

Влияние условий электролиза на состав и микротвердость покрытий тройными сплавами кобальта

*Т. А. Ненастина^а, М. В. Ведь^б, Н. Д. Сахненко^б, В. О. Проскурина^б

^аХарьковский национальный автомобильно-дорожный университет,
г. Харьков, 61002, Украина, *e-mail: nenastina@ukr.net

^бНациональный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, 61002, Украина

Поступила 20.11.2019
После доработки 23.12.2019
Принята к публикации 25.12.2019

Исследован процесс формирования тернарных сплавов Co-W(Mo)-Zr в импульсном режиме из пирофосфатно-цитратных электролитов на медной подложке. Изучено влияние температуры, pH электролита и плотности тока на состав, морфологию поверхности и выход по току тройных электролитических сплавов кобальта с тугоплавкими металлами. Полученные покрытия отличаются равномерно развитой поверхностью без трещин, что обеспечивает достаточно высокую и воспроизводимую микротвердость. Установлено, что размеры глобул на поверхности сплава уменьшаются с увеличением плотности тока до 10 А/дм². Выявлено, что повышение температуры благоприятно влияет на выход по току и микротвердость покрытия Co-W-Zr. Обоснованы режимы электросинтеза покрытий сплавами кобальт-вольфрам(молибден)-цирконий с заданными уровнем развития поверхности и микротвердостью.

Ключевые слова: тройные сплавы, полилигандный электролит, микротвердость, выход по току, режимы электролиза

УДК 621.357

DOI: 10.5281/zenodo.3970450

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физико-химические свойства тугоплавких металлов и сплавов обеспечивают их применение в важнейших областях современной техники. Эти металлы как элементы переходных групп имеют наиболее сильную межатомную связь вследствие незаполненности внутренних электронных оболочек. Это обуславливает их высокую тугоплавкость, прочность и твердость, повышенное сопротивление воздействию нагрузок при высоких температурах. Ценными качествами этих металлов являются также их высокая коррозионная стойкость в сильных кислотах и в жидких щелочных металлах и их специфические физические свойства. Из-за дефицита вольфрама и молибдена в природе предпочтение отдается покрытиям сплавами, которые по некоторым параметрам превосходят чистые металлы.

Введение тугоплавких металлов в покрытия сплавами триады железа позволяет существенно улучшить свойства получаемых осадков, повысить их твердость, коррозионную стойкость и жаростойкость [1, 2]. Электроосаждению сплавов вольфрама и молибдена с такими металлами посвящен ряд публикаций [3–5]. Установлено, что сплавы, содержащие тугоплавкие металлы, полученные гальваническим способом, по коррозионной стойкости превосходят чистые металлы триады железа вследствие инертности, а также из-за более низкой пористости покрытий.

По механической прочности молибден немного уступает вольфраму, но в то же время обладает лучшей электропроводностью. Подавляющее большинство работ касается изучения закономерностей осаждения бинарных сплавов никель-вольфрам, железо-вольфрам, кобальт-вольфрам, кобальт-молибден [3, 6, 7].

С целью расширения областей применения бинарных сплавов создают тройные сплавы, физико-механические и химические свойства которых, как правило, превосходят свойства двойных. Электрохимические системы, в состав которых входит цирконий, привлекают интерес исследователей как перспективные гетерогенные катализаторы в процессах органического синтеза [8, 9], а также термостойкие носители и композиционные материалы [10]. Несмотря на уникальные свойства цирконийсодержащих композиционных покрытий [11–13], исследований, посвященных получению катодных покрытий, содержащих цирконий, достаточно мало.

Существующие точки зрения относительно механизма соосаждения молибдена и вольфрама с металлами триады железа разнообразны и противоречивы, и до сих пор нет единого мнения либо теории, объясняющих механизм этого процесса. Принципиальной особенностью формирования этих сплавов большинство авторов считает индуцированное соосаждение [14–20], под которым понимают не совмещенное, а сопряженное восстановление компонентов в

сплавах. Тем более отсутствуют четкие представления о механизме инкорпорации циркония в состав катодных осадков, поскольку известно, что из водных растворов он практически не восстанавливается. К сожалению, ни одна из предложенных в настоящее время теорий не позволяет прогнозировать состав, а следовательно, и свойства получаемых покрытий. Не обозначены четко пути управления параметрами, обычно используемыми при электрохимическом осаждении покрытий, а именно составом электролитов, режимами электролиза для получения покрытий заданного состава и свойств. Все перечисленные причины диктуют необходимость проведения экспериментальных исследований по электроосаждению сплавов Co-W(Mo)-Zr.

Цель настоящей работы – изучение влияния кислотности электролита, температуры и параметров электролиза на химический состав, структуру, морфологию поверхности и физико-механические свойства покрытий тройными сплавами Co-W(Mo)-Zr.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия наносили из комплексных пирофосфатно-цитратных электролитов [21] состава, моль/дм³: сульфат кобальта (II) 0,1–0,3; вольфрамат (молибдат) натрия 0,05–0,1; сульфат циркония (IV) 0,01–0,05; пирофосфат калия 0,1–0,5; цитрат натрия 0,1–0,5. Для улучшения электропроводности в электролит добавляли сульфат натрия в количестве 0,5 моль/дм³. Подложку из меди предварительно обрабатывали по методике, описанной в [22]. Электроосаждение проводили импульсным током при варьировании температуры, pH, плотности тока $j = 2–12$ А/дм², частоты и скважности импульсов [23]. Зависимость микротвердости от плотности тока может быть обусловлена влиянием объемной плотности тока, которая в данном исследовании не контролировалась [20, 24, 25]. Объем электролита и соотношение площадей катода и анода (1:10) выбирали таким образом, чтобы объемная плотность тока для осаждения сплавов не превышала 2 А/дм³.

Импульсные режимы электроосаждения задавали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8. В качестве анодного материала при электроосаждении сплавов Co-W(Mo)-Zr использовали пластины из нержавеющей стали размером 4×5 см, расположенные параллельно друг другу и соединенные между собой медной проволокой для обеспечения жесткой фиксации. Электролит для осаждения сплава Co-W(Mo)-Zr готовили из аналитически чистых реактивов, которые растворяли в

небольшом количестве дистиллированной воды, после чего раствор смешивали в определенной последовательности, основываясь на результатах исследования ионных равновесий [26].

Объемную температуру электролита T поддерживали в интервале от 15 до 60°C с точностью 0,5°C с помощью термостата РТ-049 в комплекте с термометром сопротивления, который соответствовал требованиям ГОСТ 6651-59. Кислотность растворов изменяли в пределах от 5 до 11, причем нижнее значение pH раствора ограничено гидролизом солей, входящих в состав электролитов. Изменение pH электролита проводили путем добавления к нему раствора NaOH. Величину pH электролитов контролировали прибором pH-150M с использованием стеклянного электрода ЕСЛ-6307.

Выход сплава по току (Вт) определяли гравиметрическим методом по привесу катодов, который регистрировали электронными лабораторными весами AXIS AD 100 по ГОСТ 24104 – 88, исходя из длительности осаждения и учитывая электрохимический эквивалент сплава. Электрохимический эквивалент для каждого образца рассчитывали, исходя из предположения, что металлы, которые входят в состав покрытий, находятся в полностью восстановленном состоянии. Теоретический прирост массы в результате электроосаждения рассчитывали по закону Фарадея, при этом электрохимический эквивалент сплава определяли как:

$$\frac{1}{k_{\text{сп}}} = \sum \frac{\omega_i}{k_i},$$

где ω_i – содержание i -го компонента в сплаве, масс.%; k_i – электрохимический эквивалент i -го компонента сплава, кг/Кл.

Предполагали, что на полное восстановление железа расходуется три электрона, молибдена и вольфрама – по шесть, а цирконий включается в сплав в виде оксида и практически не восстанавливается, тем более что его содержание минимально и его электрохимическим эквивалентом можно пренебречь.

Химический состав полученных покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом, используя спектрометр «СПРУТ». Анализ проводили минимум в трех точках с последующим усреднением полученных значений. Элементный состав и морфологию поверхности покрытий анализировали на сканирующем электронном микроскопе (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP. Изображения получали с помощью регистрации вторичных электронов путем сканирования электронным пучком, что позволяло исследовать топографию с высокой разре-

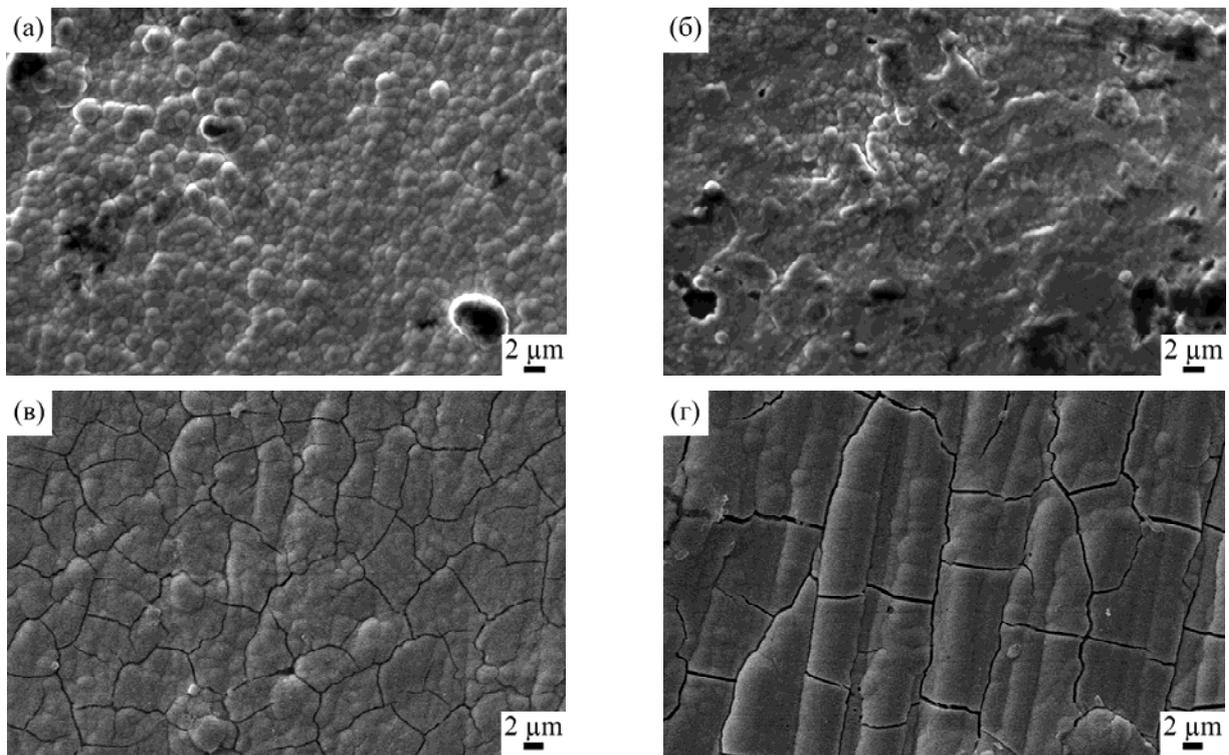


Рис. 1. Морфология ($\times 2000$) покрытий сплавами Co-W-Zr (а, б) и Co-Mo-Zr (в, г) при $j = 4 \text{ A/dm}^2$ (а, в) и $j = 6 \text{ A/dm}^2$ (б, г). Импульсный режим электролиза: $t_{\text{н}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, $t_{\text{п}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Температура $T = 25^\circ\text{C}$, pH = 8.

шающей способностью и контрастностью [27, 28]. Анализ проводили в трех точках каждого образца. Погрешность измерения содержания компонентов составляла ± 1 масс. %.

Микротвердость покрытий сплавами кобальт-вольфрам(молибден)-цирконий, а также материала подложки (медь) определяли методом вдавливания 136-градусной алмазной пирамиды с квадратным основанием на твердомере ПМТ-3 при нагрузке $P = 0,1 \text{ кг}$ и времени выдержки 10 с. Большим преимуществом прибора является прямое нагружение индентора грузами, обеспечивающее высокую точность и стабильность величин прикладываемых нагрузок. Эксперимент проводили после 24-часового старения покрытий при комнатной температуре. С целью устранения влияния подложки покрытия на результат микротвердость измерялась на покрытии толщиной не менее 20 мкм (ГОСТ 9450-76). Значения H_v вычисляли по формуле:

$$H_v = \frac{1854P}{d^2},$$

где d – диагональ вдавливания пирамиды, мкм. Измерения проводили минимум в трех точках с последующим усреднением данных, доверительный интервал составлял $\pm 10\%$.

Так как длина диагонали входит в формулу определения микротвердости в квадрате, то даже небольшая неточность приведет к значительным погрешностям в измерении микротвердости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние плотности тока

Известно, что механические свойства тонкослойных систем, а также внутренние напряжения в покрытиях определяются макроструктурой. Варьируя условия электролиза, можно формировать покрытия с различной степенью дисперсности структуры, а следовательно, и свойствами. *Кристаллическая структура* осаждаемых сплавов зависит от *двух процессов: зарождения на катоде центров кристаллизации и последующего роста кристаллов из возникших центров кристаллизации*. Особенности формирования структуры покрытий непосредственно влияют на морфологию поверхности, образующейся при осаждении, причем наиболее сильное влияние оказывает плотность катодного тока. Так, с повышением плотности тока скорость зарождения центров кристаллизации возрастает быстрее по сравнению со скоростью роста кристаллов, следовательно, размер зерен уменьшается, и покрытия становятся мелкозернистыми (рис. 1). Повышение катодной плотности тока j более 10 A/dm^2 приводит к образованию рыхлых осадков Co-W(Mo)-Zr из-за усиления влияния диффузионных затруднений по сравнению со стадией переноса заряда. Кроме того, усиливается подщелачивание прикатодного слоя и повышается вероятность образования гидрок-

сидов кобальта, которые могут включаться в состав покрытий и ухудшать их качество. В то же время при комнатной температуре покрытия сплавами Co-Mo-Zr формируются с незначительными микротрещинами вследствие напряженности покрытия.

Следует отметить, что увеличение амплитуды плотности тока по-разному влияет на выход по току сплавов. Так, ВТ Co-Mo-Zr (рис. 2, зависимость 1) возрастает и стабилизируется на уровне 32–35% в интервале плотностей тока 7–10 А/дм², что связано с достижением потенциала восстановления молибдена из молибдатов в импульсе и участием адсорбированного водорода в восстановлении промежуточных оксидов тугоплавкого элемента в паузе. В то же время выход по току сплавов Co-W-Zr (рис. 2, зависимость 2) снижается, что может быть связано с большими затруднениями при восстановлении вольфраматов, а также с существенными колебаниями катодного потенциала, облегчающими удаление пузырьков водорода с поверхности электрода, которое сдвигает равновесие реакции $H_{алс} \leftrightarrow H_2$ в сторону образования молекулярного водорода.

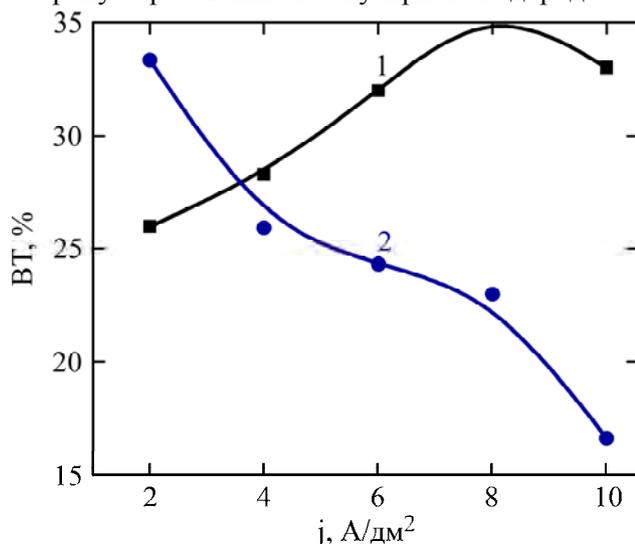


Рис. 2. Влияние плотности тока на ВТ покрытия сплавом Co-Mo-Zr (1) и Co-W-Zr (2). Импульсный режим электролиза $t_{и} = 5 \cdot 10^{-3}$ с, $t_{п} = 1 \cdot 10^{-3}$ с. Температура $T = 25^\circ\text{C}$, рН = 8.

Зависимость микротвердости H_v покрытия Co-W-Zr от катодной плотности тока носит экстремальный характер: в интервале от 2 до 8 А/дм² H_v увеличивается с ростом j и достигает максимума $H_v = 150$ кг/мм². Это объясняется уменьшением размеров зерен и конгломератов на поверхности покрытия. Кроме того, небольшие плотности тока способствуют более равномерному распределению покрытия по поверхности подложки вследствие малой скорости кристаллизации. При $j = 10$ А/дм² микротвердость покрытия сплавом Co-W-Zr резко снижается ($H_v = 51$ кг/мм²) из-за образования на

поверхности рыхлых, растрескивающихся слоев, очевидно, содержащих гидроксиды кобальта. Такое предположение подтверждается результатами микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе. Установлено, что покрытия Co-W(Mo)-Zr содержат неметаллические примеси, в частности кислород (табл. 1) и углерод, что связано с присутствием в электролите органического комплексобразователя, а также возможным включением не полностью восстановленных оксидов тугоплавких металлов в матрицу сплава. Для сплавов Co-W-Zr содержание углерода в составе покрытий практически не зависит от плотности тока и колеблется в пределах 3,5–3,7 масс.%, в то же время содержание кислорода увеличивается с 5,7 до 10,9 масс.% и в отличие от двухкомпонентных сплавов Co-W [28] содержание вольфрама уменьшается с ростом амплитуды тока.

Для покрытий сплавами Co-Mo-Zr с увеличением плотности тока содержание кислорода в сплаве незначительно уменьшается с 12,5 до 11,8 масс.%, а включение углерода в покрытия падает с 13,6 до 8,0 масс.%. Это свидетельствует о более полном восстановлении промежуточных оксидов молибдена по сравнению с оксидами вольфрама и подтверждает механизм сопряженного восстановления металлов в сплав из гетероядерных комплексов, предложенный в [29].

Увеличение концентрации кислорода в составе сплава приводит к уменьшению содержания кристаллической фазы в виде твердых растворов и увеличению доли аморфных осадков. На основании полученных результатов установлено, что для получения качественных покрытий сплавами Co-W(Mo)-Zr оптимальным является интервал амплитуд импульсного тока от 4 до 8 А/дм².

Влияние рН электролита

Из практики известно, что кислотность электролита оказывает существенное влияние на производительность процесса электроосаждения – выход по току, качество покрытий, а следовательно, их физико-механические свойства. Даже незначительное изменение рН электролита может привести к нарушению процесса электролиза и осаждению некачественных покрытий.

Для пирофосфатно-цитратных электролитов, использованных в данном исследовании для осаждения сплава Co-W(Mo)-Zr, характерно, что с увеличением рН снижается степень протонирования лигандов (цитрата и пирофосфата), а следовательно, будет расти прочность соответствующих комплексов кобальта, и потенциал его восстановления будет смещаться в отрицательную сторону и сближаться с потенциалами

Таблица 1. Влияние амплитуды плотности тока на элементный состав сплава.
Импульсный режим электролиза $t_{\text{н}} = 2 \cdot 10^{-3}$ с, $t_{\text{п}} = 1 \cdot 10^{-2}$ с. Температура $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$

j , $\text{A}/\text{дм}^2$	Состав сплавов, масс.%							
	Co-W-Zr				Co-Mo-Zr			
	Co	W	Zr	O	Co	Mo	Zr	O
4	72,0	21,3	1,0	5,7	54,4	29,1	4,0	12,5
6	81,1	8,5	2,1	8,3	56,6	28,3	3,0	12,1
10	82,2	4,3	2,6	10,9	56,7	28,8	2,7	11,8

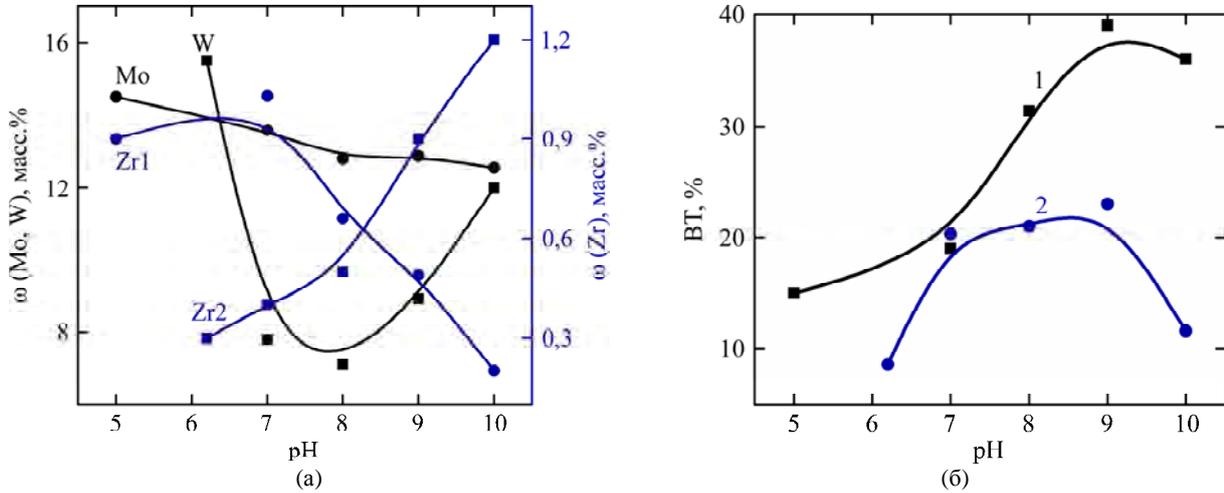


Рис. 3. Влияние кислотности раствора на элементный состав (а) поверхности покрытия сплавом Co-Mo-Zr (1) и Co-W-Zr (2) и ВТ (б). Импульсный режим электролиза: $j = 8 \text{ A}/\text{дм}^2$, $t_{\text{н}} = 5 \cdot 10^{-3}$ с, $t_{\text{п}} = 10 \cdot 10^{-3}$ с. Температура $T = 25^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Влияние кислотности электролита для осаждения покрытий сплавами Co-W-Zr на микротвердость покрытий. Импульсный режим электролиза: $j = 8 \text{ A}/\text{дм}^2$, $t_{\text{н}} = 5 \cdot 10^{-3}$ с, $t_{\text{п}} = 10 \cdot 10^{-3}$ с. Температура $T = 25^\circ\text{C}$

pH	6	7	8	9	10
H_v , $\text{кг}/\text{мм}^2$	200,5	162	138	132	56,5

восстановления вольфраматов (молибдатов) и циркония [30]. Однако необходимо обратить внимание на тот факт, что с переходом в щелочную область повышается опасность формирования в электролите гидроксидов кобальта, что приводит к их нежелательному включению в состав покрытия. Кроме того, кислотность раствора существенно влияет на ионные равновесия в растворах оксометаллатов, причем с ростом pH полиоксометаллаты диссоциируют на моноформы, размеры которых, а также способность к образованию гетероядерных комплексов и их последующему восстановлению существенно выше [31].

Параллельно с реакцией восстановления металлов протекает и реакция выделения водорода, которая существенно влияет на процесс сплавообразования в целом (рис. 3).

Одной из основных причин снижения стабильности электролита является подщелачивание приэлектродного слоя в результате протекания побочной реакции выделения водорода, на которую в рассматриваемых процессах расходуется до 80% тока. На основании проведенных исследований установлено, что оптимальным для формирования покрытий сплавом Co-W(Mo)-Zr является диапазон pH 8–9 [32].

Кислотность растворов электролитов существенно влияет на содержание компонентов в сплаве (рис. 3а). Так, для сплава Co-Mo-Zr характерно снижение содержания тугоплавких компонентов с увеличением pH раствора, в то время как для сплава Co-W-Zr – увеличение содержания W и Zr в сплаве при $\text{pH} > 7$.

Причем при pH более 9 выход по току сплава Co-W-Zr резко уменьшается, а по достижении pH 10 в электролите и приэлектродном слое образуется нерастворимый осадок. Итогом этого процесса становятся образование гидроксолей и гидроксидов кобальта и, как следствие, ухудшение качества покрытий, а следовательно, снижение их микротвердости (табл. 2).

При анализе полученных результатов следует учитывать, что выход по току определяли по приросту массы сплава, а в покрытия включаются углерод и кислород, содержание которых меняется в зависимости от условий электролиза. Вследствие этого выход по току, определяемый исходя из предположения о полном восстановлении металлов, может превышать истинный [33].

В то же время отработка амплитуды тока при импульсном электролизе существенно зависит от длительности импульса и соотношения времени импульс/пауза, а также точности отработки

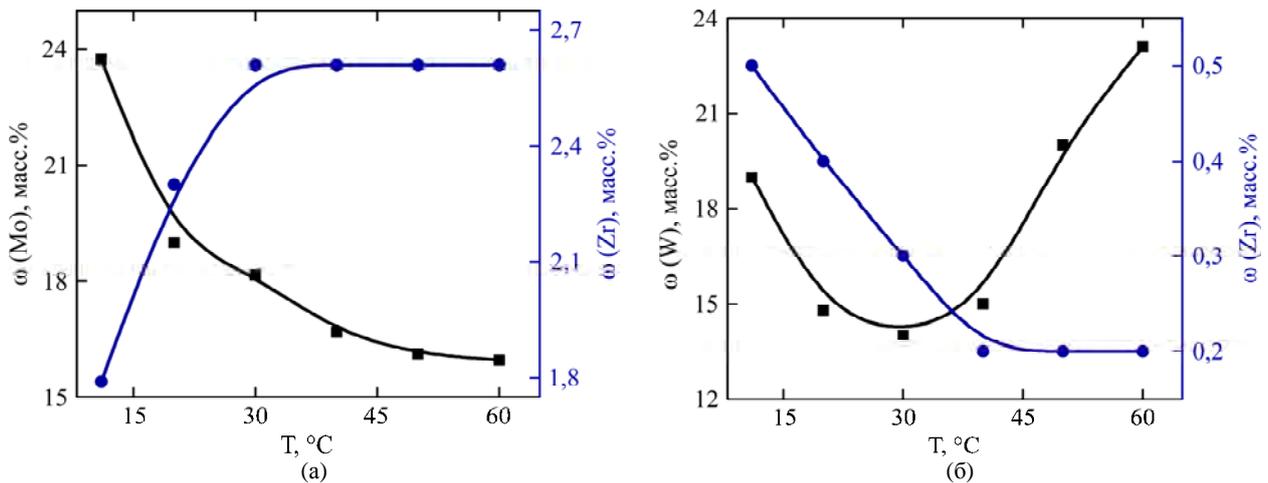


Рис. 4. Влияние температуры на элементный состав сплавов Co-Mo-Zr (а) и Co-W-Zr (б). Импульсный режим электролиза: $j = 8 \text{ A/дм}^2$, $t_{\text{н}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, $t_{\text{п}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. рН = 7.

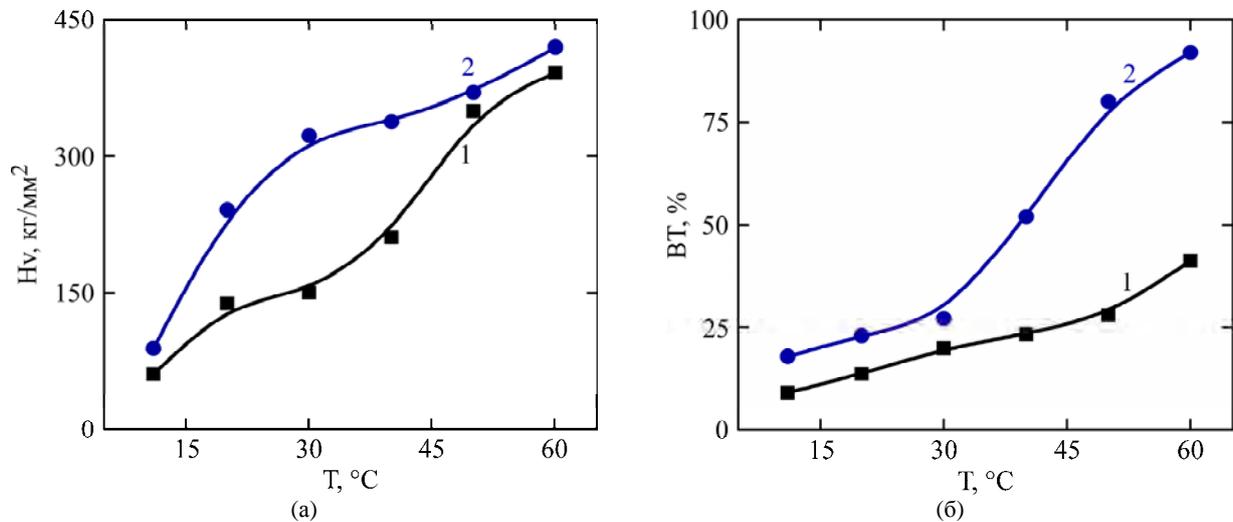


Рис. 5. Влияние температуры на микротвердость (а) покрытия и VT (б) сплавов Co-Mo-Zr (1) и Co-W-Zr (2). Импульсный режим электролиза: $j = 8 \text{ A/дм}^2$, $t_{\text{н}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, $t_{\text{п}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. рН = 7.

сигнала прибором, поэтому истинное значение плотности тока может отличаться от используемого в расчетах. Все перечисленные причины могут искажать значения VT.

Влияние температуры электролита

На морфологию поверхности и химический состав сплава существенно влияет температура электролита. Так, при комнатной температуре формируются покрытия с незначительными микротрещинами (рис. 1). Повышение температуры при электроосаждении сплава Co-Mo-Zr (рис. 4а) способствует уменьшению внутренних напряжений в покрытии, росту содержания циркония в сплаве до 2,7 масс.%, а массовая доля молибдена снижается до 16 масс.%. Для сплава Co-W-Zr температурная зависимость имеет иной вид: массовая доля циркония составляет не более 0,5 масс.% и уменьшается с повышением температуры электролита, а зависимость содержания вольфрама в сплаве от температуры проходит через минимум (рис. 4б).

Различное влияние температуры на состав покрытий Co-Mo-Zr и Co-W-Zr можно объяснить различиями в механизме формирования сплавов, которые обусловлены рядом причин. Во-первых, достаточно высокое содержание тугоплавких металлов в покрытии при низких температурах (до 20°C) связано с незначительным вкладом гидролиза в общую схему многостадийного процесса формирования сплава. Во-вторых, равновесные потенциалы восстановления молибдатов выше в сравнении с вольфраматами, и, следовательно, повышение максимальной плотности тока для получения качественных покрытий с ростом температуры будет влиять в большей степени именно на вольфрам-содержащие системы [33]. Кроме того, конкурентное восстановление молибдена или вольфрама с цирконием в соответствующие сплавы более выражено при высоких температурах, что связано с перераспределением скоростей парциальных реакций.

Таким образом, температура оказывает двойное влияние на формирование гальвани-

ческих покрытий. С одной стороны, с ростом температуры возрастает скорость диффузии ионов, что дает возможность увеличить плотность тока, при которой еще не начали образовываться дендриты и губчатые осадки. С другой – повышение температуры электролита ведет к увеличению скорости роста кристаллов, что способствует образованию грубозернистой структуры. При температурах $t \leq 50^\circ\text{C}$ преобладает влияние первого из рассмотренных факторов, вследствие чего качество покрытий улучшается и соответственно растет микротвердость покрытий Co-W(Mo)-Zr (рис. 5а). Следует отметить, что микротвердость покрытий Co-Mo-Zr повышается с ростом содержания циркония (рис. 4а, 5а), а увеличение Hv сплавов Co-W-Zr вполне закономерно зависит от содержания вольфрама, что отмечалось в работах [34].

Увеличение выхода по току с ростом температуры для сплавов также можно объяснить не только ускорением диффузии электродно-активных частиц к поверхности катода, повышением максимальной плотности тока для получения качественных покрытий, но и ускорением совмещенных реакций восстановления металлов в сплав. При этом для сплава Co-W-Zr эта зависимость более ярко выражена, и выход по току достигает 90% при 60°C . Существенная разница между ВТ покрытий Co-Mo-Zr и Co-W-Zr связана с интенсификацией реакции выделения водорода на поверхности сплава Co-Mo-Zr, что свидетельствует о его более высокой каталитической активности в сравнении с Co-W-Zr.

ВЫВОДЫ

Тернарные сплавы Co-W(Mo)-Zr, осажденные в импульсном режиме из пирофосфатно-цитратных электролитов, отличаются равномерно развитой поверхностью и отсутствием на поверхности сетки трещин, что обеспечивает достаточно высокую микротвердость покрытий.

На основании проведенных исследований по определению влияния параметров электролиза на микротвердость гальванических покрытий выявлено, что свойства тернарных Co-W(Mo)-Zr покрытий зависят от pH электролита, температуры и плотности импульсного тока.

Определено, что с увеличением плотности тока до 10 А/дм^2 размеры глобул на поверхности сплава уменьшаются. Установлено, что повышение температуры благоприятно влияет на выход по току сплава и микротвердость покрытий Co-W(Mo)-Zr. Обоснованы режимы электросинтеза покрытий сплавами кобальт-вольфрам(молибден)-цирконий и исследовано их

влияние на функциональные свойства и выход по току сплава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины в рамках проекта «Создание наноструктурных функциональных материалов на основе композитов и многокомпонентных электролитических сплавов металлов триады железа для эко- и энерготехнологий» (ДР 0118U002051).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sun S., Bairachna T., Podlaha E.J. *J Electrochem Soc.* 2013, **160**(10), 434–440.
2. Murase K., Ogawa M., Hirato T., Awakura Y. *J Electrochem Soc.* 2004, **151**(112), 798–805.
3. Grabco D.Z., Dikusar A.I., Petrenko V.I., Harea E.E. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2007, **43**(1), 11–17.
4. Ibrahim M., Abd el Rehim S., Moussa S. *J Appl Electrochem.* 2003, **33**, 627–633.
5. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(6), 491–20.
6. Ved M., Glushkova M., Sakhnenko N. *Funct Mater.* 2013, **20**(1), 87–91.
7. Shul'man A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(1), 9–17.
8. Yapontseva Y.S., Dikusar A.I., Kyblanovskii V.S. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50** (4), 330–336.
9. Zeng J., Lee J.Y. *J Power Sources.* 2005, **140**(2), 268–273.
10. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. *Surf Coat Technol.* 2006, **201**, 371–383.
11. Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Protsenko V.S., Konstantinova T.E. et al. *Russ J Appl Chem.* 2013, **86**(11), 1735–1740.
12. Kuznetsov V.V., Kalinkina A.A., Pshenichkina T.V., Balabaev V.V. *Russ. J. Electrochem.* 2008, **44**(12), 11–49. doi: 10.1134/S1023193508120070.
13. Ved M., Sakhnenko N., Bairachnaya T., Tkachenko N. *Funct Mater.* 2008, **15**(4), 613–618.
14. Силкин А., Готеляк А.В., Цынцару Н.И., Дикусар А.И. *ЭОМ.* 2015, **51**(3), 25–32. doi: 10.5281/zenodo.1048783.
15. Yang F.Z., Ma Z.H., Huang L. et al. *Chin J Chem.* 2006, **24**(9), 114–119.
16. Gamburg Yu.D., Zakharov E.N., Goryunov G.E. *Russ J Electrochem.* 2001, **37**, 670–73.
17. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 884–893.
18. Krasikov V.L., Krasikov A.V. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института.* 2016, **37**(63). doi: 10.15217/issn1998984-9.2016.37.8

19. Eliaz N., Gileadi E. *Mod Aspect Electrochem.* 2008, **42**, 191–30.
20. Krasikov V.L., Krasikov A.V. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института.* 2016, **36**(66). doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.36.12
21. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. *Appl Surf Sci.* 2018, **445**, 298–307.
22. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Bohoyavlens'ka O.V., Nenastina T.O. *Mater. Sci.* 2008, **44**(1), 79–86. doi: 10.1007/s11003-008-9046-6
23. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Ermolenko I.Yu. and Sakhnenko N.D. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(1), 43–51. DOI: 10.3103/S1068375516010087
24. Белевский С.С., Данильчук В.В., Готеляк А.В., Лелис М. и др. *ЭОМ.* 2020, **56**(1), 14–29. doi: 10.5281/zenodo.3639943
25. Danil'chuk V.V., Silkin S.A., Gotelyak A.V., Buravets V.A. et al. *Russ J Electrochem.* 2018, **54**(11), 930–936.
26. Ved M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Y., Nenastina T.A. Nanostructured functional coatings of iron family metals with refractory elements. Springer Proceedings in Physics, 5th International Science and Practice Conference on Nanotechnology and Nanomaterials, NANO 2017; 23–26 August 2017, Chernivtsi; Ukraine. Springer Science and Business Media, LLC, 2018, **214**, 3–34. doi: 10.1007/978-3-319-92567-7
27. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Karakurkchi H.V., Ermolenko I.Yu. et al. *Mater Sci.* 2016, **51**(5), 701–711. doi:10.1007/s11003-016-9893-5
28. Donten M., Cromulski T., Stojek Z.A. *J Alloys Compd.* 1998, **279**, 272–278.
29. Sachanova Y.I., Ermolenko I.Y., Ved' M.V., Sakhnenko M.D. et al. *Mater. Sci.* 2019, **54**(4), 556–566. doi.org/10.1007/s11003-019-00218-x
30. Cesiulish H., Budreikaz A. *Mater. Sci.* 2010, **16**(11), 52–59.
31. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Hapon Y.K., Nenastina T.A. *Russ J of Appl Chem.* 2015, **88**(12), 1941–1945.
32. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Composition Electrolytic Coatings with Given Functional Properties. Chapter in the book: *Applied Surface Science*, IntechOpen, London, 2019. 93–109. doi: 10.5772/intechopen.84519.
33. Silkin S.A., Tinkov O.V., Petrenko V.I., Tsyntsaru N.I., et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2006, (4), 11–18.
34. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2017, **53**(1), 7–14.

Summary

The process of ternary Co-W(Mo)-Zr alloys deposition on a copper substrate from pyrophosphate-citrate electrolytes in a pulsed mode was investigated. The effect of temperature, the pH of the electrolyte, and the current density on the composition, surface morphology, and current efficiency of ternary electrolytic cobalt alloys with refractory metals was studied. The resulting coatings are characterized by a uniformly developed surface without cracks, which provides a sufficiently high and reproducible microhardness. It was found that the size of the globules on the alloy surface decreases with increasing the current density up to 10 A/dm². It was found that an increase in temperature favorably affects the current efficiency and microhardness of Co-W-Zr coatings. The regimes of the electrosynthesis of coatings by cobalt-tungsten-zirconium alloys with a given level of the surface development and microhardness were substantiated.

Keywords: ternary alloys, polyligand electrolyte, microhardness, current efficiency, electrolysis regimes