

С. П. Сидельникова *, А.И. Дикусар *, Н.И. Цынцару *, Ж.-П. Целис**

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ, СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Co–Mo–P

**Институт прикладной физики АНРМ,*

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md

***Katholieke Universiteit Leuven, Dept. MTM, Kasteelpark Arenberg 44, B-3001 Heverlee, Belgium*

Электроосаждению двойных сплавов CoMo, CoP посвящено большое количество работ. В основном интерес к этим материалам связан с магнитными и механическими свойствами, что делает возможным их широкое применение в микроэлектромеханических устройствах [1–6].

Соосаждение кобальта с молибденом, а также кобальта с фосфором позволяет получать более мелкокристаллические, в некоторых случаях – аморфные сплавы, обладающие высокой прочностью и стойкостью к износу [1].

Показано, что структура и свойства указанных сплавов определяются количеством включенного легирующего компонента (Mo, P). Магнитомягкие CoMo сплавы содержат 5–11 % Mo [3, 4], а CoP сплавы обладают максимальными коэрцитивной силой и намагниченностью при содержании P ~ 4 % [1].

Известно, что соосаждение совместно с кобальтом и молибденом фосфора позволяет улучшить магнитные и коррозионные свойства сплава [1, 7, 8]. Улучшение коррозионных свойств сплава CoMo при добавлении фосфора объясняется тем, что возрастает возможность образования аморфных сплавов, которые из-за отсутствия кристаллических дефектов могут служить хорошими барьерными покрытиями [8]. В литературе имеются данные по изучению механизма восстановления молибдена при электроосаждении сплава Co–Mo–P, влиянию режимов электролиза на состав электроосадка [7].

Электроосаждение сплавов молибдена с металлами подгруппы железа производится из комплексных цитратных, пиррофосфатных и смешанных цитратно-пиррофосфатных электролитов как в кислой, так и щелочной среде [8–11].

Настоящая работа посвящена изучению зависимости морфологии и состава электролитических покрытий сплавом Co–Mo–P от условий осаждения в кислых и лимоннокислых электролитах, а также влиянию параметров электроосаждения на микротвердость и стойкость к изнашиванию при трении.

Методика эксперимента

Электроосаждение кобальта совместно с молибденом и фосфором проводили в стеклянной ячейке из цитратного раствора следующего состава, моль/л: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,6; $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,3; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,02; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,1 при t °C = 20–60; pH = 4–6; i_k = 1–15 А/дм². В отличие от состава электролита, приведенного в [7], применяли гипофосфит аммония.

Указанный состав электролита готовили растворением реактивов марки “хч” и “чда” в дистиллированной воде. Материалом катода служили образцы, изготовленные из стали Ст.3 и меди, выточенные в виде флажков, рабочая площадь которых составляла 1 см². Для испытаний на износ готовили образцы из стали Ст.3 в форме прямоугольных пластин с рабочей поверхностью ~ 8 см². Материалом анода служил графит. Гальваностатический режим электроосаждения обеспечивало применение потенциостата П–5827М. Для нанесения покрытий на пластины использовали источник постоянного тока Б5–21. Образцы из стали предварительно обрабатывали следующим образом: обезжиривали венской известью, затем подвергали химическому травлению (30 с) в водном растворе HCl (1:1). Медные образцы обезжиривали венской известью, затем подвергали химическому полированию в течение 10 с в растворе кислот, г/л: H_2SO_4 – 800; HNO_3 – 60; HCl – 3. Стальные пластины перед нанесением покрытий для испытаний на износ после предварительной обработки (1 мин в HNO_3

(конц.) подвергали электрохимическому полированию: 1,5 мин при плотности тока $62,5 \text{ A/дм}^2$ и 15,5 мин при $37,5 \text{ A/дм}^2$ и $74 \text{ }^\circ\text{C}$, в растворе: $\text{CrO}_3 - 6 \%$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 14 \%$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - 76 \%$; $\text{H}_2\text{O} - 4 \%$ [12].

Морфологию и состав покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM TESCAN). Локальный химический анализ поверхности электроосадков проводили на рентгеновской приставке к SEM (INCA Energy EDX). Приведенные ниже результаты представляют собой среднее из трех измерений.

Для сравнительной оценки состава, структуры и физико-механических свойств осаждали покрытия одинаковой толщины $\sim 15 \text{ мкм}$. Кроме того, были проведены специальные эксперименты по влиянию количества пропущенного электричества (толщины покрытий) на морфологию поверхности и их состав.

Микротвердость определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г. Пять параллельных измерений было сделано для каждой нагрузки индентора, результаты обработаны статистически.

Гальванические покрытия, осажденные на Ст.3, исследовались на трение и степень износа при сухом трении с помощью трибосистемы для определения износостойкости твердосмазочных покрытий по схеме «шарик по плоскости» («метод трения I»), взаимосвязи «структура–свойство». Электроосажденные сплавы были протестированы при нормальной силе 2 Н, амплитуда перемещения контртела -100 $\mu\text{м}$, частота возвратно-поступательного движения – 10 Гц, количество циклов – 10 000 [13]. Покрытия подвергались трению при осцилляции против твердо установленного противотела – шарика корунда (модуль упругости 300 ГПа) диаметром 10 мм. Все испытания выполнялись при температуре окружающей среды $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и 50% относительной влажности. Покрытия были должным образом подготовлены до проведения испытаний на трение обезжириванием в ацетоне и этиловом спирте с последующей сушкой. Перед исследованием профилей износа их очистили в ультразвуковой ванне с этанолом для удаления излишков продуктов износа. Объем износа после испытаний покрытий на трение исследовался бесконтактной белой световой интерферометрией (WYKO NT 3300).

Результаты исследований и их обсуждение

Морфология и состав покрытий. Получение покрытий требуемого качества (хорошая адгезия, минимальные шероховатость и трещиноватость) определяется условиями электролиза (рН и температурой электролита, плотностью катодного тока, временем осаждения).

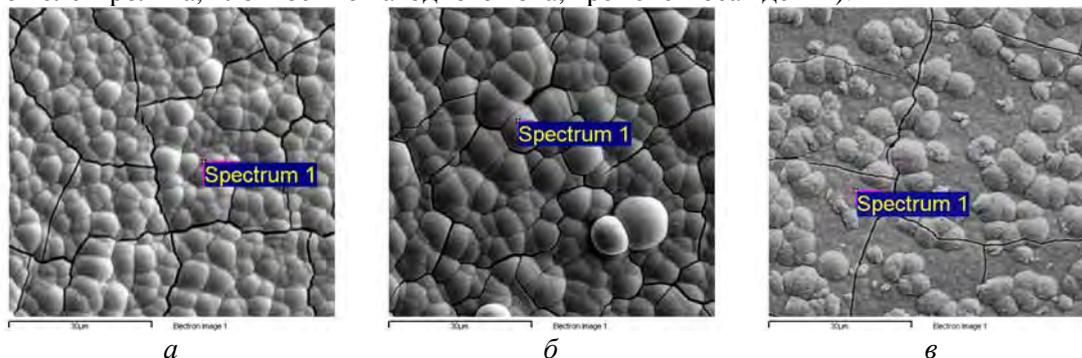


Рис. 1. Микрофотографии поверхности сплавов Co-Mo-P в зависимости от величины рН и температуры на медной подложке: рН = 5, $i = 10 \text{ A/дм}^2$, $T = 28^\circ\text{C}$ (а), рН = 6, $i = 10 \text{ A/дм}^2$, $T = 28^\circ\text{C}$ (б), рН = 5, $i = 15 \text{ A/дм}^2$, $T = 60^\circ\text{C}$ (в)

Исследования влияния рН и температуры электролита на качество получаемых покрытий показали, что при увеличении рН от 4 до 6 покрытия от светлых и блестящих при рН = 4 становятся более матовыми при значениях рН, равных 5 и 6.

Из результатов электронно-микроскопических исследований следует, что поверхностная структура покрытий, полученных при рН 5 и 6, характеризуется наличием значительных сфероидных образований, размеры которых увеличиваются с увеличением рН. Очевидно, что в этих случаях должна увеличиваться шероховатость поверхности (рис. 1,а,б). Указанные покрытия характеризуются наличием трещин. С повышением температуры электролита до 60°C ($i_k = 5 \text{ A/дм}^2$) трещиноватость покрытий и сферичность образований уменьшаются (рис. 1,в).

Как показали результаты EDX анализа, с возрастанием рН электролита увеличивается количество молибдена в покрытиях и уменьшается количество фосфора (рис. 2). При этом при рН = 4 практически отсутствует влияние объемной температуры электролита на содержание и молибдена и фосфора в покрытии. Содержание фосфора в последнем составляет $\sim 7\%$ ат. при рН = 4 (рис. 2).

Высокое содержание фосфора обычно влияет на кристаллическую структуру покрытий. Так, согласно [14] (где рассматриваются сплавы Co-W-P) увеличение количества фосфора в сплаве приводит к уменьшению размеров кристаллитов, а это в свою очередь должно приводить к снижению шероховатости покрытий. Как следует из рис. 2, оптимальными (с точки зрения высокого содержания фосфора) являются покрытия, получаемые при pH = 4.

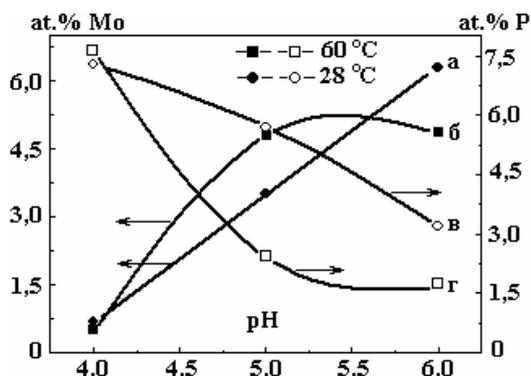


Рис. 2. Зависимость содержания молибдена (а, б) и фосфора (в, г) в покрытиях от pH электролита при температуре 28 и 60°С и $i_k = 10 \text{ A/дм}^2$

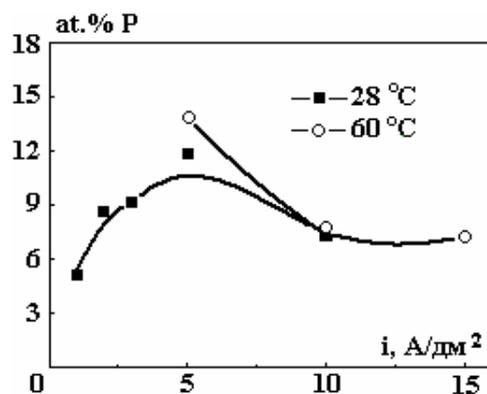


Рис. 3. Зависимость содержания фосфора в покрытиях от плотности тока электроосаждения при температурах 28 и 60°С, pH = 4

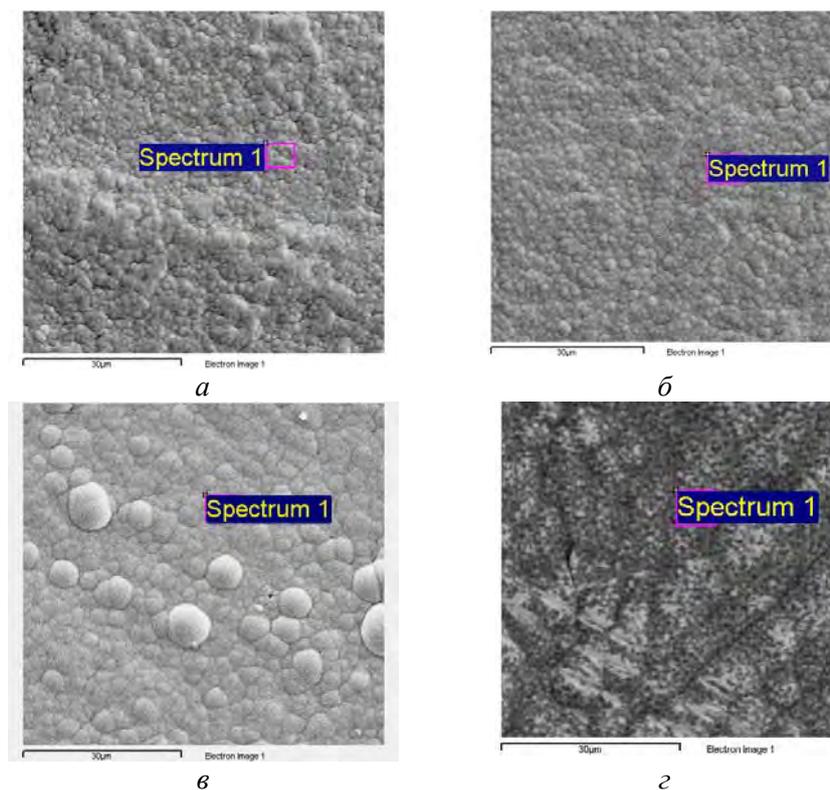


Рис. 4. Микрофотографии поверхности сплавов Co-Mo-P, полученных при плотности тока $i = 5 \text{ A/дм}^2$, $T = 60^\circ\text{C}$, pH = 4 на медной подложке при различной толщине покрытий, мкм: 5(а), 7(б), 15(в), 65(г)

Исследование состава покрытий, полученных при pH = 4, в интервале плотностей тока $i_k = 1-10 \text{ A/дм}^2$ ($T = 28^\circ\text{C}$) и $5-15 \text{ A/дм}^2$ ($T = 60^\circ\text{C}$) показало, что полученные электроосадки с концентрацией молибдена до ~ 0,7 ат.% при 28 °С и ~ 0,6 ат.% при 60 °С содержали значительное количество фосфора (до ~ 14 ат.% при $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$ (рис. 3)). При этом блестящие покрытия, полученные при температуре 60°С, в некоторых случаях содержали кислород (до ~ 6 ат.%) и углерод (до ~ 9 ат.%).

Покрытия сплавами Co-Mo-P, полученные при pH = 4 и температуре 60°С, отличались равномерностью (вплоть до толщин, равных ~ 65 мкм) и отсутствием трещиноватости.

Следует отметить, что морфология поверхности и состав покрытий, образовавшихся при $pH = 4$, $T = 60^\circ C$ и $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$, меняется во времени незначительно, что говорит о принципиальной возможности получать именно в этих условиях достаточно толстые покрытия. На рис. 4 представлены микрофотографии поверхности покрытий, полученных при различном времени осаждения (10, 15, 30 и 120 мин), соответственно толщина покрытий изменялась от 5 до 65 мкм (рис. 4).

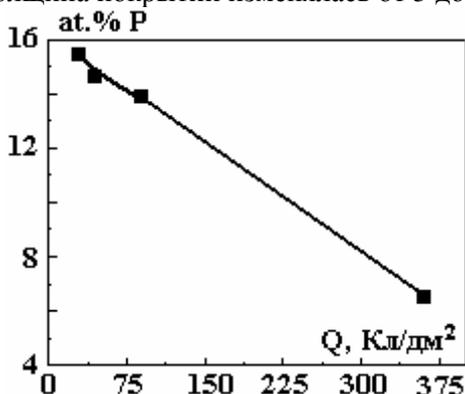
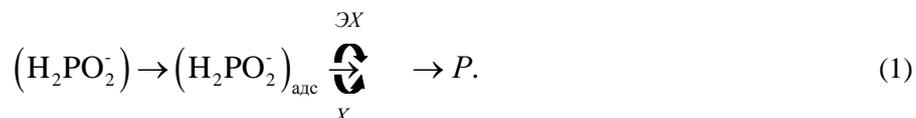


Рис. 5. Зависимость концентрации фосфора в покрытиях от количества пропущенного заряда при $i = 5 \text{ A/дм}^2$, $T = 60^\circ C$, $pH = 4$

С увеличением времени осаждения концентрация фосфора в покрытиях, полученных при постоянных плотности тока (5 A/дм^2) и температуре ($60^\circ C$), снижается (рис. 5). Причем зависимость наблюдаемого снижения фосфора близка к линейной.

Одной из возможных причин подобного снижения является влияние изменения pH приэлектродного слоя в процессе электроосаждения. Действительно, как следует из результатов, приведенных на рис. 2, повышение pH должно снижать концентрацию фосфора в покрытии, что, возможно, и наблюдается при увеличении времени осаждения, а следовательно, величины пропущенного заряда (рис. 5) и толщины электроосажденного слоя.

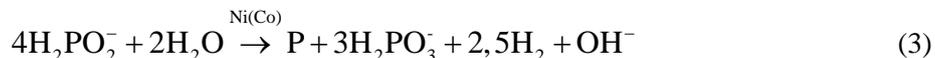
Анализ кинетики катодного восстановления гипофосфита (см., например, [15]) показывает, что восстановление гипофосфита может происходить как электрохимически, так и химически:



Электрохимическое восстановление происходит в соответствии с реакцией (2):



а химическое – вследствие диспропорционирования в соответствии с реакциями:



либо



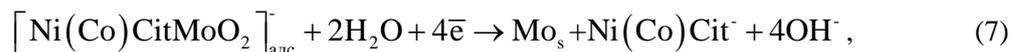
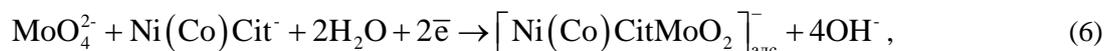
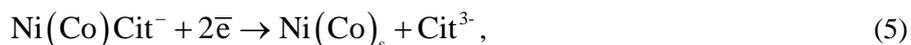
в зависимости от pH среды.

Как следует из (2)–(4), при подщелачивании концентрация фосфора в покрытии должна уменьшаться, что и наблюдается в описанных выше экспериментах.

Известно, что реакции (2)–(4) могут иметь место при электро- и химическом осаждении Ni(Co)-P покрытий (см., например, [16, 17]), причем Ni(Co) играют роль катализатора реакций (2)–(4).

С другой стороны, так называемое осаждение Mo (а также и W) из водных растворов возможно только в условиях т.н. индуцированного соосаждения с металлами группы железа [18, 19].

Причем согласно, например, [19] в цитратных растворах это происходит в соответствии со следующей схемой:



где $\text{Ni}(\text{Co})\text{Cit}^-$ – соответствующий цитратный комплекс $\text{Ni}(\text{Co})$. Очевидно, что в соответствии со схемой (5)–(7) этот комплекс играет роль катализатора реакции восстановления молибдена, а в соответствии с (3)–(4) – фосфора.

Если электроосаждение происходит в соответствии с вышеизложенными схемами реакций, то увеличение концентрации фосфора в покрытии должно сопровождаться уменьшением концентрации молибдена, что и наблюдается в эксперименте (см., например, рис. 2). Этот же эффект для сплавов Co-Mo-P отмечен в [7].

Выход по току и скорость осаждения. Производительность процесса электроосаждения сплава Co-Mo-P (выход по току η , % и скорость роста покрытия v , мг/(см²·мин)) при pH=4 растет с увеличением плотности тока в интервале $i = 1-10$ А/дм² и уменьшается с увеличением температуры (рис. 6). Увеличение pH (до 6) приводит к снижению выхода по току при 28 °С, а при высоких значениях объемной температуры эта зависимость проходит через максимум при pH = 5. Однако разница между наблюдаемыми значениями выхода по току при pH = 4 и pH = 5 незначительна. Очевидно, что и с точки зрения скорости электроосаждения целесообразно использовать значение pH раствора, равное 4 (рис. 6).

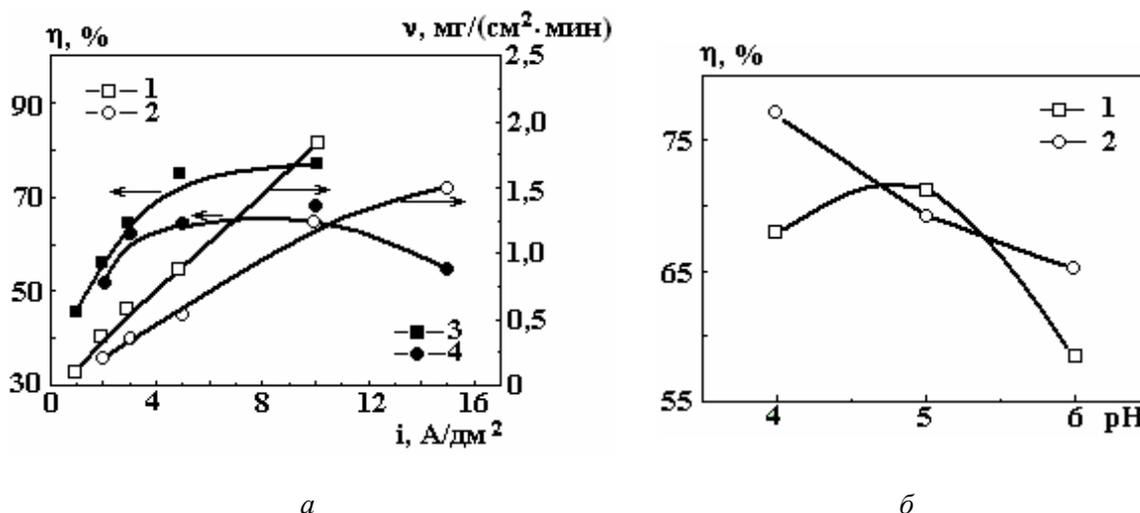


Рис. 6. Зависимость выхода по току и скорости осаждения сплавов Co-Mo-P от: а – плотности тока электроосаждения; б – pH электролита ($i = 10$ А/дм²). Скорость осаждения при °С: 1 – 28; 2 – 60; 3 – 28; 4 – 60 (а). Выход по току при: °С: 1 – 60; 2 – 28 (б)

Микротвердость и износ покрытий. На рис. 7 показана зависимость микротвердости H_u полученных электроосадков сплава Co-Mo-P от плотности тока электроосаждения и содержания фосфора при разных температурах (количество молибдена в этих условиях (pH=4), как указывалось выше, незначительное). Как следует из рисунка, наблюдается ярко выраженная корреляция между содержанием фосфора в покрытии и величиной его микротвердости. При этом максимальные значения H_u наблюдаются для покрытий, полученных при $i_k = 5$ А/дм² и объемной температуре 60 °С. В этих же условиях достигается максимальная концентрация фосфора в покрытии.

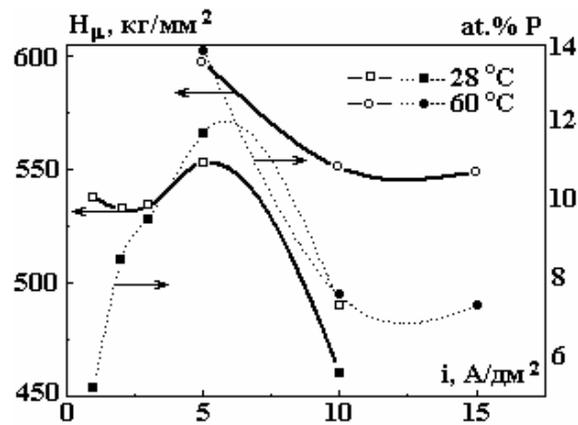


Рис. 7. Зависимость микротвердости покрытий сплавом Co-Mo-P от плотности тока электроосаждения при температурах 28 и 60 °С, пунктирными линиями показаны зависимости содержания фосфора при тех же условиях

Увеличение температуры электролита и плотности тока, по-видимому, приводит к изменению характера упаковки кристаллов и образованию более текстурированных покрытий, что должно сказываться и на трибологических свойствах.

Наименее шероховатые покрытия с относительно высокой микротвердостью ($pH = 4$, $i_k = 3-10 \text{ A/dm}^2$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$) были испытаны на износостойкость. Для сравнения испытывались покрытия полученные при более низкой температуре (28 °С) и плотности тока 10 A/dm² (рис. 8). Износные испытания сопровождались измерениями элементного состава в центре лунки, образованной после износа (см. например, рис. 9), а также в продуктах износа, которые исследовались на периферии этой лунки. Полученные значения концентраций элементов вместе с элементным составом покрытия до испытаний на износ приведены в таблице. Там же приведен элементный состав в центре лунки, полученной в результате трения контртелом из корунда (Al₂O₃).

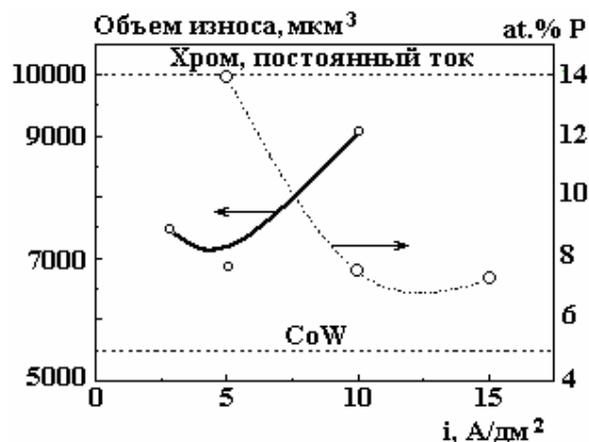


Рис. 8. Объем износа покрытий, полученных при различных плотностях тока и рабочей температуре 60 °С после 10000 циклов сухого трения, и зависимость содержания фосфора от плотности тока в этих же условиях при pH = 4

Корреляция состав-свойство наблюдается и для результатов испытаний покрытий на износ, которые сравниваются с данными для покрытий из электролитического хрома, полученного из стандартного электролита при 30 A/dm² и сплава Co-W, осажденного из цитратного электролита [20] (рис. 8).

Видно, что: а) наблюдается ярко выраженная корреляция содержания фосфора со скоростью износа покрытия в условиях сухого трения; б) максимальная концентрация и минимальный износ наблюдаются для покрытий, полученных при 5 A/dm²; в) объем износа покрытий превышает таковой для сплавов Co-W, но он меньше, чем для покрытий из электролитического хрома. На рис. 8 показаны результаты износных испытаний покрытий, полученных при температуре 60 °С.

Объем износа электроосадков, полученных при более низких объемных температурах, существенно возрастает. Так, если для покрытия, полученного при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $i_k = 10\text{ A/дм}^2$, объем износа достигает $\sim 9 \cdot 10^3\text{ }\mu\text{м}^3$, то для покрытий, полученных при $28\text{ }^{\circ}\text{C}$, – $190 \cdot 10^3\text{ }\mu\text{м}^3$, что \sim в 20 раз больше (см. рис. 9). По-видимому, это связано с более трещиноватыми, мягкими осадками (рис. 1, 7), а также более плохой адгезией покрытий, образующихся при низкой температуре, в результате чего покрытие практически полностью изнашивается в результате трения (рис. 9, при средней толщине покрытия $12,5\text{ }\mu\text{м}$ углубление в центре износа достигает $11,7\text{ }\mu\text{м}$).

Примечательной особенностью полученных результатов являются наличие алюминия в продуктах износа, а также существенное увеличение концентрации кислорода в них. Если в центре износа элементный состав мало отличается от исходного, то содержание в продуктах износа алюминия явно указывает на наличие трибореакций, протекающих с участием контртела.

Более того, увеличение содержания фосфора в покрытии увеличивает концентрацию алюминия в продуктах износа (см. табл.). Очевидно, что не просто наличие фосфора в покрытии сплавов приводит к уменьшению износа при трибоиспытаниях, но и, возможно, образующиеся в результате трибореакции фосфиды алюминия и оксиды фосфора могут препятствовать дальнейшему изнашиванию покрытий. Покрытия, полученные при более низкой температуре, с одной стороны, имеют более низкую микротвердость (см. рис. 7), а с другой – меньшую концентрацию фосфора, вследствие чего они существенно в большей степени подвержены износу.

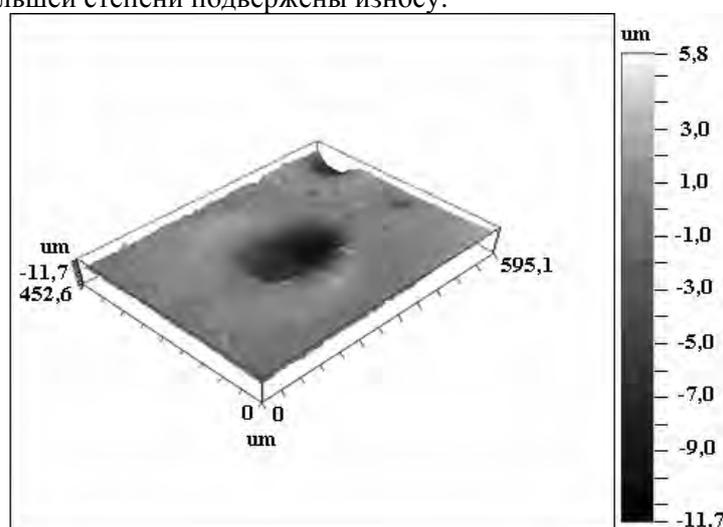


Рис. 9. 3D изображение поверхности покрытия сплавом Co-Mo-P, осажденным на стали Ст. 3 при плотности тока 10 A/дм^2 и температуре $28\text{ }^{\circ}\text{C}$

Кроме того, такое различие может указывать и на различный характер износа. В первом случае структура осадков такова, что фосфор играет роль смазки, а возможно, протекает и трибореакция (обнаружение алюминия в продуктах износа, см. табл.), в результате которой образуются фосфиды алюминия, препятствующие дальнейшему износу. Причем, как видно из таблицы и из рис. 8, чем больше фосфора, тем больше алюминия в продуктах износа и тем меньше износ. При более же низкой температуре, структура, по-видимому, такова, что покрытия более напряженные и адгезия с основой хуже. Покрытие под действием контртела начинает трещать, его «сносит» при трении, и тогда значения износа существенно превышают значения для электролитического хрома, а также покрытий сплавом Co-W, осажденных из цитратного электролита.

Элементный состав электроосажденных покрытий ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$) до и после трибологических испытаний

Плотность тока, A/дм^2	Содержание элементов в покрытии, ат.%						Место измерения
	O	Al	C	P	Mo	Co	
5	55,8	2,6	3,8	2,7	0,3	34,8	Продукты износа
	5,7	-	8,6	6,4	0,6	78,7	Покрытие
	9,7	-	2,5	6,3	0,4	81,1	Центр износа
10	41,3	1,8	7,7	2,4	0,4	46,4	Продукты износа
	4,6	-	8,2	4,3	0,8	82,1	Покрытие
	5,4	-	8,3	3,7	0,5	82,1	Центр износа

Таким образом, несмотря на относительно невысокие значения твердости получаемых покрытий, уступающих в твердости покрытиям из электролитического хрома [20], для покрытий Co-Mo-P, полученных при повышенной температуре электроосаждения, характерен низкий износ поверхности осадков, что, вероятно, обусловлено трибореакциями при заданных условиях испытаний и нагрузках.

Заключение

Исследованы скорость осаждения, состав, морфология, микротвердость и износостойкость покрытий Co-Mo-P, полученных из цитратного электролита, содержащего молибдат и гипофосфит натрия при постоянной их концентрации, но различной температуре, pH и плотностях тока электроосаждения. Скорость осаждения достигала 1,8 мг/(см²·мин) при выходе по току 77%. Содержание фосфора в покрытии изменялось в зависимости от условий электролиза в пределах от ~ 3 до 15 ат. %, определяемое количество молибдена – от 0,7 до ~6 ат. %. Морфология покрытий отличается наличием сфероидных образований, количество и величина которых уменьшается при возрастании количества фосфора и увеличивается с ростом концентрации молибдена.

Показано, что максимальная концентрация фосфора в покрытии из исследованного электролита достигается при pH = 4 и плотности тока электроосаждения 5 А/дм². Обнаружена зависимость концентрации фосфора в покрытии от времени электроосаждения.

Установлено наличие корреляции между микротвердостью, степенью износа покрытия в условиях сухого трения контртелом из корунда и количеством фосфора в нем. Микротвердость увеличивается, а степень износа уменьшается с ростом содержания фосфора в электроосажденном слое, что, видимо, связано с протекающими трибореакциями при испытании покрытий на износ.

Работа выполнена в рамках гранта INTAS-Moldova (№ 05-104-7540). Авторы выражают благодарность Х. Йе и инж. М. Питерсу (Департамент МТМ Католического Университета, Левен, Бельгия).

ЛИТЕРАТУРА

1. Берх О.А., Казначей Б.Я., Полукаров Ю.М. Гальванические высококоэртитивные покрытия для магнитных носителей // Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 23. М., 1986. С. 3–59.
2. Podlaha E.J. and Landolt D. Induced Codeposition. III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron // J. Electrochem. Soc., 1997, V. 144, No. 5, 1672–1680.
3. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Electrodeposition of Soft-Magnetic Cobalt-Molybdenum Coatings Containing Low Molybdenum Percentages // J. Electroanal. Chem., 2004, 568, 29–36.
4. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Microstructures of Soft-Magnetic Cobalt-Molybdenum Alloy Obtained by Electrodeposition on Seed Layer/Silicon Substrates // Electrochem. Comm., 2004, 6, 853–859.
5. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Intermediate Molybdenum Oxides Involved in Binary and Ternary Induced Electrodeposition // J. Electroanal. Chem. 2005. 580. P. 238–244.
6. Gomez E., Pellicer E., Duch M., Esteve J., Valles E. Molybdenum Alloy Electrodeposits for Magnetic Actuation // Electrochimica Acta. 2006. 51. P. 3214–3222.
7. Шувалова М.А., Казначей Б.Я., Садаков Г.А. О механизме восстановления молибдена при электроосаждении сплавов Co-Mo-P // Защита металлов. 1977. Т. XIII. №. 5. С. 621–623.
8. Siu C.L., Man H.C., Yeung C.H. Electrodeposition of Co-Mo-P Barrier Coatings for Cu/Au Coated Systems // Surface&Coatings Technology. 2005. 200. P. 2223–2227.
9. Gromova V., Yapontseva Ju., Bersirova O., Kublanovskiy V. The Influence of Electrolyte Composition on the Corrosion Properties of Co-Mo Electrolytic Alloys // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 2006, V. 28, Special Issue: Sp. Iss. SI P: p.83–90 (in Russian).
10. Кублановский В., Японцева Ю., Берсирова О., Громова В. Коррозионные свойства электроосажденных сплавов Co-Mo-P // Physicochemical Mechanics of Materials, 2008, No.7, p. 315–320.
11. Krstaji N., Popov K., Spasojevic M., Atanasoski R. The Electrodeposition of Cobalt — Molybdenum Alloys // J. Appl. Electrochem. 1982. V. 12. № 4. P. 435–438.
12. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов // Л.: Машиностроение, 1987. 232 с.
13. Mohrbacher H., Celis J.-P. and Roos J.R. // Tribo. Int. 1995. V. 28. № 5. P. 296.
14. Dulal S.M. S.I., Shin C.B., Sung J.Y., Kim C.-K. Electrodeposition of CoWP Film II. Effect of Electrolyte Concentration // J. Appl. Electrochem. 2008. V.38. P. 82–91.

15. Соцкая Н.В., Долгих О. В. Кинетика катодного восстановления гипофосфитов в водных растворах // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 12. С. 1496–1500.
16. Ивановская Т. В. О механизме реакции восстановления фосфора в процессе химического никелирования // ДАН СССР. 1979. Т. 248. С. 906–907.
17. Юсис З.З., Ляконис Ю.Ю., Лянкайтене Ю.И., Луняцкас А.Н. О реакции образования фосфора в процессе химического никелирования // Защита металлов. 1988. Т. XXIV. № 5. С. 843–848.
18. Васько А.Т. // Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
19. Podlaha E.-J., Landolt D. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 1230–1245.
20. Belevsky S., Dikisar A., Tsyntsaru N., Celis J.-P. Sliding and Wear-Resistance of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Coatings: Dependence on Synthesis Parameters // Proceedings of the International Conference BALTTTRIB'2007. Lithuanian University of Agriculture, Akademija, Kaunas, 21–23 November 2007, P. 111–116.

Поступила 11.07.08

Summary

Electrodeposits of Co-Mo-P alloys have been electrodeposited at direct current ranged 1 to 15 A/dm² and pH 4–6, from a citrate electrolyte with ammonium hypophosphite at different temperature 28 °C and 60 °C. In order to evaluate interrelation of structure, morphology, and properties of the obtained electrodeposits have been investigated by SEM, EDX, wear resistance and microhardness. It is shown, that at increasing of electrolyte pH from 4 to 6 phosphorus content in electrodeposits decrease and molybdenum content growing. It is shown correlation between microhardness, wear resistance and content of phosphorous in coatings.
