

УДК 544.654.2

**Н. В. Богомазова**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **Е. И. Филь**, студент (БГТУ);  
**И. М. Жарский**, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ)

### ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ СПЛАВОВ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Исследованы процессы электроосаждения многокомпонентных сплавов на основе никеля и/или кобальта с включением неметаллических компонентов из сложных электролитов, содержащих лимонную или яблочную кислоту. Подтверждено, что снижение устойчивости образующихся комплексов металлов приводит к увеличению выхода по току металлических компонентов. Использование малатных комплексных электролитов позволяет подавить проявление эффекта аномального соосаждения никеля и кобальта в сплав. Электроосаждение никелевых или кобальтовых сплавов из цитратных электролитов сопровождается сверхстехиометричным соосаждением неметаллических компонентов, в частности фосфора.

Electrodeposition of multicomponent nickel and/or cobalt alloys with nonmetallic inclusion from the complex electrolyte containing citric or malic acid has been investigated. It is confirmed that the decrease in the stability of formed metal complexes provides an increase in metal current efficiency. The use of malate complex electrolyte allows it to diminish the effect of nickel and cobalt anomalous codeposition. Nickel-cobalt alloy electrodeposition from citrate electrolyte is accompanied by an overstoichiometric electrodeposition of nonmetallic component, in particular phosphorus.

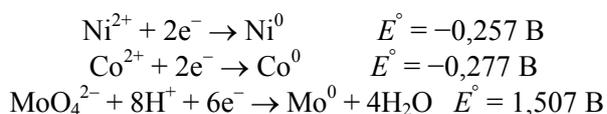
**Введение.** Одним из наиболее перспективных направлений научно-технического развития современных гальванических процессов является замена индивидуальных металлических покрытий многокомпонентными сплавами, включающими несколько металлических и/или неметаллических компонентов. В сравнении с чистыми металлами сплавы обладают более широким спектром физико-химических свойств. Кроме того, при совместном катодном восстановлении возможно электроосаждение компонентов, которые не выделяются в виде чистых металлов, например, W или Mo [1]. Однако процессы управляемого электроосаждения сплавов гораздо сложнее нанесения индивидуальных металлов. Экспериментальные результаты по получению и исследованию многокомпонентных катодных слоев не всегда соответствуют теоретическим закономерностям, что повышает значимость практических данных о влиянии условий осаждения на свойства покрытий различного состава.

Наша работа посвящена изучению процессов электрохимического получения многокомпонентных сплавов на основе металлов группы железа, включающих неметаллические компоненты. В качестве объектов исследования выбраны две системы:

- 1) четырехкомпонентные сплавы на основе никеля или кобальта (Ni-Mo-P-S или Co-Mo-P-S);
- 2) трехкомпонентные сплавы на основе никеля и кобальта (Ni-Co-P).

Общей особенностью данных сплавов является незначительное присутствие неметаллических компонентов. Однако с точки зрения особенностей соосаждения металлических компо-

нентов указанные сплавы существенно отличаются. Сплавы первого типа содержат молибден, который не осаждается на катоде индивидуально и в то же время сильно отличается от основного металла сплава (Ni или Co) по значению стандартного электродного потенциала:



Сплавы второго типа содержат металлические компоненты, очень близкие по положению в ряду напряжения металлов, что является наиболее благоприятным случаем для детерминированного осаждения сплава. С технологической точки зрения исследованные нами сплавы объединяло присутствие в электролите лиганда органической природы, а также пониженная температура осаждения в сравнении с традиционным электролитом Уоттса.

Потенциальные области применения полученных нами сплавов отличались. Сплавы Ni-Mo-P-S или Co-Mo-P-S после осаждения использовались в качестве электрокатализаторов электрохимического получения водорода, сплавы Ni-Co-P осаждались на медные подложки в качестве микромонтажных покрытий при производстве полупроводниковых электронных приборов. Однако в обоих случаях целью исследований было изучение закономерностей получения качественных сплавных покрытий заданного состава при пониженной температуре из электролита, не содержащего традиционной буферной добавки (борной кислоты), на применение которой с 2004 г. в Европе введены ограничения.

**Основная часть.** Электроосаждение сплавов осуществлялось в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 1–2 А/дм<sup>2</sup> и температуре 20–30°C из комплексных электролитов (рН 4–6) на медные подложки. В качестве комплексообразующих и одновременно буферизирующих добавок были выбраны нетоксичные карбоновые кислоты (трехосновная лимонная и двухосновная яблочная), относящиеся к 4 классу опасности по классификации вредных веществ. При этом сплавы системы Ni-Mo-P-S или Co-Mo-P-S осаждались из цитратных электролитов (табл. 1), а сплавы системы Ni-Co-P – из малатных электролитов (табл. 2). Как видно из приведенных данных, использованные электролиты практически не отличались содержанием металлических ионов, а также концентрацией фосфорсодержащего компонента (гипофосфита натрия). Существенное отличие цитратного и малатного электролитов по концентрации органического лиганда связано с необходимостью обеспечения оптимального значения рН электролита, которое для молибденсодержащих сплавов приближалось к 6, а для никель-кобальтовых покрытий имело более низкое значение 4–5.

Таблица 1  
Состав цитратных электролитов для осаждения покрытий на основе Ni или Co

Компонент покрытия	Компонент электролита	
	Природа	Концентрация, моль/л
Ni	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,2
Co	CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,2
Mo	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,02
P	Na <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0,02
S	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	10 <sup>-4</sup>
–	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0,28

Таблица 2  
Состав малатных электролитов для осаждения покрытий на основе Ni и Co

Компонент покрытия	Компонент электролита	
	Природа	Концентрация, моль/л
Ni	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,18
Co	CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,08
P	Na <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	0,02
–	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	0,05

Как видно из приведенных данных, для многокомпонентных сплавов, полученных из цитратного электролита (рис. 1, сплавы 1–4), выход по току металлов был значительно ниже,

чем из малатного электролита (рис. 1, сплавы 5, 6). Такое низкое значение выхода по току металлов в цитратном электролите, вероятно, обусловлено рядом факторов.

ВТ, %

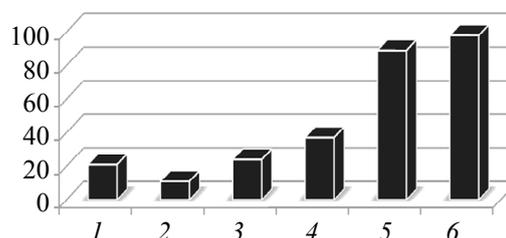


Рис. 1. Выход по току металлов для сплавов: 1 – Co-Mo; 2 – Co-Mo-P-S; 3 – Ni-Mo; 4 – Ni-Mo-P-S; 5 – Ni-Co; 6 – Ni-Co-P

Во-первых, при использовании лигандов сложного состава характерно снижение выхода по току металлов в сравнении с простыми электролитами [2]. Во-вторых, в сплавы этой системы соосаждался молибден, который, с одной стороны, характеризуется низким электрохимическим эквивалентом и, с другой стороны, значительно снижает перенапряжение параллельного процесса выделения водорода на катоде [3]. Однако для комплексного малатного электролита нами зафиксирован высокий выход по току металлов для никель-кобальтовых сплавов даже при комнатной температуре. Это может быть обусловлено благоприятными термодинамическими характеристиками пары Ni-Co, но вместе с тем, очевидно, связано с хорошими буферизирующими свойствами яблочной кислоты в электролите для осаждения металлов группы железа, несмотря на пониженное значение рН малатного электролита, а также с низкой стойкостью малатных комплексов в сравнении с цитратными. Соосаждение неметаллических компонентов в сплавы во всех случаях приводило к уменьшению выхода по току металлов (рис. 1, сплавы 2, 3, 5). Наиболее сильное снижение выхода по току зафиксировано для сплава Co-Mo-P-S (на 48% в сравнении с Co-Mo), несколько меньше – для сплава Ni-Mo-P-S (на 35% в сравнении с Ni-Mo) и совсем незначительно – для сплава Ni-Co-P (на 9% в сравнении с Ni-Co).

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 2) наиболее развитая поверхность с округлыми полидисперсными зёрнами характерна для сплава Co-Mo-P-S. Сплавы на основе никеля имели более сглаженную поверхность независимо от природы комплексообразователя. Однако сплавы Ni-Co-P характеризовались повышенной трещиноватостью в сравнении со сплавами Ni-Mo-P-S. Причем для индивиду-

альных никелевых покрытий, полученных из малатных электролитов, растрескивание практически не наблюдалось. Следует отметить, что повышенный выход по току для сплава Ni-Co-P, а также результаты других исследований [4] указывают на благоприятное влияние Co на микроструктуру никель-кобальтовых сплавов за счет снижения процессов наводороживания поверхности покрытия и уменьшения внутренних напряжений в его структуре. Причина зафиксированной нами склонности к микрорастрескиванию визуально качественных покрытий Ni-Co-P может быть связана с уменьшением катодной поляризации при осаждении никелевого сплава за счет кобальта, характеризующегося пониженным перенапряжением кристаллизации.

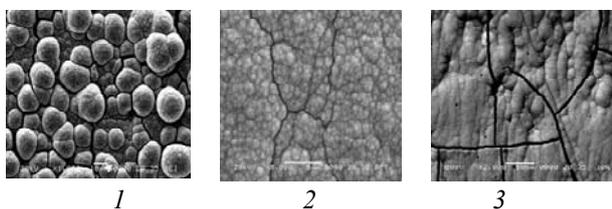


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности сплавов (толщина покрытий 2–3 мкм): 1 – Co-Mo-P-S; 2 – Ni-Mo-P-S; 3 – Ni-Co-P

Химический состав электроосажденных покрытий исследовался с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Результаты анализа (рис. 3) указывают на то, что соосаждение металла и неметалла в изученных системах протекало по-разному. При осаждении из цитратных электролитов доля основного металла в сплаве составляла 85% как для Co, так и для Ni. В малатном электролите при близкой концентрации соли никеля содержание основного металла в сплаве составило только 75%, что, вероятно, обусловлено более интенсивным соосаждением второго металла, поскольку кобальт и молибден существенно отличаются величиной катодной поляризации. Обращает на себя внимание очень низкое содержание молибдена в никелевом сплаве по сравнению с кобальтовым сплавом. Такой результат согласуется с адсорбционно-пленочной гипотезой соосаждения тугоплавких металлов в сплав, согласно которой обогащение кобальтовых сплавов в сравнении с никелевыми объясняется повышенной адсорбционной емкостью гидрооксосоединений кобальта [2]. Для сплава Ni-Mo-P-S, полученного из цитратного электролита, нами зафиксировано наибольшее содержание (14 ат. %) неметаллического компонента (фосфора) в покрытии. Это может быть связано с повышенной каталитической актив-

ностью никеля в процессе химического восстановления гипофосфит-иона в прикатодном пространстве, что могло оказать доминирующее влияние при осаждении сплава в условиях затрудненного восстановления молибдат-ионов на поверхности осаждаемого покрытия.

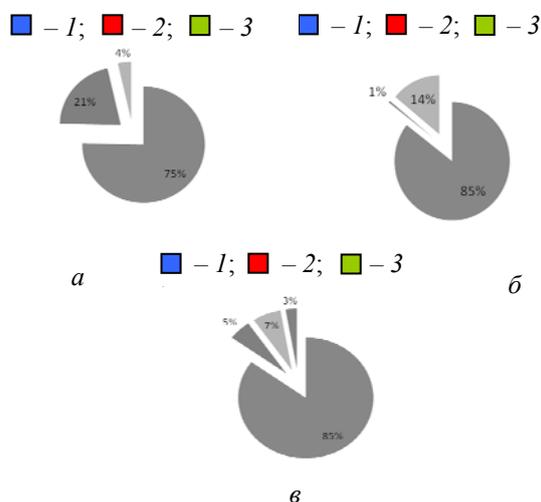


Рис. 3. Химический состав электроосажденных сплавов Ni-Co-P (а), Ni-Mo-P-S (б), Co-Mo-P-S (в): 1 – основной металл (Ni для а и б; Co для в); 2 – соосажденный металл (Co для а; Mo для б и в); 3 – соосажденный неметалл P; 4 – соосажденный неметалл S

Для анализа характера соосаждения различных компонентов в сплавное покрытие мы использовали значения коэффициентов включения, рассчитанные по соотношению

$$K_i = \frac{\omega_c}{\omega_{эл}}$$

где  $\omega_c$  – содержание  $i$ -го компонента в сплаве, ат. %;  $\omega_{эл}$  – содержание соответствующего источника компонента в электролите, мол. %.

При анализе значений коэффициентов включения отдельных компонентов в сплав необходимо учитывать как значения равновесных электродных потенциалов соответствующих процессов, так и особенности поляризационных явлений в применяемых электролитах. С точки зрения практического использования для управляемого осаждения сплавов характерным значением является  $K = 1$ , что наиболее удобно для обеспечения заданного состава сплава. В проведенных экспериментах коэффициент включения, близкий к 1 (табл. 3), зафиксирован для основного металла в сплавах Co-Mo-P-S (цитратный электролит) и Ni-Co-P (малатный электролит). В наших исследованиях не нашли подтверждения теория аномального соосаждения никель-кобальтовых сплавов [5], согласно

которой в сплав преимущественно осаждается менее благородный металл, т. е. кобальт. Пониженный коэффициент включения кобальта в сплав Ni-Co-P, вероятно, обусловлен влиянием параллельного соосаждения фосфора, для которого коэффициент включения превысил значение, равное единице. Данные по включению неметаллического компонента на примере фосфора указывают на облегченное восстановление гипофосфит-иона в цитратном электролите, для которого относительное содержание фосфора в сплаве во много раз (8–12) превышало его содержание в электролите независимо от природы основного металла.

Таблица 3

**Коэффициенты включения компонентов в электроосажденные сплавы**

Природа сплава	Коэффициент включения			
	Ni	Co	Mo	P
Co-Mo-P-S	–	1,01	0,59	8,51
Ni-Mo-P-S	0,75	–	0,05	12,62
Ni-Co-P	0,97	0,83	–	1,13

Анализируя совокупность данных по коэффициентам включения компонентов в сплавы для различных электролитов, необходимо учитывать, что, с одной стороны, более благородный металл (в нашем случае никель) обычно образует более прочные комплексы, а, с другой стороны, цитратные комплексы более устойчивы, чем малатные. Эти особенности в наших экспериментах подтверждаются данными для основного металла в цитратном электролите (табл. 4), а также данными для никеля в разных электролитах (выделенные ячейки табл. 4).

Таблица 4

**Данные о характере включения компонентов в сплав при использовании различных лигандов**

Компонент покрытия	Природа электролита	
	цитратный	малатный
Ni	<1	>1
Co	>1	<1
P	>1	<1

**Заключение.** Исследования процессов электроосаждения многокомпонентных сплавов на основе никеля и/или кобальта с включением неметаллических компонентов из сложных электролитов, содержащих в качестве комплексообразующей и буферизирующей добавки лимонную или яблочную кислоту, позволили определить условия осаждения сплавных покрытий Co-Mo-P-S, Ni-Mo-P-S, Ni-Co-P толщиной 2–3 мкм при пониженной плотности тока и невысокой температуре порядка 20–30°C.

Подтверждено, что снижение устойчивости образующихся комплексов осаждающихся металлов обуславливает увеличение выхода по току металлических компонентов. Использование малатных комплексных электролитов позволяет подавить проявление эффекта аномального соосаждения никеля и кобальта в сплав.

Электроосаждение многокомпонентных никелевых или кобальтовых сплавов из цитратных электролитов сопровождается сверхстехиометричным соосаждением неметаллических компонентов, в частности фосфора.

### Литература

1. Brenner, A. *Electrodeposition of Alloys* / A. Brenner. – New York: Academic Press, 1963. – Vol. 2. – 586 p.
2. Электроосаждение сплава кобальт-молибден из аммиачно-цитратного электролита / В. В. Кузнецов [и др.] // *Электрохимия*. – 2007. – № 3. – С. 367–372.
3. Электродокаталитические свойства осадков сплава кобальт-молибден в реакции выделения водорода / В. В. Кузнецов [и др.] // *Электрохимия*. – 2008. – № 12. – С. 1449–1457.
4. Грабчиков, С. С. Аморфные электролитически осажденные металлические сплавы / С. С. Грабчиков. – Минск: Издат. центр БГУ, 2006. – 188 с.
5. Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits / W. Liping [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 242. – P. 326–332.

Поступила 03.03.2013