

М. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, Г. В. КАРАКУРКЧИ, Г. Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА

КЕРУВАННЯ СКЛАДОМ І ВЛАСТИВОСТЯМИ БІНАРНИХ І ТЕРНАРНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ВОЛЬФРАМВМІСНИХ ПОКРИВІВ

Встановлено вплив режимів електролізу на склад і морфологію поверхні бінарних Co(Fe)-W і тернарних Fe-Co-W сплавів. Доведено, що нанесені в імпульсному режимі покриття бінарними сплавами відрізняються більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні, меншим вмістом кисню і глобулярною морфологією. Це пояснюється особливостями електрокристалізації сплавів в умовах нестационарного електролізу: під час імпульсу відбувається відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} , а оксидів вольфраму – до оксидів вольфраму у проміжному ступені окиснення. В період паузи реалізуються процеси адсорбції реагентів, відновлення Fe^{2+} до металічного стану, хімічного відновлення проміжних оксидів вольфраму ад-атомами водороду та хімічна реакція вивільнення лігандів. Застосування імпульсного струму дозволяє осаджувати тернарні Fe-Co-W з більш рівномірною поверхнею і розширити діапазон вмісту тугоплавкого компоненту в сплаві, а вихід за струмом процесу підвищується практично вдвічі до 70–75 % порівняно із гальваностатичним. Показано, що за фазовим складом бінарні покриття є твердими розчинами вольфраму в α -Fe або α -Co, тоді як тернарний Fe-Co-W є аморфно-кристалічним і містить фази інтерметалідів Co_7W_6 і Fe_7W_6 , а також α -Fe та цементиту Fe_3C . Доведено можливість керування складом і морфологією поверхні вольфрамвмісних покриттів із залізом та/або кобальтом застосуванням різних режимів та параметрів електролізу – постійного та імпульсного струму з варіюванням густини струму, тривалості імпульсу/паузи. Імпульсний електроліз сприяє підвищенню вмісту тугоплавкого компоненту та ефективності електролізу. Електролітичні сплави переважають за мікротвердістю основу зі сталі у 3–4 рази, причому підвищення вмісту вольфраму забезпечує підвищення механічних характеристик, за рахунок утворення інтерметалідів та аморфної структури покриттів. За показниками покриття сплавами Co(Fe)-W і Fe-Co-W можуть ефективно використовуватись для зміцнення поверхонь зі сталі та чавуну, а також у ремонтних технологіях для відновлення спрацьованих деталей з наданням поверхні підвищених фізико-механічних властивостей.

Ключові слова: електролітичні сплави, імпульсний електроліз, вольфрамвмісні покриття, морфологія поверхні, мікротвердість.

Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, А. В. КАРАКУРКЧИ, Г. Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА

УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ БИНАРНЫХ И ТЕРНАРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

Установлено влияние режимов электролиза на состав и морфологию поверхности бинарных Co (Fe)-W и тернарных Fe-Co-W сплавов. Доказано, что нанесенные в импульсном режиме покрытия бинарными сплавами отличаются более равномерным распределением компонентов по поверхности, меньшим содержанием кислорода и глобулярной морфологией. Это объясняется особенностями электрокристаллизации сплавов в условиях нестационарного электролиза: во время импульса происходит восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , оксидов вольфрама до оксидов вольфрама в промежуточной степени окисления. В период паузы реализуются процессы адсорбции реагентов, восстановление Fe^{2+} до металлического состояния, химического восстановления промежуточных оксидов вольфрама ад-атомами водорода и химическая реакция высвобождения лигандов. Применение импульсного тока позволяет осажждать тернарные покрытия Fe-Co-W с более равномерной поверхностью и расширить диапазон содержания тугоплавкого компонента в сплаве, а выход по току процесса повышается почти в два раза до 70–75 % по сравнению с гальваностатическим. Показано, что по фазовому составу бинарные покрытия являются твердыми растворами вольфрама в α -Fe или α -Co, тогда как тернарный Fe-Co-W является аморфно-кристаллическим и содержит фазы интерметаллидов Co_7W_6 и Fe_7W_6 , а также α -Fe и цементита Fe_3C . Доказана возможность управления составом и морфологией поверхности вольфрамсодержащих покрытий с железом и / или кобальтом применением различных режимов и параметров электролиза – постоянного и импульсного тока с варьированием плотности тока, длительности импульса/паузы. Импульсный электролиз способствует повышению содержания тугоплавкого компонента и эффективности электролиза. Электролитические сплавы превосходят по микротвердости основу из стали в 3–4 раза, а повышение содержания вольфрама обеспечивает повышение механических характеристик за счет образования интерметаллидов и аморфной структуры покрытий. По показателям покрытия сплавами Co(Fe)-W и Fe-Co-W могут эффективно использоваться для упрочнения поверхностей из стали и чугуна, а также в ремонтных технологиях для восстановления изношенных деталей с приданием поверхности повышенных физико-механических свойств.

Ключевые слова: электролитические сплавы, импульсный электролиз, вольфрамсодержащие покрытия, морфология поверхности, микротвердость.

N. D. SAKHNENKO, M. V. VED', I. Y. YERMOLENKO, A. V. KARAKURKCHI, G. SH. YAR-MUKHAMEDOVA

CONTROL OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF BINARY AND TERNARY ELECTROLYTIC TUNGSTEN CONTAINING COATINGS

The influence of electrolysis regimes on the composition and morphology of the surface of binary Co (Fe)-W and ternary Fe-Co-W alloys has been established. It has been proven that coatings with binary alloys deposited in a pulse mode are distinguished by a more uniform distribution of components over the surface, a lower oxygen content and globular morphology. This is explained by the peculiarities of electrocrystallization of alloys under non-stationary electrolysis conditions: during a pulse, Fe^{3+} is reduced to Fe^{2+} , tungstates to oxides of tungsten in an intermediate oxidation state. During the pause, the processes of adsorption of reagents, the reduction of Fe^{2+} to the metallic state, the chemical reduction of intermediate tungsten oxides by hydrogen atoms and the chemical reaction of ligand release are realized. The use of pulsed current allows precipitating Fe-Co-W ternary coatings with a more uniform surface and extends the range of the content of the refractory component in the alloy, and the process current efficiency rises almost twice to 70–75 % compared to galvanostatic. By the phase composition, binary coatings are shown to be solid solutions of tungsten in α -Fe or α -Co, while the ternary Fe-Co-W is amorphous-crystalline and contains the phases of Co_7W_6 and Fe_7W_6 intermetallic compounds, as well as α -Fe and Fe_3C cementite. The possibility of controlling the composition and morphology of the surface of tungsten-containing coatings with iron and / or cobalt using various modes and parameters of electrolysis – direct and pulsed current with varying current density, pulse / pause duration has been proved. Pulsed electrolysis contributes to the increase in the content of the refractory component and

© М.Д. Сахненко, М.В. Вєдь, І.Ю. Єрмоленко, Г.В. Каракуркчі, Г.Ш. Яр-Мухамедова, 2019

the efficiency of electrolysis. Electrolytic alloys surpass the base of steel in microhardness by a factor of 3–4, and an increase in the content of tungsten provides an increase in mechanical characteristics due to the formation of intermetallic compounds and an amorphous structure of coatings. In terms of coating performance, Co(Fe)-W and Fe-Co-W alloys can be effectively used to strengthen surfaces made of steel and cast iron, as well as in repair technologies for restoring worn parts with giving the surface enhanced physical and mechanical properties.

Keywords: electrolytic alloys, pulse electrolysis, tungsten-containing coatings, surface morphology, microhardness.

Вступ. Електрохімічне осадження сплавів є важливим і перспективним напрямом гальванотехніки за декількома ознаками. По-перше, перелік металів, які можна виділити з водних розчинів, досить обмежений, тому електролітичні сплави набувають все більшого значення. По-друге, завдяки поєднанню цінних якостей індивідуальних металів покриття сплавами надають поверхні виробів різноманітні фізико-хімічні та фізико-механічні властивості, рівень яких можна доволі просто варіювати. По-третє, в поточний час у світовій практичній гальванотехніці спостерігається майже безальтернативний перехід до багатокомпонентних і синергетичних сплавів, яким притаманне нададигне посилення функціональних властивостей по відношенню до сплавотвірних компонентів. Серед практично важливих сплавів чільне місце посідають електролітичні композиції, утворені металами тріади заліза (залізо, кобальт і нікель) [1, 2], а також їх сплави з тугоплавкими металами, в першу чергу вольфрамом і молібденом [3–7]. Одна з причин такої уваги полягає в тому, що індивідуальні покриття тугоплавкими металами з водних розчинів отримати неможливо, тоді як з металами родини заліза вони можуть співосаджуватися у різноманітні сплави [8–11].

Однак при нанесенні окреслених сплавів на сталеві підкладки, а особливо при цілеспрямованому формуванні покриттів із заданими властивостями необхідно визначити важелі впливу і керування кількісним і фазовим складом, морфологією і рельєфом поверхні гальванічних осадів, що є найважливішими чинниками функціональності [12–14]. Безсумнівно, що склад електролітів, їх кислотність [15], а особливо співвідношення концентрацій компонентів [16, 17], є серед низки таких факторів. Склад електродноактивних частинок, які розряджаються на катоді, суттєво залежить від кислотності електроліту, яка впливає не тільки на ступінь протонування лігандів та їх склад [18], а й на імовірність полімеризації монооксометалатів [19, 20]. Окремого врахування потребує оцінка можливості утворення в розчині гетероядерних комплексних сполук варійованого складу, в яких оксополуки, зокрема і вольфраму, відіграють роль не тільки комплексотвірників завдяки високій акцепторній ємності металу в ступеню окиснення +6, а й лігандів, що обумовлено донорними властивостями кисню (-2).

Наприклад в роботі [21] показано, що підвищення концентрації лігандів у розчині при фіксованому вмісті катіонів Fe^{3+} і/або Co^{2+} очікувано приводить до зростання рН електроліту. Відповідне депротонування лігандів, яке відбувається при залуженні розчину, сприяє утворенню моно-оксометалатів і більш міцних комплексів, що в свою чергу підвищує імовірність утворення електродноактивних частинок, з яких метали і співосаджуються у сплав.

Також встановлено, що на склад і морфологію, а, отже, на властивості покриттів, впливають не тільки концентрації сплавотвірних компонентів та їх співвідношення, а й вміст лігандів в електроліті, а саме їх нестача або надлишок відносно сумарної концентрації комплексотвірників. Показано, що зі збільшенням концентрації ліганду покриття закономірно збагачуються тугоплавким компонентом.

Таким чином, раціональний вибір концентрацій компонентів електроліту, їх співвідношення і робочих інтервалів рН ґрунтується на врахуванні всієї сукупності іонних реакцій у водних розчинах. Концентраційні межі слід також визначати за результатами дослідження кінетичних закономірностей катодних реакцій, оскільки відновлення компонентів сплаву, як показано в роботі [22], відбувається конкурентно. Зокрема за концентраційним критерієм X_c і уявним порядком реакції по конкретному виду іонів p_i уточнюють раціональне співвідношення концентрацій оксометалатів і катіонів основного металу в електроліті. Дійсно, якщо вірогідність включення оксометалатів до гетероядерного комплексу використовувати як параметр оптимізації, то, наприклад, домінанта концентрації молібдатів над вольфраматами прогнозовано приведе до перемоги перших у конкуренції за місце у частинках $[\text{FeHCitWO}_4]^-$. Підтвердженням тому, зокрема, служать від'ємні p_i по вольфрамат-іонам [22, 23]. У протилежному випадку підвищення концентрації вольфраматів сприяє утворенню комплексів за їх участю, що є передумовою зростання вмісту вольфраму у відповідних електролітичних сплавах. Втім, це підвищення має бути обмеженим з огляду на імовірність ди- або полімеризації оксометалатів. Наприклад, раціональне співвідношення концентрацій компонентів в електроліті для осадження сплаву Fe-W встановлено як $c(\text{Fe}^{3+}):c(\text{Cit}^{3-}):c(\text{WO}_4^{2-})=1:1,5:0,3$. Порушення цього співвідношення в бік підвищення вмісту вольфрамат-іонів призводить до утворення $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ і відповідних комплексів $[\text{FeW}_2\text{O}_7\text{HCit}]^-$, що спричиняє гальмування катодного відновлення вольфраму [22–24].

Енергетичними факторами впливу на імовірність співосадження металів різної валентності є, безсумнівно, режим електролізу (стаціонарний, імпульсний, програмований) і густина струму поляризації [13, 25–28]. Головним інструментом будь-якої поляризації безсумнівно є густина струму, оскільки змінення її у визначеному діапазоні дозволяє збагачувати покриття тим або іншим компонентом. Використання робочих густин струму вищих за граничний по відношенню до сплавотвірних металів веде до інтенсифікації суміщеної реакції виділення водню, знижує вихід за струмом цільової реакції та якість покриттів. Отже, густина катодного струму, разом з кількісним складом електроліту, є ключовим важелем керування

маршрутом електрохімічного процесу і, відтак, складом і морфологією покриву, що формується. Проведені дослідження [29] довели, наприклад, що застосування імпульсного електролізу сприяє підвищенню ефективності процесу одержання тернарного сплаву Co-Mo-W варійованого складу і зростанню виходу за струмом до 70–75 %. Означені ефекти досягаються за рахунок декількох взаємопов'язаних чинників: по-перше, підвищення густини струму в імпульсі відносно гальваностатичного режиму створює умови для досягнення більш негативних потенціалів відновлення вольфраму. По-друге, переривання поляризації під час паузи сприяє більш повному перебігу хімічних реакцій у при електродному шарі, стадій дифузії, адсорбції/десорбції електродноактивних частинок і продуктів електрохімічних реакцій, які є складовими загального катодного процесу. Крім того, під час паузи можливий перебіг не тільки хімічного відновлення проміжних оксидів тугоплавкого металу адсорбованими атомами водню, а й релаксація осадів і поверхнева дифузія зародків, дислокацій тощо, що забезпечує одержання якісних катодних осадів. Ці результати збігаються з даними інших авторів [30–36], що доводить їх достовірність і справедливість.

Мета даної роботи полягає в узагальненні інформації щодо впливу режимів електролізу на склад і морфологію поверхні та механічні властивості електролітичних бінарних сплавів Co(Fe)-W і тернарного Fe-Co-W.

Методика експерименту. Покриви сплавами наносили на підкладки зі сталі Ст.3. Підготовчі операції по обробці поверхні зразків проводили за загально прийнятою методикою [3]. Покриви Co(Fe)-W і Fe-Co-W наносили з електроліту складу, моль/дм³: феруму (III) сульфат 0,1–0,15 або/та кобальту сульфат 0,15–0,2, натрію вольфрамат 0,04–0,06, натрію цитрат 0,3–0,4, натрію сульфат 0,1 і боратна кислота 0,1; рН підтримували на рівні 3–4 додаванням сульфатної кислоти або натрію гідроксиду.

Електроліз у гальваностатичному режимі проводили у скляній комірці за двохелектродною схемою з використанням радіально розташованих нерозчинних анодів з нержавіючої сталі марки X18H10T або складених розчинних анодів при варіюванні густини струму 2–5 А/дм² від стабілізованого джерела постійного струму Б5-47. Співвідношення площі катода і анода забезпечували у межах 1 : (5–7), об'ємну густину струму підтримували на рівні 2 А/дм³. Імпульсний електроліз проводили від потенціостату IC-Pro при густинах струму 3–8 А/дм² та тривалості імпульс/пауза (10–20)/(20–50) мс.

Хімічний склад одержаних покривів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ», що мав відносно стандартне відхилення 10⁻³–10⁻². Аналіз проводили мінімум у 3 точках з наступним усередненням отриманих значень. Похибка визначення вмісту компонентів становила ± 1 мас %. Для верифікації результатів проводили енергодисперсійну рентгено-

ську спектроскопію із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350 (збудження рентгеновського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 keV), інтегрованого в систему сканівного електронного мікроскопа (СЕМ). Морфологію поверхні досліджували за допомогою СЕМ ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували реєстрацією вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком, що дозволило робити вимірювання з високою роздільною здатністю і контрастністю. Обробку зображення проводили із застосуванням програмного середовища SmartSEM.

Мікротвердість зразків визначали відповідно до ДСТУ ISO 6507-1:2007 на приладі ПМТ-3 методом ідентування алмазної піраміди з кутом при вершині 136° і подальшого розрахунку значення мікротвердості за розмірами відбитків діагоналей піраміди на поверхні зразка. Навантаження на індентор складало 100 г, час витримування при вдавлюванні 6 с. Похибка дослідження мікротвердості за Віккерсом становить ±5 % [37].

Результати та їх обговорення. Аналіз складу і морфології бінарних покривів свідчить, що разом з основними компонентами – залізом і вольфрамом (рис. 1), вони містять значну кількість кисню. При цьому слід констатувати нерівномірний розподіл компонентів сплаву по поверхні покривів, осаджених на постійному струмі: на виступах рельєфу відзначається підвищений вміст металів, а в упадинах – кисню (рис. 1, а).

Такий концентраційний профіль обумовлений декількома причинами: по-перше, підвищена густина струму на виступах покриву забезпечує його збагачення металами, в той час як в упадинах при низьких густинах струму повне відновлення оксометаллатів ускладнено, а, отже, до складу осадів можуть включатися проміжні оксиди тугоплавкого елементу. По-друге, процеси адсорбції / десорбції і дифузії, як і хімічні стадії дисоціації поверхневих комплексів, які ускладнюють брутто-процес електрохімічного сплавотворення, протікають зі свідомо більшою швидкістю на виступах рельєфу, а в упадинах можуть залишатися оксосполуки компонентів електроліту.

Покриви Fe-W, осаджені в імпульсному режимі з електролітів аналогічного складу, відрізняються більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні та вдвічі меншим вмістом кисню (рис. 1, б), що пояснюється особливостями електрокристалізації сплавів в умовах нестационарного електролізу. Під час імпульсу відбувається відновлення Fe³⁺ до Fe²⁺, оксовольфраматів до оксидів у проміжному ступені окиснення. В період паузи реалізуються процеси адсорбції реагентів, відновлення Fe²⁺ до металічного стану, хімічного відновлення проміжних оксидів вольфраму атомами водню та хімічна реакція вивільнення лігандів. Отже, застосування режиму програмованого електролізу дозволяє одержувати більш рівномірні покриви за рахунок прискорення уповільнених хімічних стадій та розряду сплавотвірних металів.

Спостережувані тенденції зберігаються і при електроосадженні сплаву Co-W в імпульсному та гальваностатичному режимах, але на відміну від Fe-W, морфологія поверхні покриттів Co-W суттєво залежить від вмісту тугоплавкого металу і стає більш глобулярною з підвищенням відсотку вольфраму (рис. 2).

Цікавим є процес сумісного осадження заліза і кобальту з вольфрамом та аналіз властивостей відповідних тернарних сплавів, оскільки в таких сплавах кобальт замінюють на менш дефіцитне залізо. Питання впливу вмісту компонентів на функціональні властивості покриттів набуває в такому випадку особливої актуальності. Осаджені в стаціонарному режимі покриття Fe-Co-W містять не повністю відновлені оксиди вольфраму, а поверхні вкрита сфероїдами з розмірами зерен 2–6 мкм (рис. 3, а).

Застосування імпульсного струму дозволяє осаджувати покриття з більш рівномірною поверхнею (рис. 3, б) і підвищити вміст тугоплавкого компоненту в сплаві. Ефективність процесу зростає практично удвічі при застосуванні уніполярного імпульсного струму, порівняно з гальваностатичним (45 %): при густині струму 3 А/дм² вихід за струмом становить 70–75 %, а при 4 А/дм² – 63–68 %. Незважаючи на зменшення відсотку вольфраму у тернарному сплаві порівняно із бінарними Fe-W і Co-W, поверхня покриттів залишається рівномірно глобулярною.

За фазовим складом бінарні покриття є твердими розчинами вольфраму в α-Co або α-Fe [3, 23], тоді як тернарний Fe₅₄-Co₃₆-W₁₀ є аморфно-кристалічним і містить фази інтерметалідів Co₇W₆ і Fe₇W₆, а також α-Fe та цементиту Fe₃C. Саме фази Co₇W₆, Fe₇W₆, Fe₃C є передумовою підвищення мікротвердості покриттів.

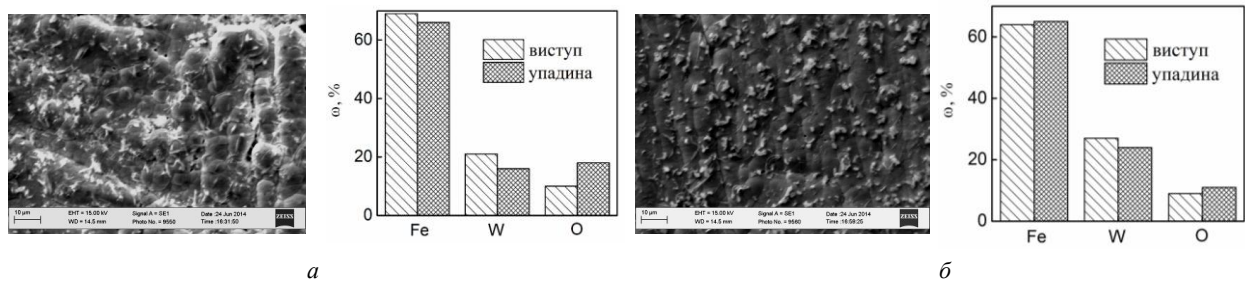


Рисунок 1 – Вплив режимів електролізу на морфологію та склад покриттів Fe-W: а – гальваностатичний, б – імпульсний при $t_i/t_{on} = 10/20$ мс. Збільшення $\times 1000$

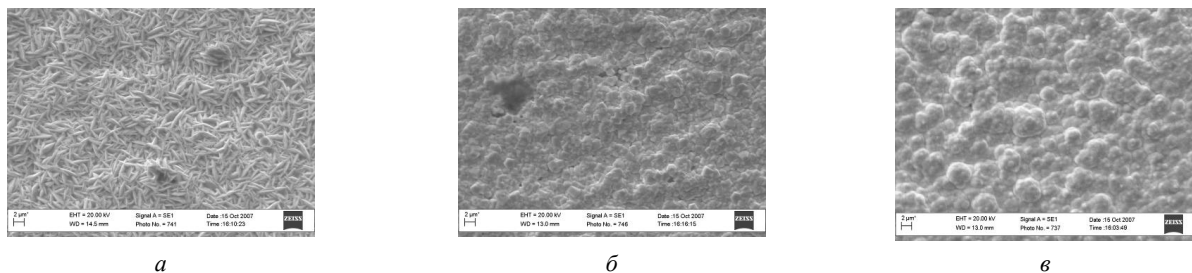


Рисунок 2 – Морфологія осаджених імпульсним струмом покриттів сплавами Co-W з вмістом вольфраму, мас %: а – 11, б – 38, в – 55. Збільшення 2000

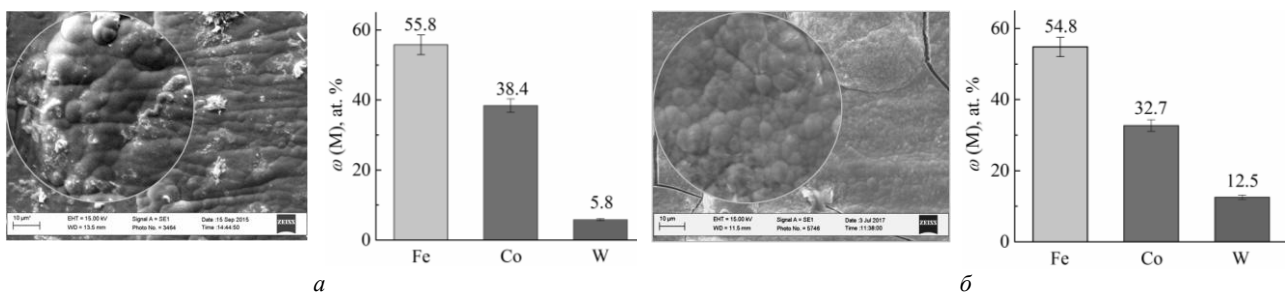


Рисунок 3 – Морфологія і склад ω (у перерахунку на метал, ат. %) покриттів Fe-Co-W, осаджених в режимах: а – гальваностатичний $i = 3$ А/дм²; б – імпульсний $i = 5$ А/дм², імпульс/пауза = 20/20 мс

Аналіз результатів дослідження дозволяє констатувати, що використання імпульсного струму сприяє підвищенню вмісту вольфраму в усіх сплавах, забезпечує утворення глобулярної поверхні, більш рівномірної за рельєфом і складом порівняно із гальваностатичним електролізом.

Мікротвердість потрійних сплавів Fe-Co-W

закономірно перевершує бінарні Co(Fe)-W незалежно від режимів електролізу, і є в 3–4 рази вищою за мікротвердість сталеві підкладки (рис. 4) та на 15–20 % мікротвердість бінарних сплавів завдяки утворенню інтерметалідів кобальту і заліза з вольфрамом. Показово, що як бінарні Co(Fe)-W, так і тернарні Fe-Co-W покриття, нанесені в імпульсному

режимі, характеризуються більш високими показниками мікротвердості за рахунок вищого вмісту легуючих компонентів, більш досконалого рельєфу поверхні та меншій кількості адсорбованих домішок. Показники мікротвердості наведених сплавів збігаються з результатами інших авторів [38, 39], які досліджували молібден-вольфрамвмісні бінарні і тернарні системи. Отже застосований авторами підхід до формування вольфрамвмісних покриттів з металами родини заліза у різних режимах електролізу є цілком виправданим і корисним.

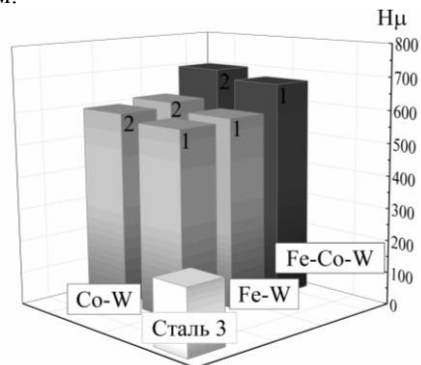


Рисунок 5 – Мікротвердість підкладки зі сталі, покриттів Fe-W, Co-W і Fe-Co-W, осаджених:

1 – постійним струмом, 2 – імпульсним струмом

Наведені результати висвітлюють важливий аспект можливості застосування режимів поляризації для керування складом і морфологією тонкоплівкових покриттів з метою отримання заданого рівня функціональних властивостей поверхні традиційних конструкторських матеріалів, зокрема нелегованих сталей. Продовження досліджень буде спрямовано на оптимізацію параметрів електролізу і створення технологічних модулів нанесення сплавів металів родини заліза з тугоплавкими елементами.

Роботу виконано за підтримки гранту Казахського національного університету ім. Аль-Фарабі за проектом AP05130069 «Разработка нанотехнологии синтеза функциональных гальванических покрытий для комплекующих электрооборудования».

Висновки. Доведено можливість керування складом і морфологією поверхні вольфрамвмісних покриттів із залізом та/або кобальтом застосуванням різних режимів та параметрів електролізу – постійного та уніполярного імпульсного струму з варіюванням густини струму, тривалості імпульсу/паузи. Імпульсний електроліз сприяє підвищенню вмісту тугоплавкого компоненту та ефективності електролізу до 60–85 %. Електролітичні сплави переважають за мікротвердістю основу зі сталі у 3–4 рази, а причому підвищення вмісту вольфраму забезпечує підвищення механічних характеристик, за рахунок утворення інтерметалідів та аморфної структури покриттів. За показниками покриття сплавами Co(Fe)-W і Fe-Co-W можуть ефективно використовуватись для зміцнення поверхонь зі сталі та чавуну, а також у ремонтних технологіях для відновлення спрацьованих деталей з наданням поверхні підвищених фізико-механічних властивостей.

References (transliterated)

- Hanafi I., Daud A.R., Radiman Sh. Potentiostatic Electrodeposition of Co-Ni-Fe Alloy Particles Thin Film in a Sulfate Medium, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2017, vol. 35, no 1, pp. 1–12 <https://doi.org/10.4152/pea.201701001>.
- Cesiulish H., Budreikaz A. Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate Solutions. *Materials science*, 2010, vol. 16, no 11, pp. 52–56.
- Ved M., Sakhnenko N., Bairachnaya T., Tkachenko N. Structure and properties of electrolytic cobalt-tungsten alloy coatings, *Functional materials*. 2008, vol. 15, no 4, pp. 613–617.
- 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, no10, pp. 1942–1947.
- Tsyntsar N.I., Bobanova Zh.I., Kroitoru D.M. Effect of a multilayer structure and lubrication on the tribological properties of coatings of Fe-W alloys. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 46, pp. 538–546. <https://doi.org/10.3103/S1068375510060025>.
- Subramania A., Priya A.R., Muralidharan V.S. Electrocatalytic cobalt-molibdenum alloy deposits, *Int.J.Hydrogen Energy*, 2007, vol.32, no 14, pp. 2843–2847. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.027>.
- Tsyntsar N., Cesiulish H., Donten M. Et al. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, 48(6), 491–520. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060038>.
- Mardani R., Shahmirzaee H., Mohammad H., Vahdani R. Electrodeposition of Ni₃₂Fe₄₈Mo₂₀ and Ni₅₂Fe₃₃W₁₅ alloy film on Cu microwire from ionic liquid containing plating bath. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 324, pp. 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.087>.
- Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Pshenichkina T.V. Electrodeposition of iron-molybdenum alloy from ammonia-citrate electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012, vol. 48, no 11, pp. 1107–1112. <https://doi.org/10.1134/S1023193512110109>.
- 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 macrodistribution of the deposition rates, the structure, and the mechanical properties *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 46, pp. 206–212. <https://doi.org/10.3103/S1068375510030026>.
- Sidel'nikova S.P., Volodina G.F., Grabko D.Z., Dikumar A.I. Electrochemical obtaining of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: composition, structure, and micromechanical properties, *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2007, vol. 43, no 6, pp. 425 – 430. <https://doi.org/10.3103/S1068375507060038>.
- Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N.D., Ved' M.V. et al. Surface analysis of Fe-Co-Mo electrolytic coatings, 2017 4th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2017), *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, V. 213, 012019. doi:10.1088/1757-899X/213/1/012019.
- Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Ermolenko I.Yu. et al. Design, Synthesis, and Diagnostics of Functional Galvanic Coatings Made of Multicomponent Alloys. *Materials Science*, 2017, vol. 53, no 5, pp. 680–686. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0009-7>.
- Yapontseva, Y.S., Dikumar, A.I. & Kyblanovskii, V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 50pp. 330–337. <https://doi.org/10.3103/S1068375514040139>.
- Gomez E., Pellicer E., Vallés E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. *J. Electroanalytical Chemistry*, 2003, vol. 556, pp. 137–145. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00339-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00339-5).
- Prasad S., Marinho F.A., Santana F.S.M. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2000, vol.17, no 4-7, pp.423–432 <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322000000400007>.
- Gomez E., Pellicer E., Alcobe X., Valles E. Properties of Co–Mo coating obtained by electrodeposition at pH 6.6. *J. Solid State Electrochemistry*, 2004, vol. 8, pp. 497–504. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0495-z>.

18. Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikuser A.I. Role of Complexation in Forming Composition of Co–W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 50, no 1, pp. 9-17. <https://doi.org/10.3103/S106837551401013X>.
19. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of Metal ion Complexes. – London: –The chemical society, 1971. – 865 p.
20. Bednar A.J., Jones W.T., Boyd R.E. et al. Geochemical parameters influencing tungsten mobility in soils. *Journal of Environmental Quality*, 2008, vol. 37, no 1, pp. 229-233. doi: 10.2134/jeq2007.0305.
21. Yermolenko I.Y., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Y.I. Composition, morphology, and topography of galvanic coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo, *Nanoscale research letters*, 2017, vol. 12, no 1, 352. doi: 10.1186/s11671-017-2128-3.
22. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Karakurkchi A.V. et al. The electrochemical behavior of Fe^{3+} - WO_4^{2-} - Cit^{3-} and Fe^{3+} - MoO_4^{2-} - WO_4^{2-} - Cit^{3-} systems. *Issues of Chemistry and Chemical Technology* (Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii), 2017, no 2, pp. 4-14.
23. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D. et al. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten. *Functional Materials*, 2015, vol. 22, no 2, pp. 181-187. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/fm22.02.181>.
24. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Karakurkchi H.V. et al. Functional Properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W Galvanic Alloys, *Materials science*, 2016, vol. 51, no 5, pp.701-710. DOI: 10.1007/s11003-016-9893-5.
25. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. Electrodeposition and Properties of Ni–W, Fe–W and Ni–Fe–W Amorphous Alloys. A Comparative Study. *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, pp. 3389-3396. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00437-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00437-0).
26. Belevskii, S.S., Kosova, A.P., Yushchenko, S.P. et al. Changes in the properties of a citrate electrolyte used to manufacture cobalt-tungsten coatings. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, vol. 47, 4. <https://doi.org/10.3103/S1068375511010044>.
27. Zieliński M., Miękoś E. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of Co–Mo–W alloys. *J. Applied Electrochemistry*, 2008, vol. 38, 1771. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9628-x>.
28. Tsytsaru 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, no 19-20, pp. 4262–4369. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.036>.
29. 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, vol. 445, pp.298-307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
30. Esther P., Kennady J., Saravanan P., Venkataehalam T. Structural and Magnetic Properties of Electrodeposited Ni-Fe-W Thin Films. *Journal of Non-Oxide Glasses*, 2009, vol. 1, no 3, pp. 301-309.
31. Kublanovskii V.S., Yapontseva Yu.S., Troshchenkov Yu.N. et al. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys. *Russian J. Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 8, no 3, pp. 440-444. DOI: 10.1134/S1070427210030134.
32. 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, no7, pp. 2188-2200.
33. 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, no5, pp. 588–594. <https://doi.org/10.1134/S2070205109050165>.
34. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni–Mo Alloys. *J. Electrochem Soc.*, 1996, vol.143, no 3, pp. 893–898. DOI: 10.1149/1.1836554.
35. Sun S., Bairachna T., Podlaha E.J. Induced Codeposition Behavior of Electrodeposited NiMoW Alloys. *J. of Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no 10, D434-D440; doi:10.1149/2.014310jes
36. Podlaha E.J., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol.144, pp. 1672-1680. DOI: 10.1149/1.1837658.
37. McCall J. Interpretive techniques for microstructural analysis. New York-London, Springer Science & Business Media Press, 2012. 202 p.
38. Bobanova Zh.I., Dikuser A.I., Cesiulis H. et al. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate-ammonia solutions. *Russian J. Electrochemistry*, 2009, vol. 45, no 8, pp. 895-901. <https://doi.org/10.1134/S1023193509080096>.
39. Tsytsaru N., Dikuser A., Cesiulis H. et al. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009, no48, pp. 419-428. <https://doi.org/10.1007/s11106-009-9150-7>.

Надійшла (received) 18.08.19.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Nikolay) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків, тел.: (050) 289–89–97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Ведь Марина Віталіївна (Ведь Марина Витальевна, Ved' Maryna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: (050) 161–80–36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

Ермоленко Ірина Юріївна (Ермоленко Ирина Юрьевна, Yermolenko Iryna) – доктор технічних наук, старший дослідник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник науково-дослідної лабораторії, Харків, тел.: (050) 302-05-34, e-mail: kirilesha72@gmail.com

Каракуркчі Ганна Володимирівна (Каракуркчи Анна Владимировна, Karakurkchi Ann) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», начальник навчального відділу Військового інституту танкових військ, Харків; тел.: (063) 417–35–44, e-mail: anuyutikukr@gmail.com.

Яр-Мухамедова Гульмира Шарифівна (Яр-Мухамедова Гульмира Шарифовна, Yar-Mukhamedova Gulmira) – доктор фізико-математичних наук, професор, Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі, професор кафедри фізики твердого тіла, Алмати, тел.: +7(701) 484–74–94, e-mail: Gulmira.Yar-Muhamedova@kaznu.kz.