

## ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ БАГАТОКОМПОНЕНТНИМИ СПЛАВАМИ

Ненастіна Т. О., Сахненко М. Д., Корогодська А. М.

### ВСТУП

Сталий розвиток сучасної промисловості передбачає використання матеріалів, що поєднують підвищений рівень функціональних властивостей, зокрема мікротвердість, зносо- і корозійну стійкість, каталітичні та магнітні властивості. Незважаючи на цілий ряд технічних проблем, споживчі переваги покриттів сплавами і композитами з металевою матрицею, порівняно з монометалевими аналогами, обумовлюють перспективи їх широкого застосування. Об'єктивна необхідність розробки і впровадження аморфних і наноструктурованих покриттів сприяє трансформації практичної гальванотехніки, сучасним трендом якої став поступовий перехід від монометалевих до багатокомпонентних структур.

Особливу увагу дослідників привертають покриття сплавами металів тріади заліза з тугоплавкими елементами (W, Mo та ін.) та композити на їх основі, що надають можливість створення технологій покриттів, функціональні властивості яких істотно перевищують характеристики індивідуальних металів. Реалізація в тонких шарах покриттів комплексу функціональних властивостей відкриває перспективи для розширення сфер їх практичного застосування, зокрема, здійснити заміну токсичного хромуювання, створити ефективні електрокаталітичні і фотокаталітичні матеріали більш доступні та менш вартісні порівняно із традиційними платинідами, магнітні плівки з підвищеним корозійним і механічним опором та ін.

Незважаючи на достатню кількість представленої у науково-технічній літературі інформації щодо створення покриттів сплавами металів тріади заліза з тугоплавкими компонентами, більшість з них присвячена бінарним сплавам. Вагомий внесок у дослідження бінарних сплавів зроблено А. Васько, В.С. Кублановським<sup>1</sup>, О.Л. Берсіровою<sup>2</sup>,

---

<sup>1</sup> Kublanovsky V. S., Yapontseva Yu. S. Electrocatalytic Properties of Co-Mo Alloys Electrodeposited from a Citrate-Pyrophosphate Electrolyte. *Electrocatalysis*. 2014. Vol. 5, Is. 4. P. 372–378. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0197-y>

<sup>2</sup> Gromova V. A., Yapontseva Y. S., Bersirova O. L., Kublanovsky V. S. The influence of electrolyte composition on the corrosion properties of Co-Mo electrolytic alloys. *Metallofizika i Novishie Tekhnologii*. 2006. Vol. 28. P. 5019–5026.

Ф.І. Даниловим (Україна), О.І. Дикусаром, Н.І. Цинцару (Молдова)<sup>3</sup>, E.J. Podlaha-Murphy (США)<sup>4</sup>, Н. Cesiulis<sup>5</sup> (Литва), E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés (Іспанія), Н. Feng-jiao, L. Jing-tian, L. Xin (Китай)<sup>6</sup> та ін.

Проте, відсутність в наукових колах єдиного уявлення щодо механізму співосадження металів тріади заліза з  $d^4$ -елементами та дисперсними частинками, як і чітких алгоритмів проектування і дизайну наноструктурованих тонкоплівкових матеріалів з наперед заданим рівнем споживчих властивостей віддзеркалюють сенс науково-практичної проблеми створення гальванічних покриттів, зокрема тернарними сплавами і композитами, з комплексом найбільш затребуваних каталітичних, магнітних, захисних і механічних характеристик. Саме на таких засадах в теперішній час мають вирішуватись завдання з розвитку підприємств промислового комплексу України, її економічна та енергетична незалежність, стабілізація екологічного стану довкілля в районах зі зруйнованою або знищеною за російської навали інфраструктурою.

Розв'язання поставлених завдань вимагає ретельного дослідження іонних рівноваг у розчинах електролітів і перевірки робочої гіпотези щодо можливості катодного синтезу багатокомпонентних композитів з агрегативно стійких і стабільних розчинів електролітів завдяки утворенню зміцнювальної фази оксидів безпосередньо у електродному процесі. Таке припущення ґрунтується на відомій інформації про стадійне відновлення оксометалатів (вольфраматів і молібдатів) при катодній поляризації, яке до того ж є спряженим із реакціями відновленням металів рудини феруму.

## **1. Формальна кінетика катодних процесів сумісного/спряженого відновлення кобальту, молібдену, вольфраму і цирконію**

Для обґрунтування раціонального складу електролітів та режимів електролізу необхідно встановлення кінетичних закономірностей сумісного розряду металів у сплави або композиційні покриття. Для

---

<sup>3</sup> Tsytsaru N., Bobanova J., Ye X., Cesiulis H., Dikusar A., Prosycevas I., Celis J.-P. Iron-tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating baths. *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203, Iss. 20–21. P. 3136–3141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.041>

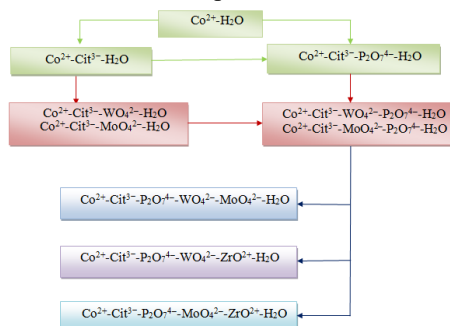
<sup>4</sup> Cesiulis H., Xie X. G., Podlaha-Murphy E. Electrodeposition of Co-W Alloys with P and Ni. *Materials Science (Medziagotyra)*. 2009. Vol. 15, No. 2. P. 115–122.

<sup>5</sup> Tsytsaru N., Cesiulis H., Pellicer E., Celis J.-P., Sort J. Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt-tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies. *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 104. P. 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.022>

<sup>6</sup> Yang H. H., Myung N. V., Yee J., Park D.-Y., Yoo B.-Y., Schwartz M., Nobe K., Judy J. W. Ferromagnetic Micromechanical Magnetometer. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2002. Vol. 97–98. P. 88–97. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(01\)00809-3](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00809-3)

встановлення механізму катодного процесу мають бути розраховані кінетичні параметри і критерії, на підставі чого зроблені висновки про послідовність стадій і природу лімітуючої стадії катодного відновлення кобальту з молібденом, вольфрамом і цирконієм з розчинів цитратно-дифосфатних електролітів. Застосування системного підходу до аналізу кінетичних закономірностей у багатокомпонентних системах передбачає аналіз закономірностей відновлення індивідуальних сплавотвірних компонентів з послідовним ускладненням системи шляхом додавання частинок співосаджуваних металів і варіювання лігандів. Тому механізм формування композитів і сплавів кобальту доцільно встановлювати за наступною схемою (рис. 1).

Дослідження катодних процесів на сталевих електродах в системах  $\text{Co}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-Cit}^{3-}\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-Cit}^{3-}\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-H}_2\text{O}$  розглянуті в багатьох роботах<sup>7</sup>. Систему  $\text{Co}^{2+}\text{-Cit}^{3-}$  вивчено у роботі<sup>8</sup>, і виходячи іонних рівноваг і визначених кінетичних параметрів<sup>9,10</sup> встановлено внесок хімічної стадії дисоціації комплексних іонів, а лімітуючою стадією процесу відновлення кобальту з цитратних комплексів є приєднання 2-х електронів.



**Рис. 1. Схема дослідження кінетичних закономірностей сплавотворення кобальту з молібденом, вольфрамом та цирконієм**

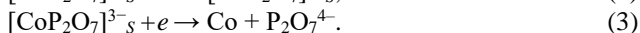
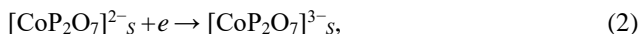
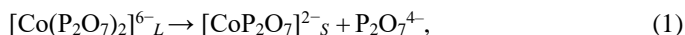
<sup>7</sup> Cesiulis H., Budreikaz A. Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate Solutions. *Materials science (Medžiagotyra)*. 2010. Vol. 16, No 1. P. 52–56.

<sup>8</sup> Гапон Ю. К., Ненастіна Т. О., Ведь М. В., Сахненко М. Д. Визначення констант нестійкості комплексних сполук вольфраму // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXIV міжнародної науково-практичної конференції (м. Харків, 18-20 травня 2016 р.). Харків: НТУ «ХПІ», 2016. С. 211.

<sup>9</sup> Гапон Ю. К., Ненастіна Т. А., Сахненко Н. Д., Ведь М. В. Закономірності образования комплексов кобальта. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія і екологія*. Харків, 2014. № 51 (1093). С. 136–140.

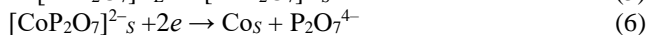
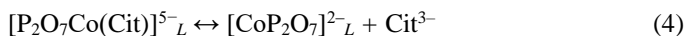
<sup>10</sup> Gromova V. A., Yarpontseva Y. S., Bersirova O. L., Kublanovsky V. S. Influence of Structure of Electrolyte on Corrosion Properties of Electrolytic Alloys of Co-Mo. *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. 2006. Vol. 28. P. 83–90.

Катодні поляризаційні залежності відновлення кобальту з дифосфатного електроліту тотожні з вольтамперограмами, отриманими для цитратних електролітів, але необхідно врахувати ступінчастий характер відновлення частинок  $[\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ . Таким чином, механізм відновлення кобальту у системі  $\text{Co}^{2+}\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-H}_2\text{O}$  за різних концентрацій дифосфату можна надати сукупністю стадій в яких індекси ( )<sub>L</sub> та ( )<sub>S</sub> означають частинки в розчині та на поверхні електроду, відповідно.



При додаванні до системи  $\text{Co}^{2+}\text{-Cit}^{3-}\text{-H}_2\text{O}$  дифосфат-іону характер поляризаційних залежностей змінюється. Стаціонарні потенціали сталевого електроду за присутності в розчинах цитрат- та дифосфат-іонів набувають більш негативних значень порівняно з системами  $\text{Co}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$  та  $\text{Co}^{2+}\text{-Cit}^{3-}\text{-H}_2\text{O}$ .

Сукупність отриманих експериментальних даних, з урахуванням іонних рівноваг у системі  $\text{Co}^{2+}\text{-Cit}^{3-}\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-H}_2\text{O}$ , констант нестійкості дифосфатних, цитратних і змішаних комплексів кобальту та представлених в науковій літературі результатів<sup>11</sup>, дозволяє стверджувати, що відновлення кобальту з цитратного-дифосфатного електроліту відбувається переважно зі змішаних  $[\text{P}_2\text{O}_7\text{Co}(\text{Cit})]^{5-}$  комплексів ( $K_{\text{н}} = 2,5 \cdot 10^{-10}$ ) і може бути репрезентовано як комплекс послідовних реакцій:



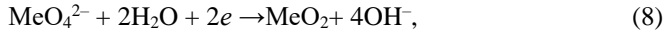
в яких індекс ( )<sub>КГ</sub> означає частинки у кристалічній ґратці.

## 2. Електрохімічна поведінка систем

### $\text{Co}^{2+}\text{-Cit}^{3-}\text{-WO}_4^{2-}(\text{MoO}_4^{2-})\text{-H}_2\text{O}$ , $\text{Co}^{2+}\text{-Cit}^{3-}\text{-WO}_4^{2-}(\text{MoO}_4^{2-})\text{-P}_2\text{O}_7^{4-}\text{-H}_2\text{O}$

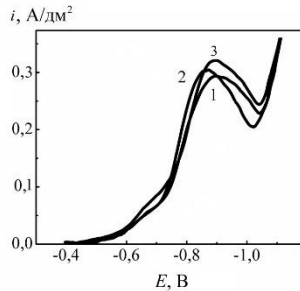
Катодне відновлення вольфрамат- та молібдат-іонів (Me – Mo або W) є багатостадійним процесом:

<sup>11</sup> Donten M. Bulk and surface composition, amorphous structure, and thermocrystallization of electrodeposited alloys of tungsten with iron, nickel, and cobalt. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 1999. Vol. 3, Iss. 2. P. 87–96. <https://doi.org/10.1007/s100080050133>



і, найчастіше завершується першою стадією утворення оксиду молібдену або вольфраму, який блокує поверхню через вищий питомий опір ( $8,8 \cdot 10^7$  Ом·м) порівняно із металевим осадом. Цим і пояснюється наявність на поляризаційних залежностях хвилі, а не піку, і зниження граничного струму<sup>12</sup>.

В системі  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{WO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ , на відміну від  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ , на поляризаційних залежностях з'являються піки, висота яких практично не залежить від концентрації вольфраматів, а діапазон потенціалів знаходиться у межах  $-(0,8-0,9)$  В (рис. 2).

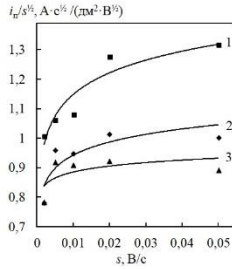


**Рис. 2.** Катодні вольтамперограми в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+} - 0,01$ ;  $\text{Cit}^{3-} - 0,01$ ;  $\text{WO}_4^{2-} - 0,002$  (1),  $0,005$  (2),  $0,01$  (3);  $s = 1 \cdot 10^{-2}$  В/с

Достатньо чіткий пік вольтамперограми системи  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{WO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  вказує на спряжений процес відновлення металів, яке відбувається з нестійкого комплексу  $[\text{WO}_4\text{Co}(\text{Cit})]^{3-}$ . Підтвердженням цього є зростання густини струму піку порівняно с системою  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ , яке супроводжується зсувом потенціалів піку та напівпіку в позитивному напрямку. Розраховані значення добутку коефіцієнта перенесення на число електронів  $\alpha z$  (табл. 1), як і характер залежності  $i_p / \sqrt{s} - s$  (рис. 3), свідчать про необоротність катодного процесу.

Залежності характеристичного критерію  $i_p / \sqrt{s}$  (рис. 3) та густини струму піку від швидкості сканування потенціалу, що має лінійний характер та виходить з початку координат, свідчать про гальмування попередньої хімічної реакції при всіх концентраціях вольфрамат-іонів.

<sup>12</sup> Козяр М., Гапон Ю., Глушкова М., Ненастіна Т., Сахненко М., Вєдь М. Дослідження кінетики сумісного розряду кобальту з тугоплавкими металами // *Львівські хімічні читання-2015* : тези доповідей XV наукової конференції (м. Львів, 24-27 травня 2015 р.). Львів, 2015. С. 173.

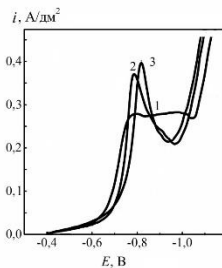


**Рис. 3. Залежність характеристичного критерію  $i_p / \sqrt{s}$  співвідношення кобальту і вольфраму від швидкості розгортки потенціалу з розчину, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+}$  – 0,01;  $\text{Cit}^{3-}$  – 0,01;  $\text{WO}_4^{2-}$  – 0,002 (1), 0,005 (2), 0,01 (3)**

Характеристичні критерії відновлення, зокрема Семерано  $X_s = 0,5$  і концентраційний  $X_c = 1$  (табл. 1), свідчать про гальмування реакції розряду. Концентраційні залежності  $i_p / c$  та  $i_p$  від концентрації вольфрамат-іонів підтверджують гальмування попередньої хімічної реакції.

Катодні поляризаційні залежності відновлення кобальту з вольфрамом/молібденом у сплав в присутності цитрат-іонів характеризуються наявністю одного піку в дослідженому інтервалі потенціалів (рис. 4).

Зсув потенціалу  $E_p$  системи  $\text{Co}^{2+}$ – $\text{Cit}$ – $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) в позитивний бік по відношенню до потенціалу піку двоконпонентної системи  $\text{Co}^{2+}$ – $\text{Cit}$  вказує на те, що відновлення металів є спряженим процесом і відбувається з гетероядерного комплексу  $[\text{CoCitMo(W)O}_4]^{3-}$ . Підтвердженням цього є зростання густини струму піку з ростом концентрації молібдат- /вольфрамат-іонів, яке супроводжується зсувом потенціалів піку та напівпіку в позитвному напрямку.

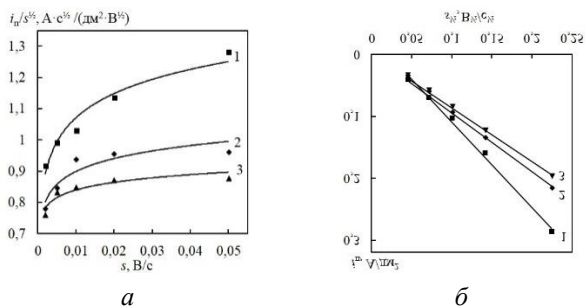


**Рис. 4. Катодні вольтамперограми сталевго електроду на фоні 1М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+}$  – 0,01;  $\text{Cit}^{3-}$  – 0,01;  $\text{MoO}_4^{2-}$  – 0,002 (1), 0,005 (2), 0,01 (3);  $s = 1 \cdot 10^{-2}$  В/с,  $T = 293$  К**

Хід залежностей  $i_{\text{п}}-\sqrt{s}$  та  $i_{\text{п}}/\sqrt{s}-s$  (рис. 5) при варіюванні концентрацій  $\text{MoO}_4^{2-}$ -іонів, як і значення  $\alpha z$  та критерію Семерано  $X_s$ , свідчать про необоротність процесу і адсорбцію продукту реакції.

Характеристичні кінетичні критерії реакції відновлення кобальту та молібдену/вольфраму з цитратних комплексів змінюються зі збільшенням концентрації молібдену/вольфраму, що вказує на гальмування стадії розряду.

Значення концентраційного критерію  $X_c$  (табл. 1), як і характер залежностей в координатах  $i_{\text{п}}-c$ , вказують на попередню хімічну реакцію, внесок якої у загальний катодний процес зростає зі збільшенням концентрації молібдат-іонів у розчині, а концентраційна залежність  $i_{\text{п}}/c$  підтверджує припущення про наявність хімічної стадії. Густина струму піку в діапазоні низьких концентрацій не залежить від концентрації, що також вказує на адсорбцію реагенту та продукту.



**Рис. 5. Залежність характеристичного критерію  $i_{\text{п}} / \sqrt{s}$  (а) і густини струму піка  $i_{\text{п}}$  (б) співосадження кобальту і молібдену від швидкості розгортки потенціалу на фоні 1М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  з розчину, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+} - 0,01$ ;  $\text{Cit}^{3-} - 0,01$ ;  $\text{MoO}_4^{2-} - 0,002$  (1), 0,005 (2), 0,01 (3)**

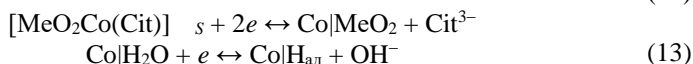
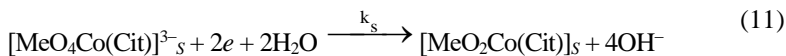
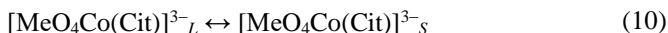
Таблиця 1

**Кінетичні параметри катодних реакцій в системі  $\text{Co}^{2+}-\text{Cit}^{3-}-\text{MoO}_4^{2-}(\text{WO}_4^{2-})-\text{H}_2\text{O}$  ( $c$ , моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+} - 0,01$ ;  $\text{Cit}^{3-} - 0,01$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$ )**

$c(\text{MoO}_4^{2-})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$E_c$ , В	$\alpha z$	$X_s$	$X_c$		
0,002	-0,38	0,43	0,65	1,0		
0,005	-0,36	0,47				
0,01	-0,35	0,53				
$c(\text{WO}_4^{2-})$ , моль/дм <sup>3</sup>						
0,002	-0,38	0,79				
0,005	-0,36	0,94				
0,01	-0,35	0,79				

Оскільки при співосажденні вольфрам та молібден виявляють антагонізм один до одного, їхнє відновлення відбувається з окремих комплексних сполук складу  $[\text{WO}_4\text{Co}(\text{Cit})]^{3-}$  та  $[\text{MoO}_4\text{Co}(\text{Cit})]^{3-}$ .

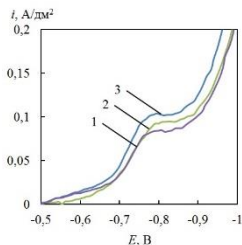
Таким чином, на підставі аналізу сукупності даних і характеру поляризаційних залежностей можна зробити висновок про гальмування стадії перенесення заряду, ускладненої адсорбцією продукту і попередньою хімічною реакцією. Вищенаведені чинники є підставою для висновку, що процес співвідновлення кобальту з вольфрамом або молібденом відбувається, як послідовний перебіг реакцій:



Стационарні потенціали в розчинах  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - $\text{WO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  зсуваються в бік значень  $-0,7$ – $0,8$  В порівняно із системою  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{WO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Піки на поляризаційних залежностях вироджуються в хвилі, густини струму яких зменшується у 2 рази (рис. 6). Нахил вольтамперограм стає більш пологим, що вказує на уповільнення стадії розряду та адсорбційне ускладнення процесу.

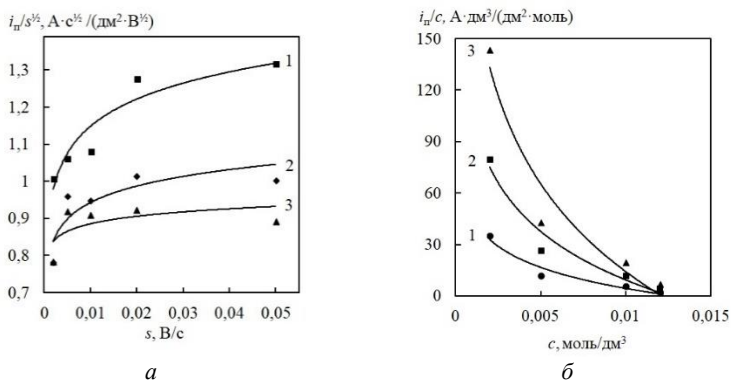
Розраховані значення  $\alpha z$  та критерію Семерано  $X_s$  (табл. 2), як і суттєве зменшення  $\alpha z$  при збільшенні концентрації  $\text{WO}_4^{2-}$ -іонів, вказують на гальмування стадії перенесення заряду, тобто необоротність катодного процесу. Втім зростання  $\alpha z$  для досліджуваної системи порівняно із  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{MO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  свідчить про сумісне відновлення кобальту і тугоплавкого металу принаймні до проміжного оксиду.

Хід залежностей  $i_{\text{п}} - \sqrt{s}$  та  $i_{\text{п}}/\sqrt{s} - s$  (рис. 7) при варіюванні концентрацій  $\text{WO}_4^{2-}$ -іонів свідчать про гальмування адсорбційних процесів.



**Рис. 6. Катодні вольтамперограми сталевго електроду на фоні 1М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+} - 0,01$ ;  $\text{Cit}^{3-} - 0,01$ ;  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 0,02$ ;  $\text{WO}_4^{2-} - 0,002$  (1),  $0,005$  (2),  $0,01$  (3);  $s = 1 \cdot 10^{-2}$  В/с,  $T = 293$  К**





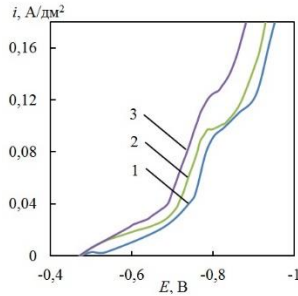
**Рис. 7. Залежність характеристичного критерію  $i_n / \sqrt{s}$  (а) співосадження кобальту і вольфраму від швидкості розгортки потенціалу в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+} - 0,01$ ;  $\text{Cit}^{3-} - 0,01$ ;  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 0,02$ ; при варіюванні  $\text{WO}_4^{2-} - 0,002$  (1),  $0,005$  (2),  $0,01$  (3) та  $i_n / c$  (б) від  $c(\text{WO}_4^{2-})$  в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+} - 0,01$ ;  $\text{Cit}^{3-} - 0,01$ ;  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 0,02$ ;  $s, \text{B/c}$ : 1 –  $5 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $2 \cdot 10^{-2}$ , 3 –  $5 \cdot 10^{-2}$**

При збільшенні вмісту вольфраматів у розчині до  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup> ми спостерігаємо зростання відношення  $i_n / \sqrt{s}$  при підвищенні швидкості розгортки потенціалу (рис. 7, а) і зростання критерію  $i_n / c$  за низьких концентрацій вольфрамат-аніонів (рис. 7, б), що також є підтвердженням збільшення впливу адсорбції деполаризатора на загальний катодний процес.

Залежність густини струму піку в діапазоні низьких швидкостей розгортки потенціалу є лінійною, що підтверджує припущення про гальмування адсорбції.

Таким чином, аналіз сукупності одержаних характеристичних критеріїв, як і залежності струмів піків, відбивають оборотність процесу, ускладненого адсорбцією реагенту.

Стационарні потенціали сталого електроду в розчинах  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - $\text{MoO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  закономірно зсуваються в бік більш негативних значень порівняно із системою  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{MoO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ , піки на поляризаційних залежностях вироджуються у хвилі, густина струму яких знижується майже у 3,5 рази (рис. 8).



**Рис. 8.** Катодні вольтамперограми сталевому електроду на фоні 1М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>: Co<sup>2+</sup> – 0,01; Cit<sup>3-</sup> – 0,01; P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> – 0,02; MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 0,002 (1), 0,005 (2), 0,01 (3);  $s = 1 \cdot 10^{-2}$  В/с, T = 293 К

Нахил вольтамперограм стає більш пологим, що свідчить про уповільнення стадії розряду та адсорбційні ускладнення процесу. Залежність  $i_{\text{п}} - s$  має лінійний характер і густина струму піка зростає з ростом  $s$ , характеристичний критерій  $i_{\text{п}}/\sqrt{s} - s$ , як і кінетичні параметри ( $\alpha z$ ,  $X_s$ ) (табл. 2) свідчать, що стадія розряду ускладнена процесом адсорбції.

Таблиця 2

**Кінетичні параметри катодних реакцій у системі Co<sup>2+</sup>-Cit<sup>3-</sup>-P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>-WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)-H<sub>2</sub>O ( $c$ , моль/дм<sup>3</sup>: Co<sup>2+</sup> – 0,01; Cit<sup>3-</sup> – 0,01, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> – 0,02; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1),  $s = 1 \cdot 10^{-2}$  В/с**

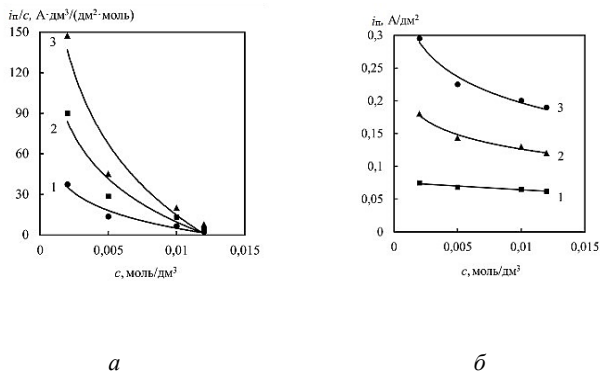
$c(\text{WO}_4^{2-})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$E_c$ , В	$\alpha z$	$X_s$	$X_c$	
0,002	-0,48	1,29	0,65	1,0	
0,005	-0,46	1,21			
0,01	-0,45	1,04			
$c(\text{MoO}_4^{2-})$ , моль/дм <sup>3</sup>					
0,002	-0,48	1,37	0,6		
0,005	-0,46	1,39	0,55		
0,01	-0,45	1,57	0,48		

Водночас зростання  $\alpha z$  для досліджуваної системи, порівняно із вольфрамат-вмісною, свідчить про сумісне відновлення кобальту і тугоплавкого металу, причому відновлення молібдену є більш повним порівняно із вольфрамом.

Концентраційні залежності (рис. 9) і значення концентраційного критерію  $X_c$  підтверджують гальмування адсорбції реагенту.

Таким чином, на підставі аналізу сукупності даних і характеру поляризаційних залежностей можна зробити висновок про гальмування катодного процесу на стадії розряду, ускладненої адсорбцією реагенту.

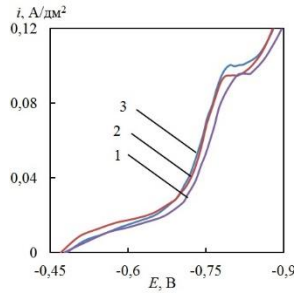
Вищенаведені чинники є підставою для висновку, що співвідношення кобальту з вольфрамом або молібденом відбувається за схемою послідовних перетворень, що включає іонні рівноваги у розчинах, утворення комплексів і поліаніонів за участі кобальту та оксометалатів  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $\text{WO}_4^{2-}$ ).



**Рис. 9.** Залежність характеристичного критерію  $i_n / c$  (а) і густини струму піка  $i_n$  (б) співсаджження кобальту і молібдену від  $c(\text{MoO}_4^{2-})$  на фоні 1М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+} - 0,01$ ;  $\text{Cit}^{3-} - 0,01$ ;  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 0,02$ ;  $s, \text{В/с}$ : 1 –  $5 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $2 \cdot 10^{-2}$ , 3 –  $5 \cdot 10^{-2}$

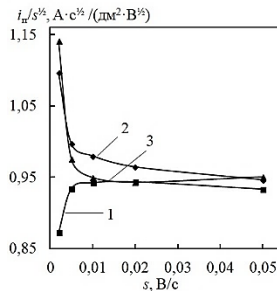
### 3. Електрохімічна поведінка систем $\text{Co}^{2+}-\text{Cit}^{3-}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{MoO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Co}^{2+}-\text{Cit}^{3-}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Co}^{2+}-\text{Cit}^{3-}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}-\text{MoO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2^{2+}-\text{H}_2\text{O}$

Поляризаційні залежності, отримані на сталевому електроді у системі  $\text{Co}^{2+}-\text{Cit}^{3-}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}-\text{WO}_4^{2-}-\text{MoO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  на фоні 1М розчину сульфату натрію з фіксованими концентраціями лігандів, кобальту (II) та вольфрамату і варіюванні вмісту молібдатів при швидкості розгортки потенціалу  $1 \cdot 10^{-2}$  В/с (рис. 10) характеризуються наявністю хвиль граничного струму в інтервалах потенціалів від  $-(0,75-0,85)$  В.



**Рис. 10. Катодні вольтамперограми сталевому електроду на фоні 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>: Co<sup>2+</sup> – 0,01; Cit<sup>3-</sup> – 0,02; P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> – 0,02; WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 0,002; MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 0,001 (1), 0,0025 (2), 0,005 (3);  $s = 1 \cdot 10^{-2}$  В/с**

Графоаналітична обробка результатів поляризаційних вимірювань у координатах  $i_n/\sqrt{s} - s$  (рис. 11) свідчить про змінення механізму співвідновлення кобальту з молібденом і вольфрамом залежно від концентрації MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

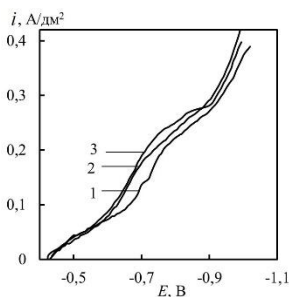


**Рис. 11. Залежність характеристичного критерію  $i_n / \sqrt{s}$  співвідношення Co, Mo і W від швидкості розгортки потенціалу на фоні 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>: Co<sup>2+</sup> – 0,01; Cit<sup>3-</sup> – 0,02; P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> – 0,02; WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 0,002; MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 0,001(1), 0,0025(2), 0,005(3)**

Якщо концентрація молібдатів менша за вольфрамати (рис. 11, залежність 1), стадія розряду супроводжується хімічною реакцією, а при підвищенні співвідношення  $c(\text{MoO}_4^{2-})/c(\text{WO}_4^{2-})$  в електроліті на користь молібдатів хімічна реакція вже передреє стадії розряду. З огляду на окисні властивості оксометалатів і стійкість відповідних комплексів можна припустити, що ця реакція асоціюється із витісненням вольфраматів молібдатами з комплексних іонів. Крім того, слід зазначити, що

уповільнена стадія розряду ускладнена адсорбцією реакційно-активних частинок, оскільки густина струму хвилі залежить від концентрацій сплавотвірних компонентів<sup>13</sup>. Густина струму піку не залежить від концентрації іонів  $\text{MoO}_4^{2-}$  при варіюванні швидкості розгортки потенціалу, що свідчить про відновлення молібдатів з комплексних частинок, а не вільних іонів  $\text{MoO}_4^{2-}$  та уповільнену адсорбцію реакційних частинок.

Поляризаційні залежності, отримані при введенні до складу системи сполук цирконію  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - $\text{WO}_4^{2-}$ - $\text{ZrO}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  з фіксованими концентраціями лігандів, кобальту (II) та вольфрамату і варіюванні вмісту іонів  $\text{ZrO}^{2+}$  (рис. 12), характеризуються наявністю хвиль граничного струму в інтервалах потенціалів від  $-(0,6-0,9)$  В. Залежність  $i_{\text{п}}$  від швидкості розгортки потенціалу є лінійною, але не виходить з початку координат (рис. 13 а), що свідчить про необоротність процесу. Аналіз залежностей  $i_{\text{п}}/\sqrt{s}$  від швидкості розгортки потенціалу (рис. 13 б), як і добутку коефіцієнта перенесення на число електронів  $\alpha z$  та критерію Семерано  $X_s$  (табл. 3), дозволяють дійти висновку щодо необоротності процесу співвідновлення металів. Втім з рис. 13 б витікає, що залежно від концентрації  $\text{ZrO}^{2+}$ -іонів відбувається зміння гальмування окремих стадій загального катодного процесу. При співвідношенні  $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{ZrO}^{2+})$  як 2:1 значення  $i_{\text{п}}/\sqrt{s}$  несуттєво зростає в усьому інтервалі  $s$  (рис.13, б залежність 1), а, отже, гальмування стадії розряду супроводжується уповільненою адсорбцією.



**Рис. 12.** Катодні вольтамперограми сталевго електроду в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+} - 0,01$ ;  $\text{Cit}^{3-} - 0,02$ ;  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 0,02$ ;  $\text{WO}_4^{2-} - 0,002$ ; при варіюванні  $\text{ZrO}^{2+} - 0,001$  (1),  $0,005$  (2),  $0,01$  (3);  $s = 1 \cdot 10^{-2}$  В/с

<sup>13</sup> Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Composition Electrolytic Coatings with Given Functional Properties. *Applied Surface Science* / ed. G. Injeti. London, 2019. Chapter 5. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84519>

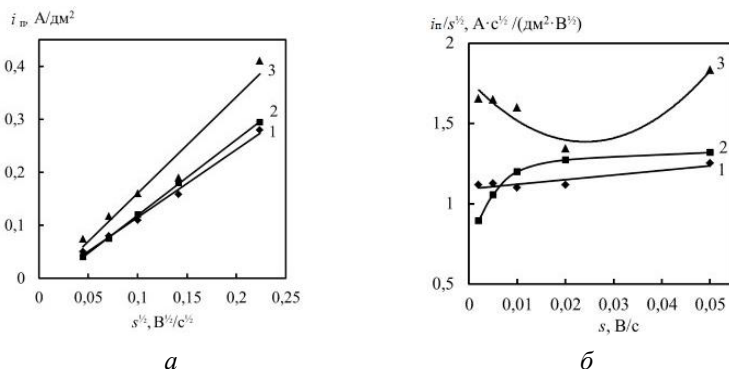


Рис. 13. Залежність характеристичного критерію  $i_w / \sqrt{s}$  (а) і густини струму піка  $i_w$  (б) співсадження Co, W і Zr від швидкості розгортки потенціалу в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>: Co<sup>2+</sup> – 0,01; Cit<sup>3-</sup> – 0,02; P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> – 0,02; WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 0,002; ZrO<sup>2+</sup> – 0,001 (1), 0,005 (2), 0,01 (3)

Таблиця 3  
Кінетичні параметри катодних реакцій в системі Co<sup>2+</sup>-Cit<sup>3-</sup>-P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>-WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sup>2+</sup>(MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)-H<sub>2</sub>O (c, моль/дм<sup>3</sup>: Co<sup>2+</sup> – 0,01; Cit<sup>3-</sup> – 0,01, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> – 0,02, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 0,002; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1)

$c(\text{ZrO}^{2+})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$E_c$ , В	$\alpha z$	$X_s$	$X_c$
0,001	-0,49	1,67	0,50	0,15
0,002	-0,46	0,87	0,49	
0,005	-0,43	0,86	0,50	
$c(\text{MoO}_4^{2-})$ , моль/дм <sup>3</sup>				
0,001	-0,42	1,46	0,6	1,0
0,0025	-0,53	1,43	0,55	
0,05	-0,57	1,54	0,54	

Підвищення концентрації іонів ZrO<sup>2+</sup> відносно вольфраматів до рівня 5:2 (рис. 13, б залежність 2) приводить до посилення адсорбційних ускладнень лише в інтервалі  $s=2 - 20$  мВ/с. При співвідношенні  $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{ZrO}^{2+})$  як 1:5 (рис. 13, а залежність 3) відбувається зміння механізму залежно від швидкості розгортки потенціалу: в інтервалі  $s = 2 - 20$  мВ/с стадія розряду супроводжується хімічною реакцією, а пришвидшення сканування потенціалу посилює внесок адсорбції.

Концентраційні залежності (рис. 14) також вказують на зміння ускладнень з хімічної реакції на адсорбцію реагенту залежно від швидкості розгортки потенціалу. Крім того, слід констатувати, що до катодного процесу залучаються комплексні іони, цирконію (IV), а не вільні катіони ZrO<sup>2+</sup>.

Полярizaційні залежності, отримані на сталевому електроді у системі  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cit}^{3-}$ - $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - $\text{MoO}_4^{2-}$ - $\text{ZrO}_2^{+}$ - $\text{H}_2\text{O}$  на фоні 1М розчину сульфату натрію з фіксованими концентраціями лігандів, кобальту (II) та молібдату і варіюванні вмісту іонів  $\text{ZrO}_2^{+}$  при швидкості розгортки потенціалу  $1 \cdot 10^{-2}$  В/с (рис. 15), характеризуються наявністю хвиль граничного струму в інтервалах потенціалів від  $-(0,6-0,9)$  В.

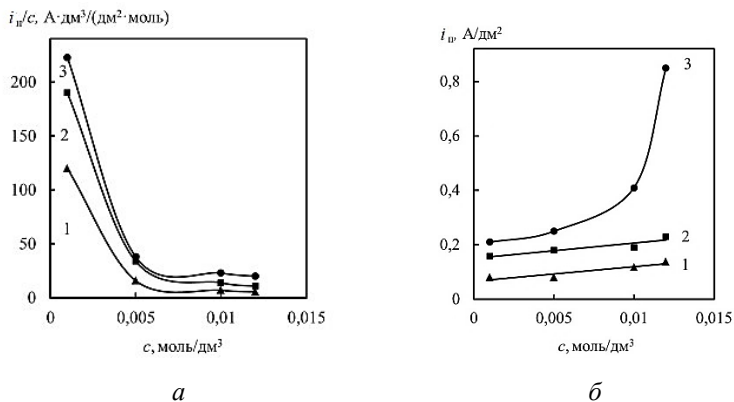


Рис. 14. Залежність характеристичного критерію  $i_n / c$  (а) і густини струму піка  $i_n$  (б) співосадження кобальту, вольфраму і цирконію від  $c(\text{ZrO}_2^{+})$  в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+} - 0,01$ ;  $\text{Cit}^{3-} - 0,01$ ;  $\text{WO}_4^{2-} - 0,002$ ;  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 0,02$ ; від швидкості розгортки потенціалу  $s$ , В/с: 1 –  $5 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $2 \cdot 10^{-2}$ , 3 –  $5 \cdot 10^{-2}$

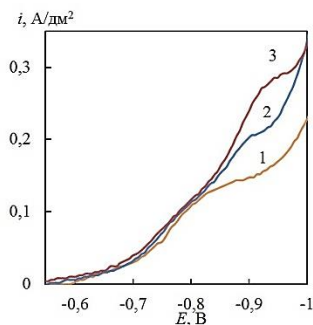
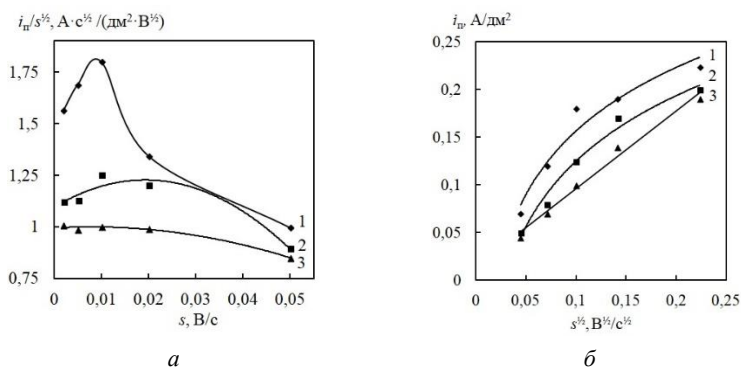


Рис. 15. Катодні вольтамперограми сталевого електроду на фоні 1М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+} - 0,01$ ;  $\text{Cit}^{3-} - 0,02$ ;  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 0,02$ ;  $\text{MoO}_4^{2-} - 0,002$ ;  $\text{ZrO}_2^{+} - 0,001$  (1), 0,005 (2), 0,01 (3);  $s = 5 \cdot 10^{-3}$  В/с,  $T = 293$  К

Залежність  $i_n/\sqrt{s}$  від швидкості розгортки потенціалу (рис. 16 а) від концентрації  $ZrO^{2+}$ -іонів вказує на лімітуючу стадію перенесення заряду і хімічної реакції дисоціації комплексів.



**Рис. 16.** Залежність характеристичного критерію  $i_n / \sqrt{s}$  (а) і густини струму піка  $i_n$  (б) співосадження Co, Mo і Zr від швидкості розгортки потенціалу в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>:  
 $Co^{2+} - 0,01$ ;  $Cit^{3-} - 0,02$ ;  $P_2O_7^{4-} - 0,02$ ;  $MoO_4^{2-} - 0,002$ ;  
 $ZrO^{2+} - 0,001$  (1),  $0,005$  (2),  $0,01$  (3)

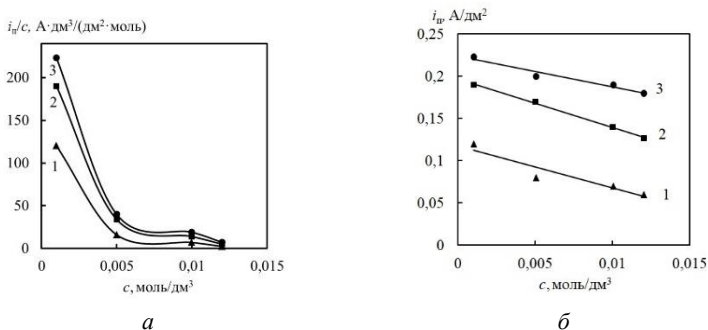
Залежність  $i_n$  від швидкості розгортки потенціалу має нелінійний характер і не виходить з початку координат (рис. 16 б). Добуток  $\alpha z$  та критерій Семерано  $X_s$  (табл. 4), дозволяють дійти висновку щодо необоротності процесу співвідновлення металів.

Таблиця 4  
**Кінетичні параметри катодних реакцій в системі  $Co^{2+}$ - $Cit^{3-}$ - $P_2O_7^{4-}$ - $MoO_4^{2-}$ - $ZrO^{2+}$ - $H_2O$  ( $c$ , моль/дм<sup>3</sup>:  $Co^{2+} - 0,01$ ;  $Cit^{3-} - 0,01$ ;  $P_2O_7^{4-} - 0,02$ ;  $MoO_4^{2-} - 0,002$ )**

$c(ZrO^{2+})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$E_c$ , В	$\alpha z$	$X_s$	$X_c$
0,001	-0,48	0,85	0,49	0,5
0,002	-0,46	1,40	0,41	
0,005	-0,45	1,81	0,46	

Концентраційні залежності (рис. 17) вказують на ускладнення хімічної реакції залежно від швидкості розгортки потенціалу.



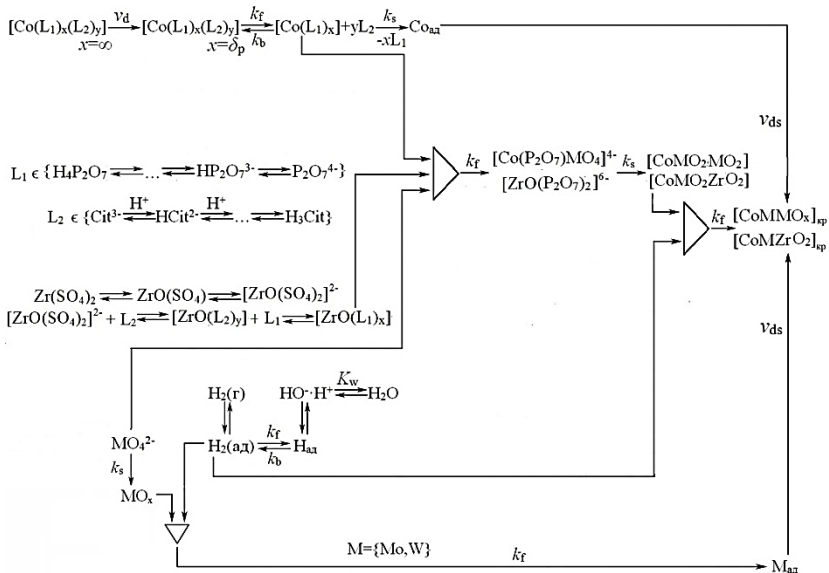


**Рис. 17.** Залежність характеристичного критерію  $i_p / c$  (а) і густини струму піка  $i_p$  (б) співосадження кобальту, молібдену і цирконію від  $c(\text{ZrO}^{2+})$  в розчинах складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{Co}^{2+} - 0,01$ ;  $\text{Cit}^{3-} - 0,01$ ;  $\text{MoO}_4^{2-} - 0,002$ ;  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 0,02$ ;  $s \cdot 10^{-3}$ , В/с: 1 – 5, 2 – 20, 3 – 50

Сукупність отриманих результатів дозволяє візуалізувати механізм сумісного осадження металів у сплави і композити  $\text{Co-Mo-WO}_x$ ,  $\text{Co-Mo-ZrO}_2$ ,  $\text{Co-W-ZrO}_2$  узагальненою схемою (рис. 18), яка віддзеркалює адсорбцію інтермедіатів на поверхні катода, попередню хімічну стадію вивільнення ліганду, уповільнену стадію розряду кобальту з вольфрамом, молібденом і цирконієм, зокрема і утворення проміжних оксидів тугоплавких металів, які здатні відновлюватись ад-атомами водню з урахуванням позначень  $v_{ds}$ ,  $v_d$  – швидкості поверхневої та об'ємної дифузії компонентів з розчину ( $x=\infty$ ) до поверхні електроду ( $x=0$ ) або реакційного шару ( $x=\delta_p$ );  $k_s$ ,  $k_f$ ,  $k_b$  – константи швидкості електрохімічних, прямих і зворотних хімічних реакцій.

Схема враховує іонні рівноваги у розчинах, а саме: реакції гідролізу, утворення комплексів і поліаніонів за участі кобальту, цирконію та оксометалатів  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $\text{WO}_4^{2-}$ ).

Запропонована схема дозволяє окреслити шляхи керування процесами осадження сплавів і композитів на основі кобальту з тугоплавкими металами, а саме варіювання співвідношення концентрацій компонентів електроліту і режимів електролізу, які сприятимуть більш повному перебігу як хімічних, так і електрохімічних реакцій.



**Рис. 18. Схема процесу осадження електролітичних композиційних покриттів на основі кобальту з тугоплавкими металами цитратно-дифосфатного електроліту**

Кінетичні закономірності і стадійність процесу співвідношення окреслених металів, як і запропоновані схеми, складають підґрунтя розробки електролітів і режимів електрохімічного осадження сплавів і композитів на основі кобальту з тугоплавкими металами. Ця схема відкриває можливості для контролю процесу електроосадження у розглянутих системах шляхом варіювання способів (постійний або імпульсний струм) і параметрів поляризації для цільового синтезу покриттів сплавами або композитами заданого складу.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що в цитратних розчинах розряд кобальту з вольфрамат/(молібдат)-іонами відбувається зі змішаного комплексу складу  $[\text{MO}_4\text{Co}(\text{Cit})]^{3-}$ , де M – Mo або W. Введення до розчину електроліту дифосфат-іону не змінює механізм формування покриттів, а лише зменшує граничну густину струму. Встановлено, що при співвідношенні концентрацій  $c(\text{Co}^{2+})/c(\text{MO}_4^{2-}) \geq 5$  уповільненими є стадії перенесення заряду і наступна хімічна реакція.

2. За результатами досліджень доведено, що катодний процес формування покривів Co-Mo-W/(WO<sub>x</sub>), Co-Mo-Zr/(ZrO<sub>2</sub>), Co-W-Zr/(ZrO<sub>2</sub>) відбувається за участю комплексів [Co(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)MeO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, [ZrO(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup>, (де Me – Mo, W), зі стадійним відновленням оксометалатів через утворення оксидів вольфраму (молібдену) змінного ступеню окиснення з подальшим їх як електрохімічним, так і хімічним повним або частковим відновленням ад-атомами гідрогену.

3. На підставі кінетичних критеріїв обґрунтовано механізм співвідновлення кобальту з молібденом, вольфрамом та цирконієм, як сукупності спряжених реакцій за участю моно- і білігандних гетероядерних комплексів та ад-атомів водню, які надано узагальненою схемою. Ця схема відкриває можливості для контролю процесу електроосадження шляхом варіювання способів (постійний або імпульсний струм) і параметрів поляризації для цільового синтезу покривів сплавами або композитами заданого складу.

## АНОТАЦІЯ

Наведено результати комплексного дослідження процесів сплавотворення в системі кобальт-тугоплавкі метали (вольфрам, молібден, цирконій) залежно від складу електролітів, співвідношення компонентів, режимів електролізу. Отримані результати складають підґрунтя до керування процесами створення покривів багатокомпонентними сплавами або композитами наперед заданого складу, а відтак, і спектру властивостей.

Встановлено кінетичні закономірності катодних процесів та характеристичні критерії, які відбивають особливості механізму спряжених і суміщених реакцій в багатокомпонентній системі. Обґрунтовано кінетичну схему катодного формування покривів сплавами і композитами з комплексних цитратно-дифосфатних електролітів, яка надає можливості для контролю процесу електроосадження у розглянутих системах шляхом варіювання способів (постійний або імпульсний струм) і параметрів поляризації для синтезу цільових покривів.

Запропоновані технологічні розробки уособлюють головну мету сучасних трендів в царині електрохімічного матеріалознавства, спрямованих на критеріальний дизайн функціональних матеріалів при повному анігілюванні емпіричних підходів. Саме на такому підґрунті мають формуватися високоефективні синергетичні сплави та smart-матеріали, як альтернатива монометалевих матеріалів, кінцевою метою застосування яких є суттєве зменшення матеріалоємності виробів, повна заміна коштовних металів, головно платинідів, та собівартості виробів, як генеральний напрям до створення конкурентоспроможної продукції.

## Література

1. Kublanovsky V. S., Yapontseva Yu. S. Electrocatalytic Properties of Co-Mo Alloys Electrodeposited from a Citrate-Pyrophosphate Electrolyte. *Electrocatalysis*. 2014. Vol. 5, Is. 4. P. 372–378. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0197-y>
2. Gromova V. A., Yapontseva Y. S., Bersirova O. L., Kublanovsky V. S. The influence of electrolyte composition on the corrosion properties of Co-Mo electrolytic alloys. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2006. Vol. 28. P. 5019–5026.
3. Tsyntsaru N., Bobanova J., Ye X., Cesiulis H., Dikusar A., Prosycevas I., Celis J.-P. Iron–tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate–ammonia plating baths. *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203, Iss. 20–21. P. 3136–3141. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.041>
4. Cesiulis H., Xie X. G., Podlaha-Murphy E. Electrodeposition of Co-W Alloys with P and Ni. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2009. Vol. 15, No. 2. P. 115–122.
5. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Pellicer E., Celis J.-P., Sort J. Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt–tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies. *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 104. P. 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.022>
6. Yang H. H., Myung N. V., Yee J., Park D.-Y., Yoo B.-Y., Schwartz M., Nobe K., Judy J. W. Ferromagnetic Micromechanical Magnetometer. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2002. Vol. 97–98. P. 88–97. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(01\)00809-3](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00809-3)
7. Cesiulis H., Budreikaz A. Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate Solutions. *Materials science (Medžiagotyra)*. 2010. Vol. 16, No 1. P. 52–56.
8. Гапон Ю. К., Ненастіна Т. О., Вєдь М. В., Сахненко М. Д. Визначення констант нестійкості комплексних сполук вольфраму // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXIV міжнародної науково-практичної конференції (м. Харків, 18-20 травня 2016 р.). Харків: НТУ «ХПБ», 2016. С. 211.
9. Гапон Ю. К., Ненастіна Т. А., Сахненко Н. Д., Вєдь М. В. Закономерности образования комплексов кобальта. *Вісник Національного технічного університету «ХПБ». Серія: Хімія, хімічна технологія і екологія*. Харків, 2014. № 51 (1093). С. 136–140.
10. Gromova V. A., Yapontseva Y. S., Bersirova O. L., Kublanovsky V. S. Influence of Structure of Electrolyte on Corrosion Properties of Electrolytic Alloys of Co-Mo. *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. 2006. Vol. 28. P. 83–90.

11. Donten M. Bulk and surface composition, amorphous structure, and thermocrystallization of electrodeposited alloys of tungsten with iron, nickel, and cobalt. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 1999. Vol. 3, Iss. 2. P. 87–96. <https://doi.org/10.1007/s100080050133>

12. Козяр М., Гапон Ю., Глушкова М., Ненастіна Т., Сахненко М., Ведь М. Дослідження кінетики сумісного розряду кобальту з тугоплавкими металами // *Львівські хімічні читання-2015*: тези доповідей XV наукової конференції (м. Львів, 24-27 травня 2015 р.). Львів, 2015. С. 173.

13. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Composition Electrolytic Coatings with Given Functional Properties. *Applied Surface Science* / ed. G. Injeti. London, 2019. Chapter 5. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84519>.

**Information about the authors:**

**Nenastina Tetiana Oleksandrivna,**

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor,  
Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology  
Kharkiv National Automobile and Highway University  
25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine

**Sakhnenko Mykola Dmytrovych,**

Doctor of Technical Sciences, Professor,  
Head of the Department of Physical Chemistry  
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»  
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

**Korohodska Alla Mykolaivna,**

Doctor of Technical Sciences, Professor,  
Head of the Department of General and Inorganic Chemistry  
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»  
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine