диаграммах Найквиста на малых частотах стадия замедленной диффузии проявится в виде прямолинейной зависимости  $Z''$  от  $Z'$  с углом наклона  $45^\circ$ .

Представленные на рис. 4.3.6 – 4.3.8 спектры импеданса не характерны для процессов с замедленной стадией диффузии. Наличие двух максимумов на диаграмме Бодэ

исключает замедленную стадию переноса заряда.

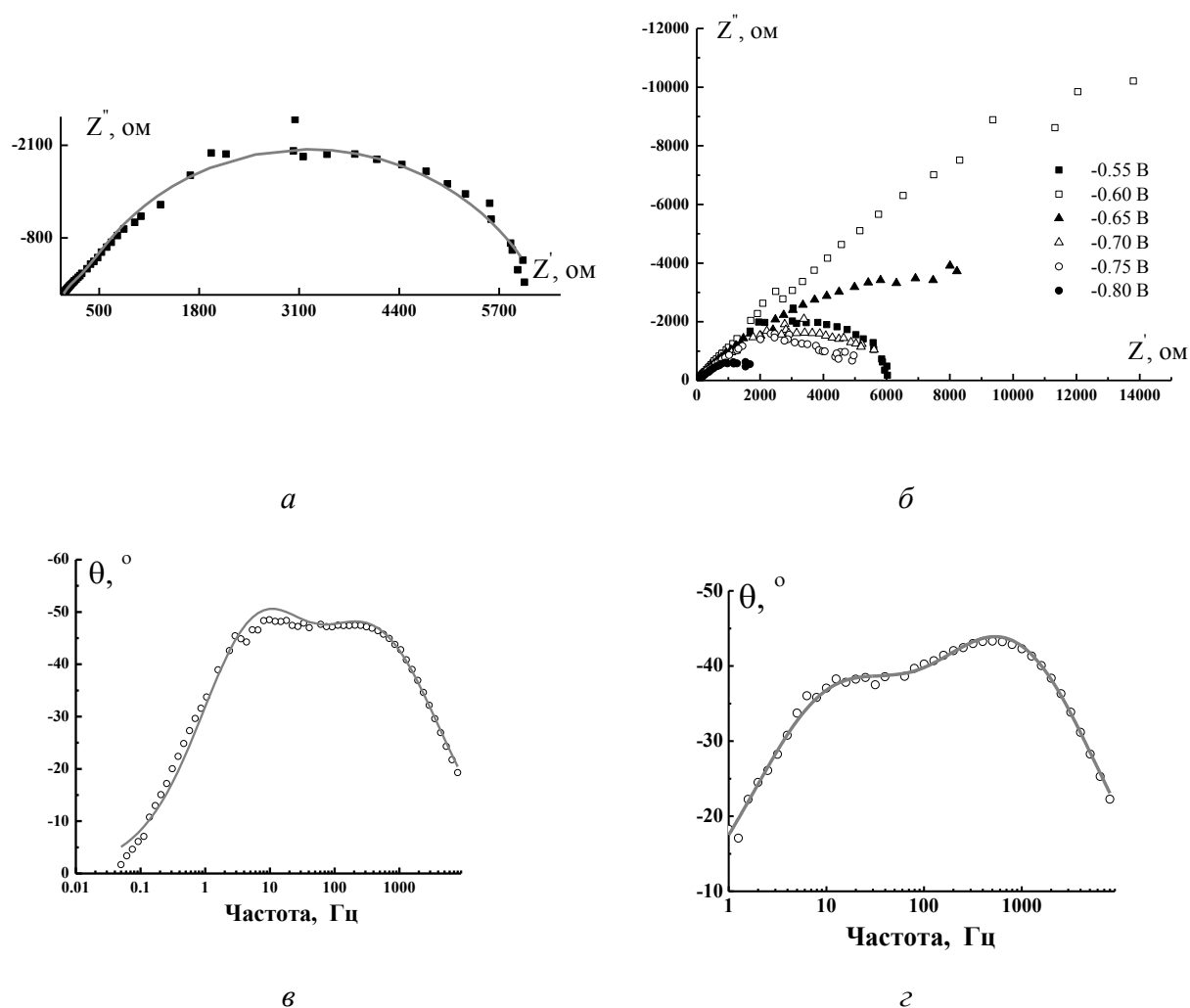


Рис. 4.3.7. Соответствие спектров электрохимического импеданса, теоретически рассчитанных по эквивалентным схемам (результат моделирования, см. рис. 4.3.9.), с экспериментальными спектрами электрохимического импеданса Co-W при  $pH=8,0$ . Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – результат моделирования. а – Найквист диаграмма для  $-0,55\text{ В}$ ; б – экспериментальные Найквист диаграммы для изученных потенциалов; в, г – Бодэ диаграммы для  $-0,55\text{ В}$  и  $-0,8\text{ В}$ . Значения элементов эквивалентной схемы представлены в табл. 4.2.

Также следует отметить, что в случае осаждения Co-W сплавов при  $pH=6,7$ , при малых катодных потенциалах, импеданс соответствует схеме без адсорбционной составляющей (рис. 4.3.6 а), а с ростом потенциала усиливается выделение водорода, вызывающее подщелачивание приэлектродного слоя, что приводит, при потенциалах ниже  $-0,7\text{ В}$ , к появлению адсорбционной составляющей (рис. 4.3.6 б, г). При большем

значении рН (рН=8) все годографы (рис. 4.3.7 б) при малых и больших катодных потенциалах соответствуют эквивалентной схеме с адсорбционной составляющей.

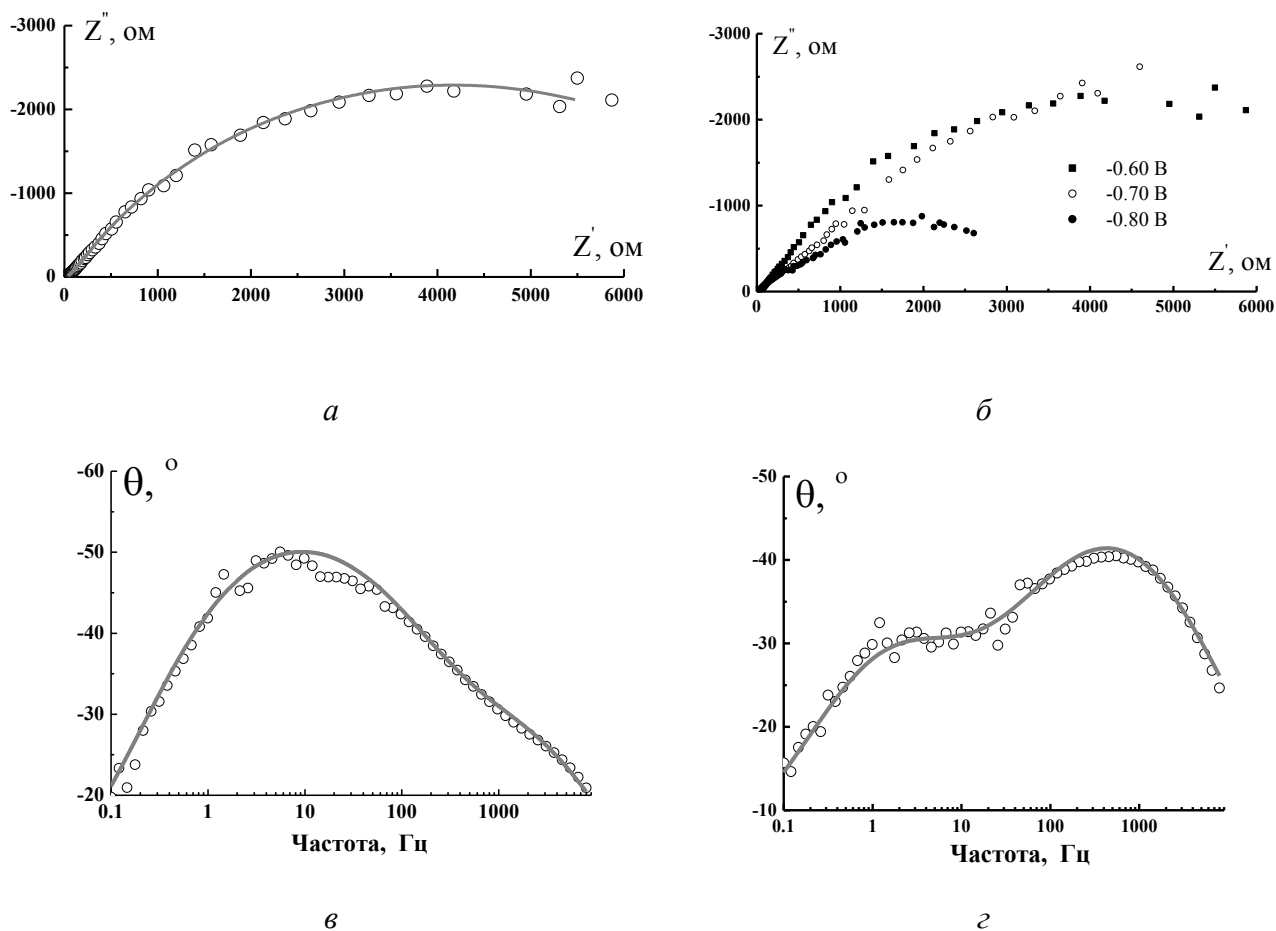


Рис. 4.3.8. Соответствие спектров электрохимического импеданса, теоретически рассчитанных по эквивалентным схемам (результат моделирования, см. рис. 4.3.9.) с экспериментальными спектрами электрохимического импеданса  $S_0$  при рН=8,0. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – результат моделирования. а – Найквист-диаграмма для -0,6 В; б – экспериментальные Найквист диаграммы для изученных потенциалов; в, г – Бодэ-диаграммы для -0,6 В и -0,8 В.

Таким образом, наличие адсорбированного комплекса при высоких рН играет основополагающую роль даже при относительно простом процессе, таком как электроосаждение кобальта (рис. 4.3.8).

Полученные экспериментальные данные хорошо описываются эквивалентной электрической схемой, типичной для процессов, включающих адсорбцию промежуточного соединения. Емкость двойного слоя и емкость адсорбции заменены

соответствующими элементами постоянной фазы, импеданс которой (рис. 4.3.9) описывается уравнением:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_{dl}(j\omega)^n} \quad (4.13)$$

где  $j$  – мнимая единица,  $\omega$  – частота,  $n$  – множитель, описывающий не идеальность двойного слоя (в данном случае  $n < 1$ ).

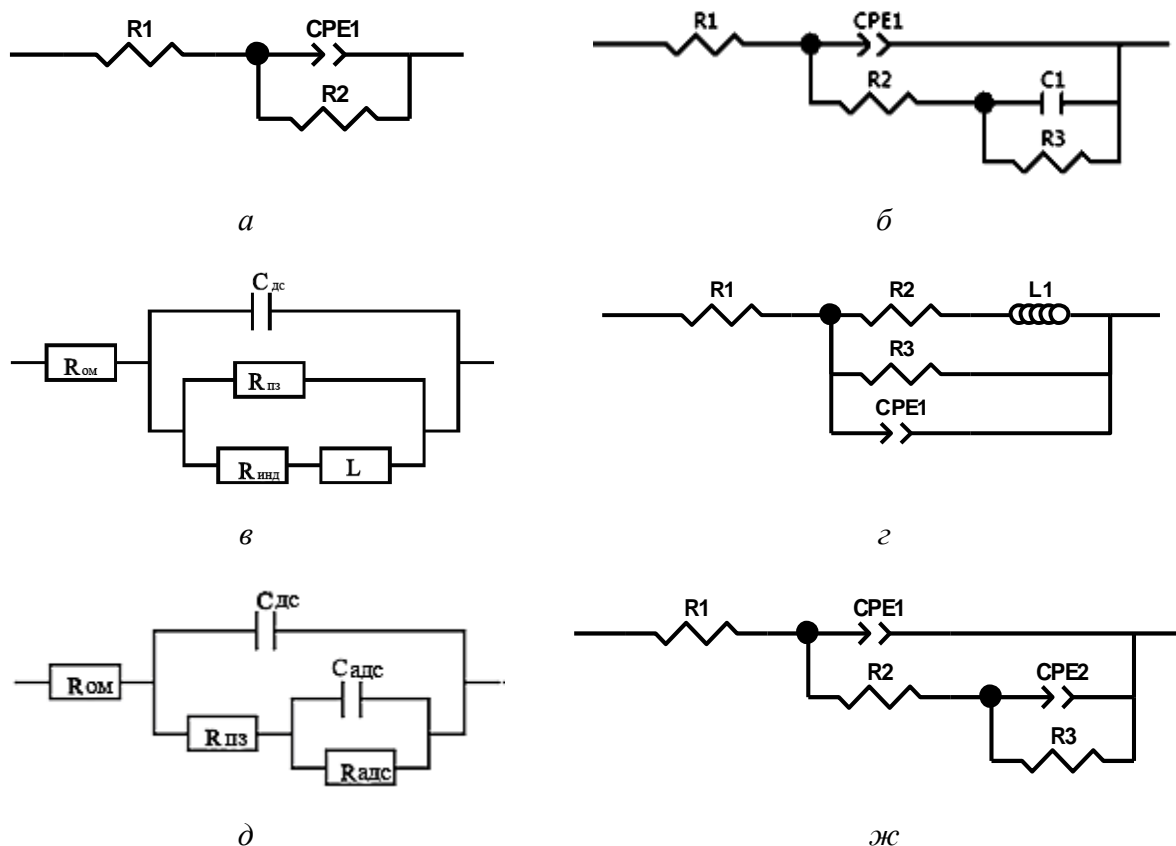


Рис. 4.3.9. Результат моделирования – эквивалентные схемы (а – з), описывающие спектр электрохимического импеданса, для осаждения покрытий Co-W при pH 6,7 на кобальтовую подложку для потенциалов до -0,74 В (а), для потенциалов ниже -0,74 В (б), для потенциала равного -0,78 В (в, г). Результат моделирования – эквивалентные схемы (д, ж), описывающие спектр электрохимического импеданса, для осаждения покрытий Co и Co-W при pH 8,0 на кобальтовую подложку. Значения элементов эквивалентной схемы представлены в табл. 4.2. ( $R_{ом}$  – омическое сопротивление электролита,  $R_{пз}$  – сопротивление переноса заряда,  $R_{инд}$  – сопротивление индуктивности,  $C_{адс}$  – емкость адсорбции,  $C_{дс}$  – емкость двойного слоя,  $L$  – индуктивность)

Представленная эквивалентная схема, описывающая спектр импеданса процесса с адсорбцией промежуточного соединения, не является единственной, однако ее выбор



обусловлен тем, что теоретически рассчитанный по ней спектр электрохимического импеданса хорошо соответствует экспериментально полученным спектрам электрохимического импеданса.

В зависимости от соотношений скоростей реакций общего процесса (см. ур. (4.9)-(4.12)), которые зависят и от потенциала, может возникнуть ситуация, когда результирующий сдвиг фазы будет соответствовать индуктивности, т.е. появится, так называемая, псевдо-индуктивность. Также, индуктивность моделирует ситуацию, когда адсорбционный слой не является постоянным при циклических изменениях потенциала малой частоты [119]. Соответствующие эквивалентные схемы представлены на рис. 4.3.9 в, г [117]. В этом случае сопротивление переноса заряда выражается:

$$R = \frac{R_{пз} \cdot R_{ом}}{R_{пз} + R_{ом}} \quad (4.14)$$

Таким образом: 1) данные импедансных измерений свидетельствуют о наличии адсорбционных процессов в исследованных системах; 2) импеданс не указывает на химический состав адсорбированного слоя или количества стадий адсорбции, а указывает, лишь на вытекающее из данных, присутствие замедленной стадии адсорбции.

Таблица 4.2.

Численные значения параметров эквивалентных схем, представленных на рис. 4.3.6-4.3.8.

Условия эксперимента		Элемент эквивалентной схемы				
Система	Потенциал, В	$R_1$ , Ом см <sup>2</sup> омическое сопротивление электролита	$R_2$ , Ом см <sup>2</sup> сопротивление переноса заряда	$R_3$ , Ом см <sup>2</sup> сопротивление адсорбции	$CPE_1$ , мФ/см <sup>2</sup> емкость двойного слоя	$CPE_2$ , мФ/см <sup>2</sup> емкость адсорбции
CoW pH 6,7	-0,70	33,06	6544	-	0,61	-
	-0,78	36,64	1722	402,9	0,61	115,4-L
	-0,86	45,07	226,2	136,2	0,68	0,00226 - C
CoW pH 8	-0,55	33,23	750,4	5309	0,74	0,78
	-0,80	29,12	432,4	1699	0,74	0,71
Co pH 8	-0,60	28,14	110,3	8152	0,67	0,64
	-0,80	25,33	747,6	2729	0,63	0,61

Независимо от того, из каких комплексов идет соосаждение Co и W (отдельных или смешанных кобальт-вольфрамовых), для восстановления Co(II) и W(VI) требуется более одного электрона (2 для Co и 6 – для вольфрама). Одновременный переход такого количества электронов маловероятен, поэтому частично восстановленный комплекс, видимо, удерживается на поверхности, в частности, силами адсорбции.

Полученные данные импеданса показывают, что перемешивание электролита влияет на состояние поверхности электрода в большей степени, чем на массоперенос из раствора к электроду. Как следует из результатов работы [120], при  $\text{pH} \approx 4$ , электрохимически активной частицей являются низкомолекулярные цитратные комплексы кобальта, поэтому рассчитанное значение коэффициента диффузии является стандартным. При более высоких значениях  $\text{pH}$  электрохимически активной частицей будут цитратные комплексы кобальта [117, 121] с большей молекулярной массой, а также кобальт-вольфрам-цитратное комплексное соединение. Увеличение  $\text{pH}$  также может приводить и к реструктурированию адсорбированных на катоде цитратных комплексов.

Локальному росту  $\text{pH}$  способствует выделение водорода на электроде. При вращении электрода локальные значения  $\text{pH}$  резко уменьшаются, что приводит к уменьшению концентрации адсорбированного кобальт-вольфрам-цитратного комплекса и высокомолекулярных кобальт-цитратных комплексов и повышению плотности тока электроосаждения, за счет электровосстановления кобальта из низкомолекулярных кобальт-цитратных комплексов. При гальваностатическом включении и поддержании постоянной плотности тока это приводит к росту выхода по току, снижению потенциала электроосаждения и уменьшению концентрации вольфрама в покрытии [см. 4.2], что, в свою очередь, является одной из причин изменения его структуры [51], а, следовательно, и свойств [116].

#### ***4.4. Заключение и выводы***

Результаты описанных выше экспериментов по электроосаждению кобальта показывают, что состав цитратных комплексов кобальта в электролите для электрохимического осаждения кобальт-вольфрамовых покрытий в сильной степени зависит от  $\text{pH}$ . В нейтральной и щелочной среде, в отличие от кислых растворов, происходит образование высокомолекулярных комплексов.

Изменение состава комплексов приводит к различным скоростям осаждения в контролируемых гидродинамических условиях. В кислых растворах скорость осаждения кобальта (причем, и плотность тока и выход по току) значительно превышает наблюдаемую в нейтральных при одинаковой скорости вращения ВЦЭ и том же потенциале. Показано, что снижение выхода по току при низких плотностях тока обусловлено коррозией с кислородной деполяризацией, вследствие чего в системах с

неразделенными анодным и катодным пространствами анодное выделение кислорода может влиять на катодный процесс. При электроосаждении кобальта, обнаружен осцилляторный процесс при потенциалах, близких к стационарному, и предложен его механизм.

Показано, что влияние гидродинамических условий (увеличение плотности тока осаждения кобальта с ростом скорости вращения ВЦЭ) наблюдается только при относительно высоких числах  $Re$  ( $Re > 50$ ).

Наличие относительно большого времени, необходимого для установления (стабилизации) потенциала на начальной стадии электроосаждения кобальта, позволяет предположить возможность образования «пленки» в начальный период осаждения.

Определено, что состав  $Co-W$  покрытий, электроосаждаемых из цитратных растворов в значительной степени зависит от гидродинамических условий.

Влияние гидродинамических условий на плотность тока, выход по току электроосаждения и морфологию  $Co-W$  покрытий осуществляется опосредованно через изменение электродного потенциала. В потенциостатических условиях гидродинамика не влияет ни на состав сплава, ни на выход по току.

Проанализированы особенности роли ионного массопереноса в процессе индуцированного соосаждения при получении кобальт-вольфрамовых покрытий из цитратного электролита, используемого в данной работе. Определена область потенциалов, в которой скорость электродного процесса и состав получаемого сплава (а, следовательно, и его структура) определяются гидродинамическими условиями. Однако рассматриваемый случай существенно отличается от классического варианта смешанной кинетики (замедленность переноса заряда, осложненная медленностью конвективной диффузии переноса электроактивного компонента (компонентов) к поверхности). Показано, что скорость процесса и сопротивление переносу определяется, в том числе и стадией адсорбции промежуточного комплекса (интермедиата) на электродной поверхности. Состав же промежуточного комплекса определяется в свою очередь условиями ионного массопереноса, в том числе и  $pH$  приэлектродного слоя, зависящего от скорости перемешивания (гидродинамических условий). Элементы механизма электродного процесса подтверждают, что условия ионного массопереноса определяют состав пленки (интермедиата).

## 5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Известно, что кобальт-вольфрамовые покрытия по своим трибологическим характеристикам приближаются к таковым у хромовых покрытий. Целью данной главы является изучение трибологических свойств Co-W покрытий, электроосаждаемых из цитратного электролита. Изучено влияние гидродинамики и параметров тока электроосаждения (постоянный ток, импульсный ток и характеристики его импульсов) на микротвердость, поведение при трении и износ покрытий.

### 5.1. Микротвердость покрытий

Электролитические покрытия из сплавов Co-W характеризуются относительно высокими значениями микротвердости 800 – 1100 кг/мм<sup>2</sup>.

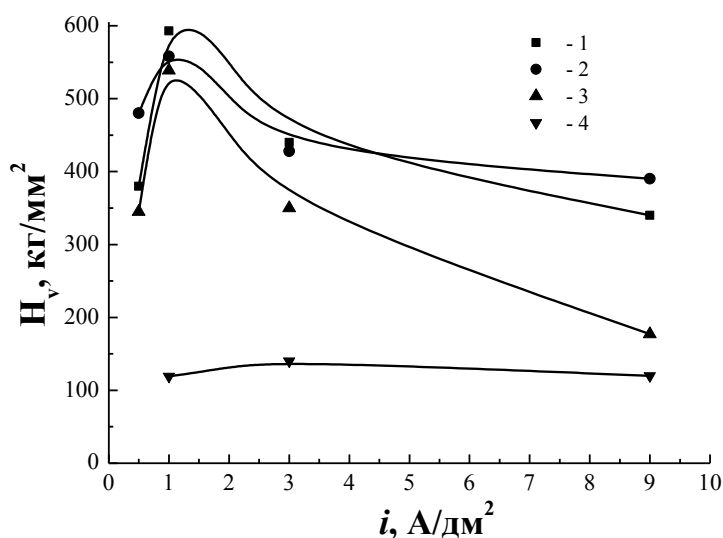


Рис. 5.1.1. Зависимость микротвердости сплавов Co-W, полученных при постоянном токе, от плотности тока электроосаждения: 1 – покрытия толщиной  $\approx 20$  мкм; 2 – покрытия толщиной  $< 10$  мкм; 3 – покрытия толщиной  $\approx 20$  мкм после шлифования; 4 – склерометрия покрытиями толщиной  $< 10$  мкм.

Микротвердость полученных сплавов Co-W в значительной степени зависит от катодной плотности тока электроосаждения, что наглядно показано на рис. 5.1.1. Максимальные значения микротвердости ( $\sim 600$  кг/мм<sup>2</sup>) наблюдаются у покрытий полученных при плотностях тока от 0.5 до 3 А/дм<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении

плотности тока электроосаждения микротвердость покрытий снижается. Что в свою очередь связано с ростом доли включающегося в состав покрытия кислорода и соответственно получением более рыхлых покрытий рис. 5.1.2.

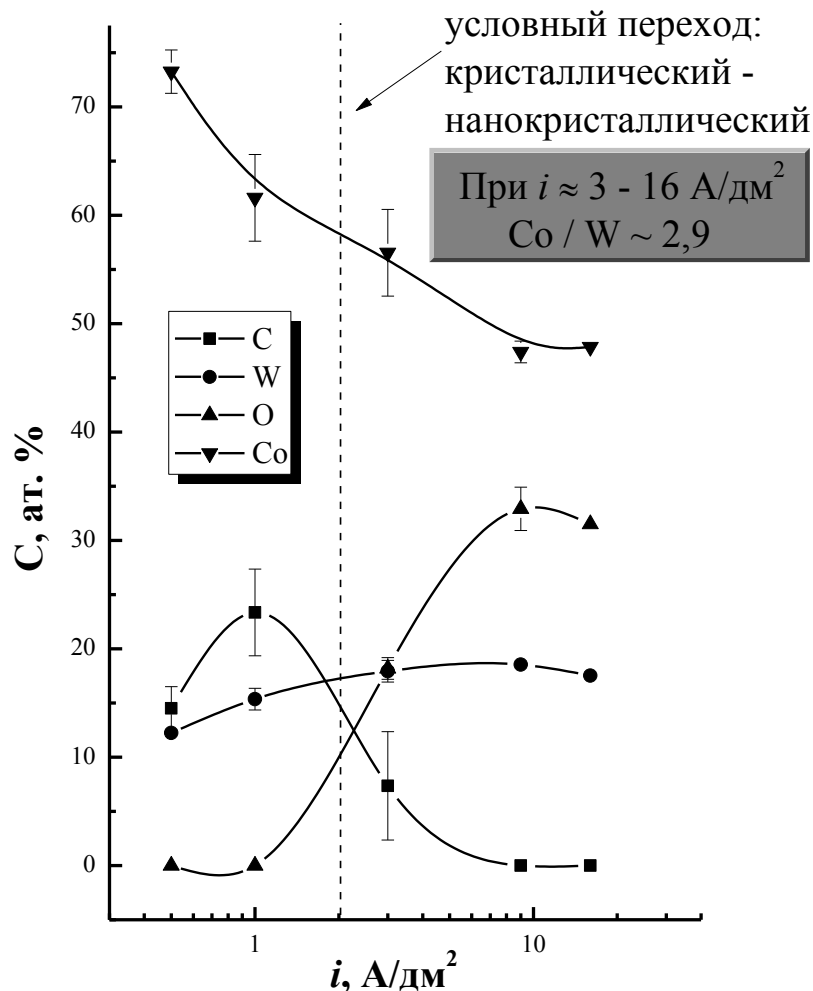


Рис. 5.1.2 Элементный состав покрытий (ат. %) из сплавов Co-W, полученных из цитратного электролита, как функция плотности тока электроосаждения.

Для исследования микротвердости, в идентичных условиях были получены две серии покрытий с толщиной электроосажденного слоя  $< 10 \text{ мкм}$  и  $\approx 20 \text{ мкм}$  соответственно. Микротвердость покрытий измерялась как непосредственно после электроосаждения (покрытия толщиной  $< 10 \text{ мкм}$  и  $\approx 20 \text{ мкм}$ ), так и после полировки (только покрытия толщиной  $\approx 20 \text{ мкм}$ ).

Как видно, из рис. 5.1.1. характер зависимости микротвердости ( $H_V$ ), полученных покрытий, сохраняется во всех 3-х случаях. Однако микротвердость шлифованных покрытий ниже исходных на  $\approx 40 \text{ кг/мм}^2$  при малых и на  $\approx 200 \text{ кг/мм}^2$  при высоких

плотностях тока. Различия в значениях микротвердости, также, связаны и с тем, что при высоких плотностях тока ( $\approx 9 \text{ А/дм}^2$ ) наблюдается мощный рост дендритов, приводящий к получению покрытий с сильно развитой поверхностью, которые имеют незначительное сцепление с поверхностью подложки и в процессе полировки удаляются практически полностью. Таким образом, наблюдается снижение микротвердости ниже  $200 \text{ кг/мм}^2$ , что сравнимо с микротвердостью подложки (сталь ст. 3,  $H_V \approx 160 \text{ кг/мм}^2$ ).

Склерометрическая микротвердость в меньшей степени зависит от катодной плотности тока и колеблется в пределах от 120 до  $140 \text{ кг/мм}^2$ , с наблюдаемым максимумом в области  $3 \text{ А/дм}^2$ .

Микротвердость сплавов Co-W в значительной степени зависит от химического состава. Видимо, кроме важнейших элементов сплава Co и W, значительный вклад в показатель микротвердости вносят углерод и кислород, входящие в сплав в различных концентрациях в зависимости от условий электроосаждения. Так максимальные значения микротвердости  $600 \text{ кг/мм}^2$ , а в некоторых случаях  $1200 \text{ кг/мм}^2$ , как было сказано выше, наблюдаются в области  $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$ . Это в свою очередь коррелирует с максимальным содержанием углерода ( $\approx 23 \%$ ) и полным отсутствием кислорода в сплаве (см. рис. 5.1.2.). Влияние углерода на значительное повышение микротвердости заключается в образовании «карбидной» фазы, входящей в состав сплава Co-W и, вероятно, имеющей локальный характер распределения.

Из рис. 5.1.2. видно, что с ростом катодной плотности тока от 1 до  $3 \text{ А/дм}^2$  происходит резкое снижение концентрации углерода в сплаве с  $\approx 23 \%$  до  $\approx 6 \%$ , что соответствует значительному снижению микротвердости сплава Co-W  $\approx 600$  до  $\approx 400 \text{ кг/мм}^2$ , при этом в состав сплава все в большей степени включается кислород. Максимальная концентрация кислорода наблюдается при  $i_k = 9 \text{ А/дм}^2$ , что соответствует полному отсутствию углерода в сплаве и минимальному значению микротвердости.

Необходимо отметить, что при плотностях тока более  $2 \text{ А/дм}^2$  наблюдается значительное изменение структуры сплава Co-W, о чем свидетельствуют данные рентгенограмм. Так при плотностях тока до  $2 \text{ А/дм}^2$  образуются осадки с явно выраженной кристаллической структурой, а при  $i_k > 2 \text{ А/дм}^2$  полученные осадки характеризуются нанокристаллической или рентгеноаморфной структурой, что также может сказываться на показателях микротвердости.

Результаты SEM и данные рентгенографического анализа покрытий, полученных в импульсных условиях, позволяют констатировать тот факт, что как и на постоянном токе,

так и на импульсном структура кристаллитов соответствует  $\text{Co}_3\text{W}$  и морфология этих покрытий повторяет в общих чертах результаты образцов полученных при постоянном токе ( $1 \text{ А/дм}^2$ ).

Микротвердость покрытий, полученных в импульсных условиях при  $i_{cp}=1 \text{ А/дм}^2$ , варьирует в пределах  $840 \text{ кг/мм}^2$ , что превышает твердость образцов осажденных постоянным током с  $i_k=1 \text{ А/дм}^2$ . Вероятной причиной этого являются особенности структуры и морфологии покрытий, получаемых в импульсных условиях.

Исследование механических свойств  $\text{Co-W}$  покрытий с использованием нанотвердомеров показывает, что, в отличие от ниже лежащих слоев, верхние слои  $\text{Co-W}$  покрытий характеризуются несколько большими значениями твердости. На рис. 5.1.3 и рис. 5.1.4 представлены данные твердости и модуля эластичности как функции от глубины вдавливания индентора. При небольших глубинах отмечен большой разброс по твердости ( $977\pm 467$  и  $934\pm 318 \text{ кг/мм}^2$  при 2 мН, Рис. 5.2.3 *a* и *б* соответственно) и модулю эластичности ( $296\pm 104$  и  $185\pm 56 \text{ ГПа}$  для 2 мН, Рис. 5.2.4 *a* и *б* соответственно). Необходимо отметить, что у покрытий, полученных при плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$ , величины разбросов по твердости и модулю эластичности выше. Отмеченные разбросы могут быть вызваны высокой шероховатостью поверхности (см. табл. 5.1) и наличием, упоминаемых в разделе 5.2, различий в структуре покрытий.

При больших глубинах проникновения индентора наблюдаемые разбросы твердости и модуля эластичности меньше. Твердость покрытий колеблется в пределах  $600 - 900 \text{ кг/мм}^2$  ( $6 - 10 \text{ ГПа}$ ). Твердость электролитического хрома (см. условия получения в пункте 5.2) составляла  $907 \text{ кг/мм}^2$  при нагрузке на индентор 100 мН, (Рис. 5.1.3) ( $848 \text{ кг/мм}^2$  по данным из [14]), а модуль эластичности варьировал между 210 и 270 ГПа. Твердость и модуль эластичности полученных  $\text{Co-W}$  покрытий (набл. 5.1) хорошо коррелирует с литературными данными [14].

В конечном итоге функциональные свойства покрытий определяются не только электрическими режимами осаждения, но и гидродинамическими, а чаще их комплексным влиянием на состав и структуру образующихся покрытий.

Зависимости микротвердости от плотности тока и гидродинамических режимов, представленные на рис. 5.1.6, получены на «ячейке Хулла с ВЦЭ» [116] при одной средней плотности тока –  $1 \text{ А/дм}^2$ .

Локальные измерения в соответствующих точках по высоте цилиндра позволяют кривую *I* отнести к плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$ , а *3* – к плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$ . Видно, что влияние гидродинамики имеет место и в этом случае, причем самые низкие значения

микротвердости наблюдаются при самых низких плотностях тока. Максимальная же микротвердость достигается при средних числах Рейнольдса и плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$ . Сопоставление с результатами элементного анализа (рис. 5.1.5) показывает, что именно при этих условиях наблюдается максимальная концентрация вольфрама в покрытии.

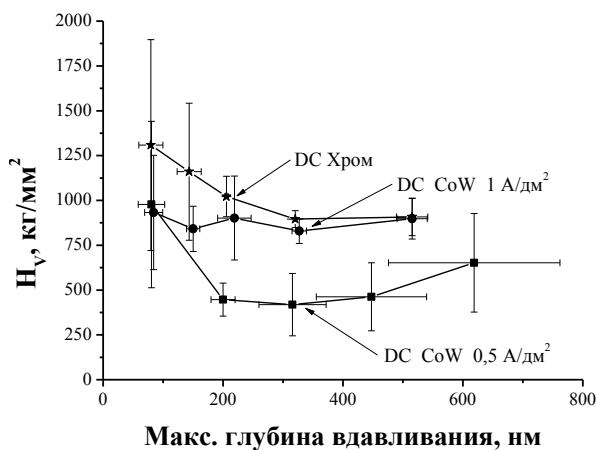


Рис. 5.1.3. Зависимость твердости от глубины проникновения индентора для Co-W покрытий, электроосажденных под действием ультразвука на постоянном токе при  $1 \text{ А/дм}^2$  и  $0,5 \text{ А/дм}^2$ . Данные по хромовым покрытиям приведены для сравнения.

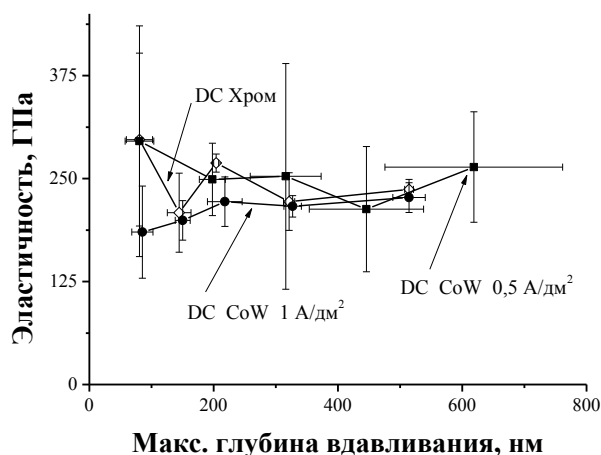


Рис. 5.1.4. Зависимость модуля эластичности от глубины проникновения индентора для Co-W покрытий, электроосажденных под действием ультразвука на постоянном токе при  $1 \text{ А/дм}^2$  и  $0,5 \text{ А/дм}^2$ . Данные по хромовым покрытиям приведены для сравнения.

Поскольку результаты, представленные на рис. 5.1.6, получены только при одной средней плотности тока, они свидетельствуют об общей закономерности, но не позволяют сделать заключение о максимально возможных показателях. Однако они наглядно утверждают, что: а) увеличение плотности тока (потенциала) приводит к росту микротвердости; б) наблюдается корреляция между концентрацией вольфрама в покрытии и увеличением его микротвердости (см. рис. 5.1.5 и 5.1.6); в) интенсификация гидродинамических потоков, снижает концентрацию вольфрама в покрытии (рис. 5.1.5), приводит к снижению микротвердости (рис. 5.1.6); г) незначительная интенсификация гидродинамического режима при сохранении достаточно высокой концентрации вольфрама в покрытии может приводить к увеличению микротвердости (см. результаты на рис. 5.1.5 в интервале чисел  $Re$  0 – 1000 и данные по микротвердости в этом же интервале чисел  $Re$  на рис. 5.1.6).



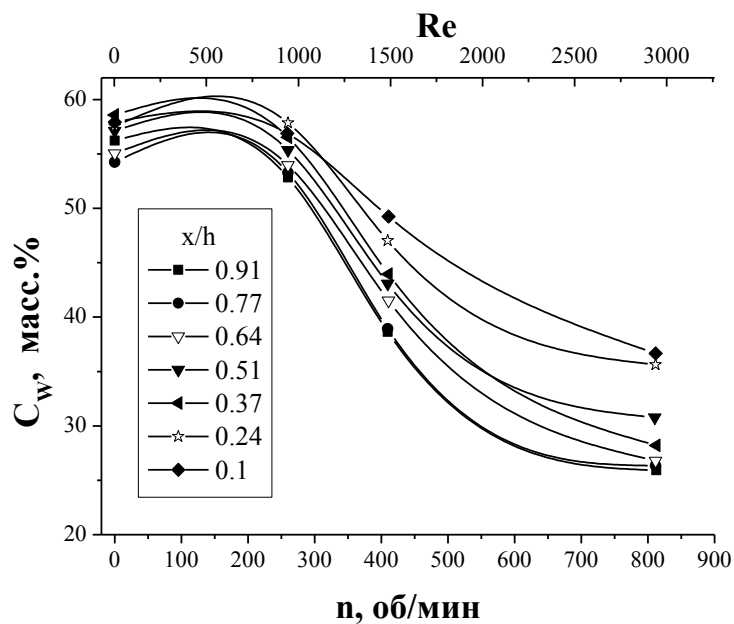


Рис. 5.1.5. Влияние гидродинамики на концентрацию  $W$  в сплаве (масс.%) в ячейке Хулла с ВЦЭ [102] при средней плотности тока  $2 \text{ A/дм}^2$ .

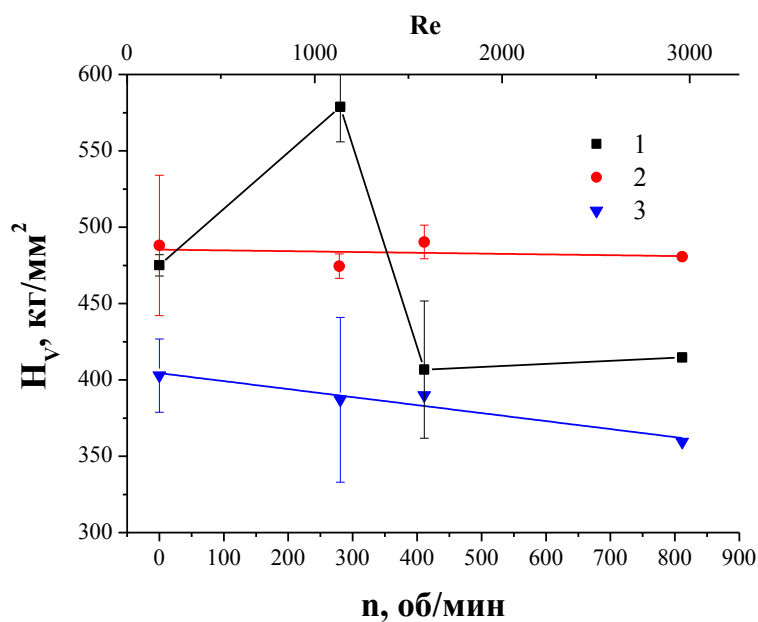


Рис. 5.1.6. Влияние гидродинамики на микротвердость ( $\text{кг/мм}^2$ )  $\text{Co-W}$  покрытий для плотностей первичного распределения тока,  $\text{A/дм}^2$ : 1 – 2, 2 – 1, 3 – 0,5.

## 5.2. Износостойкость покрытий

Co-W сплавы электроосаждались из стандартного цитратного электролита (см. выше)

при средней плотности тока 0,5 или 1 А/дм<sup>2</sup>. Время электроосаждения выбиралось таким, чтобы толщина электроосадка составляла 10 мкм. В некоторых случаях при электроосаждении использовался ультразвук с мощностью генератора ≈15 Вт.

С целью сравнения характеристик Co-W с электроосажденным хромом, последний электроосаждали из стандартного электролита, содержащего 250г/л CrO<sub>3</sub> и 2,5г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при постоянном токе 30 А/дм<sup>2</sup> и 50°С.

Условия осаждения и некоторые свойства электроосадков Co-W представлены в табл. 5.1.

Все тесты на износ для Co-W и электроосажденного хрома проводились таким образом, чтобы на поверхности контакта контр тела с покрытием происходило трение (сухое) с грубым скольжением. На рис. 5.2.1 и рис. 5.2.2 показано изменение тангенциальной силы, измеренной в режиме реального времени в тестах трения, в зависимости от числа циклов трения, соответственно для Co-W покрытий и хромовых покрытий. Электроосадки Co-W, полученные как при постоянном, так и при импульсном токе, характеризовались полуматовым и молочным видом. Исследование морфологии осажденных покрытий показало наличие различия морфологии покрытий, вызванное плотностью тока и параметрами импульсов (рис. 5.2.3, рис. 5.2.4).

Таблица 5.1.

Условия электроосаждения и свойства исследованных Co-W покрытий.

№	Условия электроосаждения				Свойства электроосажденных Co-W покрытий							
	Средняя плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Вид тока	Длительность импульса, сек.	Длительность паузы, сек.	R <sub>a</sub> , нм	H <sub>v</sub> (для 100 мН), кг/мм <sup>2</sup>	Модуль эластичности (для 100 мН), ГПа	Состав покрытий, ат.%				
								Co	W	C	O	
1.	0,5	Постоянный	–	–	219,4	597±90	251±28	74,1	13,8	4,9	7,2	
2.		Постоянный. Ультразвук	–	–	130,1	563±130	235±31	73,0	15,1	5,3	6,1	
3.		Импульсный	0,001	0,005	129,0	603±170	192±37	74,1	15,6	4,1	6,7	
4.		Импульсный. Ультразвук	0,001	0,005	202,3	678±170	287±58	71,3	16,3	4,9	7,5	
5.		Импульсный	0,01	0,05	135,8	642±50	271±14	67,3	14,7	8,7	9,3	
6.		Импульсный	0,1	0,5	105,6	654±120	261±26	63,8	16,6	10,9	8,7	
7.		Импульсный	0,3	1,5	89,9	637±80	241±24	68,9	18,9	6,3	5,9	
8.	1,0	Импульсный	0,5	1,0	103,1	711±30	211±7	68,1	19,7	5,4	6,8	
9.		Импульсный. Ультразвук	0,5	1,0	67,5	662±40	238±8	65,7	20,2	4,5	9,6	
10.		Импульсный	0,001	0,002	46,6	845±130	210±19	69,4	19,9	5,2	5,5	
11.		Импульсный. Ультразвук	0,001	0,002	62,5	720±210	226±17	70,5	20,1	4,5	4,9	
12.		Постоянный	–	–	63,3	814±60	224±12	64,4	20,3	5,5	9,8	
13.		Постоянный. Ультразвук	–	–	141,5	826±50	221±4	67,4	20,8	5,5	6,3	

При постоянном токе и плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> электроосаждаются

кристаллические покрытия, состоящие главным образом из  $\alpha$ -Co. Увеличение плотности тока приводит к образованию покрытий, состоящих из кристаллической фазы  $Co_3W$ , что было показано в (рис. 5.2.3 и рис. 5.2.4). При плотностях тока выше  $2 \text{ А/дм}^2$  Co-W покрытия содержат большие количества кислорода. Например, при плотностях тока ниже  $2 \text{ А/дм}^2$ , доля кислорода составляет 8–9 ат.%, а при 3 и  $9 \text{ А/дм}^2$  она достигает 20 и 35 ат.% соответственно.

Увеличение плотности тока приводит к уменьшению металлической составляющей и к увеличению неметаллической составляющей сплава. Что может быть связано с уменьшением выхода по току при увеличении плотности тока. Из этого следует, что, при использовании данного типа электролита, значения плотности тока электроосаждения не должны быть слишком низкими и не должны превышать  $2 \text{ А/дм}^2$ .

Следствием выше сказанного является то, что данное исследование сконцентрировано на Co-W покрытиях, электроосаждаемых при относительно низких плотностях тока в интервале  $0,5 - 1 \text{ А/дм}^2$  (рис. 5.2.3 и рис. 5.2.4).

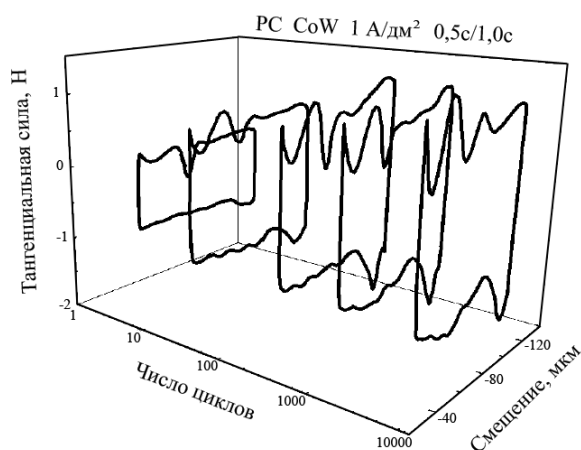


Рис. 5.2.1. Динамика износа Co-W покрытий электроосажденных при импульсном токе с средней плотностью тока  $1 \text{ А/дм}^2$ . Контр тело – корунд. Трение на открытом воздухе при  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  и влажности 50%.

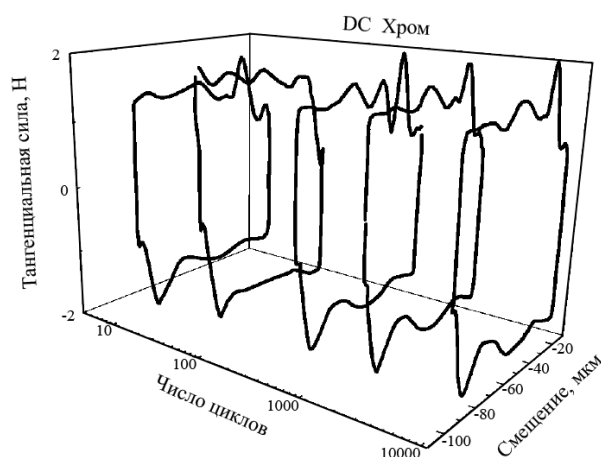
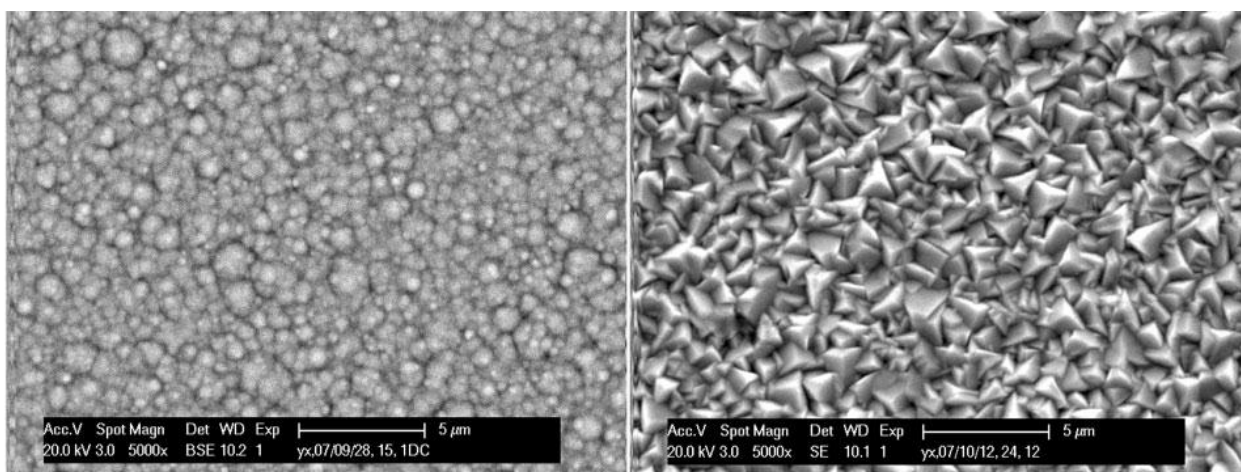


Рис. 5.2.2. Динамика износа хромовых покрытий электроосажденных на постоянном токе при плотности тока  $30 \text{ А/дм}^2$ . Контр тело – корунд. Трение на открытом воздухе при  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  и влажности 50%.

Несмотря на малый диапазон варьирования плотностей тока, наблюдаются существенные различия морфологии и структуры покрытий. Исследование поперечного сечения покрытий, электроосажденных при плотности тока 1 и  $0,5 \text{ А/дм}^2$  показало, что

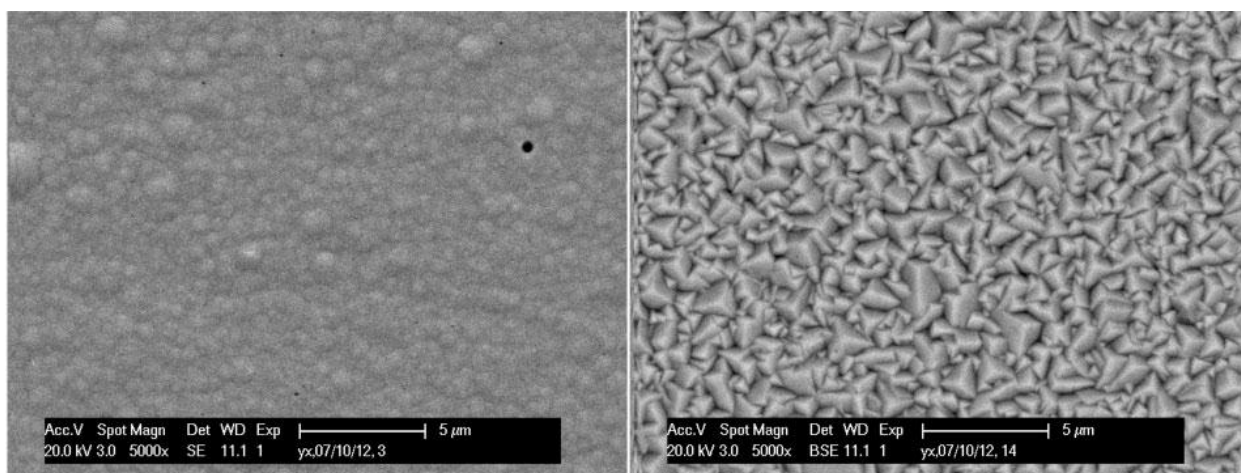
отношение кобальта к вольфраму покрытиях равно  $\sim 3$  и  $\sim 4,5$  соответственно (рис. 5.2.5). Что наглядно указывает, что при плотности тока  $1 \text{ A/дм}^2$  преимущественно электроосаждается фаза  $\text{Co}_3\text{W}$ , а при  $0,5 \text{ A/дм}^2$ , кроме электроосаждения  $\text{Co}_3\text{W}$ , осаждается и металлический кобальт. Подобные различия в морфологии и структуре могут приводить к разному трибологическому поведению получаемых покрытий.



*a*

*б*

*Рис. 5.2.3. Морфология поверхности Co-W покрытий, электроосажденных при действии ультразвука на постоянном токе: а –  $1 \text{ A/дм}^2$  (20,3 ат.% W); б –  $0,5 \text{ A/дм}^2$  (16,3 ат.% W).*



*a*

*б*

*Рис. 5.2.4. Морфология поверхности Co-W покрытий, электроосажденных при импульсном токе: а –  $1 \text{ A/дм}^2$ ,  $0,5\text{с}/1,0\text{с}$  импульс/пауза (19,7 ат.% W); б –  $0,5 \text{ A/дм}^2$ ,  $0,1\text{с}/0,5\text{с}$  импульс/пауза (16,6 ат.% W).*

На рис. 5.2.6 и рис. 5.2.7 представлены величины коэффициентов трения для трения

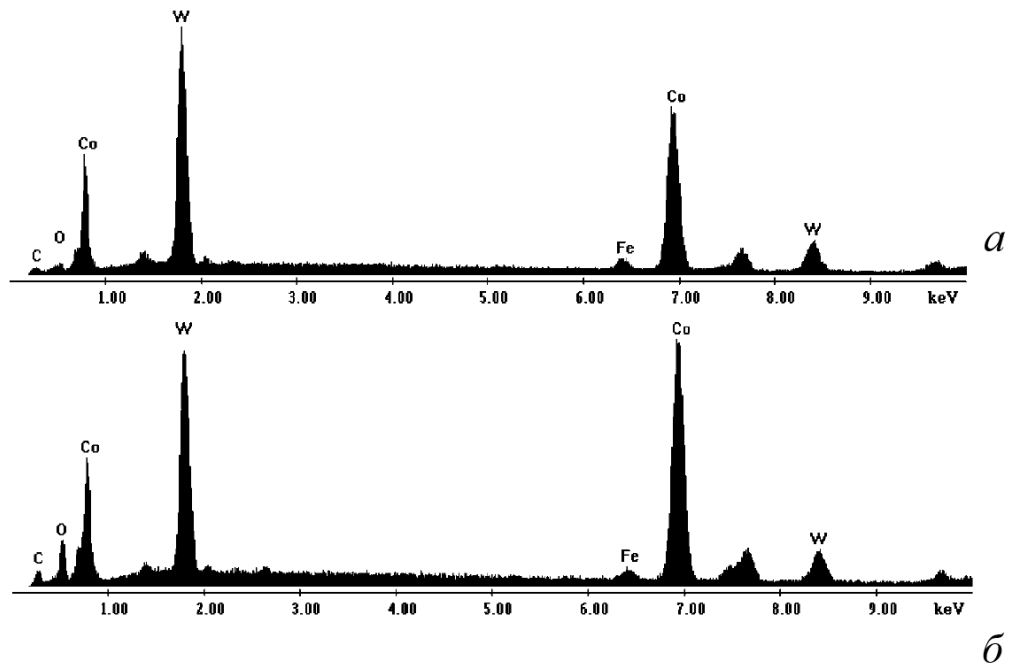


Рис. 5.2.5. Рентгеновские спектры поперечного сечения Co-W покрытий, электроосажденных при воздействии ультразвука на постоянном токе а – 1 А/дм<sup>2</sup> и б – 0,5 А/дм<sup>2</sup>.

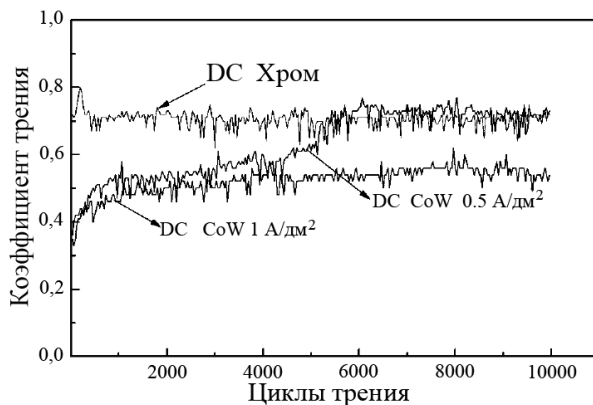


Рис. 5.2.6. Значения коэффициента трения в процессе износа покрытий электролитического хрома и покрытий Co-W, полученных на постоянном токе. В паре с контр телом из корунда, на открытом воздухе при относительной влажности 50%, под нагрузкой 2 Н. Амплитуда движения 100 мкм с частотой возвратно-поступательного движения 10 Гц.

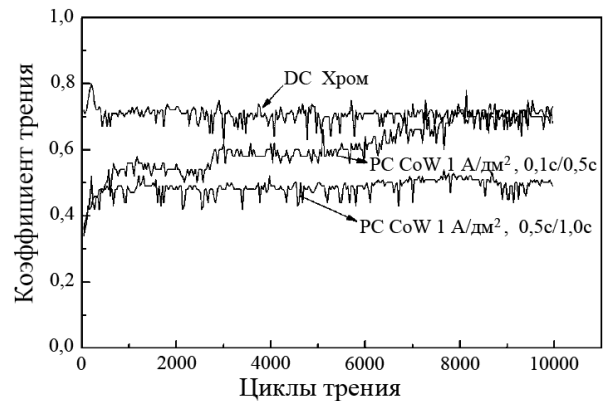


Рис. 5.2.7. Значения коэффициента трения в процессе износа покрытий электролитического хрома и покрытий Co-W, полученных на импульсном токе. В паре с контр телом из корунда, на открытом воздухе при относительной влажности 50%, под нагрузкой 2 Н. Амплитуда движения 100 мкм с частотой возвратно-поступательного движения 10 Гц.

Со-W покрытий и покрытий электролитического хрома, наблюдавшиеся в паре трения с шаром из корунда при трении в условиях открытого воздуха при относительной влажности 50%. Отмечено наличие начального периода, при трении, в течение которого значение коэффициента трения изменяются, и по окончании которого коэффициент трения достигает постоянной величины (стабилизируется), не изменяющейся при продолжении процесса трения. На покрытиях, осажденных при средней плотности тока  $i_{cp}=0,5 \text{ А/дм}^2$  по сравнению с покрытиями осажденными при  $i_{cp}=1 \text{ А/дм}^2$ , отмечен более длительный период выхода коэффициента трения на постоянную величину, что может быть вызвано более высокой шероховатостью покрытий, связанной с разной морфологией покрытий (см. табл. 5.1).

Среди исследованных Со-W покрытий, покрытия электроосажденные при средней плотности тока  $i_{cp} = 0,5 \text{ А/дм}^2$  показывают наиболее высокий установившийся коэффициент трения, а покрытия электроосажденные при  $i_{cp}=1 \text{ А/дм}^2$ , в общем, более низкий коэффициент трения. Данный результат не зависит от режима электроосаждения, т.е. постоянноточковый или импульсный (рис. 5.2.6 и рис. 5.2.7).

Поведение хромовых покрытий отличается от Со-W. Действительно, их коэффициент трения выше с самого начала теста трения, и равен практически той же величине, что и для Со-W покрытий электроосажденных при плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$ .

Таблица 5.2

Трек износа электроосажденных Со-W покрытий после трения

№	Условия электроосаждения	Состав река износа, ат%				Объем трека износа, мкм <sup>3</sup>
		Со	W	С	О	
1.	0,5 А/дм <sup>2</sup> DC	75,0	13,6	3,9	7,5	1885*
2.	0,5 А/дм <sup>2</sup> DC; US	70,2	15,0	3,8	11,0	6625
3.	0,5 А/дм <sup>2</sup> PC; 0,001с/0,005с	71,8	15,1	4,6	8,5	6855
4.	0,5 А/дм <sup>2</sup> PC; US; 0,001с/0,005с	74,1	14,7	3,9	7,3	5094
5.	0,5 А/дм <sup>2</sup> PC; 0,01с/0,05с	68,3	14,1	5,0	12,6	6129
6.	0,5 А/дм <sup>2</sup> PC; 0,1с/0,5с	68,4	16,3	6,0	9,3	2498
7.	0,5 А/дм <sup>2</sup> PC; 0,3с/0,15с	67,0	19,1	5,7	8,2	3132
8.	1 А/дм <sup>2</sup> PC; 0,5с/1,0с	67,4	18,8	6,4	7,4	1947
9.	1 А/дм <sup>2</sup> PC; US; 0,5с/1,0с	66,2	21,1	4,5	8,2	2324
10.	1 А/дм <sup>2</sup> PC; 0,001с/0,002с	71,9	19,0	3,6	5,5	2962
11.	1 А/дм <sup>2</sup> PC; US; 0,001с/0,002с	71,4	18,4	4,3	5,9	3780
12.	1 А/дм <sup>2</sup> DC	66,5	20,2	4,7	8,6	3758
13.	1 А/дм <sup>2</sup> DC; US	63,4	17,8	13,4	5,4	2761

DC – постоянный ток; PC – переменный ток; US – электроосаждение с использованием ультразвука; \* – Оценка данной величины затруднительна из-за высокой шероховатости образца.

С целью исследования поведения Со-W покрытий при трении, проведен анализ

(использование SEM и EDAX) состава покрытия в треке износа (табл. 5.2) и состава поверхности контр тела, находившейся в контакте с покрытием. Элементный состав в треке износа практически идентичен составу основного покрытия (табл. 5.1 и табл. 5.2), т.е. содержание Co и W практически одинаково и в треке износа и исходном покрытии.

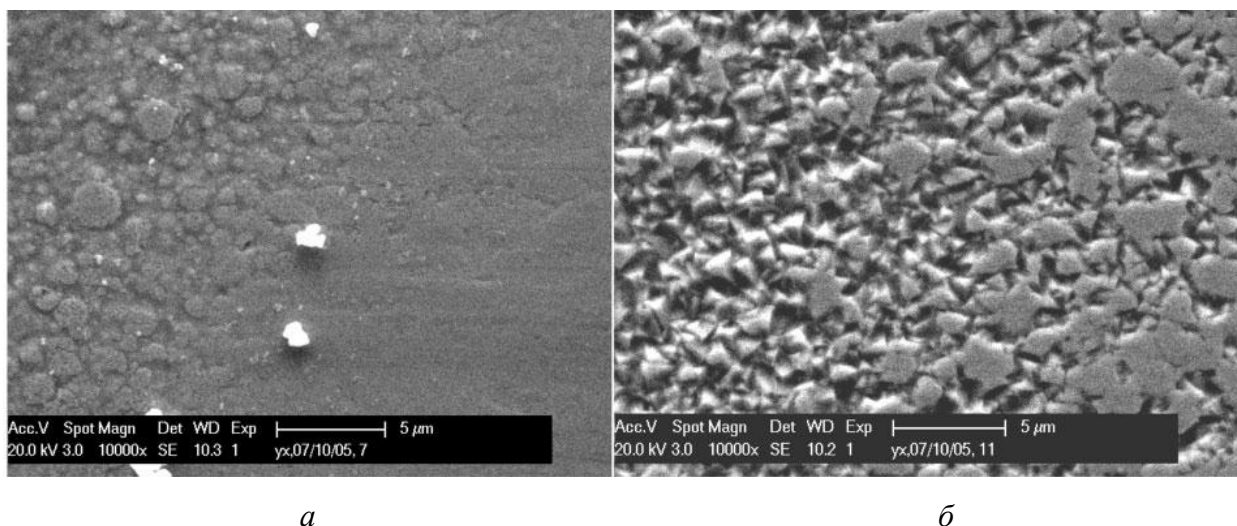


Рис. 5.2.8. Поверхность покрытия на границе между исходным и изношенным в процессе трения участками покрытия, электроосажденного на постоянном токе: а –  $1 \text{ A/дм}^2$  (20,3 ат.% W) и б –  $0,5 \text{ A/дм}^2$  (13,8 ат.% W).

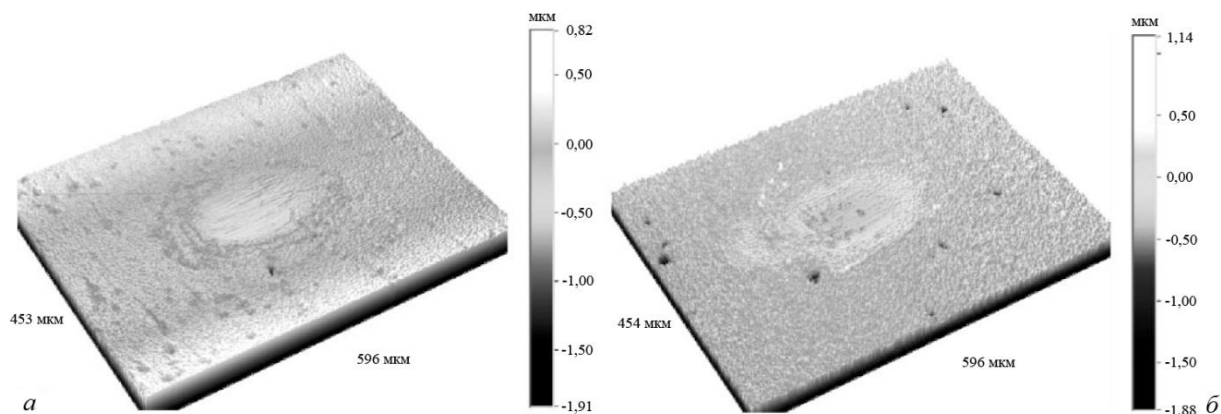
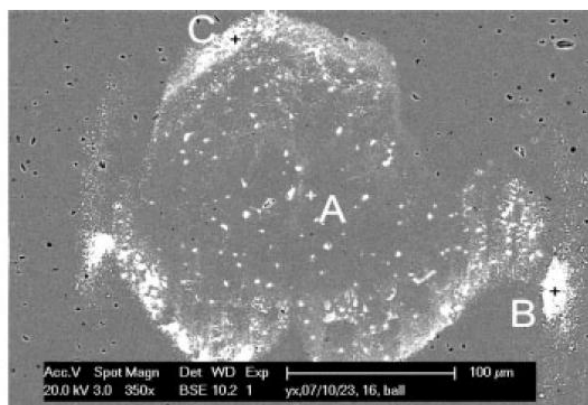


Рис. 5.2.9. Трех-мерное представление трека износа Co-W покрытий электроосажденных при действии ультразвука на постоянном токе: а –  $1 \text{ A/дм}^2$  (20,8 ат.% W) и б –  $0,5 \text{ A/дм}^2$  (15,1 ат.% W).

Также в треке износа были обнаружены кислород и углерод. Точное количество этих элементов оценить трудно, но можно однозначно отметить, что содержание углерода варьирует в разных точках поверхности трека износа. Количество кислорода сохраняется

постоянным на всей поверхности трека износа, что указывает на отсутствие процессов окисления покрытия в процессе износа.

Анализ трехмерного представления треков износа (рис. 5.2.9), микрофотографий SEM (рис. 5.2.8) и данных EDAX анализов корундового шара, показавших присутствие небольших количеств кобальта и вольфрама (рис. 5.2.10), позволяет предположить, что осколки, образующиеся при износе Co-W покрытия, выступают в роли полирующего агента (рис. 5.2.8).



Точки на поверхности шара	Содержание элементов, ат. %				
	C	O	Al	Co	W
A		51.33	48.67		
B		51.89	48.11		
C	6.90	48.51	44.18	<b>0.26</b>	<b>0.14</b>

Рис. 5.2.10. Протокол сканирующего электронного микроскопа (SEM). EDAX анализ корундового шара после теста на износ Co-W покрытия, электроосажденного на постоянном токе при  $1 \text{ A/дм}^2$ .

Объем износа у Co-W покрытий, электроосажденных из используемого цитратного электролита измерялся по завершении теста на износ, состоявшего из 10000 циклов в условиях открытого воздуха при относительной влажности 50%. Объем износа варьировал в интервале  $2000 - 7000 \text{ мкм}^3$  и соизмерим с объемом износа на твердых покрытиях, таких как TiN ( $7000 \text{ мкм}^3$  после 3500 циклов, 1 Н в условиях открытого воздуха при относительной влажности 50%) и хромовые покрытия ( $10500 \text{ мкм}^3$  после 10000 циклов, 2 Н в условиях открытого воздуха при относительной влажности 50%). Среди исследованных покрытий, независимо от вида тока электроосаждения (постоянный или импульсный), Co-W покрытия, электроосажденные при средней плотности тока  $0,5 \text{ A/дм}^2$ , проявляют более высокий объем износа, чем Co-W покрытия,



электроосажденные при средней плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  (рис. 5.2.11, 5.2.12). Более высокий износ покрытий, осажденных при более низкой плотности тока, может быть результатом комбинированного влияния низкой концентрации вольфрама в покрытии и высокой шероховатости этих покрытий (табл. 5.2).

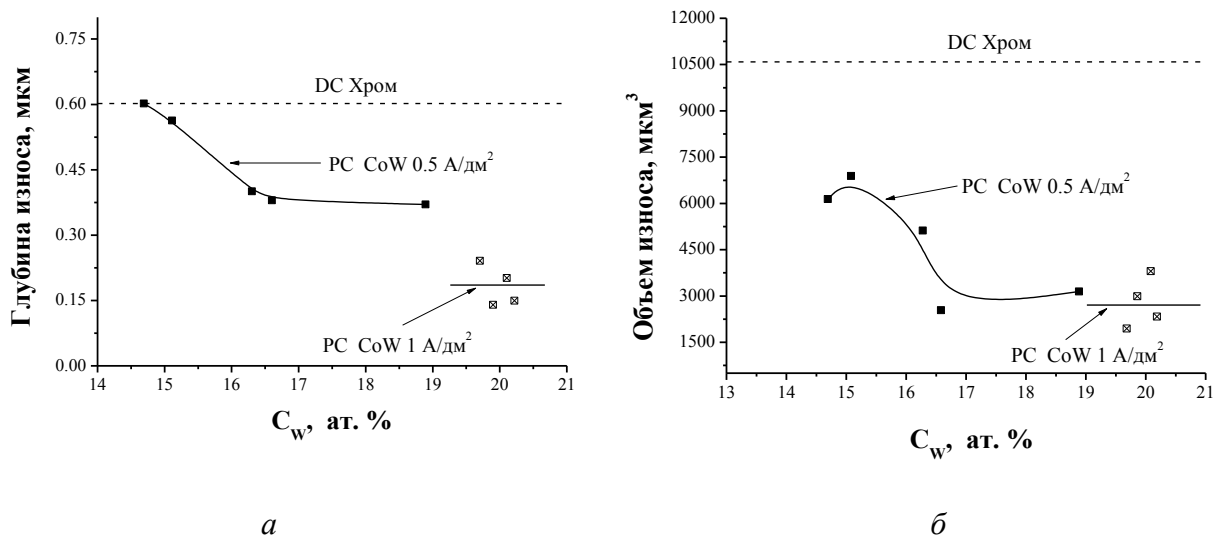


Рис. 5.2.11. Зависимость глубины износа (а) и объема износа (б) от концентрации вольфрама в покрытии. Для Co-W покрытий, электроосажденных на постоянном и импульсном токах. Контр тело – корундовый шар, 10000 циклов в условиях открытого воздуха при  $23^\circ\text{C}$  и относительной влажности 50%.

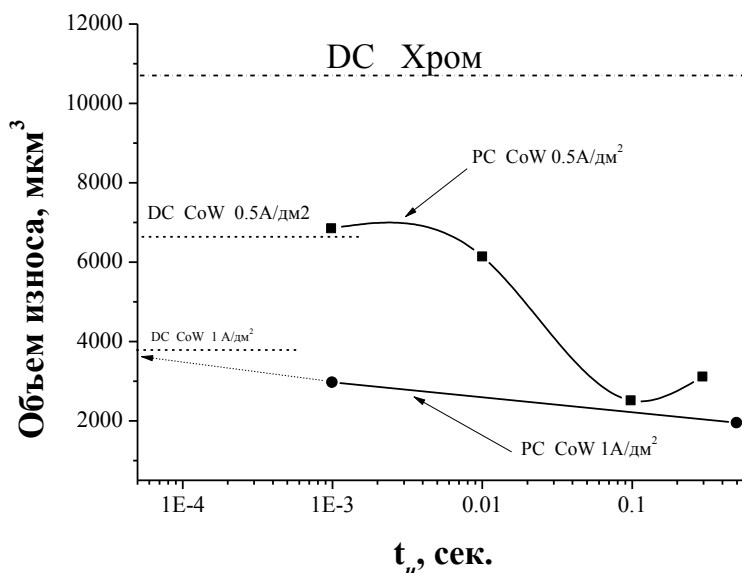


Рис. 5.2.12. Зависимость объема износа Co-W покрытий от длительности импульса. Для Co-W покрытий, осажденных на постоянном и импульсном токах. Контр тело – корундовый шар, 10000 циклов в условиях открытого воздуха при  $23^\circ\text{C}$  и относительной влажности 50%.

Отмечено (рис. 5.2.12), что параметры импульсов оказывают большое влияние на морфологию и структуру Co-W покрытий. Кроме того, наблюдается уменьшение объема износа с ростом длительности импульса, скорее всего из-за уменьшения внутреннего напряжения в осадке и формированию более компактных и меньших по размеру зерен (Рис. 5.2.3, 5.2.4). Это может объяснить тот факт, что хромовые покрытия, характеризующиеся высокими внутренними напряжениями, показывают большой износ при сухом трении, т.к. высокие внутренние напряжения в таких покрытиях могут приводить к их растрескиванию.

### **5.3. Заключение и выводы**

Кобальт-вольфрамовые покрытия, осажденные из цитратного электролита содержали до 29 ат.% вольфрама.

Микротвердость Co-W покрытий электроосаждаемых при постоянном токе сильно зависит от плотности тока электроосаждения. Максимальные величины твердости покрытий, получаемых при постоянноточковом режиме электроосаждения составляют  $\approx 600$  кг/мм<sup>2</sup> и достигаются при плотности тока равной 1 А/дм<sup>2</sup>. Увеличение или уменьшение плотности тока электроосаждения приводит к снижению твердости электроосаждаемых Co-W покрытий.

Кроме выше сказанного, на микротвердость Co-W покрытий немалое влияние оказывают гидродинамические условия электроосаждения. В общем, данные экспериментов показывают, что с увеличением числа Рейнольдса, наблюдается небольшое снижение микротвердости (рис. 5.1.6.), вызванное увеличением доли кобальта в покрытии. Однако применение мягких гидродинамических условий ( $Re < 1000$ ) может приводить к увеличению твердости покрытий, что вероятно обусловлено наличием (и сохранением) высокой концентрацией вольфрама в сплаве, которая практически постоянна в интервале  $0 < Re < 1000$ , и, следовательно, соответствующей структурой сплава. При интенсификации гидродинамического режима наблюдается снижение концентрации вольфрама в сплаве и соответственно микротвердости. Максимальные значения микротвердости ( $\approx 700$  кг/мм<sup>2</sup>) наблюдались при  $Re \approx 1000$  и плотности тока электроосаждения 2 А/дм<sup>2</sup>.

При средней плотности импульсного тока 1 А/дм<sup>2</sup> и длительности импульса 0,5 сек, твердость Co-W покрытий приближается к таковой у хромовых покрытий [14], и сопротивление износу, в сухих условиях при возвратно-поступательном характере трения,

близко к сопротивлению износа TiN покрытий [122], получаемых напылением в вакууме, в тех же условиях трения.

Показано, что трибологическое поведение электроосажденных Co-W покрытий зависит от морфологии и состава электроосажденных слоев, что взаимосвязано с характеристиками используемого тока электроосаждения.

Применение импульсного тока при электроосаждении Co-W сплавов может служить инструментом, способствующем дальнейшему повышению твердости Co-W покрытий.

## 6. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ЕГО ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОРАБОТКЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Возможность практического использования цитратного электролита, для получения Co-W покрытий, в значительной степени определяется тем, насколько его свойства сохраняются (изменяются) при длительной проработке электролита.

Для исследований использовался стандартный электролит с  $\text{pH}=7$ , использующийся нами для получения Co-W покрытий, следующего состава (моль/л):  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,2$ ;  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (лимонная кислота) – 0,04;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (цитрат натрия) – 0,25;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0,65$ .

Длительную обработку проводили в электрохимической ячейке с неразделенным анодным и катодным пространствами. Электроосаждение на плоские стальные образцы разной площади осуществляли при плотности тока  $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$  и температуре электролита  $60^\circ\text{C}$ .

Электроосаждение проводили в трех сериях экспериментов, различавшихся объемной плотностью тока, которая определялась площадью катода. Объем электролита в ячейке был равен 100 мл. Максимальная площадь покрываемой поверхности –  $8 \text{ см}^2$ , что соответствовало максимальной объемной плотности тока 0,8 А/л (I серия экспериментов), а во II и III сериях она соответственно равнялась 0,4 и 0,2 А/л. Анодом служила пластинка из графита с постоянной площадью поверхности, расположенная параллельно плоскости катода.

Электроосаждение сплава проводилось на стальные пластины, активная сторона которых располагалась параллельно аноду.

Схема эксперимента предусматривала два типа электродов (катодов) – индикаторные (ИЭ) и электроды – коллекторы (КЭ). На первом типе электродов проводили осаждение при количестве пропущенного заряда, соответствующего толщине получаемых покрытий ~15-20 мкм. Для этих электродов в зависимости от степени проработки электролита Q (А.час/л) определяли выход по току электроосаждения, морфологию покрытия, его состав и микротвердость. Объемная плотность тока изменялась (изменением площади поверхности катода) только в случае осаждения на индикаторные электроды.

Осаждение на коллекторные электроды проводилось с целью максимально контролируемой выработки (удаления) кобальта и вольфрама из раствора. Всегда, перед осаждением на КЭ проводилось осаждение на ИЭ, на которых фиксировали выше упомянутые характеристики покрытий.

Осаждение в I и II серии экспериментов ( $i_v = 0,8$  и  $0,4$  А/л) проводили в условиях перемешивания раствора (магнитная мешалка) как при осаждении на ИЭ, так и на КЭ.

В III серии экспериментов ( $i_v = 0,2$  А/л) осаждение на ИЭ проводили в отсутствие перемешивания, а на КЭ – при его наличии.

В качестве примера в табл. 6.1 приведена схема проведения III серии эксперимента.

Таблица 6.1

Условия электроосаждения Co-W покрытий при длительной проработке электролита (III серия  $i_v = 0,2$  А/л)

№ п/п	Электрод	S, см <sup>2</sup>	I, mA	t, час	Наличие перемешивания	Q, А.час/л	ΣQ, А.час/л
1.	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	0,4
2.	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	2,8
3.	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	3,2
4.	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	5,6
5.	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	6
6.	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	8,4
7.	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	8,8
8.	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	11,2
9.	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	11,6
10.	КЭ	8	80	3	пер.	2,4	14,0
11.	ИЭ	2	20	2	б/п	0,4	14,4

Перед каждым этапом осаждения на ИЭ определяли pH раствора и концентрации W и Co в электролите. Эти же измерения проводили в исходном электролите до его проработки.

Поскольку в процессе экспериментов происходило частичное упаривание электролита, для сохранения постоянства его объема периодически добавляли в него воду до первоначального объема (100 мл). Эту операцию производили после каждого этапа электроосаждения (на ИЭ, затем КЭ и т.д.).

Перед началом эксперимента, т.е. до проработки электролита, используемый электролит был проанализирован на содержание Co и W, поскольку перед электролизом он выдерживался в течение ~ 1 месяца в закрытой колбе. Было обнаружено, что определяемая вышеописанными методами концентрация и Co и W оказалась меньшей, чем исходная (0,2 моль/л). Так определяемая концентрация Co была равной (моль/л):  $0,179 \pm 0,004$ , а W –  $0,150 \pm 0,004$ .

### 6.1. Изменение состава электролита при его длительной проработке.

Наиболее примечательной особенностью использованного метода анализа раствора, как это уже указано выше, было то, что определяемая концентрация  $Co$  и  $W$  в исходном электролите оказалась ниже заданной. Более того, в процессе проработки электролита определяемая концентрация исследуемых ионов возрастала (при относительно малых величинах пропущенного электричества, рис. 6.1.1, 6.1.2). При более высоких значениях  $Q$  имело место снижение концентрации  $Co$  и  $W$ . Величины  $Q$ , при которых наблюдалось вышеописанное повышение, зависели от объемной плотности тока. При меньших ее значениях максимум определяемой концентрации достигался при меньших  $Q$  (рис. 6.1.2). Наиболее ярко это проявилось для изменения концентрации  $W$  в электролите (рис. 6.1.2).

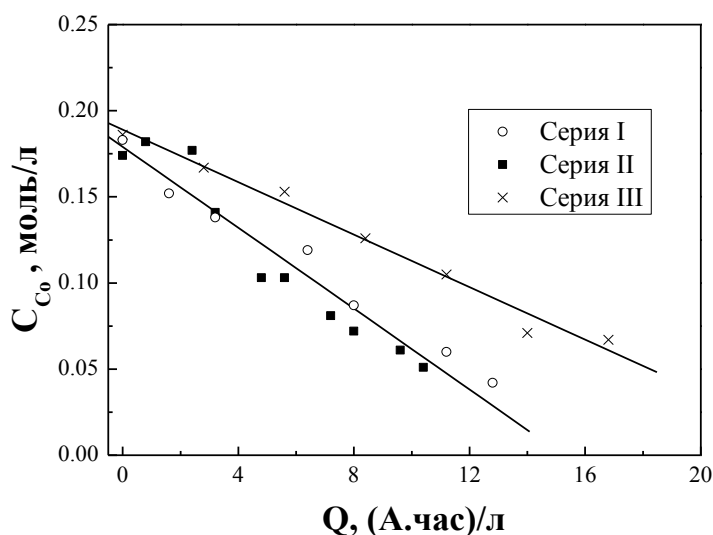


Рис. 6.1.1. Концентрация кобальта в электролите в зависимости от степени его проработки.

Другая особенность изменения состава электролита заключалась в том, что при электроосаждении на ИЭ в условиях отсутствия перемешивания (III серия экспериментов) наблюдалось более резкое изменение концентрации  $W$  и менее резкое  $Co$  (рис. 6.1.1, 6.1.2). Как будет показано ниже (по результатам измерений состава покрытий), наличие перемешивания увеличивает концентрацию кобальта в покрытии и снижает концентрацию вольфрама, что и обуславливает наблюдаемую разницу в скоростях снижения концентраций основных компонентов электролита. рН электролита практически не претерпевал изменений вплоть до  $Q \approx 10$  А.час/л. Его величина находилась в пределах

pH = 6,5÷6,9. Это свидетельствовало о высокой буферной емкости раствора, определяемой буферными системами на основе борной и лимонной кислот. При этом бора в покрытиях обнаружено не было.

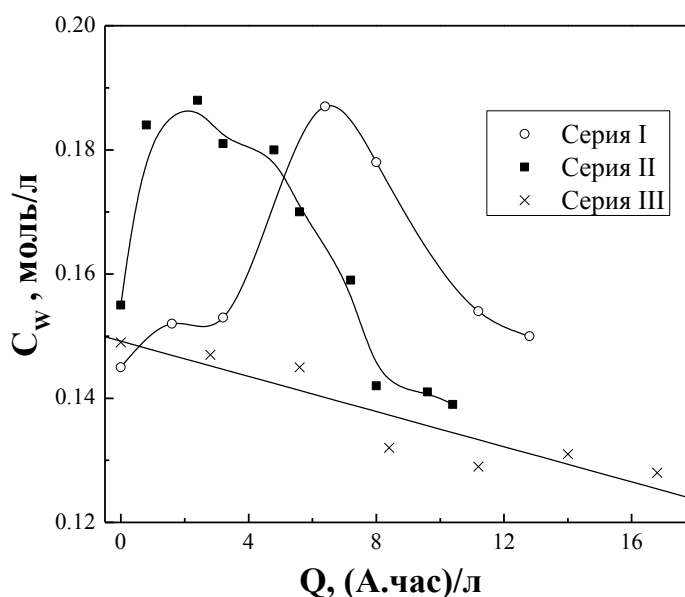


Рис. 6.1.2. Концентрация вольфрамата в электролите в зависимости от степени его проработки.

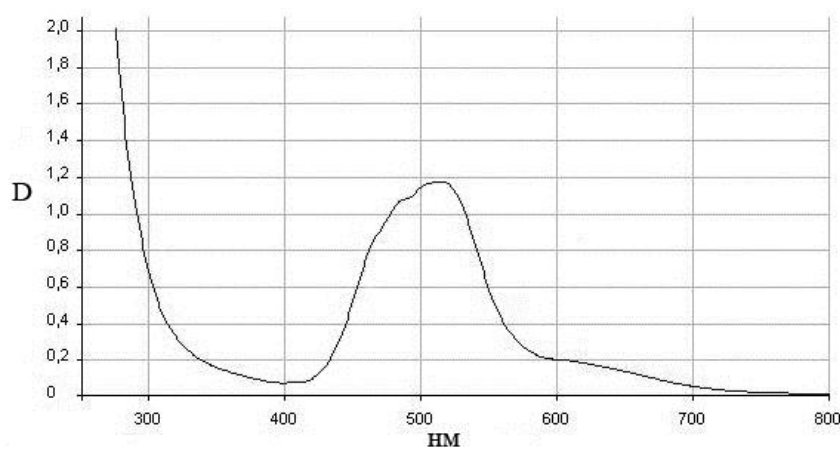


Рис. 6.1.3. Спектр поглощения раствора, содержащего сульфат кобальта, лимонную и борную кислоты и цитрат натрия, относительно раствора сульфата кобальта и борной кислоты в концентрациях, соответствующих их концентрациям в электролите.

Измерения спектров поглощения электролита подтверждают, что кобальт входит в состав цитратных комплексов (максимум поглощения при  $\lambda = 531$  нм, рис. 6.1.3). Цитратный раствор вольфрамата натрия является бесцветным и не поглощает в видимой области. Что же касается кобальт-вольфрамового электролита, то в этом случае наблюдается два пика поглощения в видимой области (при 531 нм, что соответствует пику

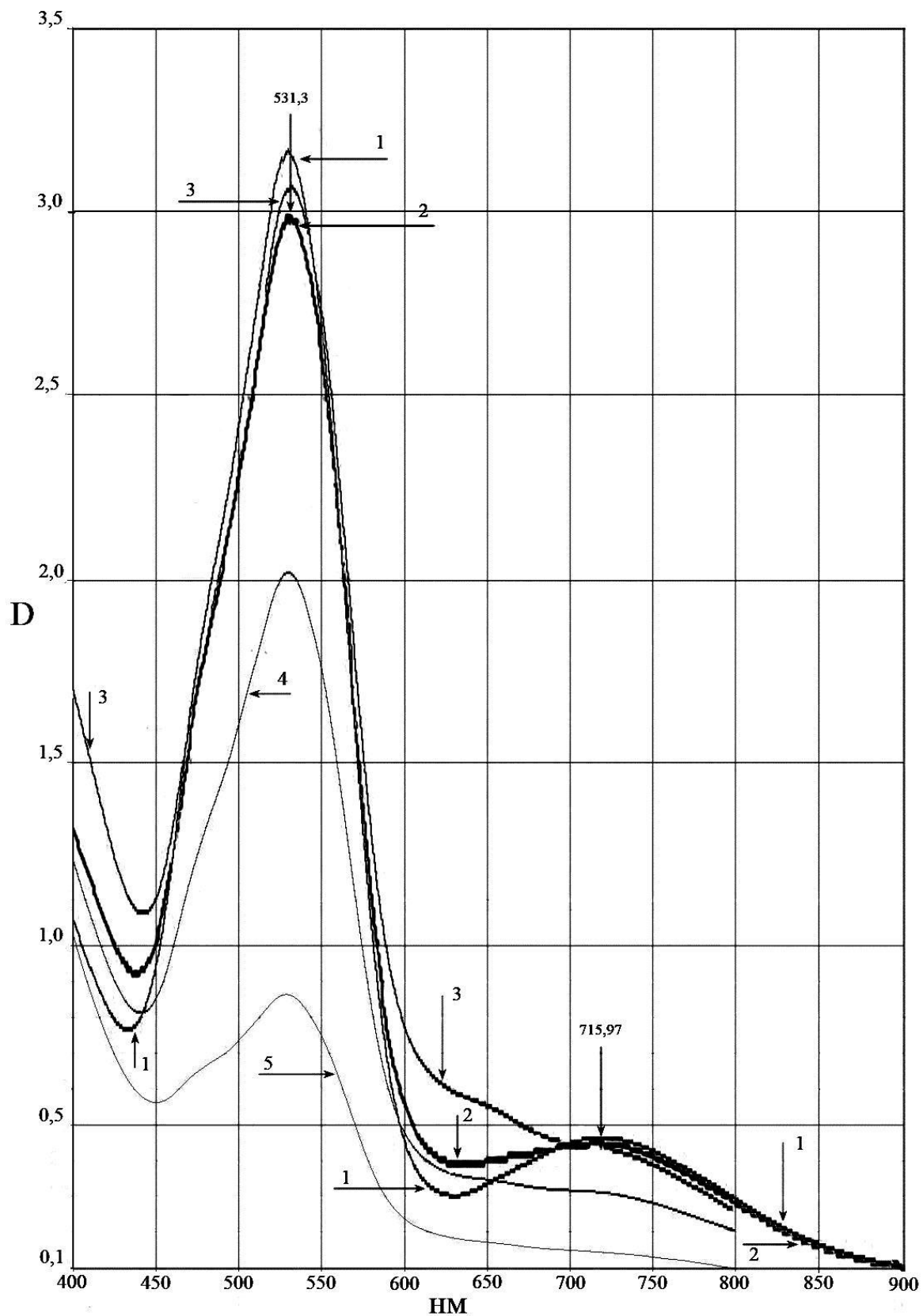


Рис. 6.1.4. Спектры поглощения растворов непроработанного электролита (свежеприготовленный – 1, после 2-3 недель – 2, через 1,5 месяца – 3) и проработанного (до 5 А.час/л – 4 и конечный раствор второй серии – 5).



поглощения цитратного комплекса кобальта и при  $\lambda = 716$  нм, рис. 6.1.4). Не исключено, что второй пик обусловлен образованием в растворе соответствующего кобальт-вольфрам-цитратного гетерокомплекса.

Существенно отметить, что, исходя из изменений спектров поглощения в процессе выдержки электролита в течение длительного периода, состав раствора претерпевает изменения. В частности, пик поглощения при  $\lambda = 716$  нм «размывается» и увеличивается поглощение в области 620 – 640 нм (рис. 6.1.4).

В процессе проработки снижается пик поглощения при  $\lambda = 531$  нм (что соответствует изменению концентрации цитратных комплексов кобальта) и практически исчезает пик поглощения при  $\lambda = 716$  нм (рис. 6.1.4).

## **6.2. Влияние на свойства покрытий**

*Влияние степени проработки электролита на морфологию и состав покрытий.* Как указывалось выше, в экспериментах для электроосаждения Co-W покрытий использовалась постоянная плотность тока, равная  $1 \text{ А/дм}^2$ . Из поляризационной кривой, полученной для исходного состава электролита (непроработанного) (рис. 6.2.1.) видно, что эта плотность тока близка к плотности предельного диффузионного тока (см. гл. 5). Если учесть, что кривая, приведенная на рис. 6.2.1., получена в не перемешиваемом электролите, то при наличии перемешивания величина предельной плотности тока должна возрасти. Следовательно, при фиксированной плотности тока электроосаждения должно наблюдаться более быстрое изменение морфология поверхности, поскольку при наличии перемешивания электроосаждение будет проводиться при  $i < i_{np}$ , (где  $i_{np}$  – плотность катодного предельного тока диффузии).

Действительно, при наличии перемешивания (рис. 6.2.2. а, б) морфология получаемой поверхности существенным образом отличается от наблюдаемой после электроосаждения при той же плотности тока, но в отсутствие перемешивания (рис. 6.2.2. в). В последнем случае наблюдается образование покрытия со «сфероидальной» структурой. В то время как в первых двух случаях она более «кристаллична». Наблюдаемый эффект достаточно хорошо известен в практике как электроосаждения, так и электрорастворения (см., например, [123]). В этих случаях при  $i < i_{np}$  наблюдается ярко выраженная кристалличность, а при  $i \geq i_{np}$  имеет место более равномерное электроосаждение (электрорастворение), поскольку в этом случае основное сопротивление переносу

сосредоточено внутри диффузионного пограничного слоя. Это приводит к получению более гладких поверхностей (вплоть до полирования их). Визуально это проявляется в том, что покрытия, получаемые при электроосаждении в отсутствие перемешивания (при используемой плотности тока) были блестящими, а при наличии – матовыми.

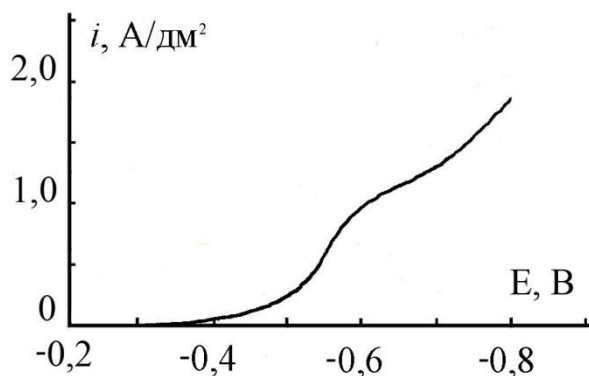


Рис. 6.2.1. Поляризационная кривая катодного индуцированного электроосаждения из исследуемого электролита (потенциал приведен относительно насыщенного  $Ag/AgCl$  электрода).

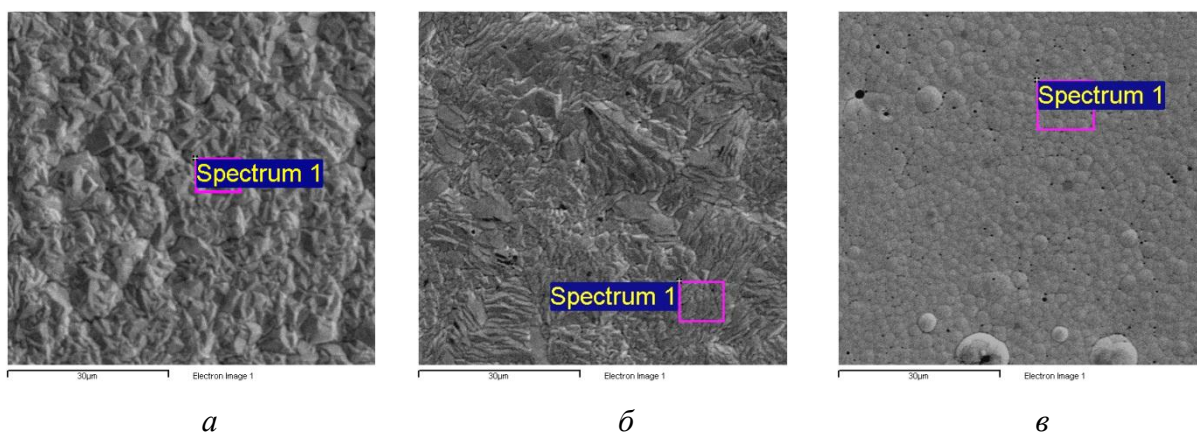


Рис. 6.2.2. Микрофотографии поверхности сплавов  $Co-W$  полученные при  $1 A/dm^2$  после 3,2 А.час/л для I (а), II (б) и III (в) серии экспериментов.

Однако не только морфология покрытий изменяется при наличии перемешивания. Существенно изменяется его состав (рис. 6.2.3., 6.2.4.). Наличие перемешивания, увеличивающего величину предельного тока, приводит к снижению концентрации вольфрама в покрытии (рис. 6.2.3.) и увеличению концентрации кобальта (рис. 6.2.4.). Следует при этом подчеркнуть, что до определенных (достаточно высоких) значений  $Q$  концентрация вольфрама в покрытии растет с увеличением  $Q$ , а кобальта – снижается

(либо близка к постоянной) (рис. 6.2.3., 6.2.4.).

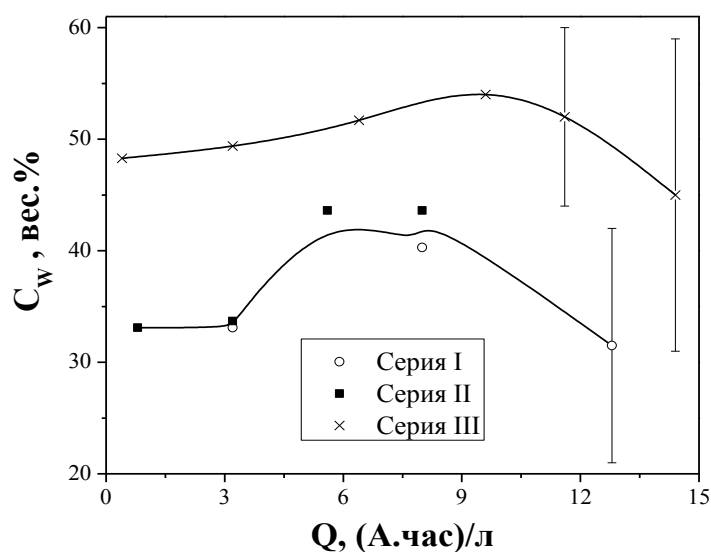


Рис. 6.2.3. Изменение концентрации вольфрама в покрытии в зависимости от степени проработки электролита.

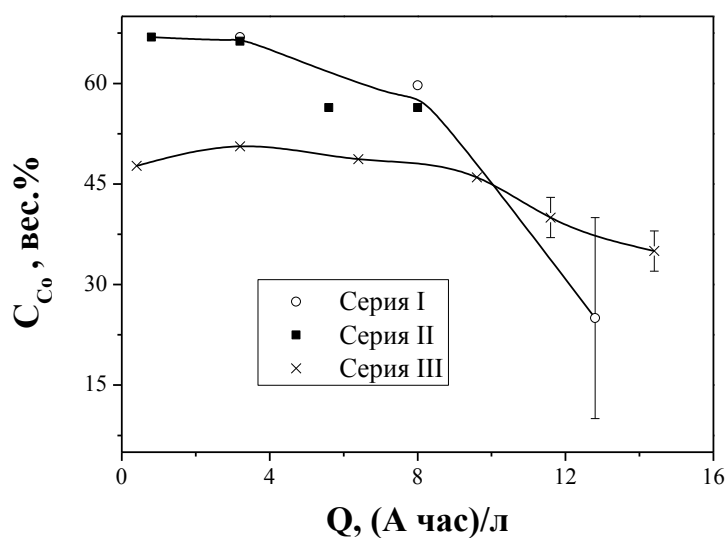


Рис. 6.2.4. Изменение концентрации кобальта в покрытии в зависимости от степени проработки электролита.

Рост содержания вольфрама в сплаве с ростом  $Q$  и снижение концентрации кобальта обусловлено резким изменением соотношения концентраций кобальта и вольфрамата в электролите и вытекающим из этого изменением состава комплексов электролита в процессе проработки. Действительно, если учесть, что состав покрытий близок к стехиометрическому для  $Co_3W$ , то очевидно, что концентрация кобальта должна убывать в растворе с существенно большей скоростью, чем вольфрама. Это подтверждают и

измерения концентрации данных металлов в электролите. Так, если после  $\sim 10$  А.час/л концентрация W в растворе уменьшается до  $\sim 0,16$  моль/л, то концентрация Co до 0,065 моль/л (рис. 6.1.1., 6.1.2.; I серия экспериментов).

Таблица 6.2

Состав покрытий (вес. %), полученных в электролите после его проработки  $Q = 3,2$  А.час/л.

№	Серия эксп.	W	Co
1	I	$33,1 \pm 1,0$	$66,9 \pm 0,9$
2	II	$33,7 \pm 0,2$	$66,3 \pm 0,2$
3	III	$49,4 \pm 0,9$	$50,6 \pm 0,9$

Анализируя полученные данные, можно утверждать, что они внутренне непротиворечивы. Это подтверждается также фактом, что и концентрация кобальта в растворе и его концентрация в покрытии, а также концентрация вольфрама в покрытии не зависят от объемной плотности тока (разница для разных серий эксперимента вызвана исключительно наличием, либо отсутствием перемешивания). Последний вывод подтверждается данными табл. 6.2, в которой приведены результаты исследования состава покрытий, полученных при  $Q = \text{const}$  (3,2 А.час/л). Видно, что изменения наблюдаются только при переходе к III серии экспериментов, в которой отсутствовало перемешивание при осаждении на индикаторный электрод.

*Влияние изменения состава электролита на выход по току.* Разница в условиях электроосаждения при наличии и отсутствии перемешивания проявляется также в изменении выхода по току (рис. 6.2.5.). При принятой величине электрохимического эквивалента (0,311 мг/кл [78]) она была существенно выше при наличии перемешивания. В этом случае она достигала  $\sim 87$  %. В отсутствие перемешивания максимальная величина выхода по току была  $\sim 75$  %. Кроме того, величина выхода по току не зависела от объемной плотности тока (совпадение значений для I и II серии экспериментов (рис. 6.2.5.)) и уменьшалась при увеличении  $Q$ , причем в большей степени для случая отсутствия перемешивания при электроосаждении.

Причина наблюдаемых изменений кроется в том, что наблюдаемый катодный предельный ток (рис. 6.2.1.) является предельным током смешанной кинетики, а основной реакцией при  $i > i_{np}$  является побочная реакция выделения водорода (разложение воды). Следовательно, увеличение  $i_{np}$  при  $i = \text{const}$  должно снижать выход по току водорода и увеличивать выход по току металла, что и наблюдается в эксперименте. Соответственно разбавление электролита по основным компонентам раствора (снижение концентрации

электроактивных комплексных соединений кобальта и вольфрама) вследствие его проработки должно снижать величину  $i_{np}$ , а, следовательно, снижать выход по току металла и увеличивать выход по току побочной реакции, что также наблюдается в эксперименте (рис. 6.2.5.).

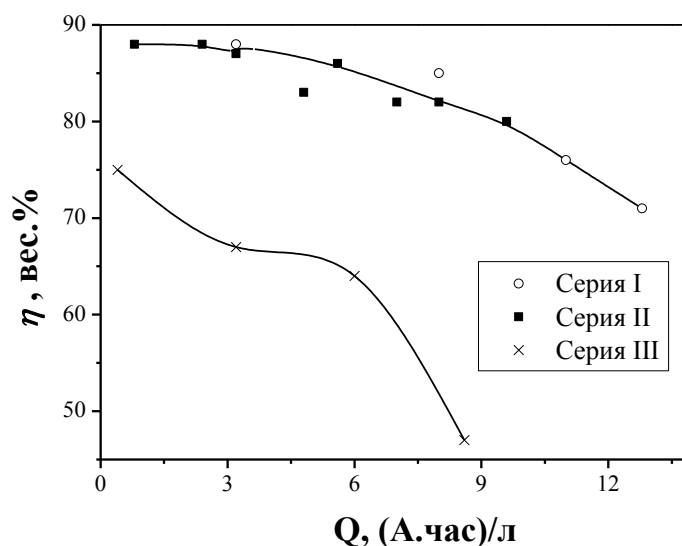


Рис. 6.2.5. Влияние степени проработки электролита на выход по току.

*Микротвердость покрытий.* Приведенные на рис. 6.2.6. результаты измерений микротвердости получаемых поверхностей хорошо коррелируют с результатами предыдущих исследований, а также с представленными в настоящей работе данными об изменении состава покрытий с изменениями условий электролиза. Эти данные свидетельствуют о том, что наблюдается ярко выраженная корреляция между концентрацией вольфрама в сплаве и микротвердостью покрытия. Действительно: а) при увеличении концентрации вольфрама в поверхностном слое покрытий, полученных в отсутствие перемешивания по сравнению с покрытиями, полученными при его наличии, растет микротвердость покрытий (по крайней мере, до определенных значений  $Q$ ) (ср. результаты, приведенные на рис. 6.2.3. и рис. 6.2.6.); б) при увеличении степени проработки (до определенного предела) растет концентрация вольфрама и микротвердость (независимо от наличия или отсутствия перемешивания) (рис. 6.2.3., 6.2.6.).

Следует указать на вполне допустимую точность определения микротвердости, поскольку она совпадает (в пределах ошибки измерений) для измерений с различными объемными плотностями тока (рис. 6.2.6.). Так как и состав покрытий не зависит от

объемной плотности тока (рис. 6.2.3., 6.2.4.), то очевидно наличие корреляции между содержанием вольфрама в сплаве и микротвердостью покрытий. Видно, однако, что при достаточно высоких  $Q$  микротвердость снижается с ростом степени проработки электролита. Это наблюдается при  $Q > 8$  А.час/л при наличии перемешивания (I и II серии) и при  $Q > 4$  А.час/л при его отсутствии (III серия).

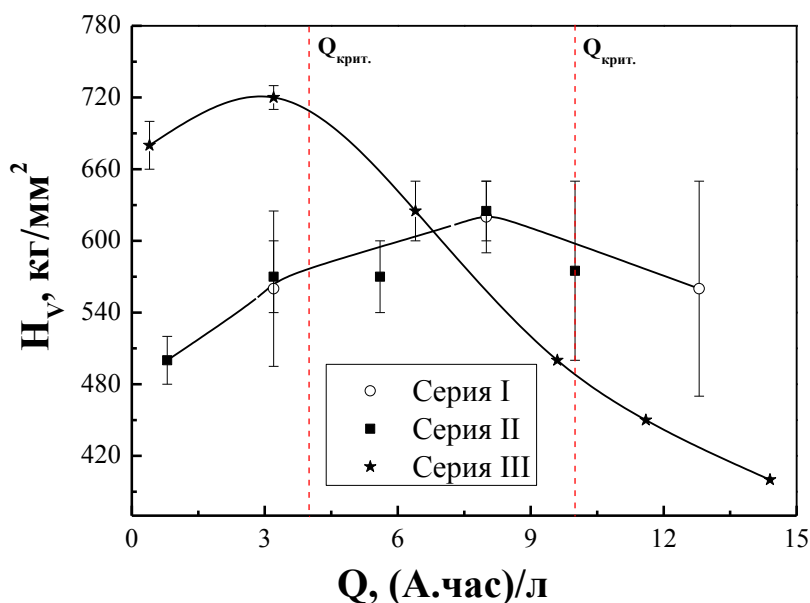


Рис. 6.2.6. Влияние степени проработки электролита на микротвердость покрытий.

Следует также отметить, что для покрытий, полученных при наличии перемешивания, значения микротвердости не зависели от величины нагрузки, что свидетельствует об их однородности (по глубине). Покрытия же, полученные в отсутствие перемешивания, были менее однородными. Значения микротвердости, измеренные при нагрузке 50 г были на ~ 20 % выше, чем для нагрузки, вдвое большей (на рис. 6.2.6. приведены значения, полученные при нагрузке 50 г). Следует учесть также, что шероховатость покрытий, полученных при наличии перемешивания, была более высокой, чем в его отсутствие. Это также могло сказываться на полученных значениях микротвердости.

Выше было показано, что осаждение при наличии перемешивания происходило при  $i < i_{np.}$ , в то время как в его отсутствие  $i \approx i_{np.}$  (при малых  $Q$ ). Кроме того, очевидно, что изменение концентрации электроактивных комплексных соединений кобальта и вольфрама в процессе проработки должно снижать  $i_{np.}$ , причем это снижение должно сказываться на процессе в большей степени при отсутствии перемешивания. Именно по этой причине рост  $Q$  в этих условиях существенно снижает выход по току (рис. 6.2.5.), а

также микротвердость (рис. 6.2.6.).

Как видно из результатов исследования морфологии поверхности, при наличии перемешивания вплоть до  $\sim 8$  А.час/л, она практически не изменяется, а в состав покрытий входят только вольфрам и кобальт, причем концентрация вольфрама увеличивается с ростом степени проработки (рис. 6.2.7. а, б). При  $Q \sim 13$  А.час/л состав электролита изменяется настолько, что о качественном электроосаждении не может быть речи (рис. 6.2.7., в). В этом случае уменьшается не только микротвердость, но и имеет место существенная ее неоднородность по осаждаемой поверхности (рис. 6.2.6.).

В отсутствие перемешивания (несмотря на то, что поверхность в отличие от

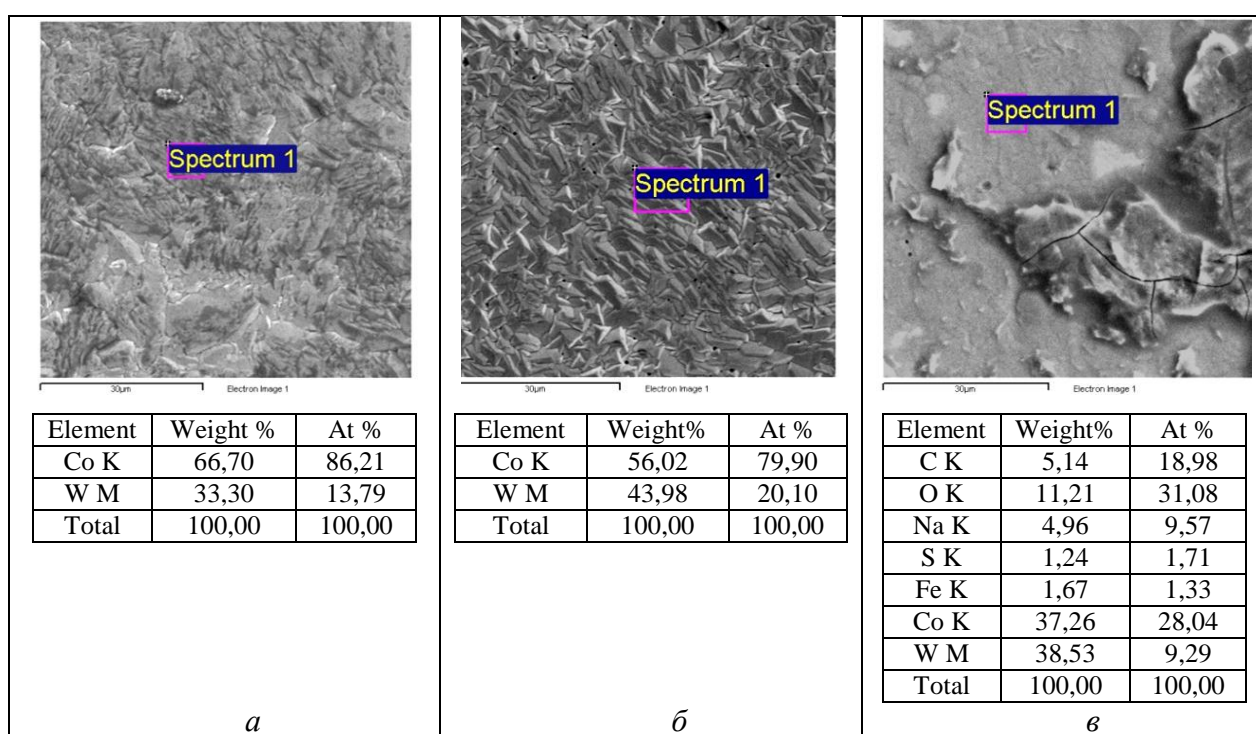
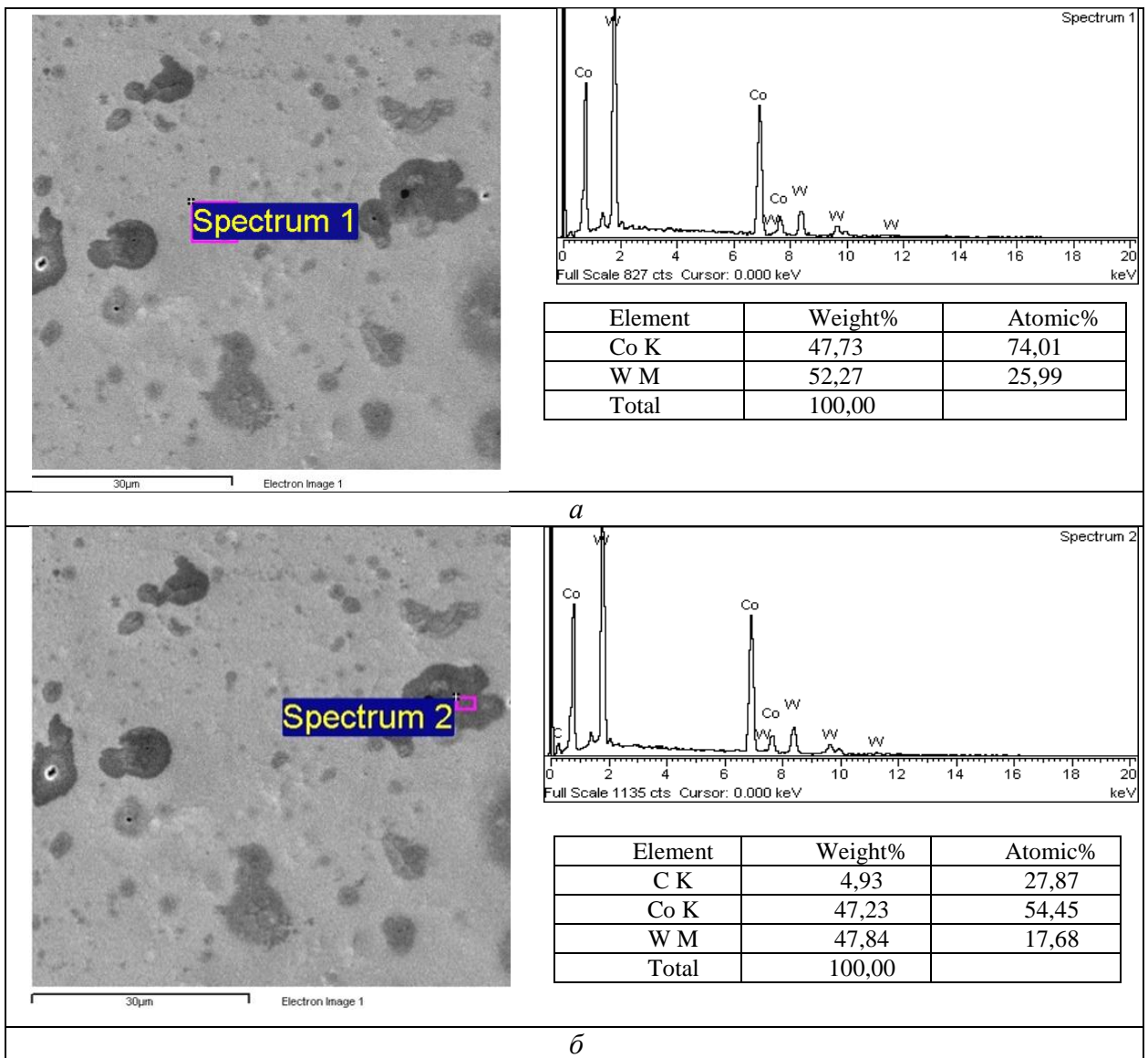


Рис. 6.2.7. Протоколы сканирующего электронного микроскопа (SEM). Микрофотографии и содержание элементов в покрытиях, полученных в электролите после пропускания (А.час/л): 0,8 (а) II серия, 8,0 (б) II серия, 12,8 (в) III серия.

полученной при перемешивании является обогащенной вольфрамом (рис. 6.2.3.) и более гладкой (рис. 6.2.2. в, рис. 6.2.8. а, б)) при определенной степени проработки на поверхности возникают участки с увеличенным содержанием углерода (а также кислорода и других компонентов раствора), причем количество таких участков растет с увеличением степени проработки (рис. 6.2.8.). Сравнение результатов элементного анализа, приведенных на рис. 6.2.8., а также значений микротвердости (рис. 6.2.6.) показывает, что наличие таких участков поверхности, обусловлено «захватом» компонентов электролита и

является причиной снижения микротвердости в условиях осаждения при  $i \approx i_{np.}$ . Как видно, из микрофотографий и результатов анализа поверхности, на основной поверхности сплава осаждается кобальт и вольфрам, а повышенное содержание углерода и других компонентов раствора имеет место только в определенных точках. Очевидно, что осаждение в условиях  $i \approx i_{np.}$  является оптимальным с точки зрения состава покрытий и их физических свойств, однако оно одновременно и максимально чувствительно к изменениям состава электролита в процессе его проработки. Если же осаждение проводить при  $i < i_{np.}$ , то: а) концентрация вольфрама в покрытии и микротвердость будут иметь более низкие значения; б) будет наблюдаться более высокий выход по току; в) механические свойства покрытий будут менее чувствительны к изменению состава раствора.





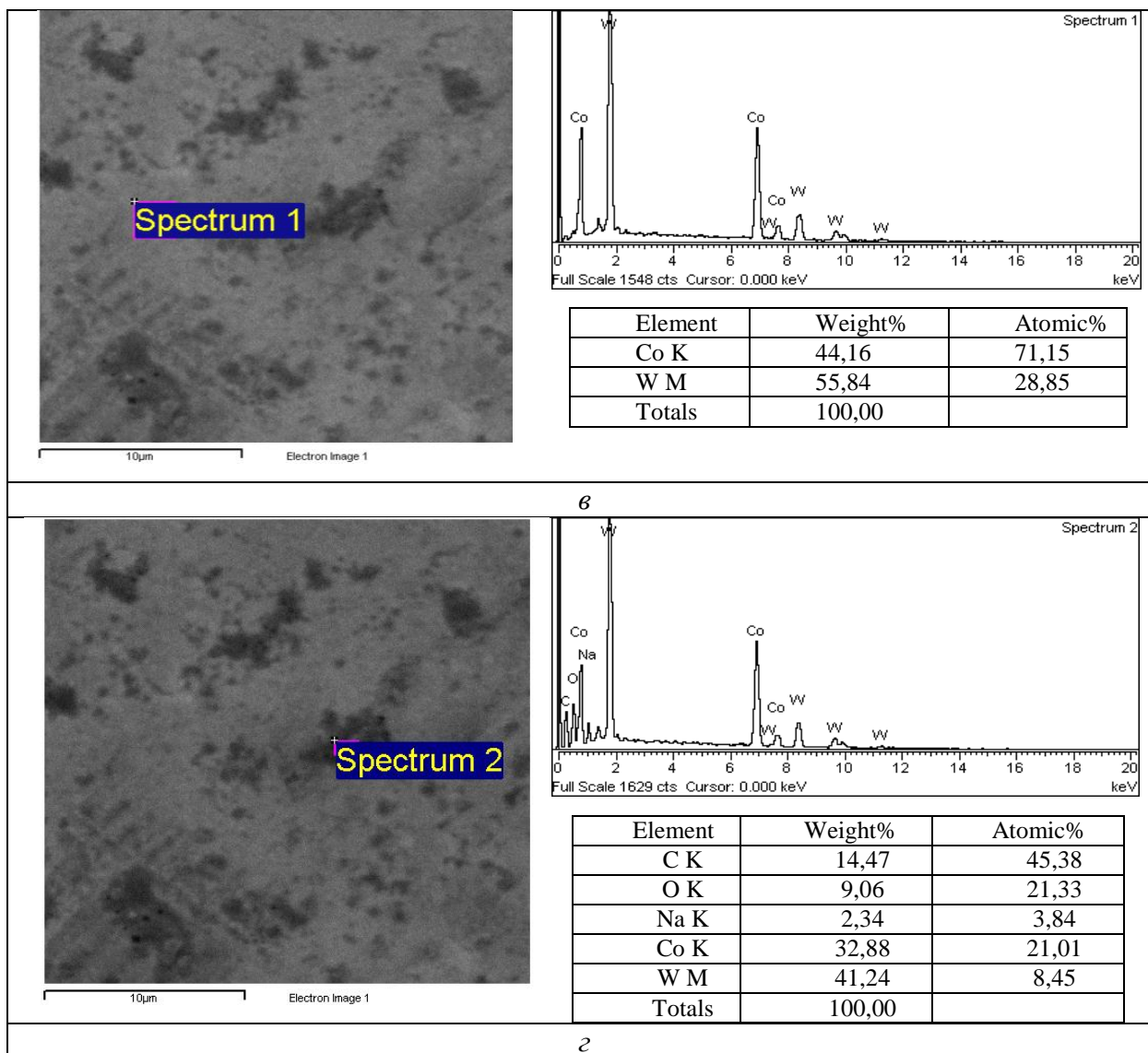


Рис. 6.2.8. Протоколы сканирующего электронного микроскопа (SEM). Микрофотографии, содержание элементов в покрытиях и их спектральные характеристики, полученные при электроосаждении из исследуемого электролита (III серия экспериментов) после пропускания (А.час/л): 6,4 (а, б), 11,6 (в, г). Анализируемые участки поверхности сплавов указаны на микрофотографиях.

Качественным показателем происходило ли электроосаждение при  $i \approx i_{np}$  или при  $i < i_{np}$  является внешний вид покрытий. В первом случае покрытие является блестящим, а во втором – матовым.

### 6.3. Заключение и выводы

Наблюдаемые особенности влияния условий электроосаждения на состав и свойства получаемых осадков могут быть интерпретированы только если известен механизм индуцированного соосаждения.

В процессе длительной проработки электролита происходит уменьшение концентрации, прежде всего кобальта, в растворе вследствие того, что его больше в сплаве (в атомных процентах). Это вызывает снижение  $i_{np}$ , приводя, в процессе проработки, к снижению выхода по току (рис. 6.2.5., причем в максимальной степени при отсутствии перемешивания, поскольку в этом случае его величина меньше). Значения выхода по току сплава меньше в случае отсутствия перемешивания, поскольку в этом случае снижается значение  $i_{np}$  и увеличивается доля реакции восстановления водорода.

Кажется очевидным, что как с точки зрения достижения минимальной шероховатости поверхности, так и с точки зрения получения более высоких значений микротвердости, а возможно, и коррозионных характеристик поверхности, целесообразно проводить электроосаждение при  $i \approx i_{np}$  (в используемом электролите). Однако, одновременно это приводит к более жестким требованиям применительно к изменению состава электролита и, прежде всего, концентрации кобальта, косвенно определяющей величину  $i_{np}$ . Обычно в практике электроосаждения целесообразно использовать рабочие плотности тока приблизительно вдвое меньшие предельных диффузионных [2], поскольку при  $i \rightarrow i_{np}$  наблюдается дендритообразование, а при  $i > i_{np}$  идет образование порошков. Очевидно, что этот вывод не распространяется на практику индуцированного соосаждения.

Жесткость требований к изменению состава проявляется, в частности, в том, что, если осаждение происходит при  $i \approx i_{np}$  (в нашем случае – в отсутствие перемешивания при  $i = 1 \text{ А/дм}^2$ ), то резко ограничивается допустимая степень проработки электролита без его корректировки. В описанных выше экспериментах это значение равно  $Q \approx 4 \text{ А.час/л}$ . При этом концентрация кобальта и вольфрамата изменяются незначительно и близки друг к другу ( $\sim 0,16$  и  $0,14$  моль/л соответственно). При  $Q > 4 \text{ А.час/л}$   $i_{np}$  значительно снижается, что приводит к ухудшению качества покрытий (рис. 6.2.7., 6.2.8.) и их микротвердости (рис. 6.2.6.). Использование перемешивания и рабочей плотности тока равной  $1 \text{ А/дм}^2$  обеспечивает возможность существенно расширить область допустимых значений степени проработки электролита без его корректировки (до  $\sim 10 \text{ А.час/л}$ ). При таких степенях проработки концентрация цитрата кобальта снижается настолько, что получение качественных покрытий невозможно (см. рис. 6.2.7. в).

Что же касается наблюдаемых аномалий изменения концентраций кобальта и вольфрамата (снижение в процессе выдержки в электролите без пропускания тока и рост в процессе электролиза, рис. 6.1.1., 6.1.2.), то это свидетельствует о высокой стабильности Co-W-цитратного и  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$  комплексов. Определяемая концентрация кобальта и вольфрама растет в процессе проработки вследствие электрохимического разрушения высокомолекулярных комплексов, т.е. удалением металлической составляющей из электролита, что вызывает рост концентрации цитрат-иона, избыток которого также способствует разрушению Co-W-цитратного и  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$  комплексов до менее низкомолекулярных комплексных соединений. Вероятно, что использованный метод химического анализа на содержание кобальта и вольфрама недостаточно хорошо подходит для анализа данной системы вследствие того что, часть высокомолекулярных комплексов остается неразрушенной.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Проведенное исследование позволяет сформулировать следующие общие выводы:

1. Показано, что цитратный электролит, используемый для электроосаждения Co-W сплавов, представляет собой смесь комплексных соединений, состав которых определяется рН. При высоких значениях рН основным его компонентом является гетерополиядерный комплекс с молекулярной массой более 1200 г/моль.
2. Совокупность результатов, полученных различными методами (гель-хроматография, вольтамперометрия, методы физико-химической гидродинамики, определение состава покрытий и выхода по току и др.), позволяет заключить, что элементный состав формируемых при электроосаждении Co-W покрытий определяется, с одной стороны, составом гетерополиядерного комплекса, а с другой – рН приэлектродного слоя, зависящего от скорости параллельной реакции выделения водорода (определяемой как потенциалом электроосаждения, так и гидродинамическими условиями). Увеличение рН приэлектродного слоя сдвигает равновесие комплексообразования в сторону образования продуктов с высокой молекулярной массой.
3. Установлено, что одним из комплексных соединений, входящих в состав электролита, является  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ . Показана возможность электроосаждения Co из аниона  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ .
4. Установлено, что максимальные величины микротвердости получаемых покрытий составляют  $\approx 700$  кг/мм<sup>2</sup> а нанотвердости  $\approx 1000$  кг/мм<sup>2</sup> и достигаются при плотности тока равной 1 А/дм<sup>2</sup>. При средней плотности импульсного тока 1 А/дм<sup>2</sup> и длительности импульса 0,5 сек (скважность 3), твердость Co-W покрытий приближается к твердости хромовых покрытий.
5. Показано, что сопротивление износу в условиях сухого трения близко к таковому для TiN покрытий.
6. Определена допустимая степень проработки электролита без его корректировки. Она составляет  $Q \approx 4$  А.час/л в отсутствие перемешивания и  $Q \approx 10$  А.час/л при наличии перемешивания.

Настоящая диссертация является комплексным исследованием с использованием современных физико-химических методов анализа состава раствора, используемого для электроосаждения Co-W покрытий, а также условий их получения и взаимосвязи состава раствора, условий получения и механических свойств покрытий.

Полученные результаты можно рассматривать как принципиально новые, позволяющие не только объяснить природу аномального индуцированного соосаждения кобальта и вольфрама, но и как основу для разработки механизма индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) из цитратных и глюконатных растворов.

Настоящее исследование позволило идентифицировать один из важнейших и неотъемлемых компонентов электролита, выполняющего ключевую роль в реализации процесса индуцированного соосаждения. Определение же всех составляющих электролита позволит прогнозировать состав получаемых Co-W сплавов, а с учетом условий режима электроосаждения, позволит получать сплавы с заранее заданным составом и механическими свойствами.

Результаты настоящего исследования могут быть основой для разработки технологии электрохимического получения упрочняющих покрытий на базе Co-W сплавов, снижающей нагрузку на окружающую среду в сравнении с технологией получения электролитических хромовых покрытий.

Решенная научная проблема: Экспериментальное доказательство факта, что образование кобальт-вольфрамовых покрытий из цитратного электролита является следствием электрохимического восстановления полиядерного гетерометаллического комплекса.

Исходя из результатов исследования, рекомендуется проводить электроосаждение упрочняющих покрытий на базе Co-W сплавов из используемого в работе электролита в следующих условиях:

- ✓ pH электролита 6,8 (увеличение pH электролита оказывает благоприятное влияние на процесс электроосаждения);
- ✓ плотность катодного тока 1 – 1,5 А/дм<sup>2</sup> (для постоянного тока в отсутствие перемешивания);
- ✓ плотность катодного тока  $\approx 2$  А/дм<sup>2</sup> (для постоянного тока и контролируемых гидродинамических условиях ( $200 < Re < 1000$ ));
- ✓ при средней плотности импульсного тока 1 А/дм<sup>2</sup> и длительности импульса/паузы 0,5/1,0 сек (отсутствие влияния гидродинамики);
- ✓ степень проработки электролита не должна превышать  $Q \approx 4$  А.час/л в отсутствие влияния гидродинамики и  $Q \approx 10$  А.час/л при наличии контролируемых гидродинамических условий электроосаждения. Достижение указанных значений степени проработки электролита требует корректировки его состава.

На базе проведенного диссертационного исследования в Республику Молдова были привлечены финансовые средства Европейского Союза в рамках проекта FP-7 программа IRSES Marie Curie Actions “TEMADEP” PIRSES-GA-2009-247659.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner F. Electrodeposition of Alloys. // Vol. I & II. New York. Academic Press Inc. 1963.
2. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов // М. Янус-К, 1997. С. 322 – 338.
3. Орп О. О., Джейер М. М. Требования, предъявляемые к защитным покрытиям, и последние достижения в разработке покрытий // В кн.: Исследования при высоких температурах. М. Ю. 1967. С. 442 – 462.
4. Бялобжеский А. В., Цирлин М. С. Высокотемпературные защитные покрытия тугоплавких металлов (Mo, W, Nb, Ta) и сплавов на их основе // Итоги науки. Коррозия и защита от коррозии. 1971. Т. 1. С. 213 – 264.
5. Ваграмян А. Т., Соловьева З. А. О современном состоянии теории электроосаждения хрома из хромовой кислоты // Итоги науки. Электрохимия. Электроосаждение металлов и сплавов, вып. I. М. Изд. ВИНТИ, 1966. С. 166 – 207.
6. Matulis J. Theory of Chrome Electrodeposition from Chromic Acid Solutions // 1986. Vilnius. Akademijos derbai. 34 P.
7. Ваграмян А. Т., Жамагорцяц М. А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция // Изд. Наука. 1969. С. 59
8. Ваграмян А. Т., Усачев Д. Н. Электроосаждение хрома // ДАН СССР. 1954. Т. 98. С. 605.
9. Шлугер М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин // М. Машгиз, 1961.
10. Пат. Франции № 81451. опубл. 19.08.63. Pechiné Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques. Dêpôt électrolitique de chrome.
11. Eskin S., Berk O., Rogalsky G., Zahavi J. CoW Alloys for Replacement of conventional Hard Chromium. // Plating and Surface Finishing, April 1998. P. 79-83.
12. Maruthi B., Ramesh L., Mayanna S., Landolt D. Electrodeposition and Characterization of Co-W Alloys // Plating and Surface Finishing V. 86. 1999. P. 85-89.
13. Gangmin C., Fangzu Y., Ling H., Zhenjiang N., Shukai X., Shaomin Z. Effect of Current Density on the Structure and Microhardness of Ni-W-B Alloy Electrodeposit // Journal of Xiamen University (Natural Science). Trans. IMF V. 79 (2). 2000. (06). P. 81 – 84.
14. 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
15. Landolt D. Electrodeposition Science and Technology in the Last Quarter of the Twentieth Century // *J. Electrochem. Soc.* V.149. (3). 2002. S9 – S20.
  16. Dahms H., Croll I. M. The Anomalous Codeposition of Nickel-Iron Alloys. // *J. Electrochem. Soc.* V. 112. (8). 1965. P. 771 – 775.
  17. Hessami S., Tobias C. W. A Mathematical Model for Anomalous Codeposition of Nickel-Iron on a Rotating Disk Electrode // *J. Electrochem. Soc.* V. 136. 1989. P. 3611 – 3616.
  18. Croll I. M., Romankiw L. T. Proceedings of the Symposium on Electrodeposition Technology, Theory and Practice. // Ed. by L. T. Romankiw. The Electrochem. Soc. Softbound Series. PV 87-17, The Electrochem. Soc. Proceedings Series. Pennington. New Jersey. 1987. P. 285.
  19. Matlosz M. Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition in Iron-Nickel Alloys. // *J. Electrochem. Soc.* V. 140. (8). 1993. P. 2272 – 2279.
  20. Sasaki K. Y., Talbot J. B. Electrodeposition of binary iron-group alloys. // *J. Electrochem. Soc.* V. 142. (3). 1995. P. 775.
  21. Sasaki K. Y., Talbot J. B. Electrodeposition of Iron-Group Metals and Binary Alloys from Sulfate Baths. I. Experimental Study. // *J. Electrochem. Soc.* V. 145. (3). 1998. P. 981 – 990.
  22. Erdey-Grúz T. Kinetics of Electrode Processes. // Wiley-Interscience. New York. 1972. P. 25
  23. Zech N., Podlaha E. J., Landolt D. Anomalous Codeposition of Iron Group Metals. I. Experimental Results. // *J. Electrochem. Soc.* V. 146. (8). 1999. P. 2886 – 2891.
  24. Zech N., Podlaha E. J., Landolt D. Anomalous Codeposition of Iron Group Metals II. Mathematical Model. // *J. Electrochem. Soc.* V. 146. 1999. P. 2892 – 2900.
  25. Brenner A., Couch D. E., Williams E. K. Electrodeposition of Alloys of Phosphorus with Nickel or Cobalt. // *J. Res. Natl. Bur. Stand. RP 2061*. V. 44. 1950. P. 109.
  26. Podlaha E. J., Landolt D. Induced Codeposition. I. An Experimental Investigation of Ni – Mo Alloys. // *J. Electrochem. Soc.* V. 143. (3). 1996. P. 885 – 892.
  27. Podlaha E. J., Landolt D. Induced Codeposition. II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni – Mo Alloys. // *J. Electrochem. Soc.* V 143. 1996. P. 893–899.
  28. Podlaha E. J., Landolt D. Induced Codeposition. III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt, and Iron. // *J. Electrochem. Soc.* V. 144. (5). 1997. P. 1672 – 1680.
  29. Younes O., Zhu L., Rosenberg Y., Shacham-Diamand Y., Gileadi E. Electroplating of



- Amorphous Thin Films of Tungsten/Nickel Alloys. // *Langmuir* V. 17. (26). 2001. P. 8270 – 8275.
30. Younes-Metzler O., Gileadi E. Electroplating of Ni/W alloys. // *J. Electrochem. Soc.* V. 149. (2). 2002. P. 100 – 111.
  31. El-Sharif M. E. Replacing Hexavalent Chromium in Electroplating. // *Transactions of the Institute of Metal Finishing* V. 75. 1997. P. 143 – 146.
  32. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicle. // *Official Journal of the European Communities* L. 269. 2000. P. 34 – 42.
  33. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. // *Official Journal of the European Union* L. 37. 2003. P. 19 – 23.
  34. Younes-Metzler O., Zhu L., Gileadi E. The anomalous Codeposition of Tungsten in the Presence of Nickel. // *Electrochim. Acta.* V. 48. (18). 2003. P.2551 – 2562.
  35. Eliaz N., Sridhar T. M., Gileadi E. Synthesis and Characterization of Nickel Tungsten Alloys by Electrodeposition. // *Electrochim. Acta* V. 50. 2005. P. 2893–2904.
  36. Schlossmacher P., Yamasaki T. Structural Analysis of Electroplated Amorphous-Nanocrystalline Ni-W. // *Mikrochim. Acta* V. 132. 2000. S.309-13.
  37. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. // Киев. 1977.
  38. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. // *Modern Aspects of Electrochemistry.* V. 42, Edited by C. Vayenas et al. Springer. New-York. 2008. P. 191 – 301.
  39. Yao S., Zhao H., Kowaka M. A New Amorphous Alloy Deposit with High Corrosion Resistance. // *Corrosion.* V. 52. (3).1996. P. 183 – 186.
  40. Donten M., Stojek Z. Pulse Electroplating of Rich- in Tungsten thin Films of Amorphous Co-W Alloys. // *J. Appl. Electrochem.* V. 26. 1996. P. 665.
  41. Atanasov N., Gencheva K., Bratoeva M. Properties of Nickel-Tungsten Alloys Electrodeposited from Sulfamate Electrolytes. // *Plating & Surface Finishing.* V. 84. (2). 1997. P. 67 – 71.
  42. Donten M. Bulk and Surface Compositin, Amorphous Structure and Thermocrystallization of Electrodeposited Alloys of Tungsten with Iron, Nickel and Cobalt. // *J. Solid State Electrochem.* V. 3. 1999. P. 87 – 96.
  43. Cesiulis H. Baltutiene A., Donten M. Donten L., Stojek Z. Increase in Rate of Electrodeposition and in Ni(II) Concentration in the Bath as a Way to Control Grain Size

- of Amorphous/Nanocrystalline Ni-W Alloys // *J. Solid State Electrochem.* V. 6. 2002. P. 237 - 244.
44. Ibrahim M. A. M., Abd El Rehim S. S., Moussa S. O. Electrodeposition of Noncrystalline Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte. // *J. Appl. Electrochem.* V. 33. 2003. P. 627 – 633.
  45. Abdel Hamid Z. Electrodeposition of Cobalt–Tungsten Alloys from Acidic Bath Containing Cationic Surfactants. // *Materials Letters* V. 33. 2003. P. 2558 – 2564.
  46. Huang Q., Young D. P., Chan J. Y., Jiang J., Podlaha E. J. Electrodeposition of FeCoNiCu/Cu Compositionally Modulated Multilayers. // *J. Electrochem. Soc.* V. 149. (6). 2002. P. C349 – C354.
  47. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. Electrodeposition of Amorphous/Nanocrystalline and Crystalline Ni-Mo Alloys from Pyrophosphate Baths. // *Electrochimica Acta.* V. 50. (6). 2005. P. 1405 – 1412.
  48. Santana R. A. C., Campos A. R. N., Medeirosv E. A., Oliveira A. L. M., Silva L. M. F., Prasad Sh. Studies on Electrodeposition and Corrosion Behavior of a Ni–W–Co Amorphous Alloy. // *J. Mater. Science* V. 42. (22). 2007. P. 9137 – 9144.
  49. Tsyntaru N., Belevsky S., Dikumar A. and Celis J.-P. Tribological Behaviour of Electrodeposited Cobalt–Tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters. // *Trans. Inst. Metal. Finish.* V. 86. 2008. P. 301 – 307.
  50. Tsyntaru N., Bobanova J., Ye, X., Cesiulis H., Dikumar A., Celis J.-P. Iron–Tugsten Alloys Electrodeposited Under Direct Current from Citrte – Ammonia Plating Baths. // *Surf. Coating Technology.* V. 203. (20–21). 2009. P. 3136 – 3141.
  51. Tsyntaru N., Cesiulis H., Bobanova J., Croitoru D., Dikumar A., Celis J.-P. Electrodeposition and Tribological Characterization of Nanostructural Co–W and Fe–W Alloys // *In. Proceedings of the Int. Conference Balttrib.* 2009. 19–21 november 2009, Kaunas, Lithuania. P. 259–264.
  52. Bobanova Zh. I., Dikumar A. I., Cesiulis H., Celis, J.-P., Tsyntaru N. I., Prosycevas I. Micromechanical and Tribological Properties of Nanocrystalline Coatings Electrodeposited from Citrte–Ammonia Solutions. // *Russian J. Electrochem.*, V. 45. (8). 2009. P. 895 – 901.
  53. Weston D. P., Shipway P. H., Harris S. J., Cheng M. K. Friction and Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt and Cobalt–Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium. // *Wear.* V. 267. 2009. P. 934–943.

54. Haseeb A., Albers U., Bade K. Friction and Wear Characteristics of Electrodeposited Nanocrystalline Nickel–Tungsten Alloy Films. // *Wear*. V. 264. 2008. P. 106–112.
55. Wang L., Gao Y., Xua T., Xue Q. A Comparative Study on the Tribological Behavior of Nanocrystalline Nickel and Cobalt Coatings Correlated with Grain Size and Phase Structure. // *Materials Chemistry and Physics* V. 99. 2006. P. 96 – 103.
56. Sriraman K.R., Raman S.G.S., Seshadri S.K. Corrosion Behaviour of Electrodeposited Nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W Alloys. // *Materials Science and Engineering. A Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. A. 460–461. 2007. P. 39 – 45.
57. Sriraman K.R., Raman S.G.S., Seshadri S.K. Synthesis and Evaluation of Hardness and Sliding Wear Resistance of Electrodeposited Nanocrystalline Ni–W Alloys. // *Materials Science and Engineering. A Structural Materials Properties Microstructure and Processing* V. 418. 2006. P. 303 – 311.
58. Younes-Metzler O., Gileadi E. Electroplating of High Tungsten Content Ni/W Alloys. // *Electrochem. Solid-State Lett.* V. 3. (2). 2000. P. 543 – 545.
59. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. // *К. Наук. думка*. 1971. С. 230.
60. Васько А. Т., Косенко В. А. Про Електрохімічне поведження хрому, молибдену та вольфраму. // *ДАН УРСР. сер. Б. № 6*. 1973. С. 530 – 532.
61. Васько А. Т., Косенко А. И., Зайченко В. Н. О механизме электроосаждения молибдена и вольфрама с металлами семейства железа. // *Труды I Укр. респ. конф. по электрохимии*. 1973. С. 238 – 246.
62. Epelboin I., Wiart R. Mechanism of the Electrocrystallization of Nickel and Cobalt in Acidic Solution. // *J. Electrochem. Soc.* Vol. 118. № 10. 1971. P. 1577 – 1582.
63. Stonehart P. Koren J. Brien J. S. Quantitative Electrochemical Formation of Phosphotungstate Heteropolyanion blues. // *Anal. Chim. Acta*. Vol. 40. № 1. 1968. P. 65 – 75.
64. Васько А. Т., Белинский В. Н. Исследование кислотности приэлектродного слоя в процессе осаждения вольфрама совместно с никелем. // *Электрохимия*. Т. 4. вып. 5. 1968. С. 558 – 560.
65. Васько А. Т., Шатурская В. П., Семенова Г. С. Образование высокомолекулярных вольфраматов никеля на катоде. // *Укр. хим. журн.* Т. 40. вып. 12. 1974. С. 1270 – 1273.

66. Новиков А. И., Копылов Н. В. К Изучению вольфрама и молибдена (VI) с гидратированными окислами железа и циркония. // ДАН ТаджССР. Т. 16. № 10. 1973. С. 29 – 33.
67. Васько А. Т., Фридман А. М., Городынский А. В. И др. Оптимизация процесса электроосаждения кобальт - вольфрамовых покрытий. // Защита металлов. Т. 11. № 4. 1975. С. 501 – 503.
68. Рачинскас В. С., Матулис Ю. Ю., Харлушене В. Е. электролитические магнитные сплавы на основе Со (Новые экспериментальные данные о механизме процессов, происходящих при электроосаждении Со – W сплавов). // Труды АН ЛитССР. сер. Б. Т. 1. 1974. С. 55 – 68.
69. Васько А. Т., Тоболич В. В. Исследование поляризации при электроосаждении никель - вольфрамовых сплавов в области температур выше 100 °С. // Электрохимия. Т. 5. вып. 8. 1969. С. 961 – 964.
70. Васько А. Т. Поляризация при электроосаждении вольфрама совместно с другими металлами. // Укр. хим. журн. Т. 29. вып. 7. 1963. С. 878 – 880.
71. Crousier J., Eyraud M., Crousier J. -P., Roman J. -M. Influence of Substrate on the Electrodeposition of Nickel – Molybdenum Alloys. // J. Appl. Electrochem. V. 22. № 8. 1992. P. 749 – 755.
72. Donten M., Gromulski T., Stojek Z. The Interface between Metallic Substrates and Layers of Electrodeposited Co – W Amorphous Alloys. // J. Alloys and Compounds. V. 279. P. 1998. P. 272 – 278.
73. Wikiel K., Osteryoung J. Voltammetric Study of Plating Baths for Electrodeposition of Co-W Amorphous Alloys. // J. Appl. Electrochem. Vol. 22. 1992. P. 506.
74. Omi T., H. Yamamoto, Glass H. L. Structure of Noncrystalline Co-25 % W Electrodeposit. // J. Electrochem. Soc. V. 119. 1972. P. 168 – 173.
75. Younes-Metzler O. // PhD thesis Tel-Aviv University. 2001.
76. Younes-Metzler O., Zhu L., Ashkenasy N., Shacham-Diamand Y., Gileadi E. STM/AFM Studies of the Evolution of Morphology of Electroplated Ni/W Alloys. // Appl. Surf. Sci. V. 200. 1-4. 2002. P. 1–14.
77. Cruywagen J. J., Krüger L., Rohwer E. A. Complexation of Tungsten (VI) with Citrate. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. №7 1991. P. 1727 – 1731.
78. Бобанова Ж. И., Петренко В. И., Силкин С. А., Ющенко С. П., Яхова Е. А. Электроосаждение аморфных сплавов Со – W: Роль гидродинамических условий. // Электронная обработка материалов. № 6. 2005. С. 86 – 91.

79. Бомешко Е. В. Электроосаждение сплавов железо-вольфрам из кислых электролитов. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Кишиневский ордена трудового красного знамени государственный университет имени В. И. Ленина. Кишинев 1977.
80. Gamburg Yu. D., Zaharov E. N. The Effect of Hydrogen on Amorfization of Iron-Tungsten Alloys Produced by Electrochemical Synthesis. // Russian J. Electrochem. V. 44. (6). 2008. P. 736 – 740.
81. Grabco D. Z., Dikumar A. I., Petrenko V. I., Harea E. E., Shikumaka O. A. Micromechanical Properties of Co-W alloys Electrodeposited under Pulse Conditions. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. №43. N1. P. 11-17.
82. Palaniappa M., Seshadri S. K. Friction and Wear Behavior of Electroless Ni-P and Ni-W-P Alloy Coatings. // Wear V. 265. 2008. P. 735–740.
83. Admon U., Dariel M. P., Grunbaum E. Microstructure of Electrodeposited Co-W Thin-Films. // Journal of Applied Physics V. 59. 1986. P. 2002 – 2009.
84. Sriraman K. R., Raman S. G. S., Seshadri S. K. Influence of Crystallite Size on the Hardness and Fatigue Life of Steel Samples Coated with Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys. // Materials Letters V. 61. 2007. P. 715 – 718.
85. Wang L., Lin Y., Zeng Z., Liu W., Xue Q., Hu L., Zhang J. Electrochemical Corrosion Behavior of Nanocrystalline Co Coatings Explained by Higher Grain Boundary Density. // J. Electrochim. Acta. V. 52. 2007. P. 4342 – 4350.
86. Weston D. P., Harris S. J., Capel H., Ahmed N., Shipway P. H., Yellup J. M. Nanostructured Co-W Coatings Produced by Electrodeposition to Replace Hard Cr on Aerospace Components. // Transactions of the Institute of Metal Finishing V. 88. №1. 2010. P. 47 – 56.
87. Schuh C. A., Nieh T. G., Iwasaki H. The Effect of Solid Solution W Additions on the Mechanical Properties of Nanocrystalline Ni. // Acta Materialia V. 51. (2). 2003. P. 431 – 443.
88. Hanlon T., Kwon Y.N., Suresh S. Grain Size Effects on the Fatigue Response of Nanocrystalline Metals. // Scripta Materialia V. 49. 2003. V. 675 – 680.
89. Yamasaki T., Schlossmacher P., Ehrlich K., Ogino Y. Formation of Amorphous Electrodeposited Ni-W Alloys and Their Nanocrystallization. // Nanostructured Materials V. 10. 1998. S. 375-88.

90. Yamasaki T. High-Strength Nanocrystalline Ni-W Alloys Produced by Electrodeposition and Their Embrittlement Behaviors During Grain Growth. // *Scripta Materialia* V. 44. 2001. P. 1497 – 1502.
91. Clark D., Wood D., Erb U. Industrial Applications of Electrodeposited Nanocrystals. // *Nanostruct. Mater.* V. 9. 1997. P. 755 – 758.
92. El-Sherik A. M., Erb U., Palumbo G., Aust K. T. Deviations from Hall-Petch Behaviour in As-Prepared Nanocrystalline Nickel. // *Scripta Metallurgica et Materialia* V. 27. (9). 1992. P. 1185 – 1188.
93. Morris D. G. Mechanical Behavior of Nanostructured Materials. // *Mater. Sci. Foundations*. V. 2. Trans Tech. Publ. Aedermannsdarf. 1998. P. 1.
94. Kumar K. S., Van Swygenhoven H., Suresh S. Mechanical Behavior of Nanocrystalline Metals and Alloys. // *Acta Materialia*. V. 51 2003. P. 5743 – 5774.
95. Gonzalez F., Brennenstuhl A. M., Palumbo G., Erb U., Lichtenberger P. C. Electrodeposited Nanostructured Nickel for in-situ Nuclear Steam Generator Repair. // *Mater. Sci. Forum*. 225 – 227. 1996. P. 831 – 837.
96. Silkin S. A., Tin'kov O. V., Petrenko V. I., Tsyntaru N. I. and Dikusar A. I. Electrodeposition of the Co-W Alloys: Role of the Temperature. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. № 4. 2006. P. 7 – 13.
97. Гамбург Ю. Д. Гаьванические покрытия. Справочник по применению. // Москва. Техносфера. 2006. 216 с.
98. Цынцару Н. И. Термокинетические процессы при электроосаждении хрома и сплавов Со–W. // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Институт прикл. физики Академии Наук Молдовы. Кишинев 2006.
99. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. // М. Наука. 1965. С. 108.
100. Остерман Л. А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. // М. Наука. 1985. 536с.
101. Eisenberg M., Tobias C. W., Wilke C. R. Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes. // *J. Electrochem. Soc.* V. 101. 1954. P. 306.
102. Madore C., West A. C., Matlosz M., Landolt D. Design Considerations for a Cylinder Hull Cell with Forced Convection. // *Electrochim. Acta*. V. 37. № 1. 1992. P. 69.
103. Бобанова Ж. И., Ющенко С. П., Яковец И. В., Яхова Е. А., Дикусар А. И. Определение рассеивающей (локализирующей) способности электролитов при электрохимической обработке с использованием ячейки хулла с вращающимся

- цилиндрическим электродом. // Электронная обработка материалов, № 6. 2000. С. 4 – 15.
104. Боярская Ю. С., Грабко Д. З., Кац М. С. Физика процессов микроиндентирования. // Кишинев. Штинца. 1986.
105. Hudson T. A., Berry K. J., Moubaraki B., Murray K. S., Robson R. Citrate, in Collaboration with a Guanidinium Ion, as a Generator of Cubane-like Complexes with a Range of Metal Cations: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_8[(\text{MII})_4(\text{cit})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, and Zn; cit=Citrate). // *Inorg. Chem.* V. 45. (9). 2006. P. 3549.
106. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта // М. Наука. 1965. с. 108.
107. Шарло Г. Методы аналитической химии // Перевод с французского и общая редакция Лурье Ю. Ю., М. 1965. Ленинград. С. 977.
108. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама // М. Наука. 1976. с. 117.
109. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Developing Plating Bath for the Production of Cobalt-Molybdenum Films. // *Surface and Coatings Technology* V. 197. 2005. P. 238 – 246.
110. Douglas D. P. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. // Section B: Organic Ligands (Ed) IUPAC Chemical Data Series 22. Pergamon Press. Exter. 1983.
111. Kotsakis N., Raptopoulou C. P., Tangoulis V., Terzis A., Giapintzakis J., Jakuch T., Kiss T., Salifoglou A. Correlations of Synthetic, Spectroscopic, Structural, and Speciation Studies in the Biologically Relevant Cobalt(II)-Citrate System: The Tale of the First Aqueous Dinuclear Cobalt(II)-Citrate Complex. // *Inorg. Chem.* V. 42. 2003. P. 22.
112. Murrie M., Teat S. J., Stoeckli-Evas H., Gudel H. U. Synthesis and Characterization of a Cobalt(II) Single-Molecule Magnet. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, V. 42. 2003. P. 4653.
113. Silkin S. A., Belevskii S. S., Tsyntaru N. I., Shul'man A. I., Shchuplyakov A. N., Dikusar A. I. Influence of Long-Term Operation of Electrolytes on the Composition, Morphology, and Mechanical Properties of Surface Produced at Deposition of Co-W Coatings from Citrate Solutions. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* V. 45. № 1. 2009. P. 1 – 12.
114. Справочник по электрохимии. (ред. Сухотин А. М.). // Л. «Химия» 1981.
115. Феттер К. Электрохимическая кинетика. // М. Л. «Химия». 1967.
116. Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar A.S., Petrenko V.I., Yakovets I.V., Tsyntaru N.I., Dikusar A.I.. Electrodeposition of Nanocrystalline Co-W Coatings from Citrate Electrolytes Under Controlled Hydrodynamic Conditions: Part 3. The Micro- and

- Macrodistribution of the Deposition Rates, the Structure and the Mechanical Properties. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. V. 46. № 3. 2010. P. 206 – 214.
117. Grande W. C., Talbot J. B. Electrodeposition of Thin Films of Nickel-Iron. 2. Modelling. // J. Electrochem. Soc. V. 140. № 3. 1993. P. 675 – 681.
118. Lasia A., Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. // Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, V. 32. 1999. P. 143 – 248.
119. Cesiulis H., Baltrunas G. The Study of Surface Passivity and Blocking by the Electrochemical Technique. // Physicochemical Mechanics of Materials (ISSN 0430-6252). №. 5. 2006. P. 11 – 17.
120. Jeffrey M. I., Choo W. L., Breuer P. L. The Effect of Additives and Impurities on the Cobalt Electrowinning Process. // Minerals Engineering. V. 13. № 12. 2000. P. 1231 – 1241.
121. Cesiulis H., Budreika A. Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate solutions. // Materials Science (medžiagotyra). V.16. No. 1. 2010. P. 52 – 56.
122. Zahedul Huq Md. Tribological Behaviour of Advanced Titanium Nitride-Based Mono- and Multilayered Coatings in Vibrating Contacts. // PhD thesis. Katholieke Universiteit Leuven. Belgium. 2001.
123. Datta M., Landolt D. On the Influence of Electrolyte Concentration, pH and Temperature on Surface Brightening of Nickel under ECM Conditions. // J. Appl. Electrochem. V. 7. № 3. 1977. P. 247 – 252.



## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

### Статьи:

1. Кублановский В., Берсирова О., Японева Ю., Цынцару Н., Белевский С., Дикусар А. Импульсное электроосаждение сплавов кобальт – вольфрам из цитратного электролита на сталь, и их коррозионные характеристики. // Фізико хімічна механіка матеріалів. Електрохімічний захист і корозійний контроль. Спеціальний випуск №6. Сєвєродонецьк – 2007. Львів – 2007. с. 80 – 90.
2. Tsyntsaru N. I., Belevskii S. S., Volodina G. F, Bersirova O. L., Yarpontseva Yu. S. , Kublanovskii V. S., Dikusar A. I. Composition, structure, and corrosion properties of coatings of Co-W alloys electrodeposited under direct current. // Surf. Eng. Appl. Electrochem., 2007, V. 43. №. 5. P. 312-317.
3. Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikusar A., Celis J.-P. Tribological behavior of electrodeposited cobalt-tungsten coatings: dependence on current parameters. // Trans. Inst. Metal Finish., 2008. Vol. 86. №6. P. 301–307.
4. Silkin S. A., Belevschii S. S., Tsyntsaru N. I., Shul'man A. I., Shchuplyakov A. N., Dikusar A. I. Influence of long-term operation of electrolytes on the composition, morphology, and mechanical properties of surfaces produced at deposition of Co-W coatings from citrate solutions // Surf. Eng. Appl. Electrochem., 2009, V. 45. №. 1. P. 1-12.
5. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelinikova S., Belevsky S., Yarpontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V. Tribological and Corrosion Properties of Electrochemical Coatings on the Base of Cobalt and Iron Superalloys. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2009. No. 7/8. p. 66-78.
6. Belevskii S. S., Yushchenko S. P., Dikusar A. I. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under conditions of controlled hydrodynamics: Part 1 Co electrodeposition. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2009. Vol. 45 №. 6. P. 446 – 454.
7. Belevskii S. S., Tsyntsaru N. I., Dikusar A. I. Electrodeposition of Nanocrystalline Co-W Coatings from Citrate Electrolytes under Controlled Hydrodynamic Conditions. Part 2: The Rate Electrodeposition and Composition of the Coatings // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2010. №2. pp.91-99.
8. Silkin S. A., Belevskii S. S., Gradinar A. S., Petrenko V. I., Yakovets I. V., Tsyntsaru N. I., Dikusar A. I. Electrodeposition of Nanocrystalline Co-W Coatings from Citrate

Electrolytes under Controlled Hydrodynamic Conditions. Part 3: The Micro- and Macrodistribution of the Deposition Rates, the Structure and Mechanical Properties // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2010.v. 46. №3. pp.206-214.

9. Belevskii S. S., Cesiulis H., Tsyntсарu N. I., Dikusar A. I. The Role of Mass Transfer in the Formation of the Composition and Structure of CoW Coatings Electrodeposited from Citrate Solutions. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2010. Vol. 46 №. 6. P. 570 – 578.
10. Belevskii S. S., Kosova A. P., Yushchenko S. P., Yakhova E. A. , Shul'man A. I., Dikusar A. I. Changes in the properties of a citrate electrolyte used to manufacture cobalt-tungsten coatings. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2011. Vol.47. № 1, P. 4-8.

#### Тезисы конференций:

1. Белевский С., Петренко В., Володина Г., Цынцару Н. Получение нанокристаллических покрытий сплавов Co – W индуцированным электроосаждением. // International conference „Physics of low-dimensional structures” in honor of the 80-th anniversary of Professor Evghenii Petrovich Pokatilov, Doctor of Sciences, Corresponding Member of the Academy of Sciences of Moldova, 2007, June, 27 – 28/org com.: P. Gaugash, – Ch.: CEP USM, 2007. – 100P.
2. Belevsky S., Dikusar A., Tsyntсарu N., Celis J.-P. Sliding and wear-resistance of electrodeposited cobalt-tungsten coatings: dependence on synthesis parameters // Proceedings of the International Conference BALTTTRIB'2007. Lithuanian University of Agriculture, Akademija, Kaunas, 21-23 November 2007, p. 111-116.
3. Tsyntсарu N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelinikova S., Belevsky S., Yarpontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V. Tribological and corrosion properties of electrochemical coatings on the base of cobalt and iron superalloys. // Пятая международная конференция "Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий" 22-26 сентября 2008 г. Большая Ялта, Жуковка Автономная республика Крым, Украина.
4. Tsyntсарu N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelinikova S., Belevsky S., Yarpontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V. Electrodeposited nanocrystalline films of W- and Mo- alloys with co and Fe. // 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. Chişinău. Moldova. September 23-26, 2008.

5. Cesiulis H., Budreika A., Prosyčėvas I., Tsyntsaru N., Belevsky S. Electrodeposition of Co-W alloys from citrate solutions. // Proceedings Ant.Conf. „Chemistry and Technol. of Inorg. Compounds“, Kaunas, 2009, (in Lithuanian). pp. 13-16.
6. Belevskii S. S., Silkin S. A., Shulman A. I., Tsyntsaru N. I., Yushchenko S. P., Dikusar A. I. Induced codeposition of Co–W coatings: dependence of composition and properties on long-term operation of electrolyte and hydrodynamic conditions // The international conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the institute of chemistry of the academy of sciences of moldova, May 26-28, 2009, Chisinau, Book of abstracts P. 169.
7. Белевский С. С., Силкин С. А., Цынцару Н. И. Влияние длительности проработки электролита на состав, морфологию и механические свойства поверхностей, получаемых при осаждении Co-W покрытий из цитратных растворов // Молодіжний електрохімічний форум. Тези доповідей. Харків. Україна. 22-25 вересня 2009 року. С. 23.
8. Белевский С. С. Влияние гидродинамических условий на скорость осаждения, состав и структуру Co-W покрытий, получаемых из цитратных растворов // Молодіжний електрохімічний форум. Тези доповідей. Харків. Україна. 22-25 вересня 2009 року. С. 22.
9. Белевский С. С., Грэдинарь А. С., Петренко В. И., Силкин С. А., Цынцару Н. И., Яковец И. В., Дикусар А. И. Микро- и макрораспределение скоростей электроосаждения нанокристаллических Co-W покрытий, получаемых из цитратных электролитов в контролируемых гидродинамических условиях // Мат. III Международной научно-технической конференции. “Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей”. Кострома. 15 – 17 февраля 2010 г., с. 138-141.
10. Силкин С. А., Белевский С. С., Грэдинарь А. В. Микро- и макрораспределение скоростей электроосаждения нанокристаллических Co-W покрытий в контролируемых гидродинамических условиях // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології 21-23 квітня збірка тез доповідей учасників, Київ 2010 с. 131.

## ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ

Нижеподписавшийся, заявляю под личную ответственность, что материалы, представленные в докторской диссертации, являются результатом личных научных исследований и разработок. Осознаю, что в противном случае, буду нести ответственность в соответствии с действующим законодательством.

Белевский Станислав \_\_\_\_\_

Дата: \_\_\_\_\_

## CURRICULUM VITAE

**Numele de familie și prenumele**

**Stanislav Belevschi**

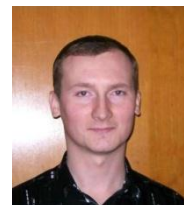
**Data și locul nașterii**

19.07.1984, Ucraina Crimeea

Simferopol,

**Cetățenia**

Moldova



### **Studii:**

*Superioare*

Universitatea de Stat din Moldova,

2001 – 2006,

Chimie.

*Postuniversitare*

Universitatea de Stat din Moldova,

Magistratura,

2006 – 2007,

Chimie.

*Doctorat*

Universitatea Academiei de Științe a Moldovei,

2007 – 2010,

02.00.05 – Electrochimie

**Activitatea profesională:**

Inginer-coordonator,

Institutul de Fizică Aplicată,

Laboratorul Prelucrarea Electrochimică a Materialelor,

2007 – 2008

Cercetător științific,

Institutul de Fizică Aplicată,

Laboratorul Prelucrarea Electrochimică a Materialelor,

2008 – pînă prezent.

### **Participări în proiecte științifice naționale și internaționale:**

1. Procese electro-fizico-chimice de suprafața la scara micronanometrică. National (Instituțional). Fundamental. 2006 – 2010

2. Materiale nanostructurate multistratificate obținute electrochimic: studiul și evaluarea proprietăților tribologice, corozive și magnetice. Programa de Stat. Fundamental. 2009 – 2010
3. Studiul materialelor electrochimice noi nanostructurate în baza aliajelor grupeii fierului și proprietățile lor mecanice, tribologice și corozive. Programul pentru tineri cercetători. Fundamental. 2009 – 2010

**Participări la foruri științifice (naționale și internaționale):**

- 2007 International conference „Physics of low-dimensional structures” in honor of the 80-th anniversary of Professor Evghenii Petrovich Pokatilov. Chișinău. Moldova.
- 2007 International Conference BALTTTRIB’2007. Lithuanian University of Agriculture, Akademiija, Kaunas.
- 2008 Пятая международная конференция "Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий". Большая Ялта, Жуковка Автономная республика Крым, Украина.
- 2008 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. Chișinău. Moldova.
- 2009 Chemistry and Technology of Inorganic Compounds. Kaunas. Lithuania.
- 2009 Молодіжний електрохімічний форум. Харків. Україна.
- 2009 International Conference dedicated to the 50<sup>th</sup> anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Accadamy of Science of Moldova. Chișinău. Moldova.
- 2010 III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. Київ. Україна.
- 2010 III Международная научно-техническая конференция. Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей. Кострома. Россия.

**Lucrări științifice și științifico-metodice publicate:**

10 articole, 10 materiale ale comunicărilor științifice.

**Cunoașterea limbilor:**

Rusa (materna),  
Româna (slab),  
Engleza (slab).

**Date de contact :**

*Adresa de serviciu*

str. Academiei, 5

*Telefon de serviciu*

(022)731725

*email*

*stas.ch\_fzy@bk.ru*

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает благодарность научному руководителю члену корр. АНМ Дикусару А. И., старшему научному сотруднику Лаборатории электрохимической обработки материалов ИПФ АНМ д.х.н. Ющенко С. П., а также сотрудникам Лаборатории за помощь при выполнении настоящей работы.