

УДК 621.35

*Ю.І. Сачанова, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, І.Ю. Єрмоленко***ВПЛИВ РЕЖИМУ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА КІЛЬКІСНИЙ І ФАЗОВИЙ СКЛАД
ПОКРИВІВ Fe–Co–W(Mo)****Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»**

Досліджено вплив природи струму на кількісний і фазовий склад і морфологію покровів Fe–Co–W(Mo), осаджених з цитратних електролітів на основі ферум(III). Показано, що вміст заліза в покрові Fe–Co–W збільшується з 50 до 60 ат.% з підвищенням густини як постійного, так і імпульсного струму, а покрови Fe–Co–Mo збагачуються молібденом. Застосування імпульсного струму сприяє зростанню атомної частки молібдену від 9–11 до 12–15 ат.% і зниженню вмісту кобальту від 36–38 до 28–29 ат.%. Сумарний відсоток легувальних компонентів є максимальним 53–55 ат.% при густині струму 5 А/дм² і співвідношенні тривалості імпульс/пауза (10–20) мс/10 мс. Вихід за струмом сплавів знижується з густиною постійного струму від 45% до 30%, але використання імпульсного режиму сприяє зростанню виходу за струмом до 75%. Поверхня покровів Fe–Co–W(Mo), осаджених імпульсним струмом, стає більш рівномірною за розподілом сплавотвірних компонентів, а кількість Оксигену в сплавах суттєво знижується. Встановлено, що покрови Fe–Co–W(Mo), одержані в імпульсному режимі, містять фази кристалічних W, Mo та інтерметалідів Fe₂W, на відміну від осаджених постійним струмом.

Ключові слова: електрохімічне осадження, імпульсний електроліз, вольфрам, кобальт, молібден, тернарні сплави заліза, фазовий склад.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-139-149

Вступ

Проблема розробки нових і удосконалення існуючих технологій одержання функціональних покровів, що поєднують корозійну тривкість, твердість, зносостійкість і каталітичну активність, є вирішальною в створенні новітніх тонкоплівкових матеріалів для багатьох галузей промисловості. Природа, способи формування та властивості покровів багатокомпонентними сплавами нерозривно пов'язані між собою та є ланками одного ланцюга. Відомо, що електролітичні сплави за фазовою структурою не відповідають діаграмам рівноваг термічних сплавів, а за фізико-хімічними властивостями значно відрізняються від одержаних металургійним способом.

Багаторічний досвід дослідження бінарних і тернарних гальванічних покровів, зокрема й металів родини Феруму з тугоплавкими компонентами, підтверджує перевагу електролітичних сплавів завдяки ефекту нададитивного підвищення властивостей порівняно з характеристиками

сплавотвірних металів [1,2]. Нами продемонстровано підвищення зносо- і корозійної стійкості, мікротвердості бінарних Fe–Mo і тернарних Fe–Mo–W покровів, осаджених у гальваностатичному режимі з цитратних електролітів на основі Fe(III), порівняно із покриттями залізом [3]. Вибір електролітів на основі Fe(III) для електроосадження сплавів заліза з тугоплавкими металами, які вводять у розчин у вигляді оксометалатів, обумовлений окисними властивостями останніх за відношенням до Fe(II) [4], і ґрунтується на результатах досліджень електрохімічної поведінки систем Fe(III)–цитрат інших науковців [5,6].

Ще однією причиною пильної уваги до композицій, утворених металами тріади заліза з молібденом і вольфрамом, є той факт, що попри надзвичайну затребуваність монометалевих покровів тугоплавкими металами у різних галузях, індивідуальні покрови вольфрамом і молібденом з водних розчинів одержати неможливо, тоді як з металами родини феруму (Fe, Co, Ni)

вони можуть співосаждуватись у сплав з утворенням переважно аморфних і нанокристалічних систем [7].

Перебіг процесу електроосадження металів тріади заліза з молібденом і вольфрамом у сплави залежить від сукупності термодинамічних, кристалохімічних характеристик сплавотвірних металів і кінетичних параметрів катодного процесу. Головними інструментами, які забезпечують подолання енергетичної та геометричної відмінності металів при електроосадженні покриттів, є співвідношення концентрацій солей сплавотвірних металів, режими і параметри електролізу.

Тип електролізу (гальвано- або потенціостатичний, імпульсний, тощо) дозволяє керувати складом багатокомпонентних електролітичних сплавів завдяки впливу на перебіг окремих стадій спряжених реакцій. Нестационарні режими є більш сприятливими для дизайну морфології поверхні електролітичних покриттів, зокрема, зниженню поруватості і формуванню мікро- і наноглобулярного рельєфу. Застосування імпульсного струму сприяє збагаченню сплавів тугоплавкими компонентами, дозволяє підвищити вихід за струмом і навіть швидкість осадження покриттів [8]. За даними [9] імпульсний режим забезпечує вищий ступінь гомогенності аморфної фази при формуванні сплавів Co–Mo. В роботі [10] показано, що застосування імпульсного режиму сприяє зростанню відсотку вольфраму та зменшенню вмісту неметалевих домішок у покритвах Co–W при незмінному виході за струмом.

Таким чином, природа і густина катодного струму спільно із співвідношенням концентрацій компонентів електроліту є ключовими важелями керування маршрутом електрохімічного про-

цесу, а, отже, кількісним і фазовим складом осадів.

Мета роботи – визначення впливу природи і параметрів електролізу на кількісний і фазовий склад гальванічних покриттів сплавами Fe–Co–W(Mo).

Методика експерименту

Покритви сплавами Fe–Co–W(Mo) осаджували на підкладки з міді постійним і імпульсним струмом з цитратного електроліту на основі ферум(III) при варіюванні вмісту оксометалату та ліганду (таблиця). Значення водневого показника робочих розчинів контролювали рН-метром рН-150 М зі скляним електродом ЕСЛ-6307.

Поляризацію постійним струмом густиною 2–7 А/дм² здійснювали за допомогою пристрою Б5-47, а імпульсний струм амплітудою 3–6 А/дм², тривалістю імпульсу/паузи 2–50 мс, задавали за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 із програматором ПР-8. Електроліз виконували в скляній комірці за двоелектродною схемою з використанням планарно розташованих нерозчинних анодів з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т, об'ємну густина струму підтримували на рівні 2 А/дм². Температуру електролітів підтримували на рівні 25–30°C.

Хімічний склад покриттів визначали рентгенівським флуоресцентним методом із застосуванням портативного спектрометра «СПРУТ». Для верифікації результатів здійснювали енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350, інтегрованого в систему сканівного електронного мікроскопа (СЕМ). Морфологію поверхні досліджували за допомогою СЕМ ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували реєстрацією вторинних елек-

Склад електролітів осадження покриттів Fe–Co–M (M=W, Mo)

Компоненти електролітів	Склад електроліту, моль/дм ³			
	Електроліт			
	1	2	3	4
	$c(\text{Fe}^{3+}):c(\text{Co}^{2+}):c(\text{MO}_4^{2-}):c(\text{Cit}^{3-})$			
	1,0:1,3:0,4:2,7	1,0:1,3:0,4:3,3	1,0:1,3:0,4:2,7	1,0:1,3:0,4:3,3
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	0,075			
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,2			
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,06	0,06	–	–
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	–	–	0,06	0,06
Na ₃ Cit·2H ₂ O	0,4	0,5	0,4	0,5
Na ₂ SO ₄	0,15			
H ₃ BO ₃	0,1			
pH	4,3	4,55	4,8	5,15

тронів шляхом сканування електронним пучком, що дозволило робити вимірювання з високою роздільною здатністю і контрастністю.

Вихід за струмом (BC) визначали гравіметричним методом у припущенні, що метали в осадженому покритті знаходяться в повністю відновленому стані.

Дослідження фазового складу покриттів здійснювали методом рентгеноструктурного аналізу із застосуванням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2, у монохроматизованому випромінюванні Co-K_α ($\lambda=1,7902 \text{ \AA}$), з реєстрацією дифрактограм у дискретному режимі з кроком $2\theta=0,1^\circ$, з експозицією в кожній точці 20° при діючій напрузі 35 кВ і струмі 20 мА. Розмір ділянок когерентного розсіювання (L) визначали з урахуванням напівширини ($P_{1/2}$) дифракційної лінії на малих кутах θ за рівнянням Селякова-Шерера [11]:

$$L=\lambda/(P_{1/2}\cos\theta),$$

де λ – довжина хвилі випромінювання. Ідентифікацію сполук (фаз) виконували шляхом порівняння міжплощинних відстаней (d , Å) і відносних інтенсивностей (I отп- I/I_0) експериментальної залежності з даними електронної картотеки PCPDFWIN. Фазовий склад визначали на зразках з покриттями Fe–Co–W(Mo) товщиною не менше ніж 15 мкм.

Результати та їх обговорення

Покриття Fe–Co–W

Покриття Fe–Co–W складу, ат. %: залізо 42–49, кобальт 48–43, вольфрам 10–8, були осаджені на постійному струмі з густиною 3–7 A/dm^2 з електроліту при співвідношенні концентрацій компонентів $c(\text{Fe}^{3+}):c(\text{Co}^{2+}):c(\text{WO}_4^{2-}):c(\text{Cit}^{3-})=1,0:1,3:0,4:2,7$ (таблиця, електроліт 1). Загальну тенденцію змінення складу покриттів з густи-

ною струму і відбиває зростання вмісту заліза і зменшення відсотку кобальту при підвищенні і. Вміст кобальту в покриттях, осаджених за густини струму 3–6 A/dm^2 , перевищує відсоток заліза; при $i=6 \text{ A}/\text{dm}^2$ залізо і кобальт осаджуються в сплав у співвідношенні 1:1, а підвищення і сприяє суттєвому збагаченню сплаву залізом за рахунок кобальту і вольфраму (рис. 1,а). Відсоток тугоплавкого компонента в сплаві коливається в межах 8–10 ат. % з тенденцією до зменшення при підвищенні густини струму.

При надлишку цитрату в електроліті (таблиця, електроліт 2) за інших рівних умов вміст вольфраму в сплаві зростає до 9–11 ат. % (рис. 1,б), проте тенденція до зменшення зі зростанням густини струму зберігається. При цьому конкурентне відновлення заліза та кобальту стає більш вираженим, а з підвищенням густини струму з 3 A/dm^2 до 7 A/dm^2 вміст заліза в покритті зростає до 59 ат. % при одночасному зменшенні відсотку кобальту до рівня 30 ат. % (рис. 1,б).

При застосуванні імпульсного струму збільшення тривалості імпульсу при фіксованій тривалості паузи сприяє збагаченню сплаву кобальтом і вольфрамом у всьому інтервалі досліджених густин струму (рис. 2) [12]. Водночас зберігається тенденція до зростання вмісту заліза за рахунок кобальту та вольфраму з підвищенням густини струму (рис. 2), як і для покриттів, осаджених на постійному струмі (рис. 1).

Слід зауважити, що вихід за струмом при гальваностатичному електролізі, незалежно від концентрації електроліту, не перевищує 45%. При підвищенні і до 7 A/dm^2 BC знижується до 27% через інтенсифікацію парціальної катодної реакції виділення водню [14]. Застосування імпульсного струму дозволяє підвищити вихід за струмом практично вдвічі: при густині струму 3 A/dm^2 BC становить 70–75%, а при 4 A/dm^2

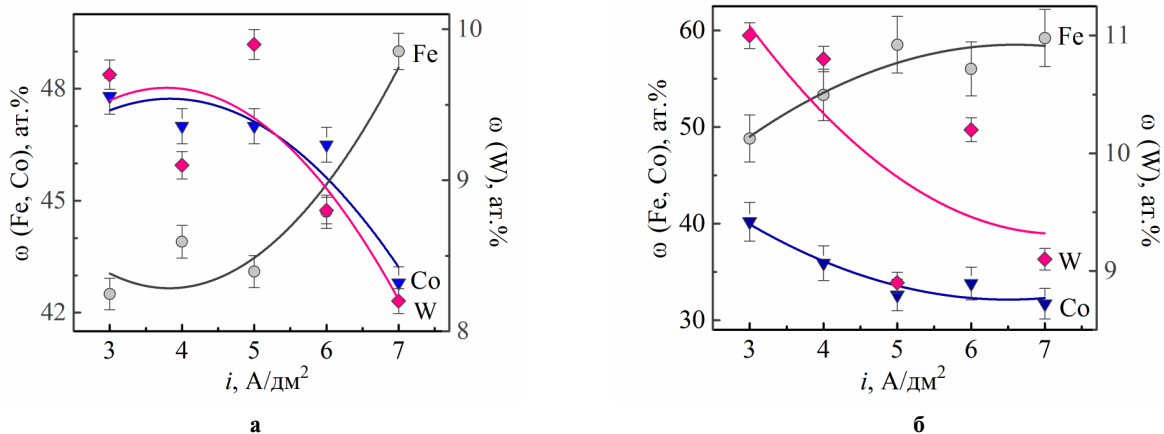


Рис. 1. Вплив густини постійного струму на склад покриттів Fe–Co–W, осаджених з електролітів 1 (а), 2 (б) (таблиця)

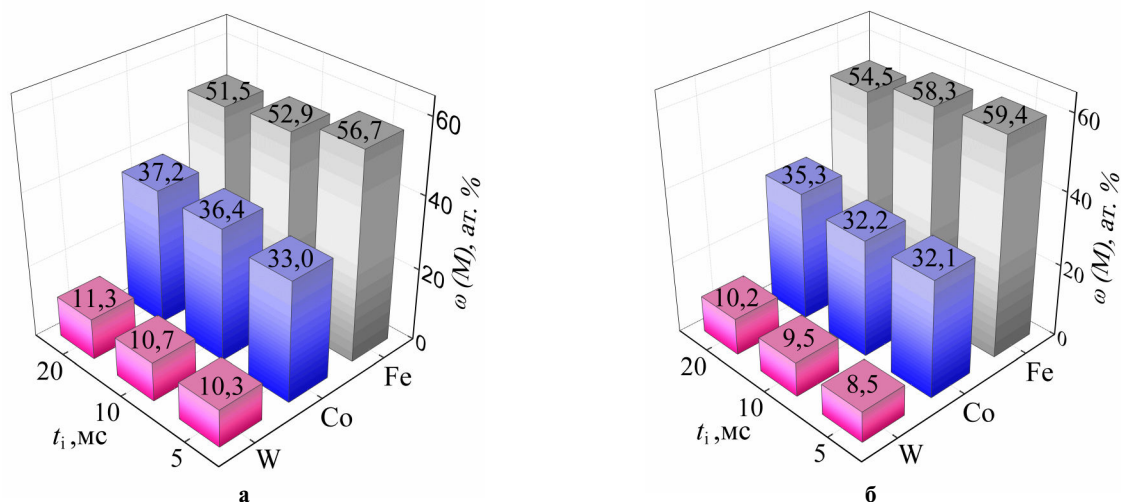


Рис. 2. Вплив тривалості імпульсу на склад покриттів Fe–Co–W, осаджених з електроліту 1; амплітуда густини струму i , А/дм²: а – 5, б – 6; $t_n = 10$ мс

– 63–68%. Зазначений ефект досягається за рахунок декількох взаємопов'язаних чинників: поперше, наявність паузи при перериванні струму сприяє більш повному перебігу хімічних реакцій у приелектродному шарі і на поверхні катода, процесів дифузії та адсорбції/десорбції електроактивних частинок і продуктів електрохімічних реакцій, які є стадіями загального катодного процесу [3,4]. По-друге, під час паузи можливий перебіг не тільки хімічного відновлення проміжних оксидів тугоплавких металів адсорбованими атомами водню, а й релаксація осадів і поверхнева дифузія зародків, дислокацій тощо, що забезпечує одержання якісних катодних осадів зі зменшеними внутрішніми напруженнями.

Морфологія поверхні покриттів Fe–Co–W, осаджених постійним струмом густиною 3 А/дм², є мікроглобулярною із середнім розміром сфероїдних агломератів зерен 2–6 мкм (рис. 3,а) [12]. Однак вміст кисню у поверхневих шарах, особливо в упадинах рельєфу, є досить високим, що свідчить про неповне відновлення оксометалату і включення оксидів вольфраму до складу сплаву. Крім того, виступи рельєфу збагачені тугоплавким компонентом відносно упадин (рис. 3,а). Зменшення вмісту кисню, як і розмірів сфероїдів до 2 мкм, зростання вмісту вольфраму, а також більш рівномірний розподіл елементів по поверхні спостерігаються при використанні імпульсного струму (рис. 3,б). Це досягається завдяки більш повному відновленню проміжних оксидів вольфраму під час переривання струму, як витікає із механізму осадження тернарних покриттів, запропонованому в роботі [12].

Покриття Fe–Co–Mo

Варіювання густини постійного струму неоднозначно впливає на склад покриттів Fe–Co–Mo, осаджених з електролітів, що містять різну концентрацію ліганду при сталому співвідношенні вмісту солей сплавотвірних металів. Так, при співвідношенні компонентів електроліту, рівному $c(\text{Fe}^{3+}):c(\text{Co}^{2+}):c(\text{MoO}_4^{2-}):c(\text{Cit}^{3-}) = 1,0:1,3:0,4:2,7$ (таблиця, електроліт 3) з підвищенням густини постійного струму потрібні сплави збагачуються кобальтом і молібденом (рис. 4,а). Підвищення концентрації цитрату до 0,5 моль/дм³ (таблиця, електроліт 4) практично не впливає на відсоток вмісту заліза в покритті в інтервалі досліджуваних густин струму, проте атомна частка кобальту знижується (рис. 4,б), що свідчить про конкурентне відновлення заліза і кобальту з молібденом при надлишку ліганду в електроліті. Така електрохімічна поведінка є цілком прогнозованою і обумовлена більш повним зв'язуванням катіонів у комплекси за надлишку ліганду, а, відтак, ускладненням їх відновлення на катоді.

Підвищення амплітуди імпульсного струму з 3 до 5 А/дм² при тривалості імпульсу 20 мс сприяє збагаченню сплаву молібденом за рахунок кобальту і заліза (рис. 5). Оскільки багатостадійний процес формування тернарних покриттів металами тріади заліза з молібденом включає стадію хімічного відновлення проміжних оксидів молібдену атомарним адсорбованим воднем, співвідношення тривалості імпульсу струму і часу його переривання істотно впливає на кількісний і фазовий склад сплавів. Аналіз елементного складу свідчить про збагачення покриттів молібденом в діапазоні імпульсу 2–20 мс

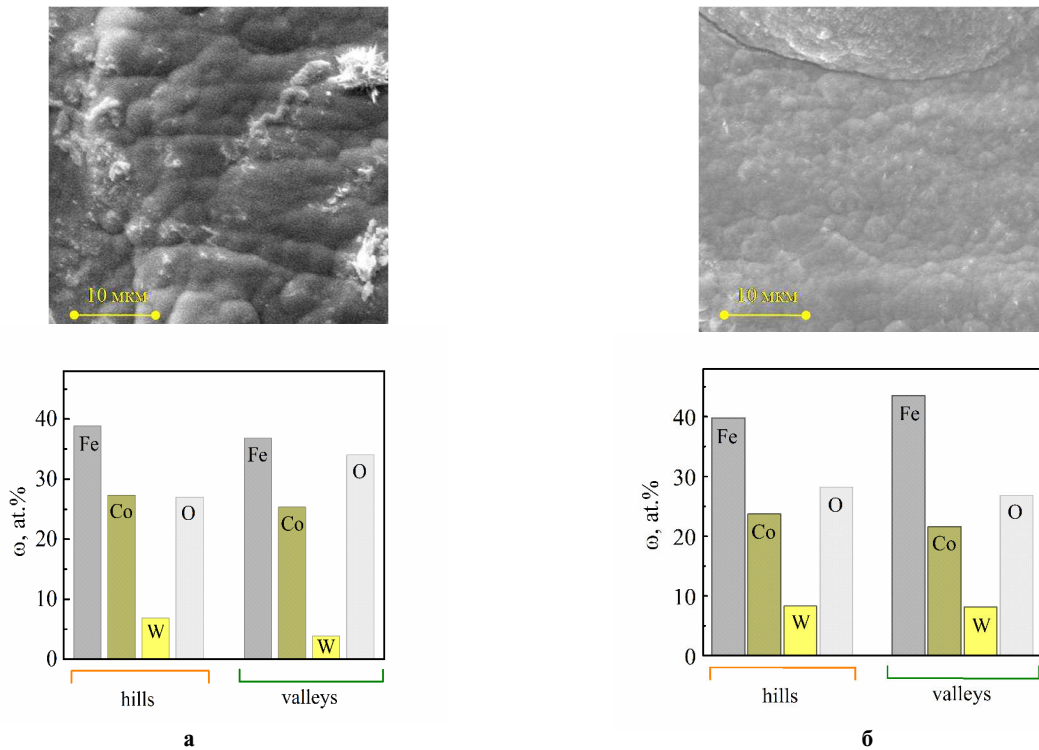


Рис. 3. Морфологія і склад покриттів Fe–Co–W, осаджених на постійному струмі $i=3 \text{ A/dm}^2$ (а) та імпульсному $i=3 \text{ A/dm}^2$, $t_i/t_n=50 \text{ мс/50 мс}$ (б)

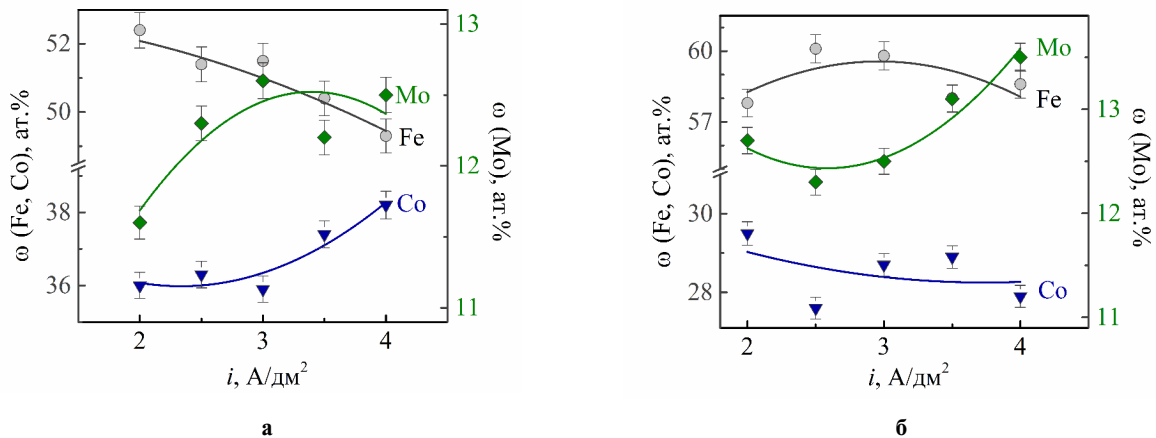


Рис. 4. Вплив густини струму на склад покриттів Fe–Co–Mo, осаджених на постійному струмі з електролітів 3 (а) і 4 (б) (таблиця)

і паузи 10–50 мс.

Як видно з рис. 5,а, при амплітуді густини струму 3 A/dm^2 вміст кобальту та заліза в сплаві змінюється в межах 4–10 ат.%. Максимальна кількість молібдену 12–14 ат.% включається до складу покриття в інтервалі тривалості імпульсу 5–20 мс (рис. 5,а-б). Однак, за умов, наближених до стаціонарних ($t_i/t_n=50 \text{ мс/10 мс}$), відбувається різке зниження відсотку вмісту кобальту і молібдену, водночас вміст заліза в покриттях зростає до 56 ат.% (рис. 5,а).

Підвищення амплітуди густини струму до 5 A/dm^2 сприяє зростанню вмісту молібдену в сплаві пропорційно до тривалості імпульсу, причому максимум тугоплавкого металу 17 ат.% осаджується при $t_i=20 \text{ мс}$. З подовженням тривалості імпульсу спостерігається зниження кількості заліза в покриттях (рис. 5,б). При співвідношенні $t_i/t_n=10 \text{ мс/10 мс}$ (20 мс/10 мс) досягається максимальний сумарний вміст легувальних компонентів ($\geq 50 \text{ ат.}\%$). Такий склад сплавів, з урахуванням наведених у літературі

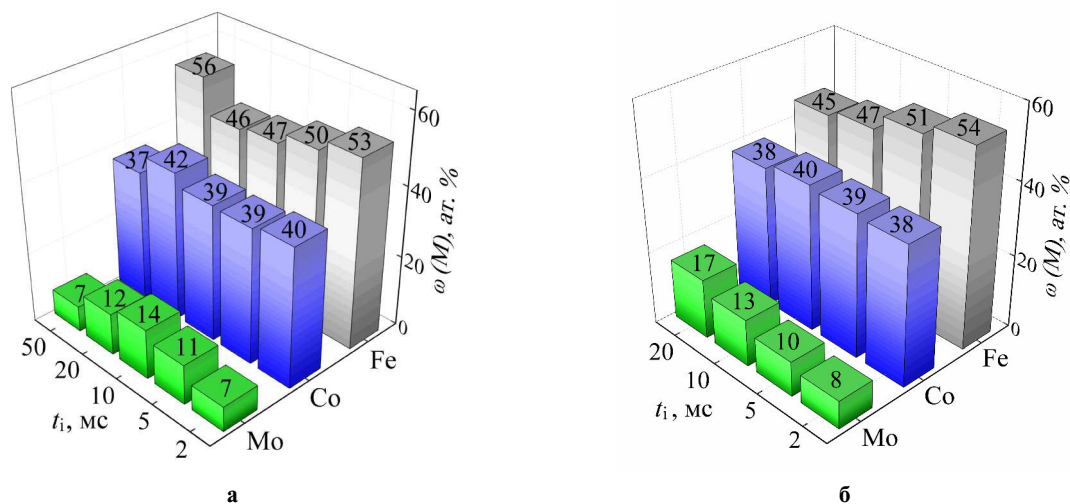


Рис. 5. Залежність вмісту компонентів у сплаві Fe–Co–Mo від тривалості імпульсу при $t_n=10$ мс і густині струму i , А/дм²: а – 3, б – 5

даних [13–15], дає підстави очікувати поєднання в одержаних матеріалах підвищених мікротвердості, каталітичної активності та м'яко-магнітних властивостей.

Аналіз морфології поверхні покриттів Fe–Co–Mo свідчить, що густина струму є більш вагомим енергетичним чинником впливу на рельєф порівняно із часовими параметрами електролізу – співвідношенням тривалості імпульсу/пауза. Як показано в [12], морфологія покриттів,

осаджених на постійному струмі, змінюється від дрібнокристалічної до глобулярної з підвищенням густини струму. Підвищення амплітуди імпульсного струму забезпечує формування більш щільної мережі сфероїдних структур. Така зміна морфології поверхні сплаву пов'язана з особливостями кристалізації сплавотвірних металів. Як відомо, відмінність у кристалохімічних параметрах ґраток заліза, кобальту та молібдену викликає деформацію решітку сплаву та

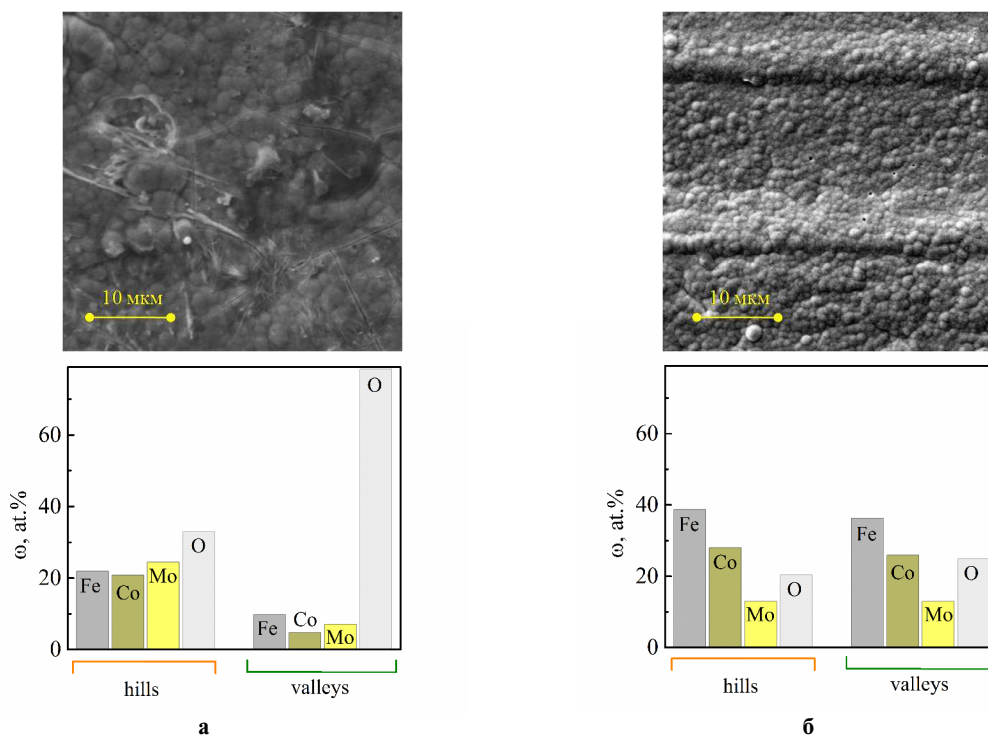


Рис. 6. Морфологія покриттів Fe–Co–Mo, осаджених на постійному струмі $i=3$ А/дм² (а), та імпульсному $i=3$ А/дм², $t_i/t_n=2$ мс/5 мс (б)

гальмування лінійного зростання кристалів. Очевидно, що деформація кристалічної решітки тим більше, чим вище сумарний вміст кобальту і молібдену в сплаві, а глобулярна структура поверхні характерна для осадів з сумарним вмістом легувальних компонентів, вищим за 45 ат.% [7,14].

Розподіл сплавотвірних компонентів по поверхні покривів Fe–Co–Mo, осаджених на постійному струмі, досить нерівномірний (рис. 6,а). На виступах рельєфу вміст молібдену закономірно переважає, а вміст кисню є мінімальним за рахунок локалізації вищої густини струму та більш повного відновлення проміжних оксидів ад-атомами водню. В упадинах вміст кисню суттєво вищий за рахунок, по-перше, включення проміжних оксидів молібдену у покриви та, по-друге, не виключена можливість адсорбції в упадинах карбону(IV) оксиду через формування більш поруватої поверхні.

Застосування імпульсного струму дозволяє підвищити рівномірність поверхні як за рельєфом, так і розподілом сплавотвірних компонентів, а та суттєво знизити кількість кисню в покривах. Вміст кисню, незалежно від області сканування, коливається в межах 20–25 ат.%, що свідчить про значно ефективніше відновлення молібдатів до металічного молібдену за умов переривання струму (рис. 6,б).

Більш доказовим аргументом на користь переваг використання імпульсного струму для осадження тернарних сплавів з максимальним ступенем відновлення тугоплавких металів є аналіз фазового складу покривів. На рис. 7 наведено фазовий склад осаджених постійним струмом на мідну підкладку сплавів Fe–Co–W з товщиною 20 мкм і з вмістом заліза 54 ат.%,

кобальту 36 ат.% і вольфраму 10 ат.%.

Дифракційні спектри електролітичного сплаву Fe–Co–W характеризуються наявністю реплік підкладки (міді) та ліній, що відповідають фазам інтерметалідів Co_7W_6 і Fe_7W_6 , а також α -Fe і цементиту Fe_3C . На кутах $2\theta=50-55^\circ$ виявлено гало шириною 10° . Розмір ділянки когерентного розсіювання становить $L=77 \text{ \AA}$. Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про аморфно-кристалічну структуру сплаву. Якісний склад інтерметалідів віддзеркалює конкурентне відновлення металів, зокрема інтерметаліди Co_7W_6 і Fe_7W_6 , як і відсутність сполук CoFe свідчать про конкуренцію заліза з кобальтом, яка переважає конкурентне відновлення кобальту або заліза з вольфрамом (рис. 7).

Дифракційні спектри сплаву Fe–Co–W (залізо 54 ат.%, кобальт 35 ат.%, вольфрам 11 ат.%), осадженого імпульсним струмом, відрізняються наявністю додаткових ліній, що відповідають кристалічному вольфраму та фазі інтерметаліду складу Fe_2W (рис. 8). Крім цього, виявлено і лінії FeW. Оскільки рентгеноструктурні дослідження здійснювались на зразках покривів однакового складу, але осаджених постійним або імпульсним струмом, виявлені на дифрактограмах лінії фаз залізовмісних інтерметалідів дають підстави стверджувати, що під час паузи відбувається реалізація енергетично більш легкої спільної кристалізації металів з однаковою кристалічною решіткою, тобто заліза і вольфраму. Узявши до уваги той факт, що співосадження заліза та вольфраму в подвійний сплав Fe–W відбувається з утворенням твердого розчину вольфраму в α -Fe, не варто виключати імовірність комбінації інтерметалідів та твердого розчину при формуванні тернарного сплаву.

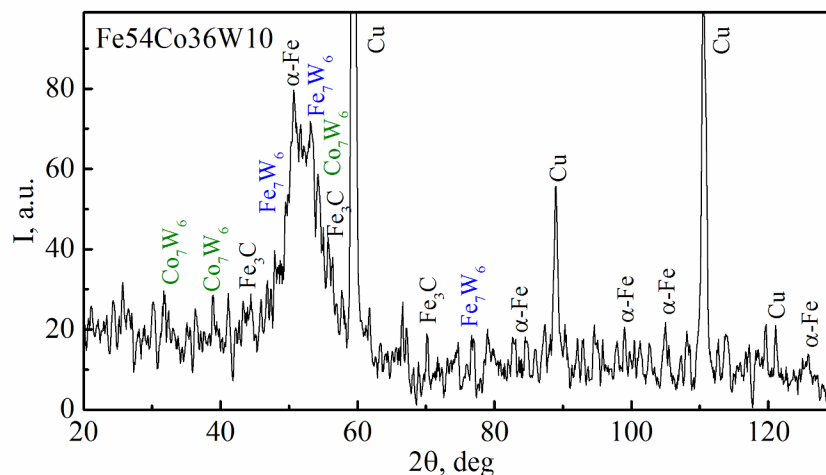


Рис. 7. XRD спектр покриву Fe–Co–W, осадженого постійним струмом густиною 4,5 А/дм²

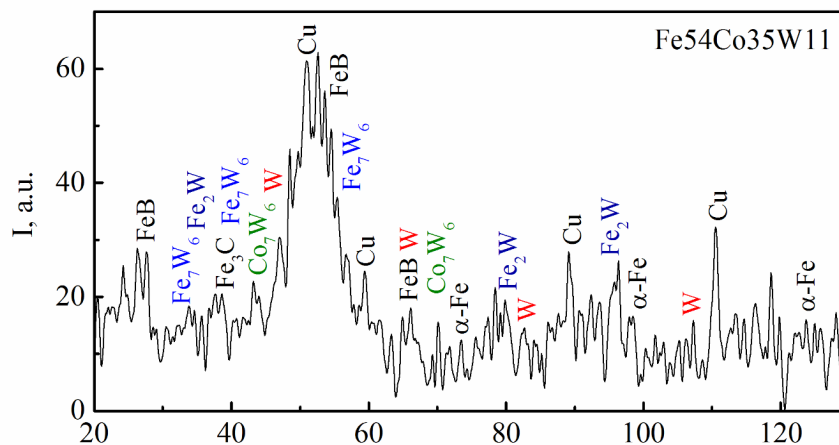


Рис. 8. XRD- спектр сплаву Fe–Co–W, осадженого імпульсним струмом, $i=5 \text{ А/дм}^2$, $t_i/t_n=5 \text{ мс/5 мс}$

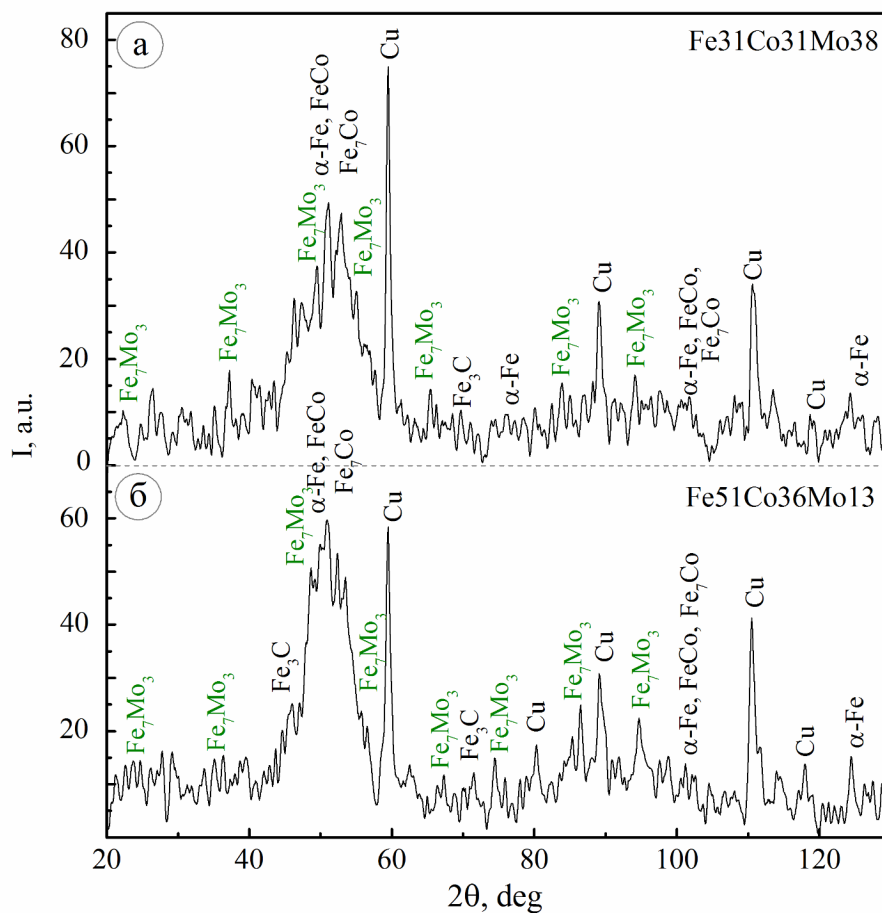


Рис. 9. XRD спектр сплаву Fe–Co–Mo, осадженого постійним струмом, А/дм^2 : а – 2,5; б – 3,0

Виявлені в осаджених імпульсним струмом сплавах Fe–Co–W фаз Co_7W_6 , Fe_2W , Fe_7W_6 , $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C і FeB віддзеркалюють конкурентне відновлення як легувальних металів (кобальту і вольфраму), так і конкуренцію між залізом і кобаль-

том, що є підтвердженням механізму співосадження, запропонованого в роботі [12].

На рис. 9 наведені XRD спектри покривів сплавом Fe–Co–Mo, осаджених постійним струмом густиною 3 А/дм^2 при варіюванні співвідно-

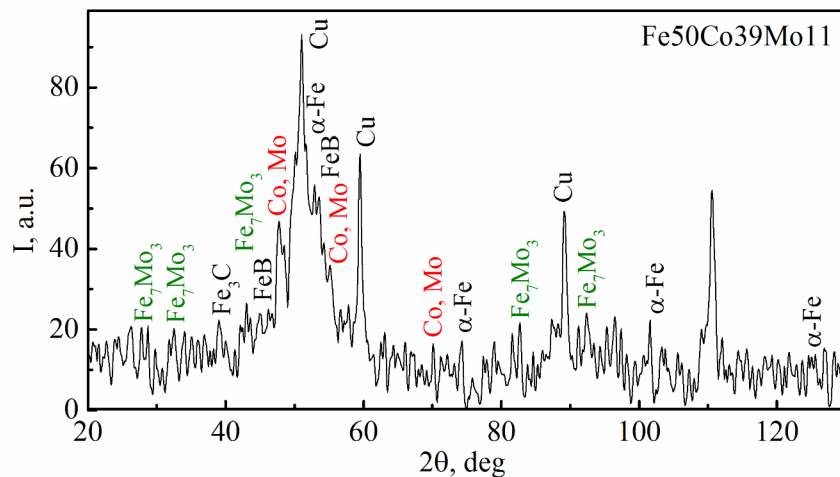


Рис. 10. XRD спектр сплаву Fe–Co–Mo, осадженого імпульсним струмом, $i=3 \text{ A/дм}^2$, $t_i/t_n=2 \text{ мс/5 мс}$

шення комплексотвірників і ліганду. Фазовий склад покриттів Fe–Co–Mo дещо відрізняється від Fe–Co–W не тільки наявністю молібденовмісних фаз, але й природою інтерметалідів. Виявлені на дифрактограмі лінії фаз Fe_7Mo_3 , Fe_7Co , FeCo та відсутність ліній інтерметалідів Co_xMo_y підтверджують конкурентне відновлення легувальних металів (кобальту і молібдену) між собою при формуванні сплаву, а також конкуренцію між залізом і кобальтом за молібден.

Осадження сплаву Fe–Co–Mo відбувається при потенціалах, негативніших за Fe–Co–W, отже залізо має переваги в конкуренції за формування інтерметалідів з молібденом внаслідок більш повної реалізації реакції відновлення ферум(II) до металу. З іншого боку, наявність однакових кристалічних решіток у заліза та молібдену, а також менший за вольфрам атомний радіус молібдену відіграють визначальну роль у формуванні інтерметалідів молібдену саме із залізом. Як видно з рис. 9, покриття Fe–Co–Mo з різним співвідношенням металів у сплаві, осаджені з різних електролітів постійним струмом, мають однаковий фазовий склад. Проте зона когерентного розсіювання зменшується для покриттів з вищим вмістом молібдену з 66 Å до 53 Å. Вочевидь, аморфізація сплаву відбувається завдяки зростанню вмісту тугоплавкого металу, а зміна співвідношення металів у сплаві впливає на співвідношення фаз різного складу, що і відбиватиметься на властивостях покриттів.

Результати рентгеноструктурного аналізу сплаву Fe–Co–Mo із вмістом заліза 50 ат.%, кобальту 39 ат.% і молібдену 11 ат.%, осадженого уніполярним імпульсним струмом, також свідчать про суттєвий вплив нестационарного

режиму на фазовий склад тернарних покриттів. На дифрактограмі сплаву Fe–Co–Mo наявні лінії, що відповідають металічному кобальту і молібдену, але зникають лінії інтерметалідів заліза з кобальтом (рис. 10).

Фазовий склад бінарних сплавів Fe–Mo і Co–Mo залежить від вмісту тугоплавкого компонента і перехід від кристалічної (твердого розчину) до аморфної структури відбувається при вмісті молібдену понад 18–20 ат.%. Отже, наявність на дифрактограмах Fe–Co–Mo рефлексів фази Fe_7Mo_3 та металічних кобальту і молібдену вказує на комбінацію інтерметалідів і твердого розчину при формуванні тернарного сплаву імпульсним струмом.

Таким чином, отримані результати підтверджують запропонований у [12] механізм співосадження заліза і кобальту з молібденом і вольфрамом у тернарні сплави та ґрунтовність застосування струму різної природи (постійного або імпульсного) як ефективного інструменту керування фазовим складом, а, відповідно, і структурно-залежними властивостями покриттів, зокрема, каталітичними, магнітними, мікротвердістю, тощо.

Висновки

При електрохімічному осадженні сплаву Fe–Co–W як в стаціонарному, так і імпульсному режимах, з підвищенням густини струму зростає атомна частка заліза з 50 до 60 ат.%. Встановлено, що домінанта заліза в конкурентному відновленні сплавотвірних компонентів стає яскравішою з підвищенням надлишку ліганду в електроліті. За однакових густин струму застосування імпульсної поляризації сприяє збагаченню покриттів вольфрамом з 9–10 до 12–13 ат.%

і підвищує вихід за струмом з 30–45% до 70–75 %.

Доведено, що сплав Fe–Co–Mo з підвищенням густини постійного струму збагачується молібденом, а при застосуванні імпульсного електролізу вміст молібдену і кобальту зростає пропорційно тривалості паузи. Максимальний сумарний вміст легувальних компонентів сягає 53–55 ат.% при густини струму 5 А/дм² і співвідношенні тривалості імпульс/пауза (10–20) мс/10 мс.

Застосування імпульсного струму сприяє підвищенню рівномірності поверхні покриттів Fe–Co–W(Mo) як за рельєфом, так і розподілом сплавотвірних компонентів, та суттєво знижує кількість кисню в покриттях.

Встановлено, що покриття Fe–Co–W(Mo), осаджені імпульсним струмом, містять фази кристалічних W, Mo та інтерметалідів Fe₂W, на відміну від осаджених постійним струмом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Synthesis*, structure and properties of nickel-iron-tungsten alloy electrodeposits – part I: Effect of synthesis parameters on chemical composition, microstructure and morphology / Cirovic N., Spasojevic P., Ribic-Zelenovic L., Maskovic P., Spasojevic M. // *Sci. Sinter.* – 2015. – Vol.47. – P.347-365.
2. *Iron–tungsten* alloys electrodeposited under direct current from citrate–ammoniaplating baths / Tsyntsaru N., Bobanova J., Ye X., Cesiulis H., Dikusar A., Prosycevas I., Celis J.-P. // *Surf. Coatings Technol.* – 2009. – Vol.203. – P.3136-3141.
3. *Iron* binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten / Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A., Yermolenko I. // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – Vol.383. – P.346-352.
4. *Electrochemical* behavior of Fe³⁺–WO₄²⁻–Cit³⁻ and Fe³⁺–MoO₄²⁻–WO₄²⁻–Cit³⁻ systems / Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Karakurkchi A.V., Sakhnenko N.D., Kolupayeva Z.I. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2017. – № 2(111). – С.4-14.
5. *Danilov F.I., Protsenko V.S., Ubiikon' A.V.* Kinetic regularities governing the reaction of electrodeposition of iron from solutions of citrate complexes of iron (III) // *Russ. J. Electrochem.* – 2005. – Vol.41. – P.1282-1289.
6. *Nicolenco A., Tsyntsaru N., Cesiulis H.* Fe (III)-based ammonia-free bath for electrodeposition of Fe–W alloys // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – Vol.164. – P.D590-D596.
7. *Electroplating* of amorphous thin films of tungsten/nickel alloys / Younes O., Zhu L., Rosenberg Y., Shacham-Diamand Y., Gileadi E. // *Langmuir.* – 2001. – Vol.17. – P.8270-8275.
8. *Donten M., Stojek Z., Cesiulis H.* Formation of nanofibres in thin layers of amorphous W alloys with Ni, Co and Fe obtained by electrodeposition // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – Vol.150 – P.C95-C98.
9. *Electrodeposition* of CoMo and CoMoP alloys from the weakly acidic solutions / H. Cesiulis, N. Tsyntsaru, A. Budreika, N. Skridaila // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2010. – Vol.46. – P.406-415.
10. *Establishing* relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co–W alloy coatings produced from a gluconate bath / Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J., Yap G.N. // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol.55. – P.5695-5708.
11. *Bielinski D.M., Kozlowski R., Zaikov G.E.* High performance elastomer materials: an engineering approach. – CRC Press, 2014. – 292 p.
12. *Composition*, morphology, and topography of galvanic coatings Fe–Co–W and Fe–Co–Mo / Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Yu.I. // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – Vol.12. – Article No. 352.
13. *Functional* properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten / Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., Zyubanova S.I., Kolupayeva Z.I. // *Func. Mater.* – 2015. – Vol.22. – P.181-187.
14. *Capel H., Shipway P.H., Harris S.J.* Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt–tungsten and cobalt–tungsten–iron alloys // *Wear.* – 2003. – Vol.255. – P.917-923.
15. *Fullerton E.E., Jiang J.S., Bader S.D.* Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets. // *J. Magn. Mater.* – 1999. – Vol.200. – P.392-404.

Надійшла до редакції 22.02.2019

THE EFFECT OF ELECTROLYSIS MODE ON THE QUANTITATIVE AND PHASE COMPOSITION OF Fe–Co–W(Mo) COATINGS

Yu.I. Sachanova, M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, I.Yu. Yermolenko*
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»,
Kharkiv, Ukraine

* e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

The influence of the current regime and electrolysis parameters on the quantitative and phase composition and morphology of Fe–Co–W(Mo) coatings deposited from iron(III)-based citrate electrolytes was investigated. It is shown that the iron content in the Fe–Co–W coating increases from 50 to 60 at.% with an increase in the current density of both direct and pulsed current, and Fe–Co–Mo coatings are enriched with molybdenum. The use of pulsed current contributes to an increase in the atomic fraction of molybdenum from 9–11 to 12–15 at.% and a decrease in the cobalt content from 36–38 to 28–29 at.%. The total content of alloying components reaches the greatest value (53–55 at.%) at a current density of 5 A/dm² and the ratio of the pulse to pause duration of (10–20) ms/10 ms. The current efficiency of alloys electrodeposition decreases with a direct current density from 45% to 30%, but the use of pulsed mode contributes to an increase in the current efficiency up to 75%. The surface of the Fe–Co–W (Mo) coatings deposited by the pulse current becomes more uniform relative to the distribution of the alloying components, and the amount of oxygen in the alloys appreciably decreases. It was established that Fe–Co–W (Mo) coatings obtained in pulsed mode contain phases of crystalline W,

Mo and intermetallic compounds Fe₂W, in contrast to those deposited by direct current.

Keywords: electrodeposition; pulse electrolysis; tungsten; cobalt; molybdenum; ternary iron alloys; phase composition.

REFERENCES

1. Cirovic N., Spasojevic P., Ribic-Zelenovic L., Maskovic P., Spasojevic M. Synthesis, structure and properties of nickel-iron-tungsten alloy electrodeposits – part I: Effect of synthesis parameters on chemical composition, microstructure and morphology. *Science of Sintering*, 2015, vol. 47, pp. 347-365.
2. Tsyntsaru N., Bobanova J., Ye X., Cesiulis H., Dikumar A., Prosycevas I., Celis J.-P. Iron–tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate–ammonia plating baths. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, pp. 3136-3141.
3. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A., Yermolenko I. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 383, pp. 346-352.
4. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Karakurkchi A.V., Sakhnenko N.D., Kolupayeva Z.I. The electrochemical behavior of Fe³⁺–WO₄²⁻–Cit³⁻ and Fe³⁺–MoO₄²⁻–WO₄²⁻–Cit³⁻ systems. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 2, pp. 4-14.
5. Danilov F.I., Protsenko V.S., Ubiikon' A.V. Kinetic regularities governing the reaction of electrodeposition of iron from solutions of citrate complexes of iron(III). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2005, vol. 41, pp. 1282-1289.
6. Nicolenco A., Tsyntsaru N., Cesiulis H. Fe(III)-based ammonia-free bath for electrodeposition of Fe-W alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, vol. 164, pp. D590-D596.
7. Younes O., Zhu L., Rosenberg Y., Shacham-Diamand Y., Gileadi E. Electroplating of amorphous thin films of tungsten/nickel alloys. *Langmuir*, 2001, vol. 17, pp. 8270-8275.
8. Donten M., Stojek Z., Cesiulis H. Formation of nanofibres in thin layers of amorphous W alloys with Ni, Co and Fe obtained by electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, vol. 150, pp. C95-C98.
9. Cesiulis H., Tsyntsaru N., Budreika A., Skridaila N. Electrodeposition of CoMo and CoMoP alloys from the weakly acidic solutions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 46, pp. 406-415.
10. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J., Yap G.N. Establishing relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co–W alloy coatings produced from a gluconate bath. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, pp. 5695-5708.
11. Bielinski D.M., Kozlowski R., Zaikov G.E., *High performance elastomer materials: an engineering approach*. CRC Press, 2014. 292 p.
12. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Yu.I. Composition, morphology, and topography of galvanic coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12, article no. 352.
13. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., Zyubanova S.I., Kolupayeva Z.I. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten. *Functional Materials*, 2015, vol. 22, pp. 181-187.
14. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt–tungsten and cobalt–tungsten–iron alloys. *Wear*, 2003, vol. 255, pp. 917-923.
15. Fullerton E.E., Jiang J.S., Bader S.D. Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, vol. 200, pp. 392-404.