



УДК 621.357.7

Т.В. ГАЕВСКАЯ, Е.В. РАКОВИЧ, Л.С. БАБИЦКАЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ КОБАЛЬТ-БОР

The influence of concentration $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, temperature and current density on chemical and phase composition of electrochemically deposited cobalt-bor alloys was investigated.

Аморфные сплавы на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией являются перспективными магнитомягкими материалами для электронной промышленности. Сплавы этой группы, как и другие аморфные ферромагнетики, отличаются температурной нестабильностью магнитных и механических свойств, обусловленной протеканием обратимых и необратимых процессов структурной релаксации, которая в значительной степени может ухудшать их эксплуатационные свойства.

Бор является известным и широко применяемым элементом-аморфизатором, поскольку он эффективно измельчает структуру основного металла и довольно легко включается в его кристаллическую решетку.

Наиболее изучены системы Fe–B и Ni–B, в которых образуются типичные аморфные металлические сплавы металл-неметалл. Эти системы исследованы с точки зрения способов получения, структуры и физических свойств в кристаллическом и аморфном состояниях [1–4]. Система Co–B изучена гораздо меньше, а имеющаяся информация в основном касается исследований структуры сплавов, полученных высокотемпературными методами, в жидком и аморфном состояниях.

Цель данной работы состояла в изучении особенностей электроосаждения сплавов кобальт-бор, выявлении факторов, определяющих содержание бора в пленках, исследовании их фазового состава и структуры в зависимости от содержания неметаллического компонента.

Экспериментальная часть

На первом этапе стояла задача выбора оптимального состава электролита, позволяющего осуществлять электрохимическое соосаждение бора с кобальтом и получать тонкие металлические пленки кобальт-бор различного химического состава и структуры. Используемый в работе раствор представлял собой стандартный хлоридный электролит кобальтирования (рН 6,3), содержащий, помимо соли металла, аммоний хлористый для повышения буферной емкости раствора и его электропроводности и уротропин в качестве блескообразующей добавки [5]. Электрохимическое осаждение пленок кобальт-бор проводили из хлоридного электролита со стабильным в водных растворах производным гидрида бора – декагидридоклозодекаборатом натрия (ДГКДБ) $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, который ранее уже использовался нами в электролитах никелирования [1]. Было установлено, что из раство-

ров электрохимического осаждения никеля в присутствии $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ никель соосаждается с бором – продуктом каталитического разложения появляющихся во время реакции промежуточных нестойких гидридных соединений бора, что позволяет получать пленочные покрытия никель-бор, содержащие до 30 ат. % неметалла. Следует отметить, что введение $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в растворы электрохимического осаждения железа независимо от состава электролита и условий проведения электролиза не приводит к соосаждению бора с железом. Пленки железо-бор формируются только из растворов с восстановителем борогидридом натрия [4]. Количество бора в сплаве определяли методом алкалиметрического титрования в присутствии маннита с использованием иономера И-130.2М. Ошибка определения содержания бора в образце составляла $\pm 2\%$. Фазовый состав и структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом. Съёмку рентгенограмм полученных пленок проводили на дифрактометре ДРОН-3 на $\text{CoK}\alpha$ -излучении ($\lambda=0,1789$ нм) и скорости записи 1 град/мин в интервале углов $2\theta=20-115$ град.

Проведенное исследование показало, что скорость электрохимического осаждения и выход по току практически не зависят от температуры, концентрации $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в растворе и составляют при $i_k=2$ А/дм² 18–20 мкм/ч и 75 % соответственно, однако существенно зависят от катодной плотности тока (рис. 1). Увеличение плотности тока от 1 до 5 А/дм² приводит к линейному увеличению скорости осаждения пленок от 9 до 48 мкм/ч, выход по току при этом снижается от 75 до 71 %, что с увеличением катодной плотности тока обусловлено протеканием наряду с процессом электровосстановления Co(II) побочной реакции выделения водорода.

Химический анализ полученных образцов показал, что при введении в хлоридный электролит декагидридооклозодекабората натрия бор соосаждается с кобальтом в значительных количествах, причем с увеличением концентрации $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в электролите от $1,5 \cdot 10^{-5}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л содержание бора возрастает от 2 до 16 ат. % ($i_k=2$ А/дм², $t=20$ °С) (рис. 2). Увеличение температуры осаждения от 20 до 50 °С приводит к незначительному уменьшению содержания бора в покрытии с 10 до 8 ат. % ($i_k=2$ А/дм², $C_{\text{дгкдб}}=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л). С ростом плотности тока от 1 до 5 А/дм² содержание бора в пленках одинаковой толщины (10 мкм) уменьшается с 13 до 8 ат. % ($t=20$ °С, $C_{\text{дгкдб}}=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л), причиной чего, по-видимому, является увеличение соотношения скоростей реакций катодного восстановления Co(II) и каталитического разложения $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ при росте плотности тока электроосаждения. Полученные данные по химическому составу электрохимически осажденных пленок кобальт-бор и результаты проведенных нами ранее исследований [1, 4] позволяют сделать вывод о том, что в ряду Ni–Co–Fe ослабевает каталитическая активность металла в реакции разложения $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ на поверхности осаждаемого металла и соответственно уменьшается количество соосаждаемого бора.

Таким образом, можно в достаточно широком диапазоне регулировать содержание бора в пленках кобальта путем изменения концентрации $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в электролите от нескольких до 16 ат. % и в гораздо меньшем

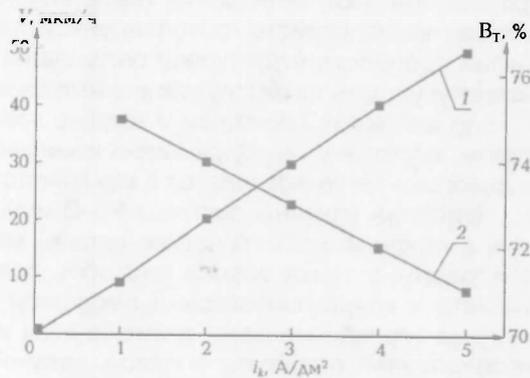


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения – 1 (V, мкм/ч) пленок кобальт-бор и выхода по току – 2 (Втр, %) от величины плотности тока (i_k , А/дм²) ($t=20$ °С; pH 6,3; $C_{\text{дгкдб}}=0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

диапазоне – от 8 до 10–12 ат. % – осуществлять это регулирование путем изменения условий электроосаждения (катодной плотности тока и температуры).

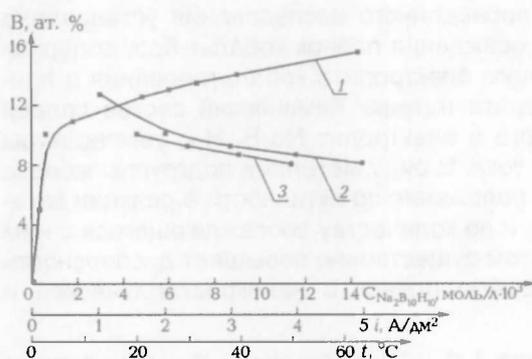


Рис. 2. Зависимость содержания бора в пленках кобальт-бор от концентрации $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (1) ($t=20^\circ\text{C}$; pH 6,3; $i_k=2 \text{ A/дм}^2$), плотности тока (2) ($C_{\text{длгдб}}=0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $t=20^\circ\text{C}$; pH 6,3), температуры (3) (pH 6,3; $i_k=2 \text{ A/дм}^2$; $C_{\text{длгдб}}=0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Результаты рентгенографического исследования показывают, что при плотности катодного тока 2 A/дм^2 и температуре 20°C из хлоридного электролита кобальтирования в отсутствие $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ осаждаются пленки с гетерогенной структурой из α - и β -фазы кобальта. На дифрактограмме видны рефлексы ГПУ-Co(100) при $2\theta=48,9^\circ$, (002) при $2\theta=52,1^\circ$ и (101) при $2\theta=55,3^\circ$ и ГЦК-Co(111) при $2\theta=51,5^\circ$, (200) при $60,58^\circ$ и (220) при $91,18^\circ$. Возможность получения на катоде при электрохимическом осаждении металлов и сплавов

метастабильных фаз, представляющих собой высокотемпературные модификации металлов, подтверждается многочисленными исследованиями [6–12]. Высокотемпературная β -модификация кобальта обычно образуется в покрытиях, электроосаждение которых сопровождается интенсивным выделением водорода и включением в осадок неметаллических частиц. В результате внедрения водорода и искажения решетки изменяются расстояния и соответственно энергии связи между ближайшими и более далекими атомами кобальта. Указанные обстоятельства повышают вероятность присоединения атомов в положение, отвечающее последовательности упаковки моноатомных слоев в ГЦК-решетке, и, таким образом, появляется возможность формирования фазы β -кобальта [8]. В известной нам литературе имеются сообщения об эпитаксиальном формировании на ГЦК-решетке медной подложки ГЦК-фазы кобальта, которая по мере наращивания толщины слоя трансформируется в равновесную ГПУ-фазу кобальта [12]. При электроосаждении пленок кобальта из хлоридного электролита наряду с гетерогенной двухфазной кристаллической структурой формируется аморфная структура, вероятно обусловленная хаотическим образованием ГПУ- и ГЦК-фаз кобальта в локальном объеме кристаллитов, где наблюдается присутствие водорода в большем объеме [8].

Соосаждение бора с кобальтом приводит к измельчению зерна осаждающегося металла по сравнению с гетерогенными пленками чистого кобальта, осажденными в аналогичных условиях. Полуширина линий, принадлежащих этой фазе, для образцов с содержанием 2 и 5 ат. % бора составляет $\sim 2^\circ$ (по шкале 2θ), что соответствует нанокристаллической структуре. Размер зерна таких пленок, определенный по уширению дифракционных линий, составляет 30–40 нм. Однако рассчитанные по дифрактограммам размеры зерна являются оценочными, поскольку в увеличение полуширины линий вносят вклад как малые размеры зерен и дефекты их структуры, так и химическая неоднородность кристаллов. При более высоком содержании бора в пленках (от 10 ат. % и более) дисперсность осадка существенно возрастает, неравномерность распределения бора и обусловленные им искажения решетки усиливаются, появляются нарушения дальнего порядка. Указанные факторы приводят к образованию осадка с аморфной структурой, о чем свидетельствует характерный вид рентгенограмм: на ди-

фрактограммах аморфных Co-B-пленок имеется только первая дифракционная линия типа «гало», которая соответствует отражениям (002) α -Co и (111) β -Co.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлена возможность электрохимического осаждения пленок кобальт-бор, содержащих до 16 ат. % бора, из хлоридного электролита кобальтирования в присутствии декагидридоклозодекабората натрия. Химический состав сплава зависит от концентрации вводимого в электролит $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, температуры осаждения и величины плотности тока. В ряду металлов подгруппы железа кобальт занимает промежуточное положение по активности в реакции каталитического разложения $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и по количеству соосаждающегося с ним бора. Соосаждение бора с кобальтом существенно повышает дисперсность осадков и приводит к формированию пленок с нанокристаллической и аморфной структурой.

1. Gaevskaya T.V., Novotortseva I.G., Tsybul'skaya L.S. // Metal Finishing. 1996. Vol. 94. № 6. P. 100.
2. Ильинский А.Г., Зелинская Г.М., Бухаленко В.В., Романова А.В. // Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск, 1986. № 14. С. 4.
3. Металлические стекла. Вып. 2. Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства / Под ред. Бека и Гюнтеродта. М., 1986.
4. Ракович Е.В., Гаевская Т.В. // Вестн. Белорус. ун-та. 1999. № 1. С. 15.
5. Грихилес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л., 1990.
6. Точицкий Т.А., Болтушкин А.В., Шадров В.Г. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 2. С. 197.
7. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновщиков Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. М., 1992.
8. Точицкий Т.А., Немцевич Л.В. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 9. С. 957
9. Wright J.G. // Thin Solid Films. 1974. Vol. 22. P. 197.
10. Nakahara S., Mahajan S. // J. Electrochem. Soc. 1980. Vol. 127. P. 283.
11. Gaigher H.L., Van der Berg N.G. // Electrochim. Acta. 1976. Vol. 21. P. 45.
12. Касютич О.И., Федосюк В.М., Точицкий Т.А. // Поверхность. 2000. № 3. С. 34.

Поступила в редакцию 07.03.2002.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ.

Елена Васильевна Ракович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ.

Людия Станиславовна Бабицкая – студентка 5-го курса химического факультета. Научный руководитель – Т.В. Гаевская.

УДК 541.183.2:631.4

С.М. ПАНТЕЛЕЕВА, Т.М. ЖЕЛУДКОВИЧ, Н.В. КАРПУКОВИЧ,
А.Н. ТРИФОНОВА, С.А. МЕЧКОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ БРЕНСТЕДОВСКОЙ КИСЛОТНОСТИ НА МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Co^{2+} И Cu^{2+} В СИСТЕМАХ ПОЧВА–РАСТВОР

The concentration dependence of the sorption of cobalt(II) and copper(II) by the sod-podzol soils by the methods of potentiometry and microscale frontal chromatography has been investigated. The pH-interval and the depth of the soil horizon were varied from 4 to 11 and from 0 to 160 cm accordingly. The combination of potentiometry and microscale frontal chromatography methods provides the quantitative estimation of the integral degree of immobilization of heavy metals by soils as well as the contribution of exchange and overequivalent sorption.

Проблема количественной оценки степени иммобилизации почвами тяжелых металлов при варьировании в широких пределах их концентрации и pH почвенных растворов приобретает в настоящее время особую важность в связи с опасными уровнями поступления этих элементов в природную среду из техногенных источников [1–3]. Сложные механизмы взаимодейст-