

# ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF Co-Mo-W AND Co-Mo-Zr COATINGS FROM COMPLEX ELECTROLYTES

<sup>1</sup>Nenastina T.A., <sup>2</sup>Ved' M.V., <sup>2</sup>Proskurina V.O., <sup>2</sup>Zyubanova S.I.

<sup>1</sup>*Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkiv,*

*Yaroslava Mudrogo Str. 25, 61002*

<sup>2</sup>*National Technical University " Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv,*

*Kyrpichova Str. 2, 61002*

The regularities of ternary Co-Mo-W and Co-Mo-Zr alloys deposition from citrate-pyrophosphate electrolytes in galvanostatic and pulsed modes are established. It is proved that the composition and current efficiency of the alloys depend on the nature of the alloying metals and the electrolysis duration. Citrate-pyrophosphate electrolytes of Co-Mo-W and Co-Mo-Zr alloys deposition have a high scattering ability, and for the Co-Mo-W electrolyte in the current density range 0,5–1,5 A/dm<sup>2</sup>, the value of this parameter is more than 90%.

**Keywords:** ternary alloys, pulse electrolysis, citrate-pyrophosphate electrolytes; the surface morphology, scattering ability.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ Co-Mo-W И Co-Mo-Zr ПОКРЫТИЙ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

<sup>1</sup>Ненастина Т. А., <sup>2</sup>Ведь М. В., <sup>2</sup>Проскурина В. О., <sup>2</sup>Зюбанова С. И.

<sup>1</sup>*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,*

*Харьков, ул. Ярослава Мудрого 25, 61002*

<sup>2</sup>*Национальный технический университет «Харьковский политехнический*

*институт», Харьков, ул. Кирпичова 2, 61002*

Электроосаждение сплавов молибдена с металлами подгруппы железа позволяет получать покрытия с уникальным сочетанием физико-химических свойств, недостижимых при использовании других методов нанесения, однако закономерности процесса во многом остаются невыясненными.

Гипотезы, объясняющие кинетику и причину совместного электроосаждения тугоплавких металлов в сплав с металлами подгруппы железа, строятся на

основании экспериментальных данных, полученных с использованием той или иной методики подготовки и проведения эксперимента. Незначительные, на первый взгляд, различия в методике исследований, приведенных разными авторами в публикациях, являются причиной существенного разброса экспериментальных данных и их трактовки применительно к одному и тому же процессу. Для объяснения причин совместного осаждения предложено несколько теорий, которые рассмотрены в ряде работ [1-3], но они пока не в состоянии объяснить всю совокупность наблюдаемых явлений.

Электрохимическое осаждение циркония с кобальтом и молибденом в сплав затруднено большой разницей стандартных электродных потенциалов сплавообразующих компонентов [4]. Использование полилигандных электролитов позволяет сблизить электродные потенциалы и, соответственно, получить покрытие высокого качества, однако обоснование выбора лиганда для упомянутых комплексообразователей является весьма актуальным и сложным заданием. За последние годы накопился большой фактический материал, освещающий результаты исследования условий электроосаждения сплавов металлов подгруппы железа [5, 6]. Однако практическое применение имеют пока лишь некоторые из них. Одной из причин ограниченного использования электролитического способа нанесения покрытий такими сплавами является сложность контроля электролита и управления процессом. Таким образом, проведение исследований, направленных на определение зависимости скорости формирования покрытий и состава сплавов Co-Mo-W и Co-Mo-Zr от времени обработки поверхности, рассеивающей способности электролитов является актуальной и своевременной проблемой.

Цель работы: совершенствование электрохимической технологии покрытий кобальта с тугоплавкими металлами и цирконием из нетоксичных электролитов с сохранением высокого уровня функциональных свойств.

### **Методика эксперимента**

Электрохимическое осаждение тройных сплавов на основе кобальта с тугоплавкими металлами и цирконием проводили из полилигандных цитратно-

дифосфатных электролитов [7, 8] в гальваностатическом и импульсном режимах при варьировании плотности тока  $j = 1-10 \text{ А/дм}^2$ . В качестве анодов использовали пластины из кобальта или нержавеющей стали. Электролиты для осаждения сплавов Co-Mo-W и Co-Mo-Zr готовили из аналитически чистых реактивов, которые растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, после чего раствор смешивали в определенной последовательности, основываясь на результатах исследования ионных равновесий [8]. Покрытие сплавами наносили на подложки из меди (М0).

Химический состав полученных покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием портативного спектрометра «СПРУТ». Анализ проводили минимум в 3 точках с последующим усреднением полученных значений. Элементный состав и морфологию поверхности покрытий анализировали на сканирующем электронном микроскопе (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP. Изображения получали при помощи регистрации вторичных электронов путем сканирования электронным пучком, что позволило исследовать топографию с высокой разрешающей способностью и контрастностью. Погрешность измерения содержания компонентов составляла  $\pm 1$  масс. %.

Выход по току сплава определяли гравиметрическим методом с учетом общего количества электричества, пропущен через электрохимическую ячейку.

Измерения рассеивающей способности (РС) проводили согласно ГОСТу 9.309-86 с использованием ячейка Хула, позволяющей более точно моделировать поверхность сложного профиля.

### **Результаты и их обсуждение**

Исследование влияния режимов электролиза на состав, структуру и морфологию поверхности электролитических покрытий Co-Mo-W и Co-Mo-Zr, а также установление их взаимосвязи с физико-механическими и физико-химическими свойствами синтезированных сплавов является основой для рекомендаций по применению материалов.

Отметим, что важной составляющей синтеза качественных покрытий сплавами заданного состава является стабильность рН электролита, поскольку при подкислении среды происходит полимеризация оксоанионов, а в щелочной области возможно формирование гидроксидов и / или гидроксо соединений кобальта.

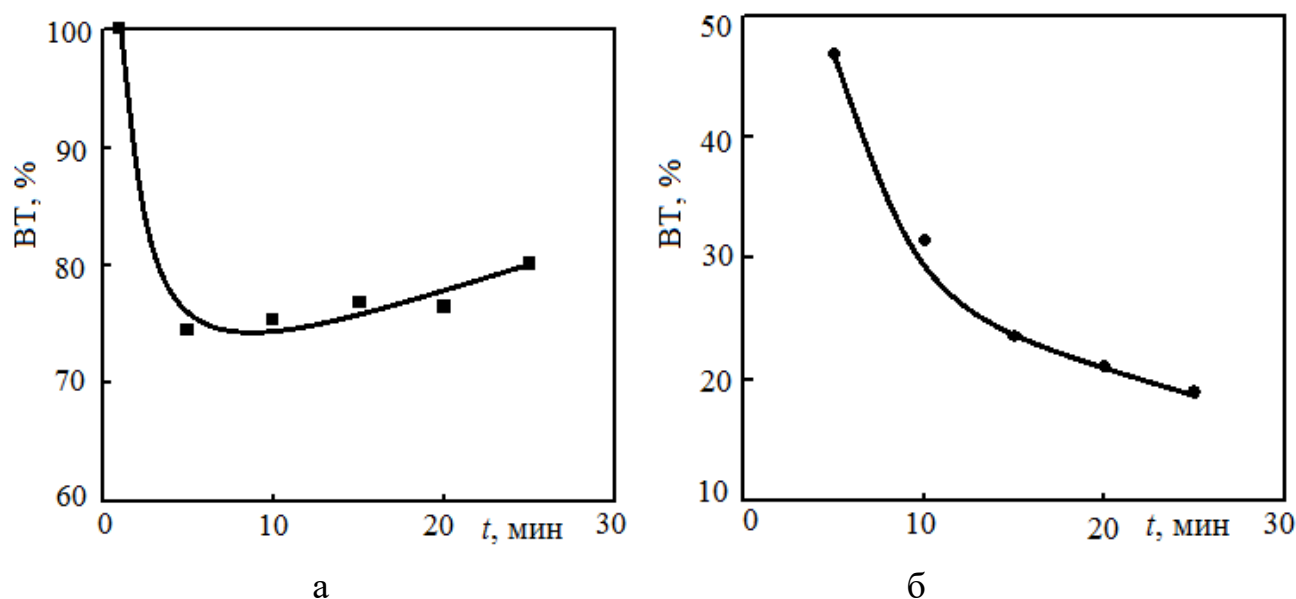
Влияние времени осаждения тернарных сплавов Co-Mo-W(Zr) на их состав представлено в табл. 1. Полученные результаты можно объяснить следующим образом, в начальные секунды электролиза происходит электрохимическое осаждение сплошного тонкого (монослоя) кобальта на поверхности образца. В сплав Co-Mo-W тугоплавкие металлы соосаждаются конкурентно вследствие изменения скорости парциальных реакций восстановления отдельных составляющих с изменением поляризации, что приводит к постепенному обогащению покрытий молибденом за счет уменьшения содержания вольфрама при увеличении продолжительности электролиза.

**Таблица 1.** Состав сплавов Co-Mo-W(Zr), масс.%, в зависимости от времени осаждения

Время осаждения покрытий, мин	1	5	10	15	20	25
Co-Mo-W						
Mo	8,2	11,6	13,0	14,5	14,8	16,0
W	30,0	9,5	8,7	7,7	6,52	6,1
Co-Mo-Zr						
Mo	16,4	17,0	18,0	17,4	17,5	19,2
Zr	0	0,3	0,3	0,4	0,5	0,6

По истечении одной минуты электролиза в составе покрытия Co-Mo-Zr отсутствует цирконий, что, предположительно, связано с каталитическим действием подслоя кобальта на разряд оксоанионов тугоплавких металлов. Дальнейшее включение циркония происходит уже в сплав Co<sub>83,6</sub>-Mo<sub>16,4</sub>. С повышением времени нанесения покрытия наблюдается рост содержания циркония в сплаве до 0,6 масс. % с одновременным обогащением молибденом до 16–19 масс. %.

Для определения эффективности процесса установлено влияние времени осаждения на выход по току (рис.1).

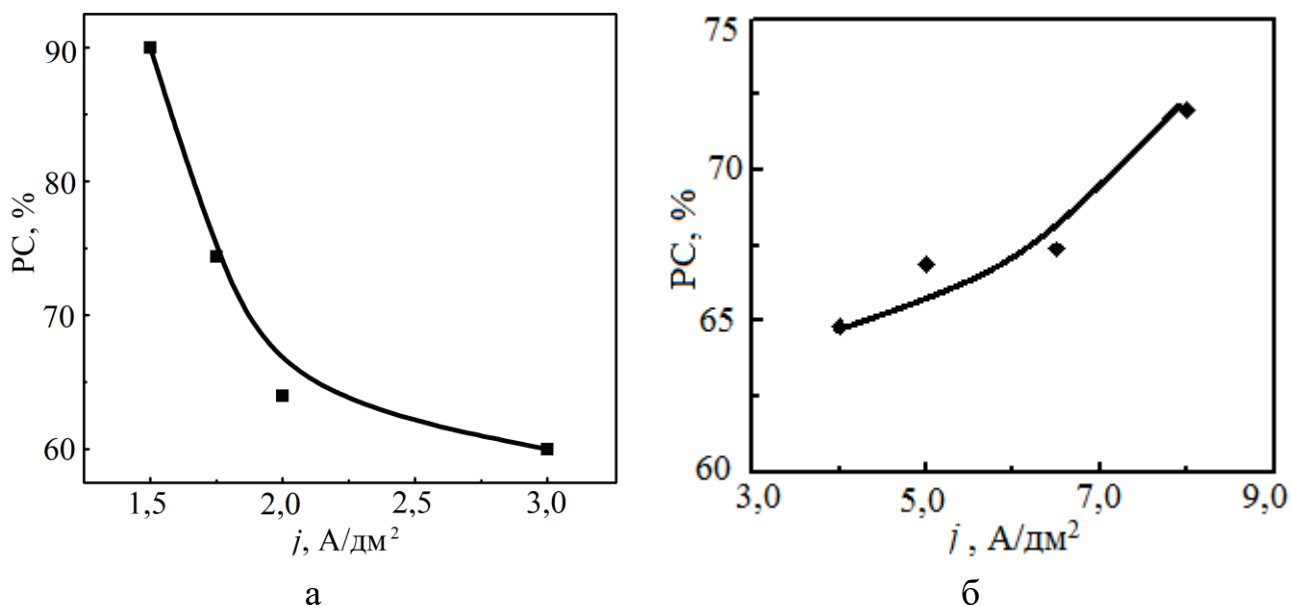


**Рис.1.** Влияние времени осаждения покрытий Co-Mo-W (а) и Co-Mo-Zr (б) на выход по току в гальваностатическом режиме

Так выход по току для сплава Co-Mo-W практически не зависит от времени электролиза и находится на достаточно высоком уровне в пределах 75–80%, в то время как для сплава Co-Mo-Zr этот показатель уменьшается со временем осаждения покрытия. Повышение содержания молибдена с цирконием в сплаве Co-Mo-Zr негативно влияет на выход по току, поскольку эти металлы имеют меньшее значение перенапряжения водорода, и как следствие, высокую каталитическую активность в реакции выделения водорода.

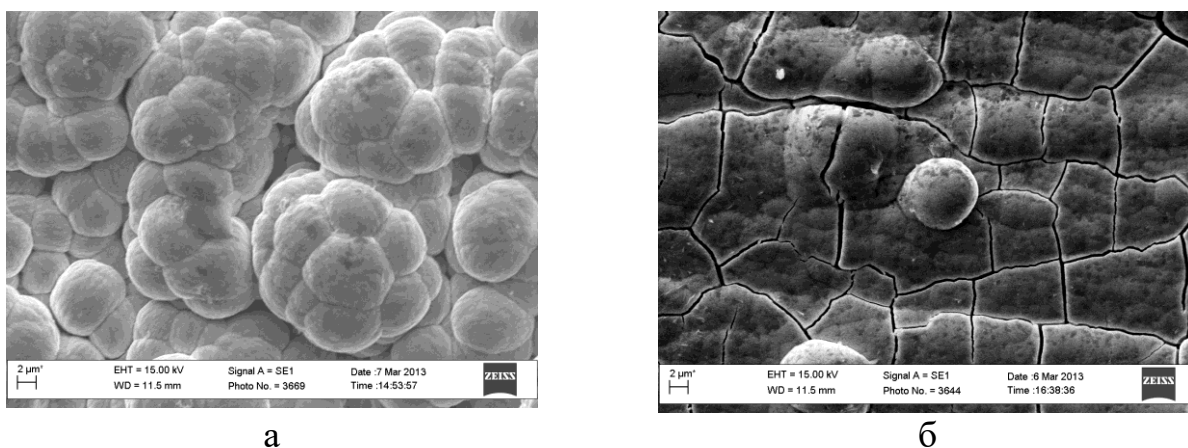
Важным технологическим параметром электрохимического осаждения покрытий является распределение локальных скоростей, которое в свою очередь определяется распределением тока по обрабатываемой поверхности. Применительно к этому процессу таким показателем является рассеивающая способность (РС), под которой понимают способность электролита изменять первичное распределение тока, обусловленное только геометрическими параметрами. Результаты проведенных измерений РС свидетельствуют, что с ростом плотности тока РС электролита для осаждения сплава Co-Mo-W снижается, в то время как для Co-Mo-Zr незначительно растет (рис.2), что

может быть связано с аморфизацией покрытий сплавами Co-Mo-W. Однако для электролита Co-Mo-W в интервале плотностей тока 0,5–1,5 А/дм<sup>2</sup> значение этого параметра составляет более 90%.



**Рис.2.** Влияние плотности тока на рассеивающую способность электролитов для осаждения Co-Mo-W (а) и Co-Mo-Zr (б)

Установлено, что в стационарных условиях из комплексных электролитов мелкокристаллические, гладкие и полублестящие покрытия сплавами Co-Mo-W и Co-Mo-Zr (рис. 3) получаются в широком интервале плотностей тока, что может также свидетельствовать о достаточно высокой РС.



**Рис 3.** Микрофотографии поверхности сплава Co-Mo-W (а) и Co-Mo-Zr (б), осажденных из цитратно-пирофосфатных электролитов полученных в импульсном режиме при  $\tau_{и}/\tau_{п} = 2/10$  мс при плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup>

Результаты сканирующей электронной микроскопии для сплавов Co-Mo-W(Zr) полученных при одинаковых условия свидетельствуют от отсутствии значительных трещин поверхностного слоя сплава Co-Mo-W (рис. 3а).

При повышении плотности тока происходит уменьшение размера зерна поверхностного слоя, что подтверждает предположение о аморфизации покрытия сплавом Co-Mo-W. В подобных условиях на поверхности подложки формируется более мелкокристаллическое покрытие сплавом Co-Mo-Zr с наличием сетки трещин.

### **Выводы**

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что из цитратно-пирофосфатных электролитов формируются электролитические покрытия сплавами Co-Mo-W и Co-Mo-Zr с высоким процентом тугоплавких компонентов и содержанием циркония до 1%.

Доказано, что состав и выход по току сплавов зависит от природы сплавообразующих металлов и времени электролиза. Пирофосфатно-цитратные электролиты осаждения сплавов Co-Mo-W и Co-Mo-Zr обладают высокой рассеивающей способностью, что позволяет их рекомендовать для нанесения на детали сложной конфигурации.

### **Литература**

- [1] A.T. Vas'ko, *Elektrokhimiya molibdena i vol'frama*, Kyiv: Naukova dumka, 1977, 172.
- [2] N. Tsynsaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E. Podlaha-Murphy, *Surface Eng. and Appl. Electrochem.* 48 (2012) 491 – 520.
- [3] N. Eliaz, E. Gileadi, *Modern Aspects of Electrochemistry* 42 (2008) 191 – 301.
- [4] G. Yar-Mukhamedova, N. Sakhnenko, T. Nenastina, *Applied Surface Science* 445 (2018) 298 – 307.
- [5] A.V. Karakurkchi, M.V. Ved', I.Yu. Ermolenko, N.D. Sakhnenko, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 52 (2016) 43–49.
- [6] V.V. Kuznetsov, T.V. Pshenichkina, *Elektrokhimiya [Electrochemistry]* 46 (2010) 423–432.
- [7] N.D. Sakhnenko, M.V. Ved, Yu. K. Hapon, T.A. Nenastina, *Russian Journal of Applied Chemistry* 88 (2015) 1941 – 1945.
- [8] G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, T. Nenastina, *Applied Surface Science* 445 (2018) 298 – 307.