

УДК 621.35

doi:10.20998/2413-4295.2020.03.12

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ СПЛАВАМИ КОБАЛЬТУ В ІМПУЛЬСНОМУ РЕЖИМІ

Т. О. НЕНАСТІНА^{1*}, М. В. ВЕДЬ², М. Д. САХНЕНКО³, В. О. ПРОСКУРИНА²

¹ кафедра технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків, УКРАЇНА

² кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА

³ кафедра фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА
*e-mail: nenastina@ukr.net

АНОТАЦІЯ Електроосадження композиційних покриттів тугоплавкими металами та цирконієм з кобальтом дозволяє отримувати покриття з унікальним поєднанням фізико-хімічних властивостей, недосяжних при використанні інших методів нанесення. Варіюванням складу електроліту в гальваностатичному режимі не вдається отримати якісні композиційні покриття з високим вмістом тугоплавких компонентів та виходом за струмом. Як альтернативу запропоновано використання імпульсного режиму електролізу, що дозволяє вдосконалити технологічний процес отримання композиційних покриттів. Підбір співвідношення тривалості імпульсу та паузи дозволяє уникати введення дорогих добавок і співосаджувати в сплав метали, які в гальваностатичному режимі отримати неможливо. Тому метою роботи було встановлення параметрів електрохімічного нанесення композиційних покриттів кобальту з тугоплавкими металами і цирконієм з нетоксичних електролітів імпульсним електролізом. Використання імпульсного режиму при співвідношенні тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-3}$ - $20 \cdot 10^{-3}$ с і тривалості паузи $2 \cdot 10^{-3}$ - $20 \cdot 10^{-3}$ с та амплітуді катодної густини струму $2-10$ А/дм² надає можливість одержати композиційні сплави на основі кобальту з підвищеним вмістом цирконію, молибдену і вольфраму порівняно зі стаціонарним режимом. Підвищення робочих густин струму приводить до збільшення вмісту тугоплавких металів в композиційних сплавах, що містять молибден, а також відбувається зменшення розміру зерен у поверхневому шарі сплаву Co-Mo-W_xO_y. На підставі аналізу експериментальних досліджень встановлено вплив амплітуди струму і частоти імпульсів на вихід за струмом і склад композиційних покриттів Co-Mo-W_xO_y, Co-W-ZrO₂ і Co-Mo-ZrO₂. Управління складом гальванічних сплавів Co-Mo-W_xO_y, Co-Mo-ZrO₂ і Co-W-ZrO₂ в досить широкому діапазоні концентрацій сплавотвірних компонентів досягається варіюванням параметрів імпульсного електролізу, що дозволяє адаптувати технологію нанесення до потреб сучасного ринку.

Ключові слова: композиційне електролітичне покриття; тернарні сплави; частота; імпульсний режим; густина струму; вихід за струмом

ELECTROCHEMICAL FORMATION OF COMPOSITION COATINGS BY COBALT ALLOYS IN PULSE MODE

T. NENASTINA¹, M. VED², M. SAKHNENKO³, V. PROSKURINA²

¹ Department of Technologies of Road-Building Materials and Chemistry, Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkiv, UKRAINE

² Department of General and Inorganic Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

³ Department of Physical Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT Electrodeposition of refractory metals and zirconium in composite alloys with cobalt allows to obtain coatings with a unique combination of physicochemical properties that are unachievable while using other methods of covering. By varying the composition of the electrolyte in galvanostatic mode it is impossible to obtain high-quality composite coatings with a high content of refractory components and current efficiency. As an alternative, it was suggested the use of pulsed electrolysis mode that allows to improve the producing of composite coatings. The selection of the ratio of pulse duration and pause allows avoiding the introduction of expensive additives and co-depositing metals in the alloy, which is not possible in the galvanostatic mode. Therefore, the purpose of the work was to determine the parameters for electrochemical deposition of cobalt coatings with refractory metals and zirconium from non-toxic electrolytes by pulsed electrolysis. The use of pulse mode at a ratio of the pulse duration $1 \cdot 10^{-3}$ - $20 \cdot 10^{-3}$ s and a pause duration of $2 \cdot 10^{-3}$ - $20 \cdot 10^{-3}$ s and an amplitude of the cathodic current density of $2-10$ A/dm² allows to obtain cobalt-based composite alloys with an increased content of zirconium, molybdenum and tungsten as comparing with stationary modes. Increasing the operating current densities causes the increase of the refractory metals content in composite alloys that contain molybdenum, and also decreases the grain size of the Co-Mo-W_xO_y alloy surface layer. Based on the analysis of the experimental studies, the dependencies of current amplitude and pulse frequency on the current efficiency and composition of Co-Mo-W_xO_y, Co-W-ZrO₂ and Co-Mo-ZrO₂ alloy coating were determined. The control of the composition of Co-Mo-W_xO_y, Co-W-ZrO₂ and Co-Mo-ZrO₂ galvanic alloys in a quite wide range of alloying components concentrations is being achieved by varying the parameters of the pulse electrolysis, which allows adapting of the deposition technology to the needs of the modern market.

Keywords: composite coatings; ternary alloys; frequency; pulse mode; current density; current efficiency

Вступ

Електроосадження сплавів тугоплавких металів з металами підгрупи заліза дозволяє отримувати

покриття з унікальним поєднанням фізико-хімічних властивостей, недосяжних при використанні інших методів нанесення, проте закономірності процесу

багато в чому залишаються нез'ясованими [1-4]. Гіпотези, що пояснюють причину і описують кінетику спільного електроосадження тугоплавких металів з родиною заліза [5-8], будуються на підставі експериментальних даних, отриманих з використанням тієї чи іншої методики підготовки і проведення експерименту. Електрохімічне осадження вольфраму, молібдену і цирконію з кобальтом в сплав ускладнено великою різницею стандартних електродних потенціалів сплавотвірних компонентів [9]. Використання полілігандних електролітів дозволяє зблизити електродні потенціали і, відповідно, отримати покриття високої якості. Попередні дослідження [10] довели можливість нанесення сплавів кобальту з тугоплавкими металами і цирконієм в гальваностатичному режимі. Однак низьке значення виходу за струмом і невеликий вміст цирконію (до 0,6 мас.%) в складі сплаву спрямовує подальші дослідження в бік імпульсного електролізу.

Імпульсні і реверсивні струми знаходять все більш широке застосування в гальванотехніці [11]. Це обумовлюється широкими можливостями для управління структурою, властивостями і якістю одержуваних покриттів, включаючи зовнішній вигляд, а також можливість інтенсифікації процесів осадження порівняно із традиційними методами електролізу. Імпульсний електроліз дозволяє отримувати наноструктуровані покриття, властивості яких відрізняються від властивостей покриттів зі звичайним розміром зерна [12,13]. Перевага застосування імпульсних режимів електролізу полягає у більшій гнучкості і керованості процесу, яка обумовлена значно більшою кількістю незалежних параметрів, які контролюють процес осадження порівняно з електролізом без переривання струму. Це розширює можливість управління електроосадженням і дозволяє отримувати покриття із заданими властивостями. Таким чином, проведення досліджень, спрямованих на формування імпульсним електролізом композиційних покриттів сплавами Co-Mo-ZrO₂, Co-W-ZrO₂ і Co-Mo-W_xO_y та визначення їх складу є актуальною та своєчасною проблемою.

Мета роботи

Удосконалення електрохімічного нанесення композиційних покриттів кобальту з тугоплавкими металами і цирконієм з нетоксичних електролітів імпульсним електролізом.

Методика виконання експерименту

Електрохімічне осадження потрійних сплавів і композитів на основі кобальту з тугоплавкими металами і цирконієм проводили з полілігандних цитратно-дифосфатних електролітів [14, 15] в імпульсному режимі при варіюванні густини струму $j=1-10$ А/дм², тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-3} - 20 \cdot 10^{-3}$ с та тривалості паузи $2 \cdot 10^{-3} - 20 \cdot 10^{-3}$ с, з використанням

потенціостата ПП-50-1.1 та програматора ПР-8. Співвідношення тривалості імпульсу і паузи змінювали залежно від вимог [16], які висуваються до покриттів, їх призначення і подальшого використання. Як розчинні аноди використовували пластини з кобальту, розміри яких перевищували розміри катоду в 10 разів. Електроліти для осадження композиційних покриттів Co-Mo-W_xO_y і Co-Mo(W)-ZrO₂ готували з аналітично чистих реактивів, які розчиняли в невеликій кількості дистильованої води, після чого розчин змішували у певній послідовності, ґрунтуючись на результатах дослідження іонних рівноваг [15]. Покриття сплавами наносили на підкладки з міді (М0), розміром 1 см².

Хімічний склад отриманих покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ», що має відносне стандартне відхилення $10^{-3} - 10^{-2}$. Аналіз проводили мінімум в 3 точках з подальшим усередненням отриманих значень [16]. Елементний склад і морфологію поверхні покриттів аналізували на скануючому електронному мікроскопі (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували за допомогою реєстрації вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком, що дало змогу дослідити топографію з високою роздільною здатністю і контрастністю [17, 18]. Похибка вимірювання вмісту компонентів становила ± 1 мас. %. Результати аналізу покриттів отриманих рентгенофлуоресцентним методом і методом скануючого електронного мікроскопа добре узгоджуються між собою, що дозволяє використовувати їх одночасно.

Частоту (f), як одну з характеристик послідовності періодичного повторювання імпульсів і паузи імпульсного електролізу, визначали за формулою:

$$f = 1/(t_i + t_n),$$

де t – період повторення імпульсів, t_i – тривалість імпульсу, t_n – тривалість паузи.

Вихід за струмом сплаву визначали гравіметричним методом з урахуванням загальної кількості електрики, перенесеної в електрохімічній системі.

Обговорення результатів

Дослідження впливу режимів електролізу на склад, структуру та вихід за струмом композиційних покриттів сплавами Co-Mo-ZrO₂, Co-W-ZrO₂ і Co-Mo-W_xO_y, а також встановлення їх взаємозв'язку з властивостями синтезованих сплавів є основою для рекомендацій щодо застосування матеріалів. Використання гальваностатичного режиму, а також варіювання складу компонентів електролітів не дозволяє отримати якісні покриття Co-Mo-ZrO₂ і Co-W-ZrO₂ з вмістом Zr в складі сплаву

більше 0,6 мас.%. Тому для покращення цих властивостей був використаний імпульсний електроліз. Імпульсний електроліз є перспективним методом осадження покриття, оскільки дозволяє вдосконалювати технологічний процес без зміни складу електроліту.

Для визначення ефективності процесу встановлено вплив густини струму на вихід сплавів за струмом ВС (рис.1). Так, вихід по струму для композиційного покриття $\text{Co-Mo-W}_x\text{O}_y$ практично не залежить від амплітуди імпульсу і знаходиться на досить високому рівні в межах 70-80%, в той час як для сплавів, що містять в своєму складі цирконій, цей показник значно менше.

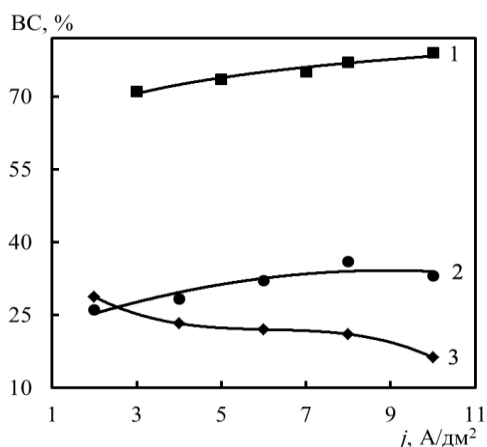


Рис. 1. – Вплив густини струму осадження покриттів $\text{Co-Mo-W}_x\text{O}_y$ (1) Co-Mo-ZrO_2 (2) і Co-W-ZrO_2 (3) на вихід за струмом в імпульсному режимі електролізу $t_i = 5 \cdot 10^{-3}$ с, $t_n = 1 \cdot 10^{-3}$ с. Температура $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 8$

Вихід за струмом сплаву Co-Mo-ZrO_2 (рис. 1, 2) зростає і стабілізується на рівні 32-35% в інтервалі густин струму 7-10 A/dm^2 , що пов'язано з досягненням потенціалу відновлення молибдену з молибдатів в імпульсі і участю адсорбованого водню у відновленні проміжних оксидів тугоплавкого елемента в паузі. У той же час, вихід за струмом сплавів Co-W-ZrO_2 (рис. 1, 3) знижується, що може бути пов'язано з значним гальмуванням відновлення вольфраматів, а також з істотними коливаннями катодного потенціалу, що полегшують видалення бульбашок водню з поверхні електрода, яке зсуває рівновагу реакції $\text{H}_{\text{адс}} \leftrightarrow \text{H}_2$ в бік утворення молекулярного водню.

Густина струму також впливає на склад отриманих покриттів (рис. 2). Отримані результати можна пояснити, зокрема збагаченням сплавів вольфрамом до 15 мас. % при низьких густинах струму. При подальшому збільшенні амплітуди імпульсного струму для сплаву $\text{Co-Mo-W}_x\text{O}_y$ тугоплавкі метали співосаджуються конкурентно внаслідок зміни швидкості парціальних реакцій відновлення окремих складових зі зміною

поляризації, що призводить до поступового збагачення покриттів молибденом за рахунок зменшення вмісту вольфраму, в той час як для сплаву Co-W-ZrO_2 спостерігається зменшення вмісту вольфраму в складі сплаву.

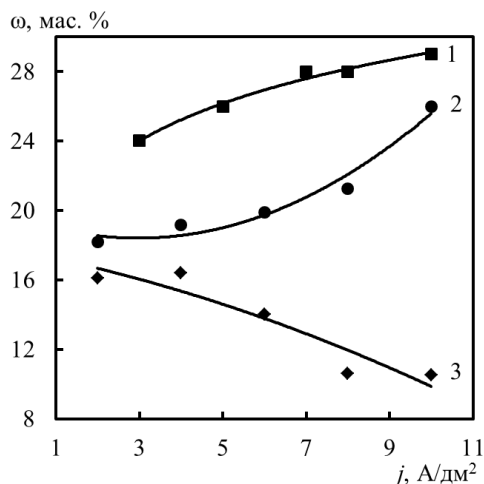


Рис. 2. – Вплив густини струму осадження покриттів $\text{Co-Mo-W}_x\text{O}_y$ (1), Co-Mo-ZrO_2 (2) і Co-W-ZrO_2 (3) на сумарний вміст тугоплавких металів в сплаві. Імпульсний режим електролізу $t_i = 5$ мс, $t_n = 1$ мс. Температура $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 8$

Для сплаву Co-Mo-ZrO_2 , на відміну від Co-W-ZrO_2 , спостерігається збільшення вмісту тугоплавких компонентів при підвищенні густини струму, що, імовірно, пов'язано з каталітичною дією кобальту на розряд оксоаніонів молибдену. Вміст цирконію в складі покриттів Co-Mo-ZrO_2 і Co-W-ZrO_2 коливається в межах 1,5-2,5%.

При підвищенні густини струму відбувається зменшення розміру зерна в поверхневому шарі, що підтверджує аморфізацію структури $\text{Co-Mo-W}_x\text{O}_y$. У аналогічних умовах на поверхні підкладки формується більш дрібнокристалічне покриття композитами Co-Mo-ZrO_2 і Co-W-ZrO_2 .

При імпульсному електролізі впродовж імпульсу струму відбувається перерозподіл парціальних швидкостей виділення металів і водню на користь металів. Це призводить до зменшення імовірності залуження прикатодного шару, в результаті чого стримується утворення на поверхні електрода гідроксидів кобальту. Під час паузи за рахунок дифузії відбувається поповнення приелектродного шару металовмісними іонами до значень, що відповідають об'єму електроліту. За таких обставин необхідно проаналізувати вплив тривалості імпульсу на вміст металів та ефективність процесу осадження.

З підвищенням частоти імпульсів з 30 до 90 Гц ВС для композитів $\text{Co-Mo-W}_x\text{O}_y$ і Co-Mo-ZrO_2 зростає (рис. 3), а для покриттів Co-W-ZrO_2 залежність має протилежний характер.

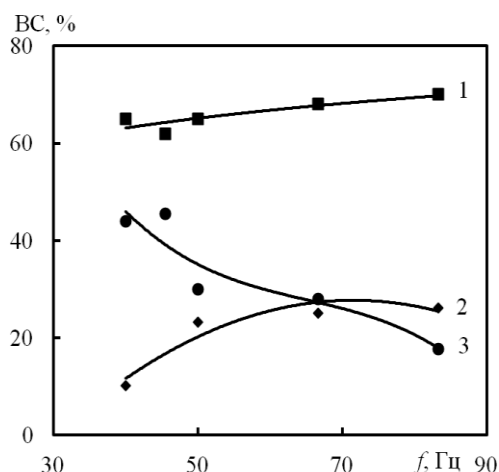


Рис. 3. – Вплив частоти імпульсу на вихід за струмом покриттів $\text{Co-Mo-W}_x\text{O}_y$ (1) Co-Mo-ZrO_2 (2) і Co-W-ZrO_2 (3) в імпульсному режимі електролізу при $j=4 \text{ A/дм}^2$. Температура $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 8$

Аналіз впливу частоти імпульсу на склад покриття відображає (рис. 4) загальну тенденцію щодо включення тугоплавких металів до складу композиційного покриття.

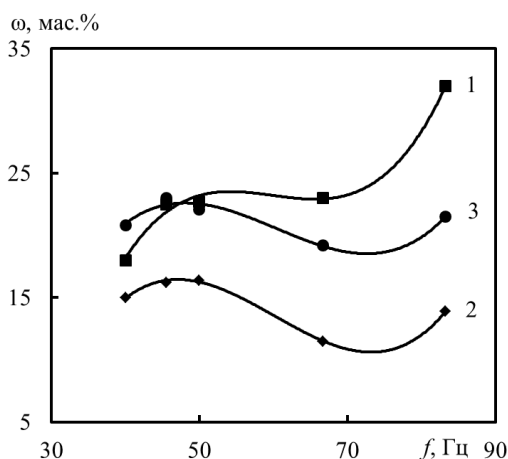


Рис. 4. – Вплив частоти імпульсу на сумарний вміст тугоплавких металів в складі покриттів $\text{Co-Mo-W}_x\text{O}_y$ (1) Co-Mo-ZrO_2 (2) і Co-W-ZrO_2 (3). Імпульсний режим електролізу $j=4 \text{ A/дм}^2$. Температура $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 8$

Максимальний вміст цих металів спостерігається при частоті 88 Гц, а при подальшому підвищенні частоти імпульсів масова частка Mo , W і Zr в складі композиційних матеріалів зменшується. Встановлено, що збільшення тривалості імпульсів вище за запропоновану приводить до підвищення перенапруги виділення тугоплавких металів у сплави і, відповідно, погіршення якості покриття, а тривалості пауз – до зниження продуктивності електролізу.

Висновки

Таким чином, на підставі проведених досліджень встановлено, що з цитратно-дифосфатних електролітів формуються електролітичні покриття Co-Mo-ZrO_2 , Co-W-ZrO_2 і $\text{Co-Mo-W}_x\text{O}_y$ з високим відсотком тугоплавких компонентів, зокрема з вмістом цирконію до 2,5%. Отримані покриття рівномірно розподілені по поверхні і міцно зчеплені з основою.

Визначено параметри імпульсного електролізу для отримання якісних покриттів сплавами на основі кобальту з максимальним ВС і вмістом тугоплавких компонентів. Варіювання амплітуди, шпаруватості і частоти імпульсів дозволяють керувати складом і властивостями покриттів.

Список літератури

- Jiang L., Lu J., Pan S. et al. 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. 7. P. 2188-2200.
- Siu C. L., Man H. C., Yeung C. H. Interdiffusion coefficients of various cobalt base alloy coatings for Cu/Au system. *Applied Surface Science*. Dordrecht: Elsevier. 2005. V. 245. P. 79-86. doi: 10.1016/j.apsusc.2004.09.107.
- Kublanovsky V., Bersirova O., Yarpontseva Yu. Cobalt-Molybdenum-Phosphorus Alloys: Electroplating and Corrosion Properties. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009. Vol. 45. 5. P. 588-594. doi: 10.1134/S2070205109050165.
- Esther P., Kennady J., Saravanan P., Venkatachalam T. Structural and Magnetic Properties of Electrodeposited Ni-Fe-W Thin Films. *Journal of Non-Oxide Glasses*. 2009. 3. P. 301-309.
- Васько А. Т. *Електрохімія молибдена і вольфрама*. Київ: Наукова думка, 1977. 172 с.
- Tsyntaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012. 48. P. 491-520. doi: 10.3103/S1068375512060038.
- Eliaz N., Gileadi E. Induced codepositio of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008. 42. P. 191-301. doi: 10.1007/978-0-387-49489-0_4.
- Tsyntaru N., Dikumar A., Cesiulis H. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009. № 48. P. 419-428. doi: 10.1007/s11106-009-9150-7.
- Yar-Mukhamedova G., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*. 2018. 445 P. 298-307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
- Nenastina T. A., Ved' M. V., Proskurina V. O., Zyubanova S. I. Electrochemical deposition of Co-Mo-W and Co-Mo-Zr coatings from complex electrolytes. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry*. Kyiv.: KNUITD 2019. P. 60-66.

11. Павлатоу Э. А., Спиреллис Н. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из чистого никеля и никелевых композитов. *Электрохимия*. 2008. Т. 44, № 6. С. 802-811.
12. Yuan Xuetao et al. Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, Issue 9. P. 1895-1903. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.023.
13. Shen Y. F. et al. Mechanical properties of nanocrystalline nickel films deposited by pulse plating. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, Issue 21. P. 5140-5145. doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.05.027.
14. Kuznetsov V. V., Pshenichkina T. V. Kinetics of cathodic reactions in the electrodeposition of cobalt-molybdenum alloy. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2010. 4. P. 401-410. doi: 10.1134/S1023193510040051.
15. Yar-Mukhamedova G., Sakhnenko N., Koziar M. Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies. *Applied Surface Science*. 2017. № 421. P. 68-76. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.196.
16. Mikhailov I. F., Baturin A. A., Mikhailov A. I., Fomina L. P. Perspectives of development of X-ray analysis for material composition. *Functional materials*. 2016. 1. P. 5-14. doi: 10.15407/fm23.01.005.
17. Миронов В. Л. *Основы сканирующей зондовой микроскопии*. М.: Техносфера, 2005. 144 с.
18. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*. 2018. 445. P. 298-307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
- electrodeposition with iron group metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2012, no. 48, P. 491-520, doi: 10.3103/S1068375512060038.
7. Eliaz N., Gileadi E. Induced codepositio of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 2008, no. 42, P. 191-301, doi: 10.1007/978-0-387-49489-0_4.
8. Tsyntaru N., Dikumar A., Cesiulis H. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009, no. 48, P. 419-428, doi: 10.1007/s11106-009-9150-7.
9. Yar-Mukhamedova G., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*, 2018, no. 445 P. 298-307, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
10. Nenastina T. A., Ved' M. V., Proskurina V. O., Zyubanova S. I. Electrochemical deposition of Co-Mo-W and Co-Mo-Zr coatings from complex electrolytes. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry*. Kyiv., KNUUD 2019, P. 60-66.
11. Pavlatou E. A., Spirellis N. Vliyaniye usloviy impul'snogo osazhdeniya metalla na strukturu i svoystva nanokristallicheskih pokrytiy iz chistogo nikelya i nikelovykh kompozitov. [Influence of the conditions of pulsed metal deposition on the structure and properties of nanocrystalline coatings of pure nickel and nickel composites]. *Electrochemistry*, 2008, no. 6, pp. 802-811.
12. Yuan Xuetao et al. Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*, 2008, V. 202, Issue 9, P. 1895-1903, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.023.
13. Y. F. Shen et al. Mechanical properties of nanocrystalline nickel films deposited by pulse plating. *Surface and Coatings Technology*, 2008, V. 202, Issue 21, P. 5140-5145, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.05.027.
14. Kuznetsov V.V., Pshenichkina T.V. Kinetics of cathodic reactions in the electrodeposition of cobalt-molybdenum alloy. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, no. 4, P. 401-410, doi: 10.1134/S1023193510040051.
15. Yar-Mukhamedova G., Sakhnenko N., Koziar M. Ternary cobalt-molybdenum-zirconium coatings for alternative energies. *Applied Surface Science*, 2017, no. 421, P. 68-76, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.196.
16. Mikhailov I. F., Baturin A. A., Mikhailov A. I., Fomina L. P. Perspectives of development of X-ray analysis for material composition. *Functional materials*, 2016, No. 1, P. 5-14, doi: 10.15407/fm23.01.005.
17. Mironov V. L. *Osnovy skaniruyushchey zondovoy mikroskopii*. [The basics of scanning probe microscopy]. М., Tekhnosfera, 2005. 144 p.
18. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*, 2018, no. 445, P. 298-307, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.

References (transliterated)

Сведения об авторах (About authors)

Ненастіна Тетяна Олександрівна – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, доцент кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-6108-4023; e-mail: nenastina@ukr.net.

Tetiana Nenastina – Ph.D., Assoc. prof., The department of technology of road-construction materials and chemistry, Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-6108-4023; e-mail: nenastina@ukr.net.

Ведь Марина Віталіївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-5719-6284; e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

Marina Ved' – Dr. Sci., Prof., department of general and inorganic chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-5719-6284; e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

Сахненко Микола Дмитрович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-5525-9525; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Nikolai Sakhnenko – Dr. Sci., Prof., department of physical chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-5525-9525; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Проскуріна Валерія Олегівна – кандидат технічних наук, асистент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-4215-4190; e-mail: voproskurina@gmail.com.

Valeria Proskurina – Ph.D., assistant, department of general and inorganic chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-4215-4190; e-mail: voproskurina@gmail.com.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Ненастіна Т. О., Ведь М. В., Сахненко М. Д., Проскуріна В. О. Електрохімічне формування композиційних покриттів сплавами кобальту в імпульсному режимі. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 1 (3). С. 89-94. doi:10.20998/2413-4295.2020.03.12.

Please cite this article as:

Nenastina T., Ved' M., Sakhnenko M., Proskurina V. Electrochemical formation of composite coatings by cobalt alloys in a pulsed mode. *Bulletin of the National Technical University "KhPI"*. Series: New solutions in modern technology. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 1 (3), pp. 89-94, doi:10.20998/2413-4295.2020.03.12.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Ненастина Т. А., Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Проскуріна В. О. Электрохимическое формирование композиционных покрытий сплавами кобальта в импульсном режиме. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 1 (3). С. 89-94. doi:10.20998/2413-4295.2020.03.12.

АННОТАЦІЯ Електроосаждення композиційних сплавів тугоплавкими металами і цирконієм з кобальтом дозволяє отримувати покриття з унікальним поєднанням фізико-хімічних властивостей, недостижуваних при використанні інших методів нанесення. Варіюванням складу електроліту в гальваностатическому режимі не вдається отримувати якісні композиційні покриття з високим вмістом тугоплавких компонентів і виходом по току. В якості альтернативи запропоновано використання імпульсного режиму електролізу, що дозволяє удосконалити технологічний процес отримання композиційних покриттів. Підбір співвідношення тривалості імпульсу і паузи дозволяє уникнути введення дорогих добавок і соосаждати в сплав метали, які в гальваностатическому режимі отримати неможливо. Тому метою роботи було встановлення параметрів електрохімічного нанесення композиційних покриттів кобальту з тугоплавкими металами і цирконієм з нетоксичних електролітів імпульсним електролізом. Використання імпульсного режиму при співвідношенні тривалості імпульсу $1 \cdot 10^{-3} - 20 \cdot 10^{-3}$ с тривалості паузи $2 \cdot 10^{-3} - 20 \cdot 10^{-3}$ с і амплітуді катодної густоти струму $2 - 10$ А/дм² дозволяє отримувати композиційні сплави на основі кобальту з підвищеним вмістом цирконію, молибдена і вольфраму порівняно з стаціонарним режимом. Підвищення робочих густот струму призводить до збільшення вмісту тугоплавких металів в композиційних сплавах, що містять молибден, а також відбувається зменшення розміру зерна поверхневого шару сплаву Co-Mo-W_xO_y. На основі аналізу експериментальних досліджень встановлено залежності амплітуди струму і частоти імпульсів на вихід по струму і склад покриттів сплавів Co-Mo-W_xO_y, Co-W-ZrO₂ і Co-Mo-ZrO₂. Керування складом гальванічних сплавів Co-Mo-W_xO_y, Co-W-ZrO₂ і Co-Mo-ZrO₂ в достатньо широкому діапазоні концентрацій сплавообразуючих компонентів досягається варіюванням параметрів імпульсного електролізу, що дозволяє адаптувати технологію нанесення до потреб сучасного ринку.

Ключові слова: композиційні електролітичні покриття; тернарні сплави; частота; імпульсний режим; густина струму; вихід по струму

Надійшла (received) 08.02.2020