

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

**ГАЛЬВАНОХІМІЧНІ
ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ
ТЕРНАРНИМИ СПЛАВАМИ
КОБАЛЬТУ З МОЛІБДЕНОМ
ТА ВОЛЬФРАМОМ**

Монографія

Харків 2023

УДК 621.35
Г17

Рекомендовано до друку
Вченою радою НУЦЗ України
(протокол від 28.06.2023 № 7)

Рецензенти:

доктор технічних наук, доцент **М. В. Кустов**
кандидат хімічних наук, доцент **О. В. Александров**

Г17 Гальванохімічні функціональні покриття тернарними сплавами кобальту з молібденом та вольфрамом: монографія / Гапон Ю. К., Слепужніков Є. Д., Чиркіна-Харламова М. А., Грицина І. М., Гапоненко Ю. І. – Х.: ФОП Панов А. М., 2023. – 134 с.

ISBN 978-617-8113-50-6

У монографії розроблено технологію гальванохімічного синтезу покриттів тернарними сплавами Co–Mo–W з полілігандних електролітів для одержання матеріалів із поліпшеними фізико-механічними властивостями. Визначено константи нестійкості та склад моно- та білігандних комплексів кобальту та запропоновано цитратно-дифосфатну та амонійно-цитратну системи для осадження сплавів кобальту з вольфрамом та молібденом. На підставі аналізу кінетичних закономірностей встановлено механізм осадження сплаву. Із цитратно-дифосфатного електроліту відбувається стадійне відновлення металів з гетероядерних комплексів складу $[MO_4 Co(P_2O_7)]^{4-}$, де M = Mo, W та $Co(Cit)_2^{4-}$. Обґрунтовано вплив складу електролітів та режимів осадження (стаціонарний та імпульсний) на вміст компонентів, морфологію, структуру, функціональні властивості та ефективність процесу. Запропоновано технологічну схему електролітичного формування функціональних покриттів сплавами кобальту з молібденом і вольфрамом та розроблено відповідні технологічні інструкції. Встановлено високу корозійну стійкість покриттів, а також нададitive зростання мікротвердості та каталітичної активності порівняно з вихідними компонентами сплаву.

Наукове видання призначене для науково-педагогічних працівників, ад'юнктів (аспірантів), здобувачів вищої освіти за освітньо-професійними програмами «Радіаційний та хімічний захист», «Охорона праці», «Екологічна безпека», «Технологічно-екологічна безпека».

УДК 621.35

ISBN 978-617-8113-50-6

© Гапон Ю. К., Слепужніков Є. Д.,
Чиркіна-Харламова М. А., Грицина І. М.,
Гапоненко Ю. І., 2023
© НУЦЗУ, 2023

ЗМІСТ

Список умовних позначень, символів і скорочень	5
Вступ.....	7
Розділ 1 Сучасний стан проблеми нанесення функціональних покриттів сплавами родини феруму з тугоплавкими металами	9
1.1 Функціональні властивості сплавотвірних металів та області їх застосування.....	9
1.2 Особливості електроосадження сплавів.....	16
1.3 Механізм співосадження металів родини феруму з тугоплавкими металами.....	17
1.4 Вплив складу електроліту та параметрів електролізу на одержання сплавів родини феруму з тугоплавкими металами...19	
1.5 Електролітичне осадження потрійних сплавів металів родини феруму з вольфрамом та молібденом	22
1.6 Переваги використання імпульсного режиму електролізу для отримання покриттів сплавами Co-W та Co-Mo.....	26
1.7 Функціональні властивості сплавів кобальту з вольфрамом та молібденом.....	29
Розділ 2 Методика проведення досліджень	33
2.1 Об'єкти досліджень.....	33
2.2 Робочі розчини та модельні середовища	34
2.3 Комірка для вимірів	36
2.4 Технічні прилади	36
2.5 Визначення механізму електродних реакцій.....	38
2.6 Визначення хімічного та фазового складу покриттів сплавами	41
2.7 Визначення значення виходу за струмом сплаву та розсіювальної здатності електроліту	43
2.8 Дослідження функціональних властивостей покриттів сплавами	46
Розділ 3 Механізм та кінетичні закономірності гальванохімічного співосадження кобальту, молібдену та вольфраму	48
3.1 Визначення складу і констант нестійкості комплексів кобальту (II) з вольфрамат- і молібдат-іонами.....	48

3.2 Кінетика гальванохімічного співосадження кобальту, молібдену та вольфраму в сплав	59
3.3 Висновки за розділом.....	77
Розділ 4 Розробка технологічного процесу електроосадження потрійного сплаву кобальт-молібден-вольфрам	79
4.1 Електроліти для формування покриттів потрійним сплавом кобальт-молібден-вольфрам.....	79
4.2 Режими формування функціональних покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам.....	88
4.3 Нанесення сплаву Co-Mo-W на внутрішню поверхню труби	99
4.4 Технологічна схема процесу електроосадження потрійного сплаву.....	101
4.5 Висновки за розділом.....	103
Розділ 5 Функціональні властивості покриттів сплавами кобальта з тугоплавкими металами.....	105
5.1 Корозійні та каталітичні властивості покриттів сплавом Co-Mo-W	105
5.2 Твердість покриттів сплавом кобальт- молібден-вольфрам	110
5.3 Висновки за розділом.....	111
Загальні висновки	113
Список використаних джерел.....	115

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ

a	–	константа Тафеля;
b	–	константа Тафеля;
c	–	концентрація речовини, моль/дм ³ ;
E	–	електродний потенціал, В;
$E_{\text{п}}$	–	потенціал піка, В;
$E_{\text{п}/2}$	–	потенціал напівпіка, В;
$E_{\text{с}}$	–	стаціонарний потенціал, В;
F	–	число Фарадея, А·с /моль;
H_V	–	мікротвердість за Віккерсом, МН/м ² ;
$I_{\text{с}}$	–	іонна сила розчину;
j	–	густина струму, А/дм ² ;
$j_{\text{кор}}$	–	густина струму корозії, А/дм ² ;
$j^{\text{оН}}$	–	густина струму обміну водню, А/см ² ;
$j_{\text{п}}$	–	густина струму піка, А/дм ² ;
$k_{\text{б}}$	–	константа швидкості зворотної хімічної реакції;
$k_{\text{ф}}$	–	константа швидкості прямої хімічної реакції;
$k_{\text{н}}$	–	глибинний показник швидкості корозії, мм/рік;
$k_{\text{с}}$	–	константа швидкості електрохімічної реакції;
$k_{\text{сп}}$	–	електрохімічний еквівалент сплаву, г/А·год;
$K_{\text{н}}$	–	константа нестійкості комплексної сполуки;
m	–	маса зразка в гравіметричних вимірюваннях, г;
рН	–	водневий показник;
рК	–	показник стійкості комплексної сполук;
P	–	навантаження на алмазну піраміду, кг;
Q	–	скважність поляризуючих імпульсів;
s	–	швидкість розгортки потенціалу, В/с;
T	–	температура, К;
$v_{\text{д}}$	–	швидкість об'ємної дифузії;
$v_{\text{дс}}$	–	швидкість поверхневої дифузії;
$X_{\text{с}}$	–	критерій Семерано;
$X_{\text{Л}}$	–	кількість лігандів в складі комплексу, що бере участь в розряді;
z	–	число електронів;
χ	–	електропровідність розчину, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ ;
$v_{\text{ф}}$	–	фактична швидкість осадження сплаву, мкм/год;

ρ_i	–	щільність i -го компонента сплава, г/см ³ ;
τ	–	час електролізу, год;
t_i	–	тривалість імпульса, мс;
t_p	–	тривалість паузи, мс;
ω	–	вміст елемента, мас. %;
ω_i	–	масова частка i -го компонента в сплаві, мас. %;
BC	–	вихід за струмом, %;
АСМ	–	атомно-силова мікроскопія;
ЛВА	–	лінійна вольтамперометрія;
РЗ	–	розсіювальна здатність електроліту, %;
ВНЧ	–	вуглецеві нанорозмірні частинки.

ВСТУП

Створення поліфункціональних матеріалів з максимально високим рівнем заданих властивостей залишається першочерговим завданням для технологів і матеріалознавців. У цьому зв'язку зростає значення технологій електрохімічного синтезу, оскільки вони, в порівнянні з металургійним способом отримання матеріалів та фізичним нанесенням, мають ряд переваг.

Серед найбільш затребуваних матеріалів сьогодення чільне місце посідають сплави кобальту, для поліпшення функціональних властивостей яких застосовують легування тугоплавкими металами, зокрема вольфрамом та молібденом. Таки сплави знайшли застосування в мікроелектроніці, машинобудуванні, аерокосмічній галузі і ракетобудуванні, хімічній промисловості та природоохоронних технологіях. Оскільки введення до складу покриття тугоплавких компонентів дозволяє одержати каталітичні, корозійностійкі, магнітні та високоміцні матеріали, нанесення таких сплавів здійснюється на деталі обладнання, що працює в агресивних середовищах та при високих температурах. Одним з перспективних напрямків отримання матеріалів із заданими властивостями є застосування електрохімічних методів, перебігом яких легко керувати варіюванням параметрів електролізу, та внаслідок цього – легко автоматизувати. Експериментальними дослідженнями виявлено, що індивідуальні покриття вольфрамом і молібденом з водних розчинів отримати неможливо через низьку перенапругу виділення водню та їх схильність до катодної пасивації, але можна наносити співосадженням з металами підгрупи заліза (залізо, кобальт, нікель). Такий висновок стосується лише подвійних сплавів, а питання електролітичного отримання тернарних сплавів кобальту з молібденом і вольфрамом, яким притаманний синергетичний ефект, потребує подальшого дослідження.

Таким чином, створення наукових основ технології гальванохімічного нанесення функціональних покриттів тернарними сплавами кобальт-молібден-вольфрам з високими фізико-

хімічними та експлуатаційними характеристиками є актуальною науково-практичною задачею, розв'язання якої покладено в основу даної монографії.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ НАНЕСЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ СПЛАВАМИ РОДИНИ ФЕРУМУ З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ

1.1 Функціональні властивості сплавотвірних металів та області їх застосування

1.1.1 Властивості кобальту та галузі його застосування

Кобальт (лат. cobalt, Co) – хімічний елемент першої тріади VIII групи періодичної системи Менделєєва; атомний номер 27, атомна маса 58,9; важкий метал сріблясто-білого кольору. Оксидна плівка, яка поступово утворюється на його поверхні, надає металу різних відтінків (рожевий або синій). Кобальт – твердий метал, існуючий в двох модифікаціях. При температурах від кімнатної до 427 °С стійка α -модифікація (кристалічна ґратка гексагональна з параметрами $a = 0,2505$ Нм і $c = 0,4089$ Нм). Щільність 8,9 кг/дм³. При температурах від 427 °С до 1494 °С (температура плавлення) стійка β -модифікація кобальту (ґратка кубічна гранецентрована). Температура кипіння кобальту близько 2960 °С. Кобальт – феромагнетик, точка Кюрі 1121 °С. Електродний потенціал $Co^0/Co^{2+} = -0,29$ В.

На повітрі компактний кобальт стійкий, при нагріванні вище 300 °С вкривається оксидною плівкою (високодисперсний кобальт пірофорний). З парою води, що містяться в повітрі, водою, розчинами лугів і карбонових кислот кобальт не взаємодіє. Концентрована нітратна кислота пасивує поверхню кобальта [1].

Відомо кілька оксидів кобальту. Оксид кобальту (II) CoO володіє основними властивостями. Він існує у двох поліморфних модифікаціях: α –форма (кубічна ґратка), стійка при температурах від кімнатної до 985 °С, і існуюча при високих температурах β -форма (також кубічна ґратка). CoO можна отримати нагріванням в інертній атмосфері гідроксоркарбонату кобальту $Co(OH)_2CoCO_3$, або відновленням Co_3O_4 [2].

Основна частина одержуваного кобальту витрачається на приготування різних сплавів. Так, додавання кобальту дозволяє підвищити жароміцність та зносостійкість сталей, забезпечує поліпшення механічних та інших властивостей. Кобальт – ком-

понент деяких твердих сплавів, з яких виготовляють швидкорі-зальний інструмент (свердла, різці та ін.). Для виготовлення швидкоріжучого інструменту використовують тверді сплави з основним компонентом – карбідом титану або вольфраму. Він спікається з порошком металевого кобальту, завдяки чому поліпшується в'язкість сплаву і стійкість до механічних впливів. За рахунок нанесення кобальтового сплаву на поверхню деталей підвищується їх стійкість до зношування навіть при впливі великих навантажень. У такій спосіб термін служби сталевих деталі може бути збільшений в 4-8 разів.

Особливо важливі магнітні кобальтові сплави (у тому числі магнітом'які і магнітотверді). Магнітні сплави на основі кобальту використовують при виготовленні сердечників електромоторів, їх застосовують в трансформаторах і в інших електротехнічних пристроях. Для виготовлення голівок магнітного запису застосовують кобальтові магнітом'які сплави. Кобальтові магнітотверді сплави типу SmCo_5 , PrCo_5 та ін., що характеризуються великою магнітною енергією, використовують в сучасному приладобудуванні [3].

1.1.2 Властивості вольфраму та галузі його застосування

Вольфрам (лат. wolframium, W) - хімічний елемент VI групи 6-го періоду таблиці Д.І. Менделєєва, має номер 74; перехідний метал світло-сірого кольору. Найтугоплавкіший метал, має високу температуру плавлення $t_{\text{пл}} = 3380$ °С. З точки зору застосування вольфраму його найбільш важливими властивостями є щільність, температура плавлення, електричний опір, коефіцієнт лінійного розширення (табл. 1.1).

Метал відрізняється дуже високою точкою кипіння (5900 °С) і малою швидкістю випаровування навіть при температурі 2000 °С. Електропровідність вольфраму нижче електропровідності міді. Наявність декількох ступенів окиснення вольфраму (+6) обумовлює значну кількість стандартних і рівноважних потенціалів електродних реакцій [4], наведених в табл. 1.2.

Таблиця 1.1 – Властивості вольфраму

Властивість	Значення
Фізичні	
Атомний номер	74
Атомна маса, а.е.м. (г/моль)	183,84
Атомний діаметр, нм	0,274
Щільність, г/см ³	19,3
Температура плавлення, °С	3380
Температура кипіння, °С	5900
Питома теплоємність, Дж/(г·К)	0,147
Теплопровідність, Вт/(м·К)	129
Електричний опір, мкОм·см	5,5
Коефіцієнт лінійного термічного розширення, 10 ⁻⁶ м/мК	4,32
Механічні	
Модуль Юнга, ГПа	415,0
Модуль зсуву, ГПа	151,0
Коефіцієнт Пуассона	0,29
Тимчасовий опір σ_B , МПа	800-1100
Відносне подовження δ , %	0

Таблиця 1.2 – Стандартні та рівноважні потенціали електродних реакцій

Реакція	Електродний потенціал E, V	E^0, V
$WO + 2H^+ + 2e = W + H_2O$	- 0,13 - 0,059pH	-0,13
$WO_2 + 4H^+ + 4e = W + 2H_2O$	- 0,119 - 0,059pH	-0,1
$WO_2 + 2H^+ + 2e = WO + H_2O$	- 0,09 - 0,059pH	-0,09
$W_2O_5 + 2H^+ + 2e = 2WO_2 + H_2O$	- 0,031 - 0,059pH	-0,043
$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = W + 4H_2O$	0,049 - 0,0788pH + 0,0098 lg $c(WO_4^{2-})$	0,049
$WO_4^{2-} + 6H^+ + 4e = WO + 2H_2O$	0,07 - 0,0885pH + 0,01475 lg $c(WO_4^{2-})$	0,07
$WO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = WO_2 + 2H_2O$	0,386 - 0,1182pH + 0,0295 lg $c(WO_4^{2-})$	0,386
$2WO_4^{2-} + 6H^+ + 2e = W_2O_5 + 3H_2O$	0,801 - 0,1773pH + 0,059 lg $c(WO_4^{2-})$	0,801

До властивостей, що обмежують сферу застосування вольфраму, можна віднести велику щільність, високу схильність до ламкості при низьких температурах, малий опір до окиснення при невисоких температурах.

Вольфрам отримав широке застосування завдяки своїм унікальним властивостям. У промисловості вольфрам використовується у вигляді чистого металу або ряду сплавів.

Основні напрямки застосування вольфраму:

Спеціальні сталі. Вольфрам використовується в ролі одного з основних компонентів або легуючого елемента при виробництві швидкорізальних та інструментальних сталей з яких виготовляють свердла, фрези, пуансони, штампи та ін.

Тверді сплави на основі карбіду вольфраму. Карбіди вольфраму (WC , W_2C) -сполуки вольфраму з вуглецем мають високу твердість, зносостійкість і тугоплавкість. На їх основі створені найбільш продуктивні інструментальні тверді сплави, які містять 85-95% WC і 5-14% Co . З твердих сплавів виготовляють робочі частини ріжучих і бурових інструментів.

Жароміцні і зносостійкі сплави, які наносять на поверхні сильно зношувальних деталей машин.

Контактні сплави і "важкі метали". До цих сплавів відносяться сплави $Cu-W$ та $Ag-W$. Це досить ефективні контактні матеріали для виготовлення робочих частин рубильників, вимикачів, електродів для точкового зварювання та ін.

Електровакуумна і електроосвітлювальна техніка. Вольфрам у вигляді дроту, стрічки та різних кованих деталей застосовують у виробництві електроламп, радіоелектроніці і рентгенотехніці. Вольфрам - кращий матеріал для ниток і спіралей розжарювання. Вольфрамовий дріт та прутки служать електронагрівачами для високотемпературних печей (до ~ 3000 °C). Вольфрамові нагрівачі працюють в атмосфері водню, інертного газу або вакуумі.

Зварювальні електроди. Дуже важливою сферою застосування вольфраму є зварювання. З вольфраму виготовляють неплавкі електроди для дугового зварювання.

1.1.3 Властивості молібдену та галузі його застосування

Молібден (лат. molybdenum, Mo) - хімічний елемент VI групи 5-го періоду таблиці Д.І. Менделєєва, має номер 42; перехідний метал світло-сірого кольору. Він відноситься до тугоплавких металів, має температуру плавлення $t_{пл} = 2620$ °C. Наявність декількох ступенів окиснення молібдену обумовлює значну

кількість рівноважних окисно-відновних систем [5, 6], потенціали яких наведені в табл. 1.3.

Розглядаючи різні області застосування молібдену як металу, найбільш важливими властивостями слід вважати щільність, температуру плавлення, електричний опір, коефіцієнт лінійного розширення.

Таблиця 1.3 – Потенціали окислювально – відновлювальних систем

Електродні реакції	Стандартний потенціал E^0 , В
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,05
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	-0,200
$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,072
$\text{MoO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,0
$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,0
$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,154
$\text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,320
$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,39
$\text{MoO}_2^{2+} + \text{e}^- = \text{MoO}_2^+$	+0,48
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,606

Основні фізичні і механічні властивості молібдену представлено в таблиці 1.4. Варто також зауважити, що електропровідність молібдену вище в порівнянні з електропровідністю заліза і нижче, ніж аналогічна властивість міді. За механічної міцності молібден трохи поступається вольфраму, але, в той же час, легше піддається обробці тиском.

Основні напрямки застосування молібдену:

Легуючий елемент у сталях і сплавах кольорових металів.

Як легуюча добавка молібден активно використовується в чорній металургії при виробництві сталей і чавунів. Додавання молібдену дозволяє поліпшити механічні властивості сталей і сплавів, а саме: межа пружності, опір зносу і удару. Одна з цінних властивостей молібдену - його здатність усувати відпускну крихкість аустенітної сталі.

Таблиця 1.4 – Властивості молібдену

Властивість	Значення
Фізичні	
Атомний номер	42
Атомна маса, а.о.м. (г/моль)	95,94
Атомний діаметр, нм	0,273
Щільність, г/см ³	10,2
Температура плавлення, °С	2620
Температура кипіння, °С	4830
Потома теплоємність, Дж/(г·К)	0,248
Теплопровідність, Вт/(м·К)	138
Електричний опір, мкОм·см	5,7
Коефіцієнт лінійного термічного розширення, 10 ⁻⁶ м/мК	4,9
Механічні	
Модуль Юнга, ГПа	329,3
Модуль зсуву, ГПа	122,0
Коефіцієнт Пуассона	0,30
Тимчасовий опір σ_v , МПа	800-900
Відносне подовження δ , %	0-15

Антикорозійні і жароміцні сплави. Дуже часто молібден входить до складу жароміцних і кислотостійких сплавів. Метали кобальт і нікель, як правило, є основою жароміцних сплавів (50-60%), також такі сплави містять хром (20-28%) і молібден (3-10%). Кислотостійкі сплави, що містять 17-28% молібдену, а також хром, вольфрам і залізо, стійкі до впливу мінеральних кислот (наприклад, сульфатної, хлоридної та ін.), крім флуорводнової.

Конструкційний матеріал в аерокосмічній і атомній техніці. Завдяки своїм властивостям молібден використовується як конструкційний матеріал в аерокосмічній і атомній техніці. Конструкційні метали і сплави, застосовувані в аерокосмічній галузі, повинні відрізнятися хорошою жароміцністю і окалиностійкістю. Даними властивостями володіють тугоплавкі метали, однак молібден має вищу питому міцність при температурі до 1370 °С у порівнянні з вольфрамом.

Матеріал для виготовлення обладнання для обробки металів тиском. Жароміцність молібдену, його тугоплавкість, висока

теплопровідність і низький коефіцієнт розширення дозволяють використовувати даний метал для виготовлення елементів обладнання, призначеного для гарячої обробки металів тиском. Так з молібдену виробляють оправки прошивних станів, матриці, прес-штемпелі.

Матеріал для виготовлення нагрівачів високотемпературних печей. Дріт, стрічку та прутки з молібдену застосовують як нагрівачі високотемпературних електричних печей. Температура в таких печах може досягати 1700 – 2000 °С. Варто зауважити, що молібденові нагрівачі повинні працювати тільки в захисній атмосфері (водень, аргон) або у вакуумі.

Матеріал для виробництва електроламп і електровакуумної техніки. Такі властивості, як жароміцність, висока електропровідність, висока температура плавлення, дозволяють застосовувати молібден у виробництві електроламп і електровакуумних приладів. Молібденовий дріт застосовується для виготовлення гачків, які підтримують вольфрамову нитку в лампі розжарення. Молібденові прутки служать для введення струму в різні електровакуумні прилади і колби потужних джерел світла. Листи з молібдену застосовуються для виробництва анодів генераторних ламп. Також з даного металу виготовляють сітки приймально-підсилювальних ламп, допоміжні електроди генераторних ламп, катоди газорозрядних трубок.

Сплави молібдену з металами підгрупи заліза знайшли застосування як каталізатори процесів органічного синтезу, а також віднесені [7] до ефективних електрокаталізаторів в реакції виділення водню. Залежно від співвідношення компонентів, властивості гальванічних сплавів кобальту з молібденом можуть в значній мірі змінюватися. Так, сплави з високим вмістом кобальту проявляють магнітні властивості і можуть бути використані в пристроях запису і зберігання інформації, а з підвищеним вмістом молібдену мають високу твердість, хімічну і корозійну стійкість, тому можуть бути використані для підвищення зносостійкості деталей машин, які працюють при підвищеній температурі або в агресивних середовищах [8,9].

1.2 Особливості електроосадження сплавів

Електрохімічне осажденні сплавів є дуже важливим і перспективним напрямком у гальванотехниці. Оскільки перелік металів, які можна виділити з водних розчинів, досить обмежений, електролітичні сплави набувають все більшого значення. Завдяки сполученню цінних якостей індивідуальних металів, покриття сплавами надають поверхні виробів різноманітних фізико-хімічних та механічних властивостей [10]. В даний час електролізом в досить широких масштабах отримують кілька десятків технічно важливих сплавів; більшість цих сплавів є двокомпонентними [11].

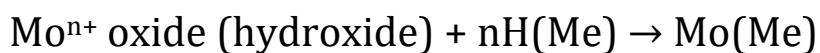
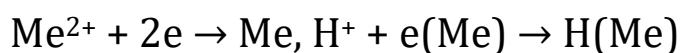
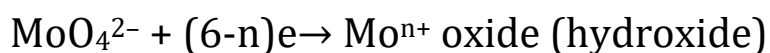
Умовою отримання сплаву двох або більше металів на катоді є рівність потенціалів їх виділення, внаслідок чого осаждення цих металів стає спільним. Зблизити потенціали виділення металів можна варіюванням активностей іонів і перенапруги. Активності іонів можуть бути істотно змінені за рахунок комплексоутворення, так і шляхом введення поверхнево-активних речовин. Комплексоутворення при катодному виділенні металів традиційно застосовується для регулювання швидкостей стадій розряду та кристалізації, а таки ж якості і складу катодного осаду [12]. Крім того, необхідно враховувати, що зближенню потенціалів можуть сприяти явища деполяризації і надполяризації [13].

Вивчення закономірностей спільного розряду декількох видів іонів має для електрохімії першорядне значення, так як практично у всіх випадках при електролізі у водних розчинах електролітів знаходяться різні іони (зокрема, завжди присутні іони водню), які більшою чи меншою мірою беруть участь у відновленні на електроді. Крім теоретичного значення, вивчення механізму спільного розряду іонів представляє також великий практичний інтерес для вирішення найрізноманітніших питань у техніці. Перш за все, слід відзначити важливість отримання електролітичних сплавів [14], які становлять особливо великий інтерес завдяки тому, що володіють новими власти-

востями. Зокрема каталітичними, напівпровідниковими властивостями, надпровідністю, магнітними властивостями і ін.

1.3 Механізм співосадження металів родини феруму з тугоплавкими металами

Індивідуальні покриття вольфрамом і молібденом з водних розчинів отримати неможливо, але з металами родини феруму (Fe, Co, Ni) вони можуть співосаджуватись в сплав [15-18]. Н. Fukushima та інші [19] працювали над проблемою електроосадження молібдену и запропонували механізм співосадження W та Mo в сплав. На їхню думку роль металів підгрупи заліза, як співосаждувачів, полягає в тому, що вони є каталітично активними металами і на їхній поверхні виділяється велика кількість атомарного водню. Механізм передбачає, що частково відновлені тугоплавкі метали утворюють плівку оксиду, яка згодом сприяє відновленню оксоаніонів атомарним воднем до металевого стану.

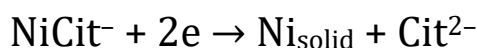
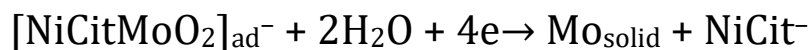
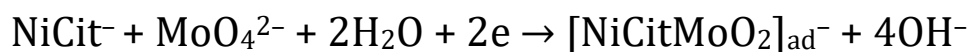


де n – валентність молібдену, Me – індукований метал підгрупи заліза,

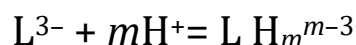
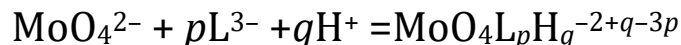
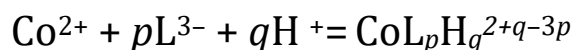
H(Me) – атомарний водень на поверхні металу.

Експерименти Podlaha and Landolt [20, 21] показали, що вміст Mo в сплаві не корелює з кількістю водню, що виділяється в побічній реакції. Високий вміст Mo в сплаві може бути отримано з водних електролітів при високому або низькому виході за струмом (BC). Одже, припускаючи, що водень не є визначальним компонентом для індукованого співосадження, вони запропонували наступний механізм, який був використаний для прогнозування електроосадження Ni-Mo, Co-Mo і Fe-Mo.

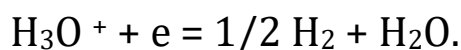
Молибден осаджується з проміжної сполуки змішаних металів, що містить залізо і комплексотвірну речовину (реагент), в даному випадку - лимонну кислоту або цитрат натрію:



Науковці [22] у своїй роботі запропонували свій механізм співосадження Co з Mo в присутності лимонної кислоти. В кислих і нейтральних середовищах ця кислота може бути представлена символом LH_3 , який вказує на наявність в молекулі цього ліганду трьох $-\text{COOH}$ груп, здатних генерувати гідратовані протони. Ґрунтуючись на даних [23-25] вони встановили що, $\text{pH} < 7$ можна обмежитися розглядом наступних зворотніх процесів:



Оскільки концентрації „вільних” іонів Co^{2+} або Mo досить високі, вони не відображені на рис. 1.1. Однак ці величини були використані для оцінки рівноважних потенціалів відповідних редокс процесів:



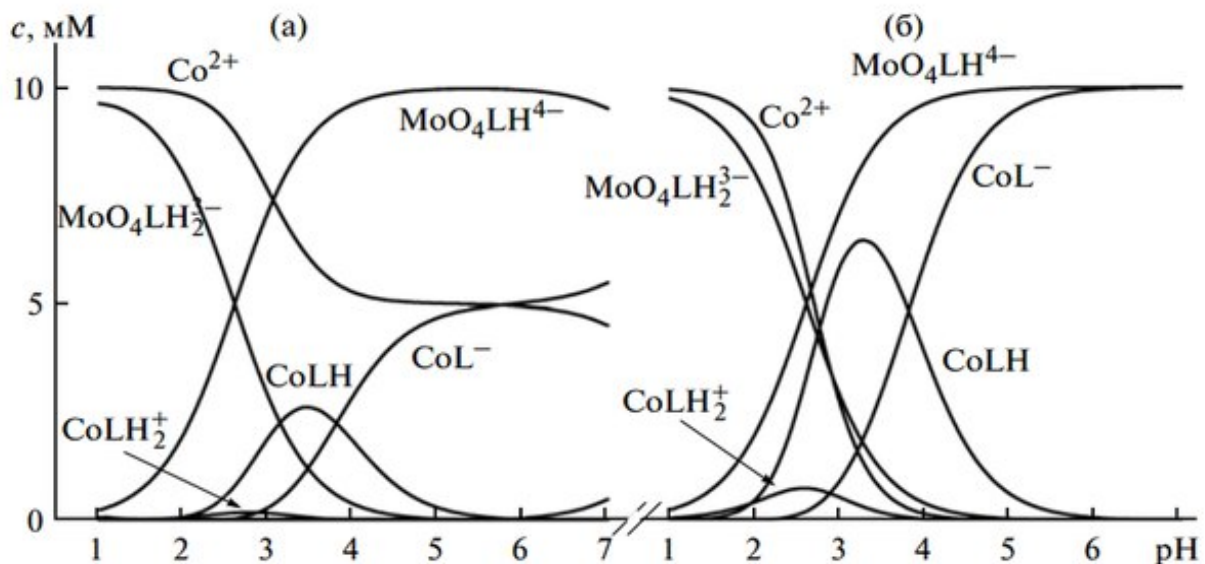


Рис. 1.1 – Розподіл комплексних частинок в розчинах, що містять 10 мМ Со(II), 10 мМ Мо(VI) і 15 мМ (а) або 40 мМ (б) лимонної кислоти [23]

Аналогічним чином було розглянуто склад розчинів Со (II) і Мо (VI), що містять кислоту яблунову або винну.

1.4 Вплив складу електроліту та параметрів електролізу на одержання сплавів родини феруму з тугоплавкими металами

Значний вплив на стабільність електроліту, якість покриттів, морфологію поверхні та вихід за струмом надає вибір лігандів і їх співвідношення в електроліті. Для осадження бінарних і потрійних сплавів кобальту з вольфрамом і молібденом частіше використовують розчини цитратних, хлоридно-цитратних, дифосфатних і дифосфатно-цитратних комплексів, а введення до складу електролітичної ванни динатриєвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) сприяє збільшенню вмісту в сплаві тугоплавких компонентів [26]. В таблиці 1.5 наведені різновиди електролітів, які використовують для електроосадження сплавів кобальту з вольфрамом/молібденом. В переважній більшості електролітів сплаво-твірні метали входять у вигляді кобальта сульфату і натрію вольфрамата/молібдата, а лігандами служать органічні добавки.

Таблиця 1.5 – Електроліти для гальванохімічного синтезу подвійних сплавів кобальту з вольфрамом або молібденом

№	Компоненти електроліту та їх концентрація, моль/дм ³				Густина струму, А/дм ²	рН	Температура, °С	Вміст вольфраму/молібдену в сплаві(мас.%)	Вихід за струмом (ВС), %	Посилання
	Кобальт	Молібден/вольфрам	Органічна домішка	Інше						
1	CoCl ₂ ·6H ₂ O -0,1	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O -0,005 -0,08	C ₄ H ₁₄ N ₂ O ₇ -0,2	Na ₂ SO ₄ -0,32	1-8	4	25	6,05-30,03	-	[27]
2	CoSO ₄ ·7H ₂ O -0,1	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O -0,1	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ -0,2	K ₄ P ₂ O ₇ -0,2	10	8,5	25-70	33,8-45,6	5-36	[28]
3	CoSO ₄ ·7H ₂ O -0,2	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O -0,042	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ -0,28	NH ₄ Cl -0,3	2,5	4-8	25	20-50	До 25	[29,30]
4	CoSO ₄ ·7H ₂ O -0,25	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O -0,1	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ -0,3	NH ₄ OH	5	6,0-7,0	-	42-58	15-20	[31]
5	CoSO ₄ -0,15	Na ₂ WO ₄ -0,20	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ -0,35	-	1-3	6,0	80°С	45-50	70-80	[32]
6	CoSO ₄ ·7H ₂ O -0,25	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O -0,06	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ -0,37	H ₃ BO ₃ -0,4	1-8	4,2-6,2	25	10-50	До 50	[33]
7	CoSO ₄ ·7H ₂ O -0,2	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O -0,2	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ -0,35 Na ₂ EDTA -0,35	-	1-10	3,8	20-60	10-20	25-50	[26]
8	CoCl ₂ ·6H ₂ O -0,1	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O -0,041	Яблунева кислота -0,287	H ₃ BO ₃ -0,4 MgCl ₂ -0,15	1-3	4-6	-	5,7	-	[22]
9	CoSO ₄ ·7H ₂ O -0,2	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O -0,08	C ₆ H ₈ O ₇ -0,3 Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ -0,1 Олеат натрію 0-0,012 Бутиндіол 0-0,06	H ₃ BO ₃ -40	1		60	29-48	3 бутиндіолом 20-99 Олеат-85 Олеат + бутиндіол 10-60	[34]

Автори [35–37] в ряді робіт досліджували вплив температури та гідродинамічних умов іонного масопереносу на склад, морфологію і функціональні характеристики покриттів. На підставі проведених досліджень був запропонований оптимальний склад електроліту (моль/дм³): Na₂WO₄ – 0,2; CoSO₄ – 0,2; C₆H₈O₇ (кислота лимонна) – 0,04; Na₃C₆H₅O₇ (натрію цитрат) – 0,25; H₃BO₃ – 0,65, температура осадження –60 °С, середня густина струму 0,5-3 А/дм², рН = 6,8. При швидкості перемішування 400 об/хв: число Рейнольдса – 1500, вихід за струмом складає біля 90%, а вміст вольфраму сплаві близько 40 мас. %. При цих показниках спостерігається максимальна мікротвердість 570 кгс/мм².

В своїй роботі автори [29, 38] використовували співвідношення сплавотвірних металів [Co²⁺] [MoO₄²⁻] = 8:1 і до складу осаджуваного сплаву входило до 5–25% молібдену (в залежності від параметрів електролізу).

При незначному збільшенні концентрації молібдат-іонів в розчині електроліту з метою осадити покриття з високим вмістом тугоплавкого металу відбувається різке погіршення якості покриттів, зменшення виходу за струму та швидкості осадження сплаву. Введення до цитратного електроліту аміаку сприяє підвищенню вмісту молібдену, але вихід за струмом сплаві не перевищує 20% в кислому середовищі, а з залуженням розчину ВС ще більш падає [39–41].

Відомий пероксидний електроліт для осадження кобальт-вольфра-мового сплаву наступного складу: кобальту сульфат – 100 г/л; натрію вольф-рамат – 20 г/л; кислота боратна — 50 г/л; пероксид водню (30%) – 7 мл/л; кислота сульфатна до значення рН 1,7. Густина струму 5 – 10 А/дм², температура 40 – 50 °С. З такого електроліту осаджують покриття, що містять до 30 мас. % тугоплавкого металу, а ВС становить 70%.

Головним недоліком є нестабільність електроліту (істотно впливає спосіб приготування розчину), тим самим стає майже неможливе його використання в промисловості [42].

1.5 Електролітичне осадження потрійних сплавів металів родини феруму з вольфрамом та молібденом

Автори [43] запропонували отримувати потрійний сплав Co–Mo–W з цитратного електроліту з додаванням динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА–Na₂) Склад електроліту наведено в табл. 1.6.

Таблиця 1.6 – Склад електроліту для синтезу потрійного сплаву кобальт-молібден-вольфрам

Компонент	Вміст, моль/дм ³
Кобальту (II) сульфат (CoSO ₄ ·7H ₂ O)	0,1
Натрію молібдат (Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O)	0,1
Натрію вольфрамат (Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O)	0,1
Натрію цитрат (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	0,6
ЕДТА-Na ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈)	0,05
Кислота сульфатна (H ₂ SO ₄)	0,1

Значення рН розчину підтримують в діапазоні 1–3. Процес проводять при температурі 20–35 °С та катодній густині струму від 1 до 5 А/дм² Недоліками вищенаведеного електроліту є низький вихід за струмом, нерівномірний розподіл покриття по поверхні деталі (відповідно низка розсіювальна здатність електроліту), також синтезовані покриття мають густу мережу тріщин.

Відомо отримання потрійного сплаву Co–Mo–W з розчину наступного складу, г/л: кобальту сульфат – 35,7; натрію вольфрамат – 47; натрію молібдат – 14,5; кислота лимонна – 65. Кислотність розчинів 4, густина струму 5 А/дм², температура 25 °С. При дотриманні всіх технологічних параметрів, синтезований сплав містить: 66 % – кобальт, 21% – молібден та 13 % вольфрам. Вихід за струмом становить 75% [44]. З аналогічних електролітів можливо електролітичне осадження і інших сплавів, наприклад: залізо–молібден–вольфрам, нікель–молібден–вольфрам, кобальт–

нікель-вольфрам, залізо-кобальт-вольфрам, залізо-кобальт-вольфрам.

Достатньо ретельно вивчено процес отримання сплаву Ni-Fe-W з дифосфатного електроліту. Для отримання сплаву з вмістом 29–55 % нікелю, 23–43 % заліза та 22–29 % вольфраму, необхідно використовувати розчин складу, г/л: нікелю хлорид – 25,8, заліза хлорид (III) – 27, натрію вольфрамат – 66, дифосфат-іон – 104,4, амонію цитрат – 11,3. Молярне співвідношення $P_2O_7^{4-}/Ni$ та $P_2O_7^{4-}/Fe$ відповідно 2,5 та 3,5. Величина рН–9,0. Катодна густина струму 1–6 А/дм². Температура розчину 60°C, анод–платина. Для покриттів характерна дрібнокристалічна структура. Потрійні сплави виходять більш якісні, ніж бінарні (Ni-W, Fe-W) [45, 46].

Для підвищення захисних властивостей до подвійного сплаву Co-Mo, автори [47,48] запропонували ввести третій компонент–фосфор (табл.1.7.).

В ролі робочого електрода використовували мідну пластину площею 0,5 см², а анода – платинову сітку. рН цитратного електроліту 7, а рН полілігандних електролітів – 8,5. Всі експерименти проводили в умовах примусової конвекції при швидкості обертання 300 об/хв. Електроосадження сплаву проводили при густині струму 3 А/дм² і температурі 50 °С. У табл. 1.8 наведено вміст молібдену і фосфору в складі покриттів, осаджених з цитратного та цитратно-дифосфатного електролітів. Покриття містять домішки, в основному кисень в кількості 5 – 7 мас. %.

Таблиця 1.7 – Склад електроліту для синтезу сплаву кобальт-молібден-фосфор

№ електроліту	Концентрація, моль/дм ³					
	CoSO ₄	Na ₂ MoO ₄	Na ₃ Cit	K ₄ P ₂ O ₇	NaH ₂ PO ₂	Na ₂ SO ₄
1	0,1	0,02	0,2	0,2	-	0,5
2				0,2	0,1	
3				-	-	
4				-	0,1	

Включення фосфору в сплав Co-Mo-P детально описали автори [49], які свої дослідження проводили при наступних співвідношеннях компонентів:

Розчин 1: CoSO_4 (0,3 M) + Na_3Cit (0,2 M) + Na_2MoO_4 (0,005 M);

Розчин 2: CoSO_4 (0,3 M) + Na_3Cit (0,2 M) + Na_2MoO_4 (0,012 M);

Розчин 3: CoSO_4 (0,3 M) + Na_3Cit (0,2 M) + Na_2MoO_4 (0,012 M) + NaH_2PO_2 (0,1M);

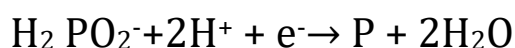
Розчин 4: CoSO_4 (0,3 M) + Na_3Cit (0,2 M).

Таблиця 1.9 – Склад сплаву кобальт-молібден та кобальт-молібден-фосфор

№ електроліту	Mo, ат. %	P, ат. %	BC, %
1	17,399		58,2
2	13,41	1,12	40,6
3	23,95		6,5
4	24,10	1,18	5,3

В порівнянні із вольфрамовими електродами, перенапряга виділення газуватого водню на молібдені та його сплавах нижча, тому істотно знижуються швидкість осадження і ефективність струму для Mo-вмістних сплавів. Таким чином, в деяких випадках для прискорення процесу електроосадження сплавів молібдену до складу електродів вводять гідрозин [50–52]. В літературі зустрічаються роботи [53, 54], в яких натрію гіпофосфіт виступає в ролі прискорювача, так як введення до сплаву невеликої кількості фосфору не викликає зміни морфології та функціональних властивостей сплаву. Вплив NaH_2PO_2 на поляризацію при різних значеннях рН показана на рис. 1.2.

З аналізу залежностей видно, що в присутності NaH_2PO_2 та зниженні кислотності розчину процес електроосадження прискорюється, хоча при рН=8 ефективність також збільшується [52]:



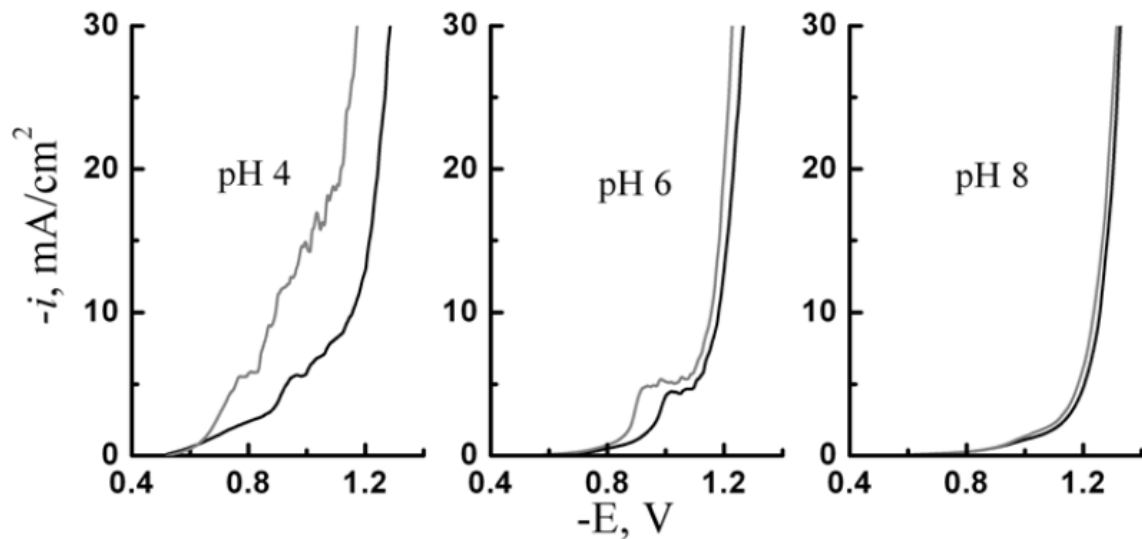


Рис 1.2 - Поляризаційні залежності, зареєстровані на кобальтовому електроді в розчині складу CoSO_4 (0,3 М) + Na_3Cit (0,2 М) + Na_2MoO_4 (0,012 М)- чорні криві та в розчині CoSO_4 (0,3 М) + Na_3Cit (0,2 М) + Na_2MoO_4 (0,012 М)+ NaH_2PO_2 (0,1М)-сірі криві при різних значеннях рН. Швидкість сканування потенціалу 5 мВ/с [50].

Включення фосфору в сплав змінює кінетику співосадження молібдену та кобальту. Аналогічний ефект був отриманий в разі включення фосфору до складу покриття при електроосадженні потрійних і четверних сплавів вольфраму з Co, Ni і P [55–59].

Для визначення ролі кислотності електроліту на склад сплаву Fe–Mo–W та зовнішній вигляд автори [60] запропонували електроліт наступного складу, моль/дм³: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,2; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,01; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,01; H_3BO_3 – 0,4; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 0,13. Електролітичне осадження сплаву проводили при граничній катодній густині струму $j = 20$ мА/см² і температурі 25 °С. Тривалість електролізу становила 30 хвилин. Результати, отримані при синтезі покриттів потрійним сплавом, представлені в таблиці 1.9.

Вміст вольфраму в сплавах менше 1%. При рН електроліту до 5,5 включно покриття були крихкими, при рН = 6,0 отримали сплав з низьким вмістом молібдену 6,4%, але з високою мікротвердістю – 688 кгс/мм², вихід за струмом становив 53%.

Таблиця 1.9 – Властивості і склад отриманих сплавів [60]

рН	Кількість металів в сплаві, мг/см ²		Мікротвердість, Н ₂₀ , кгс/мм ²	Вихід за струмом, %	Колір та якість покриття
	Mo	Fe			
4,0	0,14	3,69	-	38	сірого кольору
5,5	0,38	3,86	-	43	сірого кольору, блискуче
6,0	0,34	4,96	687	53	сіре, матове
6,5	0,36	1,96	274	22	темне, матове, з синюватим відливом
7,5	0,18	1,10	100	14	темно-сірого кольору, матове

При збільшенні рН покриття потрійним сплавом виходили дрібнокристалічними, рівномірними, проте мікротвердість і вихід за струмом були значно нижчі.

1.6 Переваги використання імпульсного режиму електролізу для отримання покриттів сплавами Co-W та Co-Mo

Синтез гальванохімічних сплавів імпульсним струмом є одним з найбільш ефективних методів. Це пояснюється тим, що змінюється тільки форма поляризуючого струму, а регулюванням його параметрів можна оперативнo і просто управляти електродним потенціалом і перерозподілом парціальних струмів розряду компонентів електроліту і, тим самим, змінювати склад і властивості сплаву в бажаному напрямку у відносно широких межах [31]. Ці та інші фактори обумовлюють наступні основні незаперечні переваги імпульсних режимів перед стаціонарними:

- принципове отримання сплавів, які на постійному струмі не осідають;
- порівняно легке і просте управління вмістом компонентів в осаді, тобто регулювання фазовим складом і чистотою покриття;

- забезпечення можливості селективного розряду різних іонів з одного електроліту;
- осадження сплавів, що володіють взаємовиключними властивостями (наприклад, міцних і одночасно пластичних);
- нанесення з одного розчину мікрошарових бінарних і потрійних сплавів з різними за товщиною структурою і властивостями;
- можливість отримання сплавів з низькоконцентрованих електролітів;
- імпульсний електроліз більш економічний з позиції витрати осаджуваного металу і простий в автоматизації гальвановиробництва;
- імпульсні режими, як правило, дозволяють працювати з електролітами без поверхнево-активних речовин або з меншою їх концентрацією.

Як і при електроосадженні окремих металів [41], гальванічне отримання сплавів здійснюється різними видами і формами змінного струму. В теорії та практиці нестационарного електролізу розрізняють такі види електричного струму:

- змінний – струм змінюється з часом, його значення в будь-якій розглянутій момент часу називають миттєвим;
- періодичний – струм, миттєві значення якого повторюються через рівні проміжки часу;
- пульсуючий – періодичний струм, не змінює свого напрямку, доволі часто називають однополярним або уніполярним;
- синусоїдальний – періодично струм, є синусоїдальної функцією часу;
- імпульсний (імпульс електричного струму) – електричний струм, що триває малий інтервал часу щодо розглянутого проміжку часу.

Автори [62] провели порівняльний аналіз впливу стаціонарного та імпульсного режимів на вміст домішок в сплаві Co–W. Дослідження проводили в електроліті наступного складу (г/л): $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –59,9; Na_2WO_4 –12; H_3BO_3 – 12,8; кислота лимонна – 0,375 моль/дм³, температура розчину 60°C, рН 5. В стаціонарному режимі при густині струму 1 А/дм² отримано сплав, який містить 2,4 мас. % неметалевих домішок та 5,3 мас. % вольфраму.

При збільшенні густини струму до $j = 10 \text{ А/дм}^2$ вміст домішок 35 мас.%, а вольфраму 1,1 мас. %. В той же час для покриттів, які отримали в імпульсному режимі, вміст домішок складає 0,33 мас. %, а вольфраму 28,2 мас.%. Результати досліджень дають підставу стверджувати, що на процес відновлення впливає амплітуда пауз: з її збільшенням вміст домішок різко зростає. Вихід за струмом при цих режимах залишається на рівні 80%. Отже, при використанні імпульсного струму, в порівнянні з стаціонарним електролізом, в покриттях Co-W помітно зменшується вміст неметалевих домішок, а вміст вольфраму навпаки збільшується, при цьому вихід за струмом практично не змінюється.

Для отримання аморфних сплавів Co-Mo було застосовано уніполярний струм прямокутної форми з максимальною амплітудою 20 А/дм^2 , тривалість імпульсу 1 мс. Вміст молібдену в сплаві залежить від співвідношення $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Co})$ в розчині при постійному та імпульсному струмах. Встановлено, що в досліджених режимах вміст молібдену в покритті не перевищує 40 %. Імпульсний режим забезпечує більший ступінь гомогенності аморфної фази. Автори вважають, що осадження аморфних сплавів Co-Mo відбувається шляхом проміжного утворення і адсорбції гідратованого комплексу $\text{CoO}\cdot x\text{MoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ [31].

Сплав Co-W, осаджений авторами [63] при температурі 60°C в гальванотатичному режимі, має вигляд сірого матового шару. Збільшення густини струму приводить до різкого зростання виходу за струмом сплаву, але на його хімічний склад майже не впливає. Зниження температури електроліту до 20°C викликає падіння ефективності процесу до 20 %, однак вміст вольфраму в сплаві залишається на рівні 30%. Використання імпульсного режиму суттєво не впливає на вихід за струмом, а залежність вмісту вольфраму в сплаві від амплітуди імпульсу має максимум в точці $\omega(W)=27\%$ при 10 А/дм^2 .

Автори [64] зробили висновок, що без підігріву ефективність процесу доволі низька при досить значному вмісті вольфраму, але суттєвої відміни цих характеристик для покриттів, нанесених як в стаціонарному, так і в імпульсному режимах, не спостерігається. При збільшенні температури електроліту до

60°C, зниженні частоти уніполярних імпульсів (шпаруватість $Q=11$) та одночасному підвищенні амплітуди можна збільшити вихід за струмом сплаву Co–W. Із скороченням тривалості паузи вихід за струмом сплаву при високих значеннях амплітуди струму зменшується, тоді як при низьких – зростає. Крім того підвищення тривалості паузи веде до зростання вмісту вольфраму для широкого діапазону густин струму, що, імовірно, пов'язано з вирівнюванням концентрації іонів водню в прикатодному шарі, як необхідною передумовою реалізації багатостадійного процесу відновлення іонів вольфраму(VI).

При осадженні покриттів в умовах варіювання частоти і незмінній амплітуді густини струму припустима гранична амплітуда густини струму в області низьких частот ($f=18\text{...}85\text{Гц}$) становить 25 А/дм^2 , оскільки при більших її значеннях покриття розтріскуються.

1.7 Функціональні властивості сплавів кобальту з вольфрамом та молібденом

Для дослідження корозійних та каталітичних властивостей [65], електроосаджено сплав Co–W з цитратно-дифосфатного електроліту, до складу якого компоненти входили в наступному складі, моль/дм³ :

– електроліт № 1: CoSO_4 – 0,1; Na_2WO_4 – 0,2; Na_3Cit – 0,2; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 0,2; Na_2SO_4 – 0,5;

– електроліт № 2 отримано шляхом додавання в електроліт № 1 добавки водорозчинної смоли неол в кількості 2 мл/л, яка виконує роль вирувнюючої добавки, ефективність якої була показана в роботі [66];

– електроліт № 3,4 готували також на основі складу електроліту №1 із додаванням неоіногенного ПАР – емульгатору ОП–10 (розчин № 3 – 1,5 г/л і № 4 – 4,5 г/л відповідно).

Всі дослідження проводили в умовах примусової конвекції при швидкості обертання магнітної мішалки 300 об/хв. Сплав осаджували в інтервалі густин струму $5,0\text{--}30,0\text{ мА/см}^2$ при температурі 50°C. Покриття в своєму складі містять біля 22 ат.% W,

проте відрізняються виходом за струмом при їх осадженні і морфологією поверхні [28].

Для оцінки корозійних характеристик потриманих сплавів застосовували модельний розчин, що містив 3,5% NaCl. Годографи імпедансу, отримані при стаціонарному потенціалі в корозійному середовищі, були описані схемою, що включає омичний опір розчину, опір переносу заряду (корозії) і елемент сталої фази. Розраховані відповідно до цієї еквівалентної схеми параметри корозійного процесу для всіх отриманих зразків представлені в табл. 1.10.

Таблиця 1.10 – Параметри корозії сплавів в розчині 3,5 % NaCl

Номер електроліту	j , мА/см ²	W, ат.%	R	R_p	$E_{кор.}$	$j_{кор}$
1	2	3	4	5	6	7
1	5,0	23,3	18,0	41,2	-0,782	1,35
	10,0	24,0	18,8	6,9	-0,834	8,53
	20,0	20,8	12,8	16,6	-0,786	5,24
2	5,0	22,2	14,3	33,8	-0,767	2,88
	10,0	23,7	15,2	10,4	-0,804	8,16
	20,0	19,2	5,0	16,8	-0,790	6,49
	30,0	20,6	6,1	12,6	-0,784	5,19
3	10,0	24,0	13,4	13,4	-0,839	5,38
4	10,0	22,6	19,6	13,2	-0,804	9,03

Примітка: j – густина струму осадження сплаву; W – вміст вольфраму, ат. %; R – опір корозії, який отримано методом імпедансу; R_p – опір корозії, отриманий методом вольтамперометрії; $E_{кор.}$ – потенціал корозії; $j_{кор}$ – густина струму корозії.

Дослідження електрокаталітичних властивостей покриттів Co–W в реакції відновлення водню проводили в розчинах 1,0 і 6,0 моль/л КОН, оскільки калію гідроксид активно використовується в промисловому електролізі води. В лабораторних умовах, тобто при кімнатній температурі, максимум електропровідності розчину припадає на 28 ваг.% КОН [67].

Аналіз свідчить, що сплави Co–W, електроосадженні із цитратно-дифосфатного електроліту, мають високу корозійну стійкість в хлоридному розчині, порівнянну зі стійкістю елект-

ролітичного хрому [68]. Також покриття демонструють електрокаталітичну активність в реакції виділення водню в лужному середовищі. І навіть тріщинуваті покриття, що займають проміжне положення між покриттями дрібнокристалічної і сферолітичної морфології поверхні, мають низьку швидкість корозії і пасивуються в лужному розчині.

У роботах [69–75] зазначалося, що індуковане співосадження молібдену з кобальтом при малих концентраціях першого в покриттях дозволяє зберегти магнітні властивості, успадковані від кобальту (зокрема, високий рівень магнітного насичення при низькій коерцетивній силі, що дозволяє розглядати їх як перспективні магнітом'які матеріали).

Автори [26,74] визначили механічні та трибологічні властивості покриттів сплавом кобальту з молібденом та вольфрамом. Проведені експерименти по визначенню впливу статичної мікротвердості від густини струму електроосадження покриттів показали, що підвищення густини струму $j = 2-9$ А/дм² призводить до істотного зростання мікротвердості покриттів в діапазоні 450–780 кгс/мм². Слід звернути увагу на те, що, незважаючи на відносно невисоку концентрацію молібдену в покритті (трохи вище 6 ат.%), квазістатична мікротвердість досить висока – 750 кгс/мм² (рис. 1.3).

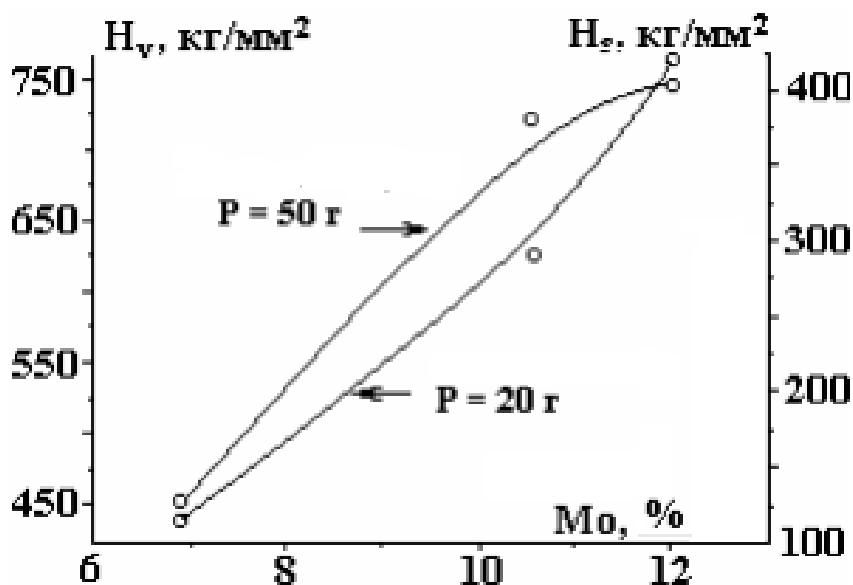


Рис 1.3 – Вплив вмісту молібдену в покриттях на квазістатичну (P=50 г) і склерометричну (P=20г) мікротвердість [26].

Між статичною та динамічною мікротвердостями є кореляція, а між обома видами вимірюної мікротвердості і концентрацією молібдену в покритті спостерігається яскраво виражена залежність. Необхідно підкреслити, що на високі значення мікротвердості впливає не тільки збільшення концентрації молібдену в покритті, а й структура покриттів, що в комплексі і призводить до високих значень мікротвердості.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти досліджень

2.1.1 Матеріали робочих електродів і їх підготовка

Покриття сплавами кобальт–молібден–вольфрам наносили на підкладки з міді М0 і сталі Ст.3. Підготовчі операції по обробці поверхні зразків проводили за загальноприйнятою методикою відповідно до природи досліджуваного матеріалу [76, 77]. Для усунення зовнішніх дефектів і зменшення шорсткості поверхні перед осадженням покриттів проводили механічну обробку наждачним папером (марки 0). З метою повного видалення слідів жирових забруднень різної природи і поліпшення змочування металу електролітом поверхню знежирювали в розчині кальцинованої соди. Завершальні операції з підготовки поверхні включали в себе: травління мідних зразків, яке проводили в суміші нітратної та сульфатної кислот при співвідношенні 1:1 (сталеві в насиченому розчині FeCl_3 протягом декількох хвилин); промивка в дистильованій воді та повне видалення залишків води за допомогою фільтровального паперу [78,79].

Поляризаційні вимірювання для вивчення механізму та кінетики осадження сплаву Co-Mo-W проводили з використанням робочого електроду, який являв собою сталевий дріт, залитий в епоксидну смолу для отримання сталої площі поверхні. Підготовка електродів до і після реєстрації поляризаційних залежностей включала механічну обробку поверхні, промивки в бідистильованій воді та сушку поверхні.

Синтезовані покриття сплавом кобальт–молібден–вольфрам з широким діапазоном вмісту тугоплавких металів в подальшому використовували як робочий електрод для дослідження функціональних властивостей покривів, а саме: корозійної стійкості, каталітичної активності, макро і мікротвердості, а також для сканівної та атомно-силової мікроскопії.

2.1.2 Допоміжні електроди та їх підготовка

В ролі анодного матеріалу при електроосадженні сплаву використовували кобальтові пластини, розташовані паралельно

одна до одної, з'єднані між собою мідним дротом для забезпечення жорсткої фіксації, та вольфрамовий дріт. Перед експлуатацією для зняття оксидних плівок аноди попередньо протравлювали протягом 10 хвилин в суміші кислот в співвідношенні 1:1.

При вивченні кінетики катодних реакцій процесу сплавоутворення як протиелектрод використовували платиновий дріт марки Пл 99,9. Перед кожним виміром поверхню платинового електроду обробляли в розчині кислоти нітратної і ретельно промивали в бідистильованій воді.

2.1.3 Електроди порівняння

Як електрод порівняння використовували хлоридсрібний напівелемент ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$, $E^0=0,222 \text{ В}$) – ЭВЛ–1М1, сполучений через сольовий місток, заповнений хлоридом калію з агар-агаром. Всі потенціали перераховані та наведені відносно нормального водневого електроду.

2.2 Робочі розчини та модельні середовища

Покриття сплавами кобальт–молібден–вольфрам, одержували з цитратно–дифосфатних та амонійно–цитратних електродолітів (таблиця 2.1), приготування яких здійснювали наступним чином. Розраховану масу реактивів окремо розчиняли при перемішуванні і нагріванні в невеликій кількості бідистильованої води, після чого розчини змішували в наступній послідовності, ґрунтуючись на результатах дослідження закономірностей комплексоутворення:

– цитратно–дифосфатний: розчин натрію цитрату ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$) розділяють на дві частини, в які додають натрію вольфрамат ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та молібдат ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – перша ємність. До калію дифосфату ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$), поступово при постійному перемішуванні додають кобальту сульфат ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – друга ємність. На наступному етапі приготуванні все змішують, але обов'язково для запобігання утворення нерозчинних осадів потрібно додавати другий розчин до першого.

– амонійно–цитратний: розчин натрію цитрату розділяють на дві частини, в які додають натрію вольфрамат та молібдат – перша ємність. Амонію хлорид (NH_4Cl), натрію сульфат

(Na_2SO_4) та кобальту сульфат – друга ємність. У гарячій воді (95°C) розчиняють кислоту боратну (H_3BO_3) – третя. Далі все змішують і залишають електроліт для встановлення рівноважного стану на утворення електродноактивних комплексів.

Таблиця 2.1 – Склади електролітів для електролітичного осадження потрійних сплавів кобальт – молібден – вольфрам

Склад	Концентрація, моль/дм ³	pH розчинів
цитратно–дифосфатний		
$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,1 – 0,2	8,5–10,5
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,04 – 0,12	
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,06 – 0,16	
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$	0,2 – 0,3	
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,3 – 0,7	
амонійно–цитратний		
$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,2	5–8
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,03 – 0,7	
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,06 – 0,1	
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$	0,2 – 0,3	
NH_4Cl	0,3	
Na_2SO_4	0,1	
H_3BO_3	0,1	

Для приготування електролітів осадження покриттів сплавами кобальт–молібден–вольфрам та інших робочих розчинів використовували сертифіковані реактиви марок х.ч. та ч.д.а.

Всі розчини електролітів доводили бідистильованою водою до необхідного об'єму. Для встановлення рівноваги і утворення комплексів електроліти витримували протягом 8–12 годин. Кислотність електролітів корегували шляхом додавання натрію гідроксиду або кислоти сульфатної. Значення водневого показника контролювали приладом рН–150 М зі скляним електродом ЕСЛ–6307. Процес осадження проводили при варіюванні температури від 293 до 353 К.

Для встановлення кінетики та механізмів електродних процесів осадження потрійних сплавів кобальту з тугоплавкими металами готували розчини, концентрацію компонентів

яких варіювали в діапазоні, моль/дм³: $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ – $1 \cdot 10^{-2}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ – $1 \cdot 10^{-2}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – $2 \cdot 10^{-2}$. Всі розчини приготовані в фоновому електроліті сульфату натрію концентрацією 1 моль/дм³.

Значення констант нестійкості комплексів (K_H) визначали за результатами потенціометрії розчинів, в яких концентрація компонентів, моль/дм³: $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ – $1 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-3}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ і $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – $5 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$, а концентрацію лігандів ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) варіювали в межах $5 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$. Постійну іонну силу ($I_c=1$) досліджувального розчину підтримували введенням натрію сульфату.

Оцінку корозійної стійкості та каталітичної активності покриттів сплавами кобальт–молібден–вольфрам різного відсоткового складу проводили в розчинах різної кислотності: 0,001 моль/дм³ натрію гідроксиду (рН 10,5), 0001 моль/дм³ кислоти сульфатної (рН 3) в присутності фону 1 М натрію сульфату, а також в 3% розчині натрію хлориду (рН 7).

2.3 Комірка для вимірів

Всі виміри під час досліджень проводили в стандартній електрохімічній комірці ЯСЭ – 2 [80], а також виготовлену для фізико–хімічних випробувань комірку спеціальної конструкції. Видозмінений для виконання даної роботи варіант являв собою герметичну циліндричну ємність, верхня частина якої має три входи зі стандартними шліфами. Середній з них призначений для робочого електрода, решта – для допоміжного та електрода порівняння.

2.4 Технічні прилади

Потенціодинамічні і гальваностатичні дослідження здійснювали за допомогою потенціостату ПИ – 50 – 1.1, споряджений платою для автоматичної онлайн–реєстрації даних зі спеціально розробленою програмою для оцифрування результатів вимірювань та програматором ПР–8. Швидкість розгортання потенціалу складала 0,002–0,1 В·с⁻¹.

Струм, що реєструвався при цьому, відносили до геометричної поверхні досліджуваного зразка.

Значення рівноважних потенціалів E_p реєстрували високочинним вольтметром В7–35 і комбінованим цифровим приладом Щ 4300. Електричний контакт між відділеннями комірки здійснювали за допомогою сольового містка, заповненого насиченим розчином хлориду калію, загущений агар–агаром. Термостатування комірок здійснювали із застосуванням автоматичного регулятора температури РТ-049 в комплекті з термометром опору.

Магнітну мішалку марки ММ–5 використовували для рівномірного підігріву і перемішування розчинів. Принцип дії якої заснований на використанні енергії магнітного поля, створюваного обертовим магнітом, який і передає рух перемішуючому стрижню. Постійне перемішування розчинів може здійснюватися при температурі до 100 градусів (відхилення – не більше 1°C). Також передбачена можливість плавного регулювання швидкості магнітного поля. Апарат може одночасно перемішувати розчини електролітів і здійснювати їх підігрів. У верхній частині корпусу приладу розташована робоча камера з нагрівальним пристроєм і електромагнітом. На штативі закріплений знімний датчик температури, який занурюється в рідину. Під час проведення дослідів його показники контролюються терморегулятором.

Зважування вихідної кількості хімічних реактивів і вагу зразків до і після проведення експериментів приводили за допомогою електронних ваг марки AD100 фірми AXIS (клас точності 3, ціна поділки 0,001 г., НГЗ=100г., НмГЗ=0,02 г.).

Визначення та контроль величини рН розчинів електролітів здійснювали за допомогою приладу рН – 150 М зі скляним електродом ЭСЛ–6307.

Математичну і графічну обробку експериментальних даних, отриманих під час виконання досліджень, проводили за допомогою ліцензійного та розробленого для виконання даної роботи програмного забезпечення.

2.5 Визначення механізму електродних реакцій

2.5.1 Стадійність електродних процесів

Будь який процес, що відбувається на електродах, являє собою складну гетерогенну реакцію, який складається з ряду послідовних і паралельних стадій, тому завданням кінетики електродних процесів (або електрохімічної кінетики) є визначення механізму електрохімічних реакцій, кількості і послідовності стадій, природу кожної з них, їхні абсолютні і відносні швидкості, з'ясування природи сповільненої стадії (табл. 2.2.). Виникнення електродної поляризації безпосередньо пов'язане з тією стадією, яка визначає швидкість усього процесу, тобто є найбільш сповільненою (лімітуючою) стадією [81].

Таблиця 2.2 – Сповільнені стадії електродних процесів

Природа сповільненої стадії	Вид перенапруги
Транспортування учасників реакції до/від межі розподілу електрод – електроліт	дифузійна
Гомогенні або гетерогенні хімічні перетворення без переносу заряду	хімічна
Перехід електронів через фазову мережу електрод – електроліт	електрохімічна
Побудова (або руйнування) кристалічної ґратки	фазова (кристалізаційна)

2.5.2 Метод вольтамперометрії

Для встановлення природи лімітуючої стадії електрохімічного процесу застосовують групу методів вольтамперії, які складаються з отримання та обробки поляризаційних залежностей, отриманих для міжфазної межі поляризований електрод – розчин електроліту [82]. Згідно Мацуда Ш. і Аябе І. електродні процеси класифікують із урахуванням залежності константи швидкості переносу заряду k_s від швидкості розгортки потенціалу s (табл. 2.3) [83]. В методах, що використовують лінійну розгортку потенціалу, константа швидкості k_s набула значення головного кінетичного параметра електрохімічної стадії.

Таблиця 2.3 – Значення констант швидкості стадії переносу заряду для процесів з різним ступенем оборотності

Процес	k_s , см/с	$k_s = f(s)$, см/с
оборотний	$\geq 2 \cdot 10^{-2}$	$> 0,3 \sqrt{zs}$
квазіоборотний	$2 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5} \sqrt{zs} \div 0,3 \sqrt{zs}$
необоротний	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5} \sqrt{zs}$

У методі лінійної вольтамперометрії (ЛВА) використовують лінійну розгортку потенціалу. Швидка зміна його значення викликає появу піку на поляризаційної залежності. Кількісними характеристиками, одержуваними методом ЛВА, є густина струму піка j_p , потенціал піку E_p , а також потенціал напівпіку $E_{p/2}$, при якому струм досягає половини свого значення.

2.5.3 Визначення кінетичних параметрів

Одними з основних діагностичних критеріїв для ідентифікації природи сповільненої стадії та причини гальмування електродних реакцій є критерій оборотності процесу (критерій Семерано)

$$X_s = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg s} \right)_c, \quad (2.1)$$

Для оборотних процесів критерій X_s близький до 0,5. Аналогічний сенс має і визначення співвідношень $I_p \cdot s^{-1/2}$ при різних s , які для оборотних процесів не залежать від s . З аналізу залежностей струму піку від концентрації впливає другий діагностичний критерій:

$$X_c = \left(\frac{\Delta \lg I_p}{\Delta \lg s} \right)_s, \quad (2.2)$$

Причому для оборотних дифузійних процесів $X_c=1$ що, а співвідношення $I_p \cdot s$ не залежить від s . Вплив адсорбції можна виявити за трьома характерними ознаками: адсорбційні хвилі,

на відміну від звичайних, часто симетричні відносно I_p ; при наявності адсорбції відношення $I_p/cs^{1/2}$ зі збільшенням швидкості розгортання потенціалу звичайно швидко збільшується, але I_p/cs може залишатися майже постійним; у той час як для багатьох процесів значення співвідношення I_p/c не змінюється, при наявності адсорбції зниження концентрацій звичайно приводить до зростання I_p/c , а за низьких концентрацій ця величина стає постійною.

2.5.4 Встановлення складу і визначення констант нестійкості комплексних сполук

Потенціометричний метод визначення констант нестійкості базується на вимірюванні електрорушійної сили відповідного ланцюга, складеного з електродів першого роду, з'єднаних сольовим містком (рис 2.1)

Для розрахунку константи нестійкості слід використовувати середнє значення потенціалів, які визначаються за даними 5-8 паралельних вимірювань в розчинах з постійною іонною силою (I_c – міра "інтенсивності електричного поля", створюваного іонами в розчині):

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \quad (2.3)$$

де c_i – молярна концентрації окремих іонів (моль/ дм³),
 z_i – заряди відповідних іонів

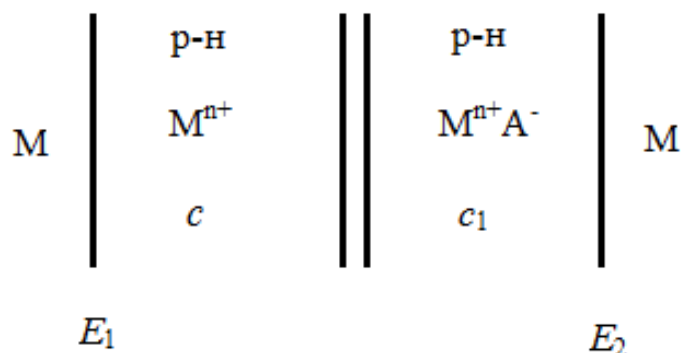


Рисунок 2.1 – Електрохімічний ланцюг для дослідження комплексоутворення

Константу нестійкості на прикладі моноядерних комплексів кобальту розраховували як:

$$K_H = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{L}]^n}{[\text{CoL}_n]} \quad (2.4)$$

де $[\text{Co}^{2+}]$, $[\text{L}]^n$, $[\text{CoL}_n]$ – рівноважні концентрації вільних іонів кобальту(II), частинок ліганду і комплексу відповідно, моль/дм³; n – число координованих лігандів.

При надлишку в розчині ліганда невідомими величинами в рівнянні для розрахунку K_H є n та $[\text{Co}^{2+}]$. Рівноважну концентрацію вільних іонів кобальту можна розрахувати за рівнянням Нернста, виходячи зі значень рівноважного потенціалу кобальту в розчині:

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln c_{M^{z+}} \quad (2.5)$$

Для розрахунку координованих молекул ліганда n використовували співвідношення:

$$\frac{\Delta E}{\Delta \lg c_L} = -n \left(\frac{RT}{zF} \right) \quad (2.6)$$

де ΔE – зміна потенціалу електроду при варіюванні концентрації ліганду;

R – універсальна газова стала;

T – температура, К;

z – заряд іонів комплексотвірника;

F – стала Фарадея.

2.6 Визначення хімічного та фазового складу покриттів сплавами

Елементний склад і морфологію зразків аналізували за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO

40XVP. Зображення поверхні отриманих зразків фіксували завдяки реєстрації вторинних електронів (BSE) шляхом сканування електронного пучка по поверхні, які дозволяють з високою роздільною здатністю та доброю контрастністю досліджувати топографію (нерівності) поверхні. Фотографії поверхні отримували при збільшеннях 100, 500, 1000 та 2000 разів. Для обробки зображень використовували програмне середовище SmartSEM. Хімічний склад поверхні покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом та за допомогою аналізу характеристичного рентгенівського спектру, який реєстрували: енерго-дисперсійним спектрометром INCA Energy (збудження рентгенівського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ) та портативного спектрометру «Спрут». Аналіз проводили мінімум в 3 точках з наступним усередненням отриманих значень при відсутності значущих відхилень.

Шорсткість поверхні покриттів визначали за допомогою атомно-силового зондового мікроскопа (АСМ) NT-206. Ділянки для сканування вибирали у верхній, нижній і середній частинах зразка на відстані 1500 мкм один від одного. Сканування проводили контактним методом, використовуючи зонд CSC-37, кантилівер В з латеральною роздільною здатністю 3 нм [84]. На всіх структурах зазначалося тотожність характеристик поверхні в різних місцях зразка, що дозволило екстраполювати дані на характеристики зразка в цілому.

Рентгенографічні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). При записі малокутових рентгенівських дифрактограм використовувався метод $(\theta-2\theta)$ – сканування з фокусуванням по Брегу-Брентано. Реєстрацію дифрактограм для рентгенівського фазового аналізу здійснювали в ковзної геометрії при куті ковзання $2,5^\circ$, а зйомку віддзеркалень проводили на зафіксованих зразках.

2.7 Визначення значення виходу за струмом сплаву та розсіювальної здатності електроліту

Вихід сплавів за струмом (ВС) визначали гравіметрично, виходячи з припущення, що метали, які входять до складу покриттів, знаходяться в повністю відновленому стані. Теоретичний приріст маси в результаті електроосадження розраховували із закону Фарадея, при цьому електрохімічний еквівалент сплаву визначали як:

$$\frac{1}{k_{cn}} = \sum \frac{\omega_i}{k_i} \quad (2.7)$$

де ω_i – вміст i -го компонента в сплаві, мас.%;
 k_i – електрохімічний еквівалент i -го компонента сплаву, кг/Кл.

Режим	
стаціонарний	імпульсний
$BC = \frac{\Delta m \cdot 100}{k_{cn} \cdot I \cdot \tau}$	$BC = \frac{\Delta m \cdot 100}{k_{cn} \cdot \left(\frac{I}{Q}\right) \cdot \tau} \quad (2.8)$

де Δm – приріст маси електроду, г;
 k_{cn} – електрохімічний еквівалент сплаву, кг/Кл;
 I — сила струму, А;
 τ – час електролізу, год;
 Q – шпоруватість поляризуючих імпульсів.

Зазвичай в імпульсному електролізі використовують послідовність періодично повторюваних імпульсів і пауз. Така послідовність характеризується частотою f та шпаруватістю Q :

Частота поляризуючих імпульсів, Гц:

$$f = \frac{1}{t_i \cdot t_p}, \quad (2.9)$$

а шпаруватість розраховували за наступним рівнянням:

$$Q = \frac{t}{t_i} = \frac{t_i + t_p}{t_i}, \quad (2.10)$$

де t – період повторення імпульсів;

t_i – тривалість імпульсу;

t_p – тривалість паузи.

Виходячи з практичного приросту маси розраховували товщину отриманого покриття сплавом, для чого визначали густину сплаву:

$$\frac{1}{\rho_{cn}} = \sum \frac{\omega_i}{\rho_i}, \quad (2.11)$$

де ρ_i – густина i -го компоненту сплаву, г/см³;

Товщину покриття кобальт-молібден-вольфрам (δ , мкм) розраховували за формулою:

$$\delta = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\rho_{cn} \cdot S}, \quad (2.12)$$

де ρ_{cn} – густина сплаву, г/см³;

S – площа робочої поверхні катоду, см².

Фактична швидкість осадження (v_ϕ , мкм/год) визначали за формулою:

	Режим	
стаціонарний		імпульсний
$v_\phi = \frac{\delta}{\tau}$		$v_\phi = \frac{\delta}{\tau / Q}$

(2.13)

де δ – товщина покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам, мкм;

τ – час осадження сплаву, год.

Час осадження сплаву розраховували за формулою:

$$\tau = \frac{\delta \cdot \rho_{сп} \cdot 60}{j \cdot k_{сп} \cdot ВС}, \quad (2.14)$$

де δ – товщина покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам, мкм;

$\rho_{сп}$ – щільність сплаву, г/см³;

j – густина струму А/дм²;

$k_{сп}$ – електрохімічний еквівалент сплаву, кг/Кл;

ВС – вихід за струмом, %

Для виміру розсіювальної здатності (РЗ) використовувалась комірка Хулла з розташуванням катода під кутом до анода (рис. 2.2)

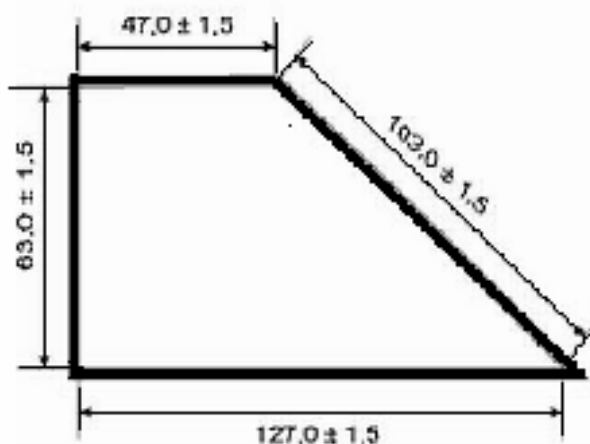


Рисунок 2.2 – Комірка Хулла для вимірювання розсіювальної здатності електролітів

При використанні комірки Хулла РЗ оцінюють за кривими розподілу металу, що будуються в координатах $m_i/m_{ср} \cdot l_i$, де m_i – приріст ваги i -ї пластини розбірного катода, $m_{ср}$ – середній приріст ваги, що розраховується як m_i/n , n – кількість пластин, що звичайно складає від 6 до 10); l_i – відстань від пластини розбірного катода до анода. Відповідно до Держстандарту 9.309 – 86

виміри РЗ рекомендують робити в комірці з використанням розбірного катода, що складається з 10 пластин. Розсіювальну здатність розраховують по формулі:

$$PЗ = \left(1 - \frac{(B_1 - 1) + (B_2 - 1) + \dots + (B_n - 1)}{6,37}\right) \cdot 100\% , \quad (2.15)$$

де 6,37 – коефіцієнт, що обумовлений первинним розподілом струму.

Виміри в комірці Хулла дозволяють більш точно моделювати поверхню складного профілю.

2.8 Дослідження функціональних властивостей покриттів сплавами

2.8.1 Дослідження корозійної стійкості покриттів сплавами

Визначення корозійної стійкості синтезованих матеріалів здійснювали методом поляризаційного опору шляхом реєстрації анодних і катодних вольтамперограмм [85, 86, 87]. Густина струму корозії $j_{кор}$ визначали екстраполяцією в точці перетину лінійних ділянок парціальних анодних і катодних поляризаційних залежностей поблизу потенціалу корозії $E_{кор}$. (ділянки до 50 мВ) у тафелівських координатах $\lg j - \Delta E$

За відомим значенням струму корозії розраховували глибинний показник швидкості корозії k_h за рівнянням:

$$k_h = \frac{8,76 \cdot k_{сп} \cdot j_{кор}}{\rho_{сп}} , \quad (2.16)$$

де $k_{сп}$ – електрохімічний еквівалент металу або сплаву, кг/Кл;

$j_{кор}$ – густина струму корозії, А/м²;

$\rho_{сп}$ – щільність сплаву, кг/м³.

2.8.2 Дослідження каталітичної активності покриттів сплавами

Аналіз каталітичної активності покриттів сплавами кобальт-вольфрам-молібден різного складу здійснювали за значенням густини струму обміну j_0 реакції електрохімічного відновлення водню, оскільки ця величина не залежить від потенціалу електрода. Експериментально $j_{H_2}^0$ визначали екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних залежностей у тафелівських координатах, віддалених від рівноважного потенціалу не менше, ніж на 200 – 300 мВ.

2.8.3 Дослідження мікротвердості покриттів сплавами

Макро- і мікротвердість покриттів сплавами кобальт-молібден-вольфрам, а також матеріалу підкладки (Ст.3) визначали методом вдавлення алмазної піраміди на твердомері ПМТ-3 при навантаженні $P = 0,02 \div 0,2$ кг і часу витримки 10 с. Експеримент проводили після 24 годинного старіння покриттів при кімнатній температурі. Значення H_v обчислювали за формулою:

$$H_v = \frac{1854 \cdot P}{d^2}, \quad (2.17)$$

де d – діагональ вдавлення піраміди, мкм. Вимірювання проводили мінімум в 3 точках з наступним усередненням даних, довірчий інтервал склав ± 10 . Товщина покриттів сплавами для аналізу складала не менше 30 мкм.

РОЗДІЛ 3

МЕХАНІЗМ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ГАЛЬВАНОХІМІЧНОГО СПІВОСАДЖЕННЯ КОБАЛЬТУ, МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ

3.1 Визначення складу і констант нестійкості комплексів кобальту (II) з вольфрамат- і молібдат-іонами

Встановлення констант нестійкості комплексних сполук відіграє важливу роль в обґрунтуванні вибору ліганда, а також у визначенні складу електроліту і співвідношення компонентів при нанесенні покриттів сплавами. Цілеспрямоване поєднання лігандів може сприяти в одних випадках зміцненню всіх зв'язків і утворенню змішаних комплексів, переважаючих монолігандні за міцністю, в других – утворенню інтермедіатів, дисоціація яких протікає з помітним гальмуванням, в третіх – відсутності спільної координації молекул взагалі [88]. Тому наявність інформації про іонні рівноваги у розчинах електролітів, а також їх кількісні характеристики є неодмінною умовою гнучкого управління процесом формування покриттів заданого складу і структури.

Незважаючи на численні дослідження хімія кобальту в області координаційних сполук представляє великий інтерес, а в хімії комплексних сполук вона також підтримується їх практичною значущістю. Тому, безсумнівно, представляє інтерес вивчення моно- та полілігандних комплексів кобальту, вольфраму та молібдену, відомості про константи нестійкості яких або суперечливі, або відсутні взагалі.

3.1.1 Теоретичні основи вибору лігандів для електроосадження тернарного сплаву Co-Mo-W

За результатами детального аналізу комплексоутворення в досліджуваній системі [88-90] було обрано спільні аніони, які можуть виступати в ролі лігандів для утворення комплексів кобальту (табл. 3.1.)

Таблиця 3.1 – Константи утворення комплексів Со (II)

Назва	Ліганд		lg β_1	lg β_{1-2}	lg β_{1-3}	lg β_{1-4}	lg β_{1-5}	lg β_{1-6}	Іонна сила
	Хімічна формула	1							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
*Бромід	Br ⁻	-0,13	-0,42	-	-	-	-	1	
гідроксиламін	NH ₂ OH	0,9	-	-	-	-	-	0,5	
цитрат Н ₂ Cit ⁻	[(CH ₂) ₂ C(OH))(COOH) ₂ COO] ⁻	1,25	-	-	-	-	-	0,1	
ацетат	CH ₃ COOH ⁻	1,46	-	-	-	-	-	0	
тіосульфат	S ₂ O ₃ ²⁻	2,05	-	-	-	-	-	0	
піридин	C ₅ H ₅ N	1,14	1,54	-	-	-	-	0,5	
*роданід	SCN ⁻	1,72	1,6	1,8	-0,3	-	-	1,5	
сульфат	SO ₄ ²⁻	2,47	-	-	-	-	-	0	
*цитрат НСit ²⁻	[(CH ₂) ₂ C(OH))(COOH)(COO) ₂] ²⁻	3,02	-	-	-	-	-	0,1	
селеніт	SeO ₃ ²⁻	?	3,25	-	-	-	-	0,3	
гідразин	N ₂ H ₄	1,78	3,34	-	-	-	-	1	
*дифосфат (гідро)	HP ₂ O ₇ ³⁻	4,05	-	-	-	-	-	0,1	
тарtrat	[(СНОН) ₂](СОО) ₂] ²⁻	3,08	4,2	-	-	-	-	0,1	
ционат	CNO ⁻	1,80	3,06	4,10	5,00	-	-	?	
*цитрат Сit ³⁻	[(СН ₂) ₂ С(ОН))(СОО) ₃] ³⁻	5,00	-	-	-	-	-	0,1	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
*аміак	NH ₃	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39	0
*дифосфат	P ₂ O ₇ ⁴⁻	6,1	-	-	-	-	-	0,1
*Етилендіамін-тетраацетат, НУ ³⁻ (ЕДТА)	[(ООССН ₂) ₂ N(CH ₂) ₂ N(CH ₂ СОО) (СН ₂ СОО)] ³⁻	9,15	-	-	-	-	-	0,1
оксалат	[(СОО) ₂ ²⁻]	4,7	6,8	9,7	-	-	-	0
борат	ВO ₂ ⁻	?	?	?	10,09	-	-	0
гідроксо	ОН ⁻	4,4	9,2	10,5	-	-	-	0
сульфосаліцилат	[С ₆ Н ₃ (СОО)(SO ₃)] ³⁻	6,47	10,77	-	-	-	-	0,1
саліцилат	[С ₆ Н ₄ (СОО)O] ²⁻	6,72	11,42	-	-	-	-	0,1
*Етилендіамінтетраацетат, У ⁴⁻ (ЕДТА)	[(ООССН ₂) ₂ N(CH ₂) ₂ N(CH ₂ СОО) ₂] ⁴⁻	16,31	-	-	-	-	-	0,1
8-Оксихінолін	(С ₉ Н ₆ NO ⁻	9,1	17,2	--	-	-	-	0,01
*Ціанід	CN ⁻	?	?	?	?	?	19,09	
фенагролін	C ₁₂ H ₈ N ₂	7,02	13,72	20,00	-	-	-	0,1

*Загальні ліганди для комплексів Co²⁺, WO₄²⁻, MoO₄²⁻. В літературі також зустрічаються відомості про 4-хлоркатехін, оксиглутамінову кислоту, фторид, хлорид, сульфамат, нітрозил та карбоніл в ролі лігандів для вольфра-матів та молібдатів.

Для подальших досліджень обрано цитрат-, дифосфат- (рис. 3.1), амоній- іони та ЕДТА, оскільки:

– іони дифосфату та цитрату індиферентні до електрохімічних реакцій окиснення і відновлення, а також здатні до утворення координаційних зв'язків з багатьма катіонами різних ступенів окиснення [91];

– комплексон натрієвої солі ЕДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) внаслідок вдалого поєднання і взаємного розташування в молекулі донорних центрів є одним з найбільш ефективно діючих хелатів, що знайшли, як і аміак та його похідні, широке застосування в гальванотехніці.

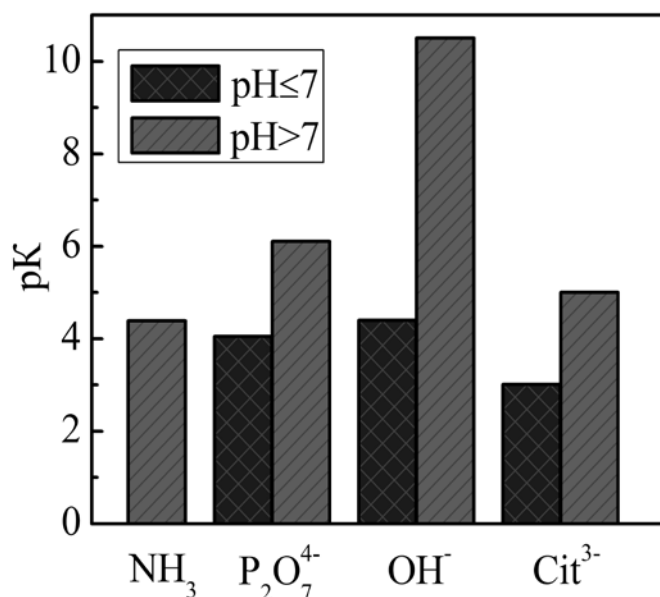


Рис. 3.1 – Стійкість комплексів кобальту в розчинах різної кислотності

3.1.2 Обґрунтування робочого інтервалу кислотності електроліту

Зі зниженням ступеня протонування зростає міцність комплексних сполук кобальту, а, отже, потенціал відновлення металів що співосаджуються, зсувається в негативний бік і зближується з потенціалом відновлення вольфраматів та молібдатів. Однак необхідно звернути увагу, що з переходом в лужну область підвищується небезпека формування гідроксидів і/або

гідроксосполук кобальту в електроліті, що призводить до їх небажаного включення до складу покриття. Це відбувається за рахунок того, що комплекси кобальту ($pK[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-} = 6,1$; $pK[\text{CoCit}]^- = 5,0$) при переході в лужну область можуть утворювати гідроксиди $\text{Co}(\text{OH})_2$, (див.рис. 3.1.), які призводять до погіршення якості покриття.

Крім того, кислотність розчину істотно впливає (рис. 3.2) на іонні рівноваги в розчинах молібдатів та вольфраматів [92, 93], причому з ростом лужності відбувається перехід від полідо мономолібдатів, розміри яких, а також здатність до утворення гетероядерних комплексів і відновлення істотно вище всіх інших форм [94].

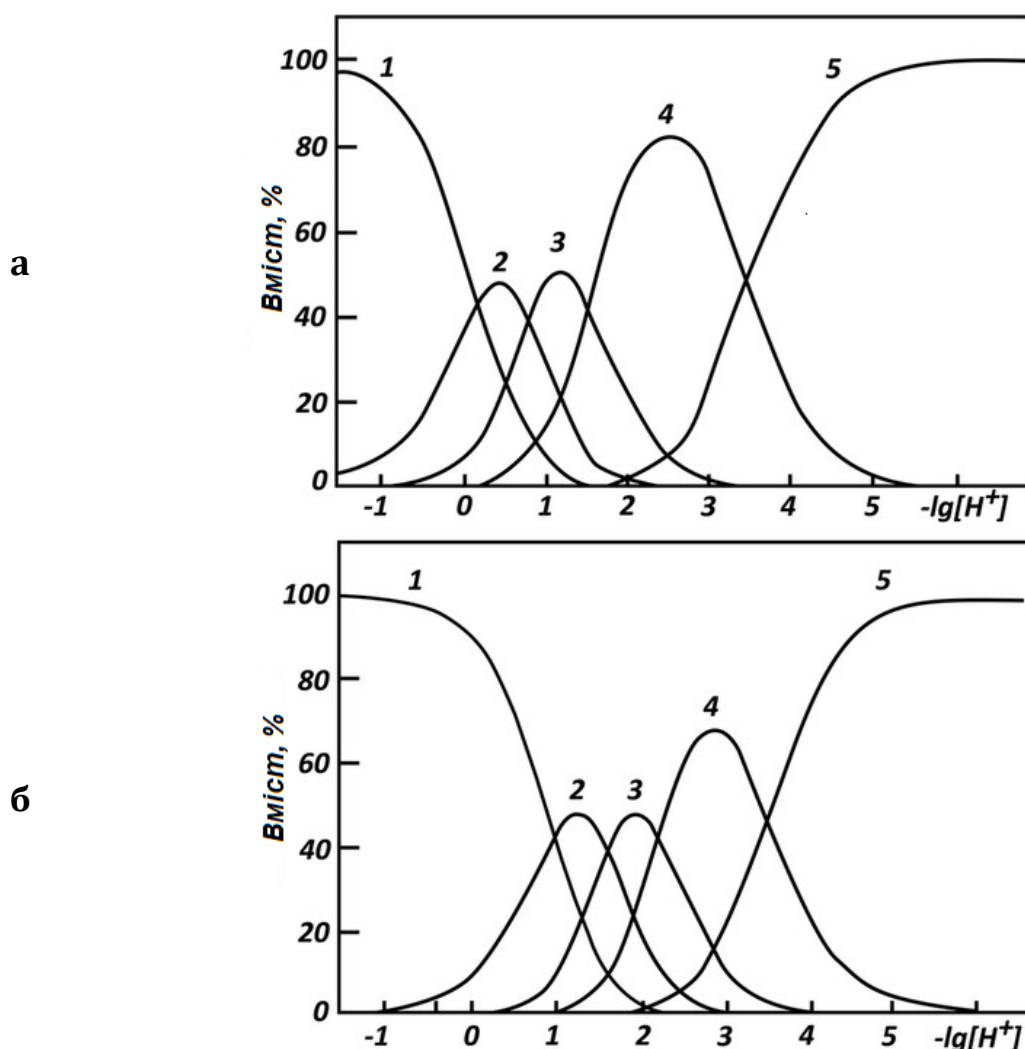


Рис. 3.2 – Діаграма розподілу іонних форм молібдена (VI) (а) та вольфрама (VI) (б) в залежності від рН :

1 - MO_2^{2+} , 2 - MO_2OH^+ , 3 - H_2MO_4 , 4 - HMO_4^- , 5- MO_4^{4-} , де M= Mo,W

Паралельно з реакцією відновлення вольфраму і молібдену протікає реакція виділення водню, від якої слід очікувати істотного впливу на процес сплавотворення в цілому, особливо зважаючи на залужування приелектродного шару [95].

В даний час можна вважати встановленим факт, що у водних розчинах молібдатів (вольфраматів) найбільш високозарядні катіони - оксокатіони MoO_2^{2+} (WO_2^{2+}), тому їх гідроліз можна розглядати як ланцюг рівноваг, що в розведених розчинах не ускладнені полімеризацією. Оскільки діапазон робочих рН для осадження сплаву знаходиться в діапазоні 4-10 залежно від використовуваного електроліту, то виходячи з діаграм розподілу іонних форм Mo (VI) і W (VI) можна зробити висновок про те, що дані метали переважно знаходяться у вигляді іонів MoO_4^{2-} (WO_4^{2-}).

Залежно від величини рН істотно змінюються ступінь протонування і концентрація частинок лігандів (рис. 3.3), в зв'язку з чим в координацію залучаються або депротоновані ліганди $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (Cit^{3-}), або частинки різного ступеня протонування $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ (HCit^{2-}) і $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ (H_2Cit^-). При рН = 0, коли вищенаведені іони знаходяться в основному у вигляді недисоційованих молекул $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (H_3Cit), не виявлено частинок з великим числом протонів, які можуть брати участь в комплексоутворенні [96]. Це факт можна пояснити нерівноцінною конкуренцією між металом і протоном за володіння вакантними орбіталями донорних атомів ліганда [97].

Залуження середовища впливає на іонні рівноваги як в об'ємі електроліту, так і в приелектродному шарі. При збільшенні рН утворюються моновольфрамат та мономолібдати з одного боку, а з іншого – відбувається депротонування ліганду [94]. Зменшення розміру та негативного заряду електроодноактивної частинки вольфрамату обумовлює зниження гальмування стадії переносу заряду.

Іони дифосфату відносяться до полідентатних лігандів азидного типу і в залежності від величини рН можуть бути присутніми в розчині у вигляді різних іонних форм. Як видно з рис. 3.3, області існування різних форм дифосфат-іона перекри-

ваються і в діапазоні рН = 0,5-10,5 неможливо виділити широкий інтервал, в якому існував би тільки один аніон.

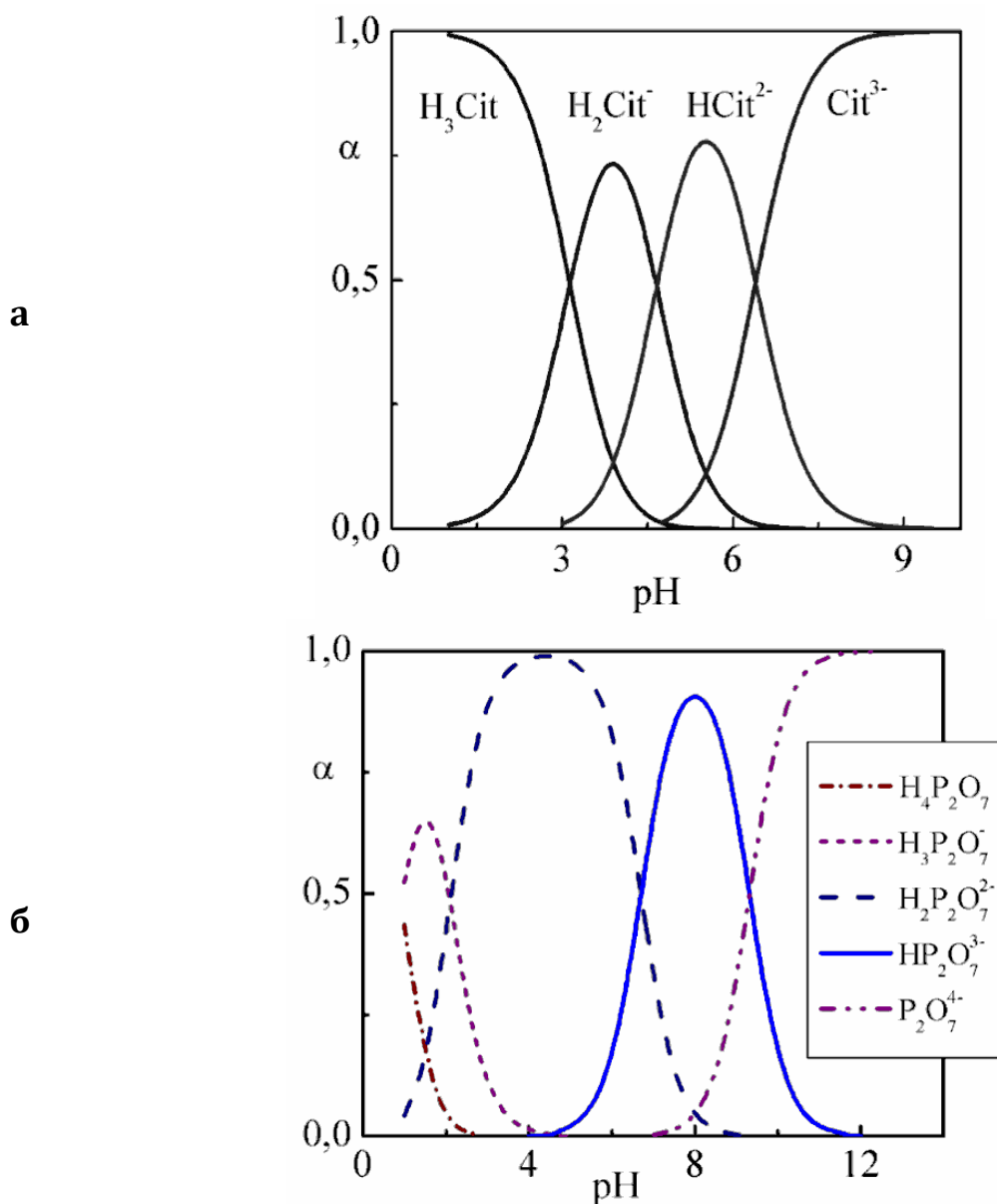


Рис. 3.3. – Форми існування цитрат-(а) і дифосфат- іонів (б) в залежності від кислотності середовища [96]

Відомо [98], що дифосфатні комплекси металів в області рН вище 7 і при надлишку ліганду мають склад $Me(P_2O_7)_{2z-8}$, причому протоновані групи не залучаються до реакції комплексоутворення навіть в тому випадку, коли ліганд знаходиться головним чином в вигляді $HP_2O_7^{3-}$.

Слід також врахувати, що кислотність впливає не тільки на іонний склад, а і стійкість системи, оскільки у водному розчині

дифосфати піддаються гідролізу, кінцевою стадією якого є утворення ортофосфату [99].

Щодо ЕДТА-іонів, як імовірних лігандів, то в залежності від кислотності середовища можливі різні форми їх існування (рис. 3.4.)

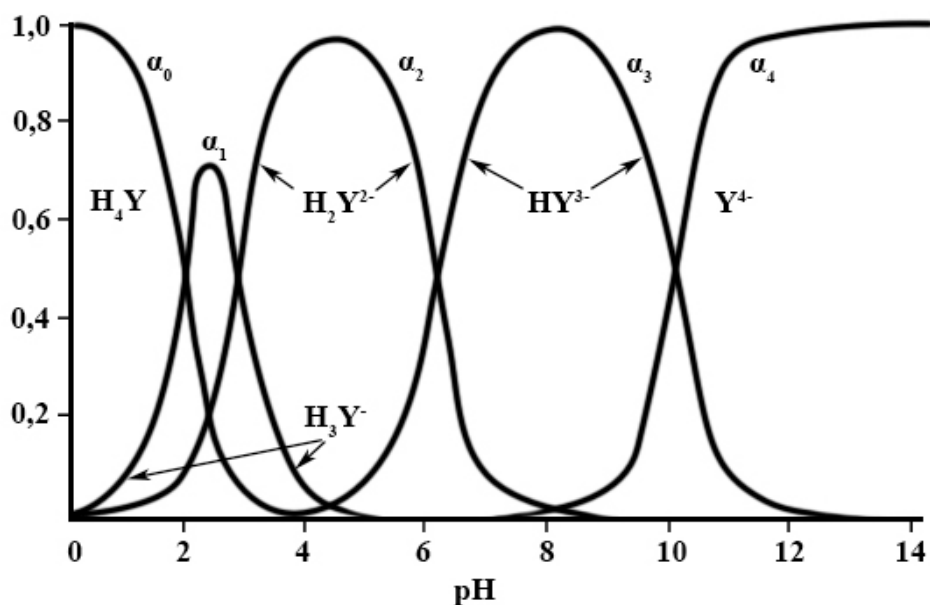


Рис. 3.4 – Переважні форми існування ЕДТА в розчинах різної кислотності

За результатами розрахунку іонних рівноваг в розчинах динатрієвої солі ЕДТА-кислоти ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) з використанням ступінчастих констант дисоціації [100] встановлено, що в нейтральному середовищі переважають аніони H_2Y^{2-} . По мірі зростання рН розчину утворюються моно- і дипротоновані іони HY^{3-} і Y^{4-} , причому останні домінують в сильно лужному середовищі при $\text{pH} > 11$. З цієї причини в слабкокислому середовищі при $\text{pH} = 4 \div 5$ в присутності надлишку ліганда слід очікувати формування комплексу $\text{Co}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})_n^{2-2n}$ [101].

3.1.3 Закономірності утворення комплексів кобальту

З аналізу залежностей рівноважного потенціалу кобальту від концентрації лігандів в розчині (рис 3.5.) впливає, що при збільшенні $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})$, $c(\text{Cit}^{3-})$, $c(\text{NH}_4^+)$ та $c(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$ електрод стає більш шляхетним, тобто концентрація іонів $\text{Co}(\text{II})$ зменшується за рахунок зв'язування їх в комплекс.

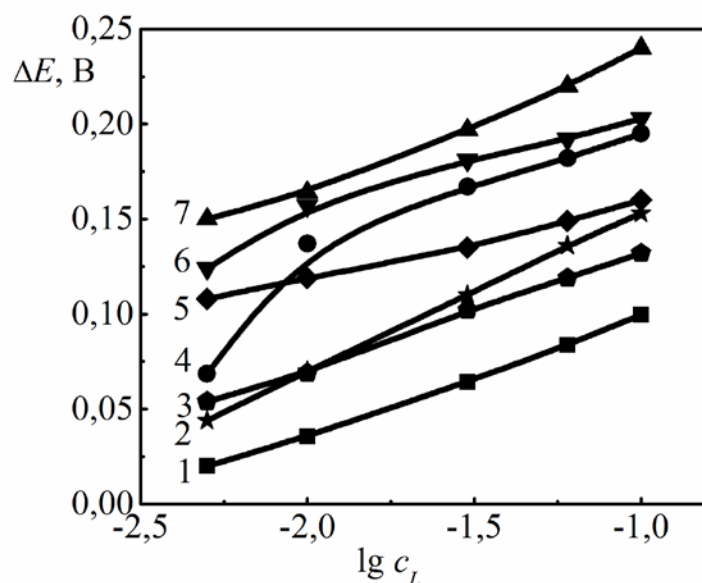


Рис. 3.5 – Залежність потенціалу кобальтового електроду від концентрації Cit^{3-} (1), NH_4^+ (2), $\text{Cit}^{3-}\text{-NH}_4^+$ (3), $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (4), $\text{Cit}^{3-}\text{-H}_2\text{Y}^{2-}$ (5), $\text{Cit}^{3-}\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}$ (6), H_2Y^{2-} (7) –іонів

Відзначимо, що при співвідношенні концентрацій $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})/c(\text{Co}^{2+}) \geq 10$ на залежності $E - \lg c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})$ спостерігається перегин, який вказує на зміну складу комплексної сполуки (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 –Константи нестійкості комплексних сполук кобальту[103, 104]

Ліганд	Склад комплексу	pH	$K_{\text{н експ}}$	$\text{p}K_{\text{н літерат}}$	Літ-ра
Cit^{3-}	$\text{Co}(\text{Cit})_2^{4-}$	6,5÷7,5	$5 \cdot 10^{-6}$	5	[2]
				1,2÷8	[1]
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$	7,5÷9,3	$1,8 \cdot 10^{-9}$	7,2	[2]
				4,05÷7,2	[1, 102]
H_2Y^{2-}	$\text{Co}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})_2^{2-}$	4,2÷5,4	$2,14 \cdot 10^{-10}$	16,31	[2]
				9,15÷16,5	[1]
NH_4^+	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	5,2÷6	$5 \cdot 10^{-9}$	2,02÷7,11	[3]
$\text{Cit}^{3-}\text{-NH}_4^+$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	5,4÷6,4	$7,45 \cdot 10^{-8}$	–	
$\text{Cit}^{3-}\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{Co}(\text{Cit})(\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$	8,4÷9,6	$5 \cdot 10^{-10}$	–	
$\text{Cit}^{3-}\text{-H}_2\text{Y}^{2-}$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{Y})(\text{Cit})^{5-}$	6,15÷7,2	$1,36 \cdot 10^{-10}$	–	

Значення констант нестійкості комплексних сполук, розраховані за зміною рівноважного потенціалу електроду при варіюванні концентрації ліганду, є доволі чітко відтворюваними і з високим ступенем відповідності корелюють з літературними даними [88, 89, 102], що свідчить про коректність запропонованих підходів до визначення складу та міцності досліджуваних комплексних сполук.

3.1.4 Комплексоутворення в системах Co-WO_4^{2-} , Co-MoO_4^{2-}

Значним ускладненням процесу комплексоутворення в даній досліджуваній системі є той факт, що вольфрамат- і молібдат-іони можуть виступати не тільки в ролі комплексотвірників, а і як ліганди, що зумовлює появу гетеро- ядерних комплексів. В системах Co-WO_4^{2-} та Co-MoO_4^{2-} утворюють неміцні комплексні сполуки, про що свідчать розраховані значення констант нестійкості сполук $5,7 \cdot 10^{-4}$ та $8 \cdot 10^{-4}$ відповідно. Перегин на залежностях (рис. 3.6.) свідчить про можливість утворення комплексів різного складу: так при співвідношенні концентрацій $c(\text{WO}_4^{2-}(\text{MoO}_4^{2-}))/c(\text{Co}^{2+}) \geq 6:1$ утворюються комплекси складу $[\text{Co}(\text{WO}_4)_2]^{2-}$ та $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$.

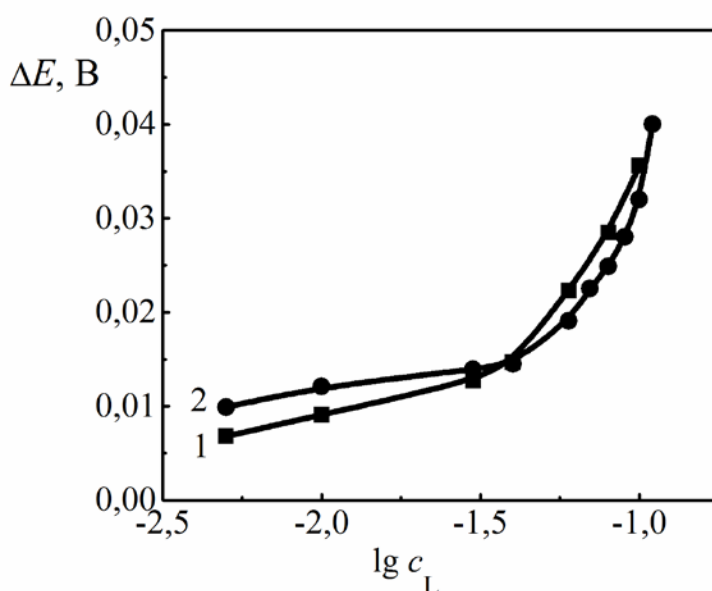


Рис. 3.6 – Залежність потенціалу робочого електроду від концентрації вольфрамату (1) і молібдату (2) при $c(\text{Co}^{2+})=5 \cdot 10^{-3}$, $\text{pH} = 6,3 \div 7,2$

Підвищити стійкість монолігандних комплексів кобальту з вольфрамом і молібденом можна введенням додаткових лігандів – цитрату і дифосфату. На підставі залежностей, наведених на рис. 3.6, для дослідження комплексоутворення в системах $\text{Co}-\text{MO}_4^{2-}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ і $\text{Co}-\text{MO}_4^{2-}-\text{Cit}^{3-}$ було взято стале співвідношення $\text{Co}^{2+}/\text{MO}_4^{2-}=1:12$ (де $\text{M}=\text{W}$ а Mo), оскільки перегин на залежностях $E-\lg c_L$ спостерігається лише після $\lg c_L \geq -1,4$, що свідчить про утворення комплексної сполуки, а концентрації лігандів варіювали в діапазоні $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ та $\text{Cit}^{3-})$ від 1:1 до 1:100 (рис.3.7.).

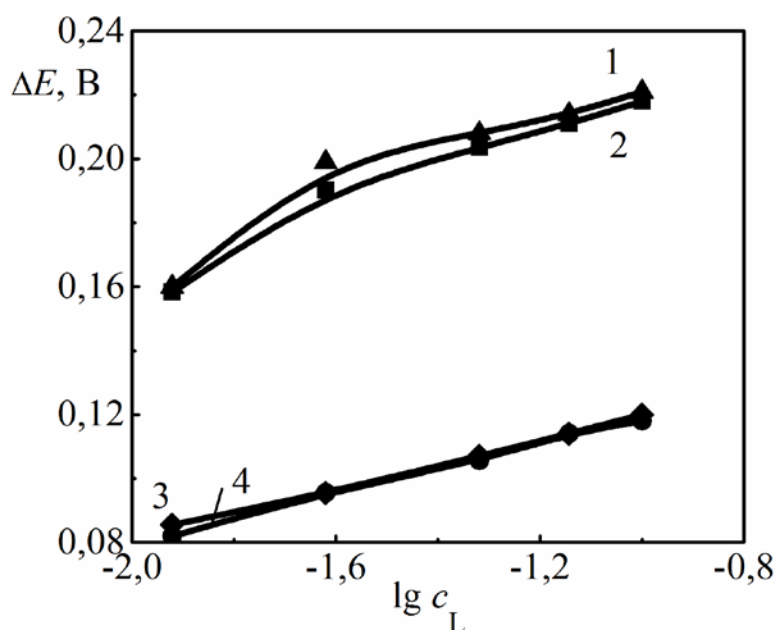


Рис. 3.7 – Залежність потенціалу електроду при сталій концентрації $C(\text{Co}^{2+})=10^{-3}$ моль/дм³ від концентрації компонентів електроліту, моль/ дм³:

1 - $(\text{WO}_4^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{-2}$, $(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) = 1,2 \cdot 10^{-2} \dots 10^{-1}$; 2 - $(\text{MoO}_4^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{-2}$, $(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) = 1,2 \cdot 10^{-2} \dots 10^{-1}$; 3 - $(\text{WO}_4^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{-2}$, $(\text{Cit}^{3-}) = 1,2 \cdot 10^{-2} \dots 10^{-1}$; 4 - $(\text{MoO}_4^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{-2}$, $(\text{Cit}^{3-}) = 1,2 \cdot 10^{-2} \dots 10^{-1}$. pH = 8,2 ÷ 9,9

Лінійний хід залежності потенціалу кобальтового електроду від концентрації лігандів свідчить про те, що при всіх співвідношеннях концентрацій комплексоутвірника і лігандів утворюються комплексні сполуки однакового складу (табл. 3.3.). За своїми хімічними властивостями вольфрам та молібден дуже схожі між собою, тому в однакових розчинах і їх концентраціях хід залежностей 1-2 та 3-4 на рис. 3.7. має схожу траєкторію.

Отримані значення констант нестійкості для молібдатів та вольфраматів майже однакові і практично не залежать від природи другого ліганду [105].

Таблиця 3.3 – Константи нестійкості лігандних комплексних сполук кобальту

Комплексоутворювач	Ліганд	Склад комплексу	pH	K_n
Co ²⁺	WO ₄ ²⁻	[Co(WO ₄) ₂] ²⁻	6,3÷7,2	5,7·10 ⁻⁴
	MoO ₄ ²⁻	[Co(MoO ₄) ₂] ²⁻	6,3÷7,2	8·10 ⁻⁴
	WO ₄ ²⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻	[WO ₄ Co(P ₂ O ₇)] ⁴⁻	9,14÷9,9	1,8·10 ⁻¹⁰
	WO ₄ ²⁻ , Cit ³⁻	[WO ₄ Co(Cit)] ³⁻	8,9÷9,7	5,67·10 ⁻⁷
	MoO ₄ ²⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻	[MoO ₄ Co(P ₂ O ₇)] ⁴⁻	8,8÷9,7	2,82·10 ⁻¹⁰
	MoO ₄ ²⁻ , Cit ³⁻	[MoO ₄ Co(Cit)] ³⁻	8,2÷8,7	5,87·10 ⁻⁷

3.2 Кінетика гальванохімічного співосадження кобальту, молібдену та вольфраму в сплав

Для обґрунтування раціонального складу електролітів та режимів електролізу необхідно провести дослідження кінетики та встановити закономірності сумісного розряду металів у сплав. У даному розділі наведено аналіз результатів поляризаційних вимірювань процесів відновлення кобальту, молібдену та вольфраму з цитратних, амонійно-цитратних, та цитратно-дифосфатних розчинів. Відповідні ділянки поляризаційних залежностей були перебудовані в координатах $j_p/\sqrt{s} - s$ та $j_p - \sqrt{s}$. Також були розраховані кінетичні параметри, на основі яких зроблено висновок про природу лімітуючої стадії та механізм перебігу реакцій відновлення компонентів в сплав.

3.2.1 Електрохімічна поведінка систем Co²⁺-Cit-WO₄²⁻ та Co²⁺-Cit-MoO₄²⁻

Для вивчення природи процесів, які протікають при співосажденні кобальту з молібденом та вольфрамом, проведено порівняння відповідних кінетичних характеристичних залежностей індивідуального відновлення кобальту з цитратних комплексів і в присутності молібдат- та вольфрамат іонів- різної концентрації.

Катодні вольтамперограми, одержані на сталевому електроді в фоновому розчині при сталих концентраціях 1М Na₂SO₄, 0,01 М Cit та 0,01 М CoSO₄ показують, що при додаванні вольфрамат- та молібдат-іонів стаціонарний потенціал і потенціал напівпіку зсуваються у бік електропозитивних значень.

Систему Co²⁺-Cit в присутності фонового розчину 1М Na₂SO₄ ретельно вивчено [106-109] і виходячи з встановлених кінетичних характеристик зроблено висновок [110-112], що лімітуючою стадією процесу відновлення кобальту з цитратних комплексів є приєднання 2-х електронів до Co²⁺, а дисоціація комплексних іонів кобальту відбувається оборотно. Підтвердженням цього є розрахований з концентраційних залежностей при постійному значенні потенціалу порядок реакції по цитрат-іонам ($p_{(Cit^{3-})} = 0$) [108-110].

Для системи Co²⁺-Cit-WO₄²⁻ при зміні концентрації вольфраматів, піки знаходяться в діапазоні потенціалів (-0,7– -1,0 В) майже при однакових значеннях густин струму (рис 3.8.). На поляризаційних залежностях для системи Co²⁺-Cit-MoO₄²⁻ при 0,002 М Na₂MoO₄ спостерігається плато, як і для Co²⁺-Cit (рис 3.9, залежність 1), а при збільшенні концентрації молібдатів з'являється яскраво виражений пік при потенціалах -0,7– - 0,85 В.

Катодні поляризаційні залежності відновлення кобальту з вольфрамом/молібденом в сплав в присутності цитрат-іонів характеризуються наявністю одного піку в дослідженому інтервалі потенціалів (рис 3.8, 3.9). Зсув потенціалу E_p системи Co²⁺-Cit-MoO₄²⁻ (WO₄²⁻) в позитивний бік по відношенню до потенціалу піку бікомпонентної системи Co²⁺-Cit вказує на те, що відновлення металів є спряженим процесом і відбувається з гетероядерного комплексу [CoCitMo(W)O₄]³⁻. Підтвердженням цього є зростання густини струму піку з ростом концентрації молібдат-/вольфрамат -іонів, що супроводжується зсувом потенціалів піку та напівпіку в позитивному напрямку.

Хід залежностей $j_p - \sqrt{s}$ та $j_p/\sqrt{s} - s$ (рис. 3.10 – 3.13.) при додаванні різних концентрацій Na₂WO₄ та Na₂MoO₄ свідчать про наявність попередньої хімічної стадії та адсорбційні процеси.

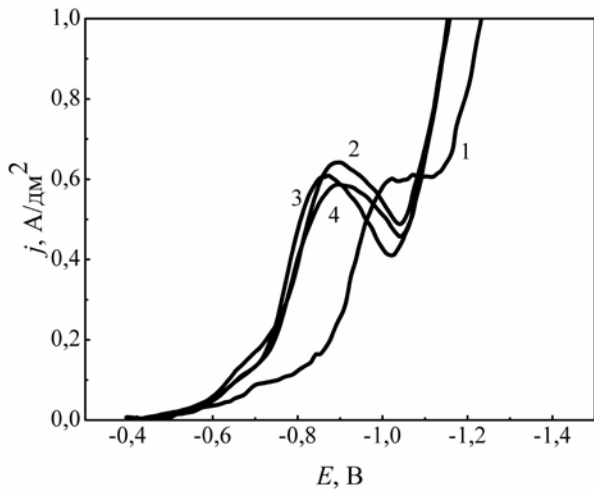


Рис. 3.8 – Катодні поляризаційні залежності на сталевому електроді в електролітах на основі 1M Na_2SO_4 , 0,01 M Cit та 0,01 M CoSO_4 (1) при додаванні Na_2WO_4 : 0,002 M (2), 0,005 M (3), 0,01 M (4), $t = 20^\circ\text{C}$, $s = 10 \text{ мВ/с}$

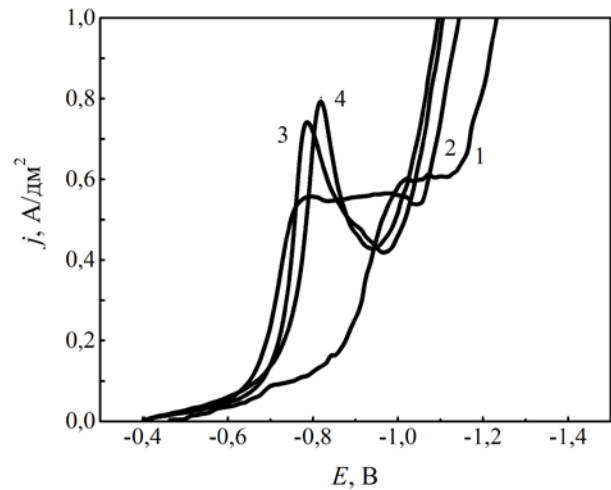


Рис. 3.9 – Катодні поляризаційні залежності на сталевому електроді в електролітах на основі 1M Na_2SO_4 , 0,01 M Cit та 0,01 M CoSO_4 (1) при додаванні Na_2MoO_4 : 0,002 M (2), 0,005 M (3), 0,01 M (4), $t = 20^\circ\text{C}$, $s = 10 \text{ мВ/с}$.

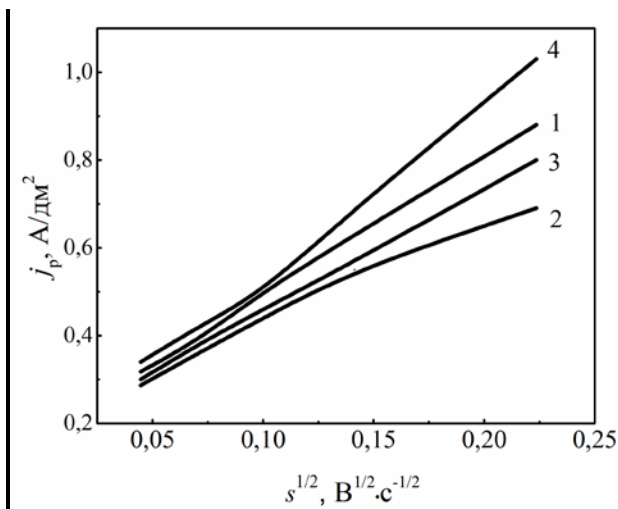


Рис. 3.10 – Залежність катодної густини струму піку від швидкості розгортання потенціалу в розчині 0,01 M Cit, 0,01 M CoSO_4 (1) на фоні 1M Na_2SO_4 при варіюванні концентрації Na_2WO_4 , моль/дм³: 0,002(2), 0,005 (3), 0,01 (4)

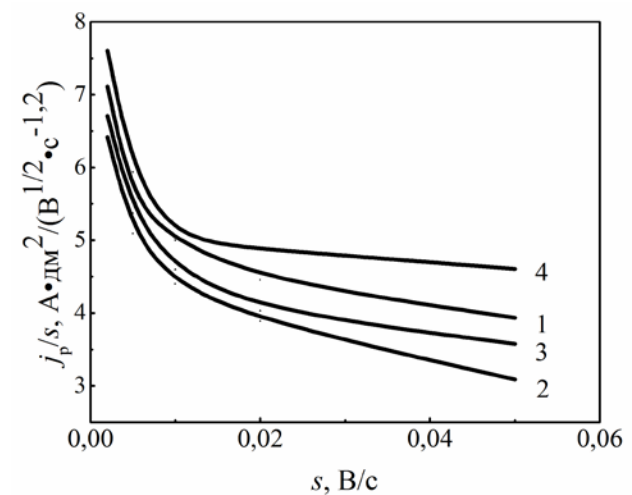


Рис. 3.11 – Залежність характеристичного критерію від швидкості розгортання потенціалу в розчині 0,01 M Cit, 0,01 M CoSO_4 (1) на фоні 1M Na_2SO_4 при варіюванні концентрації Na_2WO_4 , моль/дм³: 0,002(2), 0,005 (3), 0,01 (4)

Характеристичні кінетичні критерії реакції відновлення кобальту та молібдену/вольфраму з цитратних комплексів змінюються зі збільшенням концентрації молібдену/вольфраму, що також вказує на гальмування стадії розряду.

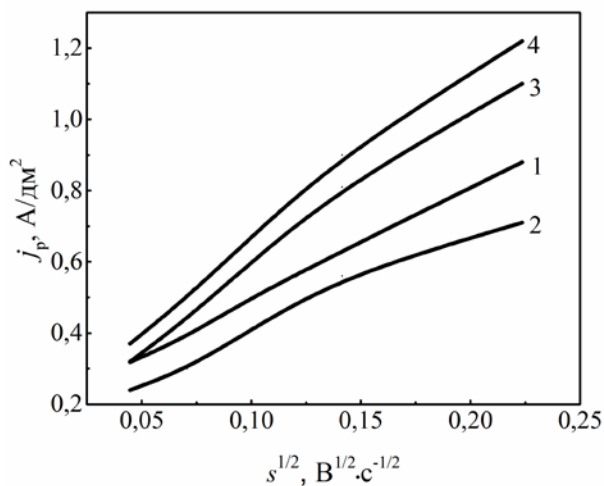


Рис. 3.12 – Залежність j_p від s в розчині 0,01 М Cit, 0,01 М CoSO₄ (1) на фоні 1М Na₂SO₄ при варіюванні концентрації Na₂MoO₄, моль/дм³ : 0,002 (2), 0,005 (3), 0,01 (4)

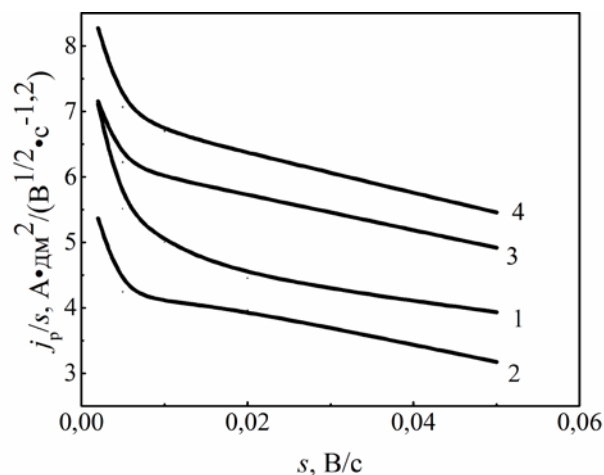


Рис. 3.13 – Залежність j_p/\sqrt{s} від s в розчині 0,01 М Cit, 0,01 М CoSO₄ (1) на фоні 1М Na₂SO₄ при варіюванні концентрації Na₂MoO₄, моль/дм³ : 0,002(2), 0,005 (3), 0,01 (4)

Концентраційні залежності (рис. 3.14, 3.15) вказують на появу адсорбційних ускладнень, оскільки j_p зростає при низьких концентраціях. Густина струму піку в діапазоні низьких концентрацій не залежить від концентрації, що також вказує на адсорбцію реагенту та продукту.

Таким чином, на підставі аналізу сукупності одержаних характеристичних параметрів (стаціонарний потенціал $E_{\text{стац.}}$, потенціали піків струму E_p та потенціали напівпіків $E_{p/2}$, струм піку j_p , критерій Семерано X_s та ефективне число електронів αz) (таблиця 3.5.), як і характер кінетичних залежностей струмів піків, свідчать про гальмування процесу на стадіях перенесення заряду, попередньої та наступної хімічної реакції, які ускладнені адсорбцією реагенту.

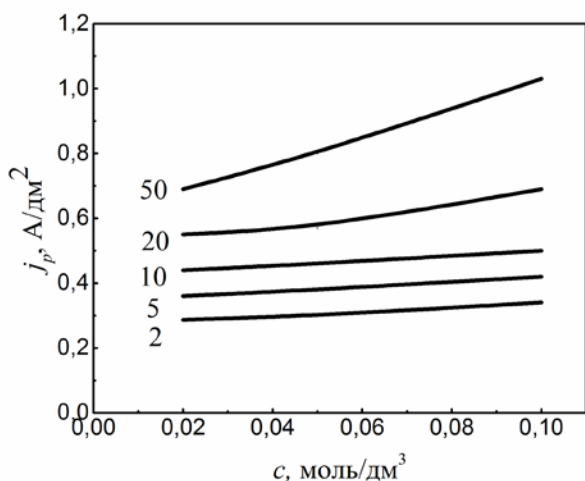


Рис. 3.14 – Залежність густини струму піку в розчині 1M Na₂SO₄, 0,01 M Cit, 0,01 M CoSO₄ від концентрації Na₂WO₄. Цифри біля кривих відповідають швидкості розгортання потенціалу

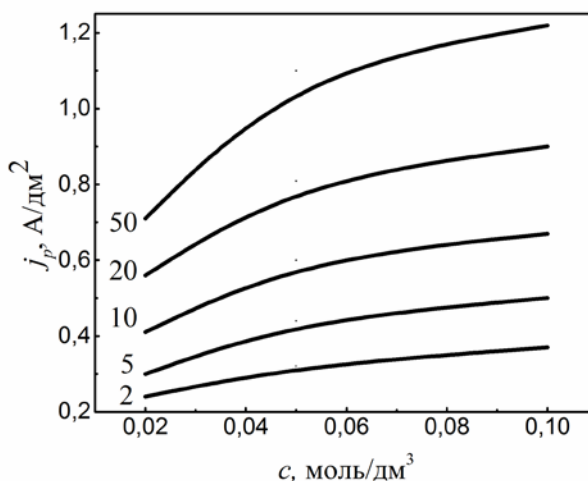
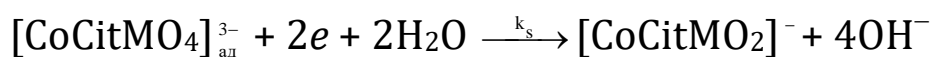
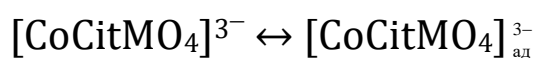


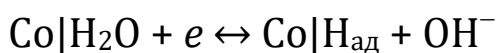
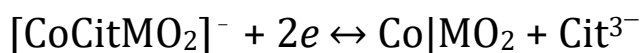
Рисунок 3.15 – Залежність густини струму піку в розчині 1M Na₂SO₄, 0,01 M Cit, 0,01 M CoSO₄ від концентрації Na₂MoO₄. Цифри біля кривих відповідають швидкості розгортання потенціалу

Таблиця 3.5 – Кінетичні параметри відновлення кобальту та молібдену(вольфраму) за присутності 0,01 M Cit на фоні 1M Na₂SO₄ (s = 10 мВ/с)

Склад електроліту	j _p , A/дм ²	Потенціали, В		X _s	αz	X _L
		E _n	E _{n/2}			
CoSO ₄ – 0,01	0,5	-0,97	-0,91	0,65	0,79	1
CoSO ₄ – 0,01 M Na ₂ Mo(W)O ₄ – 0,002M	0,44 (0,41)	-0,91 (-0,78)	-0,8 (-0,72)	0,67 (0,69)	0,43 (0,79)	1
CoSO ₄ – 0,01 M Na ₂ Mo(W)O ₄ – 0,005M	0,46 (0,6)	-0,89 (-0,79)	-0,79 (-0,74)	0,66 (0,61)	0,47 (0,94)	1
CoSO ₄ – 0,01 M Na ₂ Mo(W)O ₄ – 0,01M	0,5 (0,67)	-0,87 (-0,84)	-0,78	0,65 (0,58)	0,53 (0,79)	1

Вищенаведені чинники є підставою для висновку, що процес співсаження кобальта з молібденом/вольфрамом відбувається в наслідок послідовного перебігу реакцій :





3.2.3 Електрохімічна поведінка системи Co^{2+} -Cit- MoO_4^{2-} - NH_4^+

Динаміка кінетичних залежностей реакції відновлення у данній системі є ідентичною з системою Co^{2+} -Cit- MoO_4^{2-} (рис. 3.16).

Аналіз характеристичних кінетичних критеріїв (рис. 3.17, 3.18), як і характер концентраційних залежностей струмів піків (рис. 3.19, 3.20) свідчать про гальмуванні стадії переносу заряду, ускладненої адсорбцією реагенту та наступною хімічною реакцією.

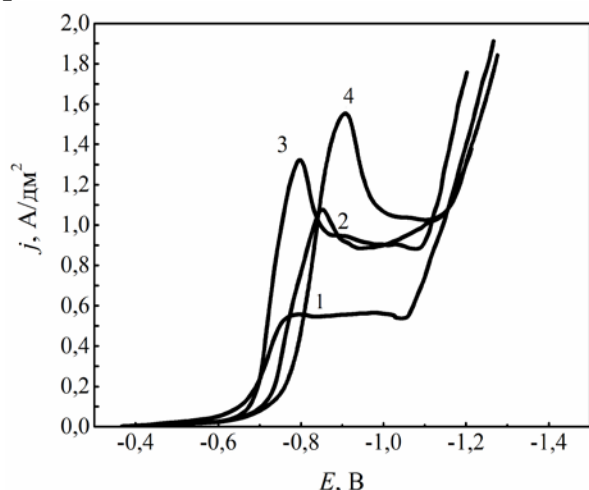


Рис. 3.16 - Вольтамперограми на сталевому електроді на фоні 1М Na_2SO_4 в електроліті 0,01 М Cit, 0,01 М CoSO_4 , 0,002 М Na_2MoO_4 (1) при додаванні:
2 - 0,01 М NH_4Cl ; 3 - 0,02 М NH_4Cl ;
4 - 0,05 М NH_4Cl , $t = 20^\circ\text{C}$,
 $s = 10$ мВ/с

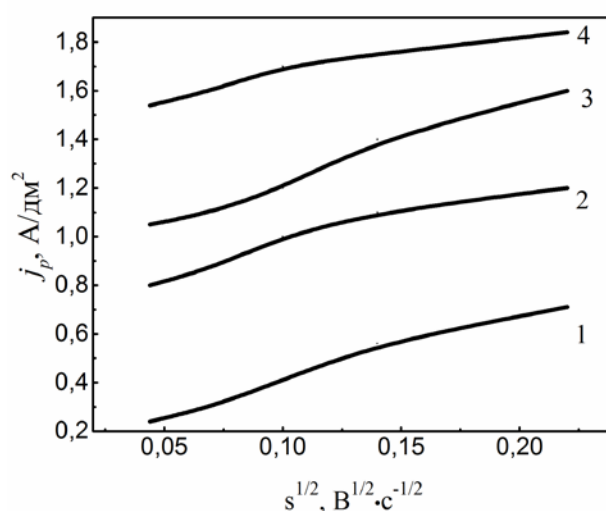


Рис. 3.17 - Залежність j_p від s в розчині складу, моль/дм³ 1 Na_2SO_4 та 0,01 Cit, 0,01 CoSO_4 , 0,002 Na_2MoO_4 (1) при додаванні NH_4Cl , моль/дм³:
0,01 (2); 0,02 (3); 0,05(4)

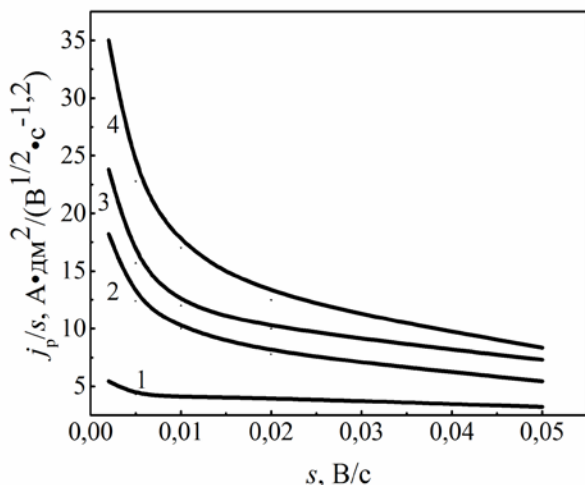


Рис. 3.18 - Залежність j_p/\sqrt{s} (а) від s в розчині складу, моль/дм³ 1 Na₂SO₄ та 0,01 Cit, 0,01 CoSO₄, 0,002 Na₂MoO₄ (1) при додаванні NH₄Cl, моль/дм³: 0,01 (2); 0,02 (3); 0,05(4)

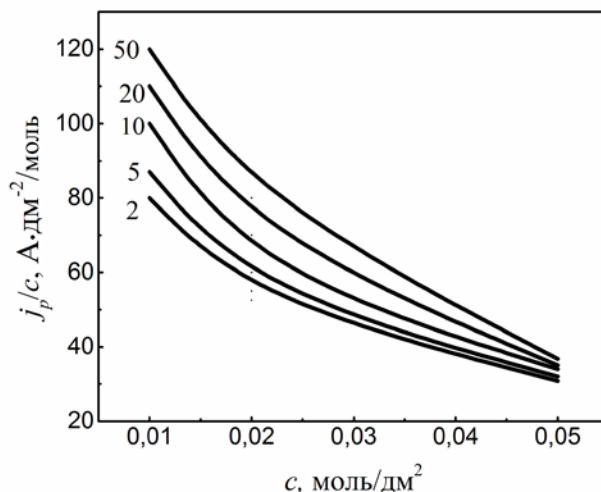


Рис. 3.19 - Залежність густини струму піку від концентрації NH₄Cl. Цифри - швидкість розгортання потенціалу, мВ/с

При розгортанні потенціалу зі швидкістю до 0,02 В/с швидкість- визначальною є стадія попередньої хімічної реакції, подальше збільшення швидкості розгортки (0,02 - 0,05 В/с) призводить до того, що лімітуючою стає стадія переносу заряду.

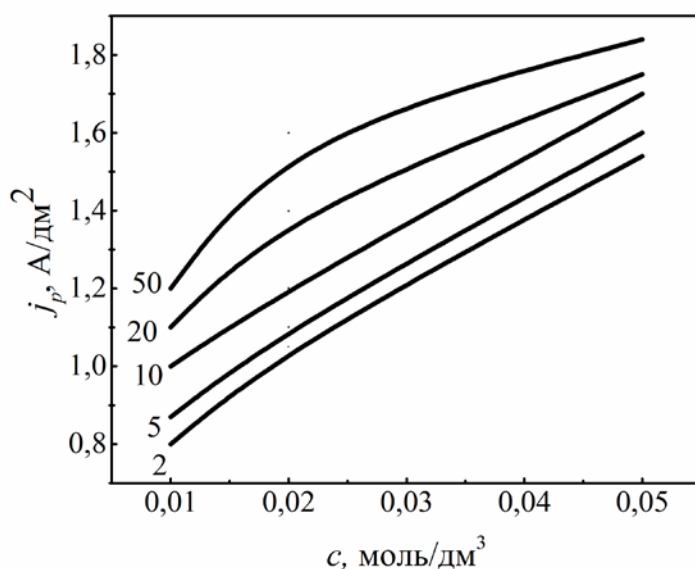


Рис. 3.20 - Залежність характеристичного критерію від концентрації NH₄Cl. Цифри - швидкість розгортання потенціалу, мВ/с.

Таким чином додавання до електроліту хлориду амонію не призводить до зміни природи частинок, а лише сприяє стабілізації рН в об'ємі електроліту та, імовірно, приелектродному шарі.

3.2.2 Електрохімічна поведінка системи Co^{2+} -Cit- WO_4^{2-} - MoO_4^{2-}

Поляризаційні залежності, отримані в електроліті, що містить 1М Na_2SO_4 , 0,01 М Cit та 0,01 М CoSO_4 , свідчать, що при додаванні вольфрамат- та молібдат-іонів стаціонарний потенціал і потенціал напівпіку зсуваються в бік електро-позитивних значень, при цьому густина струму піку збільшується (рис. 3.21) із зростанням концентрації тугоплавких металів.

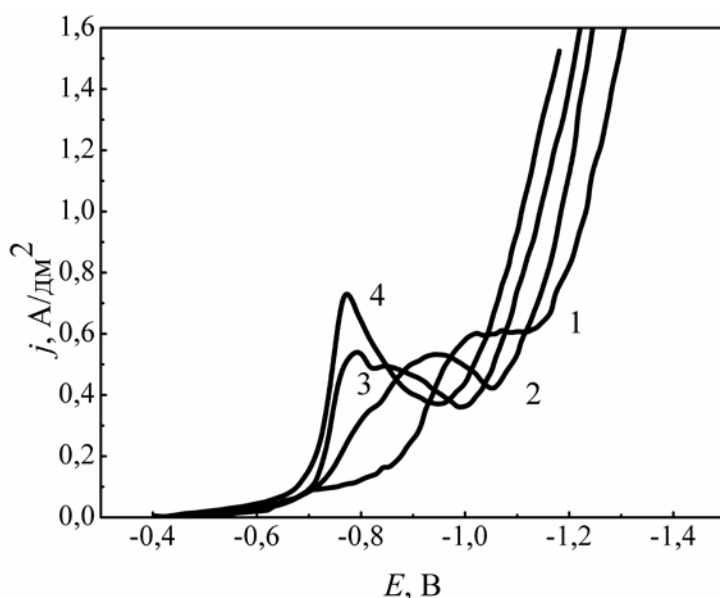


Рис. 3.21 – Поляризаційні залежності в електролітах на основі 1М Na_2SO_4 та 0,01 М Cit при додаванні :

- 1 – 0,01 М CoSO_4 ; 2 – 0,002 М Na_2WO_4 , 0,001 М Na_2MoO_4 , 0,01 М CoSO_4 ;
 3 – 0,005 М Na_2WO_4 , 0,0025 М Na_2MoO_4 , 0,01 М CoSO_4 ;
 4 – 0,01 М Na_2WO_4 , 0,005 М Na_2MoO_4 , 0,01 М CoSO_4 , $t = 20^\circ\text{C}$, $s = 10$ мВ/с.**

При збільшенні швидкості розгортання потенціалу геометрія залежностей на сталевому електроді залишається ідентичною, але струм катодного піку зростає (рис.3.22, 3.23), що свідчить про необоротність процесів відновлення металів.

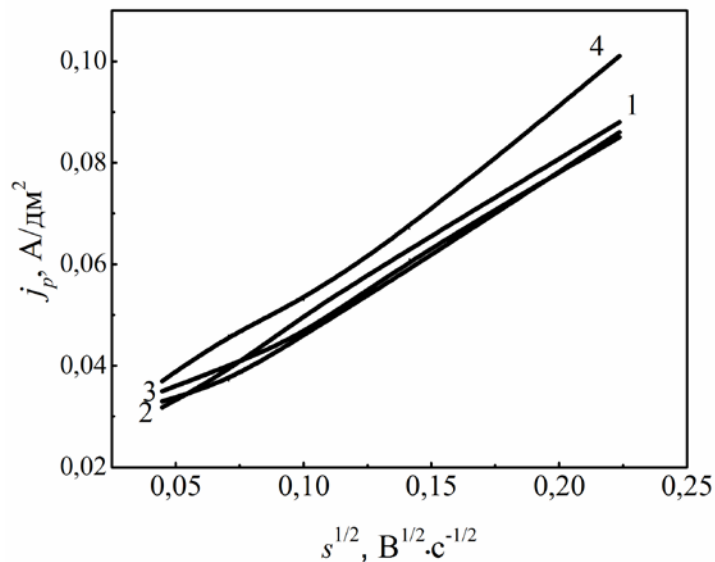


Рис. 3.22 – Залежність катодної густини струму піку від швидкості розгортання потенціалу в розчині 0,01 М Cit, 0,01 М CoSO₄ (1) на фоні 1М Na₂SO₄ при варіюванні концентрації Na₂WO₄ (Na₂MoO₄), моль/дм³ : 2 – 0,002 (0,001); 3 – 0,005 (0,0025); 4 – 0,01(0,005), t = 20 °C

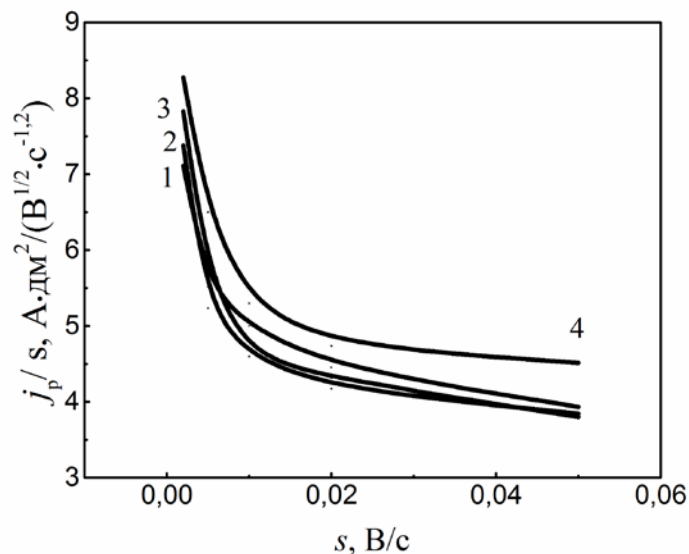


Рис. 3.23 – Залежність характеристичного критерію від швидкості розгортання потенціалу в розчині 0,01 М Cit, 0,01 М CoSO₄ (1) на фоні 1М Na₂SO₄ при варіюванні концентрації Na₂WO₄ (Na₂MoO₄), моль/дм³ : 2 – 0,002 (0,001); 3 – 0,005 (0,0025); 4 – 0,01(0,005), t = 20 °C

Вплив збільшення концентрації іонів WO₄²⁻ та MoO₄²⁻ відображається появою адсорбційних ускладнень, про що свід-

чить зростання співвідношення j_p/\sqrt{s} при збільшенні швидкості сканування потенціалу.

Зміна характеру залежності j_p та j_p/\sqrt{s} від s , значення критерію Семерано X_s та αz (табл.3.6.) при варіюванні концентрації WO_4^{2-} та MoO_4^{2-} свідчать про внесок адсорбційних явищ, як це спостерігалось і для систем Co^{2+} -Cit- WO_4^{2-} та Co^{2+} -Cit- MoO_4^{2-} .

Оскільки при співосажденні вольфрам та молібден проявляють один до одного антагонізм, їхнє відновлення відбувається з окремих комплексних сполук різного складу $[CoCitWO_4]^{3-}$ та $[CoCitMoO_4]^{3-}$.

На основі аналізу даних ЛВА, кінетичних критеріїв і концентраційних залежностей встановлено, що механізм осадження кобальту, вольфраму та молібдену в сплав з полілігандного амонійно-цитратного електроліту відбувається за механізмом, який наведено на рис 3.24 та 3.25.

Таблиця 3.6 – Кінетичні параметри відновлення кобальту та сплаву Со-Мо-В з цитратних комплексів

Склад електроліту	s, В/с	j_p , А/м ²	E_c , В	E_n , В	$E_{n/2}$, В	X_s	αz
1М Na ₂ SO ₄ 0,01 М Cit 0,01 М СоSO ₄	0,002	0,318	-0,463	-0,92	-0,8	0,55	0,39
	0,005	0,39	-0,462	-0,94	-0,83	0,61	0,43
	0,01	0,5	-0,464	-0,97	-0,91	0,65	0,79
	0,02	0,63	-0,459	-1,02	-0,92	0,70	0,47
	0,05	0,88	-0,461	-1,1	-0,98	0,81	0,392
1М Na ₂ SO ₄ 0,01 М Cit 0,01 М СоSO ₄ - 0,002М Na ₂ WO ₄ 0,001М Na ₂ MoO ₄	0,002	0,33	-0,431	-0,84	-0,77	0,54	0,67
	0,005	0,37	-0,435	-0,88	-0,78	0,62	0,47
	0,01	0,46	-0,436	-0,92	-0,795	0,66	0,37
	0,02	0,59	-0,436	-0,94	-0,8	0,72	0,33
	0,05	0,86	-0,432	-0,97	-0,84	0,81	0,36
1М Na ₂ SO ₄ 0,01 М Cit 0,01 М СоSO ₄ - 0,005 М Na ₂ WO ₄ 0,0025М Na ₂ MoO ₄	0,002	0,35	-0,419	-0,74	-0,71	0,53	1,57
	0,005	0,4	-0,417	-0,75	-0,71	0,60	1,18
	0,01	0,46	-0,415	-0,79	-0,73	0,66	0,79
	0,02	0,61	-0,419	-0,82	-0,77	0,71	0,94
	0,05	0,85	-0,412	-0,93	-0,84	0,82	0,52
1М Na ₂ SO ₄ 0,01 М Cit 0,01 М СоSO ₄ - 0,01 М Na ₂ WO ₄ 0,005М Na ₂ MoO ₄	0,002	0,37	-0,404	-0,74	-0,71	0,53	1,58
	0,005	0,46	-0,402	-0,76	-0,73	0,58	1,58
	0,01	0,53	-0,402	-0,77	-0,72	0,63	0,94
	0,02	0,67	-0,398	-0,83	-0,78	0,69	0,94
	0,05	1,01	-0,401	-0,86	-0,8	0,76	0,79

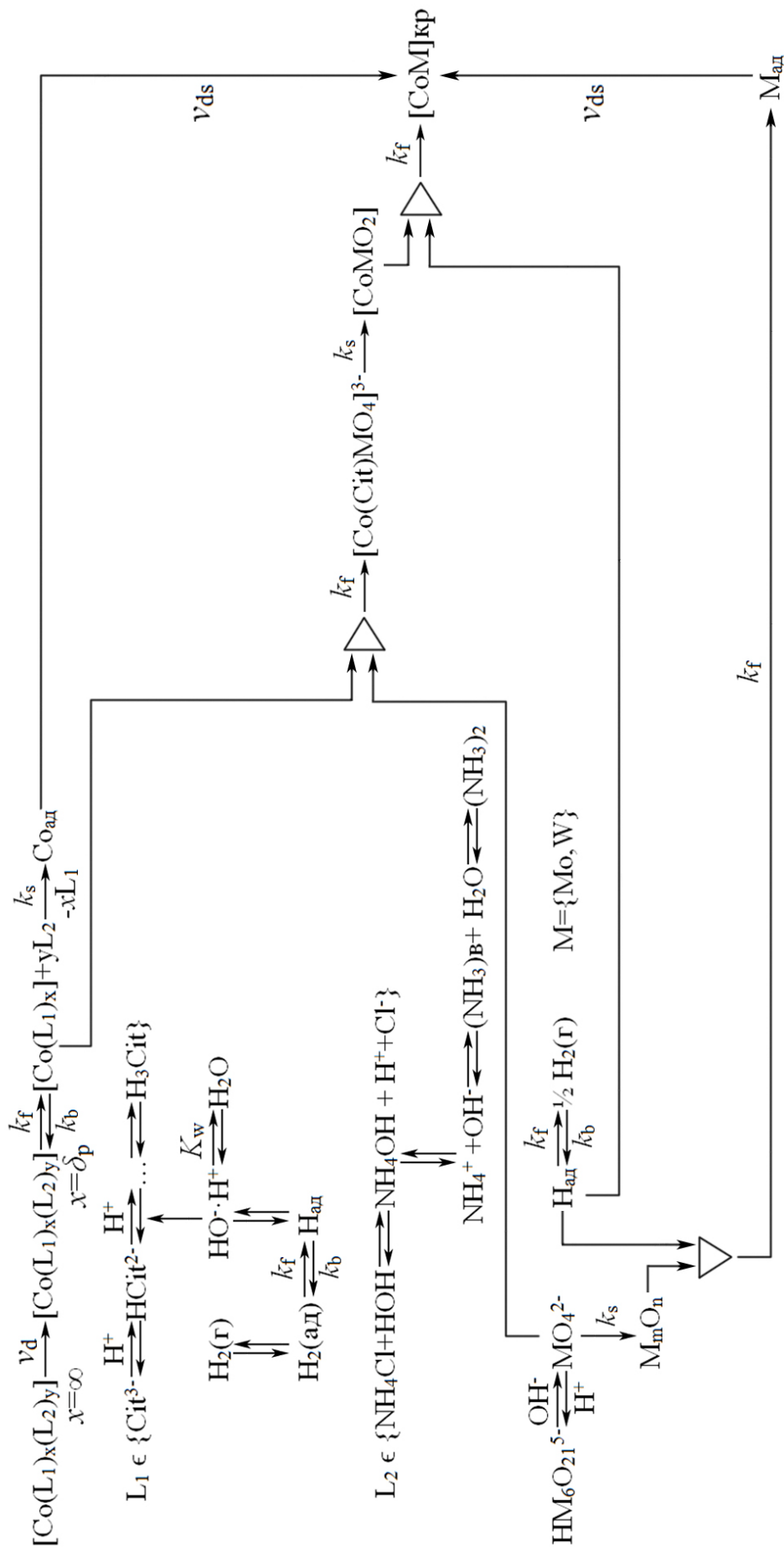


Рисунок 3.24 – Схема процесу осадження потрійного сплаву Со–Мо–W з амонійно-цитратного електроліту, де $\nu_{\text{дс}}$, $\nu_{\text{д}}$ – швидкості поверхневої та об'ємної дифузії компонентів з розчину ($\chi=\infty$) до поверхні електроду ($\chi=0$) або реакційного шару ($\chi=\delta_{\text{р}}$); k_s , k_f , k_b – константи швидкості електрохімічних, прямих і зворотних хімічних реакцій

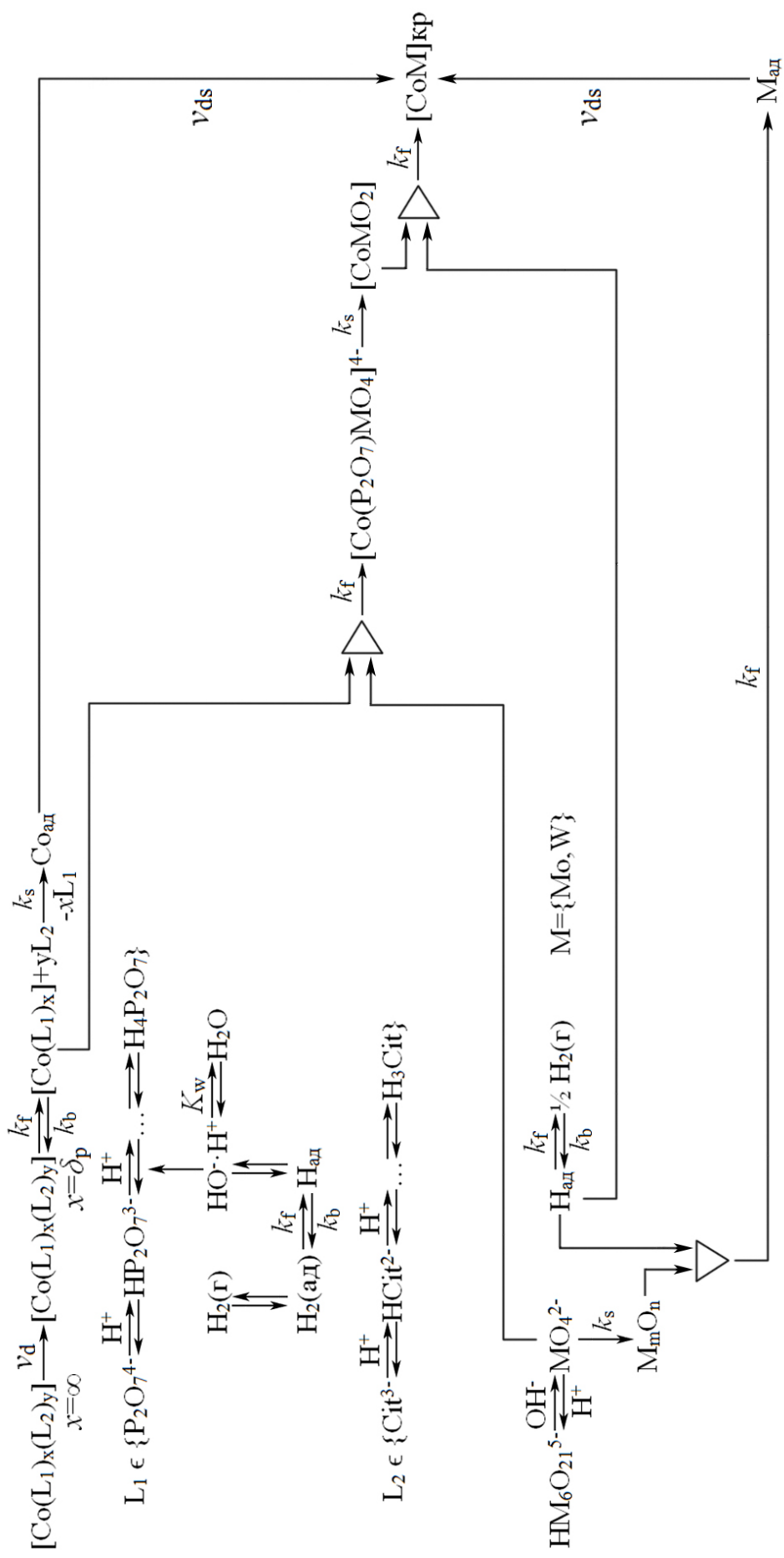


Рисунок 3.25 – Схема процесу осадження потрійного сплаву Со–Мо–W з цитратно-дифосфатного електроду (χ=0) або реакційного шару (χ=δ_p); k_s, k_f, k_b – константи швидкості електрохімічних, прямих і зворотних хімічних реакцій

3.2.3 Електрохімічна поведінка системи Co^{2+} -Cit- $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

Катодні поляризаційні залежності відновлення кобальту з розчину, який містить декілька лігандів (цитрат, дифосфат) при різних швидкостях розгортки потенціалу (рис. 3.26.), відрізняються від монолігандних електролітів лише зменшенням граничної густини струму і амплітудою піку, а сам пік вироджується у хвилю.

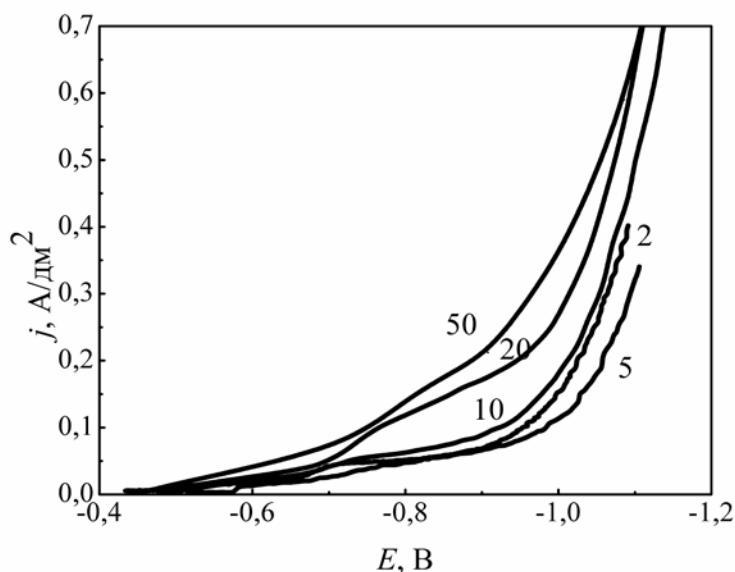


Рис. 3.26. – Катодні поляризаційні залежності на сталевому електроді в електролітах на основі 1М Na_2SO_4 , 0,01 М Cit, 0,01 М CoSO_4 , 0,02 М $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Цифри відповідають швидкості розгортання потенціалу, мВ/с

Введення додаткового ліганда не призводить до істотної зміни характеристичних параметрів (табл. 3.7.), що вказує на аналогічний механізм процесу відновлення.

3.2.4 Електрохімічна поведінка системи Co^{2+} -Cit- $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - WO_4^{2-} та Co^{2+} -Cit- $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - MoO_4^{2-}

Поляризаційні залежності, отримані в істинному розчині, що містить 1 М натрія сульфату, 0,01 М натрія цитрату, 0,02 М, калія дифосфату та 0,01М кобальта сульфату при варіюванні концентрації вольфрамата і молібдата натрію мають класичну форму (рис. 3.27, 3.28). Причому, при збільшенні концентрації Na_2WO_4 і Na_2MoO_4 густина граничного струму знижується.

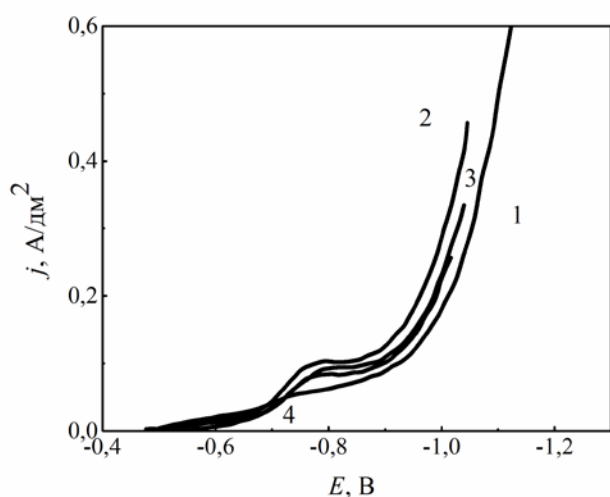


Рис. 3.27 – Поляризаційні залежності на сталевому електроді в розчині 1М Na_2SO_4 , 0,01 М Cit, 0,02 М $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ та 0,01 М CoSO_4 (1) при додаванні Na_2WO_4 , моль/дм³: 0,002 М (2), 0,005 М (3), 0,01 М (4), $s = 10$ мВ/с.

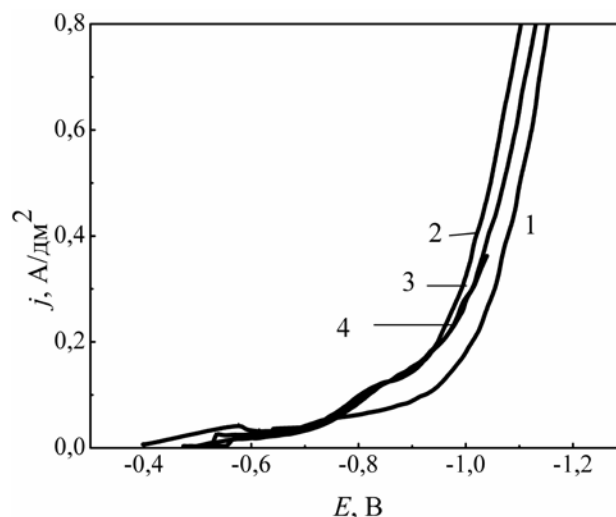


Рис. 3.28 – Поляризаційні залежності на сталевому електроді в розчині 1М Na_2SO_4 , 0,01 М Cit, 0,02 М $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ та 0,01 М CoSO_4 (1) при додаванні Na_2MoO_4 , моль/дм³: 0,002 М (2), 0,005 М (3), 0,01 М (4), $s = 10$ мВ/с.

Графоаналітична обробка (рис. 3.29, 3.30) залежності кінетичних параметрів від швидкості розгортки потенціалу дає підставу стверджувати, що стадія розряду ускладнюється процесом адсорбції, оскільки залежність $j_p - s$ має лінійний характер і густина струму піка збільшується з ростом s .

Залежність струму піку відновлення кобальту з вольфрамом/молібденом на сталевому електроді з полілігандних електролітів від швидкості розгортки потенціалу в координатах $j_p/\sqrt{s} - s$ (рис. 3.31, 3.32) свідчить, що процес відновлення лімітується стадією переноса заряду і ускладнений адсорбцією реагента.

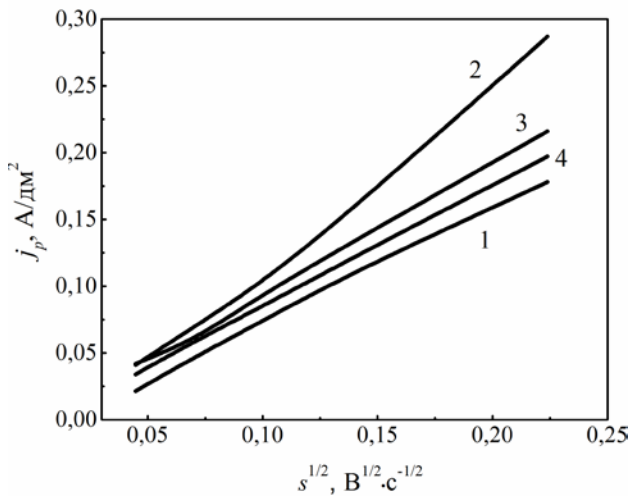


Рис. 3.29 – Залежність катодної густини струму піку від s в розчині 0,01 М Cit, 0,01 М CoSO₄ (1) на фоні 1М Na₂SO₄ при варіюванні концентрації Na₂WO₄, моль/дм³ : 0,002(2), 0,005 (3), 0,01 (4)

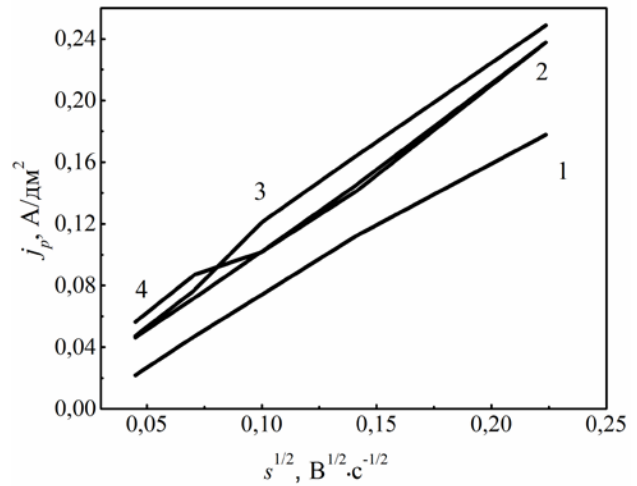


Рис. 3.30 – Залежність катодної густини струму піку від s в розчині 0,01 М Cit, 0,01 М CoSO₄ (1) на фоні 1М Na₂SO₄ при варіюванні концентрації Na₂MoO₄, моль/дм³ : 0,002(2), 0,005 (3), 0,01 (4)

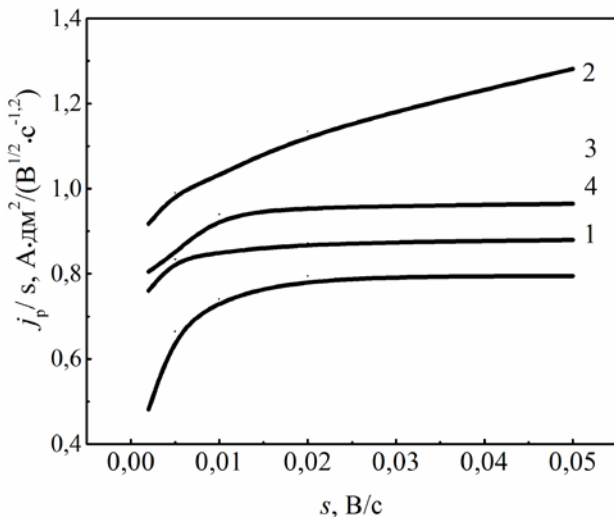


Рис. 3.31 – Залежність характеристичного критерію від швидкості розгортання потенціалу в розчині 0,01 М Cit, 0,01 М CoSO₄ (1) на фоні 1М Na₂SO₄ при варіюванні концентрації Na₂WO₄, моль/дм³ : 0,002(2), 0,005 (3), 0,01 (4)

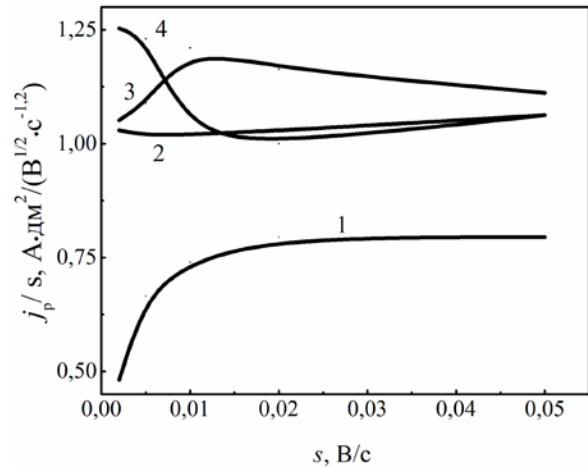
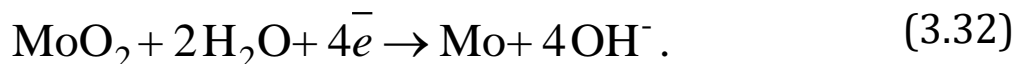
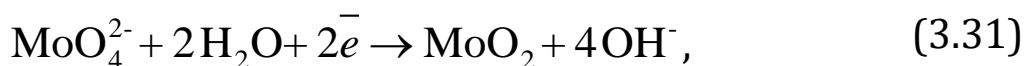


Рис. 3.32 – Залежність характеристичного критерію від швидкості розгортання потенціалу в розчині 0,01 М Cit, 0,01 М CoSO₄ (1) на фоні 1М Na₂SO₄ при варіюванні концентрації Na₂MoO₄, моль/дм³ : 0,002(2), 0,005 (3), 0,01 (4)

Слід зазначити, що процес катодного відновлення моно-

молібдатів є багатостадійним [111-113]:



і, в основному, завершується першою стадією утворення оксиду молібдену (IV), який блокує поверхню через вищий питомий опір ($8,8 \cdot 10^{-7}$ Ом·м) в порівнянні з металом ($5,2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Цим і пояснюється наявність хвилі, а не піку, і зниження граничного струму на поляризаційних залежностях [114].

Потенціали піку зростають при збільшенні концентрації вольфраматів та молібдатів. Розраховані значення характеристикних критеріїв катодного процесу відновлення кобальту з цитратно- дифосфатного електроліту за присутності вольфраматів та молібдатів різної концентрації наведено в порівняльній таблиці при $s = 10$ мВ/с (таб. 3.7).

Таблиця 3.7 – Кінетичні параметри відновлення кобальту та молібдену(вольфраму) на сталій підкладці в розчині на основі 1М Na_2SO_4 та 0,01 М Cit, 0,02 М $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ($s = 10$ мВ/с)

Склад електроліту	j_p , А/дм ²	Потенціали, В		X_s	αz	X_L
		E_n	$E_{n/2}$			
CoSO_4 -0,01	0,074	-0,788	-0,7	0,65	1,375	1
CoSO_4 -0,01 М $\text{Na}_2\text{Mo(W)O}_4$ -0,002М	0,102 (0,103)	-0,807 (-0,794)	-0,727 (-0,709)	0,6	1,37 (1,29)	1
CoSO_4 -0,01 М $\text{Na}_2\text{Mo(W)O}_4$ -0,005М	0,121 (0,094)	-0,84 (-0,808)	-0,761 (-0,717)	0,55	1,39 (1,21)	1
CoSO_4 -0,01 М $\text{Na}_2\text{Mo(W)O}_4$ -0,01М	0,102 (0,085)	-0,82 (-0,81)	0,74 (-0,704)	0,48 (0,54)	1,57 (1,04)	1

3.2.5 Електрохімічна поведінка системи Co^{2+} -Cit- $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - WO_4^{2-} - MoO_4^{2-}

Поляризаційні залежності відновлення іонів кобальту, вольфраму та молібдену на сталевому електроді при швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/с (рис. 3.33) в фоновому 1М розчині сульфату натрію при сталій концентрації лігандів характеризуються наявністю хвиль граничного струму в інтервалах потенціалів $-0,7 \dots -0,9$ В. Лінійна залежність j_p від швидкості роз-

гортки потенціалу, що виходить з початку координат (рис. 3.34), $j_p/\sqrt{s} - s$ (рис. 3.35) а також значення $X_s=0,54-0,6$ (табл. 3.8) характеризують процес як необоротний з лімітуючою стадією переносу заряду і попередньої хімічної реакції дисоціації комплексів.

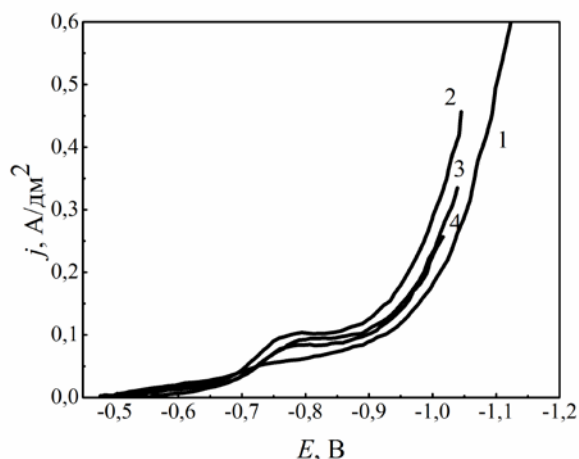


Рис. 3.33 – Поляризаційні залежності на сталевому електроді в електролітах на основі 1M Na₂SO₄, 0,01 M Cit, 0,01 M CoSO₄, 0,02 M Piro (1) при додаванні: 0,002 M Na₂WO₄, 0,001 M Na₂MoO₄ (2); 0,005 M Na₂WO₄, 0,0025 M Na₂MoO₄ (3), 0,01 M Na₂WO₄, 0,005 M Na₂MoO₄ (4), $t = 20^\circ\text{C}$, $s = 10$ мВ/с

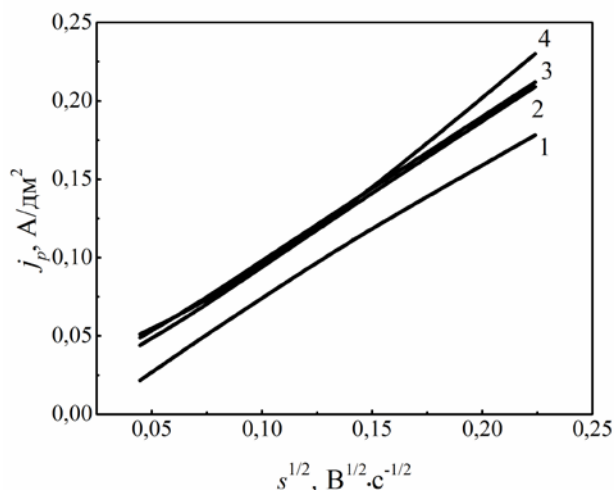


Рис. 3.34 – Залежність катодної густини струму піку від швидкості розгортання потенціалу в розчині 0,01 M Cit, 0,01 M CoSO₄ (1) на фоні 1M Na₂SO₄ при варіюванні концентрації, M: 0,002 M Na₂WO₄, 0,001 M Na₂MoO₄ (2); 0,005 M Na₂WO₄, 0,0025 M Na₂MoO₄ (3), 0,01 M Na₂WO₄, 0,005 M Na₂MoO₄ (4), $t = 20^\circ\text{C}$, $s = 10$ мВ/с

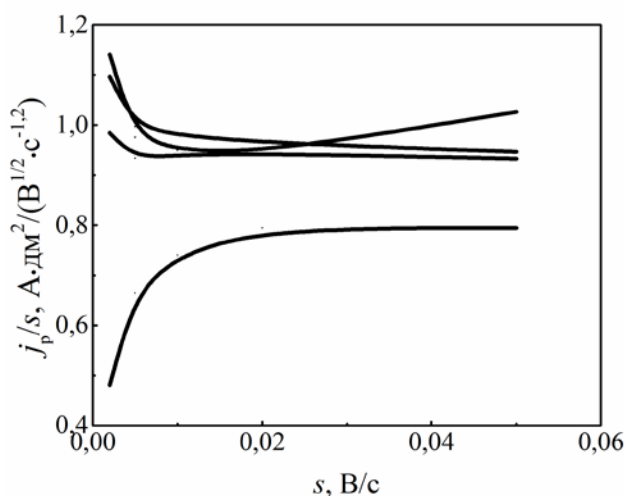


Рис. 3.35 – Залежність характеристичного критерію від швидкості розгортання потенціалу в розчині 0,01 M Cit, 0,01 M CoSO₄ (1) на фоні 1M Na₂SO₄ при варіюванні концентрації, M: 0,002 M Na₂WO₄, 0,001 M Na₂MoO₄ (2); 0,005 M Na₂WO₄, 0,0025 M Na₂MoO₄ (3), 0,01 M Na₂WO₄, 0,005 M Na₂MoO₄ (4), $t = 20^\circ\text{C}$, $s = 10$ мВ/с

Крім того, слід зазначити, що уповільнена стадія розряду ускладнена адсорбцією реакційно-активних частинок, оскільки

густина струму хвилі залежить від концентрацій сплавотвірних компонентів [115].

Таблиця 3.8 – Кінетичні параметри відновлення кобальту та сплаву Co-Mo-W з цитратно-дифосфатних комплексів на сталевому електроді

Склад електроліту	$s, \text{В/с}$	$j_p, \text{А/дм}^2$	$E_p, \text{В}$	$E_{p/2}, \text{В}$	X_s	αz
1M Na ₂ SO ₄ 0,01 M Cit 0,02 M Piro 0,01 M CoSO ₄	0,002	0,0215	-0,678	-0,587	0,5	1,21
	0,005	0,047	-0,73	-0,66		1,57
	0,01	0,074	-0,76	-0,68		1,37
	0,02	0,112	-0,788	-0,7		1,25
	0,05	0,128	-0,853	-0,72		0,82
1M Na ₂ SO ₄ 0,01 M Cit 0,02 M Piro 0,01 M CoSO ₄ 0,002M Na ₂ WO ₄ 0,001M Na ₂ MoO ₄	0,002	0,044	-0,764	-0,693	0,6	1,84
	0,005	0,066	-0,776	-0,707		1,59
	0,01	0,094	-0,805	-0,73		1,46
	0,02	0,133	-0,861	-0,755		1,03
	0,05	0,209	-0,899	-0,776		0,89
1M Na ₂ SO ₄ 0,01 M Cit 0,02 M Piro 0,01 M CoSO ₄ 0,005 M Na ₂ WO ₄ 0,0025M Na ₂ MoO ₄	0,002	0,049	-0,781	-0,695	0,55	1,96
	0,005	0,0701	-0,763	-0,705		1,90
	0,01	0,098	-0,824	-0,73		1,17
	0,02	0,136	-0,86	-0,783		1,43
	0,05	0,2012	-0,87	-0,775		1,29
1M Na ₂ SO ₄ 0,01 M Cit 0,02 M Piro 0,01 M CoSO ₄ 0,01 M Na ₂ WO ₄ 0,005M Na ₂ MoO ₄	0,002	0,051	-0,755	-0,707	0,54	2,29
	0,005	0,069	-0,776	-0,722		2,03
	0,01	0,095	-0,811	-0,74		1,54
	0,02	0,133	-0,834	-0,755		1,39
	0,05	0,23	-0,9	-0,8		1,1

Отримані дані є цілком логічними, оскільки відомо [112], що, по-перше, дифосфатні комплекси кобальту на порядок міцніші цитратних, по-друге, їх негативний заряд вдвічі, тому їх розряд буде супроводжуватись попередньою дисоціацією, галь-

мування якої можна порівняти з гальмуванням упо-вільненої стадії переносу заряду.

На основі аналізу даних ЛВА, кінетичних критеріїв і концентраційних залежностей встановлено, що механізм осадження кобальту, вольфраму та молібдену в сплав з цитратно-дифосфатного електроліту в порівнянні з амонійно-цитратним, відбувається за іншим механізмом, що пов'язано з різною стійкістю комплексних сполук (рис. 3.35).

Основні результати досліджень та висновки розділу 3 опубліковані в роботах [101,103,104,114,115].

3.3 Висновки за розділом

1. За результатами дослідження комплексоутворення в системах $\text{Co(II)} - \text{WO}_4^{2-} - \text{MoO}_4^{2-}$ з натрію цитратом, калію дифосфатом, хлоридом амонію та ЕДТА визначено склад і константи нестійкості моно- та білігандних комплексів за сталого значення іонної сили розчину ($I_c = 1$).

2. За результатами дослідження іонних рівноваг обґрунтовано використання полілігандних електролітів (амонійно-цитратного та цитратно-дифосфатного) з варійованим співвідношенням концентрацій сплавотвірних компонентів $\text{Co}^{2+}/(\text{WO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-})$ для синтезу потрібного сплаву Co-Mo-W з широким діапазоном вмісту тугоплавких металів. Встановлено раціональні інтервали рН розчинів для утворення гетероядерних комплексів у системі $\text{Co(II)} - \text{WO}_4^{2-} - \text{MoO}_4^{2-}$, які містять депротоновані частинки лігандів та мономерні частинки оксометалатів, що дозволило створити стабільні електроліти для нанесення покриттів кобальтом з тугоплавкими металами. Рекомендоване співвідношення компонентів електролітів становить $c(\text{Cit}^{3-} / \text{P}_2\text{O}_7^{4-}) \geq 1:2$, $c(\text{Cit}^{3-} / \text{NH}_4^+) \geq 1:1$, $c(\text{Co}^{2+} / \text{WO}_4^{2-} (\text{MoO}_4^{2-})) = 1:10$.

3. На підставі визначених характеристичних критеріїв доведено, що на катоді відбувається розряд змішаного комплексу кобальту з цитрат- і вольфрамат (молібдат)-іонами складу $[\text{CoCitMO}_4]^{3-}$. Введення додаткового ліганда ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) не змінює механізм процесу осадження, а лише зменшує граничну густину струму і пік перероджується в хвилю. При співвідношенні кон-

центрацій $c(\text{MO}_4^{2-}) / c(\text{Co}^{2+}) \leq 0,5$ уповільненими є стадії переносу заряду і подальша хімічна реакція, а зростання співвідношення $c(\text{MO}_4^{2-}) / c(\text{Co}^{2+}) \geq 0,5$ призводить до посилення впливу адсорбції.

4. На підставі комплексу кінетичних критеріїв обґрунтовано механізм катодного осадження тернарного сплаву Co–Mo–W, як сукупності спряжених реакцій за участю моно- і білігандних гетероядерних комплексів та ад-атомів водню, які для цитратно-дифосфатного і амонійно-цитратного електролітів надано узагальненими кінетичними схемами.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПОТРІЙНОГО СПЛАВУ КОБАЛЬТ- МОЛІБДЕН-ВОЛЬФРАМ

На підставі дослідження механізму та кінетичних закономірностей гальванохімічного співосадження кобальту, вольфраму та молібдену в сплав з комплексних полілігандних електролітів були визначені характеристичні критерії та запропоновано принципівий механізм катодного процесу, який склав підґрунтя для визначення раціональних складів електролітів та режимів електролізу, що забезпечують осадження покриттів сплавами з підвищеним вмістом вольфраму та молібдену, якісним зчепленням з основою, дрібнокристалічною структурою, високою зносо- та корозійною стійкістю.

4.1 Електроліти для формування покриттів потрійним сплавом кобальт-молібден-вольфрам

Для процесів нанесення покриттів тернарним сплавом Co-Mo-W з полілігандних комплексних електролітів встановлено ряд характерних особливостей [116-118], зокрема, якщо в ролі одного з лігандів використовувати цитрат-іон, а іншого – дифосфат-іон або гідроксид амонію, то при осадженні з амонійно-цитратних розчинів вміст тугоплавких компонентів практично однаковий (в діапазоні 10-18% для кожного з елементів), але покриття через досить високий вміст вольфраму мають високі внутрішні напруження; тоді як з цитратно-дифосфатного електроліту формуються покриття з більш високим вмістом молібдену, ніж вольфраму.

4.1.1 Амонійно-цитратній електроліт

Для забезпечення стабільності електроліту протягом тривалого часу роботи необхідно, крім сполук сплавотвірних металів (кобальту сульфат, натрію вольфрамат та молібдат) та лігандів (натрію цитрат, амонію хлорид), вводити компоненти, які забезпечують зростання електропровідності та досягнення не-

обхідного діапазону рН (натрію сульфат та гідроксид), а також буферування розчину (боратна кислота) [119].

Підвищення електропровідності розчину забезпечує досягнення високого виходу за струмом, а також осадження рівномірних та блискучих покриттів, зниження витрат електрики на процес електроосадження. В означеному інтервалі рН 5–8 і співвідношенні концентрацій компонентів в розчині електролітів утворюються змішані складні гетероядерні амонійно-цитратні комплекси кобальту з оксометалатами, які залежно від умов електролізу забезпечують осадження рівномірних, дрібнокристалічних, міцно зчеплених з основою покриттів при вмісті сплавотвірних компонентів в славі, мас. % : Со – 67,7÷78,9; Мо – 7,9÷17,9; W – 12,7÷16,2 [120,121].

Електрохімічне осадження покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам проводили з електролітів варійованого компонентного складу, наведених в таблиці 4.1, на зразки зі сталі та міді, підготовку поверхні яких перед нанесенням покриттів проводили стандартними способами.

Для підвищення поліфункціональних властивостей потрібного сплаву Со–Мо–W, зокрема, мікротвердості та корозійної стійкості, здійснено його модифікування вуглецевими нанорозмірними частинками (ВНЧ), отриманими екстрагуванням водних суспензій побічних продуктів коксування кам'яного вугілля (коксового пилу). Для інтенсифікації дифузії ВНЧ з коксового пилу процес проводили в ультразвуковому полі. Отриману суспензію фільтрували на паперовому фільтрі «синя стрічка», упарювали в 10 разів і використовували для приготування розчинів електролітів для осадження покриттів потрібним сплавом кобальт–молібден–вольфрам, армованих ВНЧ [122,123].

Як свідчать результати сканівної електронної мікроскопії (рис. 4.1 і 4.2.), морфологія покриттів сплавами Со–Мо–W при їх модифікуванні ВНЧ різко змінюється. Одна з причин такої відміни у структурі сплавів полягає в тому, що ВНЧ мають високу електричну провідність, тому сплав формується одночасно як на підкладці, так і на вбудованих в покриття вуглецевих наноструктурах.

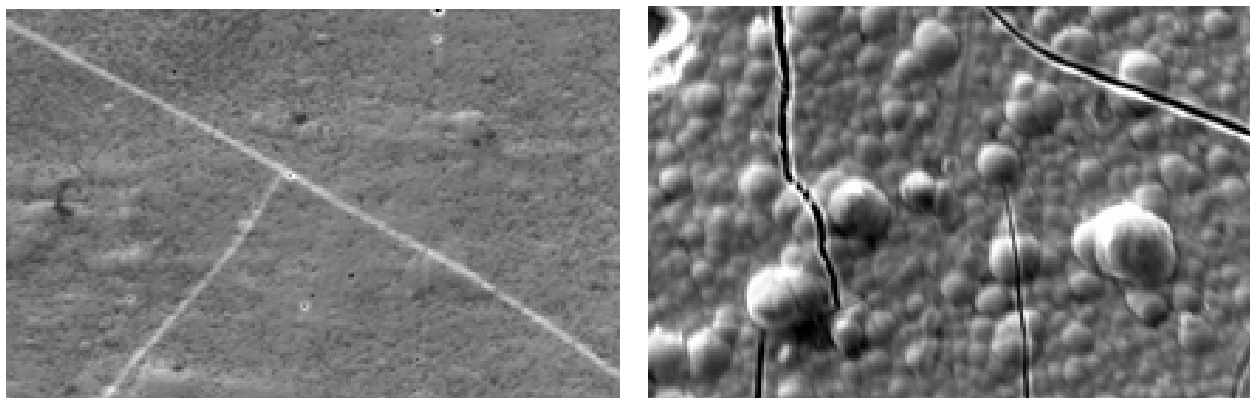
Таблиця 4.1 – Вплив концентрації компонентів на стабільність електроліту та якість покриттів

Компоненти електроліту	Концентрація, моль/дм ³	
	1	2
цитрат натрію	0,25	0,28
сульфат кобальту	0,2	0,2
молібдат натрію	0,07	0,03
вольфрамат натрію	0,06	0,1
хлорид амонію	0,3	0,3
сульфат натрію	0,1	0,1
боратна кислота	0,1	0,1
гідроксид натрію	до значення рН 5-8	
Густина струму, А/дм ²	2-8	
Температура, °С	25-60	
Розсіювальна здатність, %	55-60	
Вихід за стумом, %	62-86	
Стабільність та працездатність електроліту (7 годин)	під час електролізу з'являється осад	стабільний впродовж всього терміну роботи
Характеристика отриманих покриттів	рівномірні, мають темно-сріблястий колір	рівномірні, мають однаковий сріблястий колір

У водних розчинах електролітів робота виходу електрона з електродів на основі ВНЧ зменшується, а зсув електродного потенціалу в катодний бік призводить лише до подальшого її лінійного зменшення [124] за рахунок створення на кінцях наноструктур і на їх дефектах високої напруженості (103-104 В/мкм) [125] під дією електричного поля. Внаслідок цього ділянки ВНЧ стають центрами, на яких в подальшому і відбувається зростання частинок сплаву сферичної форми.

Для армованих ВНЧ потрійних сплавів Co–Mo–W відзначено збільшення кількості неметалевих домішок, в порівнянні з

не модифікованими покриттями, що і обумовлює підвищення їх функціональних властивостей.



а

б

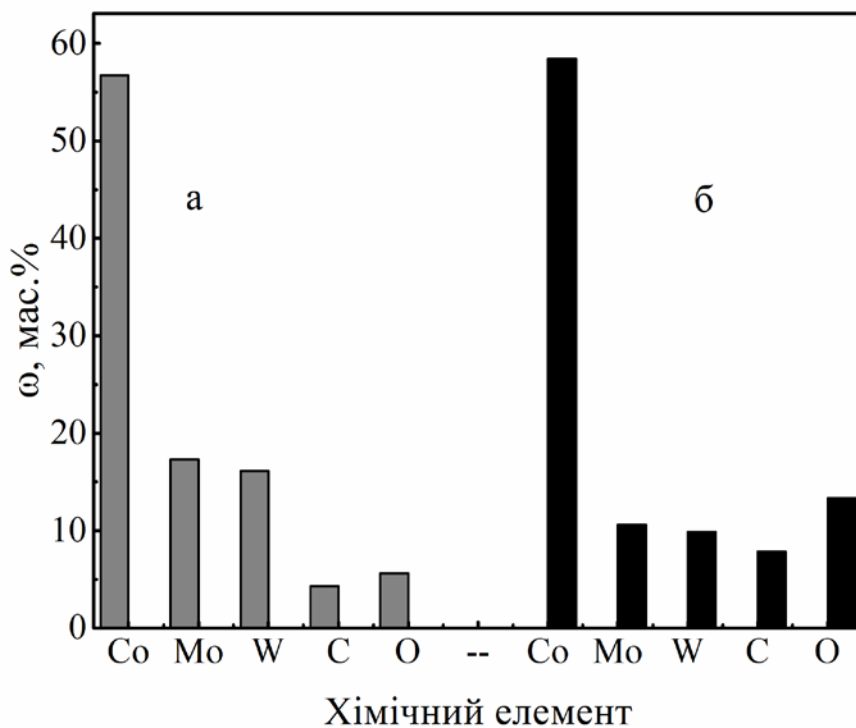
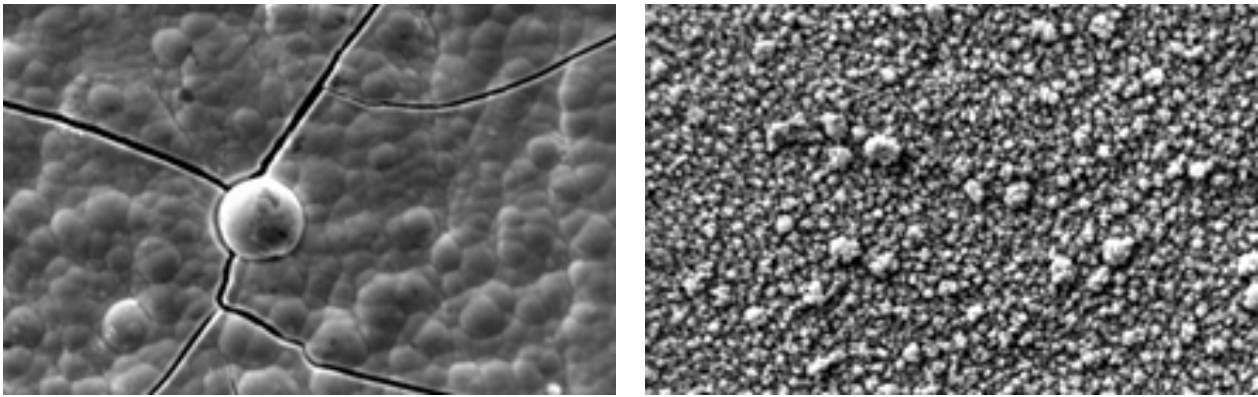


Рис. 4.1 – Морфологія та елементний склад покриттів сплавом Со-Мо-В, нанесених з базових електролітів (а) та армованих ВНЧ (б).

Режим електролізу:

стаціонарний, $j=4$ А/дм², перемішування та нагрів до 60 °С



а

б

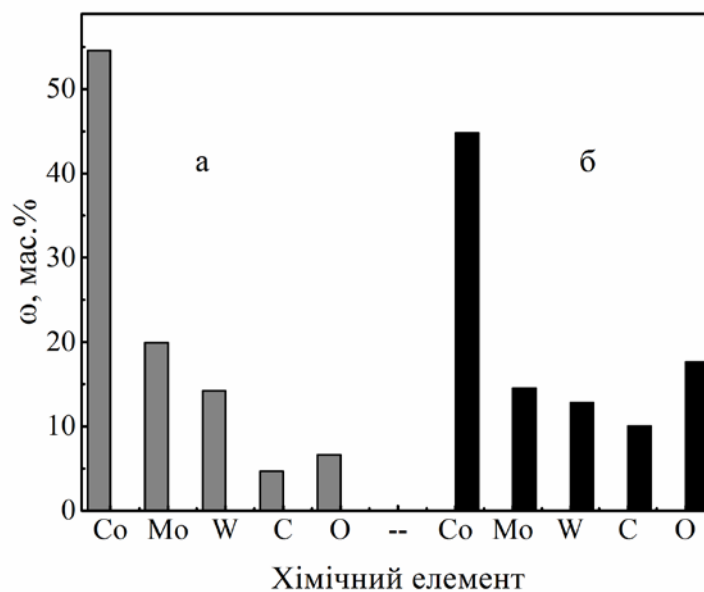


Рис. 4.2 – Морфологія та елементний склад покриттів сплавом Со–Мо–W, нанесених з базових електролітів (а) та армованих ВНЧ (б). Режим електролізу: імпульсний ($t_i=5 \cdot 10^{-3}$ с , $t_p=5 \cdot 10^{-3}$ с), $j=10$ А/дм², перемішування, $t = 60$ °С

4.1.2 Цитратно–дифосфатний електроліт

Для визначення раціонального складу цитратно-дифосфатного електроліту покриття наносили в однакових умовах осадження: стаціонарний режим, густина струму $j=4 \div 5$ А/дм², температура 303 К. Співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів електроліту $Co^{2+} : WO_4^{2-} : MoO_4^{2-}$ варіювали в діапазоні 1:1:1 ÷ 1:10:10 (табл. 4.2.), значення водневого показника розчину доводили до значення 9–10,5 введенням калію

гідроксиду або кислоти сульфатної, контролювали і корегували, за необхідністю, протягом всього часу проведення експериментів [126, 127].

Таблиця 4.2 – Склади електролітів для осадження потрійного сплаву Co – Mo – W в гальваностатичному режимі

Склад електроліту	Концентрація, моль/дм ³						
	1	2	3	4	5	6	7
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,1			0,03	0,2		
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,06	0,1	0,16	0,15	0,16		
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,04	0,08	0,12	0,15	0,08		
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5,5H ₂ O	0,2			0,3	0,2	0,3	0,4
K ₄ P ₂ O ₇	0,3			0,2	0,4	0,5	0,7

Зазначимо, що важливою складовою синтезу якісних покриттів сплавом Co–Mo–W заданого складу є стабільність рН електроліту, оскільки при підкисленні середовища відбувається полімеризація оксоаніонів, а в лужній області можливе формування гідроксидів і/або гідроксосполук кобальту. Так, зокрема, в діапазоні рН 1÷6 формуються покриття з низьким рівнем адгезії до підкладки, низьким вмістом тугоплавких компонентів і виходом за струмом на рівні 15-43 % (рис. 4.3).

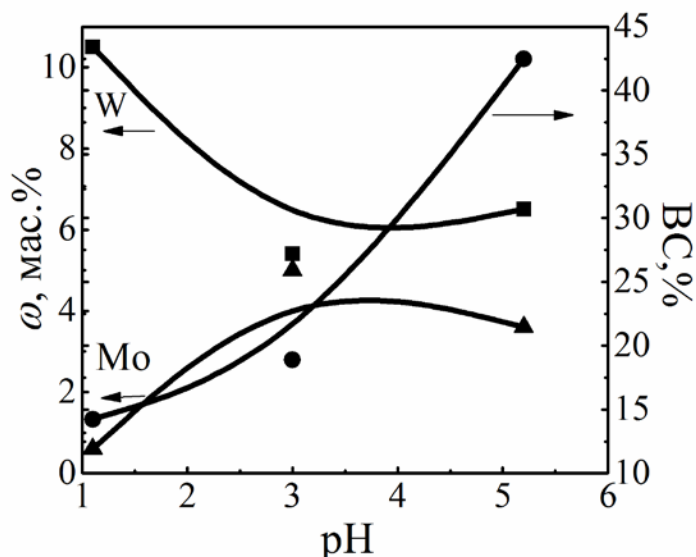


Рис. 4.3 – Вплив кислотності цитратно-дифосфатного електроліту на склад покриттів сплавом Co – Mo – W та ВС ($j = 4 \text{ А/дм}^2$)

Цікавим виявився той факт, що загальний вміст тугоплавких компонентів в інтервалі рН 1 ÷ 6 залишається практично

постійним ω ($W + Mo$) $\neq f$ (рН), але по мірі залужування ω (Mo) збільшується, тоді як ω (W) зменшується.

З цитратно-дифосфатних електролітів № 1–3 при рН 9,4–10 осаджуються блискучі однорідні покриття з високою адгезією до підкладки. Вміст тугоплавких компонентів в сплаві, так само як і ВС (рис.4.4), знижується зі зростанням концентрацій оксометалатів c (Co^{2+})/ c ($WO_4^{2-} + MoO_4^{2-}$). Даний, дещо парадоксальний на перший погляд, факт пояснюється двома обставинами. По-перше, при збільшенні надлишку оксометалатів відбувається їх полімеризація, тому справжня концентрація моноформ, які беруть участь у формуванні гетероядерних комплексів, з яких тугоплавкі метали і співосаджуються в сплав, знижується. По-друге, при високих значеннях співвідношення комплексотвірників, оксометалати можуть виступати в ролі лігандів, що також пояснює невисокий вміст тугоплавких металів в покриттях потрійними сплавами. Зі зростанням густини струму вміст тугоплавких компонентів в сплаві симбатно змінюється (рис. 4.5). Так, покриття, отримані з електроліту №1 при $j = 6$ А/дм², містять на 5 – 6% більше вольфраму і молібдену, ніж при $j = 2$ А/дм².

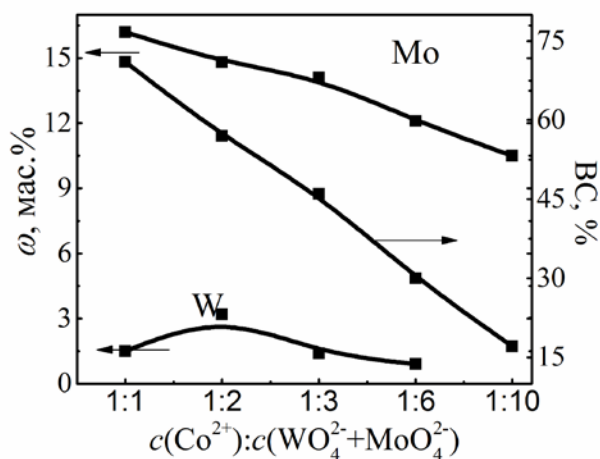


Рис. 4.4 – Залежність складу сплаву Co-Mo-W і ВС від співвідношення концентрації комплексотвірників ($j = 4$ А /дм², рН = 9,4 ÷ 10)

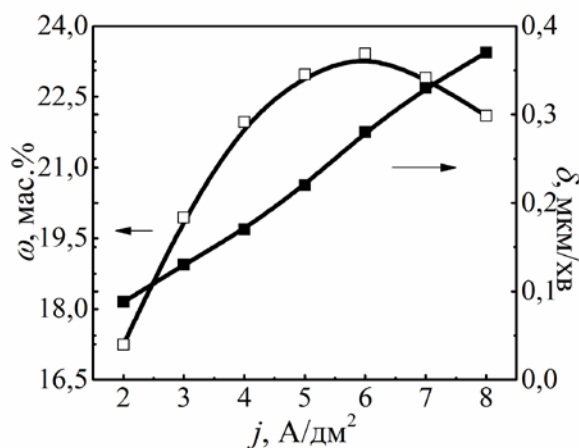
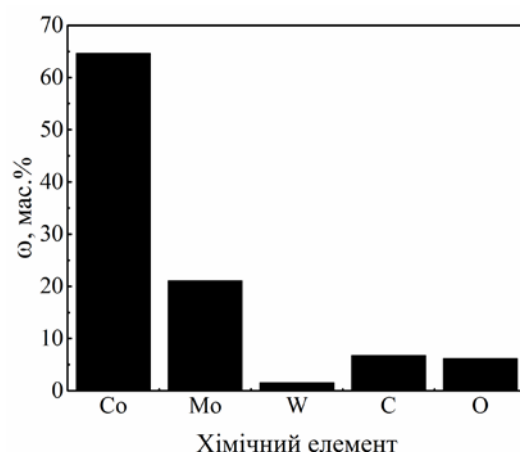
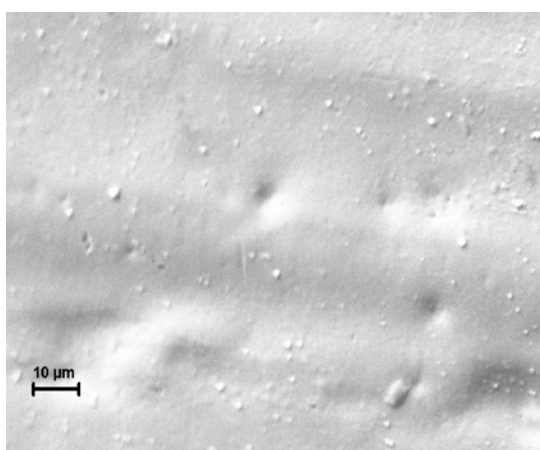


Рис.4.5 – Вплив густини струму на загальний вміст вольфраму і молібдену в сплаві і швидкість осадження сплаву

Так само симбатно змінюється з катодною густиною струму і швидкість осадження сплаву. Відзначимо, що залежність

$\omega = f(j)$ носить екстремальний характер з максимумом при $j = 6 \text{ А/дм}^2$. Це ж значення є верхньою межею катодної густини струму, вище якої якість покриття знижується – спостерігається підгоряння осаду і погіршення адгезії внаслідок збільшення швидкості парціальної реакції виділення водню. Розсіювальна здатність електроліту становить лише 61 %.

З електроліту №4, з підвищеним вмістом оксометалатів, осаджуються блискучі покриття сіро-синього відтінку, який ймовірно свідчить про неповне відновлення оксометалатів і присутність в покриттях оксидів вольфраму і молібдену – так званої «молібденової сині», тому підвищення концентрації тугоплавких компонентів в електроліті вище цієї межі недоцільне. Крім того, як зазначалося вище, при співвідношенні комплексотвірників у розчині електролітів $c(\text{Co}^{2+}) / c(\text{WO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-}) = 1:10$ оксометалати можуть виступати в ролі лігандів, що веде до зниження вмісту тугоплавких металів в сплаві (рис 4.6.).



а

б

Рис. 4.6 – Мікрофотографія (x1000) (а) та компонентний склад (б) сплаву Co-Mo-W, отриманого з електроліту №4, $j = 4 \text{ А/дм}^2$

Невід’ємною складовою визначення раціонального вмісту лігандів в складі електроліту є процедура встановлення впливу їх концентрації на включення та вміст тугоплавких компонентів до складу сплаву. При виконанні цієї процедури використовували електроліти зі сталим вмістом комплексотвірників,

моль/дм³: $c(\text{Co}^{2+}) = 0,2$; $c(\text{WO}_4^{2-}) = 0,16$; $c(\text{MoO}_4^{2-}) = 0,08$ при рН = 9,5 ÷ 10,5 (рис.4.7.)

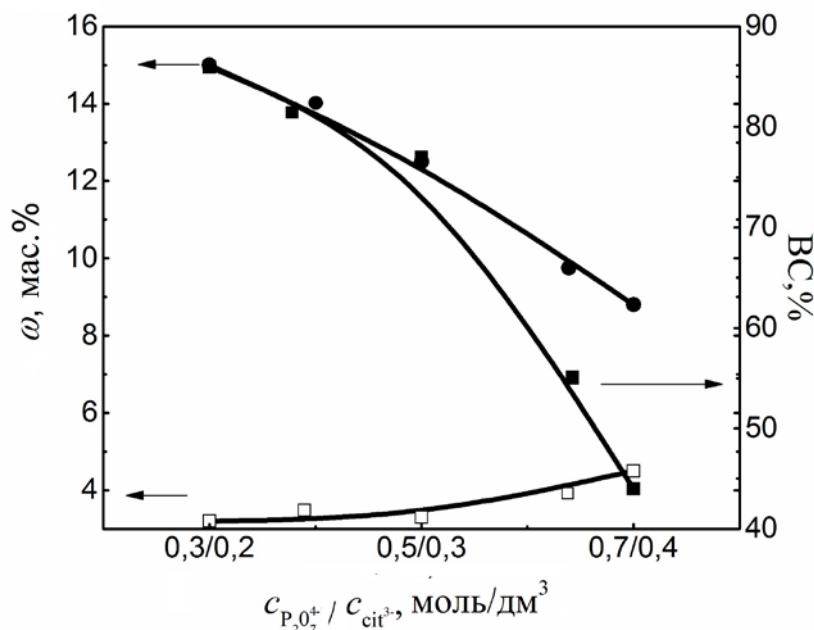


Рис.4.7 – Вплив співвідношення концентрацій лігандів на загальний вміст вольфраму і молібдену в сплаві Со-Мо-В і ВС ($j = 5 \text{ А/дм}^2$).

Встановлено, що зростання концентрації натрію цитрату та калію дифосфату веде до збільшення числа лігандів в складі комплексів і загального негативного заряду частинок. В силу першої причини зростає міцність комплексів і енергетичні ускладнення на стадії розряду, а в силу другої – зростають труднощі на стадії транспортування частинок до поверхні катода (міграційна складова процесу переносу) і, відповідно, відбувається гальмування процесу. Обидві причини ведуть до зниження ВС, оскільки на розряд водню зростання концентрації лігандів істотно не впливає.

Крім того, підвищення концентрації лігандів менш значуще позначається на осадження кобальту, константи утворення комплексів якого зростають в меншій мірі, ніж тугоплавких металів, тому загальний вміст кобальту в сплаві в порівнянні з тугоплавкими металами збільшується. Як наслідок, на збагаченій кобальтом поверхні через його високу каталітичну активність в

реакції виділення водню вихід за струмом водню зростає [128,129].

4.2 Режими формування функціональних покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам

4.2.1 Амонійно- цитратні електроліти

Електроосадження потрійного сплаву кобальт-молібден-вольфрам проводили уніполярним імпульсним струмом за допомогою потенціостату ПИ – 50 – 1.1 та програматора ПР–8, амплітуда катодної густини струму становила 4 – 12,5 А/дм², тривалість імпульсу $1 \cdot 10^{-3}$ – $20 \cdot 10^{-3}$ с, тривалість паузи $2 \cdot 10^{-3}$ – $20 \cdot 10^{-3}$ с. Співвідношення тривалості імпульсу і паузи змінювали залежно від вимог [130 – 132], які висуваються до покриттів, їх призначення і подальшого використання. Встановлено, що зі збільшенням густини струму покриття стають більш дрібнокристалічними, при цьому зростають внутрішні напруження, свідченням чого є поява мережі тріщин в покритті (рис .4.8). Запропонований інтервал амплітуд густини струму імпульсів обумовлений тим, що верхня межа відповідає граничній дифузійній густині катодного струму, перевищення якої суттєво погіршує якість покриття за рахунок включення оксидів та гідроксидів сплавотвірних металів. При густині струму, менше за 4 А/дм², ефективність осадження знижується внаслідок зменшення виходу за струмом сплаву [133-135].

Нижня межа інтервалу тривалості імпульсів обумовлена зниженням ВС сплаву, а тривалості пауз – зменшенням вмісту тугоплавких компонентів у складі сплаву. Збільшення тривалості імпульсів вище за запропоновані призводить до підвищення перенапруги виділення тугоплавких металів у сплав та погіршення якості покриття [136], а тривалості пауз – до зниження продуктивності електролізу (рис 4.9, 4.10).

Таким чином, з наведених залежностей видно, що оптимальним співвідношенням часових параметрів електролізу тривалість імпульсу : тривалість паузи є 1:2÷1:5. Зі збільшенням катодної густини струму зростає вміст тугоплавких компонентів в сплаві (рис 4.11, 4.12), а також вихід за струмом, при чому най-

вищій вихід за струмом (79%) спостерігається при співвідношенні тривалості імпульсу та паузи 1:2.

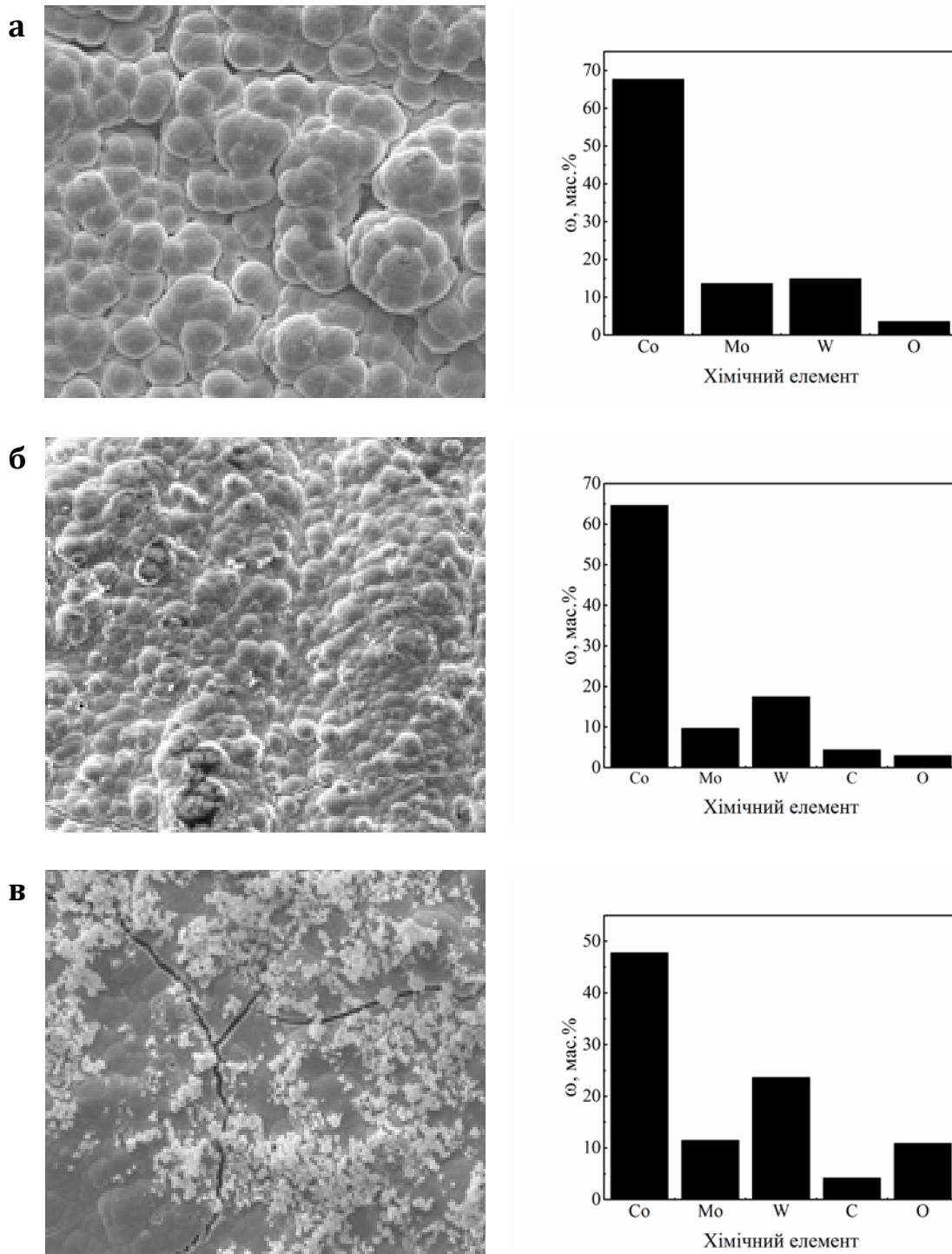


Рис. 4.8 – Мікрофотографії (x1000) та компонентний склад сплаву Co-Mo-W, осадженого в імпульсному режимі ($t_i = 5 \cdot 10^{-3}$ с, $t_p = 5 \cdot 10^{-3}$ с) при густині струму, А/дм² : 4 (а), 7(б), 10 (в)

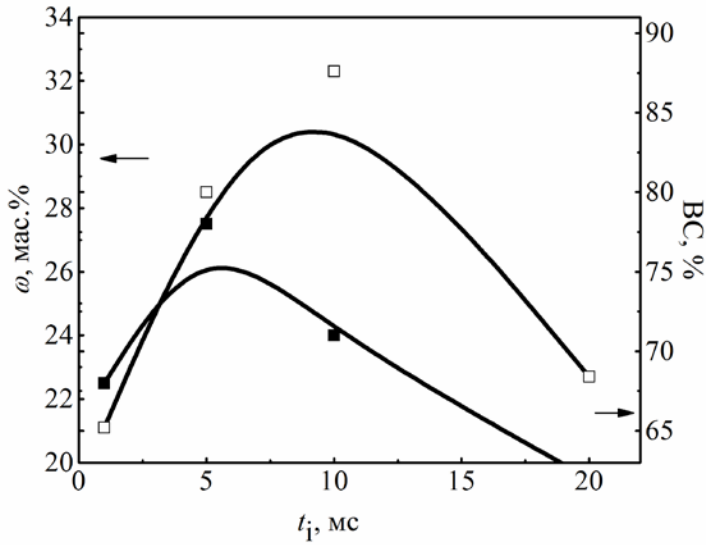


Рис. 4.9 – Вплив тривалості імпульсу на вихід за струмом та загальний вміст компонентів в сплаві при густині струму 4 А/дм^2 при $t_p = \text{const} = 2 \text{ мс}$

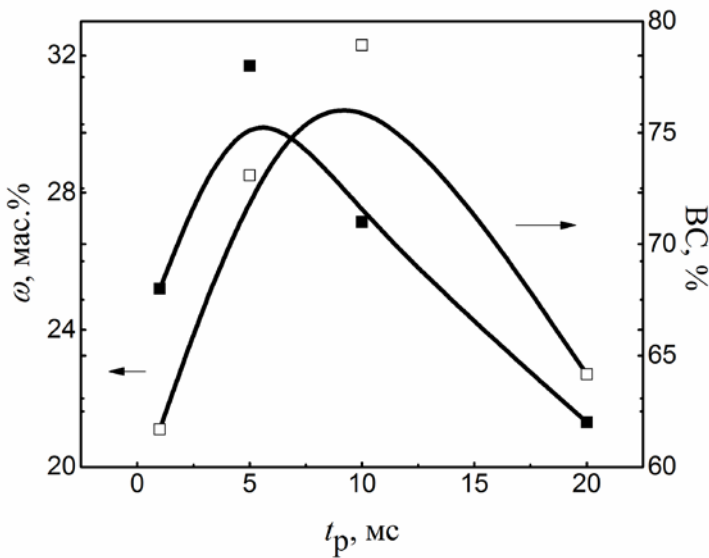


Рис. 4.10 – Вплив тривалості паузи на вихід за струмом та загальний вміст компонентів в сплаві при густині струму 4 А/дм^2 при $t_i = \text{const} = 2 \text{ мс}$

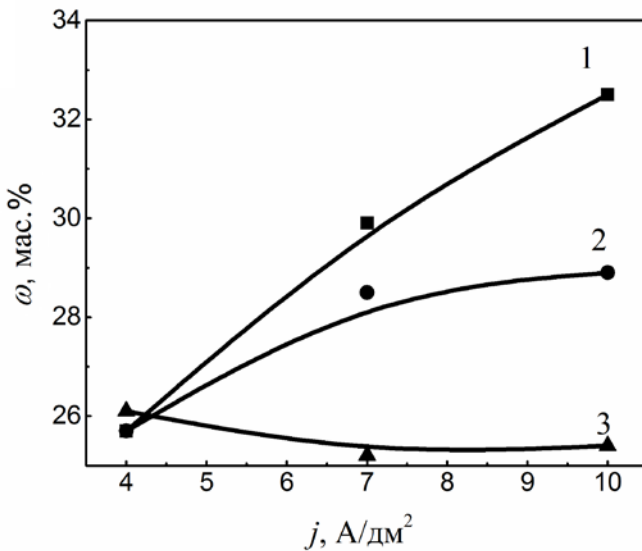


Рис. 4.11 – Вплив катодної густини струму на загальний вміст тугоплавких металів (а) сплаву при варіюванні співвідношення тривалості імпульсу та паузи, мс: 1:1(1), 1:2 (2) та 1:4 (3)

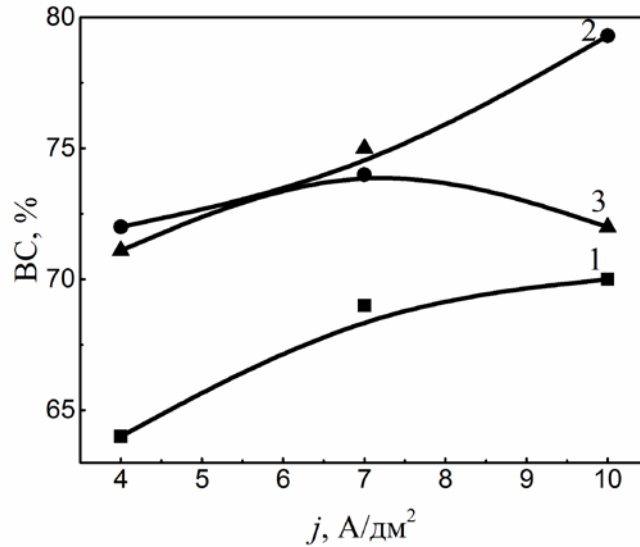


Рис. 4.12 – Вплив катодної густини струму на загальний вміст тугоплавких металів (а) та вихід за струмом (б) сплаву при варіюванні співвідношення тривалості імпульсу та паузи, мс: 1:1 (1), 1:2 (2) та 1:4 (3)

4.2.1 Режими формування покриттів з цитратно-дифосфатного електроліту

Досліджено вплив анодного матеріалу (табл.4.3.) та перемішування (табл.4.4.) в електролітах №1,5 на якість покриттів, ВС і компонентний вміст сплаву в гальваностатичному режимі при $j=4 \text{ A/дм}^2$.

Таблиця 4.3 – Вплив матеріалу аноду на склад і ВС сплаву кобальт- молібден- вольфрам

		Електроліт			
		№1		№5	
		Анодний матеріал			
		кобальт	вольфрам	кобальт	вольфрам
Компоненти та їх вміст	W, мас.%	1,5	2,1	5,2	4,7
	Mo, мас.%	16,2	11,7	14,7	17,2
	ВС, %	71	34	78	61

Таблиця 4.4 – Вплив перемішування v на склад та ВС сплаву кобальт- молібден- вольфрам

		Електроліт							
		№1				№5			
		Анодний матеріал							
		кобальт		вольфрам		кобальт		вольфрам	
		v	$v = 0$	v	$v = 0$	v	$v = 0$	v	$v = 0$
Компоненти та їх вміст	W, мас. %	1,5	1,8	2,1	2,2	5,2	5,4	4,7	4,8
	Mo, мас. %	16,2	15,9	11,7	11,4	14,7	14,5	17,2	16,3
	BC, %	71	73	34	35	78	78	61	63

За результатами дослідження встановлено, що матеріал аноду впливає на ефективність процесу: так з кобальтовим анодом ВС вище, ніж з вольфрамовим (особливо це помітно при меншому вмісті сплавотвірних компонентів в електроліті №1). Перемішування істотного впливу на ВС не робить, проте вміст вольфраму в сплаві з використанням вольфрамового аноду трохи збільшується, молібдену зменшується, вихід за струмом також практично однаковий.

Наступним етапом дослідження стало визначення впливу загальної концентрації компонентів електроліту (табл.4.5) при $j = 4 \text{ А/дм}^2$, перемішуванні і нагріванні на компонентний склад та вихід за струмом сплаву.

З аналізу результатів табл. 4.5 випливає, що вміст вольфраму та молібдену в тернарному сплаві кобальт-молібден-вольфрам практично не залежить від загальної концентрації компонентів в електроліті [137]. Однак, збільшення концентрації лігандів в електроліті зменшує вміст молібдену і ВС сплаву [138]. Це можна пояснити тим, що, наприклад, в електроліті №7 у порівнянні з №5 комплексні сполуки вольфраму і молібдену з лігандами міцніші, що створює додаткові ускладнення їх відновлення на катоді.

Для підвищення загального вмісту тугоплавких компонентів у складі сплаву застосовано нестационарний (імпульсний)

режим електролізу (рис. 4.13, 4.14), підґрунтя якого склади попередні експериментальні дослідження.

Таблиця 4.5 – Вплив загальної концентрації електроліту на склад та ВС сплаву

№ електроліту та загальна конц. компонентів, моль/дм ³	Склад електроліту, моль/ дм ³		Вміст компонентів та ВС сплаву		
			W, мас. %	Mo, мас. %	BC, %
1 C _{зар} =0,7	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0,1	1,5	16,2	71
	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0,06			
	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0,04			
	Cit Na (5,5 H ₂ O)	0,2			
	K ₄ P ₂ O ₇	0,3			
5 C _{зар} =1,04	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0,2	5,2	14,7	78
	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0,16			
	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0,08			
	Cit Na (5,5 H ₂ O)	0,2			
	K ₄ P ₂ O ₇	0,4			
7 C _{зар} =1,54	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0,2	4,9	12,6	45
	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0,16			
	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0,08			
	Cit Na (5,5 H ₂ O)	0,4			
	K ₄ P ₂ O ₇	0,7			

З аналізу залежностей можна дійти висновку, що досліджувані залежності носять екстремальний характер, а найбільш ефективно вести імпульсний електроліз при густині струму $j=10$ А/дм². За цих обставин необхідно проаналізувати вплив тривалості імпульсу (рис 4.15) на вміст металів та ефективність процесу.

Хід залежностей носить доволі прогнозований характер, оскільки при сталому часі паузи зростання тривалості імпульсу зменшує внесок хімічної стадії відновлення в реалізацію катодного процесу, що і призводить до зменшення вмісту тугоплавких компонентів.

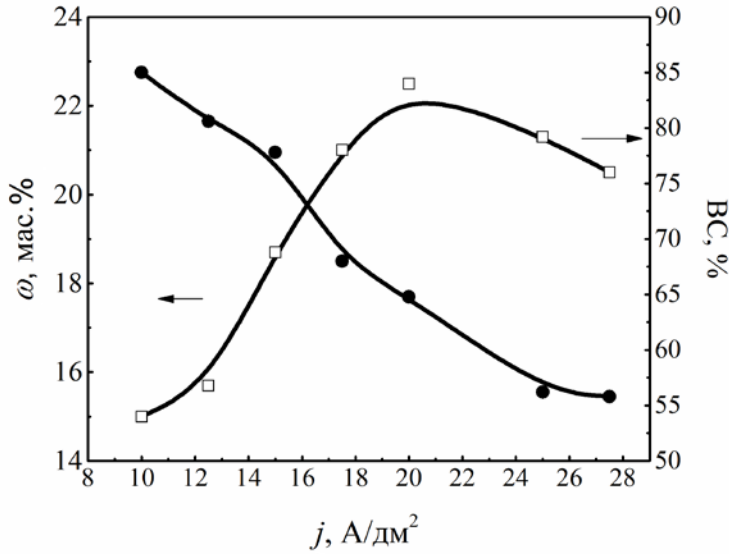


Рис. 4.13 – Вплив густини струму при імпульсному режимі електролізу на загальний вміст вольфраму та молібдену (ω) і виходу за струмом сплаву Co-Mo-W від (електроліт №5, кобальтовий анод, часові параметри: $t_i=2$ мс., $t_p=10$ мс)

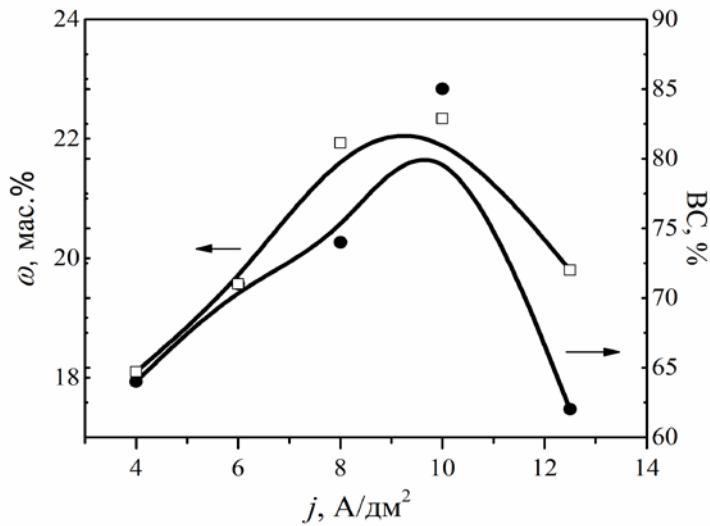


Рис. 4.14 – Вплив густини струму при імпульсному режимі електролізу на загальний вміст вольфраму та молібдену і виходу за струмом сплаву Co - Мо - W (електроліт №5, кобальтовий анод, часові параметри: $t_i=5$ мс, $t_p=20$ мс)

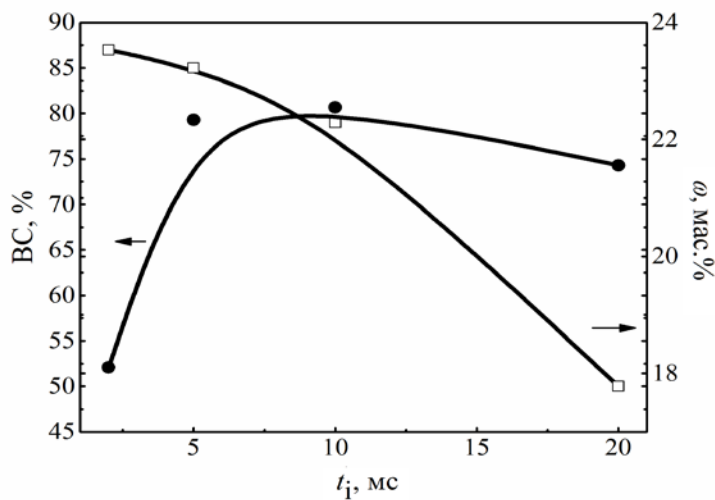


Рис. 4.15 – Вплив тривалості імпульсу на загальний вміст вольфраму і молібдену в сплаві Co - Мо - W та BC ($j=10$ A/dm², $t_p=const=20$ мс)

Дослідження впливу анодного матеріалу на осадження тернарного сплаву в імпульсному режимі, при $j = 10\text{А/дм}^2$ з тривалістю імпульсу 5 мс і паузи 20 мс в електроліті №5 показало (табл. 4.6.), що використання кобальтового аноду дозволяє підвищити загальний вміст тугоплавких компонентів на 2% і збільшити ВС.

Таблиця 4.6 – Вплив анодного матеріалу на вміст компонентів і ВС сплаву

		Анодний матеріал	
		кобальт	вольфрам
Вміст металів та ВС	W, мас.%	6,3	5,3
	Mo, мас.%	16,3	15,3
	BC,%	85	33

Вольфрамовий анод під час електролізу вкривається товстою оксидною плівкою і виступає в ролі нерозчинного анода, а для його активації необхідно застосовувати відповідні засоби, змінювати компонентний склад електроліту введенням іонів-активаторів та ін., що неодмінно позначиться на продуктивності процесу та якості покриттів. В той же час вплив концентрації лігандів на вміст компонентів та ВС сплаву, отриманого в імпульсному режимі ($t_i = 2\text{мс.}, t_p = 20\text{мс.} j = 10\text{А/дм}^2$), що наведений в табл. 4.7, також є цілком прогнозованим і вказує на гальмування катодної реакції при зростанні співвідношення ліганд/комплексотвірник в розчині.

Таблиця 4.7 – Порівняльна таблиця впливу концентрації лігандів на вміст компонентів і ВС сплаву в імпульсному режимі

	Електроліт	
	№5	№7
W, мас.%	5,9	4,4
Mo, мас.%	15,6	12,2
BC,%	86,5	59

Також встановлено, що зі збільшенням густини струму покриття стають більш рівномірними, але при цьому зростають

внутрішні напруження, свідченням чого є поява в покритті мережі тріщин (рис. 4.16. а і б).

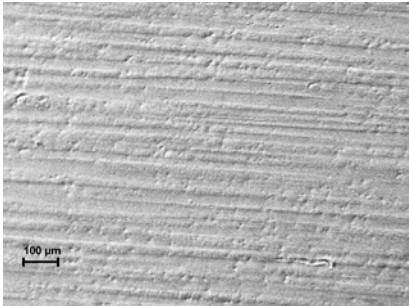
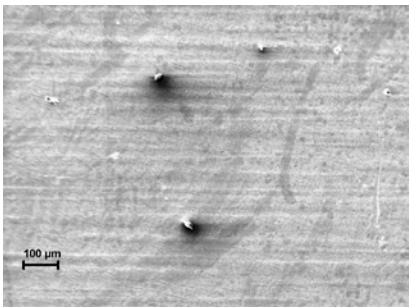
Мікрофотографія сплаву Co – Mo – W		Хімічний склад, мас.%
а		Co-53,93 Mo-24,94 W-3,96 O-7,59 C-9,58 Na-0,5
б		Co-53,02 Mo-24,65 W-3,99 O-8,31 C-8,53 Na-1,45 P-0,05

Рис. 4.16 – Мікрофотографії (x100) та склад сплаву Co – Mo – W, осадженого при $j = 5$ А/дм² (а) – стаціонарний і 10 (б) А/дм² – імпульсний ($t_i = 2$ мс., $t_p = 10$ мс.), $t = 60$ °С та перемішування

Дослідження морфології покриттів (рис. 4.17) із застосуванням атомно-силової мікроскопії (АСМ) дозволило оцінити розмір зерен і асоціатів, а також ступінь розвинення поверхні сплаву. Відзначено, що при загальному вмісті тугоплавких компонентів в тернарному сплаві Co – Mo – W на рівні $\omega(W, Mo) \approx 25-30$ мас. % розмір сфероїдів, що складаються зі зрощених кристалітів і фіксуються на зображеннях, становить до 600 нм [139].

В той же час наявні і окремі ділянки шорсткості та нерівномірності, про що свідчить наявність виступів (рис 4.18), що фіксується на АСМ світлинах. Аналіз топографії покриттів Co–Mo–W призводить до висновку про аморфну структуру сплаву [140], тому що відсутні чіткі обриси глобул, а поверхня досить однорідна.

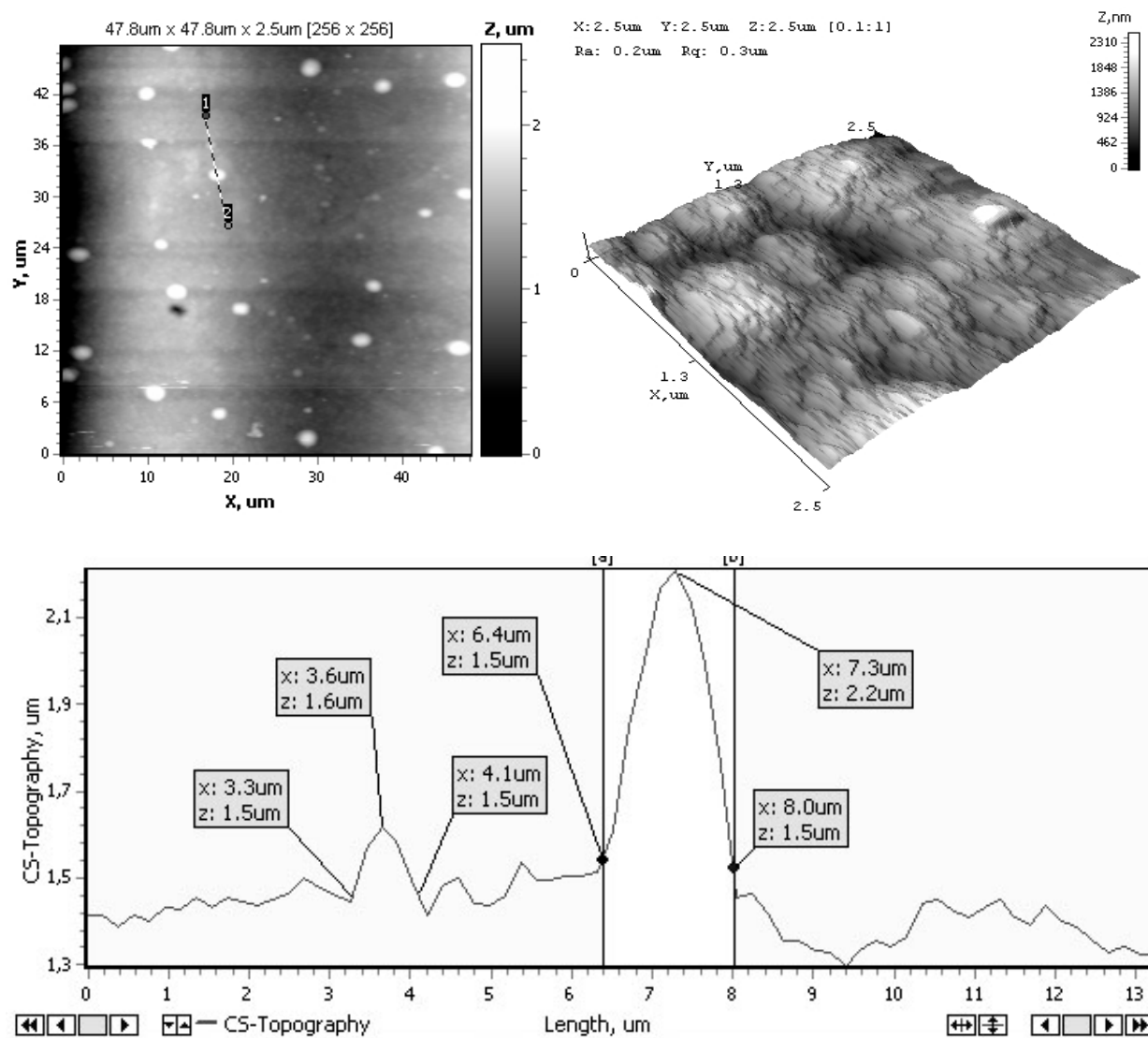


Рис. 4.17 – 2 D та 3D топографія поверхні сплаву кобальт-молібден-вольфрам з вмістом тугоплавких компонентів $\omega(W, Mo) \approx 25-30$ мас.%

На рентгенівських дифрактограмах покриттів (рис.4.19.) виявлено широке гало (ширина на половині висоти складає $\sim 10^\circ$) на кутах $2\theta \sim 40-50^\circ$, що свідчить про аморфну структуру покриття. Незважаючи на високий рівень шуму, що ускладнює інтерпретацію дифрактограм, на користь висновку про формування аморфних структур говорить і ряд супутніх факторів, таких як ймовірність включення в сплав оксо- або гідроксопохідних молібдену і вольфраму, як продуктів їх неповного відновлення, які, як відомо, виконують роль аморфізаторів.

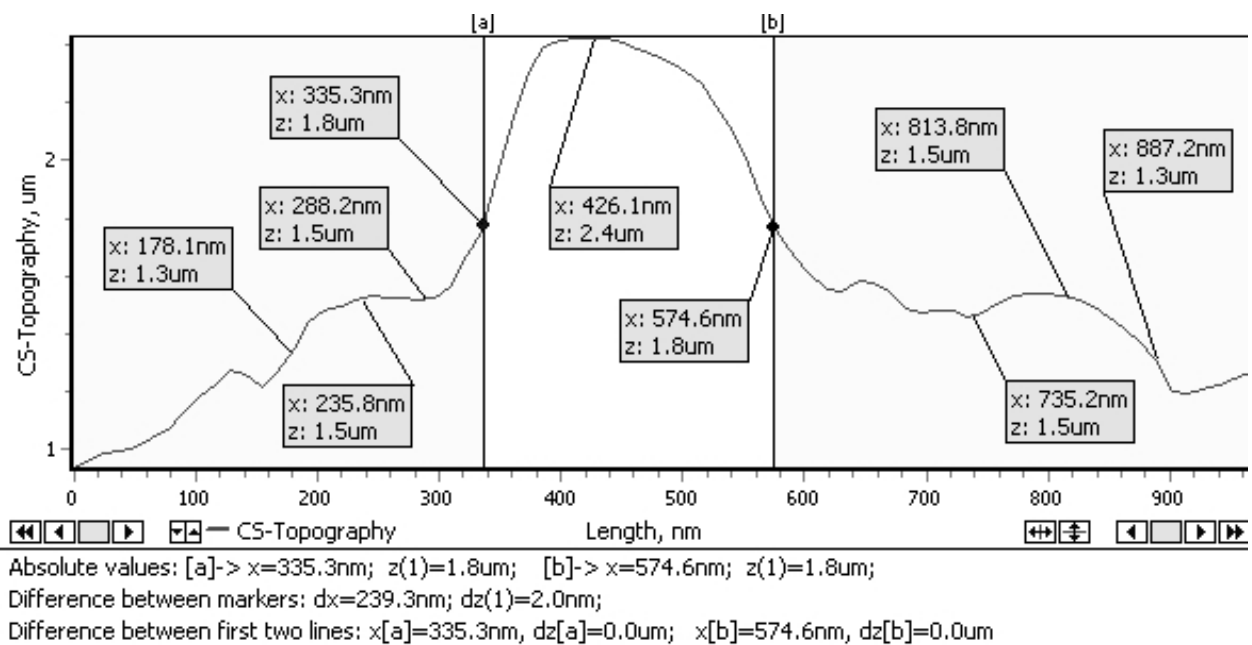
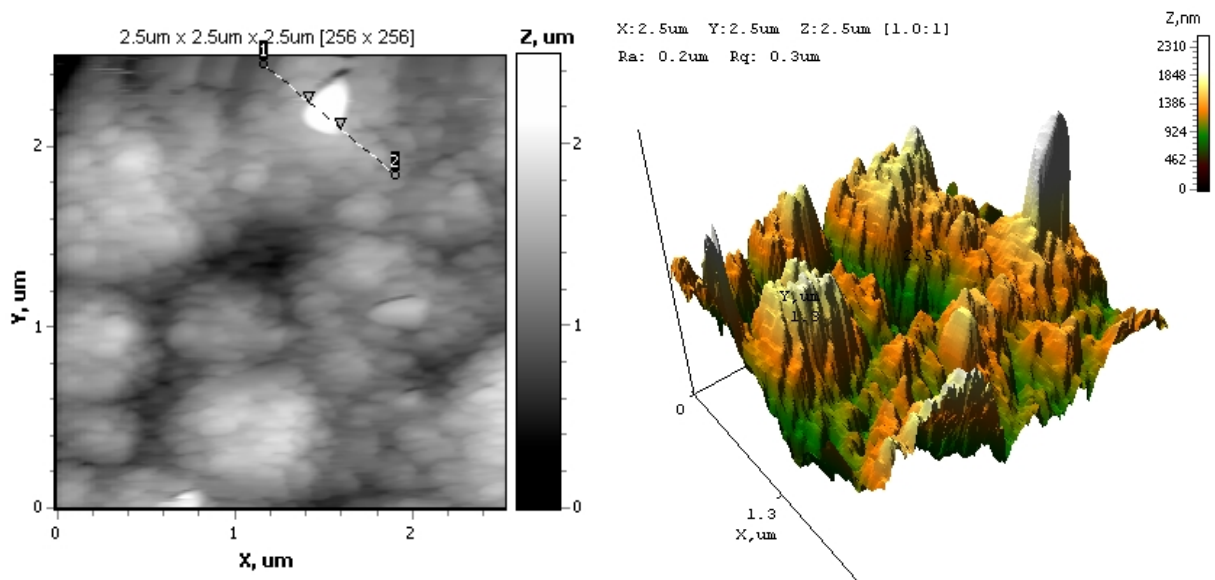


Рис. 4.18 – АСМ виступу на поверхні сплава Co-Mo-W при загальному вмісті тугоплавких компонентів $\omega(W, Mo) \approx 25-30$ мас.%

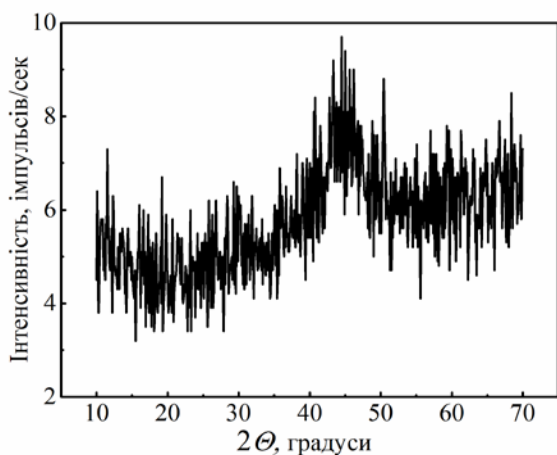


Рис. 4.19 – Дифрактограма покриття сплавом Co-Mo-W з масовим вмістом вольфраму і молібдену $\approx 25-30$ мас.%

4.3 Нанесення сплаву Co–Mo–W на внутрішню поверхню труби

Покриття сплавами кобальту з тугоплавкими металами мають велике практичне значення (див. розділ 1). Однією зі значних особливостей таких сплавів є їхня висока каталітична активність в реакції виділення водню, що і надало можливість їх застосуванню як функціональних покриттів в нагріваючих елементах для екологічно чистих котлів. Оскільки внутрішню поверхню труби можна віднести до деталей складного профілю, то необхідно було розробити схему установки та визначити доцільні технологічні параметри гальванохімічного нанесення сплаву.

Нанесення потрійного сплаву Co–Mo–W проводили из цитратно-дифосфатного електроліту постійним струмом амплітудою $j = 0,5-1,5 \text{ А/дм}^2$ при температурі 293-303 К. Зазначений діапазон густин струму було визначено за результатами вимірювання розсіювальної здатності електроліта залежно від густин струму. Встановлено, що найвищу розсіювальну здатність (рис. 4.20) можна одержати при доволі низьких густинах струму. Катодом служили мідні труби діаметром 1,9 і 3,2 см, а нерозчинним анодом - сталевий стрижень. Фотографії покриттів, нанесених в комірці Хула для визначення розсіювальної здатності, наведено на рис. 4.21.

Лабораторна схема установки для осадження сплаву кобальт–молібден–вольфрам на внутрішню поверхню труби представлена на рис.4.22.

Важливу роль у підготовці деталей перед нанесенням покриття відіграє попередня підготовка. Так, мідну трубу протравлювали в суміші розчинів нітратної та сульфатної кислот з додаванням натрію хлориду [141].

Робочі густини струму при нанесенні покриття сплавом на внутрішню поверхню деталі менше, ніж на зовнішню, тому швидкість електроосадження доволі низька. Для збереження захисних і функціональних властивостей деталей, що працюють тривалий час, визначена необхідна товщина покриття, яка становить 15 мкм і більше.

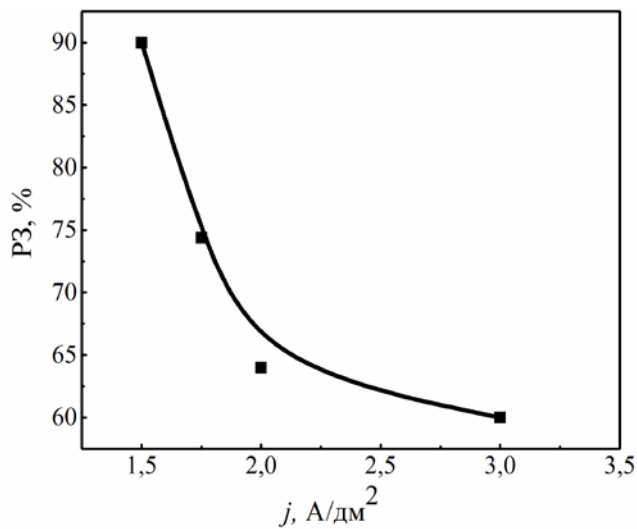


Рис. 4.20 – Залежність розсіювальної здатності (P_3) цитратно-дифосфатного електроліту від густини струму поляризації

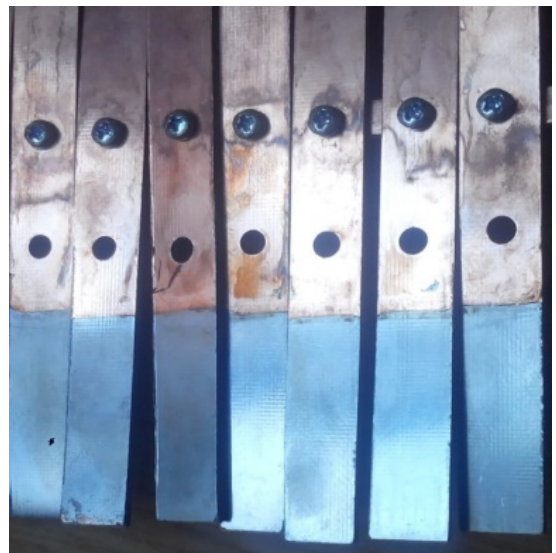
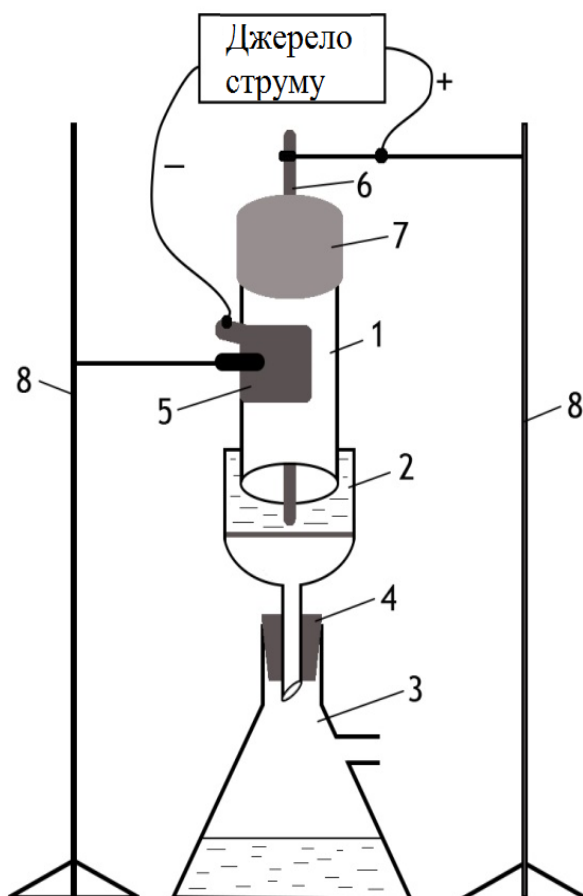


Рис. 4.21 – Фотографії покриттів, одержаних на різній відстані від аноду в комірці Хула при густині струму 1,5 A/dm²



**Рис. 4.22 – Схема лабораторної установки для нанесення сплаву кобальт-молібден-вольфрам на внутрішню поверхню труби:
1- труба, 2 - воронка Шотта, 3 - колба Бунзена, 4 - гумовий корк, 5 - струмопідвід, 6 - нержачинний анод, 7 - поліуретанова трубка, 8 - штатив**

Для нанесення покриття зі сплаву Co–Mo–W такої товщини процес необхідно проводити більше 5,5 годин при постійному прокачуванні електроліту. Синтезовані покриття (рис 4. 23) в своєму складі містять, мас.‰: кобальту – 70–75, молібдену – 20–23, вольфраму до 5.



Рис. 4.23 – Фотографія труби з покриттям Co–Mo–W, нанесеним на її внутрішню поверхню.

4.4 Технологічна схема процесу електроосадження потрійного сплаву

Проведені комплексні дослідження щодо раціоналізації складу полігандних електролітів і режимів електролізу склали підґрунтя для розробки варіативної технологічної схеми процесу осадження покриттів сплавом кобальт–молібден–вольфрам (рис. 4.24). Технологічний процес синтезу сплавів включає в себе механічну підготовку поверхні деталі, хімічне знежирення, хімічне травлення, безпосередньо стадію електроосадження сплаву кобальт–молібден–вольфрам [142,143], а також завершальні операції (промивка, сушка) [144].

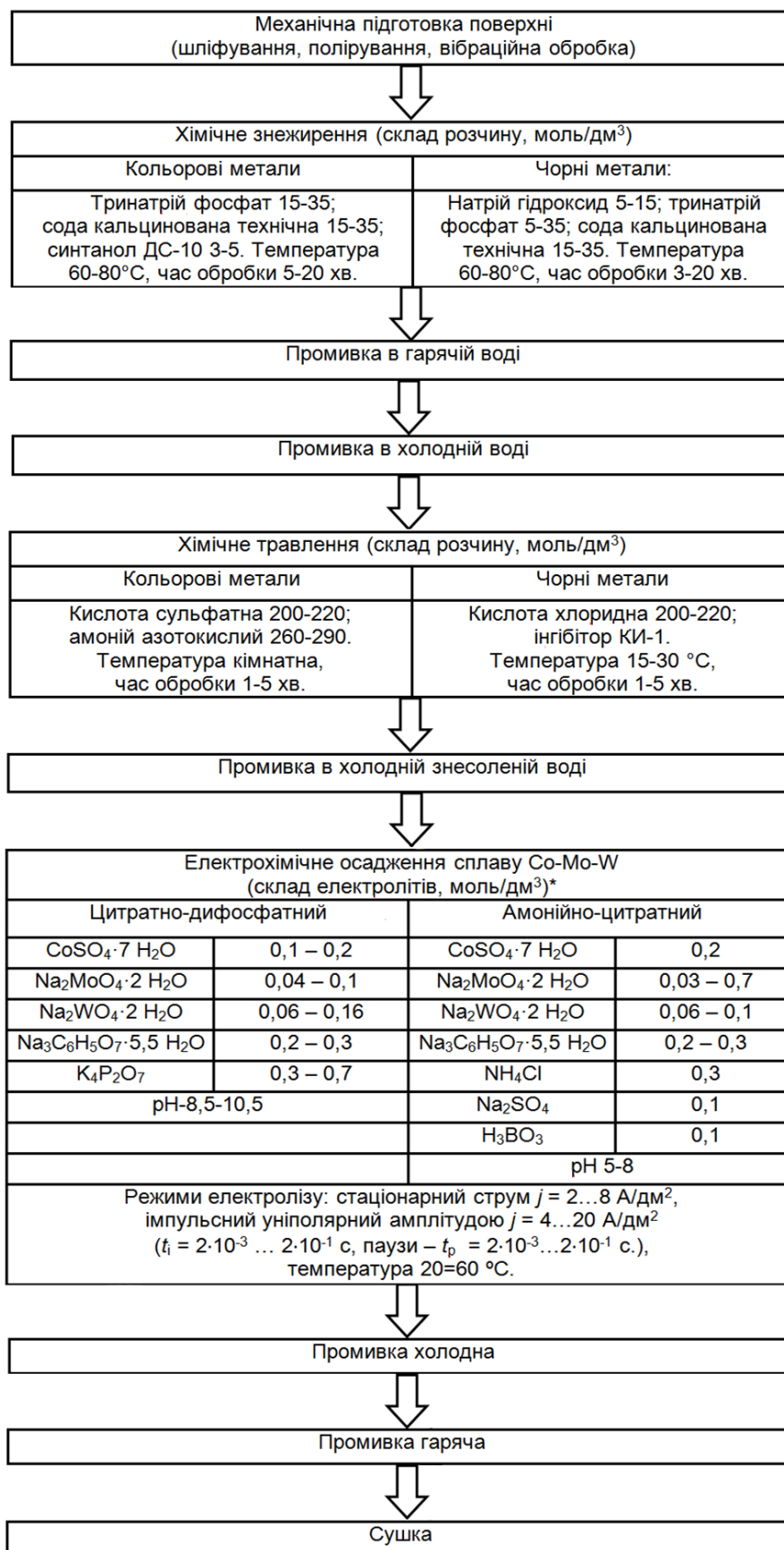


Рис. 4.24 – Варіативна технологічна схема процесу осадження покриттів сплавом кобальт- молібден- вольфрам

4.5 Висновки за розділом:

1. За результатами дослідження впливу складу електролітів на вміст сплавотвірних компонентів і вихід за струмом сплаву Co–Mo–W обґрунтовано раціональні концентрації компонентів для комплексних полілігандних електролітів і робочі густини катодного струму в стаціонарному режимі електролізу.

2. Встановлено, що з амонійно-цитратного електроліту при густинах струму $j = 2-6$ А/дм² осаджуються покриття з широким діапазоном вмісту тугоплавких металів (Mo – 7,9÷17,9 мас.%, W – 12,7÷16,2 мас. %) та виходом за струмом 62-86 %. Важливим чинником стабільності розчину електроліту є постійна підтримка його кислотності в межах 5-8, що досягається за рахунок введення боратної кислоти та, за необхідності, сульфатної кислоти або натрію гідроксиду. Для підвищення функціональних властивостей сплаву Co–Mo–W запропоновано його модифікування ВНЧ, що дозволяє підвищити вміст вуглецю в 2 рази, який здатен з вольфрамом утворювати карбіди, що мають унікально високу твердість.

3. Встановлено, що з цитратно-дифосфатного електроліту формуються електролітичні покриття сплавом Co–Mo–W, вміст тугоплавких компонентів, структура і морфологія поверхні, а також фізико-механічні властивості яких залежать від складу електроліту і умов електролізу. Для отримання якісних та дрібнокристалічних покриттів сплавом Co–Mo–W рекомендується співвідношенням кон-центрацій сплавотвірних компонентів $C(\text{Co}^{2+})/C(\text{WO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-}) = 1:1$ і лігандів цитрат : дифосфат = 1:2; в діапазоні густини струму 2-6 А/дм² при варіюванні температури в інтервалі 293-333 К. Невисокий вміст вольфраму в сплаві надає покриттям дрібнокристалічності та знижує рівень внутрішніх напружень.

4. Використання імпульсного режиму при співвідношенні тривалості імпульс/пауза, $c: (1 \cdot 10^{-3}-20 \cdot 10^{-3})/(2 \cdot 10^{-3}-20 \cdot 10^{-3})$ та амплітуді катодної густини струму 4-20 А/дм² надає можливість одержати сплав кобальт–молібден–вольфрам з підвищеним вмістом тугоплавких металів в порівнянні зі стаціонарним режимом. Підвищення робочих густин струму, а відтак і вмісту

тугоплавких металів, зумовлює аморфізацію покриттів, яку відбивають візуалізована методом АСМ топографія поверхні та рентгенівські дифрактограми, що дозволяє прогнозувати наявність високого рівня функціональних властивостей.

5. Експериментально визначено розсіювальну здатність електроліту залежно від густини струму поляризації і встановлено, що в інтервалі густин струму 0,5 – 1,5 А/дм² значення цього параметру сягає понад 90%, що дозволяє формувати покриття на деталях складної конфігурації.

6. Доведено, що обґрунтовані в роботі режими і параметри електролізу дозволяють наносити якісне покриття потрійним сплавом Со–Мо–W з вмістом тугоплавких компонентів на рівні 25-30 мас.% на внутрішні поверхні труб.

7. Запропоновано варіативну технологічну схему процесу осадження покриттів сплавом кобальт–молібден–вольфрам на підкладки різної природи.

РОЗДІЛ 5

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СПЛАВАМИ КОБАЛЬТА З ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ

Значний інтерес для багатьох галузей промислового виробництва представляють новітні матеріали з високим рівнем функціональних властивостей, серед яких міцність, мікротвердість, зносо- і корозійна стійкість, каталітична активність та ін., технологічні процеси виробництва яких створюють мінімальне техногенне навантаження на навколишнє середовище. В попередніх розділах показано, що від складу електролітів, режимів електролізу залежать склад, структура і морфологія покриттів, та, відповідно функціональні властивості. Це і зумовило необхідність встановлення взаємозв'язків між складом і структурою потрібного сплаву кобальт-молібден-вольфрам та функціональними властивостями синтезованих матеріалів [145-147].

5.1 Корозійні та каталітичні властивості покриттів сплавом Co-Mo-W

Корозійну поведінку покриттів потрібним сплавом Co-Mo-W з широким діапазоном вмісту сплавотвірних металів оцінювали за допомогою глибинного показника швидкості корозії в середовищах різної кислотності на фоні 1М натрію сульфату [148-151], завдяки реєстрації та подальшого аналізу катодних і анодних поляризаційних залежностей (рис. 5.1-5.3).

Для покриттів сплавами кобальту, вольфраму та молібдену корозійна поведінка залежить від складу матеріалу, морфології та кислотності середовища (рис . 5.4), в якому відбувається випробування. Оскільки, як було наведено в розділі 4, покриття отримані з електролітів різного компонентного складу мають різну структуру поверхні, то в таблиці 5.1. наведено корозійні характеристики покриттів, нанесених на сталеву підкладку з амонійно-цитратного електроліту.

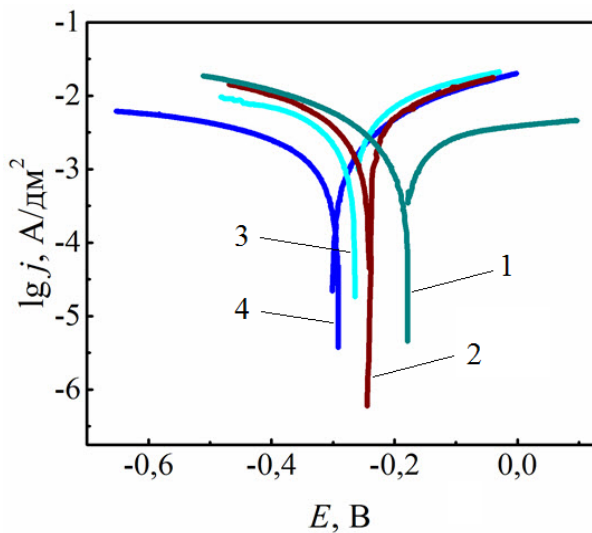


Рис. 5.1 – Поляризаційні залежності сплаву Co–Mo–W в кислому середовищі (pH=3) при загальному вмісті тугоплавких компонентів, мас. %:
1– 20, 2– 28, 3–35, 4–43

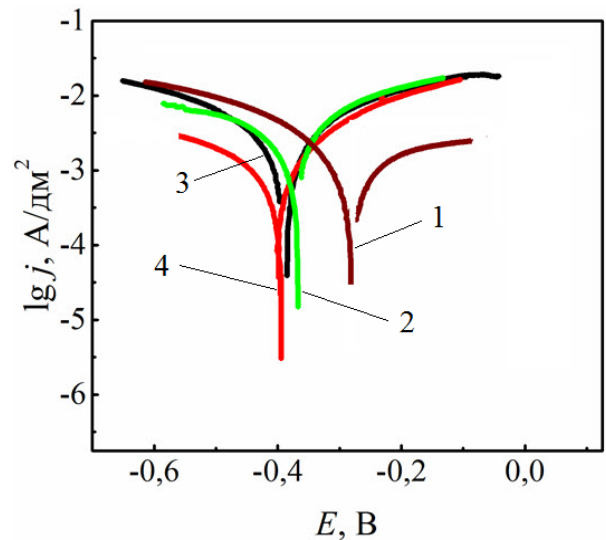


Рис. 5.2– Поляризаційні залежності сплаву Co–Mo–W в нейтральному середовищі (pH=7, 3 % NaCl) при загальному вмісті тугоплавких компонентів, мас. %:
1– 20, 2– 33, 3– 38, 4–45

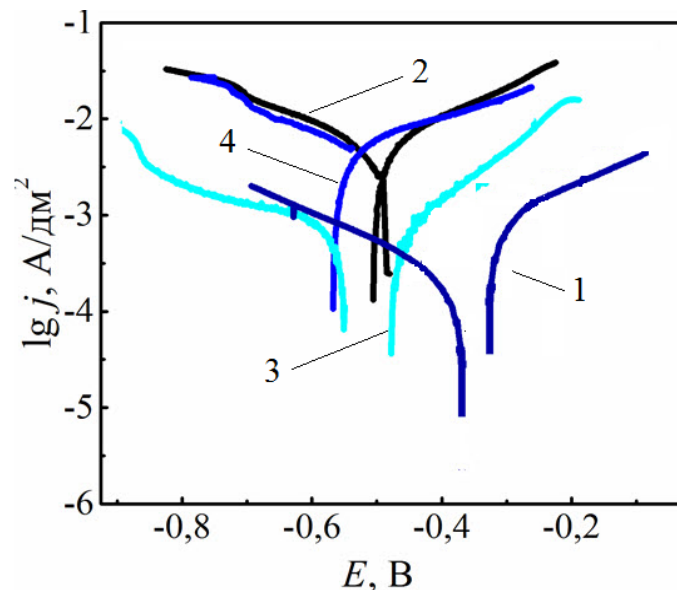


Рис. 5.3– Поляризаційні залежності сплаву Co–Mo–W в лужному середовищі (pH=10,5) при загальному вмісті тугоплавких компонентів, мас. %:
1–19, 2–31, 3–39, 4–45

Як встановлено раніше, вольфрам та молібден антогоністичні по відношенню одне до одного метали, але їх загальний вміст в сплаві залишається майже однаковим. Цей встановлений факт дає можливість оцінити корозійні характеристики

покриттів з однаковим загальним вмістом тугоплавких компонентів на рівні 25-30 мас. %: сплав Co – Mo – W в кислому середовищі більш стійкий і відноситься до 1 та 2 груп стійкості (дуже та вельми стійкі) в порівнянні з лужним- група 3 (стійкі матеріали), а потенціал корозії зі зростанням лужності розчину зсувається в більш електронегативну область з -0,21 В до -0,5 В. Це можна пояснити тим, що захисні оксиди вольфраму та молібдену в лужному середовищі розчиняються, а в нейтральному відбувається локальне залуження приелектродного шару за рахунок спряженої реакції водневої деполяризації.

Таблиця 5.1 – Характеристики корозійної стійкості покриттів сплавами Co – Mo – W, отриманих з амонійно-цитратного електроліту

Склад сплаву, мас %			pH=3			pH=7			pH=10,5		
Co	Mo	W	$E_{кор,В}$	$k_h,$ мм/рік	Бал стійкості	$E_{кор,В}$	$k_h,$ мм/рік	Бал стійкості	$E_{кор,В}$	$k_h,$ мм/рік	Бал стійкості
74,3	10,6	15,1	-0,21	0,015	1-2	-0,29	0,01	1-2	-0,42	0,066	3
70,1	16,1	13,8	-0,22	0,01	2	-0,31	0,017	2	-0,47	0,08	3
68,3	18,8	12,9	-0,25	0,008	2	-0,35	0,04	2	-0,5	0,081	3

Проведені дослідження корозійної стійкості покриттів сплавом Co-Mo-W в кислому середовищі показали, що швидкість корозії на залежності $k_h-\omega$ (W + Mo) знижується з 0,076 до 0,001 мм/рік із зростанням загального змісту вольфраму і молібдену в покритті від 18,8 до 55 мас. % (рис. 5.4 (1)). Це відбувається за рахунок того, що за своїми хімічними властивостями вольфрам та молібден здатні в присутності окисника утворювати оксиди кислотного характеру, стійкі в кислих середовищах.

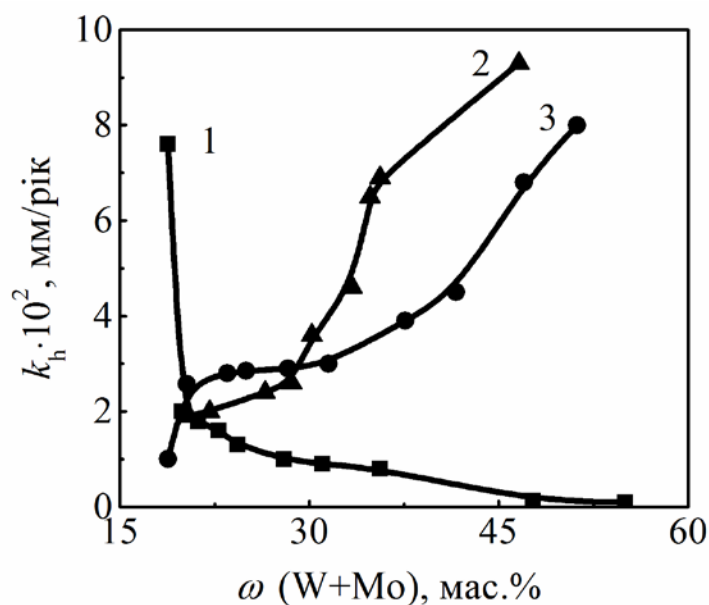


Рис. 5.4 – Залежність швидкості корозії сплаву Co–Mo–W від загального вмісту тугоплавких металів в 1 М Na₂SO₄ при кислотності розчину 3 (1), 3%-NaCl (2) та 10,5 (3)

На відміну від корозійної поведінки сплаву Co–Mo–W в кислому середовищі, де спостерігається тенденція до зниження швидкості корозії зі збільшенням вмісту вольфраму, залежності k_h - ω в нейтральному і лужному мають протилежний тренд (рис. 5.4 (2, 3)). Так, у кислих середовищах при концентрації тугоплавких компонентів до ω (W+Mo) 30 мас. % глибинний показник експоненційно знижується від 0,076 до 0,02 мм/рік, і продовжує повільно знижуватись до 0,001 мм/рік для ω (W+Mo) 51 мас. %. Виявлена закономірність щодо зменшення швидкості корозії з підвищенням загального вмісту тугоплавких металів при переході від нейтральної до лужної області пояснюється тим, що кобальт (вміст якого зростає) здатний пасивуватись з утворенням оксидів, які хімічно стійкі при високих значеннях рН [152].

Відомо, що сплави кобальту знайшли широке промислове застосування для вирішення задач електрокаталізу [5, 6, 9, 65, 85], тому було проведено тестування каталітичної активності потрібного сплаву Co–Mo–W в модельній реакції виділення водню шляхом зіставлення відомих кінетичних параметрів зазначеної реакції (табл. 5.2.) при використанні в ролі електродних матеріалів вихідних сплавотвірних елементів [153] та платини, на якій реакція протікає з найменшою перенапругою (η).

Таблиця 5.2 – Густина струму обміну ($- \lg j_{H^0}$, [A/cm²]) в модельній реакції виділення водню

Матеріал електроду	Середовище	
	Кисле	Лужне
Pt	3,3	3,1
Co	4,33	4,29
Mo	8,25	4,79
W	5,75	-
Fe	5,83	6,9

Каталітичну активність синтезованих покриттів сплавом Co–Mo–W тестували в реакції електролітичного виділення водню в кислому, нейтральному і лужних середовищах (рис. 5.5.).

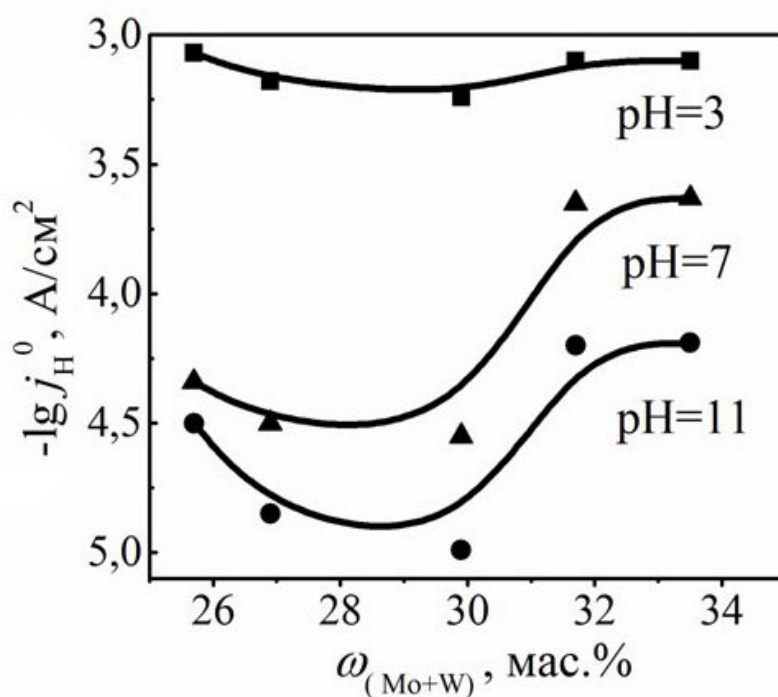


Рис. 5.5 – Залежність густини струму обміну водню в розчинах різної кислотності на фоні 1 М Na₂SO₄ від вмісту тугоплавких компонентів

Було встановлено, що залежність $\lg j_{H^0} = f(\omega)$ де ω - загальний вміст тугоплавких компонентів в сплаві, носить екстремальний характер. Відзначимо, що найбільш високі значення густини струму обміну отримані в кислому середовищі (pH 3), тоді як в лужному і нейтральному швидкість знижується більш ніж на порядок величини. Для покриттів складу $\omega(Mo+W)_{заг} \sim$

30% мас. значення j_{H^0} навіть дещо перевищують рівень платинового електрода, що безсумнівно відображає синергетичний характер електрокаталітичних властивостей сплаву і має стати предметом подальших досліджень. Отримані експериментальним шляхом значення констант a і b дають можливість надати рівняння Тафеля ($\eta = a + b \lg j$), що описують перенапругу виділення водню, в формі емпіричних співвідношень (табл. 5.3), які відбивають вплив співвідношення сплавотвірних елементів на гальмування / прискорення електродної реакції [154-156].

Таблиця 5.3 – Емпіричні рівняння перенапруги виділення водню в лужному середовищі

Склад сплава, мас. %			Емпіричне рівняння перенапруги виділення водню
Со	Мо	W	
74,3	10,6	15,1	$\eta = 0,609 + 0,167 \lg j$
70,1	16,1	13,8	$\eta = 0,682 + 0,15 \lg j$
68,3	18,8	12,9	$\eta = 0,691 + 0,159 \lg j$

5.2 Твердість покриттів сплавом кобальт- молібден-вольфрам

Раніше встановлене для каталітичних властивостей покриттів нададитивне посилення активності дозволяє припустити його реалізацію в багатокомпонентних сплавах і щодо фізико-механічних властивостей. Дійсно, мікротвердість покриттів Со-Мо-В (MH/m^2) (рис. 5.6) залежно від співвідношення компонентів в сплаві становить 450-1100 [157-160], тоді як для окремих сплавотвірних компонентів набагато нижче: $H_V(Со) = 130$, $H_V(W) = 350$, $H_V(Мо) = 150$.

Твердість сплавів ($H_{\mu} = 3000-3680$ МПа) в два рази вище, ніж підкладки Ст.3 ($H_{\mu} = 1500-1600$ МПа), що дає можливість рекомендувати покриття сплавом Со-Мо-В для зміцнення сталевих деталей. Універсальної пропорційності між макротвердістю H_V і мікротвердістю H_{μ} немає, проте відоме співвідношення між цими величинами $H_V = (0,5-0,9) H_{\mu}$ (залежно від прикладеного навантаження), дозволяє оцінити і зіставити отримані експериментальні дані [31, 161].

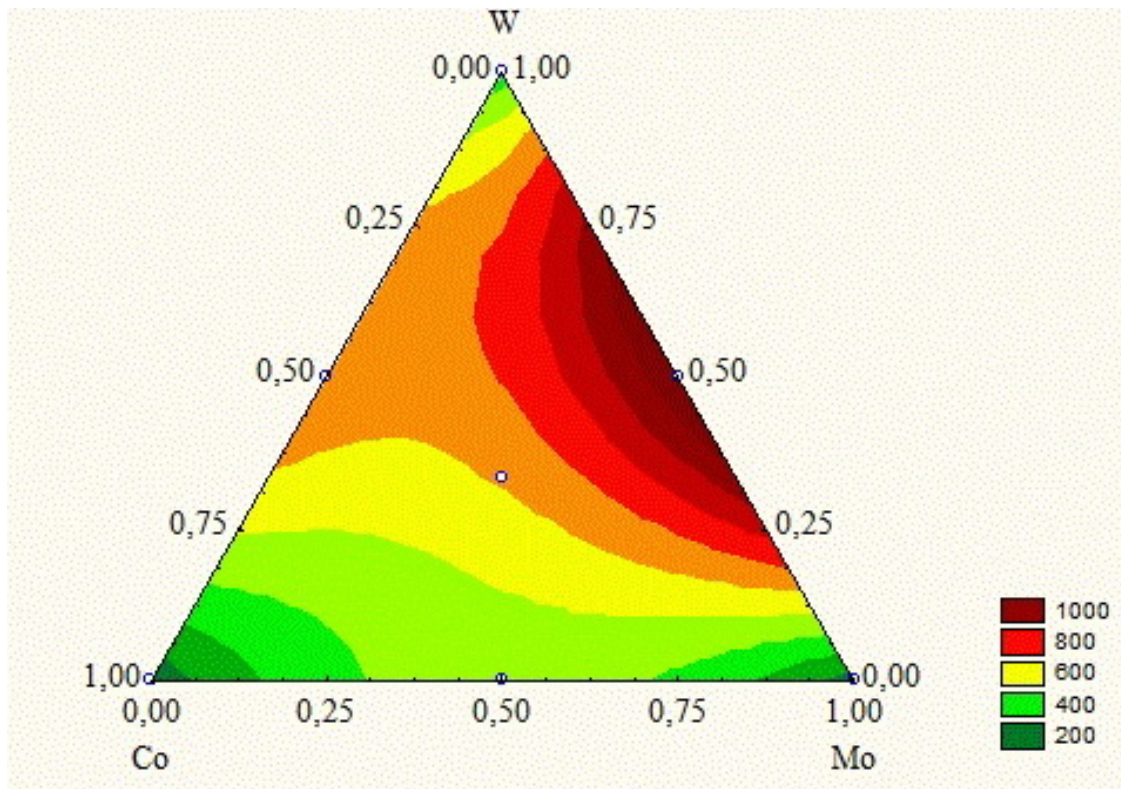


Рисунок 5.6 – Мікротвердість за Вікерсом гальванічних покриттів сплавами Co-Mo-W

Експериментально встановлено, що загальною тенденцією є зростання твердості покриттів сплавами Co-Mo-W зі збільшенням загального змісту тугоплавких компонентів. Для порівняння зазначимо, що H_v електролітичних покриттів твердим хромом залежно від умов отримання знаходиться в діапазоні значень 700-850 МН /м² [162].

5.3 Висновки за розділом

1. Отримані покриття тернарним сплавом виявляють вищу корозійну стійкість в середовищах різної кислотності в порівнянні з матеріалом основи (Ст.3). Значення глибинного показника швидкості корозії дозволяють віднести сплави Co-Mo-W до стійких матеріалів в кислих середовищах ($pH = 3$, $k_h = 0,001-0,01$ мм/рік при вмісті тугоплавких металів від 30 мас. %) та велими стійких в нейтральних і лужних ($pH = 7$ і $10,5$, $k_h = 0,01-0,08$ мм/рік) і розглядати їх як перспективні матеріали для протикорозійного захисту.

2. Експериментально встановлено нададитивне зростання електрокаталітичної активності сплаву, в порівнянні з окремими сплавотвірними компонентами, як електродного матеріалу в реакції електролітичного виділення водню. Найвищу каталітичну активність проявляє сплав в кислому середовищі, про що свідчать значення густини струму обміну, які практично не відрізняються від значень на платиновому електроді ($\lg j_{\text{H}}^0(\text{Co}_{71}\text{Mo}_{16}\text{W}_{13}) = -3,35$) та ($\lg j_{\text{H}}^0(\text{Pt}) = -3,3$).

3. Встановлено, що мікротвердість за Вікерсом покриттів сплавами Co-Mo-W із загальним вмістом тугоплавких компонентів 25-34 мас.% становить 450-1100 МН/м² і суттєво перевищує не тільки показники вихідних компонентів, а й покриттів твердим хромом ($H_v = 700-850 \text{ МН/м}^2$), що дозволяє розглядати такі сплави як альтернативні зміцнювальні покриття.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В монографії вирішено науково-практичну задачу створення наукових основ гальванохімічної технології функціональних покриттів тернарними сплавами кобальту з тугоплавкими металами для підвищення фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик поверхонь деталей.

1. Потенціометричним методом встановлено склад і константи нестійкості моно- і білігандних гетероядерних комплексних сполук в системах Co-WO_4^{2-} (MoO_4^{2-})- Cit^{3-} - $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (NH_4^+ , H_2Y^{2-}). Визначено області їх існування, показано доцільність застосування таких систем для синтезу потрібних сплавів кобальту з тугоплавкими металами та запропоновано склади амонійно-цитратних та цитратно-дифосфатних електролітів.

2. Аналіз кінетичних параметрів катодного процесу в системі Co^{2+} - Cit^{3-} - WO_4^{2-} - MoO_4^{2-} свідчить про реалізацію спряжених реакцій відновлення гетероядерних комплексів кобальту з цитрат- і вольфрамат (молібдат)-іонами складу $[\text{CoCitMo}_4]^{3-}$, та оксидів проміжного ступеню окиснення ад-атомами газуватого водню. Визначено, що введення додаткового ліганда не змінює механізм осадження, а лише зменшує граничну густину струму і в разі введення дифосфату пік відновлення вироджується в хвилю. Встановлено що, при співвідношенні концентрацій сплавотвірних компонентів $c(\text{MoO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+}) \leq 0,5$ сповільнені є стадії переносу заряду і подальша хімічна реакція, а зростання $c(\text{MoO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+}) \geq 0,5$ призводить до посилення впливу адсорбції.

3. Експериментально встановлено, що покриття з високими фізико-механічними властивостями формуються при співвідношенні концентрацій сплавотвірних компонентів в електроліті $\text{Co}^{2+}/(\text{WO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-})=1:1$, а лігандів $\text{Cit}^{3-}/\text{NH}_4\text{Cl}=1:1$ або $\text{Cit}^{3-}/\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=1:2$. При осадженні сплаву Co-Mo-W з амонійно-цитратного розчину вміст тугоплавких компонентів практично однаковий (10-18% для кожного з елементів); цитратно-дифосфатний електроліт дозволяє отримати покриття з вищим вмістом молібдену, ніж вольфраму. Управління вмістом тугоплавких металів у складі покриття і морфологією сплаву Co-Mo-W здійснюється варіюванням енергетичних і часових пара-

метрів процесу, а саме, в стаціонарному режимі застосовують густину струму 2–8 А/дм², а імпульсному 4–20 А/дм², при цьому співвідношення тривалості імпульс/пауза становить 2-5/5-20 мс.

4. Запропоновано варіативну технологічну схему процесу гальванохімічного синтезу тернарного сплаву Co–Mo–W- із загальним вмістом тугоплавких компонентів 20-55 мас. %, що має суттєві перспективи промислового використання для обробки деталей обладнання, яке працює в агресивних середовищах та при високих температурах.

5. Експериментальні дослідження функціональних властивостей електролітичних сплавів Co–Mo–W довели, що покриття є корозійно стійкими в кислих середовищах (рН = 3, $k_h = 0,001-0,01$ мм/рік при вмісті тугоплавких металів від 30 мас. %) та вельми стійкими в нейтральних і лужних (рН = 7 і 10,5, $k_h = 0,01-0,08$ мм/рік), а високі значення мікротвердості (450-1100 МН/м²) дають підстави розглядати такі сплави як альтернативу покриттям твердим хромом ($Hv = 700-850$ МН/м²). Встановлено нададитивне посилення каталітичної активності сплаву в реакції електролітичного виділення водню, зокрема в кислому середовищі густина струму обміну на сплаві Co₇₁Mo₁₆W₁₃ ($\lg j_{H_2} = -3,35$) практично відповідає такій на платині ($\lg j_{H_2} = -3,3$).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія: підручник для вищ.навч.закл. Київ.: Пед.преса, 2000. 784 с.
2. Волобуєв М.М., Ведь М.В. Хімія елементів: авторський лекційний курс. Харків: НТУ «ХПІ», 2019. 200с.
3. Федоров В., Тростянчин А., Замора Я. Застосування водню в процесах обробки постійних магнітів на основі рідкоземельних металів. *Механіка та матеріалознавство*. 2007. Т.12, №.2. С. 35–42.
4. Єрмоленко І. Ю., Ведь М. В., Сахненко М. Д. Електрохімічний рециклінг сплавів вольфраму: монографія. Харків. : НТУ «ХПІ». 2014. 161 с.
5. Черненко Я. М., Волошин М. Д., Ларичева Л. П.. Каталізатори та сорбенти : навч. посібник. Кам'янське : ДДТУ. 2017. 317 с.
6. Sassykova L., Bunin V., Nalibayeva A. et al. Synthesis of catalysts on the metal block carriers and testing their effectiveness in the real conditions of operation. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2018. – Vol. 53, No 3. P. 537–542.
7. Venkataraman H., Fenton M., Kunz R. Development of New Tolerant Ternary Anode Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003. No 1503. P. 278–284.
8. North J., Poole O., Alotaibi A. et al. Efficient hydrodesulfurization catalysts based on Keggin polyoxometalates. *Applied Catalysis A: General*. 2015. Vol. 508. P. 16–24.
9. Kublanovsky V., Yapontseva Y. Electrocatalytic Properties of Molybdenum and Tungsten Alloys in the Hydrogen Evolution Reaction. *Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution. Theory to Design: IntechOpen*. 2018. 128 p.
10. Kublanovskii V.S. Yapontseva Yu.S., Troshchenkov Yu.N. et al. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys. *Journal Applied Electrochemistry*. 2010. Vol. 8, No 3. P. 440–444.
11. Sidel'nikova S. Dikusar A., Tsyntsaru N. et al. Effect of the Electrodeposition Conditions on the Morphology, Composition and

Physicomechanical Properties of Co-Mo-P Alloys. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008. No 6. P.428–435.

12. Якименко Г.Я. Артеменко В.М. Технічна електрохімія. Гальванічні виробництва. Харків.: НТУ «ХПІ», 2006. 272 с.

13. Штефан В. В. Електрохімічні процеси в технології функціональних молібден- та вольфрамвмісних покриттів : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.03 Харків, 2019. 40 с.

14. Якименко Г. Я. Артеменко В. М. Гальванічні покриття. Аспекти вибору, функціональні властивості і технологія одержання: навч. посібник. Харків: НТУ «ХПІ».2009. 148 с.

15. Subramania A., Priya A.R., Sathiya V.S. Muralidharan Technical Communication electrocatalytic cobalt-molibdenum alloy deposits. *International Journal Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32, No 14. P. 2843–2847.

16. Tsyntsaru N., Bobanova J., Xunwei Ye. Iron–tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate–ammonia plating baths *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203, No 20–21. P.3136–3141.

17. Murase K., Ogawa M., Hirato T. et al. Design of acidic Ni-Mo alloy plating baths using a set of apparent equilibrium constants. *Journal Electrochemical Society*. 2004. Vol. 151, No 112. P. 798–805.

18. Bobanova Z. I., Grabco, D.Z., Danitse Z. et al. Electrodeposition and properties of an iron-tungsten alloy. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*.2007, No 43. P. 239–247.

19. Fukushima H. Akiyama T., Akagi S. et al. Role of Iron-group Metals in the Induced-Codeposition of Molybdenum from Aqueous Solution. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1979. Vol. 20, No 7.– P. 358–364.

20. Podlaha E.J., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *Journal Electrochemical Society*. 1997. Vol.144. P. 1672 – 1677.

21. Podlaha E. J., Landolt D. Induced Codeposition II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys. *Journal Electrochemical Society*. 1996. Vol. 143, No 3 P. 893–899.

22. Bepalova Zh., Khramenkova A. The use of transient electrolysis in the technology of oxide composite nanostructured mate-

rials: review. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2016. Vol. 7, No 3. P. 433–450.

23. Singh J. Srivastav A. Nanda, Singh N. Stability Constants of Metal Complexes. IntechOpen. 2020. 176 p.

24. Gervasini A., Wahba L., Finol M.D. Property and activity of molybdates dispersed on silica obtained from various synthetic procedures. *Materials Sciences and Applications*. 2012. No 3. P. 195–212.

25. Hara A., Świątek Z., Ozga P. The role of surfactants in induced electrodeposition of Zn – Mo layer from citrate solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 827. P.195–203.

26. Sidel'nikova S. P., Volodina G. F., Grabko D. Z. et al. Electrochemical obtaining of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: Composition, structure, and micromechanical properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007. No 43. P.425–430.

27. Qiaoyiing Zh., Hongland G., Guoying W. et al. Influence of bath composition on the electrodeposition of cobalt-molybdenum amorphous alloy thin films. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. 2008. Vol. 15, No 6. P. 611–617.

28. Громова В.А. Японцева Ю.С., Кублановский В.С. та ін. Электроосаждение сплавов Со-Мо из цитратно-пирофосфатного электролита. *Украинский химический журнал*. 2008. Т. 74, №3. С. 44–48.

29. Shtefan V., Epifanova A., Koval'ova A. et al. Electrolytic Deposition of Highly Hard Coatings of a Cobalt-Molybdenum Alloy. *Materials Science*. 2017. Vol. 53. P. 47–54.

30. Subramania A., Sathiya Priya A., Muralidharan V.S. Electrodeposition of Nanocrystalline CoW Coatings from Citrate Electrolytes Under Controlled Hydrodynamic Conditions Part 3: The Micro and Macrodistribution of the Deposition Rates, the Structure, and the Mechanical Properties. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. Vol.32, No 14. P. 2843–2847.

31. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. Киев: Наукова думка, 1996. 202 с.

Hudson T., Berry K., Moubaraki B. et al. Citrate, in Collaboration with a Guanidinium Ion, as a Generator of Cubane-like Complexes with a Range of Metal Cations: Synthesis, Structures and Magnetic Proper-

ties of $[C(NH_2)_3]_8[(M^{II})_4(cit)_4] \cdot 8H_2O$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, and Zn; cit = Citrate). *Inorganic Chemistry*. 2006. Vol. 45. P. 3549–3556.

32. Tian Ya., Liwen Ma, Xiaoli Xi et al. Preparation and electrochemical behavior of amorphous Co-Mo coating with high content of Mo. PREPRINT (Version 1) available at Research Square. 2022. 26 p.

33. Vernickaite E., Tsyntsaru N., Cesiulis H. Electrodeposited Co-W alloys and their prospects as effective anode for methanol oxidation in acidic media. *Surface and Coatings Technology*. 2016. No 307. P. 1322–1328.

34. Ved M., Shtefan V., Bairacnaya T. et al. New approach to catalytic Co-W alloy electrodeposition. *Functional Materials*. 2007. Vol. 14. P. 580–584.

35. Белевский С.С., Косова А.П., Ющенко С.П. та ін. Изменение свойств цитратного электролита используемого для получения кобальт-вольфрамовых покрытий. *Электронная обработка материалов*. 2011. Т.47, № 1. С. 8–13.

36. Silkin S.A. Belevskii S.S., Gradinar A.S. et al. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions: Part 3. The micro- and macro-distribution of the deposition rates, the structure and the mechanical properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010. Vol. 46, No 3. P. 206–214.

37. Sidel`nikova S.P., Volodina G.F., Grabko D.Z. et al. Electrochemical obtaining of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: composition, structure, and micromechanical properties. *Journal Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007. Vol. 43, No 6. P. 425–430.

38. Zhou Q., Ge H., Wei G. Influence of bath composition on the electrodeposition of cobalt-molybdenum amorphous alloy thin films. *Journal of University of Science and Technology Beijing*. 2008. Vol.15, No 5. P. 611–617.

39. Gomez E., Pellicer E., Alcobe X. et al. Properties of Co-Mo coating obtained by electrodeposition at pH 6.6. *Journal Solid State Electrochemistry*. 2004. V. 8. P. 497–504.

40. Cesiulis H., Podlaha-Murphy E.I. Electrodeposition of Co-Mo alloys from acidic solution. *Journal Materials Science*. 2003. Vol. 9, No 4. P. 324–327.

41. Tulskiy G., Lyashok L., Gomofov V. et al. Electrochemical Processing of Tungsten-Cobalt Pseudoalloys, Receiving Tungsten Powder for Modification of Aramid Tissue. *Solid State Phenomena*. 2022. Vol. 334. P.3–12.
42. Zieliński M. Influence of Constant Magnetic Field on the Electrodeposition of Cobalt and Cobalt Alloys. *International Journal of Electrochemical Science*. 2013. Vol. 8. P. 12192–12204.
43. Bruno-Mota U., Valdez J., Yurtsever A. et al. Electrochemistry at Tungsten Conical Sharp Tip Electrodes. *ECS Meeting Abstracts*. 2020. Vol. 52. P. 2845–2852.
44. Ahmad J., Asami K., Takeuchi A. et al. High Strength Ni-Fe-W and Ni-Fe-W-P Alloys Produced by Electrodeposition. *Materials Transactions*. 2003. Vol. 44, No 10. P. 1942–1947.
45. Esther P., Kennady J., Saravanan P. et al. Structural and Magnetic Properties of Electrodeposited Ni-Fe-W Thin Films. *Journal of Non-Oxide Glasses*. 2009. Vol. 1, No 3. P. 301–309.
46. Nasu T., Sakurai M., Kamiyama T. EXAFS study on amorphous and nanocrystalline M-W (M=Fe, Ni) alloys produced by electrodeposition. *Journal Non-Crystalline Solids*. 2002. Vol. 312–314. P. 319–322.
47. Santana R., Prasad S., Campos A. et al. Electrodeposition and corrosion behavior of a Ni-W-B amorphous alloy. *Journal Applied Electrochemistry*. 2006. Vol. 36, No 1. P. 105–113.
48. Esteves M.C., Sumodjo P. Electrodeposition of CoNiMo magnetic thin films from a chloride bath in the presence of citrate or glycine. *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153, No 8. P.540–545.
49. Siu C.L., Man H.C., Yeung C.H. Electrodeposition of Co-Mo-P barrier coatings for Cu/Au coated systems. *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 200, No 7. P. 2223-2227.
50. Gromova V.A., Yapontseva Y.S., Bersirova O.L. et al. The influence of electrolyte composition on the corrosion properties of Co-Mo electrolytic alloys. *Metalofiz. Noveishie Tekhnol.* 2006. Vol. 28. P. 5019–5026.
51. Sotskaya N.V., Dolgikh O.V. Kinetics of Cathodic Reduction of Hypophosphite Anions in Aqueous Solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2005. Vol. 41, No 12. P. 1336–1340.

52. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. Electrodeposition of amorphous / nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths. *Electrochimical Acta*. 2005. Vol. 50. P. 1405–1412.
53. Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva Yu. et al. Cobalt–Molybdenum– Phosphorus Alloys: Electroplating and Corrosion Properties. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009. Vol. 45, No 5. P. 588–594.
54. Cesiulis E., Xie X.G., Podlaha-Murphy E. Electrodeposition of Co-W Alloys with P and Ni. *Materials Science-Medziagotyra*. 2009. Vol. 15, No 2. P. 115–122.
55. Hamid Z. A., Aal A. A., Shaaban A. et al. Electrodeposition of CoMoP thin film as diffusion barrier layer for ULSI applications. *Surface and Coatings Technology*. 2009. No 203. P. 3692–3700.
56. Cesiulis H., Tsyntsaru N., Budreika A. Electrodeposition of CoMo and CoMoP alloys from the weakly acidic solutions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010. No 46. P. 406–415.
57. Siu C.L., Man H.C., Yeung C.H. Interdiffusion coefficients of various cobalt base alloy coatings for Cu/Au system. *Applied Surface Science*. 2005. Vol. 245, No 1–4. P. 79–86.
58. Jiang L., Lu J., Pan S. Effect of rare earth salt and perpendicular magnetic field on corrosion resistance and microstructure of CoMoP film in chloride solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2010. No 7. P. 2188–2200.
59. Luo B., Gong Z., Ren B. et al. Surface structure and catalytic activity of electrodeposited Ni–Fe–Mo–Co alloy electrode by partially leaching Mo and Fe. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006. Vol. 16, No 3. P. 623–628.
60. Marksström A., Sundman B., Frisk K. A revised thermodynamic description of the Co–W–C system. *Journal Phase Equilibria and Diffusion*. 2005. Vol. 26, No 2. P. 152–160.
61. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N. et al. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 445. P. 298–307.

62. Ved M., Shtefan V., Bairachnaya T. et al. New approach to catalytic Co-W alloy electrodeposition. *Functional materials*. 2007. No 4. P. 580–584.

63. Байрачная Т.Н., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Электролитические сплавы вольфрама. Получение и свойства : монографія. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 164 с.

64. Байрачна Т.М., Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д. Електрохімічні та корозійні властивості бінарних сплавів вольфраму. *Проблеми корозійномеханічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи* : матеріали відкритої наук.-техн. конф. молодих науковців і спеціалістів ФМІ. Львів : ФМІ, 2007. С. 168–171.

65. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H. et al. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009. No 48. P. 419–428.

66. Jakab M. A. PresuelMoreno F., Scully J.R. Effect of Molybdate, Cerium, and Cobalt ions on the Oxygen Reduction Reactions on AA 2024–T3 and Selected Intermetallics. *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol.153, No 7. P. 224–252.

67. Saravanan G., Mohan S. Corrosion Behavior of Cr Electrodeposition from Cr (IV) and Cr (III)-Bathes using direct (DSD) and Pulse Electrodeposition (PED) Tehniques. *Corrosion Science*. 2009. No 51. P. 197–202.

68. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Microstructures of Soft - Magnetic Cobalt – Molybdenum Alloy Obtained by Electrodeposition Seed Layer/Silicon Substrates. *Electrochemistry Communications*. 2004. Vol. 6. P. 853–859.

69. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Intermediate Molybdenum Oxides Involved in Dinary and Ternary Induced Electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. Vol. 580. P. 238–244.

70. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Electrodeposition of Soft-Magnetic Cobalt–Molybdenum Coatings Containing Low Molybdenum Percentages. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. Vol. 586. P. 29–36.

71. Gomez E., Pellicer E. Properties of Co – Mo Coatings Obtained by Electrodeposition at pH 6,6. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2004. Vol. 8. P. 497–504.
72. Gomez E., Pellicer E., Duch M. et al. Molybdenum Alloy Electrodeposits for Magnetic Actuation. *Electrochimical Acta*. 2006. Vol. 51. P. 3214–3222.
73. Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikumar A. et al. Tribological behaviour of electrodeposited cobalt-tungsten coatings: dependence on current parameters. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2008. Vol. 86. P. 301–307.
74. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Budreika A. et al. The effect of electrodeposition conditions and post-annealing on nanostructure of Co–W coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 206. P. 4262–4369.
75. Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В. и др. Электрохимическая формообразующая обработка поверхности коррозионностойких сплавов. *Вопросы химии и химической технологии*. 2006. № 3. С. 123–127.
76. Петрушина Г.О. Электрохімія: навч. посіб. Дніпро: Пороги, 2018. 84 с
77. Спосіб обробки поверхні хромонікелевих сплавів: патент 7144 Україна. № 20040907503; заявл. 14.09.2004; опубл. 15.06.2005, Бюл. № 6. 4 с.
78. Кунтий О.І. Электрохімія та морфологія дисперсних металів: монографія. Львів: Національного університету «Львівська політехніка». 2008. 208 с.
79. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 3rd updated and enlarged ed. Germany: Weinheim, 2003. 629 p.
80. Сахненко М.Д., Артеменко В.М. Кінетика електродних процесів : навч. посіб. Харків: НТУ «ХПІ». 2014. 205 с.
81. Gary A. Mabbott. Electroanalytical Chemistry: Principles, Best Practices, and Case Studies. Wiley. 2020. 333 p.
82. Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Электрохімічні методи аналізу навч. посіб. Львів: ЛНУ імені Івана Франка. 2011. 273 с.

83. Takahashi Y., Kumatani A., Shiku H. Scanning Probe Microscopy for Nanoscale Electrochemical Imaging. *Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 89, No 1. P. 342–357.

84. Ведь М.В., Сахненко М.Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія. Харків: НТУ «ХПІ». 2010. 272 с.

85. Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. и др. Коррозионная стойкость конверсионных покрытий сплава Д16. *Вестник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. 2006. № 12. С. 116–121.

86. Стоєв П. І., Литовченко С. В., Гірка І. О., Грицина В. Т. Хімічна корозія та захист металів : навчальний посібник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. 216 с.

87. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of Metal ion Complexes. London : The chemical society, 1971. 865 p.

88. Patnaik P. Dean's Analytical Chemistry Handbook. 2nd ed. New York: McGRAW-HILL, 2004. 220 p.

89. Sandford Ch., Edwards M., Klunder K. A. et al. Synthetic Chemist's Guide to Electroanalytical Tools for Studying Reaction Mechanisms. *Chemical Science*. 2019. Vol.10. P.6406–6422.

90. Rashchi F., Finch J.A. Polyphosphates: A review their chemistry and application with particular reference to mineral processing. *Minerals Engineering*. 2000. Vol. 13, No 10–11. P. 1019–1035.

91. Zaichenko V.N., Fomanyuk S.S., Krasnov Yu.S. Recovery of tungsten and cobalt from secondary raw materials by a combined electrochemical and chemical procedure. *Journal of Applied Chemistry*. 2010. Vol. 83, No 9. P. 1660–1662.

92. Ведь М.В., Сахненко М.Д., Ведь М.М. Моделювання каталітичної активності гальванічних сплавів із застосуванням штучних нейронних мереж. *Питання хімії та хімічної технології*. 2008. № 2. С.169-172.

93. Torapava N. Hydration, Solvation and Hydrolysis of Multicharged Metal Ions. Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala. 2011. 66 p.

94. Satheesh K.P., Ravichandran S., Suryanarayana Rao V. et al. Spectrophotometric Determination of Trace amounts of Molybdenum(VI) Using 4-Hydroxybenzaldehydethiosemicarbazone. *International Journal of ChemTech Research*. 2011. Vol. 3, No.4. P. 1740–1746.
95. Kanani, N. Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice. *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*. 2005. 353 p.
96. Zhidong W., Zhaoyong R., Wang Ya. et al. Polyoxometalates: Properties, Structure and Synthesis. 2016. 269 p.
97. Smirnova O., Brovin O., Pilipenko A. et al. Studying the kinetics of electrode reactions on copper, silver and gold in acid thiourea-citrate electrolytes. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 6. P. 141–149.
98. Vishnikina O., Miekh Yu., Lykholat O. Assessment of influence of various factors on stability of molybdenum heteropoly anions with Keggin structure. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2019. Vol. 27, No 1. P. 71–78.
99. Trunova O. The role of chelate coordination compounds of biogenic metals in the vital activity of plants. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2023. Vol. 88, No 12. P. 91–138.
100. Hapon Yu., Chyrkina M. Study of cathode materials in the electrochemical method of wastewater treatment. *The 9th International scientific and practical conference "Scientific achievements of modern society"*. Liverpool, United Kingdom: Cognum Publishing House, 2020.–P. 125–128.
101. Cesiulish H., Budreikaz A. Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate Solutions. *Materials science*. 2010. Vol. 16, No 11. P. 52–56.
102. Гапон Ю.К., Ненастіна Т.О., Сахненко М.Д. та ін. Визначення констант нестійкості комплексів в цитратно-пірофосфатному електроліті для нанесення тернарних сплавів кобальт-молібденівольфрам. «Хімічні «Каразінські читання-2014» : тез доповідей VI Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів, м. Харків, 22-24 квітня 2014 р. Харків, 2014. С. 37–38.

103. Гапон Ю.К., Ненастіна Т.А., Сахненко Н.Д. и др. Закономерности образования комплексов кобальта (II). *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. 2014. №51 (1093). С. 136–140.

104. Белевский С.С. Индуцированное соосаждение нанокристаллических Co-W покрытий и их механические свойства: дис. ... доктора химич. наук: 02.00.05. Кишинев, 2012. 160 с.

105. László P., Fekete É., Kapoor G. Influence of the preparation conditions on the microstructure of electrodeposited nanocrystalline Ni–Mo alloys. *Electrochimical Acta*. 2021. Vol. 382. P. 138352–138360.

106. Angaiah S., Priya S. Electrocatalytic cobalt–molybdenum alloy deposits. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32.– P.2843–2847.

107. Савченко В.О., Ненастіна Т.А., Ведь М.В. и др.. Особенности кинетики сплавообразования металлов подгруппы железа. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. 2008. № 32. С. 143–147.

108. Zhao-Tie Liu, Xin Li, Zhong-Wen Liu et al. Synthesis and catalytic behaviors of cobalt nanocrystals with special morphologies. *Powder Technology*. 2009. No 189. P. 514–519.

109. Глушкова М. А. Ведь М. В. Механизм восстановления серебра и кобальта из цитратного электролита. *Молодіжний електрохімічний форум: тези доповідей науково-технічної конференції, м. Харків, 21–24 вересня 2010 р. Харків, 2010. – С. 35.*

110. Глушкова М.А., Ведь М.В. Кинетика электрохимического восстановления серебра и кобальта из цитратных электролитов. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. 2010. № 30. С. 97–101.

111. Левітін Є.Я, Бризицька А.М., Ключева Р.Г. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студентів вищ. навч. закладів. Харків : НФаУ. 2017. 512 с.

112. Глушкова М.А., Савченко В.О., Степанова И.И. и др. Кинетические закономерности осаждения сплавов кобальта из комплексных электролитов. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 4 (1). С. 132–134.

113. Козяр М., Гапон Ю., Глушкова М. та ін. Дослідження кінетики сумісного розряду кобальту з тугоплавкими металами. «*Львівські хімічні читання-2015*»: тези доповіді XV наукової конференції, м. Львів, 24-27 травня 2015 р. Львів, 2015. С. 173.

114. Гапон Ю.К., Козяр М.А., Глушкова М.А. и др. Кинетика электродных реакций при электроосаждении сплавов кобальта с тугоплавкими металлами. *Научная Украина* : сборник материалов Всеукраинской студенческой научной конференции с международным участием, м. Дніпро, 25 травня 2015 р. Дніпо, 2015. С. 344–346.

115. Гапон Ю.К., Козяр М.О., Ведь М.В. та ін. Особливості електроосадження потрійних сплавів кобальту. *Хімічні проблеми сьогодення* : тези доповідей Восьмої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. м. Донецьк, 17–20 березня 2014 р. Донецьк, 2014. С. 261.

116. Гапон Ю.К., Ненасіна Т.О., Сахненко М.Д. та ін. Передумови розробки оптимального складу електроліту ресурсозаощаджувальної технології гальванохімічних сплавів тугоплавкими металами. *Ресурсозбереження і хіміко-екологічні проблеми технологічних процесів* : матеріали I Всеукраїнської науково-практичної інтернет конференції. м. Харків, 10-12 листопада 2014 р. Харків. 2014. С. 152–155.

117. Гапон Ю.К., Ведь М.В., Сахненко М.Д. та ін. Електроліти для гальванохімічного осадження сплавів кобальт–молибден–вольфрам. *Сучасні технології у промисловому виробництві* : тези доповіді IV Всеукраїнської міжвузівської конференції. м. Суми, 19–22 квітня 2016 р. Суми, 2016. С. 107–108.

118. Электролит для формирования покрытий сплавом кобальт-молибден-вольфрам: патент 81121 Украина. № u201214024, заявл. 10.12.2012; опубл. 25.06.2013, Бюл. № 12. 4 с.

119. Гапон Ю.К., Ведь М.В., Сахненко М.Д. Електрохімічне отримання тернарних сплавів кобальту. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я-2014* : тези доповіді XXII міжнародної науково-практичної конференції. м. Харків, 21–23 травня 2014 р. Харків, 2014. С. 277.

120. Ненасіна Т.А., Глушкова М.А., Гапон Ю.К. и др. Экологические аспекты формирования многокомпонентными пок-

ритуваннями сплавами кобальта. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорозного університету*. 2015. № 70. С. 69–75.

121. Гапон Ю.К., Ненастіна Т.О., Сахненко М.Д. та ін. Функціональні покриття тернарними сплавами кобальту з тугоплавкими металами. *Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво*. 2015. С. 118–119.

122. Гапон Ю.К., Ненастіна Т.О., Козяр М.О. та ін. Синтез аморфних сплавів кобальту з тугоплавкими металами. *III Міжнародний форум студентів, аспірантів і молодих учених*. м.Дніпро, 23–24 квітня 2015 р. Дніпро, 2015. С. 530–531.

123. Tomokazu U., Hiroshi I. Photofunctional Hybrid Nanocarbon Materials. *The Journal of Physical Chemistry*. 2013. Vol. 117, No 7. P.3195–3209.

124. Saito Ya., Uemura S. Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources. *Carbon*. 2000. Vol. 38. P. 169–182.

125. Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Гапон Ю.К. и др. Электроосаждение тройных сплавов кобальта с тугоплавкими металлами. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2016. №1. С. 14–21.

126. Електроліт для електрохімічного синтезу покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам: патент 112040 Україна. № а201508487, заявл. 31.08.2015; опубл. 11.07.2016, Бюл. № 13. 4 с.

127. Гапон Ю.К., Ненастіна Т.А., Глушкова М.А. та ін. Електрохімічний синтез тернарних сплавів на основі кобальта. *Хімія та сучасні технології*: збірник тез доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. м. Дніпро, 27-29 квітня 2015 р. Дніпро», 2015. С. 123–124.

128. Ved' M. V., Sakhnenko N.D., Glushkova M.A. et al. Electrodeposition of catalytic ternary cobalt based coatings. *Вопросы химии и химической технологии*. 2015. Т. 5 (103). С. 4–11.

129. Козяр М. А., Гапон Ю.К., Глушкова М.А. и др. Влияние параметров электролиза на состав тройных сплавов. *Хімічні проблеми сьогодення: Тези доповідей Сьомої Всеукраїнської на-*

укової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. м. Донецьк, 11–14 березня 2013 р. Донецьк, 2013. С. 119.

130. Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Глушкова М.А. и др. Влияние режимов электролиза на состав и морфологию тернарных сплавов Co-Mo-W(Zr,Ag). *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. № 4. С. 140–144.

131. Гапон Ю.К., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. и др. Ресурсосберегающая технология электрохимического осаждения тернарных сплавов кобальта с тугоплавкими компонентами. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2014. № 4. С. 38–42.

132. Гапон Ю.К., Рябко В.О., Сахненко М.Д. та ін. Синтез сплавів вольфраму та молібдену з металами підгрупи феруму. *Хімічні Каразінські читання – 2013* : тези доповідей п'ятої всеукраїнської конференції студентів та аспірантів. м. Харків, 22-25 квітня 2013р. Харків, 2013. С.29.

133. Гапон Ю.К., Сахненко М.Д., Ведь М.В. та ін. Гальванохімічні процеси нанесення покриттів сплавами вольфраму. *Сучасні проблеми хімії*: зб. труд. конференці. м. Київ, 15–17 травня 2013 р. Київ, 2013. – С. 18.

134. Гапон Ю.К., Ненастина Т.А., Козяр М.А. и др. Синтез тернарных сплавов кобальта с тугоплавкими металлами. *Хімічні Каразінські читання – 2015* : тези доповіді VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів. м. Харків, 20-22 квітня 2015 р. Харків: ХНУ, 2015. С. 123–124.

135. Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт-молібден-вольфрам: патент 80448 Україна. № u201214805, заявл. 24.12.2012; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 10. 4 с.

136. Електроліт для електрохімічного синтезу покриттів сплавом кобальт-молібден-вольфрам: патент 104439 Україна. № u201508486, заявл. 31.08.2015; опубл. 25.01.2016, Бюл. № 12. 4 с.

137. Гапон Ю.К., Ненастина Т.О., Сахненко М.Д. Гальванохімічне формування багатоконпонентного сплаву кобальта та тугоплавких металів: монографія. *Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії*. 2016. С. 117–121.

138. Гапон Ю.К., Ненастина Т. А., Ведь М.В. и др. Экологические аспекты гальванохимических процессов на-несения покрытий тройным сплавом кобальт-молибден-вольфрам. *Проблеми та розвитку науки на початку третього тисячоліття у країнах Європи та Азії: міжнародна науково –практична інтернет-конференція*. м. Переяслав-Хмельницький, 30-31 січня 2016р. Переяслав-Хмельницький. 2016. С. 22–24.

139. Ненастина Т.А., Гапон Ю.К., Ведь М.В. и др. Аспекты формирования экологических многокомпонентных покрытий сплавами кобальта. Еколоія. Довкілля. Молодь: матеріали V Міжнародної наукової конференції молодих вчених і студентів. м.Полтава, 22–23 жовтня 2015р. Полтава. 2015. С. 87–90.

140. Гапон Ю.К., Ненастина Т.А., Ведь М.В. и др. Электроосаждение сплава Co-Mo-W на детали сложной конфигурации. *Научная Украина* : збірник статей II Всеукраїнської наукової конференції (з міжнародною участю). м. Дніпро, 23–24 травня 2016 р. Дніпро, 2016. С. 91–94.

141. Спосіб електрохімічного нанесення покриттів сплавом кобальт-молибден-вольфрам: патент 105796 Україна. № u201508335, заявл. 24.08.2015; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7 4 с.

142. Гапон Ю.К., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. и др. Экологические аспекты гальванохимических процессов на-несения покрытий сплавами тугоплавких металлов. *Экология и промышленность*. 2014. –Т. 2(39). С.74–77.

143. Гапон Ю.К., Сахненко М.Д., Ведь М.В. та ін. Ресурсозаощаджувальна екологічно безпечна технологія нанесення покриттів сплавом кобальт-молибден-вольфрам з високими функціональними властивостями. *Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экология, энерго– и ресурсосбережения: сб. трудов XXIV международной научно-практической конференции «КАЗАНТИП-ЭКО-2016»*. г. Харьков, 6-10 июня, 2016 г. Харьков, 2016. С.110–115.

144. Глушкова М. А., Савченко В. О., Ведь М. В. и др. Функциональные свойства электролитических сплавов кобальта. *XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: тези доповідей*. м. Харків, 27 червня – 1 липня 2011 р. Харків, 2011. – С. 230.

145. Глушкова М.О., Ведь М.В., Гапон Ю.К. и др. Магнітні властивості електролітичних покриттів сплавами кобальту. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: матеріали XXII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів КМН – 2011. м. Львів, 2011. С. 129–132.*

146. Гапон Ю.К., Глушкова М.О., Сахненко М.Д. Застосування електролітичних сплавів кобальту з тугоплавкими металами. *Сучасні технології у промисловому виробництві: тези доповіді III Всеукраїнської міжвузівської конференції . м. Суми, 22-25 квітня 2014 р. Суми, 2014. С.127.*

147. Каракурчі Г.В., Глушкова М.О., Ведь М.В. та ін. Корозійні та механічні властивості бінарних та тернарних сплавів на основі заліза та кобальту. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: матеріали XXII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів «КМН – 2013» . м. Львів, 23–25 жовтня 2013 р. Львів, 2013. С. 135-137.*

148. Ведь М.В., Сахненко М.Д., Каракурчі Г.В. та ін. Корозійна поведінка гальванічних сплавів вольфраму и молібдену з металами підгрупи феруму в умовах експлуатації. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2014. Т. 2, № 10. – С.223–227.

149. Hapon Y., Tregubov D., Slepuzhnikov E. et al. Cluster Structure Control of Coatings by Electrochemical Coprecipitation of Metals to Obtain Target Technological Properties. *Solid State Phenomena*. 2022. № 334. P. 70–76.

150. Ненастина Т.А., Гапон Ю.К., Ведь М.В. и др. Коррозионные свойства гальванических тернарных сплавов. *Еколоія. Довкілля. Молодь* : збірник матеріалів II Всеукраїнської наукової-практичної інтернет конференції молодих вчених і студентів. м. Полтава, 28-29 квітня 2016 р. Полтава, 2016. С. 40–44.

151. Козяр М.О., Гапон Ю.К., Ненастина Т.О. та ін. Електроосадження корозійностійких покриттів сплавами кобальту з підвищеними фізико-механічними властивостями. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: матеріали XXIV Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів. Львів, 2013. С. 135–137.*

152. Kozin, L.F., Mashkova, N.V., Manilevich, F.D. Hydrogen overvoltage at manganese in ammonium-bromide-perchloric solution. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009. №45. P. 25–30.

153. Hapon Y., Chyrkina M., Tregubov D. et al. Co-Mo-W Galvanochemical Alloy Application as Cathode Material in the Industrial Wastewater Treatment Processes. *Materials Science Forum*. 2021. Vol. 1038. P. 251–257.

154. Гапон Ю.К., Ненастіна Т.О., Ведь М.В. та ін. Застосування електролітичних сплавів кобальту з тугоплавкими металами. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповіді XXIII міжнародної науково-практичної конференції* м. Харків, 20-22 травня 2015 р. Харків, 2015. С. 208.

155. Nenastina T., Hapon Yu., Glushkova M. et al. Functional coatings by ternary cobalt based alloys for the auto-mobile industry. *Automobile transport* 2015. No 36. P. 34–41.

156. Гапон Ю.К., Ненастіна Т.О., Сахненко М.Д. та ін. Сплави кобальту з вольфрамом та молибденом як альтернатива екологічно небезпечним електролітичним покриттям твердим хромом. *Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экология, энерго- и ресурсосбережения: сб. трудов XXII международной научно-практической конференции «КАЗАНТИП-ЭКО-2014»*. Харків, 2014. С.49–52.

157. Ненастина Т.А. Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Электродные процессы с участием пирофосфатных комплексов. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. 2006. No 11. С.137–144.

158. Grabco D.Z., Dikusar I.A., Petrenko V.I. et al. Micromechanical properties of Co–W alloys electrodeposited under pulse conditions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007. Vol.43, No 1. P. 11–17.

159. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Єрмоленко І.Ю. та ін. Функціональні гальванічні покриття багатоконпонентними сплавами – проектування, синтез, діагностика. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2016. Т.52, №5. 71–76.

160. Wu H., Dave F., Mokhtari M. On the Application of Vickers Micro Hardness Testing to Isotactic Polypropylene. *Polymers (Basel)*. 2022. Vol. 14, No 9. P. 1804–1810.

161. Пономарев М.И., Лось А.В. Эффективность покрытий на основе вольфрама при обеспечении работоспособности подвижных узлов, изготовленных из титановых сплавов. *Відкриті інформаційні та комп'ютерні інтегровані технології*. 2014. № 63. С. 91–96.

Наукове видання

Гапон Юліана Костянтинівна
Слепужніков Євген Дмитрович
Чиркіна-Харламова Марина Анатоліївна
Грицина Ігор Миколайович
Гапоненко Юрій Іванович

**ГАЛЬВАНОХІМІЧНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ
ТЕРНАРНІМИ СПЛАВАМИ КОБАЛЬТУ З МОЛІБДЕНОМ
ТА ВОЛЬФРАМОМ**

Монографія

Підп. до друку 17.10.2023 р. Формат 60×84 1/16.
Папір офісний. Друк цифровий. Гарнітура Cambria.
Ум. друк. арк. 7,8. Обл. вид арк. 4,4.
Наклад 100 прим. Зам. № 6/10/23.

Видавець і виготовлювач: ФОП Панов А. М.
Свідоцтво серії ДК № 4847 від 06.02.2015 р.
м. Харків, вул. Жон Мироносиць, 10, оф. 6,
тел. +38(057)714-06-74, +38(050)976-32-87
copy@vlavke.com