

УДК 541.138.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ pH СУЛЬФАМАТНО-ЦИТРАТНОГО  
ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО  
ОСАЖДЕНИЯ Ni-W-СПЛАВА

© 2000 г. М. Братоева, Н. Атанасов

*Институт физической химии Болгарской АН, София*Поступила в редакцию 11.03.97 г.  
После переработки поступила 28.07.99 г.

С помощью металлов циклической вольтамперометрии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии исследовано влияние pH сульфаматно-цитратного электролита на катодную поляризацию, содержание W в сплаве Ni-W и размер кристаллитов. Показано, что нейтральная среда оказывает определяющее воздействие на свойства электролита и покрытий. Установлена однозначная зависимость микротвердости от состава сплава.

## ВВЕДЕНИЕ

Вновь возникший в последнее время интерес к Ni-W-сплавам обязан специфическим трибологическим, магнитным, электрическим и электроэрозионным свойствам этих сплавов, обусловливающим возможность их применения в магнитных записях информации, магнитоуправляемых реле, резисторах, в электродах водородной энергетики и в целом ряде других устройств [1–4]. Особенно перспективной является возможность применения этих сплавов для получения новых материалов, таких как, например, композиционно-модулированные многослойные системы [5–8].

Бренер [1] указывает на некоторые особенности индуцированного соосаждения вольфрама: вольфрам можно соосаждать только в виде сплава; его процентное содержание в сплаве ограничено; при определенных условиях содержание W в сплаве выше, чем в электролите; металлы, хорошо смешанные в сплаве, образуют твердые растворы или аморфный сплав; только определенные элементы в состоянии соосаждать W. Наиболее легко W соосаждается с металлами группы железа. Существуют несколько гипотез по вопросу о механизме разряда вольфрама [2]: каталитическое действие электродной поверхности; образование внутриорбитального комплекса; смещение потенциала осаждения W в электроположительную сторону в результате сплавообразования; образование на катоде активного комплекса; радикально-оксидная модель.

В своих предшествующих работах авторы [3, 4] исследовали процесс соосаждения Ni и W в сплав из сульфаматно-цитратного электролита

методом построения суммарных и парциальных поляризационных кривых с последующим определением энергии активации. По сравнению с индивидуальным осаждением никеля в процессе сплавообразования Ni с W наблюдается сдвиг потенциала осаждения в электроположительном направлении, что обусловлено одновременным протеканием процесса выделения водорода. В области низких значений потенциала процесс контролируется химической реакцией, а в области высоких значений – процесс протекает со смешанной кинетикой.

Несмотря на серьезные усилия ученых, направленные на совместное осаждение Ni с W в сплав, все еще остается открытым ряд вопросов о механизме их электроосаждения и о факторах, обуславливающих их свойства. Кроме того, ни в одной из существующих гипотез не объясняется вполне процесс сплавообразования, и никто из исследователей до сих пор не дал объяснения невозможности самостоятельного осаждения W из водных растворов.

Целью данной работы является исследование влияния pH на процесс электролитического осаждения Ni-W-сплавов из сульфаматно-цитратного электролита.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методики исследования сводились к: электроосаждению сплавов, измерению pH электролита, анализу сплавов с помощью энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), записи вольт-

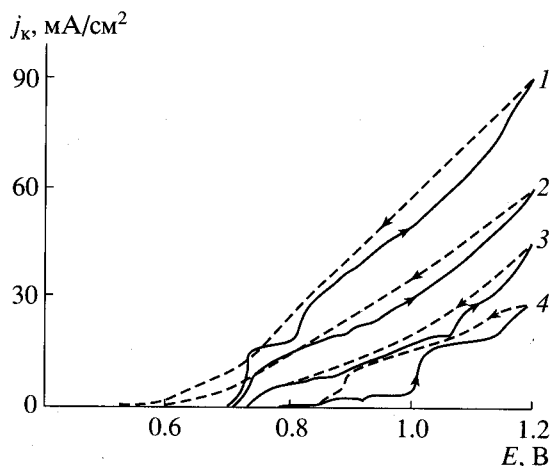


Рис. 1. Катодные вольт-амперные кривые осаждения сплавов Ni-W (прямой и обратный ходы) при различных значениях pH электролита: 1–5, 2–6, 3–7, 4–8.

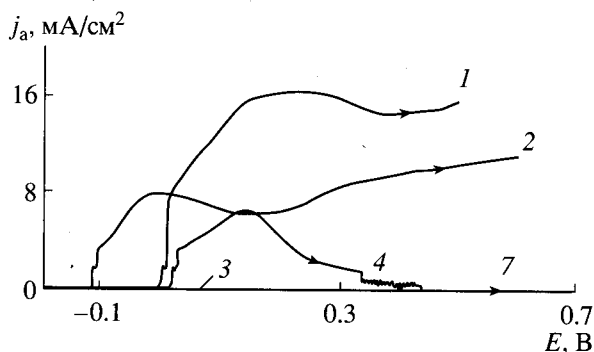


Рис. 2. Анодные вольт-амперные кривые растворения сплавов Ni-W при разных значениях pH электролита: 1–5, 2–6, 3–7, 4–8.

амперных кривых, измерению микротвердости сплавов.

Покрываются осаждали из электролита следующего состава, г/л: сульфат никеля – 16,5 (в пересчете на  $\text{Ni}^{2+}$ ), вольфрамат натрия – 30, цитрат натрия – 90. Режим электроосаждения:  $j_k = 50 \text{ mA/cm}^2$ ; pH 4–8;  $t = 60^\circ\text{C}$ . Покрываются из сплава Ni-W толщиной не менее 20 мкм осаждали на медные образцы размерами  $20 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$ .

Энерго-дисперсионную спектроскопию проводили на IEO Superprobe 733, сканирующую электронную микроскопию – на IEO ISM 5300. Вольт-амперные кривые снимали при помощи потенциостата-гальваностата Versa Stat (Eg&PAR) со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с в атмосфере аргона. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод.

Микротвердость сплавов определяли на микротвердомере Leitz при нагрузке 100 г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленных на рис. 1 суммарных вольт-амперных кривых осаждения сплава никель-вольфрам из сульфатно-цитратного электролита видно, что катодная поляризация процесса  $\Delta E$  зависит от pH электролита. На начальном участке поляризационной кривой от  $-0,750$  до  $-0,825 \text{ V}$  (при pH 5) наблюдается предельный ток  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Во всем исследованном интервале pH 5–8 предельный ток постепенно уменьшается до  $15 \text{ mA/cm}^2$ , а соответствующая катодная поляризация увеличивается. Весьма интересным оказывается поведение сплава при pH 8. Ожидаемое большое значение  $\Delta E$  на этой поляризационной кривой в действительности не наблюдается. Максимальную поляризацию можно наблюдать на кривой при pH 7. Вероятнее всего, это связано с устойчивостью гетерополивольфраматного комплекса [2], который сохраняется до pH 7. Обратный ход катодных поляризационных кривых заканчивается при более положительных потенциалах, чем начинается (кроме электролита с pH 7). В слабощелочной области (pH 8) конечный потенциал обратного хода совпадает с начальным потенциалом. Подобный вид катодных поляризационных кривых может указывать на то, что процесс осаждения Ni-W-сплава в исследованном интервале pH протекает при наличии диффузионных ограничений.

Процесс активного растворения сплава Ni-W (рис. 2) при pH 5 протекает с самой высокой анодной плотностью тока ( $15 \text{ mA/cm}^2$ ). Количество растворяемого сплава и соответственно анодный ток уменьшаются при pH 6 и 8. Пассивная область наступает раньше для покрытия, полученного при pH 6 по сравнению с pH 5 и 8. Сплав продолжает вести себя необычно при pH 7 и в анодной области потенциалов. В этих условиях не наблюдается его растворения во всем исследованном интервале потенциалов.

На рис. 3 (кривая 2)<sup>1</sup> приведены данные по составу сплавов, полученные с помощью ЭДС. Как видно, количество вольфрама в сплаве сильно зависит от pH электролита. Максимальное количество W включается в покрытие при pH электролита 7, при большем или меньшем pH количество вольфрама в сплаве резко уменьшается. Объяснение этих данных может быть связано с наличием в электролите цитратного комплекса. Известно, что состав раствора, присутствие комплексных форм и их концентрация зависят от термодинамической устойчивости комплексов и от скорости протекания реакции комплексобразования и достижения сольватационного равновесия [9]. В процессе электролиза, когда концен-

<sup>1</sup> Все кривые на рис. 3 получены после обработки экспериментальных результатов (точки) по программе ORIGIN 3.5 на персональном компьютере.

трация металлосодержащего соединения непрерывно изменяется в результате разряда на катоде, ионный состав приэлектродной пленки также изменяется и определяется величиной константы нестойкости комплексного соединения и скоростью достижения сольватационного равновесия. Комплексообразователи в электролите в разных количествах изменяют ионное равновесие и состав комплексных форм при разных pH и оказывают влияние на состав сплава. Другое возможное объяснение влияния pH на содержание W в покрытии, вероятно, связано с образованием сложного комплекса – гетерополивольфрамата никеля  $[H_pNi_qW_rO_s]_t$  [2]. Затруднения массопереноса этого комплекса к электродной поверхности, увеличение гидролиза сульфаматного иона при температурах выше  $60^\circ\text{C}$ , весьма высокое или весьма низкое pH [10], приводящие к разрушению активного комплекса, из которого легче происходит разряд W, обуславливают уменьшение содержания W в сплаве.

Зависимости, приведенные на рис. 3 (кривые 2, 3), указывают на то, что изменение pH раствора сильно влияет на процесс электролиза. В интервале pH 5–6 выход по току весьма высокий (66–85%), а при pH > 6 резко уменьшается. В то же время при pH 7 содержание W в сплаве наиболее высокое (34–41%) и сравнительно постоянное. При pH < 5 содержание W заметно снижается (до 19%), снижается и выход по току (58%). В интервале pH 7–8 выход по току и содержание W в сплаве резко уменьшаются (до ~7%).

Чейн Хо [10] объясняет полученные данные возможностью увеличения степени гидролиза сульфаматного иона при пониженных значениях pH. Низкая концентрация сульфамат-ионов в электролите является причиной уменьшения активности вольфрамат-иона в связанном комплексе и уменьшения его содержания в покрытии. Другие авторы [11] считают, что при подщелачивании электролита при электроосаждении сплава Ni-W выпадает осадок, в котором содержится значительное количество вольфрама. Естественно это приводит к уменьшению активной концентрации W в прикатодном слое и может служить объяснением хода кривых при pH выше 7. В электролите без перемешивания возможно формирование барьера неметаллических включений, который препятствует достижению электродной поверхности содержащими вольфрам соединениями. Попе и Вагра [12] считают, что при высоком pH возможность включения W уменьшается в результате разрушения активного комплекса, из которого разряд вольфрама происходит легче. Резкое уменьшение содержания W в щелочной среде, согласно Алехой [13], можно связать с вышеуказанной вероятностью образования вольфрамовых комплексов – гидроксополимеров.

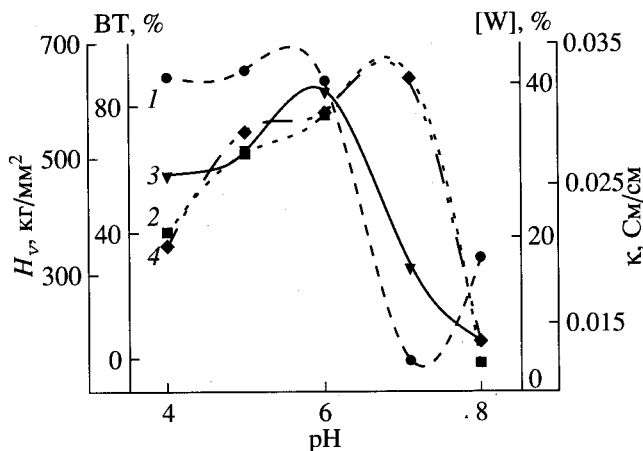


Рис. 3. Влияние pH электролита на: 1 – электропроводность электролита  $k$ , 2 – содержание в Ni-W-сплавах вольфрама [W], 3 – выход по току ВТ, 4 – микротвердость Ni-W-сплавов  $H_v$ .

Подщелачивание электролита изменяет и его электропроводность (рис. 3, кривая 1). При pH 7 электропроводность электролита резко падает. Это низкое значение электропроводности является еще одним доказательством присутствия в приэлектродном слое сложного комплекса – гидрополивольфрамата никеля, из которого происходит разряд вольфрама. В области pH 7 наблюдается также четко выраженный максимум ( $700 \text{ кг/мм}^2$ ) микротвердости сплава (рис. 3, кривая 4). Увеличение микротвердости покрытий, полученных при pH 7, можно объяснить вероятным появлением соответствующих фаз при переходе из метастабильного в равновесное состояние до определенного содержания W в покрытии. Известно, что электрохимические сплавы могут образовывать твердые растворы, химические соединения и механические смеси [1]. Появление максимума может быть обусловлено переходом твердого раствора в интерметаллическое соединение или кристаллической структуры в аморфную. Электрокристаллизация сплава сопровождается известными затруднениями при образовании аморфной структуры. Она происходит под кислородсодержащей пленкой (согласно радикально-оксидной модели Васько [2]). Ni-W-сплавы, содержащие 30–40% W, образуют твердые растворы, перенасыщенные вольфрамом [11]. В этом же интервале концентраций W наблюдается максимум твердости. В результате исследований установлено, что существует однозначная зависимость микротвердости от содержания W в условиях без перемешивания электролита.

На рис. 4 приведены электронно-микроскопические снимки осадков, полученных при различных pH, на основании их анализа можно заключить, что повышение pH приводит к измельчению кристаллитов. Одновременно с этим

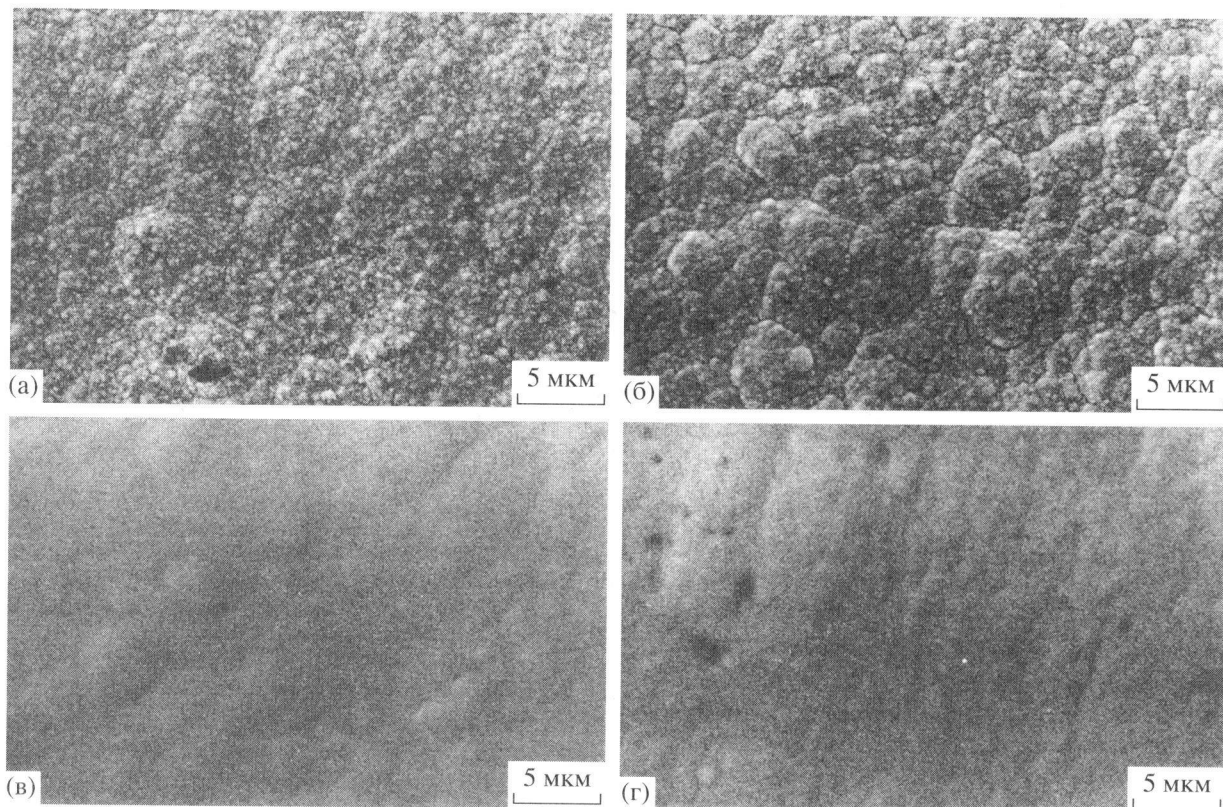


Рис. 4. СЭМ-снимки сплавов Ni-W, полученные при разных pH: а – 4, б – 6, в – 7, г – 8.

появляются и агломераты, увеличивающиеся в размерах пропорционально содержанию W в сплаве (36%, pH 6). Подщелачивание раствора (pH 8) приводит к осаждению мелкозернистых покрытий и отсутствию агломератных форм. Этому соответствует резкое уменьшение содержания вольфрама в сплаве.

### ВЫВОДЫ

1. Величина pH сульфатно-цитратного электролита для осаждения Ni-W-сплавов существенно влияет на содержание W в сплаве, микротвердость и размер кристаллитов в стационарных условиях.

2. Максимальные значения поляризаций и микротвердости Ni-W-сплавов получены в нейтральном электролите при pH 7.

Авторы благодарят Национальный фонд научных исследований (Болгария) и Немецкое исследовательское общество (Германия) за финансирование проекта.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. N.Y.: Acad. Press, 1963. V. 2. P. 589.

2. Васько А.Т. Электрохимия вольфрама и молибдена. К.: Наук. дума, 1977. С. 3–147.

3. Atanassov N., Bratoeva M. Danube Surface'95. Bratislava. 1995. P. 42.

4. Atanassov N., Bratoeva M. Interfinish'96. Birmingham. 1996. P. 127.

5. Lashmore D.S., Dariel M.P. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. P. 1218.

6. Haseeb A., Celis J.-P., Roos J.R. // Trans. Met. Fin. Assoc. India. 1992. V. 1. P. 15.

7. Wouters G., Bratoeva M., Celis J.-P., Roos J.R. // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 1. P. 397.

8. Atanassov N., Celis J.-P. // Metalloberflasche. 1997. Bd. 51. 2. S. 93.

9. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. С. 29–342.

10. Chein-Ho Huong // Plat. Surface Finish. 1994. V. 9. P. 64.

11. Васько А.Т., Белинский В.Н. // Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 558.

12. Pope M.T., Vagra G.M. // J. Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1249.

13. Алехина Т.А., Шошина И.А., Ротинян А.Л. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 11. С. 2419.