

их получения), в то время как при ультразвуковом воздействии на растворы $\text{AgNO}_3\text{--HCOOH}$ –желатин образуются стабильные золи с $C_{\text{Ag}} > 3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (золи устойчивы в течение нескольких суток).

Таким образом установлено, что при воздействии ультразвука на систему $\text{AgNO}_3\text{--HCOOH}$ в присутствии желатина формируются монодисперсные агрегативно устойчивые золи серебра с концентрацией $\geq 10^{-2}$ моль/л, что свидетельствует о перспективности использования ультразвука как препаративного метода получения наноразмерных монодисперсных частиц металла.

Работа профинансирована Фондом фундаментальных исследований Беларуси.

1. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. // Chem.Lett. 1978. P.546.
2. Tsai K.-L., Dye J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol.113. P.1650.
3. Zeiri L., Efrima S. // J. Phys. Chem. 1992. Vol.96. P.5908.
4. Huang h.H., Ni X.P., Loy G.L. et al. // Langmuir 1996. Vol.12. P.909.
5. Janata K., Henglein A., Ershov B.G. // J. Phys. Chem. 1994. Vol.98. P.10888.
6. Kraeuteler B., Bard A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol.100. P.4317.
7. Koudelka M., Sanchez J., Augystyhsy J.J. Phys. Chem. 1982. Vol.86. P.4277.
8. Huang h.H., Ni X.P., Loy G.L. et al. // Langmuir 1996. Vol.12. P.909.
9. Esumi K., Ishizuki N., Torigoe K. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. Vol.44. P.1004.
10. Nagata Y., Watananabe Y., Fujita S. et. al. // J. of Chemical Society. Chemical Communication. 1992. P.1620.
11. Nagata Y., Watananabe Y., Fujita S. et. al. // Ibid. 1993. P.378.
12. Okitsu K., Bandow H., Maeda Y. // Chemistry of Material. 1996. Vol.8. P.315.
13. Gibson C.P., Putzer K.J. // Science. 1995. Vol.267. P.1338.
14. Kelsuke Makino, Magdl M. Mossoba, Peter Riesz // J. Acoustical Society of America. 1962. Vol.34. P.1369.
15. Creighton J.A., Eadon D.G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. Vol.87. P.3881.
16. Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф. // Журн. физ. химии. 1982. Т.54. С.323.
17. Margulis M.A. // Ultrasonics 1985. Vol.23. P.157.

Поступила в редакцию 09.10.98.

УДК 621.357.

Е.В.РАКОВИЧ, Т.В.ГАЕВСКАЯ

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ЖЕЛЕЗО-БОР

Dependence of deposition rate and boron content in the iron-boron alloys on current density, temperature and sodium borohydride concentration was studied. The results of this study demonstrated the possibility of obtaining both crystalline and amorphous Fe-B films with wide range of boron content (from a few tenth to approximately 30–31% by atom) using an electrodeposition procedure. The crystallization process of the Fe-B alloys under the heat treatment has been observed in dependence on their chemical composition and temperature.

В последние годы в связи с особым интересом специалистов к различным аморфным сплавам в литературе достаточно много внимания уделялось изучению особенностей структуры и строения систем переходный металл–неметалл (бор, фосфор), полученных высокотемпературным спеканием исходных компонентов. Намного менее исследованы эти сплавы в виде тонких пленок, осаждаемые из водных растворов. Между тем исследование низкотемпературных процессов образования тонкопленочных структур представляет не только научный, но и практический интерес. В предыдущих публикациях [1–3] нами исследованы закономерности химического и электрохимического осаждения пленок никеля, содержащих бор, а также приведены данные об их химическом и фазовом составе, структуре до и после термообработки и некоторых химических и физико-механических свойствах.

Цель настоящей работы состояла в исследовании процесса электрохимического осаждения пленочных покрытий железо-бор из борогидридных растворов, выявлении факторов, определяющих химический состав пленок, изучении их структуры и термостимулируемых структурно-фазовых превращений.

Материал и методика

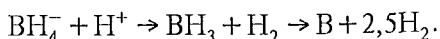
Выбор состава электролита для электроосаждения пленок Fe-B определялся требованиями, которые предъявляются к борогидридным водным растворам с учетом высокой восстановительной активности NaBH_4 и его неустойчивости

в кислых и нейтральных водных средах [4]. Согласно данным литературы [4–6], такие растворы отличаются сложностью состава: помимо соли металла и щелочи, они обязательно содержат один или несколько лигандов, которые предотвращают образование гидроксида в сильнощелочной среде. С учетом сказанного, электроосаждение пленок железо-бор проводили на поверхность меди или стали из электролита следующего состава (моль/л): железо серно-кислородное – 0,072, калий-натрий виннокасиновый – 0,70, натрия гидроксид – 0,4; pH электролита составлял $13,2 \pm 0,2$. Борогидрид натрия вводили в электролит непосредственно перед осаждением в виде 10%-го щелочного раствора (0,5N NaOH). Количество бора в сплаве определяли алкалиметрическим титрованием в присутствии маннита с использованием иономера И-130.2М. Ошибка определения бора в образце составляла $\pm 0,2\%$. Исследование состава и структуры поверхностных слоев металлических пленок проводили на электронном Оже-спектрометре РН-660 (Perkin Elmer). Вакуум в аналитической камере составлял 10^{-10} торр. Профили концентрации элементов по глубине были получены в процессе травления образцов ионами аргона на глубину до 3500 нм. Рентгенограммы полученных пленок снимали с помощью дифрактометра ДРОН-3 на CoK_α -излучении ($\lambda=0,1789$ нм) при скорости записи 1 град/мин в интервале углов $2\theta=20\text{--}115$ град. При исследовании влияния термообработки на структуру сплавов образцы прогревали при температуре 350, 550, 650 и 910 °C в инертной атмосфере (ток аргона или вакуум) в течение 60 мин.

Результаты и их обсуждение

Проведенное исследование позволило установить характер влияния концентрации борогидрида натрия в растворе, температуры осаждения и величины плотности катодного тока на скорость осаждения металлических пленок и их химический состав. Скорость осаждения железных пленок из электролита, не содержащего борогидрид натрия, либо при его содержании в растворе менее 0,26 моль/л составляет 2,5 мкм/ч ($T=40$ °C, $i_k=2$ А/дм²) (рис.1). При увеличении концентрации борогидрида натрия в растворе от 0,26 до 0,52 моль/л скорость осаждения возрастает до 5,0 мкм/ч. Такое увеличение скорости процесса можно объяснить параллельно протекающей в растворе реакцией химического восстановления Fe(II) борогидридом натрия на поверхности катода. Следует отметить, что при концентрации борогидрида натрия в растворе менее 0,26 моль/л химический процесс формирования пленки в рассматриваемых условиях практически прекращается, а при $C_{\text{ВН}_4}$ более 0,52 моль/л наблюдается частичное восстановление Fe(II) в объеме раствора. Повышение температуры электролита с 20 до 60 °C, как и в случае электроосаждения чистого железа, приводит к увеличению скорости осаждения пленок Fe-B от 1,5 до 9 мкм/ч (см. рис.1). Скорость процесса также существенно зависит от плотности тока, при которой проводят осаждение, и увеличивается практически линейно с ростом i_k .

Химический анализ полученных пленок показал, что при введении борогидрида натрия в раствор железо соосаждается с бором, причем с увеличением концентрации NaBH_4 с 0,065 до 0,52 моль/л содержание бора в сплаве железо-бор возрастает с 10 до 25 ат. % ($i_k=2$ А/дм², $T=40$ °C) (рис.2). Повышение температуры осаждения и плотности тока приводит к резкому снижению количества неметалла в пленках. Можно предположить, что содержание бора в сплаве железо-бор определяется соотношением скоростей катодного (преимущественно) восстановления Fe(II) и каталитического распада борогидрида натрия, согласно уравнению реакции:



Увеличение соотношения скоростей этих реакций при росте плотности тока и увеличении температуры, способствующем частичному разложению NaBH_4 по реакции гидролиза [4], по-видимому, и следует рассматривать как

причину уменьшения содержания бора в катодном осадке. Наибольшее количество бора (~31,5 ат.%) соосаждается с железом при комнатной температуре, плотности катодного тока 1 А/дм² и концентрации борогидрида натрия в растворе не менее 0,52 моль/л.

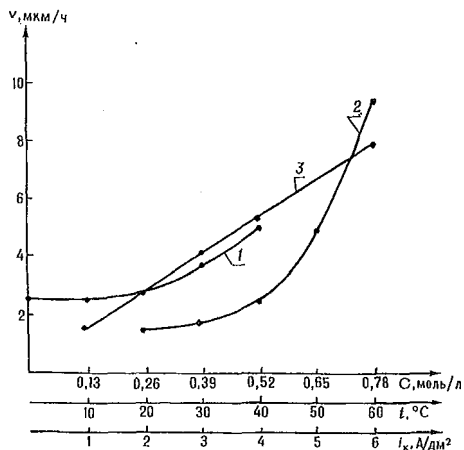


Рис.1. Зависимость скорости осаждения пленок железо-бор из щелочного борогидридного электролита: 1 - от концентрации NaBH_4 (при $T=40^\circ\text{C}$, $i_c=2 \text{ A/дм}^2$); 2 - от температуры (при $C_{\text{NaBH}_4}=0,26 \text{ моль/л}$, $i_c=2 \text{ A/дм}^2$); 3 - от плотности тока (при $C_{\text{NaBH}_4}=0,26 \text{ моль/л}$, $T=40^\circ\text{C}$)

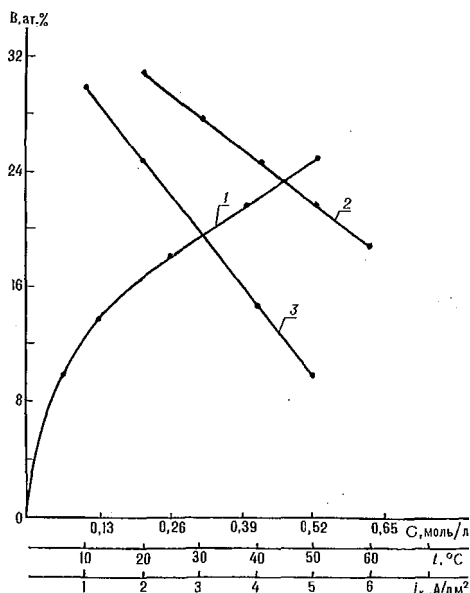


Рис.2. Зависимость содержания бора в пленках железо-бор из щелочного борогидридного электролита: 1 - от концентрации NaBH_4 (при $T=40^\circ\text{C}$, $i_c=2 \text{ A/дм}^2$); 2 - от температуры (при $C_{\text{NaBH}_4}=0,52 \text{ моль/л}$, $i_c=2 \text{ A/дм}^2$); 3 - от плотности тока (при $C_{\text{NaBH}_4}=0,52 \text{ моль/л}$, $T=40^\circ\text{C}$)

Исследование, проведенное с использованием Оже-метода, показало, что в верхних слоях (до 300 нм) пленок чистого электролитического железа и аморфного сплава железо-бор, содержащего 30 ат. % бора, присутствуют адсорбированные углеродсодержащие соединения и продукты взаимодействия основных компонентов с воздушной средой. Соединения, содержащие углерод, полностью удаляются после ионного травления в течение 5–10 мин при скорости травления около 30 нм/мин. При дальнейшем травлении на глубину до 3000 нм и более качественный и количественный состав пленок остается практически постоянным. Присутствие кислорода в глубине пленок, характерное как для образцов чистого железа, так и для сплава железо-бор, связано, по-видимому, с наличием оксидных состояний железа в объеме покрытия [7], а неравномерное распределение бора по глубине пленки Fe-B – с уменьшением количества борогидрида натрия, что указывает на необходимость периодической корректировки электролита по борсодержащей добавке.

Нами была предпринята попытка электрохимического соосаждения железа с бором из растворов, содержащих в качестве борсодержащего соединения декагидроборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Ранее было установлено [3]; что из растворов электрохимического осаждения никеля, содержащих указанную добавку, удается получать покрытия с содержанием бора до 30 ат.%. Однако введение декагидробората в растворы электрохимического осаждения железа различных составов (как, например, щелочного, используемого в данной работе, так и кислых: сульфатно-цитратного либо сульфатно-хлоридного [5]) не приводит к соосаждению бора. Это связано, по-видимому, с тем, что в отличие от никеля на поверхности электрохимически осаждаемого железа не происходит каталитического распада декагидробората натрия с последующим включением бора в покрытие.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что при электроосаждении железа из борогидридного электролита в зависимости от содержания бора в пленках формируются как кристаллические, так и аморфные сплавы Fe-B.

Чем меньше содержание бора в образце, тем в большей степени выражена его кристалличность. Свежеосажденные пленки Fe-B, содержащие до 17 ат.% бора, характеризуются достаточно совершенной кристаллической структурой, о чем свидетельствует присутствие на рентгенограммах острых дифракционных пиков, соответствующих плоскостям отражения Fe[110], Fe[200], Fe[211] (рис.3,б,в); период их кубической объемно-центрированной решетки соответствует литературному ($a=0,28664$ нм). Следует отметить тот факт, что в отличие от чистого электролитического железа, осажденного из того же щелочного электролита в отсутствие борогидрида натрия, для которого в соответствии со справочными данными самым интенсивным является дифракционное отражение кристаллографического направления Fe[110] (рис.3,г), в пленках железо-бор происходит перераспределение интенсивности между линиями Fe[110] и Fe[211]. Это, по-видимому, связано с тем, что внедрение уже небольших количеств бора в кристаллическую решетку металла приводит к изменению оси преимущественной ориентации роста кристаллитов железа. На формирование твердого раствора бора в железе указывает также асимметричность регистрируемых дифракционных максимумов со стороны меньших значений углов дифракции.

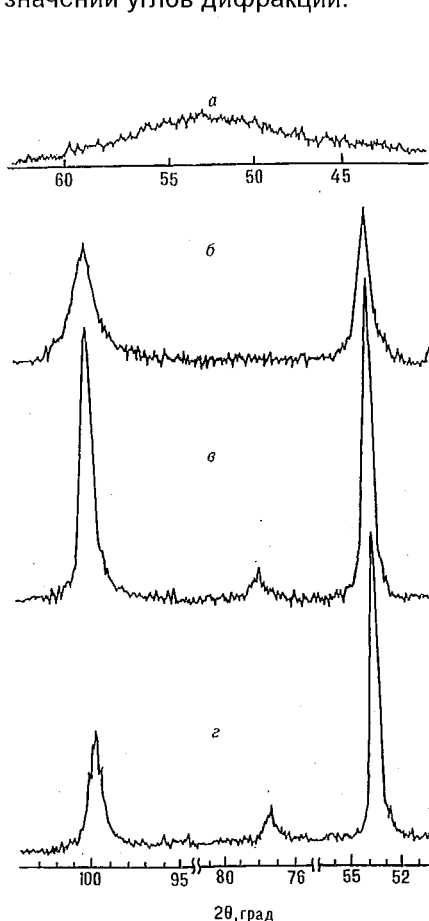


Рис.3. Фрагменты рентгенограмм пленок железа (а) и сплава железо-бор, содержащих бора (ат.%):

а - 18,5 и более (до 31 ат.%), б - 10, в - 17

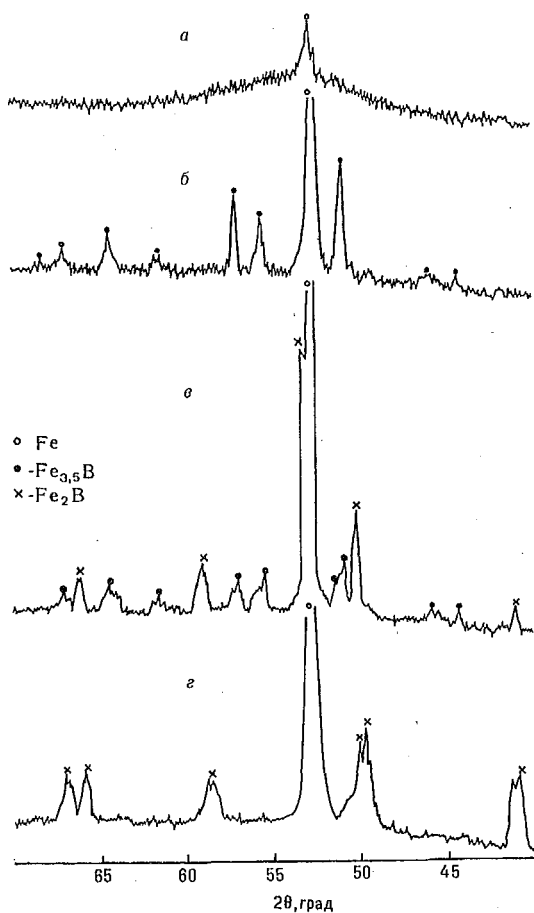


Рис.4. Фрагменты рентгенограмм в области углов $2\theta=40-70$ град пленок Fe-B, содержащих 30 ат.% бора, после прогрева при температурах (°C):

а - 350, б - 550, в - 650, г - 910

Аморфные сплавы железо-бор с содержанием В от 18,5 ат.% и более (до 31 ат.%) представляют собой однофазную систему, состоящую из пересыщенного твердого раствора. Для них характерно исчезновение на дифрактограммах наиболее интенсивного рефлекса Fe[110] и появление широкого гало в интервале углов $2\theta = 45-60$ град (рис.3,а), причем с увеличением

содержания бора в сплаве интенсивность гало несколько возрастает, а положение максимума сдвигается на 1–2 град в сторону больших углов. Можно предположить, что наблюдаемое нами гало получается суммированием отражений от атомных микрогруппировок двух типов, отличающихся расположением атомов в первых координационных сферах. В интенсивность гало под меньшим углом отражения преимущественно вносят вклад кластеры со структурой ближнего порядка, соответствующей α -Fe. С увеличением содержания бора в сплаве вклад этой структурной составляющей уменьшается.

Изучение структурно-фазовых превращений в пленках железо-бор проводили после их прогрева в течение 60 мин в токе аргона или вакууме для исключения возможности протекания окислительных процессов. Проведенное рентгенографическое исследование показало, что процессы кристаллизации сплавов системы железо-бор различны: для кристаллических пленок железо-бор, содержащих до 17 ат.% неметалла, прогрев при температурах 350, 550 и 650 °C не приводит к появлению новых фаз. Наблюдаются лишь процессы совершенствования кристаллической решетки α -железа, что следует из увеличения на рентгенограммах интенсивностей дифракционных пиков, соответствующих плоскостям отражения Fe[110], Fe[200], Fe[211] и Fe[220]. Термообработка этих пленок в инертной атмосфере при температуре 910 °C приводит к распаду твердого раствора бора в железе с образованием новой фазы борида Fe_2B . Для аморфных образцов, содержащих 30 ат.% бора, характерна двухступенчатая кристаллизация. В результате отжига при температуре 550 °C на фоне гало (рис.4,б) появляются интенсивные дифракционные линии, указывающие на выделение фазы α -Fe и метастабильного борида железа $Fe_{3,5}B$, кристаллизующегося в тетрагональной кристаллической решетке с параметром ячейки $a=0,862$ нм, который затем при температуре 910 °C переходит в устойчивый Fe_2B (рис.4,в). Переход лабильной аморфной фазы в стабильное состояние протекает через ряд промежуточных превращений, соответствующих более низким температурам прогрева – 350 и 650 °C (рис.4,б,в). Различия в характере протекания кристаллизационных процессов в пленках с разным содержанием бора могут быть связаны с различиями в условиях диффузии компонентов в ходе процесса распада исходного твердого раствора. На скорость формирования новой фазы, связанной не только с перераспределением компонентов в системе, но и с перестройкой кристаллической решетки, оказывает влияние характер концентрационных изменений в зоне, граничащей с новой фазой. Следует также иметь в виду, что на процесс распада твердого раствора оказывают влияние и различия во вторичной структуре пленок (дисперсность, слоистость, дефектность решетки и др.).

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что, изменяя состав электролита, температуру и величину плотности тока электроосаждения, удается получить пленки железо-бор, содержащие до 30–31 ат.% бора. Химический состав пленок определяет характер протекания кристаллизационных процессов при термообработке аморфных пленок Fe-B в инертной атмосфере, связанных с образованием фаз боридов $Fe_{3,5}B$ и Fe_2B .

1. Gaevskaya T.V., Novotortseva I.G., Tsybulskaya L.S. // Metal Finishing. 1996. Vol.94. №6. P.100.

2. Ракович Е.В., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Ивашкевич Л.С. // Весті АНБ. Сер. хім. наук. 1991. №6. С.65.

3. Гаевская Т.В., Новоторцева И.Г., Цыбульская Л.С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т.68. №4. С.587.

4. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогидрид натрия. М., 1985.

5. Электролитическое осаждение железа / Под ред. Г.Н.Зайдмана. Кишинев, 1990.

6. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В.В.Свиридов, Т.Н.Воробьева, Т.В.Гаевская, Л.И.Степанова; Под редакцией В.В.Свиридова. Мн., 1987.

7. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В. // Неорганич. материалы. 1995. Т.31. №8. С.1053.