

Винахід належить до галузі нанесення металевих покриттів електролітичним методом, а саме до області отримання плівок з аморфною та мікрокристалічною структурою і може бути використаний в гальванічних цехах практично всіх підприємств.

Вдосконалення способів осадження металічних, особливо аморфних та мікрокристалічних плівок викликано необхідністю подальшого покращення якості плівок, інтенсифікації технологічних процесів, економії електролітичних компонентів, підвищення продуктивності і покращення екологічного стану в гальванічних цехах.

Відомий спосіб отримання аморфних плівок сплаву кобальт-фосфор (Co-P) (Бондарь В.В., Полукаров Ю.М., Мельникова М.М. Способ электролитического осаждения Co-P. - А. с. №377433 от 22.05.65. Опубл. 17.04.73, бюллетень №18), в якому осадження здійснюється постійним струмом густиною 1-10А/дм² з електроліту слідууючого складу г/л: CoCl - 100-200; гіпофосфіт натрію - 5-50; KF - 1-5; соляна кислота - 0.1-1; температура 20-50°C. Аморфізація сплаву Co-P досягається за рахунок введення гіпофосфіту натрію. В залежності від вмісту останнього, при всіх інших умовах осадження, сплави Co-P може мати кристалічну структуру, аморфну або структуру, яка складається з аморфної і кристалічної фаз. Введення домішки KF сприяє покращенню електропровідності електроліту і збільшує розсіюючу здатність електроліту.

До недоліків цього способу слід віднести слідує:

- для отримання аморфної чи рідиноподібної структури в сплавах Co-P з електроліту температурою близько 18-20°C потрібно вводити в електроліт високо кошовну аморфізуючу добавку - гіпофосфіт натрію, не менше 12г/л. Підвищення температури електроліту з однієї сторони приводить до зниження концентрації гіпофосфіту натрію до 5г/л, але з іншої сторони вимагає додаткових витрат на підігрівання ванни, збільшення середньої густини струму і приводить до погіршення екологічної обстановки в гальванічних цехах підприємств.

- використання постійного струму сприяє формуванню в гальванічних плівках Co-P великих внутрішніх напруг і не дає можливості підвищити середню густину струму, щоб інтенсифікувати процес отримання плівок Co-P.

Найбільш близьким по технічній сутності і досягнутому позитивному результату є спосіб електролітичного осадження сплаву кобальт-фосфор (Заблудовський В.О., Штапенко Е.П., Грібок В.С., Гулівець О.М., Ганич Р.П., Гаджілов М.В. Спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів кобальт-фосфор", опубл. 17.03.2003, бюл. №3. Суть винаходу: осадження аморфних сплавів кобальт-фосфор із розчину електроліту проводять імпульсним струмом шпаруватістю $Q \geq 16$ при частотах слідування імпульсів $f \leq 100$ Гц із електроліту, що містить гіпофосфіт натрію 3-4г/л.

До недоліків цього способу слід віднести слідує: можливість формування в плівках тільки монослойної структури, незадовільні магнітні властивості.

Технічною задачею, що вирішується винаходом, є покращення міцних корозійних властивостей за рахунок багатошарової структури, одержання плівок із заданими магнітними властивостями.

Спосіб електролітичного осадження багатошарових сплавів кобальт-фосфор імпульсним струмом із електроліту, що містить гіпофосфіт натрію 3-4г/л, відрізняється тим, що осадження проводять пачками імпульсного струму, що чергуються, частотою $f=30-50$ Гц та шпаруватістю імпульсів струму у непарних пачках $Q \leq 4$, у парних пачках - $Q \geq 16$.

Приклад виконання способу.

Для отримання плівок Co-P, використовували електроліт з домішкою - гіпофосфіт натрію. Склад електроліту, г/л: CoSO₄·7H₂O - 300; H₃BO₃ - 30; H₂SO₄ - 2; NaH₂PO₂ - 2-50; pH=2-2.5. Ця домішка є джерелом фосфору для з'єднання Co-P. В залежності від концентрації гіпофосфіту натрію структура плівок Co-P може змінюватися від кристалічної до аморфної. В раніше відомих способах осадження здійснювалося постійним чи імпульсним струмом. Необхідна кількість фосфору для утворення аморфних структур досягалась підвищенням концентрації гіпофосфіту натрію, збільшенням середньої густини струму або збільшенням температури електроліту для постійного струму чи зміною шпаруватості та частоти для імпульсного струму.

Застосування імпульсного струму, який характеризується великими густинами струму в імпульсах, великими значеннями пересичення на фронті кристалізації і великими швидкостями зміни пересичення на фронті кристалізації сприяє тому, що процес кристалізації проходить в сильно не рівноважних умовах.

В залежності від частоти (f) і шпаруватості імпульсів струму (Q) при осадженні з електроліту одного складу на фронті кристалізації досягаються різні значення пересичення і швидкості його зміни. Тому в залежності від частоти і шпаруватості змінюється і структура електролітичних плівок. В таблиці 1 наведені дані про структуру плівок Co-P, отриманих при різних частотах і шпаруватостях імпульсів струму.

Для одержання багатошарових плівок використовували програмний імпульсний струм. Виконання такої програми досягалось використанням імпульсного струму частоти 30Гц зі шпаруватістю імпульсів 32 для непарних пачок імпульсів і уніполярного струму частоти 30Гц зі шпаруватістю 2 для парних пачок імпульсів струму.

Під час дії непарної пачки імпульсів струму катодна поляризація досягала 0,84В зі швидкістю 300 В/с, а потім скидалася до нуля зі швидкістю 500В/с, а під час дії парної пачки імпульсів струму катодна поляризація досягала 0,36В зі швидкістю 20В/с. Вищевказана програма забезпечувала формування аморфної структури під час дії непарної пачки і кристалічної фази під час дії парної пачки. У результаті формувалися плівки, що складаються із шарів, що чергуються. Товщина кожного шару залежала від часу дії пачки імпульсів струму і від виходу по струму (ВТ) для кожних умов. Для непарних пачок ВТ 50-60%, для парних - ВТ 80-90%, теоретична швидкість осадження 3,4нм/с.

Таблиця 1

Структура плівок Co-P отриманих імпульсним струмом				
Шпаруватість	Частота імпульсів струму (f), Гц			
	30	100	500	1000
2	К	К	К	К

16	A+K	A+K	K	K
32	A	A	A+K	A+K

A+K - спільне існування аморфної і кристалічної фаз

Дослідження магнітних властивостей у плівках, отриманих по раніше відомих способах, показали, що із збільшенням концентрації фосфору до 7ат.% в плівках Co-P, одержаних на постійному струмі при величині катодної перенапруги $\eta = 0,2B$, спостерігається максимум коерцитивної сили (H_c) 48кА/м. При збільшенні вмісту фосфору до 12ат.% відбувається зменшення H_c , і при переході в аморфний стан її значення не перевищує 80А/м. У плівках, одержаних при імпульсному струмі, крива H_c спадає інтенсивніше, і вже при 10ат.% фосфору фіксується аморфний етап. Відмічено, що H_c плівок, одержаних на імпульсних режимах, була в середньому вище на 10-15%, а максимум її 56кА/м спостерігався при концентрації фосфору ~5ат.%.

Аналогічна залежність від концентрації фосфору і режимів одержання спостерігається і для намагніченості насичення. Так, для плівок Co-P, одержаних на постійному струмі, максимум намагніченості насичення (B_s) (1,5Тл) відповідає 7ат.% фосфору, а у плівок на імпульсному струмі - 5ат.%. Величина B_s для усіх плівок в аморфному стані із збільшенням вмісту фосфору зменшується до 0,7Тл.

Для одержання багатошарових плівок були вибрані сплави $Co_{88}P_{12}$ (аморфна фаза) та $Co_{92}P_8$ (кристалічна фаза), які є магніто-жорсткими та магніто-м'якими відповідно. Досліджено різні співвідношення товщин і кількості переміжних аморфних і кристалічних шарів $Co_{88}P_{12}$ та $Co_{92}P_8$. Характерною рисою електролітичних металевих плівок є великі внутрішні напруження, що з'являються в результаті деформації кристалічних решіток. Останнє викликано великою кількістю крапкових і лінійних дефектів. Великі внутрішні напруження, часто на межі міцності, приводять до руйнування плівок, що робить їх малопридатними для широкого використання.

Проведена оцінка внутрішніх напружень рентгенівським методом і методом гнучкого катода показала, що мікрошаруваті плівки мають менші значення внутрішніх напружень, при високих значеннях мікротвердості і міцності. Відсутність мікротріщин доводить зниження значення внутрішніх напружень. Крім того, шаруваті плівки мають підвищені захисно-декоративні властивості, тому що в них практично відсутня міжкристалічна корозія, відносно плівок зі стовпчастою структурою. Дані про умови отримання плівок Co-P та їх властивості наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Структура і властивості плівок Co-P									
Спосіб осадження	Форми струму	Концентрація NaH_2PO_2 , г/л	Структура	Кількість шарів	Товщина, мкм	Коерцитивна сила, (H_c , кА/м)	Внутрішні напруги МПа	Мікротвердість, МПа	Частотний показник, %
Аналог	Постійний	15	A	1	20	<0,08	300-400	3000-3500	6-7
		10	K	1	20	30-35	200-300	1400-2000	9-11
Прототип	Імпульсний	5	A	1	10	<0,04	200-300	4700-5000	2-4
		4	A	1	12	<0,06	200-300	4500-5000	2-4
		2	K	1	15	45-50	200-300	3000-3500	3-5
Спосіб, що пропонується	Імпульсний	4	Багатошарова, A-K	30	0,1	55-60	200-250	4700-5200	<1
				50	0,75	60-65	180-220	4500-5000	<1

Структуру плівок Co-P досліджували методами рентгеноструктурного аналізу на установці ДРОН - 3.0. Елементний склад визначали на рентгенівських спектрометрах VRA 20, VRA 30 шляхом виміру інтенсивності аналітичних ліній. Со для елементів кобальту і міді (35кВ, W - анод) і для фосфору (35кВ, Rh - анод) в аналізованій поверхні діаметром 7мм.

Магнітні дослідження проводилися на вібраційному магнітометрі BM-3 ДР 520-00.00.00. у полі до 1600кА/м.

Мікротвердість вимірювали приладом ПМТ-3 при навантаженні на індентор 10-50г.

Корозійну стійкість оцінювали згідно ГОСТ 9.012-73 в кліматичній камері з вологістю $95 \pm 2\%$ при температурі $318 \pm 5K$. В ролі порівняльного куметра використовували частотний показник C - стандартну характеристику корозійної стійкості.

Таким чином, використання запропонованого способу в порівнянні з відомими способами дозволить отримати багатошарові плівки Co-.