

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК СПЛАВОВ Ni-W С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОЛЬФРАМА

Bath composition and conditions for electroplating Ni-W alloy films have been investigated. Alloys with high content of tungsten (up to 21,0—23,5 mol %) have been plated at cathodic current 15–20 A/dm², pH=8, T=70 °C from the citrate-ammoniac solution with Na₂WO₄ concentration three times higher than concentration of NiSO₄.

The formation of supersaturated solid solutions of tungsten in nickel at W content above 11,5 mol % was established.

Известно, что в процессе электролиза вольфрам в индивидуальном состоянии из водных растворов не выделяется, но относительно легко соосаждается с металлами подгруппы железа [1]. Одним из наиболее перспективных износостойких покрытий являются сплавы Ni-W с высоким (около 17,5 мол. % и более) содержанием вольфрама. Электролитические сплавы никеля с вольфрамом наряду с высоким сопротивлением износу обладают также повышенной механической прочностью и хорошими защитными свойствами при обычных и высоких температурах.

Путем электрохимического восстановления можно получать сплавы никеля и вольфрама из тартратных, аммиачных [2], тартратно-аммиачных [3], перекисно-борнокислых [4], цитратно-аммиачных [2, 5–8], пиррофосфатных [9, 10] цитратных [9, 11], сульфосалицилатных [12], сульфаматно-цитратных [13], сульфаматных [14] растворов. Содержание вольфрама в сплаве определяется природой и концентрацией лиганда, соотношением концентрации солей никеля и вольфрама в растворе, температурой и pH последнего, а также катодной плотностью тока и может колебаться от нескольких до 35—37,5 мол. %. Полной информации о влиянии всех перечисленных факторов в совокупности на состав формирующихся сплавов нет ни в одной из перечисленных работ.

Цель настоящего исследования — выявление оптимальных условий совместного электроосаждения никеля и вольфрама из цитратно-аммиачного раствора, необходимых для получения пленок сплавов с высоким содержанием вольфрама, и изучение некоторых свойств этих сплавов.

Материал и методика

Пленки сплавов Ni-W осаждались из раствора следующего состава (моль/л): NiSO₄ — 0,1, Na₂WO₄ — 0—0,45, Na₃cit — 0,35, NH₄Cl — 0,9 [2,15]. Процесс осаждения проводился при pH=6—9, T=30—80 °C и катодной плотности тока $D_{кат.}=5—25$ А/дм². Подложкой служила прокатная медная фольга толщиной 50 мкм, предварительно обезжиренная спиртом и подтравленная в течение 30с в HCl (1:1). В качестве анодов использовался металлический никель в контакте с вольфрамовой проволокой. Содержание никеля и вольфрама в пленках определялось фотоколориметрически с использованием в качестве реагентов диметил-глиоксима и роданида калия соответственно.

Рентгенографическое исследование проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 на монохроматизированном излучении. Дифференциальный термический анализ выполняли на дериватографе фирмы МОМ. Распределение элементов по глубине пленок сплава исследовали с помощью Оже-спектрометра Perkin Elmer PHI-660.

Микротвердость полученных пленок сплавов измеряли на приборе PMT-3 при толщине 20 мкм и более.

Выход по току рассчитывали, исходя из предположения, что вольфрам находится в полностью восстановленном состоянии.

Результаты и их обсуждение

При повышении концентрации Na_2WO_4 от 0 до 0,45 моль/л в растворе при постоянной концентрации соли никеля ($C_{\text{NiSO}_4} = 0,1$ моль/л) скорость осаждения сплава проходит через максимум при $C_{\text{Na}_2\text{WO}_4} = 0,15 - 0,25$ моль/л, содержание вольфрама в сплаве увеличивается от 6 до 18 мол. %, выход сплава по току (ВТ) также проходит через максимум и колеблется в пределах 26—42 % (рис. 1,а). Отметим, что количество вольфрама в сплаве превышает 10—12 мол. % только при условии, что концентрация соли вольфрама в 1,5—2 раза больше концентрации соли никеля.

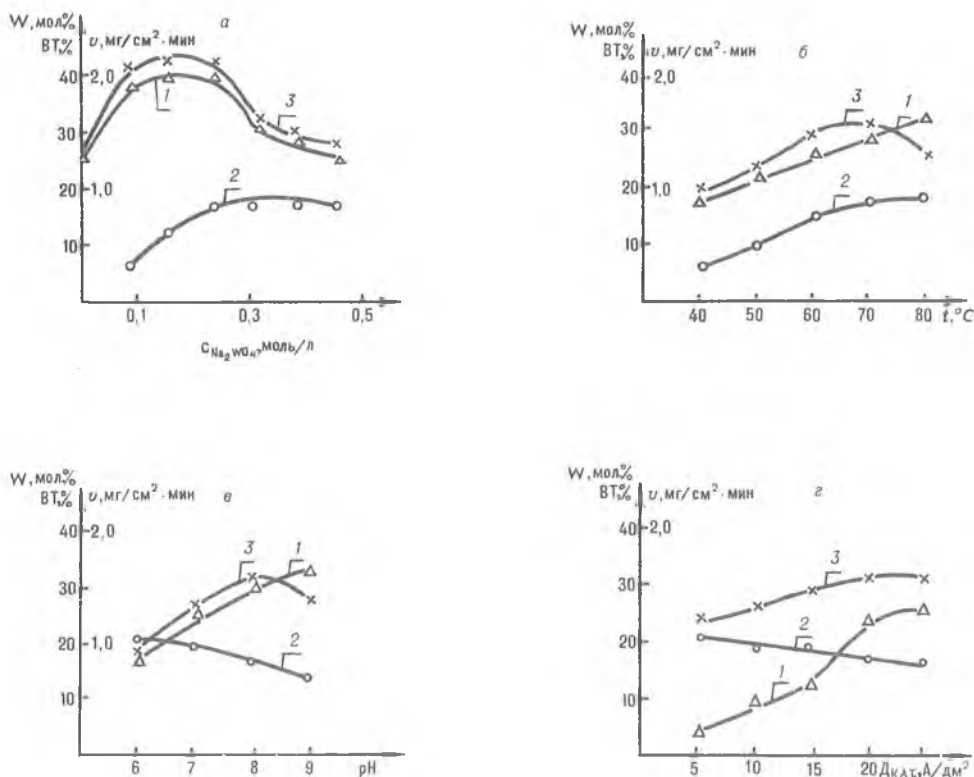


Рис. 1 Зависимость скорости процесса осаждения сплава Ni-W (1), содержания в нем вольфрама (2) и выхода сплава по току (3) от концентрации Na_2WO_4 в растворе (а), температуры (б), pH (в) и катодной плотности тока (г): pH = 8, $C_{\text{Na}_2\text{WO}_4} = 0,3$ моль/л, $T = 70^{\circ}\text{C}$, $D_{\text{кат.}} = 25 \text{ А/дм}^2$

По данным [16] при электроосаждении сплавов повышение температуры раствора снижает поляризацию катода, увеличивает диффузионную подвижность восстанавливаемых атомов и, как правило, приводит к увеличению содержания электроположительного (в нашем случае вольфрама) компонента. В исследуемом нами растворе при повышении температуры от 40 до 80 $^{\circ}\text{C}$ скорость процесса осаждения сплава монотонно возрастает от 0,9 до 1,45 $\text{мг/см}^2 \cdot \text{мин}$, содержание вольфрама в сплаве растет от 5,9 до 16,9 мол.%. ВТ сплава максимален при 70 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 1,б).

Растворы электроосаждения, содержащие металлы подгруппы железа, особенно чувствительны к изменению pH из-за невысокого перенапряжения, выделяющегося на них водорода. С изменением pH, как правило, меняется доля выделяющегося водорода, выход сплава по току, состав и дисперсность сплавов [16].

Проведенное исследование показало, что при изменении pH раствора от 6 до 9 скорость осаждения сплава увеличивается почти в два раза, а содержание в нем вольфрама падает от 20,2 до 13,3 мол.%, ВТ сплава увеличивается от 18,5 до 31 % при pH = 8, затем несколько падает (рис. 1,б).

С увеличением катодной плотности тока растет поляризация катода, в этом случае при осаждении сплавов обычно увеличивается содержание электроотрицательного компонента и уменьшается размер микрокристаллов, из которых состоит пленка [16]. Варьирование катодной плотности тока $D_{кат.}$ от 5 до 25 А/дм² при осаждении сплава Ni-W в исследованном растворе приводит к заметному росту скорости процесса выделения сплава (почти в 6 раз) и снижению содержания в нем вольфрама на 4–5 мол. %. ВТ сплава колеблется в пределах 23–31 % с максимумом при $D_{кат.}=15–20$ А/дм² (рис. 1,г).

Анализ полученных результатов показывает, что для обеспечения достаточно большой скорости процесса и высокого содержания вольфрама в сплаве осаждение целесообразно проводить при pH=8, T=70°C, $D_{кат.}=15–20$ А/дм² и $C_{Na_2WO_4} = 0,3$ моль/л. Осажденный в таких условиях сплав содержит 21,5 мол.% W.

Все представленные результаты получены с использованием непрерывно перемешиваемого раствора. По литературным данным перемешивание или использование нестационарных условий электролиза должно приводить к повышению содержания вольфрама в пленках сплава [15, 17]. Такое изменение состава сплава связывают со снижением различия pH в объеме раствора и в прикатодном пространстве и ускорением вывода электроотрицательных (OH^- , O^{2-}) продуктов восстановления из зоны реакции.

Нами установлено, что при использовании дополнительного механического перемешивания состав сплава изменяется незначительно (содержание W увеличивается на 1–1,5 мол.%), скорость же его осаждения при прочих равных условиях возрастает в 1,3–1,5 раза.

На экспериментальном импульсно-реверсивном источнике с прямоугольной формой импульса при частоте 200 и 1000 Гц и длительности обратного периода, равной 1/8 длительности прямого периода, осаждались сплавы, содержащие до 22,0–22,5 и 23,0–23,5 мол.% соответственно, т. е. очень существенного повышения содержания W (21,5 мол.% при использовании постоянного тока) не наблюдалось. Скорость осаждения в этих условиях в 1,4–1,6 раза превышала скорость осаждения при использовании постоянного

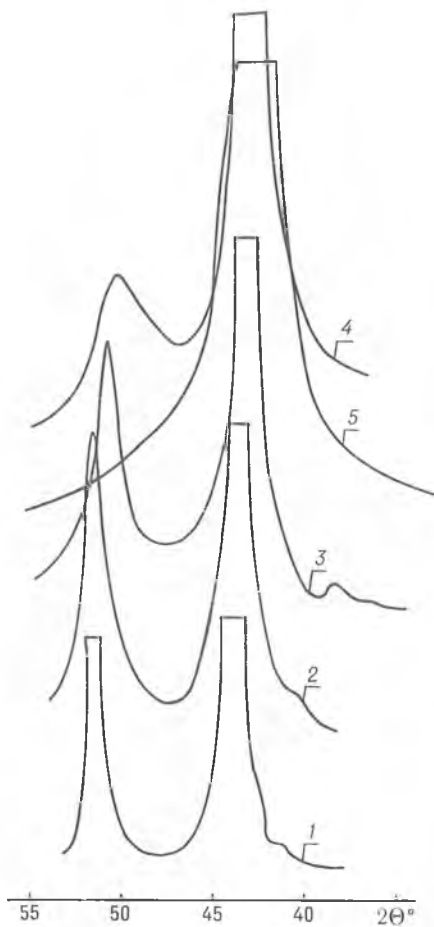


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм сплавов Ni-W с различным содержанием вольфрама (в мол.%) и соответствующими значениями постоянной решетки a (в скобках, нм):

при pH=6: 1 – 5,1 (0,3545), 2 – 11,9 (0,3552), 3 – 16,5 (0,3573), 4 – 17,1 (0,3575); при pH=8: 5 – 20,2 (0,3577)

тока. На основании полученных нами экспериментальных данных можно полагать, что в исследуемом растворе защелачивание приэлектродного пространства в процессе электроосаждения невелико, поэтому при использовании перемешивания или в условиях импульсного электролиза наблюдается лишь небольшое увеличение содержания вольфрама в сплаве и более заметное увеличение скорости процесса.

В результате рентгенодифракционных исследований установлено, что все полученные из данного раствора сплавы представляют собой однофазные кристаллические системы на основе кубической гранецентрированной решетки ($a_{Ni}=0,3525$ нм) никеля. С ростом концентрации вольфрама в сплаве постоянная решетки увеличивается, степень кристалличности пленок понижается (рис.2). Пленки, осажденные в оптимальных условиях при использовании постоянного и переменного токов, являются твердыми растворами вольфрама в никеле и характеризуются постоянными решетками: $a=0,3581$ и $0,3613$ нм соответственно (содержание вольфрама в сплаве 21,5 и 23 мол.%). По данным [18], область твердого раствора в системе Ni-W при низких температурах простирается до 11,5 мол.%, а при 800 °C до 12,5—13 мол.%, следовательно, полученные сплавы являются пересыщенными твердыми растворами вольфрама в никеле.

Проведенное дифференциально-термическое исследование показало, что прогрев пленок сплава, содержащих 19—23 мол.% W, в инертной атмосфере от 20 до 750 °C не приводит к каким-либо заметным структурно-фазовым превращениям. Таким образом, хотя осажденные пленки являются неравновесными пересыщенными твердыми растворами, процессы кристаллизации и низкотемпературной диффузии в них чрезвычайно заторможены.

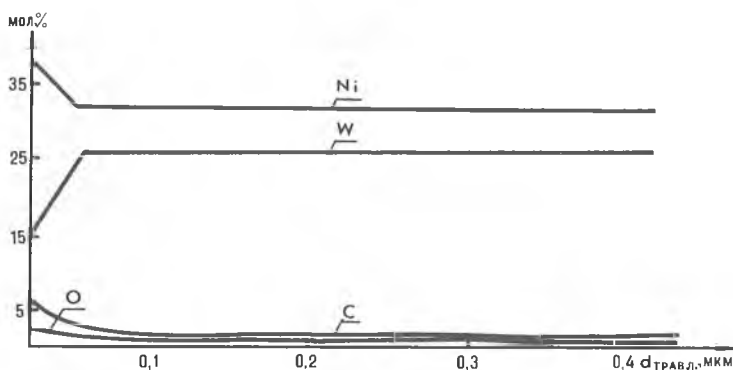


Рис. 3. Оже-профиль распределения элементов в сплаве Ni-W:

$pH=8$, $D_{хл.}=20$ А/дм², $T=70$ °C, $C_{Na_2WO_4}=0,3$ моль/л

Исследование полученных пленок сплавов методом Оже-спектроскопии позволило установить, что за исключением приповерхностного слоя толщиной около 30—40 нм пленки равномерны по составу по всей исследовавшейся толщине (рис. 3). В поверхностном слое концентрация вольфрама минимальна на поверхности и возрастает при движении в глубь образца на 7—10 мол.%. На поверхности образца фиксируется некоторое количество углерода, быстро уменьшающееся практически до нуля при ионном травлении. Кислород в пленках, за исключением упоминавшегося приповерхностного слоя, присутствует в незначительных количествах.

По имеющимся в литературе данным [19, 20], образованию сплава в случае соосаждения никеля и вольфрама предшествует формирование оксидно-гидроксидной пленки, включающей активные формы одновалентного никеля (соединение NiOH, которое получается из $NiOH^+$ по

одноэлектродной реакции [21]) и полимеризованные оксоанионы вольфрама, содержащие октаэдрические группы WO_6 с ослабленной и удлиненной W-O связью, т. е. пленки гетерополивольфрамов никеля.

Можно полагать, что наличие в исследуемых нами образцах приповерхностного слоя с изменяющимся содержанием вольфрама обусловлено протеканием процесса электровосстановления посредством формирования на катоде поверхностной пленки гетерополивольфрамов. По данным [21], ориентировочная толщина такой приповерхностной пленки, фиксируемой в кислых растворах даже визуально, в зависимости от потенциала образования сплава может колебаться от единиц до десятков нм. Авторы монографии [16] считают, что поверхностные слои пленок сплавов очень часто по своему химическому составу отличаются от их состава в объеме и отмечают, что эти слои возможной толщины от 50 до 80 нм содержат максимальное количество неметаллических компонентов (углерод, кислород, азот, сера и др.). Появление таких поверхностных слоев связывается с окислением осадка в послеелектролизный период остатками раствора, кислородом воздуха, а также с адсорбцией и превращениями при промывании компонентов электролита. В исследовавшемся нами случае появление приповерхностной пленки связано вероятнее всего с послеелектролизным превращением полупроводниковой пленки гетерополивольфрамов.

В литературе отмечается, что сплавы никеля с вольфрамом наряду с повышенной механической прочностью обладают хорошими защитными свойствами, однако конкретных данных о коррозионных и механических свойствах электролитических сплавов Ni-W определенного состава мало, поэтому исследования в этом направлении представляются весьма целесообразными.

Влияние состава пленок Ni-W на их микротвердость и скорость растворения в HNO_3

Образец	$C_{Na_2WO_4}$, моль/л	C_W в сплаве, мол. %	Микротвердость, МПа	v растворения в HNO_3 , мг/см ² ·мин
1	0	0	450	1,28
2	0,08	5,1	1120	0,73
3	0,15	11,9	1210	0,62
4	0,23	16,8	1440	0,54
5	0,30	17,6	1460	0,48
6	0,45	18,1	1680	0,43
7	0,45*	20,2	880	0,37

* Для образцов № 1—6 pH=8; для образца № 7 pH=6.

Измерение микротвердости образцов, содержащих различное количество вольфрама, показало, что при повышении концентрации вольфрама натрия в растворе, приводящем к росту содержания вольфрама в пленках, их микротвердость растет от 450 до 1680 МПа (таблица), но при изменении другого параметра, например, pH, значения микротвердости уже не коррелируют с содержанием вольфрама. По-видимому, на значения микротвердости влияние оказывает не только содержание вольфрама, но и размер зерна пленки сплава, а также включение в ее состав образующихся в прикатодном пространстве гидроксидов и других примесей.

Необходимо подчеркнуть достаточно высокую величину микротвердости получаемых пленок сплавов Ni-W, сопоставимую с аналогичным параметром пленок Ni-W в [17] и микротвердостью пленок твердого хро-

ма (1100—1300 МПа), что свидетельствует о высокой практической значимости этих сплавов.

Сплавы металлов подгруппы железа с вольфрамом характеризуются высокой коррозионной стойкостью, поэтому при использовании традиционных методов коррозионных испытаний (во влажной атмосфере, в среде NaCl) требуется достаточно длительный эксперимент. По данным работы [22], удовлетворительные результаты экспресс-оценки коррозионной устойчивости сплава Co-W можно получить при сравнении скорости растворения чистого кобальта и сплавов Co-W с различным содержанием вольфрама в кислотах.

Для выяснения влияния состава пленок на их устойчивость в агрессивных средах были проведены коррозионные испытания по следующей схеме: образцы пленок сплавов взвешивались, помещались на 10 мин в раствор концентрированной азотной кислоты при 40 °С, после чего тщательно промывались, снова взвешивались, затем рассчитывалась скорость растворения сплава. Из представленных в таблице данных следует, что введение вольфрама в состав пленок заметно их стабилизирует по отношению к воздействию HNO_3 , причем чем больше вольфрама в сплаве, тем медленнее он растворяется в кислоте.

Выводы

1. Показано, что при электроосаждении из цитратно-аммиачных растворов пленки сплавов Ni-W с содержанием вольфрама до 21,5 мол.% формируются при повышенной температуре (70 °С), достаточно высокой катодной плотности тока (15—20 А/дм²) и концентрации соли вольфрама, превышающей концентрацию соли никеля в 2—3 раза. При использовании импульсного режима электролиза содержание вольфрама можно повысить до 23,5 мол.%.

2. Такие пленки представляют собой кристаллические твердые растворы вольфрама в никеле, пересыщенные при содержании вольфрама 11,5—13 мол.% и более, устойчивые к термическим воздействиям при температуре ≤ 750 °С.

3. Независимо от толщины сплава пленки Ni-W практически однородны по составу, за исключением тонких приповерхностных слоев, образующихся, по-видимому, в результате послеэлектролизной трансформации пленки гетерополивольфраматов никеля, формирование которой на катоде предшествует образованию сплава.

4. Микротвердость изученных пленок сплава в зависимости от состава колеблется в пределах 880—1680 МПа, коррозионная устойчивость в среде концентрированной HNO_3 возрастает с увеличением концентрации в них вольфрама.

1. С кирсты монская Б. И. // Успехи химии. 1964. Т. 33. № 4. С. 477.

2. Бондарь В. В., Гринина В. В., Павлов В. Н. // Итоги науки и техники. Электрохимия. М., 1980. Т. 16. С. 266.

3. Францевич-Заблудовская Т. Ф., Заяц И. И. // Журн. прикл. хим. 1957. Т. 30. № 5. С. 723.

4. Васько А. Т., Шатуская В. П., Ермоленко В. И. // Коррозия и защита металлов. Киев., 1972. С. 92.

5. Соловьев Е. М., Юрьев Б. П. // Журн. прикл. хим. 1976. Т. 59. № 10. С. 2355.

6. Кадзаяускене В. В., Бярнотас А. К. // Деп. Лит. НИИНТИ № 2238-Лит. 1988. 10 с.

7. Котов В. Л., Грязнова Г. И., Чувилева Т. В. // Изв. вузов. Химия и хим. техн. 1985. Т. 28. № 9. С. 70.

8. Оми Т., Накамура М., Ямамото Н. // J. Metal Finish Soc. Japan. 1988. V. 39. № 12. P. 809.

9. Przywoski A., Socha J. // Powl. Ochr. 1987. № 5—6. S. 22.

10. Петрунина Т. Е., Левченко Н. М. // Деп. в ВИНТИ 03.06.82. № 6115-82.

11. Буров Л. М., Петрунина Т. Е., Анищенко Г. И. // Деп. в ВИНТИ 11.02.81. № 1108-81.

12. Lando V., Vitek J., Nehmann J. // *Plat. and Surface Finish*. 1987. V. 74. № 5. P. 128.
13. Алехина Т. А., Шошина И. А., Карбасов Б. Т. // *Электрохимия*. 1994. Т. 30. № 2. С. 269.
14. Ротинян А. Л., Алехина Т. А., Шошина И. А. // *Журн. прикл. хим.* 1991. Т. 64. № 12. С. 2687.
15. Чупрына В. И., Рябухин А. Г., Грищенко Б. Г., Гаврилов Б. А. // *Тр. Кург. машиностр. ин-та*. 1971. Вып. 17. С. 85.
16. Поветкин В. В., Ковенский И. М., Устинов Ю. И. *Структура и свойства электролитических сплавов*. М., 1992.
17. Грязнова Г. И., Котов В. Л., Кривцов А. К. // *Замена и снижение расхода дефицитных металлов в гальванопластике*. М., 1983. С. 45.
18. Хансен М., Андерко К. *Структура двойных сплавов*. М., 1962. Т. 2. С. 1119.
19. Васько А. Т. *Электрохимия вольфрама и молибдена*. Киев, 1977.
20. Васько А. Т., Косенко В. А., Зайченко В. В. // *Тр. I Укр. конф. по электрохимии*. Киев, 1973. С. 238.
21. Erelboin J. W. // *J. Electrochem. Soc.* 1971. Т. 118. Р. 1577.
22. Петрунина Т. Е., Буров Л. М., Михайлик Е. Л. // *Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов*. Днепропетровск, 1983. С. 172.