

УДК 621.35

*І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, М. В. ВЕДЬ, М. Д. САХНЕНКО***ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ТЕРНАРНИХ ПОКРИТТІВ Fe-Co-W З ЦИТРАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ**

Досліджено вплив концентрації компонентів цитратних електролітів на основі Fe (III) та режимів електролізу на склад і морфологію Fe-Co-W покриттів. Показано, що при формуванні тернарного сплаву Fe-Co-W відбувається конкурентне відновлення кобальту і вольфраму з залізом. Встановлено, що зі збільшенням концентрації ліганду покриття збагачується вольфрамом, однак, з підвищенням густини струму спостерігається тенденція до зменшення вмісту тугоплавкого компоненту. Застосування імпульсного електролізу сприяє підвищенню ефективності процесу і виходу за струмом до 70 – 75 %. Варіювання енергетичних параметрів електролізу надає можливість розширити діапазон вмісту металів у сплаві та одержувати покриття різної морфології. Обґрунтовано доцільність застосування розчинних анодів при електроосадженні сплавів Fe-Co-W. Проаналізовано вплив складу покриттів Fe-Co-W на корозійну стійкість у середовищах різної кислотності та каталітичну активність одержаних матеріалів в електрохімічній реакції виділення водню.

Ключові слова: електроосадження, покриття Fe-Co-W, тернарні сплави, цитратний електроліт, імпульсний електроліз.

Исследовано влияние концентрации компонентов цитратных электролитов на основе Fe (III) и режимов электролиза на состав и морфологию Fe-Co-W покрытий. Показано, что при формировании тернарного сплава Fe-Co-W происходит конкурентное восстановление кобальта и вольфрама с железом. Установлено, что с повышением концентрации лиганда покрытие обогащается вольфрамом, однако, с увеличением плотности тока наблюдается тенденция к уменьшению содержания тугоплавкого компонента. Использование импульсного электролиза способствует повышению эффективности процесса и выхода по току до 70 – 75 %. Варьирование энергетических и временных параметров электролиза дает возможность расширить диапазон содержания металлов в сплаве и получать покрытия разной морфологии. Обоснована целесообразность использования растворимых анодов при электроосаждении сплавов Fe-Co-W. Проведен анализ влияния состава покрытий на коррозионную стойкость в средах различной кислотности и каталитическую активность в электрохимической реакции выделения водорода.

Ключевые слова: электроосаждение, покрытие Fe-Co-W, тернарные сплавы, цитратный электролит, импульсный электролиз.

The effect of the citrate electrolyte components' concentration based on Fe (III) and electrolysis regimes on the composition and morphology of Fe-Co-W coatings was studied. It is shown that during the formation of the ternary Fe-Co-W alloy, competitive reduction of cobalt and tungsten with iron takes place. It was found that with increasing the ligand concentration, the coating is enriched with tungsten, however, as the current density increases, a tendency to decrease the content of the refractory component is observed. The use of pulsed electrolysis helps to increase the efficiency of the process and the current efficiency up to 70 – 75 %. Variation of energy and time parameters of electrolysis makes it possible to expand the range of metal content in the alloy and obtain coatings of different morphologies. The expediency of using soluble anodes during electrodeposition of Fe-Co-W alloys is substantiated. The influence of the coating composition on the corrosion resistance in media of different acidity and the catalytic activity in the electrochemical hydrogen evolution reaction is analyzed.

Keywords: electrodeposition, coating of Fe-Co-W, ternary alloys, citrate electrolyte, pulsed electrolysis.

Вступ. Вирішення прикладних задач створення нових технологій і розширення спектра функціональних матеріалів зумовлює підвищений інтерес дослідників і технологів до гальванічних багатокомпонентних сплавів [1, 2]. Особлива увага приділяється електрохімічному осадженню сплавів металами тріади заліза з d^4 -елементами Fe(Ni, Co)-Mo(W), оскільки в таких покриттях поєднуються функціональні властивості, що перевищують показники для сплавотвірних металів. В деяких випадках дослідники відзначають нададитивне посилення експлуатаційних характеристик [3].

Комплексна реалізація в тонких шарах підвищених мікротвердості, зносо- і корозійної стійкості, каталітичних, магнітних властивостей дозволяє істотно розширити сфери застосування таких покриттів [4], в тому числі, заміна токсинного хромовання [5], створення ефективних каталітичних матеріалів, більш доступних в порівнянні з традиційними платінідами.

Електрохімічні методи формування покриттів надають можливість гнучкого керування вмістом компонентів, швидкістю осадження та станом поверхні за рахунок варіювання складу електролітів і режимів поляризації (статичні або імпульсні, зворотний струм або зменшення потенціалу) [6, 7].

Формування покриттів в кожному окремому випадку залежить, по-перше, від якісного [8] і кількісного [9] складу електроліту. По-друге, на склад гальванічних сплавів, співвідношення компонентів і фазовий склад покриттів суттєво впливають умови синтезу [10]. У свою чергу, структура сплаву визначає властивості і галузі застосування покриттів.

З огляду на це, актуальним є дослідження впливу режимів електролізу на склад і морфологію гальванічних сплавів.

Аналіз літератури. Останнім часом у світовій науковій літературі зростає кількість публікацій, присвячених електроосадженню покриттів сплавами

металів підгрупи заліза з d^4 -елементами [11, 12].

Введення до складу покриттів вольфраму і молібдену дозволяє нівелювати притаманні електролітичним сплавам заліза внутрішню напругу, низьку адгезію [13], а також підвищити фізико-механічні властивості покриттів [14].

В роботі [15] з електролітів різного складу одержані покриття на основі заліза Fe-W і Fe-W-P, що відрізняються високою зносостійкістю і корозійних опором. Відзначається, що коефіцієнт тертя аморфних потрійних сплавів Fe-W-P менше, ніж бінарних покриттів Fe-W. Автори [16] підкреслюють підвищену зносостійкість Fe-W, Ni-W і Co-W покриттів, одержаних з цитратних і цитратно-амонійних електролітів при низькій густині об'ємного струму.

Підвищена електрокаталітична активність бінарних сплавів Co-W, отриманих імпульсним струмом, була продемонстрована в модельній реакції виділення електролітичного водню і каталітичного окиснення бензолу [17].

Високі корозійна стійкість і каталітична активність покриттів Co-W відзначена також у [18]. Покриття Co-W, синтезовані авторами [19] при густині струму 5 А/дм^2 і температурі $60 \text{ }^\circ\text{C}$, демонструють мікротвердість 550 Нв . Бінарні Co-W і тернарні Co-W-Fe покриття були отримані в гальваностатичному режимі при температурі $80 \text{ }^\circ\text{C}$ з глюконатно-хлоридних електролітів [20]. Показано, що сплави Co-W за зносо-корозійною стійкістю гідно конкурують з гальванічним хромом. Твердість сплавів Co-W-Fe з вмістом вольфраму $\sim 30 \text{ мас. \%}$ близька до твердості хромових покриттів, а корозійна стійкість значно вища.

Практичний інтерес мають роботи [21, 22] щодо електроосадження тернарних сплавів Fe-Mo-W з підвищеними фізико-механічними і антикорозійними властивостями для зміцнення деталей машин.

Доцільність використання нестационарних режимів електролізу при одержанні тернарних сплавів Co-Mo-W підтверджується дослідженнями [23].

Представлені результати демонструють суттєве підвищення мікротвердості та корозійної стійкості покриттів порівняно з бінарними і матеріалом підкладки.

Присутність у таких сплавах металів з різною спорідненістю до кисню та водню відкриває перспективи використання для каталізаторів та електродних матеріалів паливних і протічних батарей.

Слід зазначити, що істотно розширити діапазон функціональних властивостей матеріалів дозволить комбінація заліза з кобальтом і вольфрамом. Варто звернути увагу на те, що більшість опублікованих

результатів відноситься до бінарних сплавів Fe(Ni, Co)-Mo(W). При цьому основна увага приділяється складу електролітів. У зв'язку з чим, необхідним вбачається детальне дослідження впливу режимів електролізу на склад і морфологію тернарних сплавів Fe-Co-W, що і зумовило мету роботи.

Це дозволить розробити технології електрохімічного синтезу нових матеріалів з заданим комплексом функціональних властивостей.

Методика експерименту. Покриття сплавами Fe-Co-W формували на підкладках з міді М1 та низько вуглецевої сталі при температурі $25 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ з комплексного електроліту складу, що містить $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , H_3BO_3 . Кислотність електроліту контролювали рН-метром рН-150М зі скляним електродом ЕСЛІ-6307. Підготовку поверхні зразків про-водили за стандартною методикою [24], що включає механічне шліфування, знежирення, хімічне травлення в суміші 50 %-них азотної та сірчаної кислот, ретельну промивку дистильованою водою і сушку. Розчини електролітів готували з сертифікованих реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді.

Електроліз проводили в скляній комірці за двоелектродною схемою з використанням планарно розташованих анодів з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т при спів відношенні площин катоду і аноду 1 : 5. Формування покриттів здійснювали: 1 – в гальваностатичному режимі при варіюваній густині струму $2 - 7 \text{ А/дм}^2$; 2 – уніполярним імпульсним струмом амплітудою $2 - 5 \text{ А/дм}^2$ в робочому діапазоні тривалості імпульсу $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ і паузи $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}$.

Об'ємну густину струму підтримували на рівні 2 А/дм^3 .

Хімічний склад одержаних покриттів визначали рентгенівським флуоресцентним методом із застосуванням портативного спектрометра «СПРУТ».

Для верифікації результатів проводили енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350, інтегрованого в систему скануючого 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.

Вихід за струмом визначали гравіметричним методом у припущенні, що метали в осажденному покритті знаходяться в повністю відновленому стані.

Теоретичний приріст маси електролітичного покриття розраховували за законом Фарадея з урахуванням електрохімічного еквіваленту сплаву.

Корозійну стійкість покриттів визначали методом поляризаційного опору в модельних корозійних середовищах: 0,001 моль/дм³ H₂SO₄ на фоні 1 моль/дм³ Na₂SO₄ (рН = 3), 3 % NaCl (рН = 5), 0,001 моль/дм³ NaOH на фоні 1 моль/дм³ Na₂SO₄ (рН = 9,5).

Результати та їх обговорення. Попередні дослідження показали, що співсадження тернарних покриттів заліза з кобальтом і вольфрамом можна здійснювати як у гальваностатичному режимі, так і уніполярним імпульсним струмом [25]. При цьому густина струму, час електролізу, тривалість імпульсу та паузи впливають на ефективність процесу, якість осадів, вміст легуючих компонентів, а, отже, функціональні властивості покриттів.

Формування покриттів Fe-Co-W здійснювали з електролітів варійованого складу (табл. 1). При виборі кількості кісного складу розчинів враховували особливості електрохімічної поведінки компонентів електроліту та наявність конкуруючих реакцій гідролізу заліза (III) і протонування цитрат-аніонів, які є визначальними при встановленні іонних рівноваг у розчині та рН електроліту [26].

Збільшення концентрації цитрат-іонів у розчині при фіксованому вмісті іонів Fe³⁺ очікувано призводить до підвищення рН електроліту (табл. 1). Враховуючи той факт, що з підвищенням рН протонування цитрат-аніонів зменшується, електроліти відрізняються співвідношенням іонних форм

комплексотвірників і ліганду, а, отже, і електродноактивних частинок, що впливатиме на склад одержуваних покриттів.

Результати досліджень свідчать про конкурентне відновлення заліза, кобальту і вольфраму, характер якого залежить як від співвідношення компонентів електроліту, так і параметрів електролізу (рис. 1).

Таблиця 1 – Склад електролітів для одержання покриттів Fe-Co-W

Склад електроліту, моль/дм ³	Співвідношення $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{WO}_4^{2-}) : c(\text{Cit}^{3-})$		
	1	2	3
	1 : 1 : 0,4 : 2	1 : 1,3 : 0,6 : 2,7	1 : 1,3 : 0,6 : 3,3
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	0,075	0,075	0,075
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,15	0,2	0,2
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,06	0,06	0,06
Na ₃ Cit·2H ₂ O	0,3	0,4	0,5
Na ₂ SO ₄	0,15	0,15	0,15
H ₃ BO ₃	0,1	0,1	0,1
рН	3,8	4,3	4,55

При співвідношенні компонентів у розчині $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{WO}_4^{2-}) : c(\text{Cit}^{3-}) = 1 : 1 : 0,4 : 2$ в інтервалі густини струму 2,0 – 3,0 А/дм² спостерігається незначне зниження вмісту кобальту в сплаві, вміст заліза при цьому не змінюється (рис. 1а).

Підвищення i_k до 4 А/дм² сприяє збагаченню покриття кобальтом за рахунок заліза, але подальше підвищення густини струму викликає зниження вмісту кобальту до 40 ат. %. Вміст вольфраму в покритті збільшується з підвищенням i_k , але не перевищує 8 ат. %.

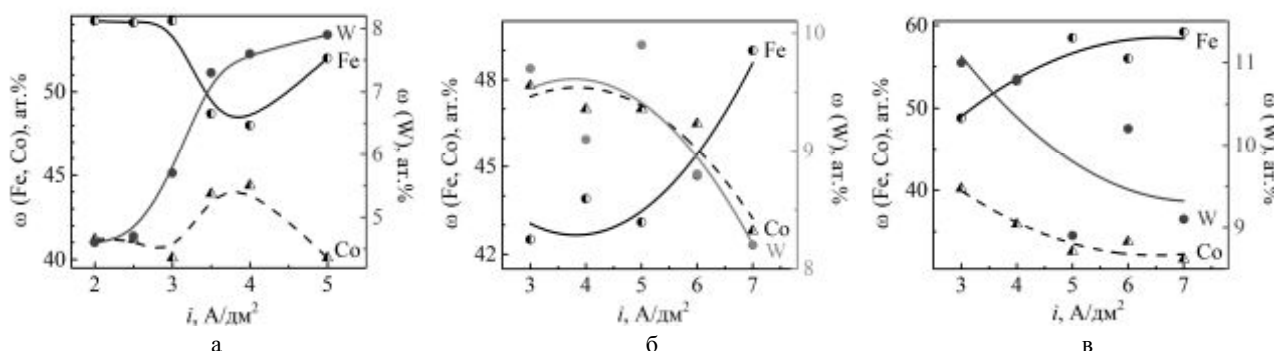


Рис. 1 – Вплив густини струму на склад покриття Fe-Co-W, одержаного в гальваностатичному режимі при співвідношенні компонентів електроліту $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{WO}_4^{2-}) : c(\text{Cit}^{3-})$: а – 1 : 1 : 0,4 : 2; б – 1 : 1,3 : 0,6 : 2,7; в – 1 : 1,3 : 0,6 : 3,3.

Змінення співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів у розчині на користь кобальту з одночасним підвищенням концентрації ліганду до 0,4 моль/дм³ (електроліт 2, табл. 1) приводить до інверсії співвідношення металів у сплаві (рис. 1б),

вочевидь, внаслідок зміни природи електродноактивних частинок.

В інтервалі густини струму 3 – 7 А/дм² вміст кобальту в покритті перевищує вміст заліза, з підвищенням густини струму спостерігається тенденція до поступового зменшення концентрації кобальту

(рис. 1б). При густині струму 6 A/дм^2 залізо і кобальт співосаджуються в сплав у співвідношенні 1 : 1, подальше підвищення i_k сприяє суттєвому підвищенню вмісту заліза за рахунок кобальту і вольфраму. Вміст тугоплавкого компоненту в сплаві коливається в межах 8 – 10 ат. % з тенденцією до зменшення з підвищенням густини струму (рис. 1б).

Слід зазначити, що при співвідношенні концентрацій легуючих компонентів у розчині $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{WO}_4^{2-}) = 2,5 : 3 : 1$ залізо, кобальт і вольфрам спів осаджуються у сплав відповідно як $\sim 4,5 : 5 : 1$.

Це створює передумови для використання розчинних анодів для подовження терміну безвідмовної експлуатації електроліту [27].

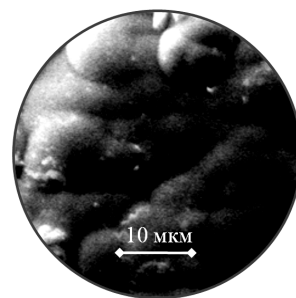
При концентрації цитрату в розчині $0,5 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 1в) вміст вольфраму за інших рівних умов дещо зростає (9 – 11 ат. %), проте зберігається тенденція до його зменшення зі зростанням густини струму. При цьому конкурентне відновлення заліза та кобальту стає більш вираженим. А з підвищенням густини струму з 3 A/дм^2 до 7 A/дм^2 вміст заліза в покритті зростає до 59 ат. % з одночасним зменшенням вмісту кобальту до ~ 30 ат. %.

Ефективність процесу в гальваностатичному режимі, незалежно від концентрації електроліту, не перевищує 45 %. Підвищення i_k до 7 A/дм^2 призводить до зниження виходу за струмом до 27 % внаслідок збільшення вкладу паралельної реакції виділення водню. Покриття Fe-Co-W, одержані в стаціонарному режимі відрзняються глобулярною морфологією поверхні з розміром зерен 2 – 6 мкм (рис. 2а). Застосування імпульсного режиму електролізу дозволяє одержати покриття з більш рівномірною поверхнею (рис. 2б) і підвищити ефективність процесу практично вдвічі: при густині струму 3 A/дм^2 вихід за струмом становить 70 – 75 %, а при 4 A/дм^2 – 63 – 68 %.

Покриття, сформовані уніполярним імпульсним струмом з електроліту, що містить надлишок цитрату (електроліт 3, табл. 1), містять 12,5 ат. % вольфраму та відрізняються більш розвиненою поверхнею, на якій візуалізуються агломерати розміром 2 – 4 мкм, сформовані зі сфероїдів розміром до 1 мкм (рис. 2в). Формування глобулярної структури поверхні, обумовлене присутністю в сплаві тугоплавкого компоненту, дозволяє очікувати підвищення мікротвердості, корозійної стійкості та каталітичної активності одержаних покриттів [28].

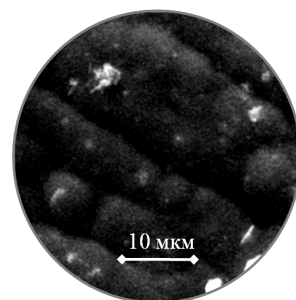
Результати тестування корозійної стійкості покриттів з різним вмістом легуючих компонентів показали суттєве підвищення хімічного опору покриттів порівняно з матеріалом підкладки (табл. 2).

$i = 3 \text{ A/дм}^2$
 $\omega(\text{Me}), \text{ ат. \%}$:
 Fe – 55,8
 Co – 38,4
 W – 5,8



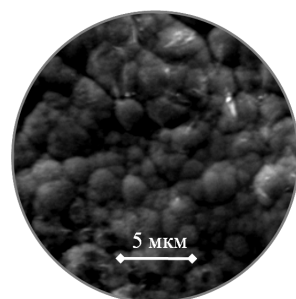
а

$i = 3 \text{ A/дм}^2$
 $t_i / t_n = 50/50 \text{ мс}$
 $\omega(\text{Me}), \text{ ат. \%}$:
 Fe – 58,4
 Co – 35,4
 W – 6,2



б

$i = 5 \text{ A/дм}^2$
 $t_i / t_n = 20/20 \text{ мс}$
 $\omega(\text{Me}), \text{ ат. \%}$:
 Fe – 54,8
 Co – 32,7
 W – 12,5



в

Рис. 2 – Морфологія покриттів Fe-Co-W, одержаних: а – в гальваностатичному, б, в – імпульсному режимах при співвідношенні концентрацій компонентів електроліту $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{Co}^{2+}) : c(\text{WO}_4^{2-}) : c(\text{Cit}^{3-})$: а, б – 1 : 1 : 0,4 : 2; в – 1 : 1,3 : 0,6 : 3,3.

Корозійна стійкість покриттів Fe-Co-W з вмістом заліза 59 ат. % і вольфраму 8 ат. % у лужному середовищі є найвищою.

Збагачення покриття вольфрамом, яке відбувається переважно за рахунок зниження вмісту заліза, приєє підвищенню корозійної стійкості в кислому середовищі. Зниження струму корозії в нейтральному середовищі свідчить про формування пасивної плівки легуючих компонентів навіть за присутності іонів-депасиваторів – СГ. За результатами оцінки каталітичної активності показники величини струму обміну електрохімічної реакції виділення водню з розчинів різної кислотності співвідносяться з аналогічними показниками для металів родини платини, що свідчить про конкурентно-здатність одержаних покриттів та дозволяє рекомендувати системи Fe-Co-W як перспективні електродні матеріали для систем автономного та резервного енергозабезпечення.

Таблиця 2 – Густина струму i [A/cm^2] корозії та виділення водню на сталі та покриттях Fe-Mo-W

Склад покриттів, ω , ат.%	pH = 3		pH = 5		pH = 9,5	
	$\lg i_{кор}$	$\lg i_{H}^0$	$\lg i_{кор}$	$\lg i_{H}^0$	$\lg i_{кор}$	$\lg i_{H}^0$
Сталь	-2,8	–	-3,0	–	-2,8	–
Fe ₅₄ Co ₃₆ W ₁₀	-4,7	-3,5	-5,1	-3,4	-5,2	-3,3
Fe ₅₉ Co ₃₃ W ₈	-4,5	-3,3	-5,0	-3,1	-5,4	-3,5

Висновки.

Показано, що при формуванні тернарного сплаву Fe-Co-W у гальваностатичному режимі з підвищенням густини струму конкурентне співосадження кобальту і вольфраму з залізом на користь останнього виявляється значнішим при підвищенні концентрації цитрат-іонів у розчині, а, відповідно, і pH електроліту.

Встановлено вплив режимів електролізу на склад і морфологію покриттів. Показано доцільність застосування розчинних анодів при електроосадженні сплавів Fe-Co-W.

Проаналізовано вплив складу покриттів Fe-Co-W на корозійну стійкість у середовищах різної кислотності та каталітичну активність одержаних матеріалів в електрохімічних реакціях виділення водню.

Список літератури

1. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*, 2012, Vol. 48, Iss. 6, pp. 491 – 520.
2. Podlaha E. J., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, Vol. 144, Iss. 5, pp. 1672 – 1680.
3. Tsyntsaru 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 Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009, Vol. 48, Iss. 7-8, pp. 419 – 428.
4. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Yermolenko I. Yu. Electroplating and functional properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W coatings. *The Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2014, Vol. 5, Iss. 6(98). – pp. 53 – 60.
5. Yar-Mukhamedova G. Sh. Modified electrolytic Cr-based composite coatings. *Materials science*, 1999, Vol. 35, Iss. 4, pp. 601 – 602.
6. Ramanauskas R., Gudavičiūtė L., Juškėnas R. Effect of pulse plating on the composition and corrosion properties of Zn–Co and Zn–Fe alloy coatings. *Chemija*, 2008, Vol. 19, pp. 7 – 13.
7. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Zyubanova S. I. Electrodeposition of Iron–Molybdenum Coatings from Citrate Electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, Vol. 87, pp. 276 – 282. DOI: 10.1134/S1070427214030057
8. Danilov F. I., Sknar I. V., Sknar Yu. E. Electroplating of Ni-Fe Alloys from Methanesulfonate Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, Vol. 50, pp. 293 – 296.
9. Weston D. P., Harris S. J., Shipway P. H., Weston N. J., Yap G. N. Establishing Relationships between Bath Chemistry, Electrodeposition and Microstructure of Co-W Alloy Coatings Produced from a Gluconate Bath. *Electrochimica Acta*, 2010, Vol. 55, pp. 5695 – 5708.
10. Ćirović N., Spasojević P., Ribić-Zelenović L., Mašković P., Spasojević M. Synthesis, Structure and Properties of Nickel-Iron-Tungsten Alloy Electrodeposits PART I: Effect of Synthesis Parameters on Chemical Composition, Microstructure and Morphology. *Science of Sintering*, 2015, Vol. 47, pp. 347 – 365. DOI: 10.2298/SOS1503347C
11. Hatchard T. D., Harlow J. E., Cullen K. M., Dunlap R. A., Dahn J. R. Non-Noble Metal Catalysts Prepared from Fe in Acid Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, Vol. 159, pp. B121 – B125.
12. Vernickaite E., Tsyntsaru N., Cesiulis H. Electrodeposited Co-W alloys and their prospects as effective anode for methanol oxidation in acidic media. *Surf. and Coat. Techn.*, In Press 2016 <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.049>
13. Tsyntsaru N. I., Belevskii S. S., Volodina G. F., Bersirova O. L., Yapontseva Yu. S., Kublanovskii V. S., and Dikumar A. I. Composition, Structure, and Corrosion Properties of Co–W Alloys Electrodeposited under Direct Current. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2007, Vol. 43, Iss. 5, pp. 312 – 317.
14. Spasojević M., Ćirović N., Ribić-Zelenović L., Spasojević P., Maričić A. Effect of Deposition Current Density and Annealing Temperature on the Microstructure, Hardness and Magnetic Properties of Nanostructured Nickel-Iron-Tungsten Alloys Electrochemical/Electroless Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, Vol. 161, Iss. 10, pp. D463 – D469. DOI: 10.1149/2.0041410jes
15. Vernickaite E., Antar Z., Nicolenco A., Kreivaitis R., Tsyntsaru N., Cesiulis H. Tribological and corrosion properties of iron-based alloys. *Proceedings of the 8-th International Scientific Conference “BALTRIB 2015”. Published on-line 25 Feb. 2016 by Aleksandras Stulginskis University. Kaunas, Lithuania*, pp. 162 – 169. DOI: 10.15544/baltrib.2015.29.
16. Silkin S. A., Gotelyak A. V., Tsyntsaru N., Dikumar A. I., Kreivaitis R., Padgurskas J. (2016). Effect of bulk current density on tribological properties of Fe-W, Co-W and Ni-W coatings. In: *Proceedings of the 8th International Scientific Conference “BALTRIB 2015”. Published on-line 25 February 2016 by Aleksandras Stulginskis University. Kaunas, Lithuania*, pp. 51 – 56. DOI: 10.15544/baltrib.2015.10.
17. Glushkova M., Bairachna T., Ved M., & Sakhnenko M. Electrodeposited cobalt alloys as materials for energy technology. In *MRS Proceedings*, 2013, Vol. 1491, P. mrsf12-1491-c08-15.
18. 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. *Surf. Engin. Appl. Electrochem*, 2014, Vol. 50, pp. 330 – 366. DOI:10.3103/S1068375514040139
19. Salt Liwen Ma, Xiaoli Xi, Zuoren Nie, Tingting Dong, Yuhui Mao Electrodeposition and Characterization of Co-W Alloy from Regenerated Tungsten Salt. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017, Vol. 12, pp. 1034 – 1051. DOI: 10.20964/2017.02.37
20. Capel H., Shipway P. H., Harris S. J. Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt–tungsten and cobalt–tungsten–iron alloys. *Wear*, 2003, Vol. 255, pp. 917 – 923. DOI:10.1016/S0043-1648(03)00241-2
21. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Karakurkchi H. V., Ermolenko I. Yu., Fomina L. P. Functional Properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W Galvanic Alloys. *Materials Science*, 2016, Vol. 51, Iss. 5, pp. 701 – 710. DOI: 10.1007/s11003-016-9893-5
22. Feng-jiao H, Jing-tian L, Xin L, Yu-ning H. Friction and wear behavior of electrodeposited amorphous Fe-Co-W alloy deposits. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2004, Vol. 14, Iss. 5, pp. 901 – 906.

23. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Hapon Yu. K., Nenastina T. A. Functional coatings of ternary alloys of cobalt with refractory metals. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, Vol. 87, pp. 1941 – 1945. DOI: 10.1134/S1070427215012006X
24. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Bohoyavlens'ka O. V., Nenastina T. O. Modeling of the surface treatment of passive metals. *Materials science*, 2008, Vol. 44, Iss. 1, pp. 79 – 86. DOI: 10.1007/s11003-008-9046-6
25. Karakurkchi A. V., Ved' M. V., Yermolenko I. Yu., and Sakhnenko N. D. Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, Vol. 52, Iss. 1, pp. 43 – 49. DOI: 10.3103/S1068375516010087
26. Yermolenko I. Yu., Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D., Kolupaieva Z. I. Electrochemical behavior of Fe^{3+} – WO_4^{2-} – Cit^{3-} and Fe^{3+} – MoO_4^{2-} – WO_4^{2-} – Cit^{3-} systems. *The Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2017, Vol. 2(III), pp. 4 – 14.
27. Срмоленко І. Ю. Полілігандні електроліти для анодного розчинення сплавів вольфраму / [І. Ю. Срмоленко, М. В. Ведь, С. І. Зюбанова, Д. С. Андрощук] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4. – С. 192 – 195.
28. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A., Yermolenko I. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, Vol. 383, pp. 346 – 352. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.04>.
- Spasojević M. Synthesis, Structure and Properties of Nickel-Iron-Tungsten Alloy Electrodeposits PART I: Effect of Synthesis Parameters on Chemical Composition, Microstructure and Morphology. *Science of Sintering*, 2015, Vol. 47, pp. 347 – 365. DOI: 10.2298/SOS1503347C
11. Hatchard T. D., Harlow J. E., Cullen K. M., Dunlap R. A., Dahn J. R. Non-Noble Metal Catalysts Prepared from Fe in Acid Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, Vol. 159, pp. B121 – B125.
12. Vernickaite E., Tsyntsaru N., Cesiulis H. Electrodeposited Co-W alloys and their prospects as effective anode for methanol oxidation in acidic media. *Surf. and Coat. Techn.*, In Press 2016 <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.049>
13. Tsyntsaru N. I., Belevskii S. S., Volodina G. F., Bersirova O. L., Yapontseva Yu. S., Kublanovskii V. S., and Dikusar A. I. Composition, Structure, and Corrosion Properties of Co–W Alloys Electrodeposited under Direct Current. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2007, Vol. 43, Iss. 5, pp. 312 – 317.
14. Spasojević M., Ćirović N., Ribić-Zelenović L., Spasojević P., Maričić A. Effect of Deposition Current Density and Annealing Temperature on the Microstructure, Hardness and Magnetic Properties of Nanostructured Nickel-Iron-Tungsten Alloys Electrochemical/Electroless Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, Vol. 161, Iss. 10, pp. D463 – D469. DOI: 10.1149/2.0041410jes
15. Vernickaite E., Antar Z., Nicolenco A., Kreivaitis R., Tsyntsaru N., Cesiulis H. Tribological and corrosion properties of iron-based alloys *Proceedings of the 8th International Scientific Conference "BALTRIB 2015"*. Published on-line 25 Feb. 2016 by Aleksandras Stulginskis University. Kaunas, Lithuania, pp. 162 – 169. DOI: 10.15544/baltrib.2015.29.
16. Silkin S. A., Gotelyak A. V., Tsyntsaru N., Dikusar A. I., Kreivaitis R., Padgurskas J. (2016). Effect of bulk current density on tribological properties of Fe-W, Co-W and Ni-W coatings. In: Proceedings of the 8th International Scientific Conference "BALTRIB 2015". Published on-line 25 February 2016 by Aleksandras Stulginskis University. Kaunas, Lithuania, pp. 51 – 56. DOI: 10.15544/baltrib.2015.10.
17. Glushkova M., Bairachna T., Ved M., & Sakhnenko M. Electrodeposited cobalt alloys as materials for energy technology. In MRS Proceedings, 2013, Vol. 1491, pp. mrsf12-1491-c08-15.
18. Yapontseva Y. S., Dikusar A. I. & Kyblanovskii V. S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *Surf. Engin. Appl. Electrochem.*, 2014, Vol. 50, pp. 330 – 366. DOI:10.3103/S1068375514040139
19. Salt Liwen Ma, Xiaoli Xi, Zuoren Nie, Tingting Dong, Yuhui Mao Electrodeposition and Characterization of Co-W Alloy from Regenerated Tungsten Salt. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017, Vol. 12, pp. 1034 – 1051. DOI: 10.20964/2017.02.37
20. Capel H., Shipway P. H., Harris S. J. Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt-tungsten and cobalt-tungsten-iron alloys. *Wear*, 2003, Vol. 255, pp. 917 – 923. DOI:10.1016/S0043-1648(03)00241-2
21. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Karakurkchi H. V., Yermolenko I. Yu., Fomina L. P. Functional Properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W Galvanic Alloys. *Materials Science*, 2016, Vol. 51, Iss. 5, pp. 701 – 710. DOI: 10.1007/s11003-016-9893-5
22. Feng-jiao H, Jing-tian L, Xin L, Yu-ning H. Friction and wear behavior of electrodeposited amorphous Fe-Co-W alloy deposits. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2004, Vol. 14, Iss. 5, pp. 901 – 906.
23. Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Hapon Yu. K., Nenastina T. A. Functional coatings of ternary alloys of cobalt with refractory metals. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, Vol. 87, pp. 1941 – 1945. DOI: 10.1134/S1070427215012006X

References (transliterated)

1. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, Vol. 48, Iss. 6, pp. 491 – 520.
2. Podlaha E. J., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, Vol. 144, Iss. 5, pp. 1672 – 1680.
3. Tsyntsaru N., Dikusar 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 Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009, Vol. 48, Iss. 7-8, pp. 419 – 428.
4. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Yermolenko I. Yu. Electroplating and functional properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W coatings. *The Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2014, Vol. 5, Iss. 6(98). – pp. 53 – 60.
5. Yar-Mukhamedova G. Sh. Modified electrolytic Cr-based composite coatings. *Materials science*, 1999, Vol. 35, Iss. 4, pp. 601 – 602.
6. Ramanauskas R., Gudavičiūtė L., Juškėnas R. Effect of pulse plating on the composition and corrosion properties of Zn–Co and Zn–Fe alloy coatings. *Chemija*, 2008, Vol. 19, pp. 7 – 13.
7. Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Karakurkchi A. V., Zyubanova S. I. Electrodeposition of Iron–Molybdenum Coatings from Citrate Electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, Vol. 87, pp. 276 – 282. DOI: 10.1134/S1070427214030057
8. Danilov F. I., Sknar I. V., Sknar Yu. E. Electroplating of Ni-Fe Alloys from Methanesulfonate Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, Vol. 50, pp. 293 – 296.
9. Weston D. P., Harris S. J., Shipway P. H., Weston N. J., Yap G. N. Establishing Relationships between Bath Chemistry, Electrodeposition and Microstructure of Co-W Alloy Coatings Produced from a Gluconate Bath. *Electrochimica Acta*, 2010, Vol. 55, pp. 5695 – 5708.
10. Ćirović N., Spasojević P., Ribić-Zelenović L., Mašković P.,

24. Ved' M. V., Sakhnenko M. D., Bohoyavlens'ka O. V., Nenastina T. O. Modeling of the surface treatment of passive metals. *Materials science*, 2008, Vol. 44, Iss. 1, pp. 79 – 86. DOI: 10.1007/s11003-008-9046-6
25. Karakurkchi A. V., Ved' M. V., Yermolenko I. Yu., and Sakhnenko N. D. Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2016, Vol. 52, Iss. 1, pp. 43 – 49. DOI: 10.3103/S1068375516010087
26. Yermolenko I. Y., Ved' M. V., Karakurkchi A. V., Sakhnenko N. D., Kolupaieva Z. I. Electrochemical behavior of Fe^{3+} – WO_4^{2-} – Cit^{3-} and Fe^{3+} – MoO_4^{2-} – WO_4^{2-} – Cit^{3-} systems. *The Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2017, Vol. 2(III), pp. 4 – 14.
27. Yermolenko I. Y., Ved' M. V., Zyubanova S. I., Androshchuk D. S. Poliligandni elektrolity dlya anodnoho rozchynennya splaviv vol' framu [Poliligand electrolytes for anodic dissolution of tungsten alloys]. *The Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2011, Vol. 4, pp. 192 – 195.
28. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A., Yermolenko I. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, Vol. 383, pp. 346 – 352. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.046>

Надійшла (received) 16.11.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Електроосадження тернарних покриттів Fe-Co-W з цитратного електроліту / І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1249). – С. 102 – 108. – Бібліогр.: 28 назв. – ISSN 2079-0821.

Электроосаждение тернарных покрытий Fe-Co-W из цитратных электролитов / И. Ю. Ермоленко, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 102 – 108. – Бібліогр.: 28 назв. – ISSN 2079-0821.

Electroplating of ternary Fe-Co-W coatings from citrate electrolytes / I. Y. Yermolenko, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, chemical engineering and ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 48 (1249). – P. 102 – 108. – Bibliogr.: 28 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Єрмоленко Ірина Юрївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник факультету військової підготовки; тел.: (050) 302-05-34, e-mail: kirilesha72@gmail.com

Ермоленко Ирина Юрьевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник факультета военной подготовки; тел.: (050) 302-05-34, e-mail: kirilesha72@gmail.com

Yermolenko Iryna – Candidate of Technical Sciences (PhD), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Senior Researcher of military department; tel.: (050) 302-05-34, e-mail: kirilesha72@gmail.com

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

Ведь Марина Витальевна – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры общей и неорганической химии, тел.: (050) 161-80-36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Ved' Maryna Vytaliyivna – Doctor of Science, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry; tel.: (050) 161-80-36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

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

Сахненко Николай Дмитриевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой физической химии; тел.: (050) 289-89-97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Sakhnenko Nikolay Dmytrovych – Doctor of Science, Full Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Department of Physical Chemistry; tel.: (050) 289-89-97, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua