

*Т.О. НЕНАСТИНА, М.Д. САХНЕНКО, А.В. ДЖЕНЮК*

### **ВПЛИВ УМОВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА СКЛАД ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ**

Електроосадження композитів та покриттів тугоплавкими металами з кобальтом дозволяє отримувати покриття з унікальним поєднанням фізико-хімічних властивостей, недосяжних при використанні інших методів нанесення. Однією з причин обмеженого використання електролітичного способу нанесення покриттів такими композитами є складність керування процесом. Властивості композитів і сплавів металів підгрупи заліза з тугоплавкими металами залежать не тільки від хімічного складу, тобто вмісту тугоплавкого компонента, але і умов осадження. 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 та осаджувати покриття різного складу, а відповідно, і різних функціональних властивостей. Досліджено процес формування композиційних електролітичних покриттів на основі кобальту Co-W-ZrO<sub>2</sub> в імпульсному режимі з дифосфатно-цитратного електроліту. Вивчено вплив густини струму, тривалості імпульсу та частоти на склад, морфологію поверхні та вихід за струмом композитів. Підвищення робочих густин струму приводить до зменшення вмісту тугоплавких металів в композиційних електролітичних покриттях та збільшення вмісту кисню. Отримані покриття вирізняються рівномірно розвиненою поверхнею без тріщин, що забезпечує високу адгезію. Встановлено, що розміри глобул на поверхні сплаву зменшуються зі збільшенням густини струму до 10 А/дм<sup>2</sup>. Управління складом гальванічних сплавів Co-W-ZrO<sub>2</sub> в широкому діапазоні концентрацій сплавотвірних компонентів досягається варіюванням параметрів імпульсного електролізу, що дозволяє адаптувати технологію нанесення до потреб сучасного ринку.

**Ключові слова:** кобальт; композиційне електролітичне покриття; електрохімічний синтез; тугоплавкі метали; частота; імпульсний режим; густина струму; вихід за струмом.

*T.O. NENASTINA, M.D. SAKHNENKO, A.V. DJENYUK*

### **INFLUENCE OF ELECTROLYSIS CONDITIONS ON THE COMPOSITION OF ELECTROLYTIC COMPOSITE COATINGS BASED ON COBALT**

The composite coatings electrodeposition with the refractory metals with cobalt makes it possible to obtain a coating with a unique combination of physicochemical properties that are unattainable when using other application methods. One of the reasons for the limited use of the electrolytic method of coating with such composites is the difficulty of controlling the process. The properties of alloys of the iron subgroup with refractory metals and composites depend not only on the chemical composition (the content of the refractory component) but also on the deposition conditions. 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 process of formation of composite electrolytic coatings based on cobalt Co-W-ZrO<sub>2</sub> on a copper substrate in pulse mode with a diphosphate-citrate electrolyte was investigated. The effect of current density, pulse duration and frequency on the coating composition, surface morphology, and current efficiency of compositional electrolytic coatings based on cobalt with refractory metals. An increase in current density causes a decrease in the content of refractory metals in compositional electrolytic coatings and an increase in oxygen content. The resulting coatings differ in a uniformly developed surface without cracks, which provides a sufficiently high adhesion. It is established that the size of the globe on the surface of the alloy decreases with increasing current density to 10 A/dm<sup>2</sup>. The control of the composition of Co-W-ZrO<sub>2</sub> 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:** cobalt; compositional electrolytic coating; electrochemical synthesis; refractory metals; frequency; pulse mode; current density, current efficiency.

*T.A. НЕНАСТИНА, Н.Д. САХНЕНКО, А.В. ДЖЕНЮК*

### **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СОСТАВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА**

Электроосаждение композитов и покрытий тугоплавкими металлами с кобальтом позволяет получать покрытия с уникальным сочетанием физико-химических свойств, недостижимых при использовании других методов. Использование импульсного электролиза позволило усовершенствовать технологический процесс и осаждают покрытия разного состава и функциональных свойств. Исследован процесс формирования покрытий Co-W-ZrO<sub>2</sub> из дифосфатно-цитратного электролита, изучено влияние плотности тока, длительности импульса и частоты на состав, морфологию и выход по току. Покрытия имеют равномерно развитую поверхность и высокую адгезию, размеры глобул уменьшаются с ростом плотности тока до 10 А/дм<sup>2</sup>. Управление составом сплавов в широком диапазоне концентраций сплавообразующих компонентов достигается варьированием параметров импульсного электролиза, что позволяет адаптировать технологию нанесения к потребностям современного рынка.

**Ключевые слова:** кобальт; композиционное электролитическое покрытие; электрохимический синтез; тугоплавкие металлы; частота; импульсный режим; плотность тока; выход по току.

**Вступ.** Унікальні фізико-хімічні властивості тугоплавких металів та сплавів забезпечують їх застосування у найважливіших галузях сучасної техніки. Ці метали як елементи перехідних груп мають найсильніший міжатомний зв'язок внаслідок незаповненості внутрішніх електронних оболонок. Це зумовлює їх високу тугоплавкість, міцність і твердість, підвищений опір впливу навантажень за високих температур. Цінними якостями цих металів є також їхня висока корозійна стійкість у сильних кислотах і рідких лужних металах та їх специфічні фізичні властивості. Через дефіцит вольфраму і молібдену в природі перевага надається покриттям сплавами, які за деякими параметрами перевершують чисті метали.

Введення тугоплавких металів у покриття сплавами тріади заліза дозволяє суттєво покращити властивості одержуваних покриттів, підвищити їх твердість, корозійну стійкість та жаростійкість [1, 2]. Електроосадженню сплавів вольфраму з такими металами присвячено ряд публікацій [3-5]. Встановлено, що сплави, які містять тугоплавкі метали, отримані гальванічним способом, за корозійною тривкістю перевершують чисті метали тріади заліза внаслідок інертності, а також через нижчу поруватість покриттів. За механічною міцністю молібден трохи поступається вольфраму, але, в той же час, має кращу електропровідність. Переважна більшість робіт стосується вивчення закономірностей осадження бінарних сплавів нікель-вольфрам, залізо-вольфрам, кобальт-вольфрам та кобальт-молібден [3, 6, 7].

З метою розширення областей застосування бінарних сплавів створюють потрібні сплави та композити на їх основі, фізико-механічні та хімічні властивості яких, як правило, перевершують властивості подвійних. Електрохімічні системи, до складу яких входить цирконій, цікавлять дослідників як перспективні гетерогенні каталізатори в процесах органічного синтезу [3, 8, 9], а також термостійкі носії та композиційні матеріали [10]. Незважаючи на унікальні властивості цирконійвмісних композиційних покриттів [11-12], досліджень, присвячених отриманню катодних покриттів, що містять цирконій, досить мало. Існуючі погляди щодо механізму співосадження вольфраму з металами тріади заліза різноманітні і суперечливі, і досі немає єдиного погляду чи теорії, пояснюють механізм цього процесу. Принциповою особливістю формування таких сплавів більшість авторів вважають індукване співосадження [13-14], під яким розуміють не суміщене, а пов'язане відновлення компонентів сплав. Тим більше немає чітких уявлень про механізм інкорпорації цирконію до складу катодних опадів,

оскільки відомо, що з водних розчинів він практично не відновлюється. На жаль, жодна із запропонованих в даний час теорій не дозволяє прогнозувати склад, а, отже, і властивості одержуваних покриттів. Не позначені чітко шляхи керування параметрами, які зазвичай використовуються при електрохімічному осадженні покриттів, а саме складом електролітів, режимами електролізу для отримання покриттів заданого складу та властивостей. Усі перелічені причини диктують необхідність проведення експериментальних досліджень з електроосадження сплавів Co-W-ZrO<sub>2</sub>.

**Мета роботи.** Метою роботи було вивчення впливу параметрів електролізу на хімічний склад, структуру, морфологію поверхні композиційних покриттів та вихід за струмом електроліту.

**Методика експерименту.** Електрохімічне осадження композиційних покриттів на основі кобальту з вольфрамом і цирконієм проводили з полілігандного цитратно-дифосфатних електроліту [15, 16] в імпульсному режимі поляризації при варіюванні густині струму в інтервалі  $i = 1-10$  А/дм<sup>2</sup>, а також тривалості імпульсів  $t_i$  і паузи  $t_n$ . Імпульсні режими електроосадження задавали за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1 та програматора ПР-8.

В ролі анодів використовували копланарні пластини з кобальту або нержавіючої сталі. Електроліт для осадження композиційних покриттів готували з аналітично чистих реактивів, які розчиняли в невеликій кількості дистильованої води, після чого розчин змішували в певній послідовності, ґрунтуючись на результатах дослідження іонних рівноваг [17]. Покриття композиційними покриттями наносили на підкладки з міді М0.

Вихід сплаву за струмом (BC) визначали гравіметричним методом за приростом маси катодів, який реєстрували електронними лабораторними вагами AXIS AD 100 за ДСТУ 7270:2012, виходячи з тривалості осадження і враховуючи електрохімічний еквівалент сплаву. Передбачали, що на повне відновлення кобальту витрачається 2 електрони, вольфраму – по 6, а цирконій включається в сплав у вигляді оксиду і практично не відновлюється, тим більше, що його вміст мінімальний, тому його електрохімічним еквівалентом можна знехтувати. Вміст вольфраму визначали з розрахунку тільки на металеву частину покриття.

Хімічний склад покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом з використанням портативного спектрометра «СПРУТ» [3]. Аналіз проводили мінімум в 3 точках з подальшим усередненням отриманих значень. Елементний склад і

морфологію поверхні покриттів аналізували на сканівному 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 [16]. Похибка вимірювання вмісту компонентів становила  $\pm 1$  мас. %.

**Обговорення результатів.** Використання гальваностатичного режиму для осадження композиційних електролітичних покриттів Co-W-ZrO<sub>2</sub>, як і варіювання складу електролітів, не дозволяють отримати якісні композиційні покриття з вмістом Zr більше 0,7 мас. % [18]. Для подолання цих проблем був використаний імпульсний електроліз, який дозволяє вдосконалювати технологічний процес без зміни складу електроліту.

Для визначення ефективності процесу встановлено вплив густини струму на склад покриттів (табл. 1) і вихід за струмом ВС (рис. 1).

Таблиця 1. Вплив густини струму на склад КЕП Co-W-ZrO<sub>2</sub>, осаджених в імпульсному режимі при  $t_i = 2$  мс,  $t_n = 10$  мс. Температура  $T = 25$  °C, pH = 8

$j$ , A/дм <sup>2</sup>	Склад, мас. %			
	Co	W	Zr	O
4	72,0	21,3	1,0	5,7
6	81,1	8,5	2,1	8,3
10	82,2	4,3	2,6	10,9

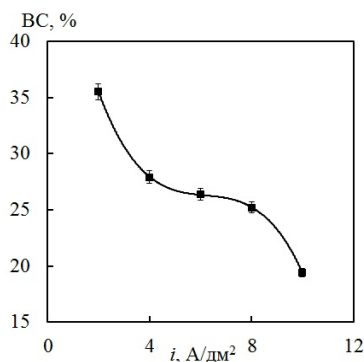


Рисунок 1 – Вплив густини струму на ВС КЕП Co-W-ZrO<sub>2</sub>, осаджених в імпульсному режимі при  $t_i = 2$  мс,  $t_n = 10$  мс. Температура  $T = 25$  °C, pH = 8

За густини струму 4 A/дм<sup>2</sup> отримано покриття із вмістом вольфраму 22 мас.%. При подальшому підвищенні амплітуди імпульсного струму спостерігається зменшення вмісту вольфраму у КЕП Co-W-ZrO<sub>2</sub>, а вміст цирконію, навпаки, зростає і сягає 3,6 мас.% при 10 A/дм<sup>2</sup>. Покриття Co-W-ZrO<sub>2</sub> містять

неметалеві домішки, зокрема кисень і вуглець, що пов'язано з присутністю в електроліті цитратів, а також включенням не повністю відновлених оксидів тугоплавких металів в матрицю композиційного покриття. Вміст вуглецю у складі покриттів Co-W-ZrO<sub>2</sub> практично не залежить від густини струму і коливається в межах 3,5–3,7 мас.%. В той же час, вміст кисню з густиною струму зростає з 5,7 до 10,9 мас.%, а відсоток вольфраму зменшується на відміну від двокомпонентних сплавів Co-W.

Таким чином, на підставі аналізу експериментальних результатів встановлено, що для осадження якісних композиційних покриттів Co-W-ZrO<sub>2</sub> оптимальним є інтервал амплітуд імпульсного струму від 4 до 8 A/дм<sup>2</sup>.

Для визначення ефективності процесу досліджено вплив густини струму на вихід сплавів за струмом ВС встановлено, що вихід за струмом композиційного покриття Co-W-ZrO<sub>2</sub> (рис.1). має невелике значення.

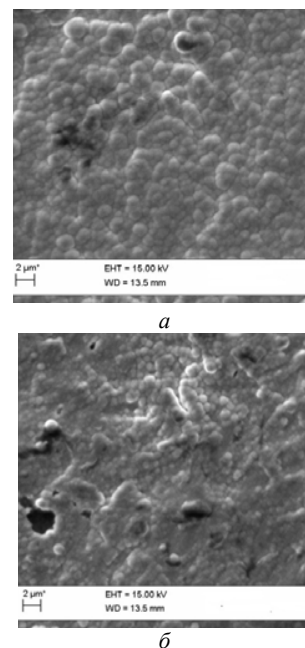


Рисунок 2 – Вплив густини струму на морфологію покриттів Co-W-ZrO<sub>2</sub>, осаджених імпульсним струмом густиною, A/дм<sup>2</sup>: 4 (а), 10 (б) при  $t_i = 2$  мс,  $t_n = 10$  мс. Температура  $T = 25$  °C, pH = 8

Особливості формування структури покриттів безпосередньо впливають на морфологію поверхні, причому найбільш суттєво впливає густина катодного струму. Так, з підвищенням густини струму швидкість зародження центрів кристалізації зростає в більшому ступені порівняно зі швидкістю росту кристалів, отже, розміри зерен зменшуються, і КЕП стають дрібнозернистими (рис. 2). Збільшення

концентрації кисню в складі композиційного покриття призводить до зменшення вмісту кристалічної фази твердих розчинів і збільшення відсотку аморфної складової осадів (рис. 2).

Підвищення катодної густини струму  $i$  понад  $10 \text{ A/дм}^2$  призводить до утворення пухких покриттів  $\text{Co-W-ZrO}_2$  через посилення впливу дифузійних ускладнень порівняно зі стадією переносу заряду. Крім того, відбувається залуження прикатодного шару і підвищується ймовірність утворення гідроксидів кобальту, які включаються до складу покриттів і погіршують їх якість.

Аналіз впливу тривалості імпульсів на склад покриттів  $\text{Co-W-ZrO}_2$  (табл. 2) дозволяє констатувати зростання вмісту цирконію і кобальту та зменшення відсотку вольфраму з підвищенням часу поляризації.

Таблиця 2. Вплив тривалості імпульсу на склад КЕП  $\text{Co-W-ZrO}_2$ , осаджених імпульсним струмом  $6 \text{ A/дм}^2$  при  $t_{\text{п}} = 10$  мс. Температура  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$

$t_i$ , мс	Склад, мас. %			
	Co	W	Zr	O
1	74,4	19,6	0,6	5,4
2	81,1	8,5	2,1	8,3
5	81,6	7,2	2,3	9,3
10	81,3	5,4	2,4	10,9

Водночас вихід за струмом зменшується (рис.3) при подовженні часу імпульсу. Таку поведінку можна пояснити інтенсифікацією суміщеної катодної реакції відновлення водню при зростанні часу поляризації.

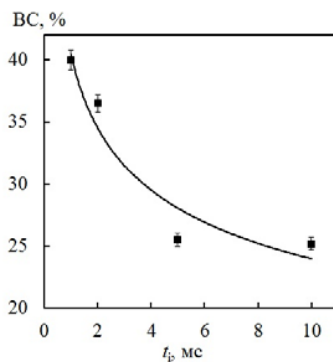


Рисунок 3 – Вплив тривалості імпульсу на BC КЕП  $\text{Co-W-ZrO}_2$ , осаджених імпульсним струмом  $6 \text{ A/дм}^2$  при  $t_{\text{п}} = 10$  мс. Температура  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8$

Вплив частоти імпульсів на склад покриттів (рис. 4, а) відбиває загальну тенденцію щодо зростання вмісту вольфраму і зменшення відсотку цирконію у КЕП  $\text{Co-W-ZrO}_2$ , що цілком корелює із впливом часу імпульсу.

Оптимальний вміст тугоплавких металів у складі композиційного покриття  $\text{Co-W-ZrO}_2$  спостерігається при частотах  $70\text{--}90 \text{ Гц}$  ( $t_i = 2\text{--}5$  мс,  $t_{\text{п}} = 10$  мс), а при подальшому підвищенні частоти імпульсів масова частка Zr в складі композиційних матеріалів зменшується, а вольфраму зростає. BC композиційних покриттів  $\text{Co-W-ZrO}_2$  збільшується з підвищенням частоти імпульсів з  $30$  до  $90 \text{ Гц}$  (рис. 4, б) на відміну від КЕП  $\text{Co-Mo-WO}_x$  і  $\text{Co-Mo-ZrO}_2$  [19].

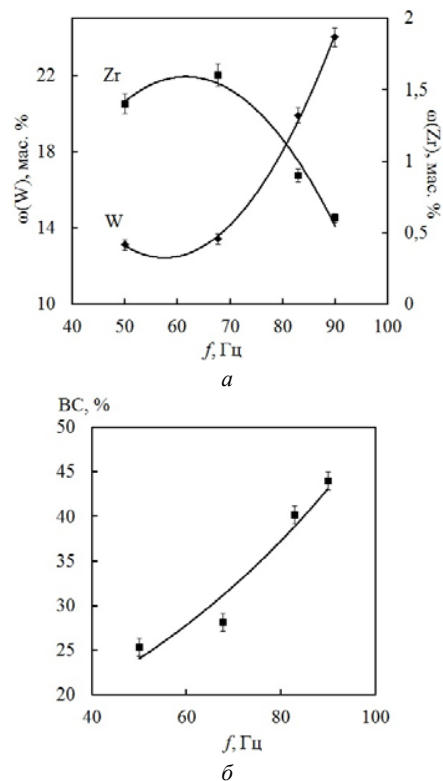


Рисунок 4 – Вплив частоти імпульсу на склад (а) і BC (б) композиційних покриттів  $\text{Co-W-ZrO}_2$ , осаджених імпульсним струмом  $4 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9$

**Висновки.** Таким чином, проведений аналіз свідчить, що керування складом покриттів, зокрема вмістом Co і сполук тугоплавких металів W, Zr можна здійснювати шляхом варіювання густини струму електролізу. На підставі отриманих результатів можна констатувати, що вольфрам і цирконій конкурують з кобальтом при осадженні композиційних електролітичних покриттів  $\text{Co-W-ZrO}_2$ . Отже час електролізу, а відповідно, і товщина покриттів стає важелем керування складом поверхневих шарів, а відтак і галузями їх застосування.

#### Список літератури

1. Syntsar N., Dikisar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yarpontseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and corrosive



characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys // Powder Metall. Met. Ceram. 2009. Vol. 48. No. 7–8. P. 419–428. doi:10.1007/s11106-009-9150-7.

2. Sun S., Bairachna T., Podlaha E. J. Induced Codeposition Behavior of Electrodeposited NiMoW Alloys // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160. No. 10. P. 434–440.

3. 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. No. 50. P. 330–336. doi:10.3103/S1068375514040139.

4. Silkin S., Gotelyak A., Tsyntsaru N., Dikumar A. Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings produced from citrate and gluconate solutions // J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2015. Vol. 51. P. 228–234. doi:10.3103/S106837551503014X

5. Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Donten, M. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals // J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2012. Vol. 48. P. 491–520. doi.org/10.3103/S1068375512060038

6. Cheng Wang, Hubert K. Bilan, Elizabeth J. Podlaha Electrodeposited Co-Mo-TiO<sub>2</sub> Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction // J. Electrochem. Soc. 2019.166 (10) F661-F669

7. Belevskii, S.S., Yushchenko, S.P. & Dikumar, A.I. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under conditions of controlled hydrodynamics: Part 1 Co electrodeposition // Surf. Engin. Appl. Electrochem. 2009. 45. P 446–454. <https://doi.org/10.3103/S1068375509060027>

8. M.E. Elba, E.M. Abdel Rehim, R.A. Ashery. Synthesis and characterization of alkyd resin based on soybean oil and glycerin using zirconium octoate as catalyst // Int. J. Chem. Technol. 2018. 2 (1). P.34-43

9. Zeng J., Lee J. Y. Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions // J. Power Sources. 2005. 140 (2), P. 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.022>

10. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // Surf. Coat. Technol. 2006. Vol.201. P.371-383.

11. Danilov F. I., Sknar Yu. E., Amirulloeva N. V., Sknar I. V. Kinetics of electrodeposition of Ni-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings from methanesulfonate electrolytes. Journal of Electrochemistry. 2016. Vol. 52. P. 494–499. DOI:10.1134/S1023193516050037.

12. Huang J. M., Li Y., Zhang G. F., Hou X. D., Deng D. W. Electroplating of Ni-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings on 40CrNiMo7 alloy // Surface Engineering. 2013. Vol. 29. P. 194–199. <https://doi.org/10.1179/1743294412Y.0000000108>.

13. Yang F.Z., Ma Z.H., Huang L. *et al.* Electrodeposition and Properties of Amorphous Ni-W-B Alloy before and after Heat Treatment // Chinese Journal of Chem. 2006. 24(1). P. 114–118.

14. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals // Mod Aspect Electrochem. 2008. 42. P. 191–30.

15. 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.

16. Nenastina, T.O., Ved, M.V., Sakhnenko, M.D. V. O. Proskurina, S. I. Zyubanova Corrosion Resistance of Composite Coatings Based on the Alloys of Cobalt With Refractory Metals // Materials Science. 2021. Vol. 57. No.1. P. 634-641. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00475-9>

17. Nenastina T. A., Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Proskurina V. O. Effect of Electrolysis Conditions on the Composition and Microhardness of Ternary Cobalt Alloy Coatings. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2021. Vol. 57. P. 59–66. <https://doi.org/10.3103/S1068375521010099>

18. 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. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.171>.

19. 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 технологія. 2020. № 1(3). С.84–94.

#### References (transliterated)

1. Syntsaru N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys // Powder Metall. Met. Ceram. 2009. Vol. 48. No. 7–8. P. 419–428. doi:10.1007/s11106-009-9150-7.

2. Sun S., Bairachna T., Podlaha E. J. Induced Codeposition Behavior of Electrodeposited NiMoW Alloys // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160. No. 10. P. 434–440.

3. 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. No. 50. P. 330–336. doi:10.3103/S1068375514040139.

4. Silkin S., Gotelyak A., Tsyntsaru N., Dikumar A. Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings produced from citrate and gluconate solutions // J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2015. Vol. 51. P. 228–234. doi:10.3103/S106837551503014X

5. Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Donten, M. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals // J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2012. Vol. 48. P. 491–520. doi.org/10.3103/S1068375512060038

6. Cheng Wang, Hubert K. Bilan, Elizabeth J. Podlaha Electrodeposited Co-Mo-TiO<sub>2</sub> Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction // J. Electrochem. Soc. 2019.166 (10) F661-F669

7. Belevskii, S.S., Yushchenko, S.P. & Dikumar, A.I. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate

- electrolytes under conditions of controlled hydrodynamics: Part 1 Co electrodeposition // *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2009. 45. P. 446–454. <https://doi.org/10.3103/S1068375509060027>
8. M.E. Elba, E.M. Abdel Rehim, R.A. Ashery. Synthesis and characterization of alkyd resin based on soybean oil and glycerin using zirconium octoate as catalyst // *Int. J. Chem. Technol.* 2018. 2 (1). P.34-43
9. Zeng J., Lee J. Y. Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions // *J. Pover Sources.* 2005. 140 (2), 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.022>
10. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol.201. P.371-383.
11. Danilov F. I., Sknar Yu. E., Amirulloeva N. V., Sknar I. V. Kinetics of electrodeposition of Ni-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings from methanesulfonate electrolytes // *Journal of Electrochemistry.* 2016. Vol. 52. P. 494–499. DOI:10.1134/S1023193516050037.
12. Huang J. M., Li Y., Zhang G. F., Hou X. D., Deng D. W. Electroplating of Ni-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings on 40CrNiMo7 alloy // *Surface Engineering.* 2013. Vol. 29. P. 194–199. <https://doi.org/10.1179/1743294412Y.0000000108>
13. Yang F.Z., Ma Z.H., Huang L. *et al.* Electrodeposition and Properties of Amorphous Ni-W-B Alloy before and after Heat Treatment // *Chinese Journal of Chem.* 2006. 24(1). P. 114–118.
14. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals // *Mod. Aspect Electroc.* 2008. 42. P. 191–30.
15. 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.
16. Nenastina, T.O., Ved, M.V., Sakhnenko, M.D. V. O. Proskurina, S. I. Zyubanova Corrosion Resistance of Composite Coatings Based on the Alloys of Cobalt With Refractory Metals // *Materials Science.* 2021. Vol. 57. No.1. P. 634-641. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00475-9>
17. Nenastina T. A., Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Proskurina V. O. Effect of Electrolysis Conditions on the Composition and Microhardness of Ternary Cobalt Alloy Coatings // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2021. Vol. 57. P. 59–66. <https://doi.org/10.3103/S1068375521010099>
18. 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. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.171>.
19. Nenastina T. O., Ved M. V., Sahnenko M. D., Proskurina V. O. Elektrohimične formuvannya kompozitsiy nih pokrittiv splavami kobaltu v impuisnomu rezhimi // *Visnik Natsionalnogo tehničnogo universitetu "HPI". Seriya: Novi rishennya v suchasni h tehnologiya.* 2020. No 1(3). S.84–94.

#### Відомості про авторів (About authors)

**Ненастіна Тетяна Олександрівна (Nenastina Tetiana)** – доктор технічних наук, доцент, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, завідувач кафедри хімії та хімічної технології; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-6108-4023; e-mail: [nenastina@ukr.net](mailto:nenastina@ukr.net).

**Сахненко Микола Дмитрович (Sakhnenko Mykola)** – 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](mailto:sakhnenko@kpi.kharkov.ua).

**Дженюк Анатолій Володимирович (Djenyk Anatoly)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри фізичної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-6360-9425 e-mail: [gene220453@gmail.com](mailto:gene220453@gmail.com).

Надійшла (received) 18.09.2023