

УДК 621.357.7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

канд. хим. наук Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, канд. хим. наук Т.В. ГАЕВСКАЯ, Ю.Н. БЕКИШ
(Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск)

Показано, что в зависимости от соотношения Ni(II) и Co(II) в растворе концентрации декагидридоклозодекабората натрия ($Na_2B_{10}H_{10}$), условий электроосаждения могут быть получены сплавы на основе никеля и кобальта различного химического состава, структуры и морфологии. Введение $Na_2B_{10}H_{10}$ и увеличение его концентрации приводит к формированию более мелкозернистого пленочного покрытия и трансформации поликристаллической структуры в рентгеноаморфную. При прогреве на воздухе сплавов на основе никеля и кобальта и с увеличением концентрации кобальта в сплаве доля кристаллического никеля и кобальта уменьшается, а окисленных состояний, особенно кобальта, - увеличивается. При наличии бора в покрытии и увеличении его концентрации доля окисленных состояний никеля уменьшается и одновременно происходит образование поверхностной стеклоподобной пленки бора кобальта.

Введение. Интерес к сплавам металлов подгруппы железа значительно возрос в последнее время в связи с возможностью формирования на их основе твердых, термостойких, износо- и коррозионно-стойких материалов, магнитных нанокристаллических структур и катализаторов. Сплавы никель - кобальт нашли практическое применение в микроэлектронике и компьютерной технике в качестве основы различного типа магниторезистивных датчиков, сплавы никель - железо - в машиностроении для восстановления и упрочнения изношенных деталей машин и механизмов. Прочностные и защитные функции пленочных покрытий на основе металлов подгруппы железа могут быть повышены введением в их состав неметаллического компонента бора. Биметаллические борсодержащие сплавы на основе металлов подгруппы железа в основном получают высокотемпературными методами, такими как закалка расплава [1,2], вакуумное осаждение [2], компактирование [2, 3], борирование поверхности. Нами установлено, что борсодержащие сплавы никеля [4], кобальта [5], железа [6], никель - железа [7] могут быть получены методом низкотемпературного синтеза из водных растворов. Информация об электрохимическом осаждении сплавов никель - кобальт, их составе, структуре и проявляемых свойствах ограничена [8 - 10], а о сплавах никель - кобальт - бор отсутствует.

Цель данной работы состояла в исследовании особенностей электрохимического осаждения пленочных покрытий никель - кобальт и никель - кобальт - бор, выявлении факторов, определяющих их химический и фазовый состав, изучении структуры и структурно-фазовых превращений, протекающих при термообработке, установлении взаимосвязи между структурой и свойствами пленочных покрытий.

Методика эксперимента. Осаждение сплавов Ni - Co и Ni - Co - B осуществляли на медную поверхность из сульфатно-хлоридных электролитов в интервале температур 15...60 °С, катодной плотности тока 0,5...4,5 А/дм², рН раствора 3...5. При получении пленочных покрытий на основе никеля и кобальта общая концентрация ионов Ni(II) и Co(II) в растворе оставалась постоянной и составляла 1,0 моль/л (при увеличении концентрации Co(II) в растворе соответственно уменьшали концентрацию Ni(II)). В качестве борсодержащего соединения использовали декагидридоклозодекаборат натрия ($Na_2B_{10}H_{10}$) в интервале концентраций $6,0 \cdot 10^{-4}$... $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Химический состав сплавов Ni - Co и Ni - Co - B определяли рентгенофлуоресцентным методом. Исследование состава и структуры поверхностных слоев пленочных покрытий проводили на электронном оже-спектрометре НУИ-660 (Perkin-Elmer) и сканирующем электронном микроскопе LEO-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec Edwih. Вакуум в аналитической камере составлял $1 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. Профили концентраций элементов по глубине были получены в процессе травления образцов ионами аргона на глубину до 3 мкм. Микроструктуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм проводили на приборе Дрон-3 на CoKa-излучении ($\lambda = 0,1789$ нм) в интервале углов $2\theta = 26 \dots 100$ град при скорости записи 1 град/мин. Расчет параметров кристаллической решетки выполнен с использованием аппроксимирующей функции Коши. Прогрев образцов проводили на воздухе при 850 °С в течение 2 ч. Микротвердость покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 100 г; переходное электрическое сопротивление - методом амперметра-вольтметра при постоянном токе 50 мА и нагрузке 40 г. Относительная погрешность измерений не превышала 5 %.

Результаты и их обсуждение. На первом этапе исследования стояла задача выбора состава электролита, позволяющего осуществить осаждение пленочного покрытия никель - кобальт. Следует отметить, что при соотношении концентрации компонентов Ni(II)/Co(II) < 1 плотных гальваноосадков с хорошей адгезией к подложке получить не удалось, при соотношении Ni(II)/Co(II) > 1 были получены сплавы никель - кобальт в виде плотных пленочных покрытий.

Установлено, что химический состав сплавов Ni - Co зависит от соотношения Ni(II)/Co(II) в электролите, катодной плотности тока и температуры осаждения. С ростом концентрации Co(II) от 0,1 до 0,5 моль/л (или уменьшении соотношения Ni(II)/Co(II) от 9 до 1) содержание кобальта в покрытии увеличивается от 30 до 90 ат. % (рис. 1), причем у основания подложки, согласно данным оже-спектроскопии, зафиксировано большее содержание никеля, чем в поверхностном слое покрытия. Данные химического анализа сплавов свидетельствуют о том, что в процентном отношении кобальта включается больше в покрытие, по отношению к его процентному содержанию в растворе. Эти данные согласуются с результатами работ [8, 9], авторы которых также отмечают аномальное осаждение сплава Ni - Co, когда менее благородный металл, кобальт, восстанавливается предпочтительнее, чем более благородный, никель.

С использованием методов линейной вольт-амперометрии и гальваностатики предложена следующая последовательность стадий процесса [10]: первоначально осаждается никель, так как его разряд наблюдается при более положительном потенциале, чем кобальт. На свежесозданной поверхности никеля происходит адсорбция ионов Co(II) и одновременно протекают два параллельных конкурирующих процесса - осаждение никеля, которому препятствует наличие в растворе ионов Co(H), и осаждение кобальта, которое протекает с большей скоростью, чем осаждение никеля. Увеличение катодной плотности тока от 0,5 до 4,5 А/дм² приводит к уменьшению количества осажденного с никелем кобальта от 52 до 12 ат. %, а увеличение температуры от 15 до 60 °С, наоборот, к его увеличению от 22 до 35 ат. % (см. рис. 1). В качестве оптимальных условий электроосаждения пленочного покрытия никель-кобальт были выбраны: $i_k = 2$ А/дм², $T = 30$ °С, $pH = 4,0$, при этом получены осадки с содержанием кобальта в сплаве ~30 ат. % (Ni₇₀Co₃₀). Скорость осаждения сплава Ni₇₀Co₃₀ составляет 24...28 мкм/ч, практически не изменяется с ростом температуры, pH и соотношения концентраций ионов Ni(II)/Co(II); выход по току во всем диапазоне исследуемых переменных составляет 93...97 %.

При введении в электролит Na₂B₁₀H₁₀ увеличении его концентрации от 6,0·10⁻⁴ до 1,2·10⁻² моль/л количество соосажденного с никелем кобальта уменьшается от 23 до 16 ат. %, а содержание бора в покрытии увеличивается от 3 до 8 ат. % (рис. 2).

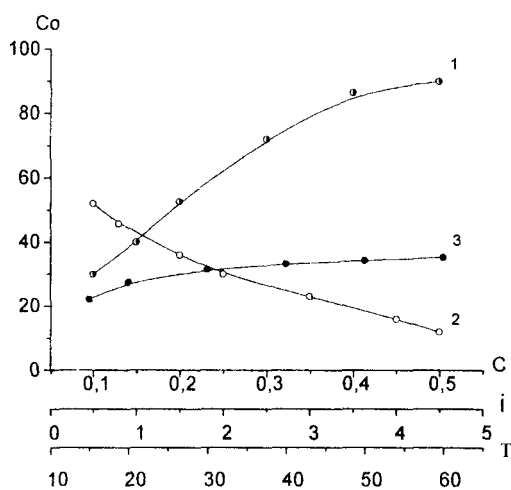


Рис. 1. Зависимость содержания кобальта (ат. %) в покрытиях Ni - Co от концентрации Co(II) (моль-л⁻¹) в электролите (1), плотности катодного тока i (А/дм²) (2), температуры осаждения T (°C) (3)

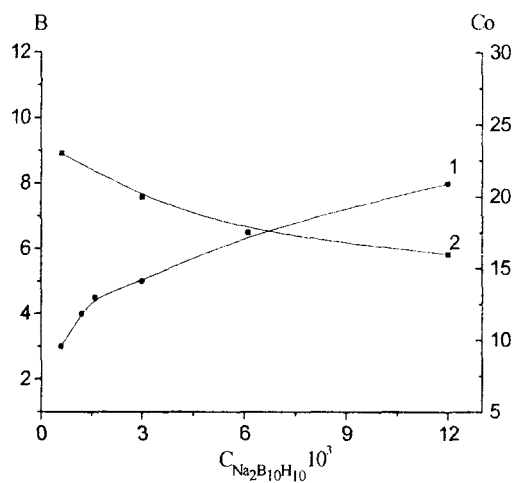


Рис. 2. Зависимость содержания бора (ат. %) (1) и кобальта (ат. %) (2) в пленочных покрытиях Ni - Co - B от концентрации декагидридоклозодекабората натрия (моль/л); Ni(II)/Co(II) = 9; $i_k = 2$ А/дм²; $T = 30$ °C; $pH = 4$

Методом рентгенофазового анализа показано, что при содержании кобальта в сплаве до 52 ат. % формируются осадки со структурой кристаллического никеля, типом решетки (гранцентрированной кубической), параметром a элементарной ячейки, соответствующим справочному ($a = 0,3517$ нм). Кристаллиты преимущественно ориентированы по направлению Ni(III) и имеют размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) 20...40 нм (таблица). Тот факт, что при содержании кобальта в сплаве до 52 ат. % и по мере роста толщины пленки до 20 мкм и более тип элементарной ячейки остается гранцентрированной кубической, может быть обусловлен первоначальным преимущественным осаждением никеля на поверхности подложки. В дальнейшем из-за близости размеров радиусов атомов Ni ($r = 0,1246$ нм) и Co ($r = 0,125$ нм) взаимное замещение атомов Ni в ГЦК-решетке на атомы Co не приводит к изменению

параметра решетки и ее структурного типа, а лишь к уменьшению ОКР. Сплавы, содержащие 81 ат. % кобальта и более, имеют структуру α -Co, тип решетки гексагональный, параметры элементарной ячейки $a = 0,2501$ нм и $c = 0,4062$ нм, текстурированы по направлению Co(110), имеют форму вытянутых дисков длиной 40 нм и шириной 20 нм.

По литературным данным [6, 11], при формировании гальваноосадков чистого кобальта может происходить образование двух фаз - устойчивой при низких температурах фазы α -Co с гексагональной решеткой и неустойчивой фазы ρ -Co - с гранецентрированной кубической решеткой. Однако по мере эпитаксиального роста кобальтового покрытия толщиной до 20 мкм неравновесная ρ -фаза переходит в равновесную α -фазу [12].

Проведенное исследование показало, что соосаждение небольших количеств бора (до 5 ат. %) со сплавом никель - кобальт приводит к уменьшению размеров ОКР от 20...40 до 4...5 нм. Увеличение содержания бора в сплаве до 8 ат. % приводит к трансформации поликристаллической структуры в рентгеноаморфную (см. таблицу).

Данные сканирующей электронной микроскопии подтверждают данные рентгенофазового анализа и наглядно демонстрируют, что с увеличением содержания кобальта в покрытии Ni - Co от 30 до 52 ат. % наблюдается уменьшение размеров зерен и увеличение их однородности (рис. 3, а...б). При содержании кобальта в покрытии больше 80 ат. % структура последнего изменяется - вместо мелких зерен округлой огранки наблюдаются более крупные зерна вытянутой формы (рис. 3, в). Включение бора в покрытие Ni - Co приводит к дальнейшему измельчению зерна и формированию более плотных и однородных сплавов Ni - Co - B (рис. 3, г).

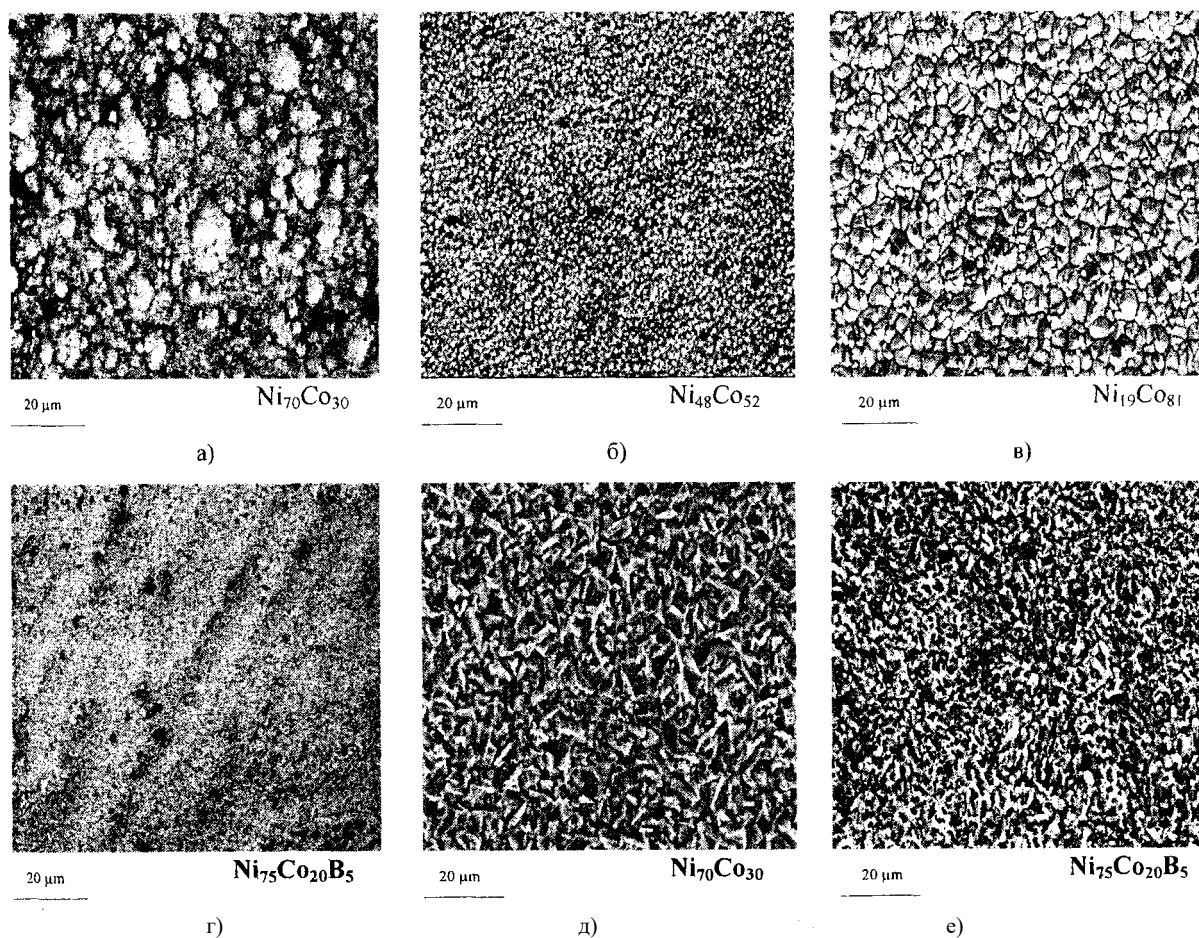


Рис. 3. Морфология поверхности покрытий: Ni - Co (а...в, д); Ni - Co - B (г, е) до прогрева (а...г) и после прогрева (д, е) ($T = 850$ °C)

Прогрев покрытий на основе никеля и кобальта на воздухе при $T = 850$ °C в течение 2 ч приводит к рекристаллизации никеля, увеличению размеров ОКР для сплавов Ni - Co до 50...70 нм, Ni - Co - B - до 20...30 нм, изменению химического и фазового составов (см. таблицу). Для сплавов Ni - Co с увеличением

концентрации кобальта доля кристаллических фаз ГЦК-никеля и р-Со уменьшается вплоть до полного исчезновения для сплава $Ni_{19}Co_{81}$ а доля окисленных состояний NiO , Co_3O_4 , $NiCoO_2$ увеличивается. Обращает на себя внимание тот факт, что доля окисленных состояний кобальта для всех сплавов больше доли окисленных состояний никеля. Это может быть обусловлено менее устойчивым положением атомов кобальта в кристаллической решетке никеля, облегченным выходом его при прогреве из глубины слоя на поверхность и последующим окислением кислородом воздуха. При наличии бора в покрытии и увеличении его концентрации доля окисленных состояний никеля и кобальта (NiO , $NiCoO_2$) при прогреве уменьшается до 2...3 %, доля кристаллических фаз ГЦК-никеля и р-Со увеличивается до 80...83 %, на поверхности покрытия появляется стеклоподобная пленка бората кобальта $Co_3(BO_3)_2$ (см. таблицу). Размеры зерен покрытий Ni - Co - B, независимо от количества соосажденного бора, после термообработки и протекания рекристаллизационных процессов и фазовых превращений остаются меньшими по сравнению с покрытиями Ni - Co (см. рис. 3, д, е).

Структура, химический и фазовый состав пленочных покрытий никель – кобальт
и никель – кобальт – бор до и после прогрева

Химический состав покрытий	Структура и фазовый состав покрытий				
	до прогрева		после прогрева		
	Тип решетки	ОКР, нм	Доля Ni-ГЦК и β-Со, %	ОКР, нм	Химический состав оксидов
$Ni_{70}Co_{30}$	Ni-ГЦК	30...40	70	60...70	13 % NiO, 14 % Co_3O_4 , 4 % $NiCoO_2$
$Ni_{48}Co_{52}$	Ni-ГЦК	20...30	40	50...60	20 % NiO, 30 % Co_3O_4 , 10 % $NiCoO_2$
$Ni_{19}Co_{81}$	Со-ГПУ (α-Со)	–	–	–	75 % Co_3O_4 , 25 % (NiO, $NiCoO_2$)
$Ni_{74}Co_{23}B_3$	Ni-ГЦК	5...7	80	20...30	20 % (NiO, Co_3O_4 , $NiCoO_2$)
$Ni_{75}Co_{20}B_5$	Ni-ГЦК	4...5	83	20...30	14...15 % $Co_3(BO_3)_2$, 2...3 % (NiO, $NiCoO_2$)
$Ni_{76}Co_{16}B_8$	Рентгеноаморфная				

Микротвердость (H_{100}) покрытий Ni – Co составляет 4 ГПа, Ni – Co – B – 6...8 ГПа, в зависимости от содержания в них неметаллического компонента. Наиболее высокие значения микротвердости имеют покрытия с содержанием бора 5 ат. % и ОКР 4...5 нм, занимающие промежуточное положение между поликристаллическими и рентгеноаморфными. Прохождение микротвердости через максимальное значение при концентрации бора 5 ат. %, по-видимому, связано с тем, внедряясь в кристаллическую решетку никеля, он вызывает ее локальные искажения, приводя к снижению подвижности дислокаций, и, следовательно, способствует упрочнению сплава. Некоторое снижение микротвердости при более высоком содержании бора, вероятно, связано с более равномерным распределением бора по всему объему покрытия и, соответственно, уменьшением разницы концентрации бора в дефектах и совершенных областях решетки, что приводит к ослаблению блокировки дислокаций.

Прогрев покрытий Ni - Co и Ni - Co - B при 300 °С в течение 1 ч в инертной атмосфере аргона приводит к росту микротвердости от 6 ГПа в отсутствие бора до 7,5... 12 ГПа в его присутствии. Обусловлен рост микротвердости при прогреве упорядочением структуры сплавов, образованием фаз боридов никеля и кобальта.

Покрытия Ni - Co и Ni - Co - B поликристаллической структуры имеют низкие значения переходного электрического сопротивления (2...3,5 мОм) и обеспечивают высокую тепло- и электропроводность. Рентгеноаморфные сплавы Ni - Co - B характеризуются переходным сопротивлением примерно 10...12 мОм.

Нанесение борсодержащих сплавов на основе никеля и кобальта на ламели холодильных устройств, используемых в производстве стеклонитей на ОАО «Полоцк-Стекловолокно», позволит улучшить качество стеклонитей, обеспечить более стабильную и длительную работу подфиллерных холодильников, снизить себестоимость выпускаемой продукции.

Выводы

1. Впервые установлено, что рентгеноаморфные пленочные покрытия Ni - Co - B могут быть получены методом низкотемпературного электрохимического осаждения из водных растворов.

2. Показано, что в зависимости от соотношения Ni(II) и Co(II) в растворе концентрации $Na_2B_{10}H_{10}$ и условий электроосаждения могут быть получены сплавы на основе никеля и кобальта различного хи-

мического состава, структуры и морфологии. При увеличении содержания бора в пленочных покрытиях поликристаллическая структура сплава трансформируется в рентгеноаморфную.

3. Термообработка борсодержащих сплавов на основе никеля и кобальта приводит к образованию стеклоподобной пленки бората кобальта на поверхности покрытия и существенному уменьшению доли окисленных состояний никеля и кобальта в объеме покрытия.

4. Пленочные покрытия Ni - Co - B характеризуются достаточно высокими значениями микротвердости, возрастающими при прогреве в 1,5...2 раза, низкими значениями переходного электрического сопротивления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических материалов. - М: Наука, 1987. -205 с.
2. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные материалы. - М.: Металлургия, 1987. - 538 с.
3. Дураченко А.М., Скворцова И.Б., Щербаков А.И. // Защита металлов. - 1998. - Т. 34, № 4. - С. 371 - 375.
4. Gaevskaya T.V., Novotortseva I.G., Tsybul'skaya L.S. // Metal Finishing. - 1996. - V. 94, № 6. - S. 100 - 103.
5. Гаевская Т.В., Ракович Е.В., Бабицкая Л.С. // Вестник Белорусского ун-та. Сер. 2. - 2002. - № 2. - С. 3-6
6. Ракович Е.В., Гаевская Т.В., Свиридов В.В. // Журнал прикладной химии. - 2000. - Т. 73, Вып. 7. - С. 1103 - 1108.
7. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В. // Журнал прикладной химии. - 2000. - Т. 73, Вып. 5. - С. 750 - 753.
8. Abd. El-Rehim S.S., Abd. El-Halim A.M., Osman M.M. // J. Appl. Electrochem. - 1985. - V. 15. - P. 107-111.
9. Fan Ch., Piron D.L., Meilleur M., Marin L.P. // Can. J. Chem. Eng. - 1993. - V. 71. - P. 47 - 51.
10. Gomes E., Ramirez J., Valles E. // J. Appl. Electrochem. - 1998. - V. 28. - P. 71 - 79.
11. Перельман Ф.Б., Зворыкин А.С. Кобальт и никель. - М.: Наука, 1975. - 215 с.
12. Касюкович О.И., Федосюк И.М., Точицкий Т.А. // Поверхность. - 2000. - № 3. - С. 84 - 89.