

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ Fe–W-ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНОЙ ВАННЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗДЕЛЕННЫХ АНОДНОГО И КАТОДНОГО ПРОСТРАНСТВ

© В. В. Данильчук¹, А. И. Шульман¹, А. В. Готеляк¹,
С. П. Ющенко^{1,2}, К. В. Коваленко², А. И. Дикусар^{1,2*}

¹ Приднестровский госуниверситет им. Т. Г. Шевченко,
Республика Молдова, MD 3300, г. Тирасполь, ул. 25 Октября, д. 128

² Институт прикладной физики АН Молдовы,
Республика Молдова, MD 2000, г. Кишинев, ул. Академией, д. 5

* E-mail: aidikusar@gmail.com

Поступила в Редакцию 14 августа 2019 г.

После доработки 14 декабря 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Использование разделенных анодного и катодного пространств при электроосаждении сплава Fe–W из цитратной ванны (разделение осуществлено с помощью мембраны со средним диаметром пор 0.74 мкм) позволило существенно (до 2 раз) увеличить выход по току и скорость осаждения при использовании графитового анода и обеспечить повышение работоспособности электролита (постоянство состава поверхности и микротвердости поверхности до $4 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$). Исследована динамика изменения концентраций сплавоопределяющих компонентов электролита и показано, что она определяется не только электроосаждением железа и вольфрама в сплав, но и поглощением вольфрамата анодом.

Ключевые слова: электроосаждение; индуцированное соосаждение; Fe–W, микротвердость; мембраны; анодные процессы

DOI: 10.31857/S0044461820030093

Покрытия на основе металлов группы железа с вольфрамом в виде объемных материалов, тонких пленок или квазиодномерных структур интенсивно исследуются в последнее время в силу их уникальных механических, магнитных и антикоррозионных свойств [1–3]. Интерес к ним обусловлен не только их свойствами, но и особенностями механизма получения, поскольку до сих пор последний является предметом дискуссий [1, 2, 4–8]. Процесс получения таких покрытий получил название «индуцированного соосаждения» [1, 2, 4–6, 8]. Сплавообразование основано на использовании комплекса металла-осадителя (металла группы железа), который индуцирует восстановление тугоплавкого металла (вольфрама) в сплав. При этом содержание вольфрама в сплаве может достигать 50 мас%, в то время как из водного раствора собственно вольфрам осажден быть не может. Такие покрытия могут быть нанокристаллическими, что и определяет в итоге их свойства (в частности,

механические) [9–11]. Как показано в ряде работ, и скорость осаждения, и свойства покрытий в значительной степени зависят от материала анода [12–14].

К числу покрытий, получаемых индуцированным соосаждением, относятся Fe–W-сплавы, осаждаемые из цитратного электролита. Ранее особенности получения таких покрытий были описаны в ряде работ [9, 10, 15–21]. В исследованиях [20, 21] электроосаждение Fe–W из цитратной ванны осуществлялось с использованием нерастворимых анодов и неразделенных анодного и катодного пространств. Однако, учитывая результаты работ [12–14], можно утверждать, что определяющую роль в скорости осаждения и свойствах покрытий, получаемых индуцированным соосаждением, играют электродные процессы, протекающие на аноде. Как показано в цитированных выше работах, использование нерастворимых анодов и неразделенных анодного и катодного пространств приводит к существенному ухудшению работоспо-

способности электролита вследствие снижения скорости осаждения и ухудшения свойств покрытий (микротвердости) при длительном электролизе.

Цель настоящего исследования состояла в разработке методов повышения скорости осаждения, микротвердости покрытий и работоспособности цитратного электролита для получения Fe–W-покрытий с использованием нерастворимого (графитового) анода, но разделенных анодного и катодного пространств. Разделение электродных пространств должно было минимизировать влияние анодных продуктов электролиза на скорость катодного процесса и свойства получаемых покрытий без увеличения энергоемкости процесса.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились с использованием графитового анода (графит ТМ-3) в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами емкостью 0.5 л в отсутствие перемешивания. В качестве разделительной мембраны использовали микрофильтрационную мембрану MF (производства г. Дубна, Россия) со средним диаметром пор 0.74 мкм. Специальные измерения показали, что наличие мембраны подобного типа не приводило к увеличению напряжения при электролизе в гальваностатических условиях, а следовательно, к повышению энергоемкости процесса.

Электролит состоял из соли сульфата двухвалентного железа и вольфрамата натрия. Цитратная ванна, использованная в этом исследовании, содержала FeSO_4 ($0.17 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), Na_2WO_4 ($0.34 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), лимонную кислоту ($0.17 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и цитрат натрия ($0.33 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Электролит готовился предварительным растворением сульфата железа в цитратном буферном растворе с последующим растворением в этом растворе вольфрамата натрия. pH полученного раствора составил 6.8–6.9. Как показано в [20, 21], в приготовленном подобным образом электролите концентрация трехвалентного железа составляет ~80–90% от общей концентрации железа.

Собственно электроосаждение осуществляли на стальные подложки с использованием графитового анода (графит марки ТМ-3). Площадь поверхности катода составляла 1 см^2 . Осаждение осуществляли при постоянной плотности катодного тока $2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ и температуре 80°C .

Концентрацию железа в процессе электролиза измеряли спектрофотометрически. Общую концентрацию определяли в бескислородных условиях (аргон, кипяченая вода) измерением оптической плотности

сульфосалицилатных комплексов железа в щелочной среде при 430 нм. Содержание железа(III) в пробе определяли измерением оптической плотности его сульфосалицилатного комплекса при 510 нм и pH 1. Содержание железа(II) в пробе находили по разности между общим количеством железа и концентрацией железа(III) в пробе. Спектрофотометрические измерения проводили на модифицированном (сопряженном с компьютером) спектрофотометре Specord M40.

Определение WO_4^{2-} в растворе выполняли фотокolorиметрическим роданидным методом после его восстановления Sn(II) и Ti(III) до W(V) в солянокислой среде ($3\text{--}4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) с образованием соответствующего окрашенного комплекса желто-зеленого цвета и последующим измерением оптической плотности раствора при длине волны 400 нм. Вольфрам определяли на фоне сопутствующих элементов. Устранение мешающего влияния ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} осуществляли путем их связывания избытком сегнетовой соли. Выход по току сплава определяли при использовании в качестве электрохимического эквивалента $1.09 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ [21]. При используемой плотности тока электроосаждения и графитовом аноде выход по току из этого электролита с неразделенными анодным и катодным пространствами составил 32% [21].

Морфологию полученных поверхностей и анода определяли с использованием электронного микроскопа (SEM) Hitachi TM 360, а их химический состав — с помощью энергодисперсионной (EDS) приставки к этому микроскопу, а также с применением рентгенофлуоресцентного (XRF) анализа (X-Calibur, Xenometrix, Израиль).

Микротвердость покрытий исследовали с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 100 г с применением индентора Виккерса. Для одной площади поверхности использовали не менее трех измерений. Приведенные ниже интервальные значения измеренных величин соответствуют стандартным отклонениям.

Обсуждение результатов

Исследовали скорость осаждения и микротвердость получаемых покрытий в зависимости от степени эксплуатации Q , которую оценивали отношением пропущенного заряда на единицу объема ванны ($\text{А} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$). Использование мембраны, разделяющей анодное и катодное пространства, позволяет существенно (в 2 раза) увеличить выход по току катодного электроосаждения (рис. 1). Однако свойства мембраны (по существу это фильтр со средним диаметром пор 0.74 мкм) не позволяют поддерживать эффектив-

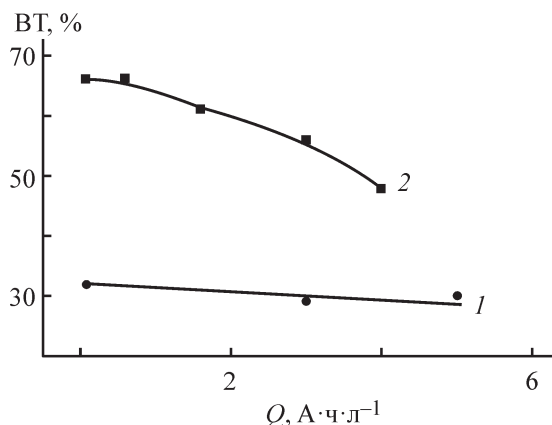


Рис. 1. Влияние степени эксплуатации электролита на зависимость выхода по току катодного осаждения сплава при неразделенных (1) и разделенных (2) анодном и катодном пространствах.

ное разделение в течение длительного электролиза, поскольку уже при $Q \sim 4 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ выход по току снижается до $\sim 50\%$ (рис. 1). Тем не менее даже при длительном электролизе выход по току при описанном выше методе разделения электродных пространств существенно превышает наблюдаемый с неразделенными пространствами.

Следует отметить, что рН исходного электролита (~ 7) в процессе электролиза по крайней мере до значений $Q \sim 1 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ сохраняется постоянным как в катодном, так и анодном пространствах. Однако при степени эксплуатации электролита свыше $1 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ рН католита начинает повышаться, а анолита, наоборот, понижаться. В интервале значений $Q = 0-1 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ общая концентрация железа в анолите повышается, несмотря на снижение общей концентрации железа ввиду его перехода в сплав

(рис. 2, а). Концентрация железа в католите при этом оказывается существенно ниже, чем рассчитанная в предположении ее снижения только вследствие электроосаждения (рис. 2, а).

Очевидно, наблюдаемые изменения концентраций железа в катодном и анодном пространствах являются следствием трех причин: миграции цитратных комплексов двухвалентного железа в анодное пространство, их окисления и полимеризации. Следствием полимеризации является образование коллоидной системы в анодном пространстве, затрудненность переноса комплекса железа в катодное пространство и существенное превышение общей концентрации железа в анодной камере ванны. Измерения показали, что при превышении степени эксплуатации электролита свыше $1 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ концентрация Fe(II) в анолите становится равной нулю (в отличие от концентрации двухвалентного железа в католите при том же количестве пропущенного заряда). Отсутствие восстановленной формы железа в анолите приводит к замене процесса окисления Fe(II) на реакцию окисления растворителя (воды) с выделением кислорода, следствием чего является подкисление электролита в прианодном пространстве. Подкисление же приводит к разрушению образовавшейся коллоидной системы. Следствием является выравнивание концентраций железа в анодном и катодном пространствах. В отличие от процессов при $Q < 2 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ размеры пор микрофильтра не препятствуют переносу ионов железа из анодного в катодное пространство. Измеренные концентрации железа в процессе электролиза при величинах пропущенного заряда $Q \geq 2 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ совпадают с расчетными в предположении электроосаждения железа в покрытие (рис. 2, а).

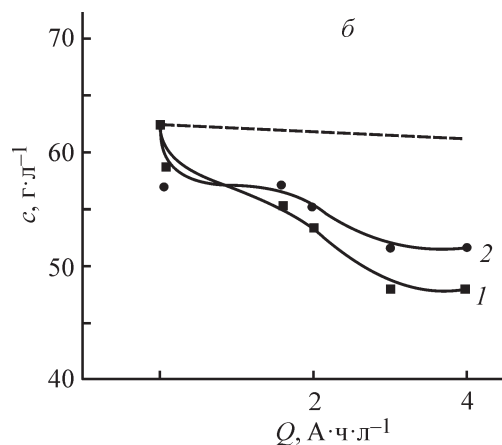
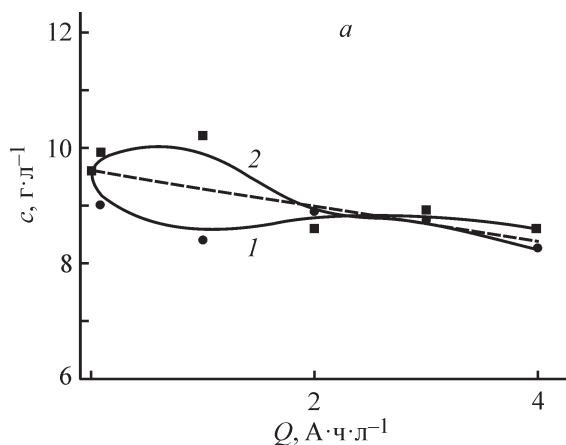


Рис. 2. Изменение концентраций железа (а) и вольфрама (б) в католите (1) и анолите (2) в процессе катодного получения сплава Fe–W при использовании разделенных анодного и катодного пространств.

Штриховая линия — расчетные изменения концентраций железа (а) и вольфрама (б).

Иная картина наблюдается с изменением концентрации вольфрамата в электролите (рис. 2, б). Она постоянно снижается в процессе электролиза, а степень ее снижения существенно выше расчетной (рис. 2, б). Причина подобного снижения обусловлена поглощением вольфрамата графитовым анодом, что подтверждается XRF-спектрами графитового анода после электролиза. Таким образом, если уменьшение концентрации комплекса металла-осадителя (цитратного комплекса железа) имеет место в основном вследствие его электроосаждения, то изменение концентрации вольфрамат-иона при электролизе происходит вследствие как электроосаждения, так и поглощения его графитовым анодом. Это факт является одной из причин ранее наблюдаемого повышения эффективности электроосаждения Co–W-покрытий при использовании растворимого вольфрамового анода вместо нерастворимого графитового [12].

Следствием использования разделенных электродных пространств является то, что и состав, и морфология покрытий практически не изменяются при длительном электролизе. Так, например, концентрация вольфрама в покрытии в процессе электролиза до величины пропущенного заряда $4 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$ снижается, но не более чем на $\sim 2\%$. Примерно на ту же величину происходит снижение микротвердости (рис. 3). С учетом того, что наблюдаемое снижение микротвердости может быть следствием содержания кислородсодержащих примесей в покрытии [7], их удаление с поверхности простым механическим шлифованием (происходило удаление поверхностного слоя порядка 3 мкм, поскольку, как следует из [11], именно такова толщина оксидного слоя при электроосаждении Fe–W-покрытий) приводило: а) к повы-

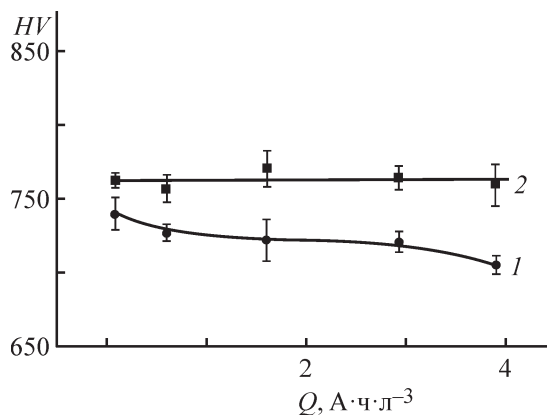


Рис. 3. Микротвердость Fe–W-покрытий, полученных с разделенными анодным и катодным пространствами при различных степенях эксплуатации электролита до удаления поверхностного слоя (1) и после (2).

шению микротвердости; б) постоянству ее значений независимо от времени электролиза (рис. 3).

Выводы

Разделение анодного и катодного пространств с применением микрофильтрационной мембраны MF со средним диаметром пор 0.74 мкм позволяет без увеличения энергоемкости процесса при использовании нерастворимого графитового анода до 2 раз увеличить выход по току электроосаждения Fe–W-сплавов и обеспечить постоянство состава и свойств покрытий (их микротвердости) при длительном электролизе (по крайней мере до $4 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования Института прикладной физики Молдовы (проект № 15.817.02.05.A) и Приднестровского государственного университета им. Т. Г. Шевченко (г. Тирасполь), а также европейского проекта H2020 «Smartelectrodes» (№ 778357).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье

Информация об авторах

Данильчук Виктор Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1695-0858>

Шульман Анна Иосифовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1189-0817>

Готеляк Александр Вячеславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5529-2317>

Юценко Сергей Петрович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9780-0415>

Коваленко Кирилл Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7445-6826>

Дикусар Александр Иванович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0402-3122>

Список литературы

- [1] Eliaz N., Gileadi N. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals // Modern Aspects Electrochem. 2008. V. 42. P. 191–301. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4
- [2] Tsyntsar N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. J. Modern trends in tungsten alloys

- electrodeposition with iron group metals // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2012. V. 48 (6). P. 491–520. <https://doi.org/10.3103/s1068375512060038>
- [3] *Cesiulis H., Tsyntsaru N., Podlaha E., Deyang Li, Sort J.* Electrodeposition of iron-group alloys into nanostructured oxide membranes: Synthetic challenges and properties // Current Nanosci. 2018. V. 14. P. 1–16. <https://doi.org/10.2174/1573413714666180410154104>
- [4] *Brenner A.* Electrodeposition of alloys. Principle and practice. New York: Academic, 1963. 734 p. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4831-9807-1.50032-5>
- [5] *Podlaha E. J., Landolt D.* Induced codeposition // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 884–893. <https://doi.org/10.1149/1.1836554>
- [6] *Podlaha E. J., Landolt D.* Induced codeposition I. An experimental investigation of Ni–Mo alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 893–896. <https://doi.org/10.1149/1.1836554>
- [7] *Belevskii S. S., Gotelyak A. V., Silkin S. A., Dikusar A. I.* Macroscopic size effect of the microhardness of electroplated iron group metal-tungsten alloy coatings: Impact of electrode potential and oxygen-containing impurities // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2019. V. 55 (1). P. 46–52. <https://doi.org/10.3103/S1068375519010058>
- [8] *Sun S., Bairachna T., Podlaha E. J.* Induced codeposition behavior of electrodeposited Ni–Mo–W alloys // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160 (10). P. 434–440. <https://doi.org/10.1149/2.014310jes>
- [9] *Nicolenko A., Tsyntsaru N., Fornell J., Pellicer E., Reklaitis J., Baltrunas D., Cesiulis H., Sort J.* Mapping of mechanical and magnetic properties of Fe–W alloys electrodeposited from Fe(III)-based glycolate-citrate bath // Mater. Design. 2018. V. 139. P. 429–438. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.07.038>
- [10] *Nicolenko A., Tsyntsaru N., Cesiulis H.* Fe (III)-based ammonia-free bath for electrodeposition of Fe–W alloys // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164 (9). P. 590–596. <https://doi.org/10.1149/2.1001709jes>
- [11] *Mulone A., Nicolenco A., Hoffmann V., Klement U., Tsyntsaru N., Cesiulis H.* In-depth characterization of as-deposited and annealed Fe–W coatings electrodeposited from glycolate-citrate plating bath // Electrochim. Acta. 2018. V. 261. P. 167–177. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.051>
- [12] *Белевский С. С., Бобанова Ж. И., Буравец В. А., Готеляк А. В., Данильчук В. В., Силкин С. А., Дикусар А. И.* Электроосаждение Co–W покрытий из бор-глюконатного электролита с использованием вольфрамового анода // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 9. С. 1135–1141 [*Belevskii S. S., Bobanova Zh. I., Buravets V. A., Gotelyak A. V., Danil'chuk V. V., Silkin S. A., Dikusar A. I.* Electrodeposition of Co–W coatings from boron gluconate electrolyte with a soluble tungsten anode // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 9. P. 1427–1433. <https://doi.org/10.1134/s107042721609007x>].
- [13] *Готеляк А. В., Силкин С. А., Яхова Е. А., Дикусар А. И.* Влияние pH и объемной плотности тока на скорость осаждения и микротвердость Co–W покрытий, электроосажденных из концентрированного бор-глюконатного электролита // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 4. С. 443–448 [*Gotelyak A. V., Silkin S. A., Yakhova E. A., Dikusar A. I.* Effect of pH and volume current density on deposition rate and microhardness of Co–W coatings electrodeposited from concentrated boron–gluconate electrolyte // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 4. P. 541–546. <https://doi.org/10.1134/s1070427217040085>].
- [14] *Данильчук В. В., Силкин С. А., Готеляк А. В., Буравец В. А., Митина Т. Ф., Дикусар А. И.* Влияние анодных процессов на механические свойства и скорость осаждения Co–W покрытий из бор-глюконатного электролита // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 11. С. 908–914 [*Danil'chuk V. V., Silkin S. A., Gotelyak A. V., Buravets V. A., Mitina T. F., Dikusar A. I.* The Mechanical properties and rate of electrodeposition of Co–W alloys from a boron-gluconate bath: Impact of anodic processes // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. N 11. P. 930–936. <https://doi.org/10.1134/s1023193518130116>].
- [15] *Silkin S. A., Gotelyak A. V., Tsyntsaru N. I., Dikusar A. I.* Electrodeposition of alloys of the iron group metals with tungsten from citrate and gluconate solutions: Size effect of microhardness // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2017. V. 53 (1). P. 6–13. <https://doi.org/10.3103/s1068375517010136>
- [16] *Donten M., Cesiulis H., Stojek Z.* Electrodeposition and properties of Ni–W, Fe–W and Fe–Ni–W amorphous alloys. a comparative study // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 3389–3396. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(00\)00437-0](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(00)00437-0)
- [17] *Гамбург Ю. Д., Захаров Е., Горюнов Г.* Электрохимическое осаждение, структура и свойства сплава железо-вольфрам // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 789–792 [*Gamburg Yu., Zahkarov E., Goryunov G.* Electrodeposition, structure, and properties of iron–tungsten alloys // Russ. J. Electrochem. 2001. V. 37. P. 670–673. <https://doi.org/10.1023/a:1016752231015>].
- [18] *Tsyntsaru N., Bobanova J., X. Ye, Cesiulis H., Dikusar A. I., Prosycevas I., Celis J.-P.* Iron–tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate–ammonia plating baths // Surf. Coat. Technol. 2009. V. 203. P. 3136–3141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.041>
- [19] *Бобанова Ж. И., Дикусар А. И., Цесулис Х., Целис Ж.-П., Цынцару Н. И., Просичевас И.* Микромеханические и трибологические свойства

нанокристаллических покрытий на основе сплавов железа с вольфрамом, полученных из цитратно-аммиачных растворов // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 8. С. 960–966 [Bobanova Zh. I., Dikisar A. I., Cesiulis H., Celis J.-P., Tsyntaru N. I., Prosycevas I. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings of iron-tungsten alloys electrodeposited from citrate-ammonia solutions // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. P. 895–901. <https://doi.org/10.1134/s1023193509080096>].

- [20] Гамбург Ю. Д., Захаров Е. Н. Электроосаждение тройных сплавов Fe–W–H // Электрон. обраб. материалов. 2018. Т. 54 (6). С. 1–8. <https://doi.org/10.1134/s0424857018070022> [Gamburg Yu. D., Zaharov E.N. Electrodeposition of triple alloys Fe–W–H // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2019. V. 55 (4). P. 402–409].
- [21] Belevskii S. S., Gotelyak A. V., Yushchenko S. P., Dikisar A. I. Electrodeposition of nanocrystalline Fe–W coatings from citrate bath // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2019. V. 55 (2). P. 119–129. <https://doi.org/10.3103/S1068375519020054>
-