

*Т. О. НЕНАСТИНА, М. В. ВЕДЬ, В. О. ПРОСКУРИНА*

### СКЛАД І МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИВІВ CO-W-ZRO<sub>2</sub>

Доведено можливість електросинтезу і керування складом і морфологією поверхні композиційних електролітичних покриттів кобальту з тугоплавкими металами варіюванням густини імпульсного струму. Композити на основі кобальту, осаджені на підкладку з міді з білігандних цитратно-пірофосфатних електролітів при густині імпульсного струму 4 А/дм<sup>2</sup>, відрізняються розгалуженою поверхнею і більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні, підвищеним вмістом вольфраму, що майже у 5 разів переважає покриття, осаджені при 10 А/дм<sup>2</sup>, та зниженням відсотку кисню удвічі (до 5,5 %). Це пояснюється гальмуванням реакції виділення газоподібного водню та участю ад-атомів водню у хімічному відновленні проміжних оксидів вольфраму до металу під час переривання поляризації. Покриття, осаджені із застосуванням імпульсного струму, можна вважати композитами складу Co-W-ZrO<sub>2</sub>, в яких оксидна фаза утворюється безпосередньо в електродному процесі як інтермедіат неповного відновлення вольфраматів. Топографія плівок відрізняється наявністю зерен еліптичної і сферичної форми з розмірами кристалітів 80 – 180 нм. На основній поверхні зустрічаються виступи (крупні зерна) діаметром 1 – 3 мкм. Фрактальна розмірність поверхні становить 2,77, що свідчить про 3D механізм росту кристалів при формуванні покриття. За параметрами шорсткості поверхні *Ra* і *Rq* покриття відносяться до 9 класу шорсткості. За фазовим складом композити є переважно аморфними матеріалами, які містять нанокристалічний кобальт та інтерметаліди Co<sub>3</sub>W і Zr<sub>3</sub>Co. Завдяки кількісному і фазовому складу, морфології і фрактальності поверхні мікротвердість і корозійна стійкість систем Co-W-ZrO<sub>2</sub>, одержаних за густини струму 4 А/дм<sup>2</sup>, на 20 % перевищують параметри покриттів, одержаних при 10 А/дм<sup>2</sup>, і у 3 рази переважає відповідні характеристики підкладки.

**Ключові слова:** композиційні електролітичні покриття, імпульсний електроліз, вольфрам, кобальт, цирконій, фрактальний аналіз поверхні.

*Т. А. НЕНАСТИНА, М. В. ВЕДЬ, В. О. ПРОСКУРИНА*

### СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ CO-W-ZRO<sub>2</sub>

Доказана возможность электросинтеза и управления составом и морфологией поверхности композиционных электролитических покрытий кобальта с тугоплавкими металлами варьированием плотности импульсного тока. Композиты, осажденные на медную подложку из билигандных цитратно-пирофосфатных электролитов при плотности импульсного тока 4 А/дм<sup>2</sup>, отличаются развитой поверхностью и более равномерным распределением компонентов по поверхности, повышенным содержанием вольфрама, почти в 5 раз превосходящим покрытия, осажденные при 10 А/дм<sup>2</sup>, и снижением процента кислорода вдвое (до 5,5%). Это объясняется торможением реакции выделения газообразного водорода и участием ад-атомов водорода в химическом восстановлении промежуточных оксидов вольфрама до металла при прерывании поляризации. Покрытия, полученные с использованием импульсного тока, можно считать композитами состава Co-W-ZrO<sub>2</sub>, в которых оксидная фаза образуется непосредственно в электродном процессе как интермедіат неполного восстановления вольфраматов. Топография пленок отличается наличием зерен эллиптической и сферической формы с размерами кристаллитов 80 – 180 нм. На основной поверхности встречаются выступы (крупные зерна) диаметром 1 – 3 мкм. Фрактальная размерность поверхности составляет 2,77, что свидетельствует о 3D механизме роста кристаллов при формировании покрытия. По параметрам шероховатости поверхности *Ra* и *Rq* покрытия относятся к 9 классу шероховатости. По фазовому составу композиты представляют собой преимущественно аморфные материалы, в состав которых входят нанокристаллический кобальт и интерметаллиды Co<sub>3</sub>W и Zr<sub>3</sub>Co. Благодаря количественному и фазовому составу, морфологии и фрактальности поверхности микротвердость и коррозионная стойкость систем Co-W-ZrO<sub>2</sub>, осажденных при плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup>, на 20% превышают параметры покрытий, полученных при 10 А/дм<sup>2</sup>, и в 3 раза превышает соответствующие характеристики подложки.

**Ключевые слова:** композиционные электролитические покрытия, импульсный электролиз, вольфрам, кобальт, цирконий, фрактальный анализ поверхности.

*Т. О. НЕНАСТИНА, М. В. ВЕДЬ, В. О. ПРОСКУРИНА*

### COMPOSITION AND SURFACE MORPHOLOGY OF COMPOSITE ELECTROLYTIC COATINGS CO-W-ZRO<sub>2</sub>

The possibility of electrosynthesis and control of the composition and surface morphology of the composite electrolytic coatings of cobalt with refractory metals by varying the pulse current density has been proved. Composites deposited on copper substrate from bilingand citrate-pyrophosphate electrolytes at 4 А/дм<sup>2</sup> are distinguished by a developed surface and a more uniform distribution of components on the surface, increased tungsten content, almost 5 times higher than coatings deposited at 10 А/дм<sup>2</sup>, and a half reduction in oxygen percentage (up to 5.5%). This is explained by the inhibition of the hydrogen gas evolution reaction and the participation of hydrogen ad-atoms in the chemical reduction of intermediate tungsten oxides to metal when polarization is interrupted. Coatings obtained using pulsed current can be considered as composites of the composition Co-W-ZrO<sub>2</sub>, in which the oxide phase is formed directly in the electrode process as an intermediate for the incomplete reduction of tungstates. The topography of the films is characterized by the presence of grains of elliptical and spherical shape with crystallite sizes of 80 – 180 nm. On the main surface there are protrusions (large grains) with a diameter of 1 – 3 microns. The fractal dimension of the surface is 2.77, which indicates the 3D crystal growth mechanism during coating formation. According to the surface roughness parameters *Ra* and *Rq*, coatings belong to the 9th roughness class. By phase composition, composites are predominantly amorphous materials, which include nanocrystalline cobalt and intermetallic compounds Co<sub>3</sub>W and Zr<sub>3</sub>Co. Due to the quantitative and phase composition, surface morphology and fractality, the microhardness and corrosion resistance of Co-W-ZrO<sub>2</sub> systems deposited at a current density of 4 А/дм<sup>2</sup> are 20% higher than the coatings obtained at 10 А/дм<sup>2</sup>, and 3 times higher than the corresponding characteristics of the substrate.

**Keywords:** composite electrolytic coatings, pulsed electrolysis, tungsten, cobalt, zirconium, fractal analysis of the surface.

© Т. О. Ненастіна, М. В. Ведь, В. О. Проскуріна, 2020

Вісник Національного технічного університету «ХПІ»  
Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, № 1 2020

**Вступ.** Напрямок нанотехнології по розробці мікро- та нано-електромеханічних систем, який стрімко розвивається останнім часом, вимагає нових параметрів для характеристики геометрії і властивостей поверхні. Мікроелектромеханічні пристрої дуже чутливі до зміни найтоншого шару матеріалу на поверхні, тому останній має бути міцно зчепленим з основою. Тонкі покриття з високою адгезією до підкладки отримують переважно електрохімічним осадженням. У поточний час у світовій практичній гальванотехніці спостерігається перехід до багатокомпонентних і синергетичних сплавів і композитів, яким притаманні функціональні властивості, які надативно перевищують показники сплавотвірних компонентів. Серед практично важливих окреме місце посідають композиції, утворені кобальтом, нікелем і залізом [1–4], як сплави з тугоплавкими металами, зокрема вольфрамом і цирконієм, так і композиційні електролітичні покриття (КЕП) [5–8]. Одна з причин такої уваги полягає в тому, що покриття з тугоплавкими металами притаманні високій корозійній стійкості та механічній міцності і мікротвердості [9–11], що реалізуються саме у поверхневих шарах. Однак при нанесенні покриттів на сталеві підкладки, а особливо при цілеспрямованому формуванні систем із заданими властивостями необхідно визначити важелі впливу і керування кількісним і фазовим складом, морфологією і рельєфом поверхні гальванічних осадів, які є найважливішими чинниками функціональності [12–14]. Безсумнівно, що склад електролітів, їх кислотність [11], а особливо співвідношення концентрацій компонентів [8, 9], 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, а й на імовірність полімеризації монооксометалатів [15–17]. Окремого врахування потребує оцінка можливості утворення в розчині гетероядерних комплексних сполук варіюваного 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).

Факторами впливу на співосадження металів різної валентності, до яких відносяться кобальт, вольфрам і цирконій, є режими електролізу (стаціонарний або імпульсний) і густина струму поляризації [18–24]. Саме змінення густини струму 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 із кількісним складом електроліту, є ключовим важелем керування маршрутом електрохімічного процесу і, відтак, складом і морфологією покриття, що формується. Проведені дослідження [25] довели, наприклад, що

застосування імпульсного електролізу сприяє підвищенню ефективності осадження тернарного сплаву Co-Mo-W варіюваного 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 приелектродному 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.

Аналіз структури поверхні окреслених багатокомпонентних систем доцільніше проводити методом атомно-силової мікроскопії АСМ, яка дозволяє вивчати не тільки геометрію поверхні, але і багато фізичних властивостей, які обумовлені саме рельєфом і розмірами кристалітів на поверхні, в тому числі тертя і мікротвердість на мікро- і нанорівні [26].

Мета даної роботи полягає у визначенні впливу амплітуди імпульсного струму на склад, морфологію та наноструктуру поверхні композиційних електролітичних покриттів Co-W-ZrO<sub>2</sub>, а, відповідно, їх мікротвердість.

**Методика експерименту.** Покриття наносили на підкладки з міді марки М0, поверхню зразків проводили за загально прийнятою методикою. Для осадження КЕП Co-W-ZrO<sub>2</sub> використовували білігандний цитратно-пірофосфатний електроліт складу, моль/дм<sup>3</sup>: CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,15; Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – 0,02; Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O – 0,05; Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O – 0,3; K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 0,1; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,5; рН підтримували на рівні 8 додаванням натрію гідроксиду. Температура T=25°C.

Електроліз проводили із застосуванням потенціостату IC-Pro у скляній комірці за двохелектродною схемою з використанням радіально розташованих нерозчинних анодів з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т або складених розчинних анодів при варіюванні амплітуди густини струму у межах 4–10 А/дм<sup>2</sup> та тривалості імпульс/пауза 5/10 мс. Співвідношення площі катода і анода забезпечували у межах 1 : (5–7), об'ємну густина струму підтримували на рівні 2 А/дм<sup>3</sup>.

Хімічний склад одержаних покриттів визначали за результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350 (збудження рентгенівського 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 елек-

тронів шляхом сканування електронним пучком, що дозволило робити вимірювання з високою роздільною здатністю і контрастністю. Обробку зображення проводили із застосуванням програмного середовища SmartSEM.

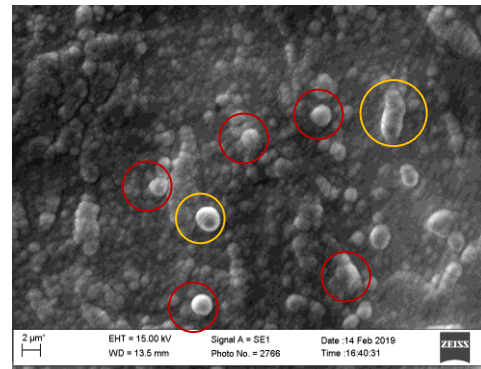
Дослідження топології поверхні проводили на скануючому атомно-силовому зондовому мікроскопі (АСМ) NT-206 контактним методом з використанням зонду CSC-37), кантиліверу В з латеральною розв'язувальною здатністю 3 нм. Область сканування фіксували в межах  $20,0 \times 20,0$  мкм, а висоту рельєфу поверхні фіксували з роздільною здатністю  $256 \times 256$  пікселів. Візуалізацію результатів здійснювали шляхом реконструкції рельєфу у вигляді 2D- і 3D-topography карт (висота відображена кольором). Обробку отриманих АСМ-зображень здійснювали за допомогою програмного продукту Explorer Software шляхом аналізу середньо-статистичних амплітудних параметрів шорсткості поверхні згідно з міжнародними стандартами – середньоарифметичного  $R_a$  (ISO 4287/1), який визначає шорсткість поверхні в вигляді двовимірного арифметичного значення, та середньоквадратичного  $R_q$  (ISO 4287/1), який є визначальною характеристикою шорсткості поверхні. За результатами аналізу профілю поверхні, який будували уздовж перерізу на топографічних картах визначали розмір, форму зерен та наявність анізотропії властивостей. На всіх структурах відмічено тотожність характеристик поверхні на різних ділянках сканування, що дозволило екстраполювати дані на характеристики досліджуваного зразка в цілому.

Дослідження фазового складу покриттів проводили методом рентгеноструктурного аналізу із застосуванням порошкового дифрактометра Siemens D500 (геометрична схема Бреґґа-Брентано) у випромінюванні міді з графітовим монохроматором. Дифрактограми зареєстровані в інтервалі кутів  $2 < 2\theta < 100^\circ$  із шагом 0,02, при діючій напрузі 35 кВ і струмі 20 мА.

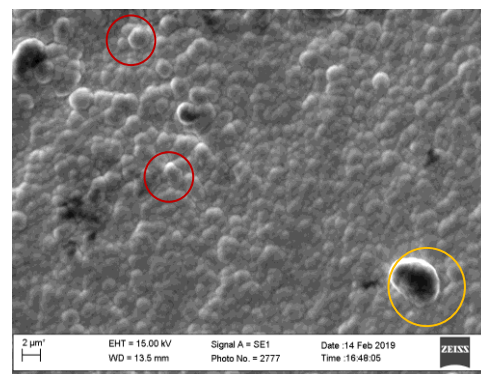
Мікротвердість поверхневих шарів визначали відповідно до ДСТУ ISO 6507-1:2007 на приладі ПМТ-3 методом індентування алмазної піраміди з кутом при вершині  $136^\circ$  і подальшого розрахунку значення мікротвердості за розмірами відбитків діагоналей піраміди на поверхні зразка. Навантаження на індентор складало 50–100 г, час витримування при вдавлюванні 6 с. Похибка дослідження мікротвердості за Віккерсом становить  $\pm 5\%$  [26].

**Результати та їх обговорення.** Аналіз енергодисперсійних рентгенівських спектрів зразків з тернарним покритвом свідчить, що його складу разом з основними компонентами – кобальтом, вольфрамом і цирконієм, входить певна кількість карбону й кисню (рис. 1). Причому, вміст карбону практично не залежить від амплітуди густини струму  $i$ , але спостерігається тенденція до підвищення відсотку кобальту, цирконію і кисню при більш високих  $i$  (рис.1 а). Імовірно, причиною спостережуваного ефекту є послідовність стадій співвідновлення компонентів та інтенсифікація паралельної реакції виділення водню за високої поляризації, яка викликає залуження приелектродного шару. Завдяки значній кількості кисню у

складі, яка пов'язана з неповним відновленням вольфраму і гідролізом цирконію (IV), та нерівномірному розподілу компонентів сплаву по поверхні (червоним виділено ділянки включення  $ZrO_2$ , жовтим –  $WO_2$ ), такі системи можна розглядати як КЕП загального складу  $Co-W-ZrO_2-WO_x$ .



а  
C – 3,9; O – 10,0; Co – 79,4; Zr – 2,4; W – 4,3



б  
C – 3,4; O – 5,5; Co – 69,8; Zr – 0,7; W – 20,6

Рисунок 1 – Вплив амплітуди імпульсного струму на морфологію та склад покриттів  $Co-W-ZrO_2$ : а –  $i = 10$  А/дм<sup>2</sup>, б – 4 А/дм<sup>2</sup>; при  $t_i/t_n = 5/10$  мс. Збільшення  $\times 5000$ . Червоним виділено ділянки включення  $ZrO_2$ , жовтим –  $WO_2$ .

Системи, осаджені при густині імпульсного струму 4 А/дм<sup>2</sup> за інших ідентичних умов, відрізняються більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні, підвищеним вмістом вольфраму (майже у 5 разів вище, ніж у попередньому випадку) та зниженням відсотку кисню удвічі (рис.1, б). Це можна пояснити зниженням швидкості виділення газоподібного водню та участю ад-атомів гідрогену у хімічному відновленні проміжних оксидів вольфраму до металу під час переривання поляризації. Склад покриттів, одержаних за вищезгаданих умов, відповідає КЕП  $Co-W-ZrO_2$ .

Як видно з рисунку 1, поверхня КЕП є рівномірною глобулярною, на якій еліптичні і сфероїдні структури розміром до 100 нм чергуються із агломератами розміром до 1 – 2 мкм. Цікавим виявляється той факт, що з підвищенням густини струму зменшується розмір кристалітів в упадинах покриття та збільшується кількість агломератів, тобто виступів на поверхні

(рис. 1, а). КЕП, осаджені при менших густинах струму, мають більш рівномірну розгалужену поверхню, на якій укрупнені агломерати розташовані не щільно (рис. 1, б).

Системи, осаджені при густині імпульсного струму  $4 \text{ A/дм}^2$  за інших ідентичних умов, відрізняються більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні, підвищеним вмістом вольфраму та зниженням відсотку оксигену (рис.1, б). Це можна пояснити зниженням швидкості виділення газоподібного водню та участю ад-атомів гідрогену у хімічному відновленні проміжних оксидів вольфраму до металу під час переривання поляризації. Склад покривів, одержаних за вищезгаданих умов, відповідає КЕП  $\text{Co-W-ZrO}_2$ .

Як видно з рисунку 1, поверхня КЕП є рівномірно глобулярною, на якій еліптичні і сферіодні структури розміром до  $100 \text{ нм}$  чергуються із агломератами розміром до  $1 - 2 \text{ мкм}$ . Цікавим виявляється той факт, що з підвищенням густини струму зменшується розмір кристалітів в упадинах покриву та збільшується кількість агломератів (рис. 1, а). КЕП, електроосаджені при менших густинах струму, мають більш рівномірну розгалужену поверхню (рис. 1, б).

Більш детальний аналіз морфології і рельєфу поверхні проведено із застосуванням АСМ на зразках з покривами, осадженими за густини імпульсного струму  $4 \text{ A/дм}^2$  (рис. 2).

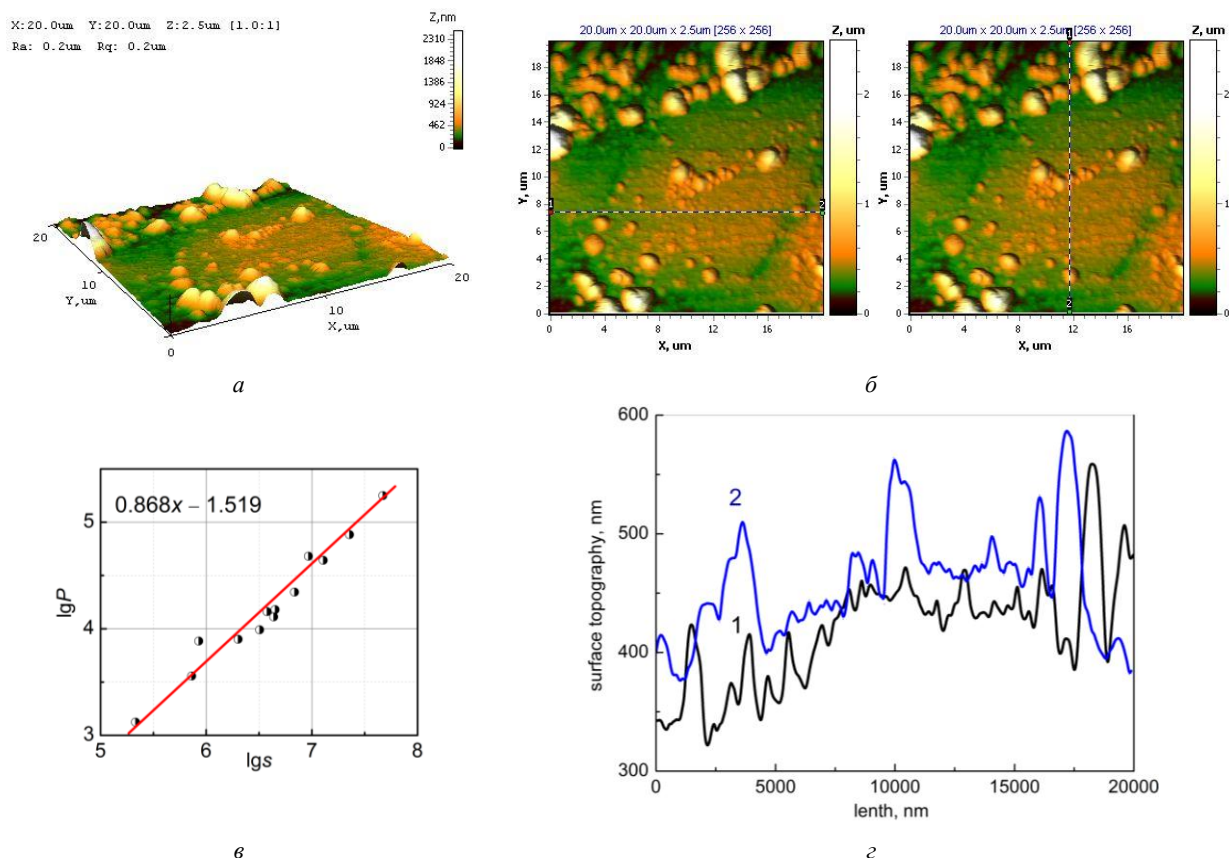


Рисунок 2 – Аналіз топографії поверхні зразка  $\text{Co-W-ZrO}_2$  складу як на рис. 1 б на полі сканування  $20 \times 20 \text{ мкм}$ : а – 3D-, б – 2D- карти поверхні; в – фрактальний аналіз; г – профіль перетину поверхні між маркерами 1 і 2 з рис. 2, б вздовж осей x (1) та y (2).

Отримані данні підтверджують, що відмінною ознакою поверхні, що утворюється при електроосадженні, є достатньо рівномірний характер із чергуванням виступів та упадин (рис. 2 а, б). Періодичність упадин складає близько  $2 \text{ мкм}$ , а глибина упадин досить суттєво відрізняється і ця розбіжність знаходиться в інтервалі від  $20$  до  $100 \text{ нм}$  (рис. 2, г). Одержані результати відбивають нормальний закон розподілу висот, що свідчить о багатофакторності процесу утворення плівок на електродах. Фрактальна розмірність поверхні  $D_F$ , розрахована за результатами аналізу даних АСМ, становить  $2,77$ , що свідчить про тривимірний (3D) механізм росту кристалів при формуванні покриву. Параметри шорсткості поверхні, визначені

на площі сканування  $20 \times 20 \text{ мкм}$  становлять відповідно  $Ra \ 0,2$ ;  $Rq \ 0,2$ , що є свідченням рівномірно розвинутої поверхні 9 класу шорсткості. Топографія плівок відрізняється наявністю зерен еліптичної форми з розмірами кристалітів  $80 - 180 \text{ нм}$ . На основній поверхні зустрічаються виступи (крупні зерна) діаметром  $1 - 3 \text{ мкм}$ , які при детальному огляді їх структури, складаються з менших за розмірами ( $40 - 80 \text{ нм}$ ) субструктур, що схожі до зерен основного шару плівки. Зерна агломерати розташовані на плівці в довільному порядку та мають схильність до скупчення у певних зонах.

Рентгенодифрактограма зразків з КЕП  $\text{Co-W-ZrO}_2$  відповідає аморфній речовині (рис. 3). Втім, на

ній спостерігаються лінії нанокристалічного кобальту (червоні та фіолетові) і інтерметалідів  $\text{Co}_3\text{W}$  (блакитні) і  $\text{Zr}_3\text{Co}$  (зелені). Гострі піки, виділені синім кольором на рис. 3, відповідають мідній підкладці.

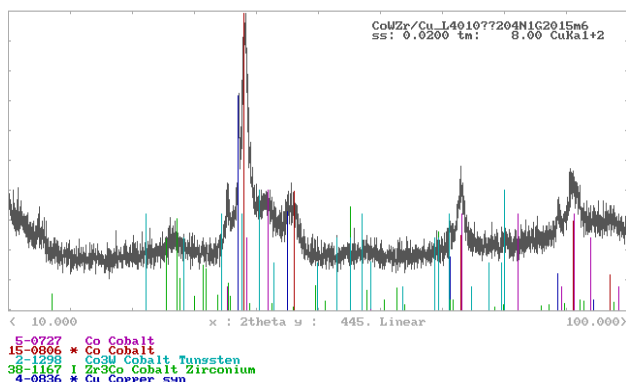


Рисунок 3 – Рентгено-дифрактограма зразка з покритвом  $\text{Co-W-ZrO}_2$ , склад якого відповідає рис. 1, б

Аналіз результатів дослідження дозволяє констатувати, що використання імпульсного струму сприяє підвищенню вмісту вольфраму в КЕП, забезпечує утворення глобулярної поверхні, більш рівномірної за рельєфом і складом при менших густинах струму.

Такий склад і характер поверхневих шарів є найбільш сприятливим для реалізації підвищених корозійно-механічних характеристик і проведення електрокаталітичних реакцій [27]. Дійсно мікротвердість і корозійний опір протрійних КЕП  $\text{Co-W-ZrO}_2$ , осаджених за густини струму  $4 \text{ А/дм}^2$ , на 20 % перевищують параметри покриттів, одержаних при  $10 \text{ А/дм}^2$ .

Наведені результати висвітлюють важливий аспект застосування режимів поляризації для керування складом і морфологією тонкоплівкових покриттів з метою отримання заданого рівня функціональних властивостей поверхні традиційних конструкційних матеріалів. Продовження досліджень буде спрямовано на оптимізацію параметрів електролізу і створення технологічних модулів нанесення сплавів і КЕП кобальта з тугоплавкими елементами.

**Висновки.** Доведено можливість електросинтезу і керування складом і морфологією поверхні КЕП кобальту з тугоплавкими металами варіюванням густини імпульсного струму. КЕП, осаджені при  $4 \text{ А/дм}^2$ , відрізняються рівномірно розгалуженою поверхнею. Фрактальна розмірність поверхні становить 2,77, що свідчить про 3D механізм росту кристалів при формуванні покриття. За параметрами шорсткості поверхні  $Ra$  і  $Rq$  КЕП відносяться до 9 класу шорсткості. Завдяки цьому їх мікротвердість і корозійна стійкість на 20 % перевищують параметри покриттів, одержаних при  $10 \text{ А/дм}^2$ , і у 3 рази переважає відповідні характеристики підкладки.

#### References (transliterated)

1. 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>.
2. 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
3. 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.
4. 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>.
5. Tsyntaru N., Cesiulis 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>.
6. Mardani R., Shahmirzaee H., Mohammad H., Vahdani R. Electrodeposition of Ni<sub>32</sub>Fe<sub>48</sub>Mo<sub>20</sub> and Ni<sub>52</sub>Fe<sub>33</sub>W<sub>15</sub> 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>
7. 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>.
8. 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.
9. 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>.
10. 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>.
11. Gomez E., Pellicer E., Vallès 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).
12. 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>.
13. 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>.
14. 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.
15. Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar 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>.
16. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of Metal ion Complexes. – London.: –The chemical society, 1971. – 865 p.
17. 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.
18. 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, no 4, pp. 47-54. <https://doi.org/10.3103/S1068375511010042>.
19. 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>.
20. Tsyntaru 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>.
21. 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.
22. 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.
23. Bobanova Zh.I., Dikusar 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>.
24. Tsyntaru 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, pp. 419-428. <https://doi.org/10.1007/s11106-009-9150-7>.
25. 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.
26. McCall J. *Interpretive techniques for microstructural analysis*. New York-London, Springer Science & Business Media Press., 2012. 202 p.
27. Karakurkchi A., Sakhnenko N., Ved' M. et al. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, 5/10 (89) pp. 12–18. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.109885.

Надійшло (received) 20.02.2020

### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Ненастіна Тетяна Олександрівна (Ненастіна Тетяна Олександрівна, Tetiana Nenastina)** – 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.

**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.

**Проскура Валерія Олегівна (Проскура Валерія Олегівна, Valeria Proskurina)** – 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](mailto:voproskurina@gmail.com).