ВПЛИВ ВМІСТУ ТУГОПЛАВКИХ СКЛАДНИКІВ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ ТЕРНАРНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА І КОБАЛЬТУ

Ю. І. САЧАНОВА [1], *І. Ю. ЄРМОЛЕНКО* [1], *М. В. ВЕДЬ* [1], *М. Д. САХНЕНКО* [1], *Т. О. НЕНАСТІНА* [1], *Г. Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА* [2]

[1] *Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут";*
[2] *Казахський національний університет ім. аль-Фарабі, НДІЕТФ, Алмати*

Досліджено вплив концентрації компонентів цитратних електролітів на основі Fe (III) та режимів електролізу на склад покривів тернарними сплавами Fe–Co–Mo, Fe–Co–W і Fe–Mo–W. Виявлено, що тернарні сплави формуються за механізмом конкурентного відновлення кобальту і вольфраму (молібдену) з залізом. Зі збільшенням концентрації ліганду покриви збагачуються тугоплавким компонентом, однак, з підвищенням густини струму зафіксовано зворотну тенденцію. Встановлено, що імпульсний електроліз підвищує ефективність процесу і сприяє зростанню виходу за струмом до 70…75 %. Методом СЕМ та рентгеноспектральним мікроаналізом виявлено вплив природи та вмісту тугоплавких компонентів на морфологію покривів. Проаналізовано вплив складу тернарних покривів на їх корозійну тривкість у середовищах різної кислотності та каталітичну активність в електрохімічній реакції виділення водню. Методами поляризаційного опору і спектроскопії електродного імпедансу встановлено, що корозійна тривкість покривів на 1,3–2,0 порядки вища, ніж матеріалу підкладки. Визначено залежність природи гальмування корозії від складу електролітичних сплавів.

Ключові слова: *електроосадження, корозійна тривкість, поляризаційний опір, спектроскопія електродного імпедансу, тугоплавкі метали, тернарні сплави.*

Сьогодні необхідно розв'язати чимало прикладних задач зі створення новітніх технологій і розширення спектра функціональних матеріалів, саме тому особливий інтерес викликають багатокомпонентні гальванічні сплави [1, 2]. Комплексною реалізацією в тонких шарах підвищених мікротвердості, зносо- і корозійної тривкості, каталітичних та магнетних характеристик можна суттєво розширити сфери застосування таких покривів [3], зокрема, замінити токсичне хромування [4], створити доступніші проти традиційних платинідів ефективні матеріали для гетерогенного, електро- та фотокаталізу тощо.

Утворюючи покриви електрохімічними методами, можна гнучко керувати вмістом компонентів, швидкістю осадження та станом поверхні, варіюючи склад електролітів і режими поляризації (статичні, реверсні або імпульсні) [5]. Формування покривів у кожному окремому випадку залежить не тільки від якісного [6] і кількісного [7] складу електроліту, а й від умов синтезу [8]. В свою чергу структура сплаву визначає їх властивості і галузі застосування. Тому актуально дослідити вплив режимів електролізу на склад і морфологію гальванічних сплавів.

Останнім часом зросла кількість публікацій, присвячених електроосадженню покривів сплавами металів підгрупи заліза з d^4-елементами [9, 10]. Особливу увагу приділено електрохімічному осадженню сплавів металами тріади заліза Fe(Ni, Co) з d^4-елементами Mo(W, V), оскільки функціональні характеристики таких покривів суттєво вищі, ніж сплавотвірних металів, а в деяких випадках спо-

Контактна особа: М. Д. САХНЕНКО, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

стерігали нададитивне, тобто синергетичне поліпшення експлуатаційних властивостей [11]. Введенням до складу покривів вольфраму або молібдену вдається нівелювати притаманні електролітичним сплавам заліза внутрішні напруження і низьку адгезію [12], а також поліпшити їх фізико-механічні властивості [13]. Зауважимо, що коефіцієнт тертя аморфних потрійних сплавів Fe–W–P менший, ніж бінарних Fe–W [14].

Підвищену електрокаталітичну активність бінарних сплавів Co–W, отриманих імпульсним струмом, виявили в модельних реакціях електролітичного виділення водню і каталітичного окиснення бензолу [15], а високі корозійну тривкість і каталітичну активність зафіксували також у праці [16]. Сплави Co–W за зносо- і корозійною тривкістю гідно конкурують з гальванічним хромом. Твердість сплавів Co–W–Fe з ~ 30 mass% вольфраму близька до твердості хромових покривів, а корозійна тривкість значно вища.

Доведено [17, 18], що електроосаджені сплави Fe–Mo–W з поліпшеними фізико-механічними і антикорозійними властивостями придатні для зміцнення і відновлення зношених деталей машин, а найдоцільніше формувати покриви сплавом Co–Mo–W електролізом у нестаціонарному режимі [19]. Наведені результати засвідчили суттєве підвищення мікротвердості та корозійної тривкості покривів проти бінарних і матеріалу підкладки. Оскільки такі покриви містять метали з різною спорідненістю до оксигену та гідрогену, відкриваються перспективи їх використання для потреб електрокаталізу в паливних елементах і протічних акумуляторах. Слід зазначити, що більшість опублікованих результатів стосується бінарних сплавів Fe(Ni, Co)–Mo(W), тому, вводячи до складу системи, що містить елемент-аморфізатор, третій сплавотвірний елемент, очікувано можна розширити діапазон функціональних властивостей матеріалів. Доведення такої гіпотези і зумовило мету дослідження.

Матеріали та методи. Покриви тернарними сплавами формували на підкладках з низьковуглецевої сталі марки Ст.3 при 25…30°C, осаджували сплави Fe–Co–W(Mo) і Fe–Mo–W з комплексних ферум(III)-цитратних електролітів варійованого складу [20, 21], а сплав Co–Mo–W – з цитратно-дифосфатного [19]. Розчини електролітів готували зі сертифікованих реактивів марки “х.ч.” і “ч.д.а.” на дистильованій воді. Їх кислотність контролювали приладом pH-150M зі скляним електродом ЕСЛ-6307. Поверхню зразків готували за стандартною методикою [22], що охоплювала механічне шліфування, знежирення, хімічне травлення низьковуглецевої сталі у розведеній сульфатній кислоті або суміші сульфатної та хлоридної кислот у співвідношенні 1:1, ретельне промивання дистильованою водою і сушіння.

Електроліз виконували в скляній комірці за двохелектродною схемою, використовуючи планарно розташовані аноди з нержавкої сталі марки Х18Н10Т за співвідношення площі катода і анода 1 : 10. Формували покриви як у гальваностатичному режимі за варійованої густини струму 2…7 A/dm^2, так і уніполярним імпульсним струмом під час поляризації прямокутними імпульсами амплітудою 2…5 A/dm^2 за тривалості імпульсу t_{on} = $2\cdot10^{-3}$…$5\cdot10^{-2}$ s і паузи t_{off} = $2\cdot10^{-3}$… $5\cdot10^{-2}$ s. Об’ємну густину струму підтримували на рівні 2 A/dm^3.

Хімічний склад покривів визначали рентгенівським флуоресцентним методом, застосовуючи портативний спектрометр “СПРУТ”, верифікували результати методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, використовуючи електронно-зондовий мікроаналізатор Oxford INCA Energy 350, інтегрований у систему сканівного електронного мікроскопа (СЕМ). Морфологію поверхні досліджували за допомогою СЕМ ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували, реєструючи вторинні електрони скануванням електронним пучком, що дало можливість вимірювати з високою роздільною здатністю і контрастністю.

Вихід за струмом визначали гравіметрично, припускаючи, що метали в осадженому покриві знаходяться в повністю відновленому стані. Теоретичний приріст маси електролітичного покриву розраховували за законом Фарадея з урахуванням електрохімічного еквівалента сплаву. Корозійну тривкість покривів визначали за поляризаційними залежностями, побудованими за результатами аналізу катодної і анодної вольтамперограм, зареєстрованих поблизу потенціалу корозії, та спектроскопії електродного імпедансу [23] на зразках площею 1 cm^2 у трьох модельних корозивних середовищах різної кислотності: 0,001 mol/dm^3 H_2SO_4 на фоні 1 mol/dm^3 Na_2SO_4 (pH 3), 3% NaCl (pH 5) та 0,001 mol/dm^3 NaOH на фоні mol/dm^3 Na_2SO_4 (pH 9,5).

Результати та їх обговорення. Відомо, що співосаджувати тернарні покриви у системі Fe(Ni, Co)–Mo(W, V) можна як у гальваностатичному режимі, так і уніполярним імпульсним струмом. При цьому густина струму, час електролізу, тривалість імпульсу та паузи впливають на ефективність процесу, якість осадів, вміст легувальних компонентів, а отже, на функціональні властивості покривів. Під час вибору кількісного складу розчинів враховували особливості електрохімічної поведінки компонентів електроліту та конкурувальні реакції гідролізу заліза (III) і протонування цитрат-аніонів, які визначають іонні рівноваги у розчині та pH електроліту [24]. Зі збільшенням концентрації цитрат-іонів у розчині за фіксованого вмісту іонів Fe^{3+} pH електроліту підвищується. Оскільки з ростом pH ступінь протонування цитрат-аніонів зменшується, то електроліти відрізнятимуться співвідношенням іонних форм комплексотвірників і ліганду, а отже, і електродноактивних частинок, що впливатиме на склад покривів. Результати свідчать про конкурентне відновлення сплавотвірних компонентів, зокрема, заліза, кобальту і вольфраму, характер якого залежить як від співвідношення компонентів електроліту, так і параметрів електролізу (рис. 1).

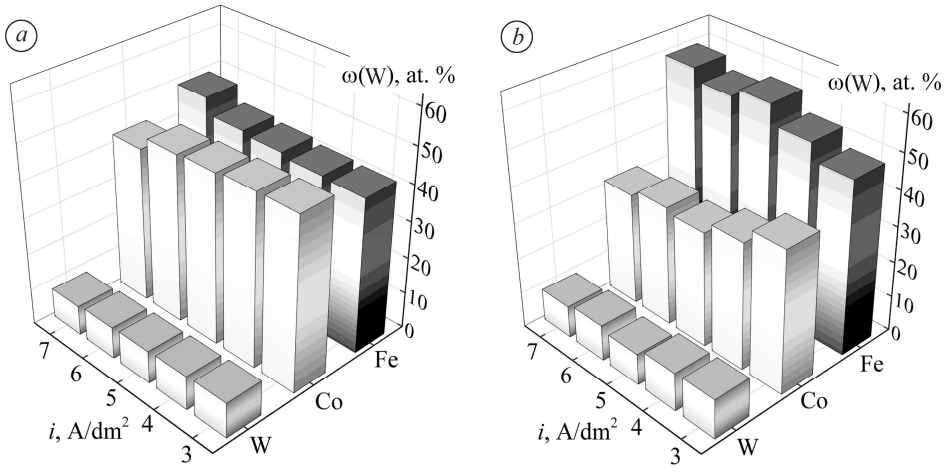

Рис. 1. Вплив густини струму на склад покриву Fe–Co–W. Співвідношення концентрації компонентів електроліту $c(Fe^{3+}) : c(Co^{2+}) : c(WO_4^{2-}) : c(Cit^{3-})$: *a* – 1 : 1,3 : 0,6 : 2,7; *b* – 1 : 1,3 : 0,6 : 3,3.

Fig. 1. Influence of the current density on the Fe–Co–W coating composition. The ratio of electrolyte components $c(Fe^{3+}) : c(Co^{2+}) : c(WO_4^{2-}) : c(Cit^{3-})$: *a* – 1 : 1.3 : 0.6 : 2.7; *b* – 1 : 1.3 : 0.6 : 3.3.

Під час осадження сплаву Fe–Co–W з електроліту зі співвідношенням компонентів $c(Fe^{3+}) : c(Co^{2+}) : c(WO_4^{2-}) : c(Cit^{3-})$ = 1 : 1,3 : 0,6 : 2,7 за густин катодного струму 3…7 A/dm^2 вміст кобальту в покриві перевищує вміст заліза, а зі збільшенням струму його концентрація поступово зменшується (рис. 1*a*). За густини струму 6 A/dm^2 залізо і кобальт співосаджуються в сплав практично у співвідно-

шенні 1 : 1, а з подальшим її підвищенням суттєво зростає вміст заліза внаслідок зменшення кількості кобальту і вольфраму. Вміст тугоплавкого компонента в сплаві коливається в межах 8…10 at.% (у перерахунку на метал) з тенденцією до зниження зі збільшенням густини струму (рис. 1*a*). З ростом концентрації цитрату в розчині до 0,5 mol/dm^3 (рис. 1*b*) вміст вольфраму за інших рівних умов дещо зростає (9…11 at.%), проте тенденція до його зменшення зі збільшенням густини струму зберігається. Конкурентний характер відновлення заліза та кобальту стає вираженішим: з підвищенням густини струму від 3 до 7 A/dm^2 вміст заліза в покриві зростає до 59 at.% з одночасним зниженням кількості кобальту до ~ 30 at.%.

Ефективність осадження сплаву Fe–Co–W у гальваностатичному режимі не перевищує 45% незалежно від концентрації електроліту. За густини струму до 7 A/dm^2 парціальна реакція виділення водню пришвидшується, тому вихід за струмом цільової реакції зменшується до 27%. Імпульсним електролізом можна підвищити ефективність процесу практично удвічі: за фіксованого співвідношення t_{on} / t_{off} за амплітуди струму 3 A/dm^2 вихід за струмом становить 70…75%, а при 5 A/dm^2 – 63…68%.

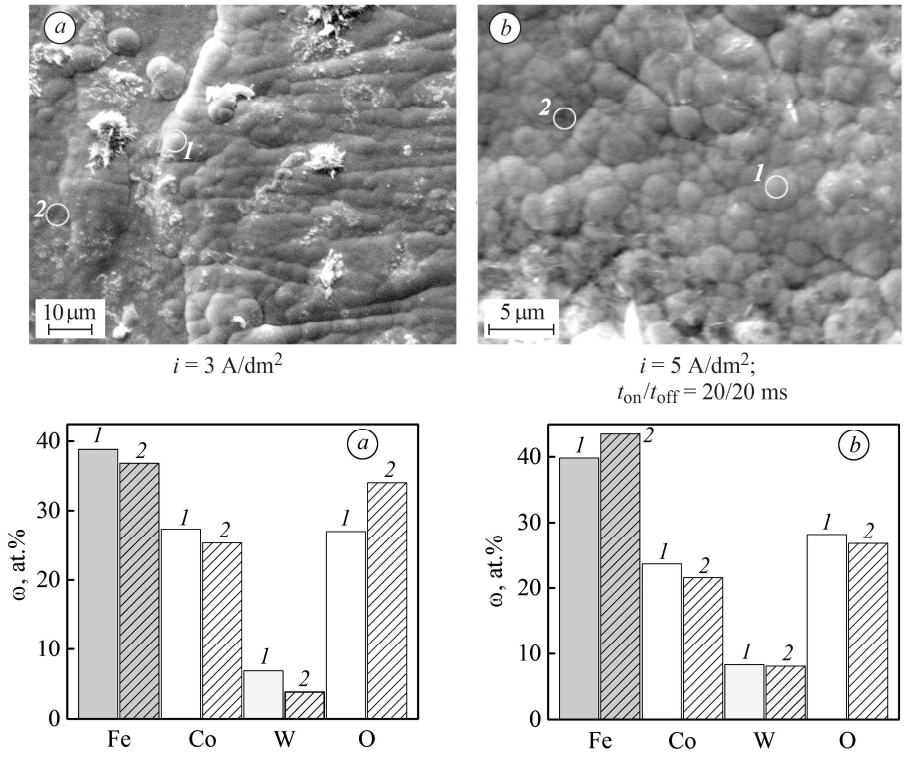

Рис. 2. Морфологія та склад на виступах (*1*) і западинах (*2*) покривів Fe–Co–W, одержаних під час гальваностатичного (*a*) та імпульсного (*b*) режимів за співвідношення концентрації компонентів електроліту $c(Fe^{3+}) : c(Co^{2+}) : c(WO_4^{2-}) : c(Cit^{3-}) = 1 : 1{,}3 : 0{,}6 : 3{,}3$.

Fig. 2. Morphology and composition at the asperities (*1*) and cavities (*2*) of Fe–Co–W coatings obtained in galvanostatic (a) and pulse (b, c) modes at a concentration ratio of electrolyte components $c(Fe^{3+}) : c(Co^{2+}) : c(WO_4^{2-}) : c(Cit^{3-}) = 1 : 1.3 : 0.6 : 3.3$.

Аналіз морфології та розподілу компонентів по поверхні покривів Fe–Co–W свідчить про формування глобулярної структури під час і гальваностатичного, і нестаціонарного режимів електролізу. Сформовані стаціонарним струмом покриви відрізняються вищим вмістом оксигену, кількість якого збільшується у западинах (рис. 2*a*). Крім того, розподіл тугоплавкого компонента на виступах і в западинах нерівномірний. Нестаціонарний електроліз сприяє формуванню рівномірнішої і

упорядкованішої поверхні (рис. 2*b*) та підвищенню вмісту вольфраму в покривах до 12,5 at.% (у перерахунку на метал). При цьому вміст сплавотвірних металів суттєво не змінюється на різних ділянках в межах області сканування, а оксигену, на відміну від стаціонарного режиму, не перевищує 28 at.%. За результатами СЕМ-аналізу поверхні, покриви, сформовані уніполярним імпульсним струмом, мають розвиненішу поверхню, на якій візуалізуються агломерати розміром 2…4 μm, утворені з менших сфероїдів розміром до 1 μm [25]. Глобулярна структур поверхні, обумовлена тугоплавким аморфізувальним компонентом, може сприяти підвищенню мікротвердості, корозійної тривкості та каталітичної активності покривів.

Результати дослідження морфології поверхні покривів тернарними сплавами іншого складу (рис. 3) також свідчать про загальну тенденцію формування аморфних структур, які різняться кількісним складом та розмірами сфероїдальних елементів [25].

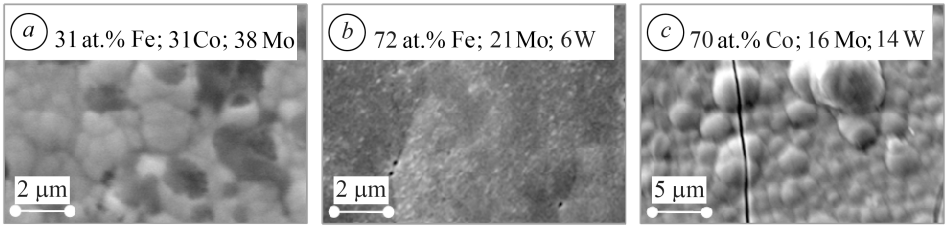

Рис. 3. Морфологія поверхні покривів тернарними сплавами, сформованими з електролітів різного складу в гальваностатичному режимі за густини струму, A/dm^2: *a* – 2,5; *b* – 5; *c* – 4.

Fig. 3. Surface morphology of ternary alloys coatings formed from electrolytes of different composition by galvanostatic mode at a current density, A/dm^2: *a* – 2.5; *b* – 5; *c* – 4.

Результати тестування корозійної тривкості покривів у системі Fe(Co)–Mo(W) з різним вмістом легувальних компонентів, сформованих на підкладці зі сталі Ст.3, повністю підтверджують очікуване суттєве зростання хімічного опору покривів проти матеріалу підкладки. Зокрема, під час тестування покривів Fe–Co–Mo (рис. 4*a*, *b*) виявили, що порівняно з матеріалом підкладки, у кислому та нейтральному середовищах потенціал корозії зсувається у позитивний бік, а швидкість корозії при цьому зменшується внаслідок утворення на поверхні покривів щільної плівки кислотних оксидів молібдену. У лужному середовищі, навпаки, потенціал корозії зсувається у негативний бік через гальмування катодної реакції внаслідок пасивації поверхні сплавів важкорозчинними гідроксидами заліза та кобальту, які ускладнюють доступ деполяризатора. Тому корозійна тривкість покривів Fe–Co–Mo з вмістом 51 at.% заліза і 13 at.% молібдену у лужному середовищі найвища. Зі збагаченням покриву молібденом через зниження вмісту заліза корозійна тривкість в кислому середовищі зростає (табл. 1).

Таблиця 1. Показники корозії покривів Fe–Co–Mo, Fe–Co–W і Co–Mo–W

Склад покривів ω, at.%	pH 3		pH 5		pH 9,5	
	E_{corr}, V	lg i_{corr} [A/cm^2]	E_{corr}, V	lg i_{corr} [A/cm^2]	E_{corr}, V	lg i_{corr} [A/cm^2]
Сталь Ст.3	–0,34	–2,8	–0,35	–3,0	–0,32	–2,8
51Fe36Co13Mo	–0,25	–3,7	–0,3	–4,9	–0,46	–5,5
31Fe31Co38Mo	–0,16	–4,5	–0,31	–4,8	–0,32	–5,1
59Fe33Co8W	–0,42	–4,5	–0,41	–5,0	–0,49	–5,4
54Fe36Co10W	–0,54	–4,7	–0,36	–5,1	–0,53	–5,2
70Co16Mo14W	–0,33	–4,1	–0,39	–4,9	–0,36	–5,5

Корозійна поведінка покриву Fe–Co–W (рис. 4*c*) у кислому середовищі інша, ніж сплаву Fe–Co–Mo. Тут домінує катодний контроль корозії, про що свідчить зсув її потенціалу у негативний бік. Гальмування катодної реакції обумовлено ускладненим доставлянням деполяризатора – кисню внаслідок формування плівки кислотних за природою нестехіометричних оксидів вольфраму. Слід зазначити, що показники корозійної тривкості за pH 3 покривів Fe–Co–W з 10 at.% вольфраму вищі, ніж Fe–Co–Mo з 38 at.% тугоплавкого компонента, що можна пояснити відмінністю морфології та фазового складу цих покривів, а також вищим питомим електричним опором оксидів вольфраму.

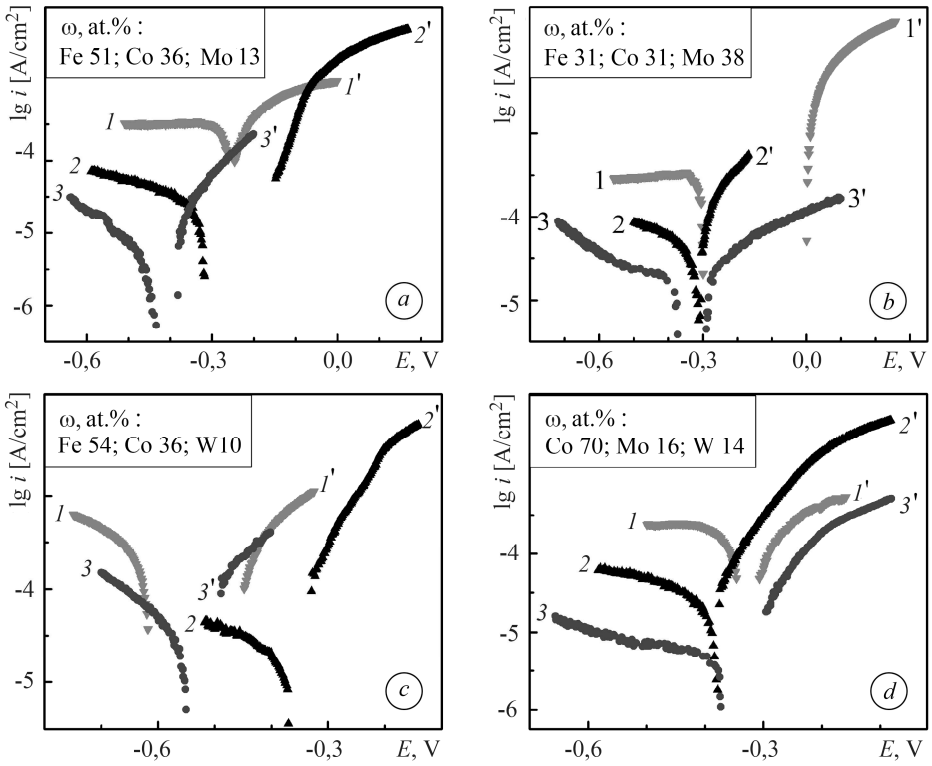

Рис. 4. Катодні (*1–3*) і анодні (*1′–3′*) поляризаційні залежності покривів сплавами у корозивних середовищах з pH 3(*1, 1′*); 5 (*2, 2′*) та 9,5 (*3, 3′*).

Fig. 4. Cathodic (*1–3*) and anodic (*1′–3′*) polarization dependences of the coatings in corrosive environments with pH 3 (*1, 1′*); 5 (*2, 2′*) and 9.5 (*3, 3′*).

Корозійна тривкість покривів Fe–Co–W з 59 at.% заліза і 8 at.% вольфраму в лужному середовищі найвища (табл. 1). Зі збагаченням покриву вольфрамом внаслідок зниження вмісту заліза хімічний опір у кислому середовищі підвищується. Зменшення струму корозії в нейтральному середовищі свідчить про формування пасивної плівки легувальних компонентів навіть за присутності іонів-депасиваторів – Cl^-. Через здатність молібдену і вольфраму утворювати захисні оксиди з високою хімічною тривкістю в кислому та нейтральному середовищах можна очікувати зниження швидкості корозії покривів Co–Mo–W (рис. 4*d*). У свою чергу, основний за природою оксид кобальту, що формується на поверхні, обумовлює зростання корозійної тривкості сплаву у цих середовищах (див. табл. 1).

Результати, одержані під час визначення корозійної поведінки покривів тернарними сплавами, верифікували, застосовуючи спектроскопію електродного імпедансу (СЕІ). Спектри електродного імпедансу систем Fe–Co–Mo, Fe–Co–W і Fe–Mo–W, отримані у 3%-му розчині NaCl, вказують на присутність двох фаз, а

отже, двох меж поділу (двох максимумів на залежностях Найквіста і Боде, рис. 5*a*, *c*: електроліт–оксид на поверхні електрода та електроліт–метал). Еквівалентна схема (рис. 5*d*) досліджуваних систем містить такі елементи: *R*1 – опір електроліту; *L*1 – індуктивний складник імпедансу; *CPE*1 – ємність межі поділу фаз електроліт–оксид на поверхні електрода; *R*2 – опір оксидного шару; *CPE*2 – ємність межі поділу фаз електроліт–метал і *R*3 – опір, еквівалентний корозійному.

В основі схеми заміщення – т.зв. схема Войта [23, 26] для мультифазових систем, а елементи *CPE* визначають фрактальність фаз, причому їх включення у протифазі вказує на лімітування швидкості перенесення заряду *R*3. Опір індуктивності *L*1 обумовлюють гальваномагнетні ефекти Холла в області високих частот (рис. 5*b*), пов'язані з магнетними властивостями покривів, а також з наявністю групи металів, здатних утворювати на поверхні гідратовані оксидні плівки змінної валентності, які різняться питомими опорами і ємністю та обумовлюють декілька шляхів провідності. Про гальваномагнетний ефект свідчить перехід фазового кута до позитивних значень на діаграмах Боде (рис. 5*b*). Визначені параметри еквівалентної схеми (табл. 2) використали для розрахунку швидкості корозії.

Таблиця 2. Параметри еквівалентної схеми заміщення та показники корозії тернарних сплавів

Склад сплаву ω, at.%	E_{corr}, V	*R*1	*R*2	*CPE*1	*R*3	*CPE*2
		$\Omega \cdot cm^2$				
59Fe33Co8W	–0,44	46,9	503	0,7	2410	0,5
51Fe36Co13Mo	–0,42	59,5	1806	0,74	4615	0,53
64Fe24Mo12W	–0,45	27,9	7195	0,71	620	0,98

Як видно з табл. 2, корозійна тривкість тернарних сплавів залежить, зокрема, і від формування плівки оксидів тугоплавких металів, ємнісний складник яких *CPE*1 практично однаковий, оскільки покриви мають однакову товщину. Опір оксидних покривів *R*2 стає максимальним у системі Fe–Mo–W, що викликано двома тугоплавкими металами, однак, найвищий корозійний опір *R*3 притаманний покривам Fe–Co–Mo. Отже, можна констатувати, що за механізмом захисної дії покриви Fe–Mo–W є більш бар'єрними, а кобальтовмісні сплави – бар'єрно-захисними.

Високий хімічний опір тернарних сплавів в умовах вільної корозії у середовищах різної кислотності стає підґрунтям для їх використання як покривів каталітично-активних електродних матеріалів для потреб електрохімічної енергетики. За результатами оцінки їх електрокаталітичної активності, визначеної за струмом обміну модельної електрохімічної реакції виділення водню з розчинів різної кислотності i^0_H, встановили, що синтезовані матеріали можна зіставити за аналогічними показниками з металами родини платини (табл. 3).

Таблиця 3. Густина струму обміну водню на платині та покривах тернарними сплавами

Склад покриву ω, at.%	$\lg i^0_H$ [A/cm^2]		
	pH 3	pH 5	pH 9,5
Pt	–3,3	–3,2	–3,1
51Fe36Co13Mo	–3,1	–2,8	–4,0
31Fe31Co38Mo	–3,1	–3,6	–3,4
54Fe36Co10W	–3,5	–3,4	–3,3
59Fe33Co8W	–3,3	–3,1	–3,5
87Co8Mo5W	–3,4	–3,6	–3,9
78Co16Mo6W	–3,2	–3,3	–3,5

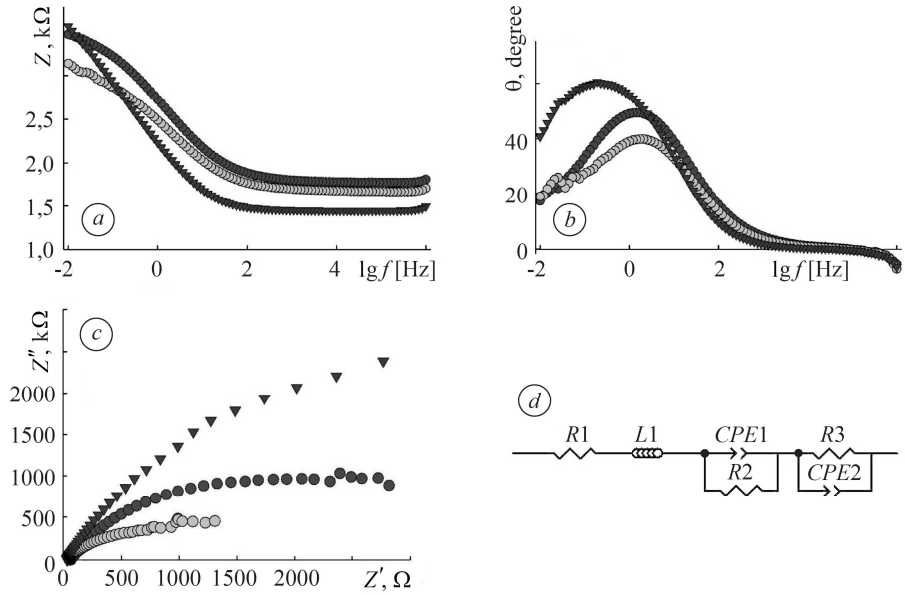

Рис. 5. Спектри електродного імпедансу у координатах Боде (*a, b*) та Найквіста (*c*) у нейтральному хлоридвмісному середовищі та еквівалентна схема заміщення (*d*) електродних процесів досліджуваних систем: *a, b*: ● – *f* vs |*Z*| Fe–Co–Mo, ○ – *f* vs |*Z*| Fe–Co–W, ▼ – *f* vs |*Z*| Fe–Mo–W; *c*: ● – *Z′* Fe–Co–Mo vs *Z″* Fe–Co–Mo, ○ – *Z′* Fe–Co–W vs *Z″* Fe–Co–W, ▼ – *Z′* Fe–Mo–W vs *Z″* Fe–Mo–W.

Fig. 5. Electrode impedance plots in Bode (*a, b*) and Nyquist (*c*) coordinates in a neutral chloride-containing environment, and the equivalent circuit (*d*) of electrode processes of studied systems: *a, b*: ● – *f* vs |*Z*| Fe–Co–Mo, ○ – *f* vs |*Z*| Fe–Co–W, ▼ – *f* vs |*Z*| Fe–Mo–W; *c*: ● – *Z′* Fe–Co–Mo vs *Z″* Fe–Co–Mo, ○ – *Z′* Fe–Co–W vs *Z″* Fe–Co–W, ▼ – *Z′* Fe–Mo–W vs *Z″* Fe–Mo–W.

Цей факт засвідчує конкурентноздатність одержаних покривів та дає можливість рекомендувати тернарні сплави Fe–Co–W, Fe–Co–Mo, Co–Mo–W для систем автономного та резервного енергозабезпечення.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що під час формування тернарних сплавів металів підгрупи феруму з тугоплавкими d^4-елементами Fe(Co)–Mo(W) відбувається конкурентне відновлення кобальту і вольфраму(молібдену) із залізом. Ця тенденція стає чіткішою з підвищенням густини струму і концентрації цитрат-іонів у розчині. Виявлено, що, уніполярним імпульсним струмом, можна підвищити вміст тугоплавких компонентів у покривах, характер поверхні яких з ростом амплітуди струму змінюється від дрібнозернистої до глобулярної. Проаналізовано вплив складу покривів Fe–Co–Mo, Fe–Co–W і Co–Mo–W на корозійну тривкість у середовищах різної кислотності. Експериментально доведено, що молібден або вольфрам суттєво підвищують хімічний опір покривів порівняно з матеріалом підкладки, а швидкість корозії зменшується зі зростанням pH розчинів, а також зі збагаченням сплаву тугоплавкими компонентами. Встановлено, що синтезовані матеріали за каталітичною активністю в електрохімічних реакціях виділення водню можна зіставити з платинідами, що дає підстави розглядати тернарні сплави системи Fe(Ni, Co)–Mo(W, Mo) як перспективні електродні матеріали для хімічних джерел автономного та резервного енергозабезпечення.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние концентрации компонентов цитратных электролитов на основе Fe(III) и режимов электролиза на состав покрытий тернарными сплавами Fe–Co–Mo, Fe–Co–W и Fe–Mo–W. Выявлено, что эти сплавы формируются по механизму

конкурентного восстановления кобальта и вольфрама (молибдена) с железом. С увеличением концентрации лиганда покрытия обогащаются тугоплавкими компонентами, однако, с ростом плотности тока наблюдается обратная тенденция. Установлено, что импульсный электролиз повышает эффективность процесса и способствует выходу по току до 70… 75%. Методом СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа выявлено влияние природы и содержания тугоплавких компонентов на морфологию покрытий. Проанализировано воздействие состава тернарных покрытий на их коррозионную стойкость в средах различной кислотности и каталитическую активность в электрохимической реакции выделения водорода. Методами поляризационного сопротивления и спектроскопии электродного импеданса обнаружено, что коррозионная стойкость покрытий на 1,3–2,0 порядка выше, чем материала подложки. Установлена зависимость природы торможения коррозионного процесса от состава электролитических сплавов.

SUMMARY. The effect of the citrate electrolytes based on Fe(III) components concentration and electrolysis regimes on the composition of the Fe–Co–Mo, Fe–Co–W and Fe–Mo–W coatings is investigated. It is shown that the formation of ternary alloys takes place according to the mechanism of the competitive reduction of cobalt and tungsten (molybdenum) with iron. With increasing concentration of ligand, the coating is enriched with a refractory component; however, with increasing current density there is a reverse trend. The application of pulse electrolysis helps to increase the rate of the process and the increase the current efficiency by 70…75%. The effect of nature and content of refractory components on the morphology of the deposits was determined by the method of SEM and X-ray microanalysis. The influence of the ternary coatings composition on their corrosion resistance in media of different acidity and catalytic activity in the electrochemical reaction of hydrogen evolution is analyzed. The methods of polarization resistance and spectroscopy of electrode impedance have established that the corrosion resistance of the coatings is 1.3…2.0 orders of magnitude higher than the parameters of the substrate material. Dependence of the corrosion process retardation nature on the composition of electrolytic alloys is determined.

1. *Modern* trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals / N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, and E. J. Podlaha–Murphy // Surf. Eng. Appl. Electrochem. – 2012. – **48**, № 6. – P. 491–520.
2. *Podlaha E. J. and Landolt D.* Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron // J. Electrochem. Soc. – 1997. – **144**, № 5. – P. 1672–1680.
3. *Electroplating* and functional properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W coatings / M. V. Ved, N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurkchi, and I. Yu. Yermolenko // The Issues of Chemistry and Chemical Techn. – 2014. – **5**, № 6(98). – P. 53–60.
4. *Yar-Mukhamedova G. Sh.* Modified electrolytic Cr-based composite coatings // Materials science. – 1999. – **35**, № 4. – P. 601–602.
5. *Electrodeposition* of iron–molybdenum coatings from citrate electrolyte / M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, A. V. Karakurchi, and S. I. Zyubanova // Russian J. Appl. Chem. – 2014. – **87**. – P. 276–282.
6. *Danilov F. I., Sknar I. V., and Sknar Yu. E.* Electroplating of Ni–Fe alloys from methanesulfonate electrolytes // Russian J. Electrochem. – 2014. – **50**. – P. 293–296.
7. *Establishing* relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co–W alloy coatings produced from a gluconate bath / D. P. Weston, S. J. Harris, P. H. Shipway, N. J. Weston, and G. N. Yap // Electrochimica Acta. – 2010. – **55**. – P. 5695–5708.
8. *Synthesis*, structure and properties of nickel-iron-tungsten alloy electrodeposits part i: effect of synthesis parameters on chemical composition, microstructure and morphology / N. Ćirović, P. Spasojević, L. Ribić-Zelenović, P. Mašković, and M. Spasojević // Sci. of Sintering. – 2015. – **47**. – P. 347–365.
9. *Non–noble* metal catalysts prepared from fe in acid solution / T. D. Hatchard, J. E. Harlow, K. M. Cullen, R. A. Dunlap, and J. R. Dahn // J. Electrochem. Soc. – 2012. – **159**. – P. B121–B125.
10. *Ghaferi Z., Sharafi S., and Bahrololoom M. E.* The role of electrolyte pH on phase evolution and magnetic properties of Co–Fe–W codeposited films // Appl. Surf. Sci. – 2016. – **375**, № 1. – P. 35–41.
11. *Kublanovsky V. S. and Yapontseva Yu. S.* Electrocatalytic properties of Co–Mo alloys electrodeposited from a citrate-pyrophosphate electrolyte // Electrocatalysis. – 2014. – **5**. – P. 372–378.

12. *Composition*, structure, and corrosion properties of coatings of Co–W alloys electrodeposited under direct current / N. I. Tsyntsaru, S. S. Belevskii, G. F. Volodina, O. L. Bersirova, Yu. S. Yapontseva, V. S. Kublanovskii, and A. I. Dikusar // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. – 2007. – **43**, № 5. – P. 312–317.
13. *Effect* of deposition current density and annealing temperature on the microstructure, hardness and magnetic properties of nanostructured nickel-iron-tungsten alloys ele-ctrochemical/ electroless deposition / M. Spasojević, N. Ćirović, L. Ribić-Zelenović, P. Spasojević, and A. Maričić // J. Electrochem. Soc. – 2014. – **161**, № 10. – P. D463–D469.
14. *Tribological* and corrosion properties of iron-based alloys / E. Vernickaite, Z. Antar, A. Nicolenco, R. Kreivaitis, N. Tsyntsaru, H. Cesiulis // Proc. 8th Int. Sci. Conf. "BALTTRIB 2015". (Aleksandras Stulginskis University, February, 25, 2016) – Kaunas (Lithuania), 2016. – P. 162–169.
15. *Elektrodeposited* cobalt alloys as materials for energy technology / M. Glushkova, T. Bairachna, M. Ved', and M. Sakhnenko // MRS Proc. – 2013. – **1491**. – P. 18–23.
16. *Yapontseva Y. S., Dikusar A. I., and Kyblanovskii V. S.* Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co–W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte // Surf. Eng. Appl. Electrochem. – 2014. – **50**. – P. 330.
17. *Функціональні* властивості гальванічних сплавів Fe–Mo і Fe–Mo–W / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Г. В. Каракуркчі, І. Ю. Єрмоленко, Л. П. Фоміна // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – **51**, № 5. – С. 98–106.

   (*Functional* properties of Fe−Mo and Fe−Mo−W galvanic alloys / M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, H. V. Karakurkchi, I. Yu. Ermolenko, and L. P. Fomina // Materials Science. – 2016. – **51**, № 5. – P. 701–710.)
18. *Friction* and wear behavior of electrodeposited amorphous Fe–Co–W alloy deposits / H. Feng-jiao, L. Jing-tian, L. Xin, and H. Yu-ning // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2004. – **14**, № 5. – P. 901–906.
19. *Functional* coatings of ternary alloys of cobalt with refractory metals / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved, Yu. K. Hapon, T. A. Nenastina // Russion J. Appl. Chem. – 2015. – **87.** – P. 1941–1945.
20. *Electrochemical* deposition of Fe–Mo–W alloy coatings from citrate electrolyte / A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', I. Yu. Yermolenko, and N. D. Sakhnenko // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. – 2016. **– 52**, № 1. – P. 43–49.
21. *Функціональні* гальванічні покриви багатокомпонентними сплавами – проектування, синтез, діагностика / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, І. Ю. Єрмоленко, Ю. К. Гапон, М. О. Козяр // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – **52**, № 5. – С. 71–76.

   (*Design*, synthesis, and diagnostics of functional galvanic coatings made of multicomponent alloys / M. D. Sakhnenko, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko, Yu. K. Hapon, and M. O. Kozyar // Materials Science. – 2017. – **52**, № 5. – P. 680–686.)
22. *Моделювання* поверхневої обробки пасивних металів / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, О. В. Богоявленська, Т. О. Ненастіна // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – **44**, № 1. – С. 69–75.

   (*Modeling* of the surface treatment of passive metals / M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, O. V. Bohoyavlens'ka, and T. O. Nenastina // Materials Science. – 2008. – **44**, № 1. – P. 79–86).
23. *Orazem M. and Tribollet B.* Electrochemical Impedance spectroscopy. – New York: John Willey & Sons, 2008. – 533 p.
24. *Electrochemical* behavior of Fe^{3+}–WO_4^{2-}–Cit^{3-} and Fe^{3+}–MoO_4^{2-}–WO_4^{2-}–Cit^{3-} systems / I. Y. Yermolenko, M. V. Ved`, A. V. Karakurkchi, N. D. Sakhnenko, and Z. I. Kolupaieva // The Issues of Chemistry and Chemical Techn. – 2017. – **2**(111). – P. 4–14.
25. *Iron* binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten / G. Yar-Mukhamedova, M. Ved', N. Sakhnenko, A. Karakurkchi, and I. Yermolenko // Appl. Surf. Sci. – 2016. – **383**. – P. 346–352.
26. *The Study* of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy / H. Cesiulis, N. Tsyntsaru, A. Ramanavicius, and G. Ragoisha // Chapter 1 in a book Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications, NanoScience and Technology / Eds.: I. Tiginyanu et al. – Springer Int. Publ. Switzerland, 2016. – P. 1– 42.

Одержано 27.11.2017