

Пути управления составом и морфологией гальванических покрытий Fe-Mo и Fe-Co-Mo

М. В. Веды, И. Ю. Ермоленко, Н. Д. Сахненко, С. И. Зюбанова, Ю. И. Сачанова

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина, e-mail: kirilesha72@yandex.ua*

Исследовано влияние состава электролита и параметров стационарного электролиза на состав и морфологию покрытий Fe-Mo и Fe-Co-Mo, полученных из комплексных цитратных электролитов на основе Fe(III). Показано, что с увеличением концентрации электролита при постоянном соотношении компонентов $c(\text{Fe}^{3+}):c(\text{Co}^{2+}):c(\text{MoO}_4^{2-}):c(\text{Cit}^{3-}) = 2:2:1:4$ показатель рН раствора снижается в пределах 4,85–4,30, а содержание молибдена в покрытии уменьшается. Повышение плотности тока способствует обогащению гальванического сплава молибденом во всем интервале концентраций электролита. Покрытия сплавом Fe-Mo отличаются шероховатой микропористой поверхностью, а повышение плотности тока не приводит к существенным изменениям топографии. Установлено, что при формировании тернарных покрытий происходит конкурентное восстановление железа и кобальта в сплав, а содержание молибдена зависит от плотности тока. При соотношении металлов 3:2:1 в сплаве Fe-Co-Mo и содержании молибдена до 17 ат.% поверхность имеет типичную для кобальта мелкокристаллическую игольчатую структуру. С повышением i_k атомная доля молибдена растет, а поверхность становится микроглобулярной. Гальванические осадки с соотношением металлов 2,5:1,5:1,0 в Fe-Co-Mo и содержанием 19–20 ат.% молибдена отличаются более развитой поверхностью с большой плотностью сфероидов.

Ключевые слова: гальванические покрытия, морфология, сплавы Fe-Co-Mo, стационарный электролиз, цитратный электролит.

УДК 541.13; 621.35

В последние десятилетия наблюдается возросший интерес исследователей к электрохимическому синтезу покрытий многокомпонентными сплавами металлов подгруппы железа с тугоплавкими элементами [1, 2], обусловленный возможностью сочетания в таких покрытиях целого комплекса уникальных свойств, присущих сплавообразующим компонентам, а в некоторых случаях – сверхаддитивного усиления эксплуатационных характеристик. Однако разнообразие ионных форм компонентов электролита, наличие ряда конкурирующих реакций при установлении ионных равновесий и многостадийность электродного процесса [3, 4] значительно усложняют интерпретацию результатов, полученных как при установлении механизма формирования, так и прогнозировании состава и свойств получаемых тонкопленочных материалов [5]. По этим причинам электрохимическое осаждение таких покрытий относят к разряду «аномальных» процессов, и оно вызывает оживленные дискуссии в научном мире [6–8]. Анализ научно-технической информации, касающейся электросинтеза покрытий бинарными и тернарными сплавами металлов подгруппы железа с $d^{4,5}$ -элементами, показывает, что введение в состав покрытий вольфрама и молибдена позволяет нивелировать присущие электролитическим сплавам железа внутренние напряжения, низкую

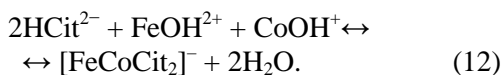
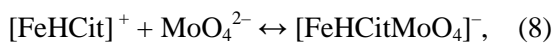
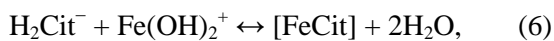
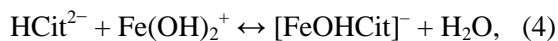
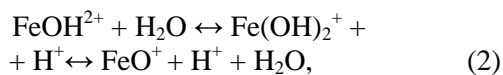
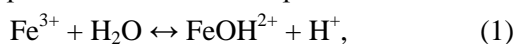
адгезию, а также повысить физико-механические свойства покрытий [9–11]. Особенно привлекательными с практической точки зрения, на наш взгляд, являются тернарные сплавы Fe-Co-Mo, поскольку реализация в тонких слоях одновременно повышенной износо- и коррозионной стойкости с магнитными и каталитическими свойствами делает такие покрытия универсальными и позволяет существенно расширить область их применения [12, 13]. Несмотря на достаточное количество исследований в этом направлении, актуальными остаются вопросы контроля и управления составом, а также морфологией поверхности покрытий.

Цель работы – изучение влияния концентрации основных компонентов электролита и параметров стационарного электролиза на состав и морфологию гальванических покрытий Fe-Mo и Fe-Co-Mo.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Система $\text{Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}\text{-MoO}_4^{2-}\text{-Cit}^{3-}\text{-H}_2\text{O}$ является многокомпонентной, достаточно сложной и гибкой. Совершенно очевидно, что качественный и количественный состав образующихся в объеме раствора комплексов, как и концентрация частиц, разряжающихся на катоде, и, в конечном счете, состав покрытий будут зависеть от

концентрации компонентов и рН электролита. Поэтому для исследования особенностей формирования тройных покрытий были выбраны электролиты разной концентрации с постоянным соотношением основных компонентов. Причем выбор соотношения концентраций солей сплавобразующих металлов и лиганда основывался на позитивном опыте электроосаждения двойных Fe-Mo [14] и тройных покрытий Fe-Mo-W [12, 13]. С учетом конкурирующих реакций гидролиза железа (III) и протонирования цитрат-ионов [15], а также реакций взаимодействия гидролизованых форм железа (III) с цитрат-анионами разной степени протонирования можно говорить о протекании в объеме электролита при рН 4–5 таких ионных реакций:



Вероятность реализации каждой из реакций, а следовательно, и степень участия ее продуктов в катодном процессе определяются, как отмечалось выше, концентрацией компонентов и рН электролита. При этом следует учитывать, что при повышении рН, характерном для разбавленных растворов, либо локальном подщелачивании приэлектродного слоя вследствие реакции выделения водорода в электролите будут доминировать де- и монопротонированные формы лиганда Cit^{3-} , HCit^{2-} , однако повысится вероятность образования гидроксида железа (III). Напротив, при подкислении, характерном для более концентрированных растворов, уменьшится гидролиз катионов Fe^{3+} , однако увеличатся степени протонирования лиганда и полимеризации оксомолибдата $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, HMo_2O_7^- . Таким образом, варьирование концентрации компонентов электролита даже при сохранении их соотношения позволяет управлять составом образующихся в объеме раствора и разряжающихся на катоде частиц.

Другим важным фактором управления скоростью парциальных реакций является катодный потенциал E_k , напрямую зависящий от поляризующего тока i_k . Особенно существенно влияние E_k на протекание сопряженных реакций, в том числе и электроосаждение покрытий сплавами Fe-Mo и Fe-Mo-W [14], поскольку изменение i_k в определенном диапазоне позволяет обогащать покрытия тем либо иным компонентом. Использование рабочей плотности тока выше предельной по сплавобразующим металлам ведет к интенсификации совмещенной реакции выделения водорода, снижая выход по току целевой реакции и качество покрытий. Таким образом, плотность катодного тока, наряду с количественным составом электролита, является ключевым рычагом управления маршрутом электрохимического процесса и, следовательно, составом и морфологией формирующегося покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия сплавами Fe-Mo и Fe-Co-Mo осаждали на подложку из меди М1 при температуре 20–25°C из комплексных электролитов (табл. 1), особенность приготовления которых, обусловленная задачами исследования, заключалась в поддержании постоянного соотношения концентраций всех компонентов. Кислотность электролитов контролировали рН-метром рН-150М со стеклянным электродом ЭСЛ-6307 и специально не регулировали, оставляли на уровне, который обусловлен ионными равновесиями в растворе. Подготовку поверхности образцов проводили по стандартной методике, включающей механическую шлифовку, обезжиривание, химическое травление в смеси 50% азотной и серной кислот, тщательную промывку дистиллированной водой и сушку. Растворы электролитов готовили из сертифицированных реактивов марки «х. ч.» и «ч. д. а.» на дистиллированной воде.

Электролиз проводили в стеклянной ячейке по двухэлектродной схеме с использованием радиально расположенных анодов из нержавеющей стали марки Х18Н10Т в гальваностатическом режиме при варьированной плотности тока 2–6 А/дм² от стабилизированного источника постоянного тока Б5-47. Соотношение площади катода и анода составляло 1:5, объемную плотность тока поддерживали на уровне 2 А/дм³.

Выход по току определяли гравиметрическим методом в предположении, что металлы в осажденном покрытии находятся в полностью восстановленном состоянии. Теоретический прирост массы в результате электроосаждения рассчитывали по закону Фарадея с учетом электрохимического эквивалента сплава [16].

Таблица 1. Состав электролитов для осаждения покрытия Fe-Mo и Fe-Co-Mo

| Содержание компонентов, моль/дм ³ | Номер электролита | | | |
|--|-------------------|--------|-------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O | 0,1 | 0,0825 | 0,09 | 0,0975 |
| CoSO ₄ ·7H ₂ O | – | 0,165 | 0,18 | 0,195 |
| Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O | 0,08 | 0,088 | 0,096 | 0,104 |
| Na ₃ Cit·2H ₂ O | 0,3 | 0,33 | 0,36 | 0,39 |
| Na ₂ SO ₄ | 0,1 | 0,11 | 0,12 | 0,13 |
| H ₃ BO ₃ | 0,1 | 0,11 | 0,12 | 0,13 |
| pH | 3,0 | 4,85 | 4,5 | 4,3 |

Фазовый состав покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Съемки проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении железного анода. Дифрактограмму регистрировали в дискретном режиме через 0,1° с экспозицией в каждой точке 20 с. Толщина покрытий сплавами *h* для рентгеноструктурного анализа составляла не менее 30 мкм.

Химический состав полученных покрытий определяли рентгеновским флуоресцентным методом с использованием портативного спектрометра «СПРУТ» с относительным стандартным отклонением 10⁻³–10⁻². Погрешность определения содержания компонентов составляла ± 1 масс.%. Для верификации результатов проводили также энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию с использованием электронно-зондового микроанализатора Oxford INCA Energy 350, интегрированного в систему сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Морфологию поверхности изучали с помощью СЭМ ZEISS EVO 40XVP. Изображения получали регистрацией вторичных электронов путем сканирования электронным пучком, что позволило делать измерения с высокой разрешающей способностью и контрастностью.

Исследование топографии поверхности покрытий проводили с использованием сканирующего атомно-силового зондового микроскопа (АСМ) NT – 206. Сканировали контактным методом с использованием зонда CSC-37, кантиливера В с латеральной разрешающей способностью 3 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее авторами при исследовании ионных равновесий в системе Fe³⁺–Cit³⁻–H₂O и выявлении влияния соотношения концентраций компонентов на pH электролита было установлено, что увеличение концентрации лиганда по отношению к комплексообразователю ведет к подщелачиванию раствора [17]. При этом растет вероятность протекания реакций (4–6), создающих предпосылки для образования гетероядерных

комплексов [FeCitMoO₄]²⁻, [FeHCitMoO₄]⁻ (1.7, 1.8). Степени гидролиза железа (III) и протонирования цитрат-ионов зависят от их концентрации, но оказывают противоположное влияние на изменение pH, поэтому установившееся значение кислотности электролита будет отражать направления формирования электродно-активных частиц. Действительно, на стадии приготовления электролита для осаждения покрытия Fe-Co-Mo была обнаружена тенденция к снижению pH раствора с 4,85 до 4,30 при увеличении концентрации компонентов электролита и поддержании их постоянного соотношения $c(\text{Fe}^{3+}):c(\text{Co}^{2+}):c(\text{MoO}_4^{2-}):c(\text{Cit}^{3-}) = 2:2:1:4$ (см. табл. 1). Это вполне прогнозируемое явление, обусловленное более высокой склонностью к гидролизу катионов Fe³⁺ в сравнении с цитрат-ионами, гидролиз которых ведет к повышению pH.

Исследование влияния соотношения концентраций компонентов электролита и режимов электролиза на морфологию двухкомпонентного сплава Fe-Mo [14, 17] показало, что в интервале плотностей тока 2,5–6,5 А/дм² формируются равномерные покрытия. При повышении плотности тока от 2,5 до 4,5 А/дм² доля молибдена в покрытии увеличивается с 20 до 24 ат.%. Дальнейшее повышение плотности тока снижает содержание тугоплавкого компонента в сплаве до 14 ат.%, что связано с перераспределением скоростей парциальных реакций и доминантой восстановления Fe²⁺ до Fe⁰, которое увеличивает содержание железа в сплаве. Наибольшее содержание легирующего компонента в сплаве зафиксировано при $i_k = 3,5\text{--}4,5$ А/дм².

Формирование покрытий тернарными сплавами Fe-Co-Mo осуществляли из цитратных комплексных электролитов (табл. 1) в интервале катодной плотности тока 2–6 А/дм², что позволило проанализировать влияние на состав и морфологию покрытий как компонентов электролита, так и параметров стационарного электролиза.

Из электролита 1 с концентрацией молибдат-ионов 0,08 моль/дм³ при катодной плотности

Таблица 2. Влияние компонентов электролита и режима электролиза на состав покрытий Fe-Co-Mo

| i_k , А/дм ² | Содержание Fe/Co/Mo, ат.% | | |
|---------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|
| | Электролит | | |
| | 2 | 3 | 4 |
| 2,0 | 51,2 / 34,0 / 14,8 | 51,0 / 32,7 / 16,3 | 53,3 / 32,5 / 14,2 |
| 3,0 | 50,0 / 32,9 / 17,1 | 49,5 / 31,9 / 18,6 | 49,7 / 35,0 / 15,3 |
| 4,0 | 47,7 / 29,4 / 22,9 | 50,5 / 31,6 / 17,9 | 49,4 / 33,8 / 16,8 |
| 5,0 | 46,8 / 28,5 / 24,7 | 50,0 / 30,8 / 19,2 | 50,0 / 33,0 / 17,0 |
| 6,0 | 47,1 / 29,7 / 23,2 | 49,0 / 29,6 / 21,4 | 50,0 / 31,4 / 18,6 |
| Вт, % | 47–65 | 40–45 | 50–62 |

тока i_k 2–3 А/дм² получены покрытия с содержанием железа 53–47 ат.%, кобальта 33–28 ат.%, молибдена 14–25 ат.% и выходом по току 55–60%. Повышение плотности тока до 6 А/дм² способствует увеличению содержания молибдена в сплаве до 24 ат.% с одновременным снижением доли Fe до 47 ат.%, что свидетельствует о конкурентном восстановлении железа и молибдена. Содержание кобальта в покрытиях, полученных из электролита 1, при этом практически не меняется и остается в пределах 31–32 ат.%. При осаждении покрытий из электролита 2 повышение плотности тока также способствует обогащению сплава тугоплавким компонентом за счет уменьшения содержания в нем как железа, так и кобальта (табл. 2). Повышение плотности тока сопровождается вполне закономерным снижением выхода по току, связанным с увеличением вклада реакции катодного выделения водорода. Также следует отметить, что, несмотря на одинаковые молярные концентрации ионов Fe³⁺ и Co²⁺ в электролите, железо с кобальтом выделяются в сплав в соотношении 1,6:1,0. Приоритетное осаждение железа обусловлено не только более высоким потенциалом Fe³⁺, но и тем фактом, что восстановление Fe(III) происходит стадийно из частиц разной природы ([FeHCit]⁺ ($pK_n = 6,3$), FeOH²⁺ ($pK_n = 11,8$) и [FeHCitMoO₄]²⁻), как было показано в [18, 19], а кобальта – преимущественно из комплексов [CoCit]⁻ ($pK_n = 5,0$) [20].

Повышение концентрации молибдат-ионов в растворе до 0,095–0,10 моль/дм³ (электролит 3, 4) при сохранении соотношения $c(\text{Fe}^{3+}):c(\text{Co}^{2+}):c(\text{MoO}_4^{2-})$ проявляется, в первую очередь, в снижении содержания молибдена в покрытии. Такое, на первый взгляд, «аномальное» поведение объясняется склонностью молибдатов к димеризации с ростом их концентрации [13, 14], негативным последствием чего является уменьшение количества электродно-активных гетероядерных комплексов [FeHCitMoO₄]⁻ и

[FeHCitMoO₄]²⁻, разряжающихся на катоде. Содержание железа в сплаве при этом меняется незначительно, а покрытие обогащается кобальтом за счет уменьшения концентрации молибдена (рис. 1а).

При осаждении сплава из электролита с содержанием молибдата более 0,1 моль/дм³ сохраняется тенденция к увеличению количества молибдена в сплаве с повышением i_k . Содержание кобальта остается на уровне 34–35 ат.% за счет уменьшения концентрации железа до 45 ат.% (рис. 1б). Это объясняется тем, что при доминировании в более кислой среде протонированных форм лиганда повышается вероятность образования комплексов [CoHCit], а при установлении ионных равновесий реакции (9)–(11) будут конкурировать с реакциями (5), (6). Учитывая тот факт, что в первую очередь на катоде восстанавливаются менее стойкие комплексы [21], можно утверждать, что разряд [CoHCit] ($pK_n = 3,0$) будет протекать легче, чем восстановление железа из [FeHCit]⁺ ($pK_n = 6,3$) и [FeHCit] ($pK_n = 11,4$).

Следует отметить, что покрытия Fe-Co-Mo из электролита с содержанием молибдата более 0,1 моль/дм³ осаждаются с выходом по току ниже 45%. Причина кроется не только в интенсификации парциальной реакции выделения водорода, но и образовании полимерных форм молибдатов, поэтому использование электролита такого состава нецелесообразно.

Таким образом, можно констатировать, что при плотности тока 3 А/дм² наблюдается конкуренция между реакциями выделения железа и кобальта в сплав во всем интервале концентраций, а максимум содержания молибдена в покрытии соответствует его концентрации 0,09 моль/дм³. При повышении плотности тока до 5 А/дм² зависимость содержания железа и кобальта в сплаве от концентрации в растворе носит экстремальный характер, но тенденция к конкуренции сохраняется. Очевидным является и

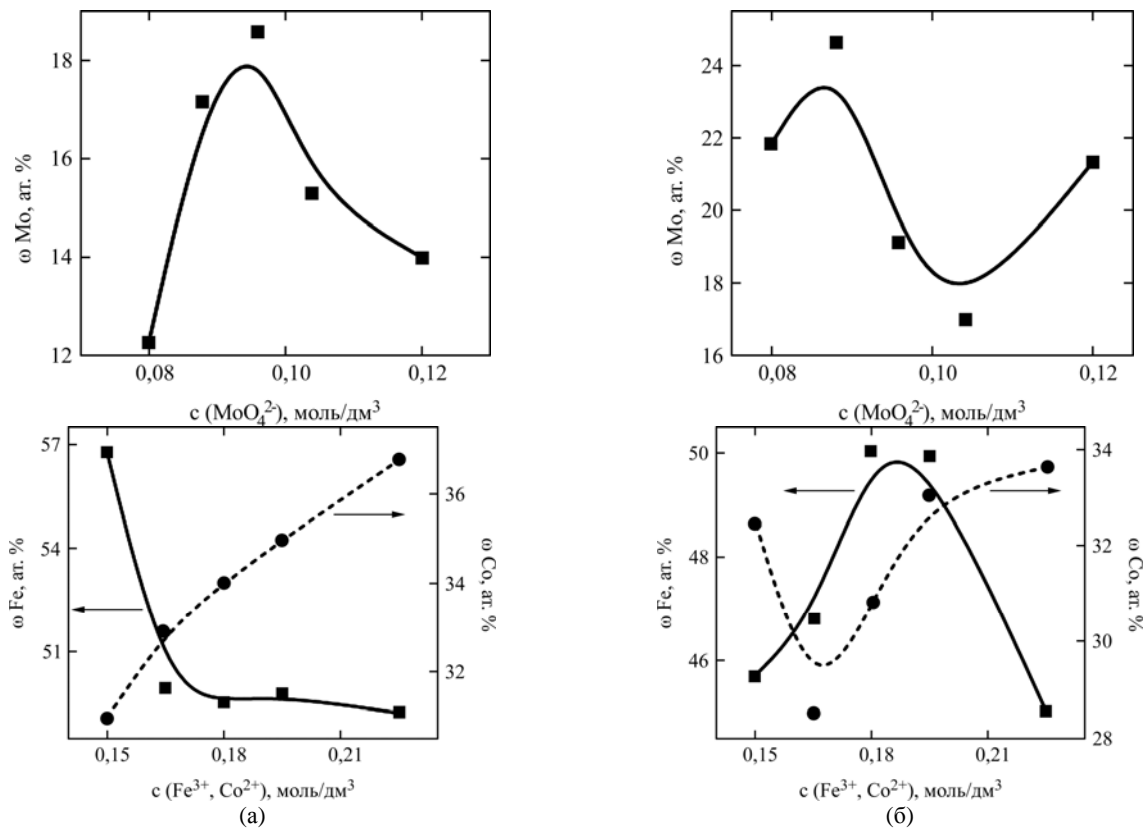


Рис. 1. Зависимость состава покрытия от концентрации сплавообразующих компонентов в электролите при плотности тока i_k , А/дм²: 3 (а); 5 (б).

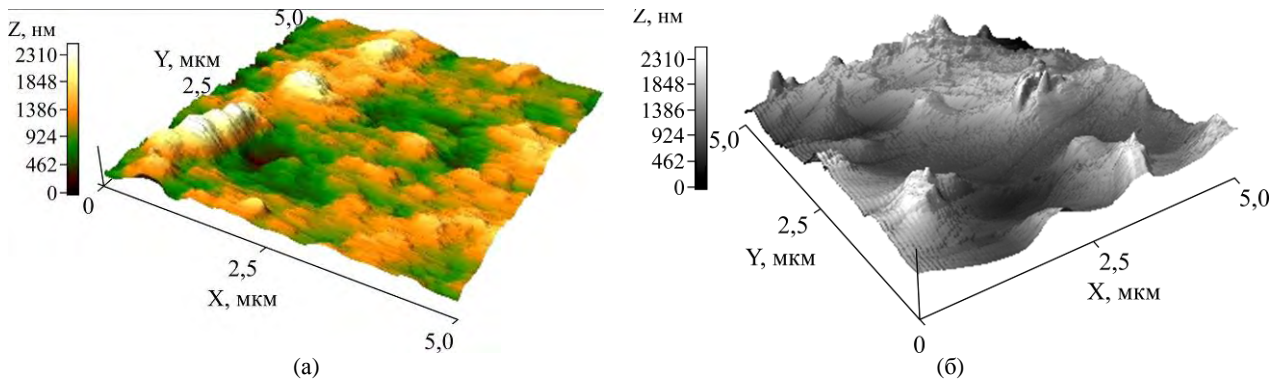


Рис. 2. 3-D реконструкция топографии покрытий Fe-Mo (а) и Fe-Co-Mo (б). Площадь сканирования АСМ 5×5 мкм.

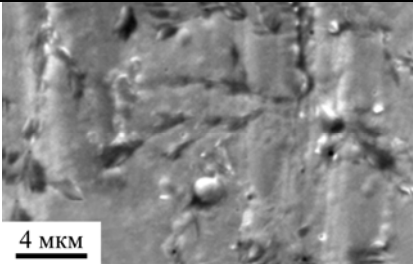
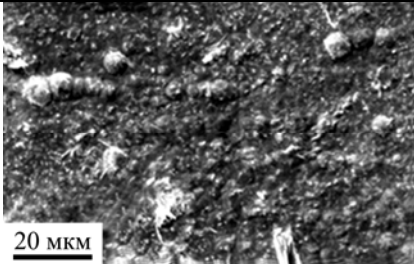
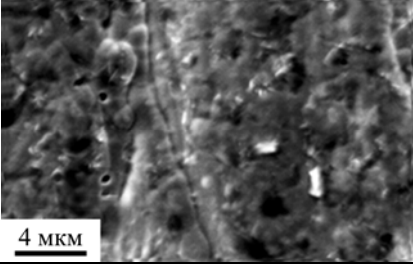
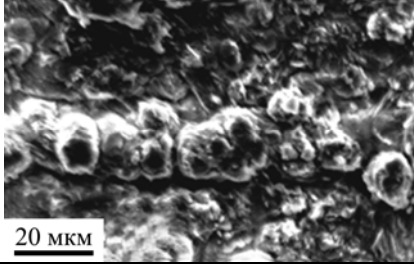
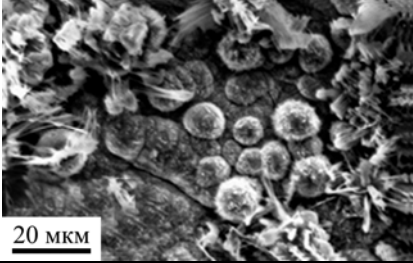
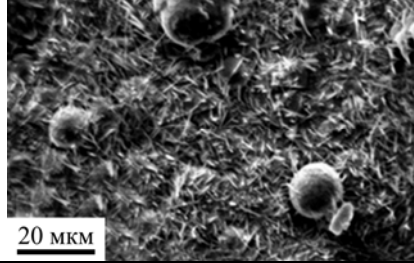
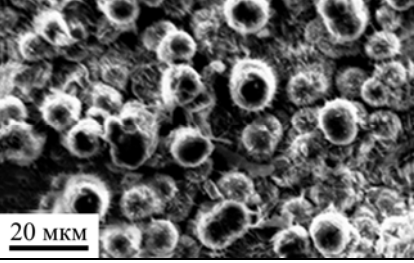
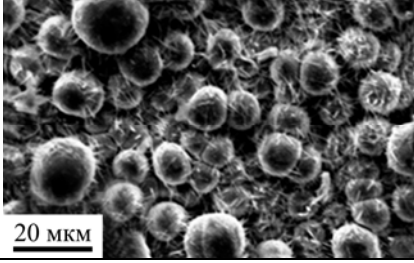
факт конкуренции молибдена и металлов семейства железа при высоких плотностях тока 5–6 А/дм². Полученные результаты имеют важную утилитарную направленность, обуславливающую практическое использование покрытий. Так, для обогащения сплава молибденом рекомендуется использовать электролит 4 (табл. 2), поскольку в этом случае можно ожидать повышение коррозионной стойкости и каталитической активности покрытий, как это наблюдали и для других сплавов [22, 23]. Для получения тонкопленочных систем с магнитными свойствами, обогащенных кобальтом и железом, предпочтительнее использовать более разбавленный электролит 2. Отметим также, что невысокие показатели выхода по току, полученные при электроосаждении покрытий на постоянном токе, вполне согласуются с данными, получен-

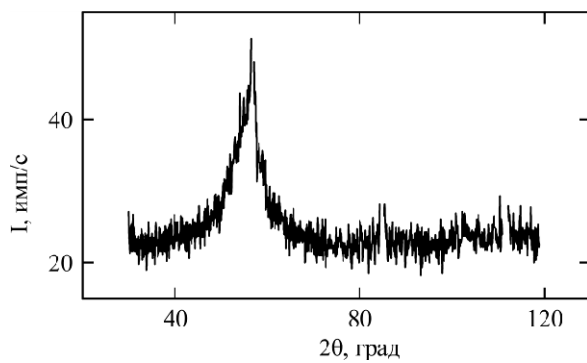
ными другими исследователями [2]. Поэтому в разряд актуальных может быть отнесена задача повышения интенсивности электролиза, которая, на наш взгляд, может быть успешно решена применением нестационарных режимов, но это уже предмет будущих исследований.

Изменение количественного состава сплава ведет к изменению морфологии покрытий от мелкозернистой до глобулярной, характерной для молибденсодержащих осадков, поэтому результаты анализа трансформации профиля поверхности позволяют связать их с плотностью тока и составом покрытия.

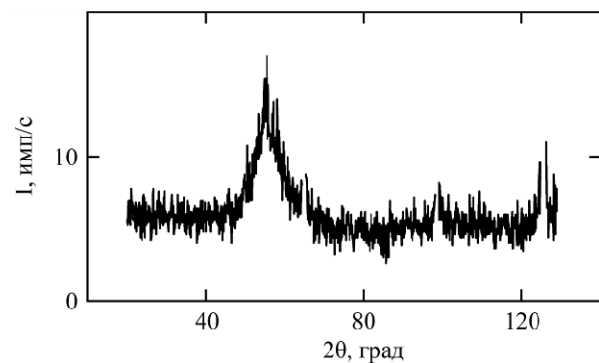
Исследование топографии и 3-D-реконструкция рельефа полученных покрытий свидетельствуют о формировании равномерно шероховатой микропористой поверхности сплава Fe-Mo (рис. 2а). Повышение плотности тока не

Таблица 3. Микрофотографии и состав покрытий сплавами Fe-Мо и Fe-Co-Мо

| СЭМ-изображения | Состав, ат. % | СЭМ-изображения | Состав, ат. % |
|---|--|--|--|
| Электролит 1 | | Электролит 2 | |
|  | $i_k = 3,5 \text{ A/дм}^2$ Fe 73,32 Mo 26,68 |  | $i_k = 3 \text{ A/дм}^2$ Fe – 49,97 Co – 38,89 Mo – 17,14 |
|  | $i_k = 5,5 \text{ A/дм}^2$ Fe 65,84 Mo 34,16 |  | $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$ Fe – 46,84 Co – 28,51 Mo – 24,65 |
| Электролит 3 | | Электролит 4 | |
|  | $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$ Fe – 50,45 Co – 31,63 Mo – 17,92 |  | $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$ Fe 49,40 Co 33,80 Mo 16,80 |
|  | $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$ Fe – 50,03 Co – 30,82 Mo – 19,15 |  | $i_k = 6 \text{ A/дм}^2$ Fe 50,00 Co 31,36 Mo 18,64 |



(а)



(б)

Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма покрытий Fe-Мо (а) и Fe-Co-Мо (б) на подложке из меди.

приводит к существенным изменениям, хотя поверхность осадка становится более развитой при увеличении содержания молибдена в сплаве до 34 ат. % (табл. 3).

В присутствии кобальта поверхность тернарных сплавов становится более развитой (рис. 2б), причем ее морфология существенно меняется в

зависимости от соотношения в покрытии сплавообразующих металлов. Так, при соотношении компонентов 3:2:1 в сплаве Fe-Co-Мо и содержании молибдена до 17 ат. % формируется игольчатая структура, характерная для кобальта, с незначительной плотностью глобул (табл. 3). Такой состав и морфология обеспечивают

магнитные свойства осадков [24–25]. С увеличением содержания молибдена до 18 ат.% при $\omega(\text{Co})$ 30–31 ат.% на поверхности появляются глобулы и сфероиды. В этом случае можно прогнозировать сочетание в полученных покрытиях мягко магнитных свойств и повышенной микротвердости [23, 26]. При увеличении атомной доли молибдена до 19–20 ат.% при соотношении элементов 2,5:1,5:1,0 в Fe-Co-Mo поверхность сплава становится еще более развитой, плотность сфероидов возрастает (табл. 3). Такая поверхность наиболее благоприятна для проявления каталитической активности материала [27, 28].

Следует отметить, что во всех рассматриваемых случаях были получены рентгеноаморфные покрытия, о чем свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 3). На дифрактограммах как бинарных, так и тернарных сплавов наблюдается наличие гало, ширина которого на половине высоты составляет $\sim 10^\circ$ на углах $2\theta \sim 55\text{--}65^\circ$. При этом высота гало на дифрактограммах для сплава Fe-Mo больше по сравнению с Fe-Co-Mo, что связано со значительным содержанием молибдена в бинарном сплаве. Этот факт служит подтверждением выдвинутого ранее предположения о том, что формирование аморфной структуры покрытия обусловлено именно присутствием тугоплавкого компонента в сплаве, как и в случае Fe-Co-W [29].

ВЫВОДЫ

1. Из комплексных цитратных электролитов (рН 4–5) варьруемой концентрации при постоянном соотношении компонентов $c(\text{Fe}^{3+}):c(\text{Co}^{2+}):c(\text{MoO}_4^{2-}):c(\text{Cit}^{3-}) = 2:2:1:4$ получены покрытия тернарными Fe-Co-Mo сплавами с выходом по току 45–65%.

2. Установлено, что при формировании тернарных сплавов происходит конкурентное восстановление железа и кобальта, а содержание молибдена в покрытии зависит от плотности тока. Увеличение концентрации компонентов электролита при их постоянном соотношении способствует обогащению сплава кобальтом. Максимум содержания тугоплавкого компонента в сплаве наблюдается в покрытиях, полученных из электролита с концентрацией молибдена 0,09 моль/дм³.

3. Определены концентрационные пределы варьирования компонентов электролита при постоянстве их соотношения, позволяющие регулировать содержание сплавообразующих металлов в покрытии.

4. Варьирование плотности тока стационарного электролиза позволяет управлять соотно-

шением парциальных реакций восстановления сплавообразующих металлов и, как следствие, формировать тернарные покрытия Fe-Co-Mo с широким диапазоном содержания компонентов.

5. Для покрытий с соотношением металлов 3:2:1 в Fe-Co-Mo и с содержанием молибдена до 17 ат.% характерна игольчатая структура с незначительной плотностью глобул. Осадки, содержащие 19–20 ат.% молибдена при соотношении элементов 2,5:1,5:1,0 в Fe-Co-Mo, имеют более развитую поверхность с большой плотностью сфероидов.

6. Полученные результаты показывают, что эффективным инструментом управления составом и морфологией, а следовательно, и свойствами покрытий являются концентрации сплавообразующих компонентов в электролите и плотность тока.

7. Анализ результатов экспериментов позволяет предположить целесообразность использования нестационарных режимов электролиза, как дополнительного инструмента управления составом, структурой и морфологией поверхности покрытий, а также выходом по току.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(6), 491–520.
2. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1997, **144**(5), 1672–1680.
3. Salvatore F., Vasca E. *Annali di Chimica.* 1990, (80), 515–520.
4. Protsenko V., Danilov F. *Turk J Chem.* 2015, (39), 610–619. doi:10.3906/kim-1409-61.
5. Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Pshenichkina T.V. *Russ J Electrochem.* 2012, **48**(11), 1107–1112.
6. Белевский С.С., Ющенко С.П., Дикусар А.И. *ЭОМ.* 2012, **48**(1), 114–115.
7. Podlaha-Murphy E.J., Silva M., Kola A. *Nasf Surface Technology White Papers.* 2014, **78**(4), 11–16.
8. Шульман А.И., Белевский С.С., Ющенко С.П., Дикусар А.И. *ЭОМ.* 2014, **50**(1), 8–16.
9. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., et al. *Powder Metall Met C+.* 2009, **48**(7–8), 419–428.
10. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., et al. *Funct Mater.* 2015, **22**(2), 181–187. <http://dx.doi.org/10.15407/fm22.02.181>
11. Spasojević M., Ćirović N., Ribić-Zelenović L., Spasojević P., et al. *J Electrochem Soc.* 2014, **161**(10), D463–D469. doi:10.1149/2.0041410jes
12. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., et al. *Russ J Appl Chem.* 2015, **88**(11), 1860–1869.
13. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Yermolenko I.Yu., Sakhnenko N.D. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(1), 43–49. doi: 10.3103/S1068375516010087.

14. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurchi A.V., Zyubanova S.I. *Russ J Appl Chem.* 2014, **87**(3), 276–282. doi: 10.1134/S1070427214030057
15. Vukosav P., Mlakar M., Tomišić V. *Anal Chim Acta.* 2012, **745**(1), 85–91.
16. Ved' M., Glushkova M., Sakhnenko N. *Func Mater.* 2013, **20**(1), 87–91.
doi: <http://dx.doi.org/10.15407/fm20.01.087>
17. Ved M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Yermolenko I.Yu. *Вопросы химии и химической технологии.* 2014, **5**(6(98)), 53–60.
18. Ермоленко И.Ю. *Технологический аудит и резервы производства.* 2014, **4/1**(18), 44–48.
19. Danilov F.I., Protsenko V.S., Ubiikon' A.V. *Russ J Electrochem.* 2005, **41**(12), 1282–1289.
20. Glushkova M., Bairachna T., Ved M., Sakhnenko M. *MRS Proceedings.* 2013, **1491**, mrsf12-1491-c08-15.
doi:10.1557/opl.2012.1672
21. Киш Л. *Кинетика электрохимического растворения металлов: Пер. с англ.* М.: Мир, 1990. 272 с.
22. Цынцару Н.И., Белевский С.С., Володина Г.Ф., Берсирова О.Л. и др. *ЭОМ.* 2007, **5**, 9–15.
23. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A., et al. *Appl Surf Sci.* 2016, **383**, 346–352. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.046
24. Dragos O., Chiriac H., Lupu N., Grigoras M., et al. *J Electrochem Soc.* 2016, **163**(3), D83–D94.
25. Gong J., Riemer S., Morrone A., Venkatasamy V., et al. *J Electrochem Soc.* 2012, **159**(7), D447–D454.
doi:10.1149/2.082207jes
26. Ghaferi Z., Sharafi S., Bahrololoom M.E. *Appl Surf Sci.* 2016, **375**(1), 35–41.
doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.063
27. Японцева Ю.С., Дикусар А.И., Кублановский В.С. *ЭОМ.* 2014, **50**(4), 49–55.
28. Ved' M., Sakhnenko N., Bairachnaya T., Tkachenko N. *Functional materials.* 2008, **15**(4), 613–617.
29. Feng-jiao H., Jing-tian L., Xin L., Yu-ning H. *Trans Nonferrous Met Soc China.* 2004, **14**(5), 901–906.

Поступила 05.05.16

После доработки 21.07.16

Summary

The influence of the quantitative composition of the electrolyte and parameters of the stationary electrolysis on the composition and morphology of Fe-Mo and Fe-Co-Mo alloy coatings obtained from the citrate electrolyte containing Fe(III) is investigated. It is shown that pH of the solution is reduced in a range of 4.85–4.30, with the concentration of electrolyte components increasing at a constant ratio $c(\text{Fe}^{3+}):c(\text{Co}^{2+}):c(\text{MoO}_4^{2-}):c(\text{Cit}^{3-}) = 2:2:1:4$ accompanied by decreasing of the molybdenum content in the deposit. Increasing the current density contributes to the rise of molybdenum content in the alloy within the whole electrolyte concentrations range. The surface of Fe-Mo alloys is rough and micro porous, and increasing the current density does not contribute to the significant changes in the surface topography. It is established that formation of ternary alloys is characterized by the concurrent reduction of iron and cobalt ions in the alloy while molybdenum content strongly depends on the current density. The surface of ternary alloy containing metals in a ratio of 3:2:1 of Fe-Co-Mo and the molybdenum content up to 17 at.% is needle-like crystalline, which is typical for cobalt. The atomic percentage of molybdenum increases relative to other metals and the surface becomes micro globular when current density increased. Electrodeposits with metals with a ratio of 2.5:1.5:1.0 of Fe-Co-Mo containing 19–20 at.% of molybdenum are characterized by a more developed and rough surface with a high density of the spheroids.

Keywords: galvanic deposits, morphology, Fe-Co-Mo alloy, stationary electrolysis, citrate electrolyte.