

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI  
INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ**

Cu titlu de manuscris  
C.Z.U: 541.138.2+621.9.047.7

**BELEVSCHI Stanislav**

**CODEPUNEREA INDUSĂ A ACOPERIRILOR  
NANOCRISTALINE DIN Co-W ȘI PROPRIETĂȚILE LOR  
MECANICE**

**02.00.05 – Electrochimie**

**Autoreferat al tezei de doctor în științe chimice**

**CHIȘINĂU, 2012**

Teza a fost elaborată în cadrul Laboratorului Prelucrarea Electrochimică a Materialelor, Institutul de Fizică Aplicată, AȘM.

**Conducător științific:**

**Dikusar Alexandr**

m. cor. al AȘM, dr. hab. în chimie, prof. univ.

**Componența Consiliului Științific Specializat:**

1. DUCA Gh., dr. hab. în șt. chim., prof. univ., acad.,  
preș. AȘM – președinte
2. PASINCOVSCHI E., dr. în. tehn.– secretar
3. TURTĂ C., dr. hab. în șt. chim., prof. univ., acad.
4. KOZDOBIN C., dr. hab. în chim., prof. univ. (Institutul de Chimie  
Generală și Neorganică al ANȘ a Ucrainei)
5. COVALIOV V., dr. în șt. chim., conf. univ., USM
6. BOBANOVA J., dr. în șt. chim, conf. univ., IFA

**Referenți oficiali:**

1. REVENCO M., dr. hab. în șt. chim., prof. univ., USM
2. ZELENȚOV V., dr. în șt. chim., conf. univ., IFA

Susținerea va avea loc la «14 iunie» 2012 la ora 15.00 la ședința Consiliului științific specializat DH 02.02.00.05 din cadrul Institutul de Fizică Aplicată (Republica Moldova MD-2028, Chișinău, str. Academiei 5) în sala de ședința a direcției.

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca central academică (Republica Moldova MD-2028, Chișinău, str. Academiei 5) și pe pagina web C.N.A.A. ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

Autoreferatul a fost expediat «11» mai 2012.

**Secretar științific:**

\_\_\_\_\_ **PASINCOVSCHI Emil,**

dr. în tehn.

**Conducător științific:**

\_\_\_\_\_ **Dikusar Alexandr**

m. cor. al AȘM, dr. hab. în chimie, prof. univ.

**Autor:**

\_\_\_\_\_ **Belevschi Stanislav**

© BELEVSCHI Stanislav, 2012

## CARACTERISTICA GENERALĂ A LUCRĂRII

**Actualitatea temei.** Electrodepunerea cromului din soluțiile de acid cromic reprezintă una dintre cele mai răspândite metode ale procesului de electrodepunere, însă utilizarea sa pe scară largă în continuare este discutabilă din cauza problemelor ecologice. În prezent se studiază în mod activ sisteme care ar putea înlocui procesul de obținere a cromului electrolitic. Una dintre aceste sisteme sunt aliajele metalelor din grupa fierului cu wolfram și molibdenul, în special aliajele din Co-W. Teoria de codepunere a două sau mai multe metale în procesul de electrodepunere manifestă un interes special, datorită faptului că în prezent există o tendință substituiri obținerii electrochimică a metalelor individuale prin aliaje ale acestora, având o gamă mai largă de proprietăți [1-3]. În tehnică se utilizează pe larg următoarele tipuri de aliaje: 1) de protecție și decorativ; 2) protecție de coroziune; 3) acoperiri sub lipire; 4) aliaje magnetice; 5) aliaje termorezistente, etc [4].

Atractivitatea metalelor greu fuzibile și aliajelor lor [1-4] legată de performanța aliajelor sau a metalelor individuale obținute electrochimic în comparație cu acele obținute prin metode metalurgice. Aceasta este valabilă în special pentru rezistență la uzură, duritate, rezistența la coroziune. Nu toate metalele greu fuzibile pot fi electrodepuse individual. De exemplu cele ce se află în aceeași subgrupă cu molibdenul și wolframul ce se electrodepun din soluțiile apoase cu randament de curent scăzut [5-7]. În același timp molibdenul și wolframul din soluții apoase nu pot fi obținute ca straturi crescând în timp. Dar cu metalele grupei fierului ele se electrodepun din soluțiile apoase în cantități mare în stare de aliaj.

Este cunoscut faptul că aliajelor Co-W sunt caracterizate prin duritate mare a suprafeței [8-10]. H. Capel cu colaboratori săi [11] a efectuat cercetări comparative a proprietăților coroziune și tribologice a suprafețelor obținute pe baza aliajelor de Co-W și Co-W-Fe, în comparație cu suprafețele de crom. Toate acoperirile au fost obținute în condiții diferite de electrodepunere și de prelucrare ulterioară. Analiza EDX (microrentgenospectroscopic) a arătat că acoperire obținute pe baza de aliaj a fost în stare amorfă sau nanocristaline și au demonstrat performanțe acceptabile de coroziune, duritate și rezistență la uzură, ce este o alternativă la cromare.

Obținerea aliajelor Co-W cu structuri amorfe și nanocristaline reprezintă un interes deosebit, deoarece materialele cu structurile similare se caracterizează cu rezistența la coroziune și proprietăți tribologice mai bune de cât aliajele cu structuri cristaline. În electrochimie wolframul are o gamă largă de posibilități aplicative. Aici se include metoda galvanică pentru fabricare piesei pe baza metalelor greu fuzibile și aliajelor pentru aeronave, obținerea acoperirilor

galvanice cu proprietăți speciale (magnetice, electrofizice și mecanice), care nu au sisteme obținute în metalurgie, procesele de cataliză cu compușii wolframului care conțin oxigen și carbon (fixarea nitrogenului, sursele de curent), obținerea și rafinarea wolframului în topitură, obținerea straturilor din oxizi cu proprietăți electrofizice prestabile. Enumerarea de mai sus nu conține toate posibilitățile de aplicație wolframului în tehnica nouă și de a concluziona că electrochimia aliajelor wolframului este un domeniu de importanța primordială.

**Scopul lucrării** a constatat în studierea mecanismului de codepunere indusă a acoperirilor de Co-W din electrolitul citric și stabilirii condițiilor de electrodepunere ce ar asigura proprietăți ale acoperirilor care vor putea concura cu acoperirile cromului electrolitic.

**Obiect de cercetarea** este compoziția chimică a electrolitului citric (identificarea compușilor complecși ce se formează în electrolit) și codepunerea indusă a aliajelor din Co-W care se obține din electrolitul citric. Determinarea gradului de influență a parametrilor de electrodepunere pe compoziție, structura și proprietățile aliajelor obținute.

**Noutatea și originalitatea științifică a lucrării:**

— pentru prima dată a fost stabilit faptul că, electrolitul citric folosit pentru electrodepunerea aliajelor Co-W, reprezintă un amestec din compuși complecși compoziția cărora este determinată de pH-ul electrolitului. La valori mari ale pH-ului componentul de bază fiind complexul heteropolinuclear cu masa moleculară de 1200 g/mol.

— totalitatea rezultatelor primite prin diferite metode (gel-cromatografie, voltamperometrie, metodele hidrodinamicii fizico-chimice, determinarea compoziției acoperirilor, randamentului de curent și ș.a.) a permis de a concluziona faptul că compoziția elementelor a acoperirilor formate prin electrodepunerea Co-W este determinată pe de o parte de structura complexului heteropolinuclear și pe de altă parte de pH-ul stratului precatodic care depinde de viteza reacției paralele de eliminare a hidrogenului (ce este determinată cât potențialul procesului de depunere electrolitică atât și a condițiilor termodinamice). Creșterea pH-ului în regiunea precatodică deplasează echilibrul formării compușilor complecși în direcția formării produselor cu masă moleculară mare.

— a fost determinat faptul că unul din compușii complecși ce se formează în electrolit este complexul  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ . A fost arătată posibilitatea electrodepunerii Co din anionul  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ .

— a fost confirmată existența complexului heteropolinuclear Co-W-citrat cu raportul atomilor Co:W de 1:1.

— a fost identificat, că creșterea valorilor pH-ului electrolitului (mai mult de 6,0) promovează formarea complexului Co-W-citrat. La pH mai jos de cât 6,0 Co-W-citrat complex nu formează.

**Problema științifică soluționată:** Experimental s-a demonstrat că formarea acoperirilor cobalt-wolfram din electrolit citric este o consecință a procesului de reducere electrochimică a complexului heterometalic polinuclear.

**Valoarea aplicativă a lucrării:**

— microduratea acoperirilor depuse electrochimic folosind curent continuu depinde semnificativ de densitatea de curent aplicată în decursul procesului electrodepunerii. Valoarea maximă a microduratei atingând valori de  $\sim 700 \text{ kg/mm}^2$  și a nanoduratei de  $\sim 1000 \text{ kg/mm}^2$  la valori ale densității de curent de  $1 \text{ A/dm}^2$ . Pentru valoarea medie densității de curent cu impulsuri de  $1 \text{ A/dm}^2$  și perioadei de impuls 0,5 sec (durata pauzei 1,0 sec.) valorile durității acoperirilor din Co-W se apropie de cele ale acoperirilor de crom;

— valorile rezistenței la uzură în condițiile de frecare uscată sunt asemănătoare cu cele ale acoperirilor din TiN;

— a fost determinat gradul admisibil al prelucrării electrolitului fără ajustare, fiind  $Q \approx 4 \text{ A ore/l}$  în lipsa agitării mecanice și  $Q \approx 10 \text{ A ore/l}$  în condiții de agitare mecanică;

— a fost determinat unul din cele mai importante și esențiale componente ale electrolitului, care îndeplinește un rol-cheie în realizarea procesului de codepunere indusă, fapt ce permite prognozarea compoziției (și prin urmare proprietățile) acoperirilor obținute din Co-W.

**Fiabilitatea rezultatelor cercetării.** Fiabilitatea rezultatelor obținute se bazează pe utilizarea metodelor de analiză chimice și fizico-chimice moderne cu mare precizie și de mare reproductibilitate a datelor experimentale obținute în limită preciziei stabilite. Concluzii făcute pe rezultatele lucrării sunt fiabile, formulații științifice sunt argumentate și aprobate la foruri științifice.

**Contribuția personală a autorului.** Autorul a primit personal toate datele experimentale, a efectuat prelucrarea și sistematizarea lor. Formularea scopurilor și obiectivelor de cercetare a fost efectuată în comun acord cu conducător științific, analiza datelor experimentale – în comun cu conducător științific și cu coautori de publicații.

**Rezultatele înaintate spre susținere:**

— a fost stabilit că electrolitul citric, folosit pentru electrodepunerea aliajelor Co-W nu conține compuși chimici simpli, care se folosesc la prepararea electrolitului. Electrolitul dat reprezintă un amestec din compuși complecși. Au arătat că creșterea pH-ului electrolitului provoacă creștere esențială a masei moleculare a complecșilor. Masa moleculară a complecșilor atinge valoarea de  $1200 \text{ g/mol}$  poate fi și mai mare;

— a fost determinat unul din cele mai importante și esențiale componente ale electrolitului –  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ , care îndeplinește un rol-cheie în realizarea procesului de codepunere indusă;

— a fost confirmat existența complexului heteropolinuclear Co-W-citrat cu raportul atomilor Co:W de 1:1;

— a fost determinat legătura dintre regimurile electrodepunerii (condiții hidrodinamice, modul curentului electrodepunerii și parametrilor impulsurilor) a vitezei procesului, randamentul curentului, proprietățile mecanice a compoziției acoperirilor.

**Aprobarea lucrării.** Rezultatele obținute pe parcursul tezei au fost prezentate la următoarele foruri internaționale științifice:

- International conference „Physics of low-dimensional structures” in honor of the 80-th anniversary of Professor Evghenii Petrovich Pokatilov. Chishinau. Moldova. (2007)
- International Conference BALTRIB’2007. Lithuanian University of Agriculture, Akademijs, Kaunas. (2007)
- Пятая международная конференция "Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий". Большая Ялта, Жуковка Автономная республика Крым, Украина. (2008)
- 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. Chișinău. Moldova. (2008)
- Chemistry and Technology of Inorganic Compounds. Kaunas. Lithuania. (2009)
- Молодіжний електрохімічний форум. Харків. Україна. (2009)
- International Conference dedicated to the 50<sup>th</sup> anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Accadamy of Science of Moldova. Chișinău. Moldova. (2009)
- III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених х хімії та хімічної технології. Київ. Україна. (2010)
- III Международная научно-техническая конференция. Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей. Кострома. Россия. (2010)

**Publicații.** Rezultatele obținute de autor sunt publicate în 20 lucrări științifice (10 articole și 10 teze la conferințe).

**Volum și structura tezei.** Teza de doctor conține introducere, analiza literaturii, partea experimentală, rezultatele experimentelor și discuție, concluzii, recomandări și bibliografie (123 surse). Lucrarea conține 142 pagini de text, 74 figuri și 9 tabele.

**Cuvinte-cheie:** codepunere indusă, depunere anomală a aliajelor, aliajelor Co-W, electrolit

citric, gel-cromatografia, impedanța, hidrodinamica, ionic transfer de masă, microdurețata, rezistență la uzură, durată de lucru.

## CONȚINUTUL LUCRĂRII

### **Introducere**

În introducere este argumentată actualitatea lucrării, sa stabilit scopul general al cercetării, a notat noutatea și originalitatea științifică a lucrării și valoarea aplicativă al rezultatelor obținute.

### **Capitol 1. Analiza literaturii și formularea problemelor de cercetare**

Examinarea caracteristicilor generale la codepunerii induse a aliajelor, care reprezintă un exemplu al electrodepunerii anormale a aliajelor. A fost determinat terminologia. Sa arătat motivele prin care se poate consideră procesul electrodepunerii induse ca proces anomal din vederea procesului electrodepunerii a aliajelor clasice. A fost analizați factorii și procesele secundare care influențează electrodepunerea aliajelor.

S-a arătat că obținerea electrochimică a aliajelor pe baza metalelor grupei fierului cu metalele greu fuzibile se poate consideră ca concurență directă al cromului electrolitic ce este cauzată cu riscurile ecologice al procesului de cromare și cu faptul că caracteristicile aliajelor obținute sunt aproape de aceleași ca și ale cromului și în unele cazuri chiar mai bine.

A fost analizat datele codepunerii induse al aliajelor care se obțin din W, Mo și Re cu metale de tranziție. S-a demonstrat moderne mecanisme care fac încercări să descrie codepunerea indusă, dar cum ar fi arătat în partea experimentală nici unul din ele nu este corect.

S-a analizat rolul hidrodinamicii în electrodepunerea indusă al metalelor greu fuzibile cu metale grupei fierului.

S-a examinat influența condițiilor de electrodepunere a proprietăților mecanice ale acoperirilor obținute, s-a mai examinat legătura dintre dimensiune granurilor în acoperiri electrochimice cât și proprietățile lor mecanice și corozie.

A fost formulate problemele cercetării.

### **Capitol 2. Metodele de cercetare. Probe și electroliți**

S-a prezentat informația generală tehnică privind prepararea și executarea experimentelor. Sunt enumerate metodele folosite pentru analiza probelor obținute din electroliți folosite în lucrarea dată.

Electrolitul citric principal se caracterizează cu următoare compoziție (mol/l):  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 0,2;  $\text{CoSO}_4$  – 0,2;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (acid citric) – 0,04;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (citrato de sodiu) – 0,25,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (acid boric) – 0,65 și pH=6,8 [12].

Electroliti secundari au fost pregătiți din electrolitul principal și se deosebesc de la el prin valoarea pH (5,0 sau 8,0) sau a compoziției incomplete (excluzând una sau altă substanță, de exemplu: cobalt sau wolfram).

Electrodepunerea aliajelor s-a efectuat pe substraturi (placă sau cilindre, utilizând electrodul cilindric rotativ (ECR) și inclusiv o versiune a celulei Hull cu ECR [13]) de oțel "St. 3" ce este caracterizat cu rugozitate  $R_a \approx 0.15$  mkm, cu substrat de nichel ( $\approx 0,5$  mkm), care se electrodepune direct înainte de electrodepunerea aliajelor. Suprafața inactivă al electrodului a fost izolată cu lac rezistent chimic.

Electrodepunerea și măsurări electrochimice s-a efectuat la potențostat/galvanostat PARSTAT 2273 în conformitatea cu regimul electrodepunerii (curent continuu sau curent cu impulsuri).

Viteza de rotație al ECR a variat de la 0,3 și până la 165 rpm, ce a fost în conformitate cu variația indicii de Reinolț de la 1 până la 600.

Cercetările gel-cromatografice a compozițiilor de electroliti s-a efectuat la coloane cromatografice cu diametru de 1 cm și lungimea 108 cm, care a fost pregătite mai devreme. În calitate de sorbent s-a folosit "Molselect G-10", "Bio-Gel P-2" și "Bio-Gel P-4", caracterizate prin diferite mărimi de granule și diverse "limite de excludere" molecule din granule Tabel. 1 [14].

Volumul de probă introduse în coloană a fost de 1,2% din volumul său total. Spectrele cromatogramei au fost înregistrate în regiunile ultraviolete și vizibilă a spectrului prin folosirea spectrofotometrului cu două raze "Specord M 40".

Aplicarea metodelor de analiză chimice și fizico-chimice (spectroscopia de absorbție atomică) permite determinarea conținutului de cobalt și wolfram în fiecare fracție.

Tabelul 1

Caracteristici al sorbenților

№	Sorbent	mărimi de granule, meș	limita de excludere" de molecule din granule, a.e.m.
1.	Molselect G-10	180 – 240	<700
2.	Bio-Gel P-2	200 – 400	<1600
3.	Bio-Gel P-4	50 – 150	<3600



Starea suprafeței și compoziția aliajului s-a studiat prin folosirea următoarelor metode:

a) microscopie electronică de scanare (SEM), folosind microscopie electronică de scanare TESCAN VEGA sau XL Philips 30 FEG, echipat cu o analiză EDX locală pentru a determina compoziția chimică;

b) pentru a controla starea de fază și starea cristalină s-a utilizat analiza X-ray (DRON-3M).

Cercetarea proprietăților mecanice a suprafeței a fost efectuată folosind microdurimetru PMT-3, nanodurimetru CSM, tribometru MTM, profilograph-profilometru Surftronic Taylor Hobson (GB) sau interferometru de lumină albă WYKO NT 3300.

Măsurarea impedanței au fost efectuate cu ajutorul sistemului  $\mu$ AUTOLAB III, folosind o celulă de trei electrozi și programul FRA 4.9. Hodografele impedanței electrochimice s-au înregistrat în regiunea frecvențelor 8000 - 0.1 Hz.

### Capitol 3. Cercetarea gel-cromatografică a compoziției electrolitului citric utilizat pentru obținerea acoperirilor Co-W

Rezultatele experimentelor demonstrează că electrolitul cercetat pentru obținerea aliajelor Co-W nu conține în compoziția sa substanțe simple (componente utilizate la prepararea lui).

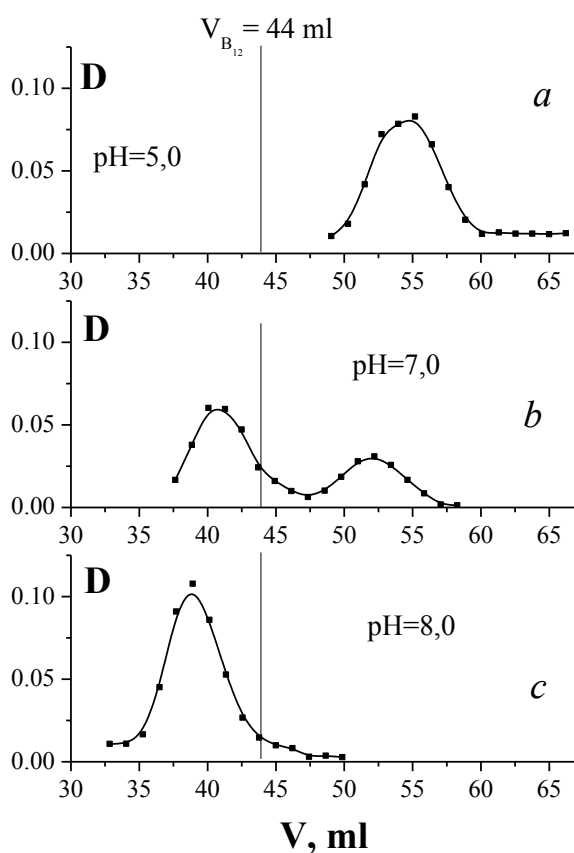


Fig. 3.1. Influența pH asupra compoziției complexelor din cadrul electrolitului. Cromatogramele obținute la o lungime de undă de 514 nm pentru electroliti, cu pH-ul egal cu 5,0 (a); 7,0 (b); 8,0 (c). Linia verticală corespunde volumului reținerii de vitamina B12. Volumul vacant a coloanei este de 28 ml. Eluent: amestec de tampon de citrat de sodiu - acid citric - acid boric. Masa moleculară a vitaminei B12 este egală cu 1355.37 g/mol.

Electrolitul este un amestec de compuși compleși. S-a demonstrat că creșterea pH-ului

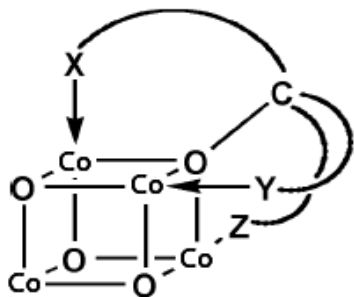


Fig. 3.2. Structura spațială a complexului  $[Co_4Cit_4]^{8-}$  și poziționare liganzilor (ioni citrat) în el.

electrolitului duce la o creștere semnificativă a masei moleculare a complexelor, atingând valoarea de 1200 g / mol în unele cazuri și mai mare (fig. 3.1.).

S-a stabilit că unul din compușii complecși ce se formează în electrolit este complexul  $[Co_4Cit_4]^{8-}$  (fig. 3.2.).

A fost confirmată existența complexului heteropolinuclear Co-W-citrat cu raportul atomilor Co:W de 1:1. A fost arătat că complex heteropolinuclear Co-W-citrat se formează în electrolit. Creșterea valorilor pH-ului electrolitului este un factor favorabil pentru formarea lui.

#### Capitol 4. Influența condițiilor hidrodinamice asupra ratei de electrodepunere, randamentul curentului și compoziția acoperirilor

Rezultatele cercetării de electrodepunere a cobaltului arată că compoziția complexelor de citrat de cobalt în electrolit pentru electrodepunere a acoperirilor din cobalt-wolfram este puternic

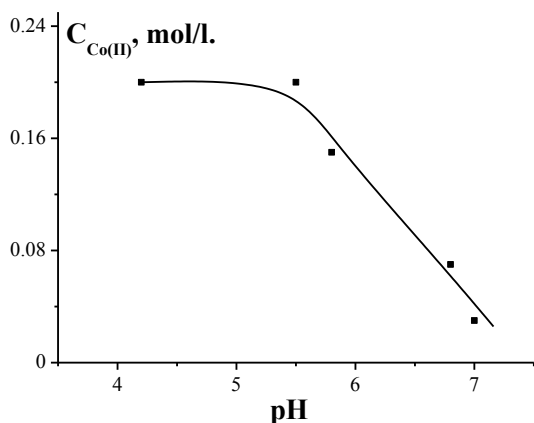


Fig. 4.1. Dependența concentrației de cobalt (II) determinată în soluție de citrat în funcție de pH-ul, obținut prin titrare potențimetrică cu o concentrație analitică al cobaltului (II) în soluție de 0,2 mol/l.

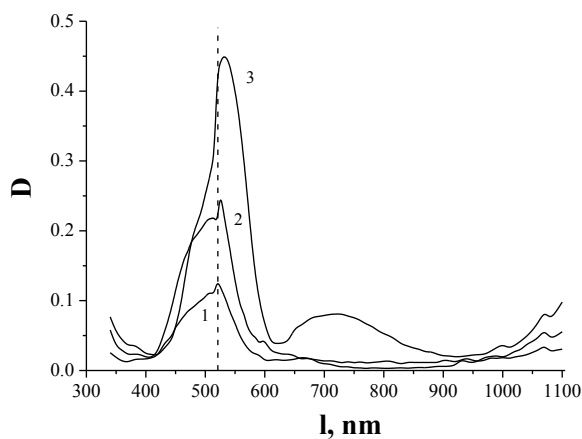


Fig. 4.2. Spectrele de absorbție a soluțiilor apoase de sulfatul de cobalt (1), acid citric  $CoSO_4$  + citrat de sodiu, la pH ~ 4 (2), același la pH ~ 7 (3).

dependent de pH. În mediu neutru și alcalin, în contrast cu soluții acide, avea loc formarea complexelor macromoleculare (fig. 4.1., fig. 4.2.).

Schimbarea compoziției complexelor produce diferite rate a electrodepunerii în condiții hidrodinamice controlate. În soluții acide rata de electrodepunere al cobaltului (și densitatea de curent și randamentul de curent) este semnificativ mai mare decât cel observat în soluții neutre la aceeași viteză al ECR și același potențial.

Este demonstrat că influența condițiilor hidrodinamice (mărirea densității de curent al electrodepunerii cobaltului cu creșterea vitezei ECR) este observată numai la indicele de Re ( $Re > 50$ ) relativ mare (fig. 4.3.).

Necesită prezența unui timp relativ mare pentru a se stabili potențialul (stabilizarea) la etapa inițială de electrodepunere a cobaltului, se presupune o formarea posibilă de "film" în perioada inițială de depunere.

S-a stabilit că compoziția acoperirilor Co-W obținute din soluții citrice depinde semnificativ de condițiile hidrodinamice. Influența condițiilor hidrodinamice asupra densității curentului, randamentul de curent al electrodepunerii și morfologia acoperirilor Co-W se realizează indirect, prin modificarea potențialului electrodului (fig. 4.4, 4.5). În condiții potențiostatice, hidrodinamica nu influențează nici la compoziția aliajului nici la randamentul de curent.

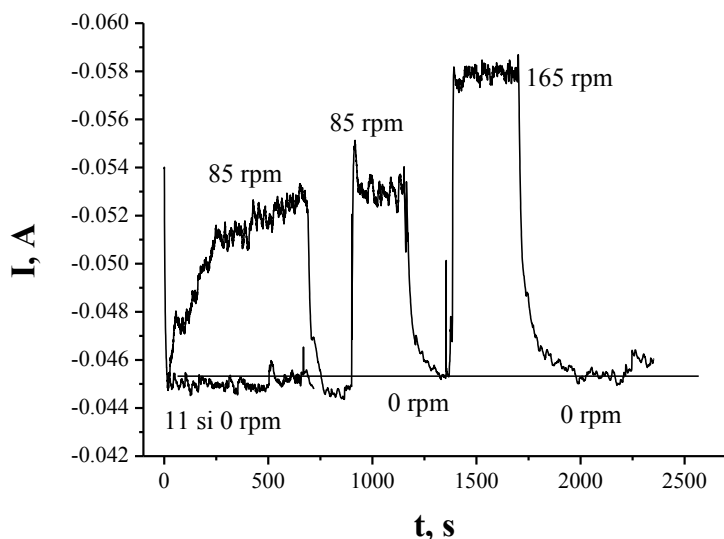


Fig. 4.3. Dependența curentului la electrodepunerea cobaltului ca funcție de timp, în condiții potențiostatice ( $E = -1,0$  V) din electrolit cu  $pH = 4.4$  pentru ECR cu diferite viteze într-o celulă cu spații anod și catod separată.

A fost analizate particularitățile transferului de masă ionic în procesul codepunerii induse la obținerea acoperirilor cobalt-wolframice din electrolitul citric folosit în lucrarea dată. A fost determinată regiunea potențialelor în care viteza procesului pe electrod și compoziția aliajului (așa dar și structura lui) sunt statornice de la condiții hidrodinamice. Dar situația această deferă semnificativ de la varianta cineticii combinate clasice (transferul sarcinii inhibat care este complicat cu lentitudinea convecției de difuziune a transiterii al componentului

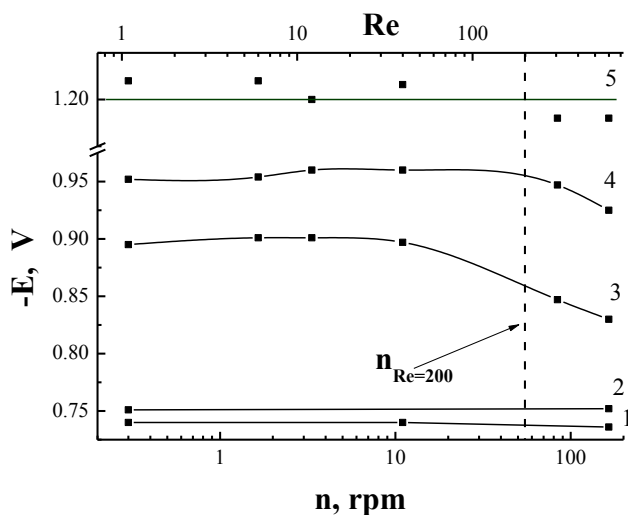


Fig. 4.4. Dependenta potențialului electrodepunerii de viteza de rotație al ECR ( $Re$ ) la diferite densități de curent,  $A/dm^2$ : 1 - 0,03; 2 - 0,1; 3 - 0,5; 4 - 1,0; 5 - 3,0.

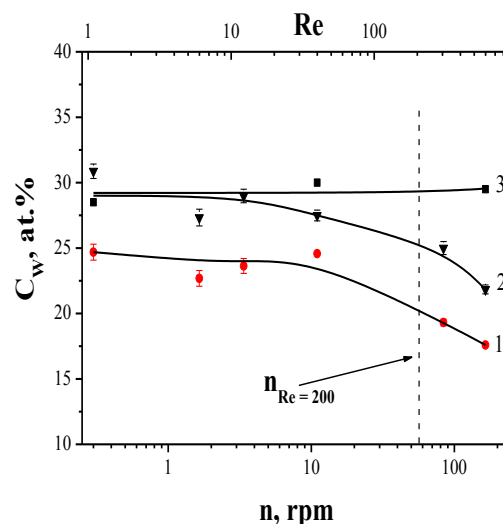


Fig. 4.5. Influența vitezei de rotație al ECR ( $Re$ ) de concentrația wolframului în acoperire la diferite densitate de curent,  $A/dm^2$ : 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 3,0.

(componentelor) electroactiv pe suprafața electrodului). Folosind metoda de spectroscopie de impedanță electrochimică s-a arătat că viteza procesului și rezistența transferului se determinat și de gradul de adsorbție a complexului intermediar (intermediatului) pe suprafața electrodului. Compoziția complexului intermediar în partea sa este determinată la rîndul său de condițiile transferului de masa ionică, inclusiv și pH-ul a stratului pre-electrod care depinde de viteza de agitare (condițiile hidrodinamice). Elemente mecanismului procesului pe electrod confirmă că condițiile transferul de masă ionice determină compoziția peliculei (intermediat).

## Capitol 5. Proprietăți mecanice ale acoperirilor obținute

Acoperirile cobalt-wolframice obținute din electrolit citric conține până la 29% de wolfram. Microduritatea al acoperirilor Co-W (fig. 5.1.) care obținute la curent continuu se află în mare dependența de la densitatea curentului. Valorile maxime de duritate a acoperirilor obținute la curent continuu sunt  $\approx 700 \text{ kg/mm}^2$  și înregistrează la o densitate de curent de  $1 \text{ A/dm}^2$ . Mărirea sau micșorarea densității de curent la electrodepunere aduce la o scădere durității al acoperirilor Co-W.

Față de cele expuse mai sus, microduritatea al acoperirilor Co-W depinde de condițiile hidrodinamice. În general datele experimentelor arată că odată cu creșterea indicelui de Reynolds se înregistrează o scădere ușoară al microdurității ce provocată o creștere cantității de cobalt în

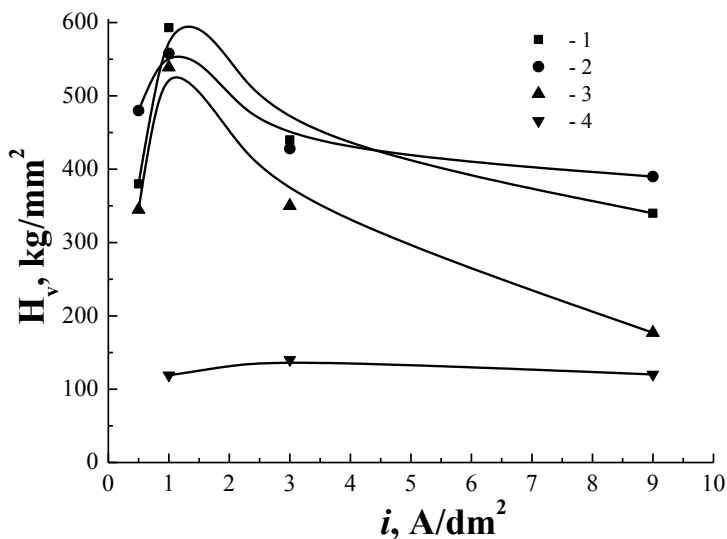


Fig. 5.1. Dependența al microdureții aliajelor de Co-W, obținute la curent continuu, la densitatea curentului de electrodepunere: 1 – grosimea stratului de acoperire  $\approx 20$  mkm; 2 – grosimea stratului de acoperire  $< 10$  mkm; 3 – grosimea stratului de acoperire  $\approx 20$  mkm după polizarea; 4 – sklerometria acoperirilor cu grosimea stratului de acoperire  $< 10$  mkm.

acoperiri. Dar utilizarea condiției ( $Re < 1000$ ) poate să mărească duritatea acoperirilor, ce poate fi cauzată prezența (și păstrarea) de concentrații mari a wolframului în aliaj, care este aproape constantă (fig. 5.2, 5.3) în intervalul  $0 < Re < 1000$  și ca urmare a structurii corespunzătoare a aliajului. La intensificarea regimului hidrodinamic înregistrează scădere a concentrației wolframului în aliaj și respectiv scade microdurețea. Valorile maxime de microdurețea ( $\approx 700$  kg/mm<sup>2</sup>) au fost observate la  $Re \approx 1000$  și la o densitate de curent de electrodepunere de  $2$  A/dm<sup>2</sup>.

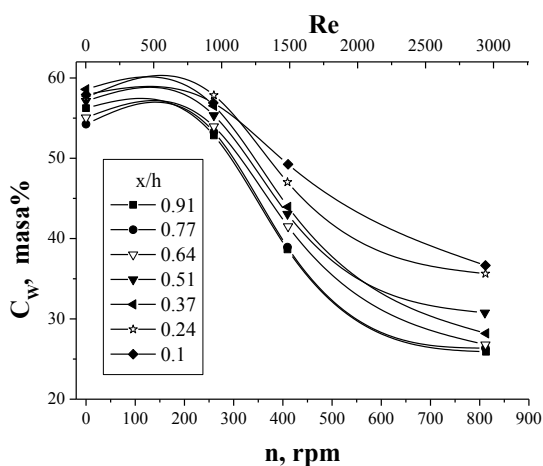


Fig. 5.2. Influența hidrodinamicii asupra concentrația de W în aliaj (wt.%), într-o celulă Hull cu ECR cu o densitate de curent medie  $2$  A/dm<sup>2</sup>.

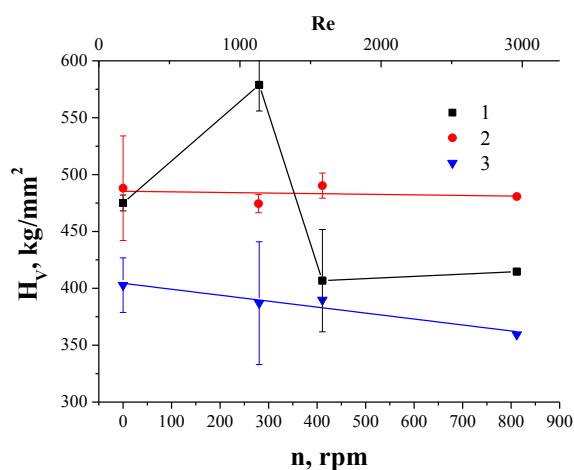


Fig. 5.3. Influența hidrodinamicii asupra microdureții (kg/mm<sup>2</sup>) a acoperirilor de Co-W la o densitatea de curent (repartiție primară) A/dm<sup>2</sup>: 1 – 2, 2 – 1, 3 – 0,5.

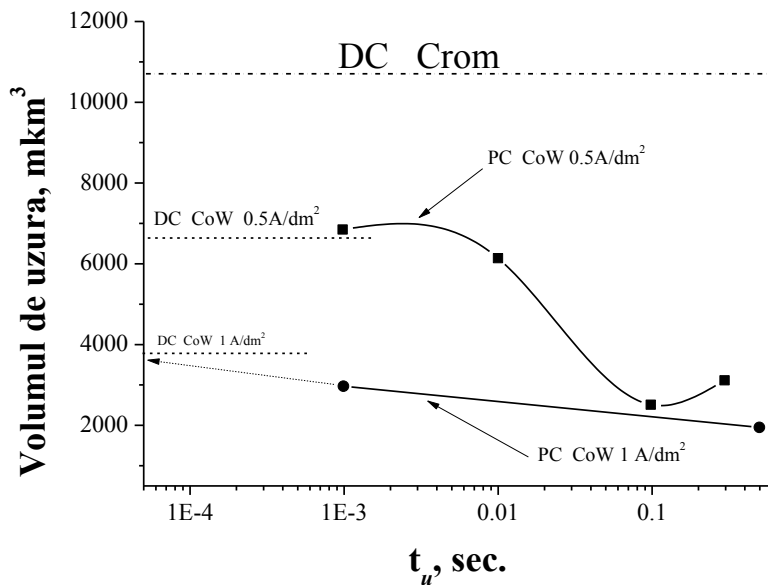


Fig. 5.4. Volumul de uzură a acoperirilor Co-W ca funcția de durata impulsului. Pentru acoperiri Co-W depuse la o curent continuu și curent cu impulsuri. Cuplu de frecare – sferă de corund, 10000 cicluri în aer liber la 23 ° C și umiditate relativă de 50%.

La o densitate medie a curentului cu impuls 1 A/dm<sup>2</sup> și duratei impulsului 0,5 secunde duritatea acoperirilor Co-W se apropie de cea a acoperirilor de crom [11], și rezistența la uzură în condiții uscate când mișcarea este alternantă apropie la rezistența la uzura în aceleași condiții de frecare acoperirilor TiN [15], obținute într-o depunere in vid (fig. 5.4).

Este demonstrat că comportamentul tribologic al acoperirilor Co-W electrodepuse depinde de morfologia și compoziția straturilor electrodepuse, ce este în legătură reciprocă cu regimurile electrodepunerii.

Utilizarea curentului cu impuls la electrodepunere a aliajelor Co-W poate servi ca un instrument pentru a îmbunătățirea durității a acoperirilor de Co-W.

## Capitol 6. Modificarea compoziției electrolitului la durata de lucru și influența duratei la proprietățile acoperirilor

Este important de menționat că pe baza schimbărilor spectrelor de absorbție a electrolitului obținut în termenul păstrării în timp poate se conclud, că compoziția soluției se schimbă. În special, maximum de absorbție la  $\lambda = 716$  nm se lărgeste și mărește absorbția de la 620-640 nm (fig. 6.1).

În procesul lucrului electrolitul se micșorează maximum de absorbție la  $\lambda = 531$  nm (ce corespunde schimbării concentrației al complexilor citrat de cobalt) și practică dispare maximum de absorbție la  $\lambda = 716$  nm (fig. 6.1).

Caracteristicile observate despre influența condițiilor de electrodepunere (care se schimbă în procesul lucrării electrolitului) la compoziția și proprietățile al acoperirilor poate fi interpretate

doar dacă este cunoscut mecanismul codepunerii induse.

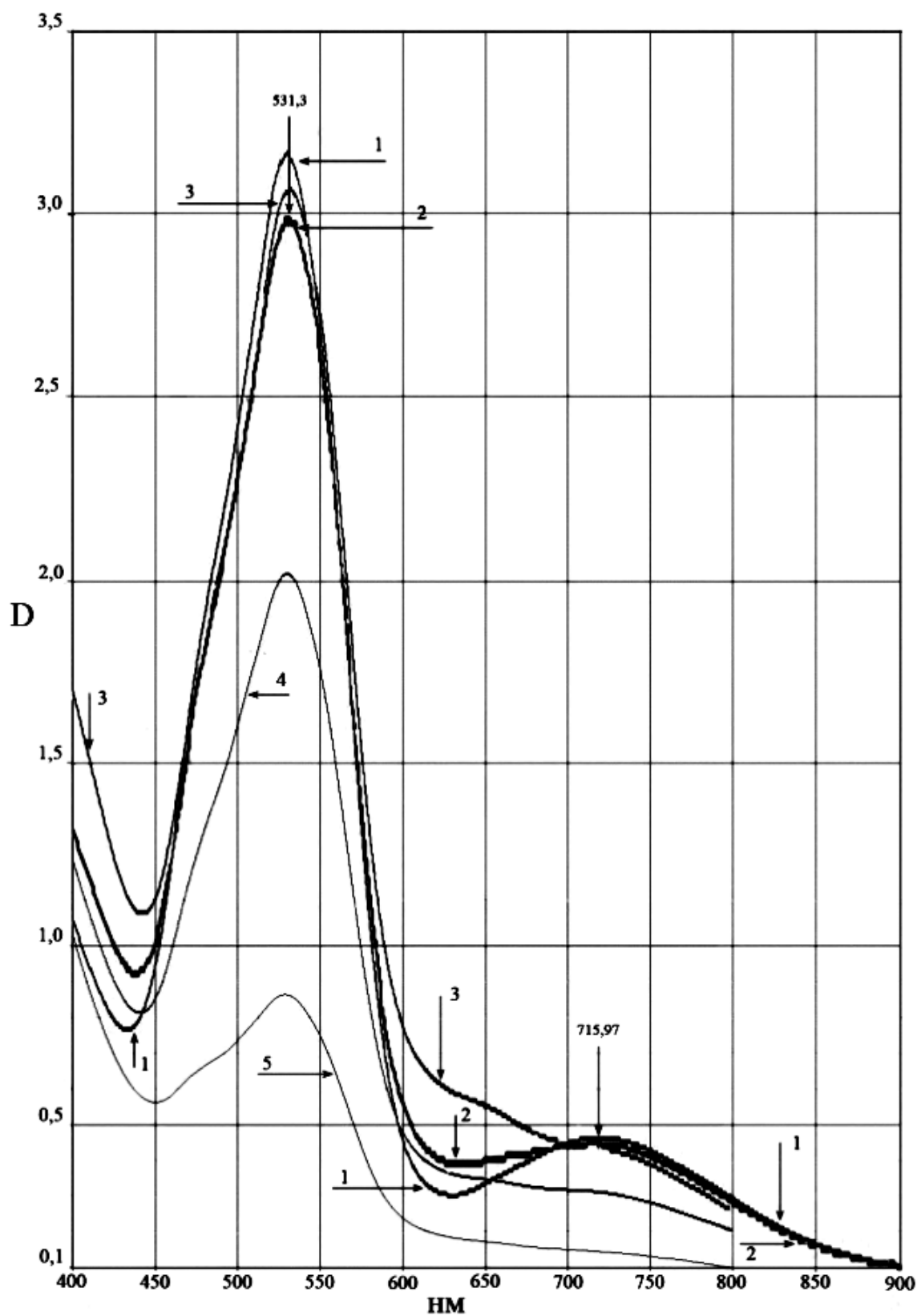


Fig. 6.1. Spectre de absorbție a soluțiilor de electroliți ne prelucrate (proaspăt preparat – 1, după 2–3 săptămâni – 2, după 1,5 luni – 3) și electrolitului prelucrat (până la 5 A.oră/l – 4, și prelucrat complet – 5).

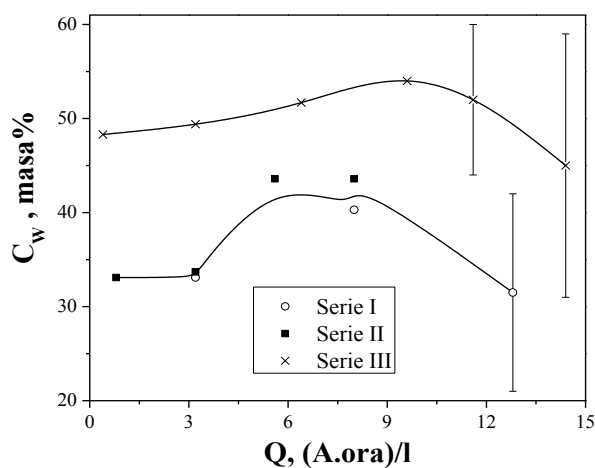


Fig. 6.2. Concentrației wolframului în acoperire ca funcție gradului prelucrării a electrolitului.

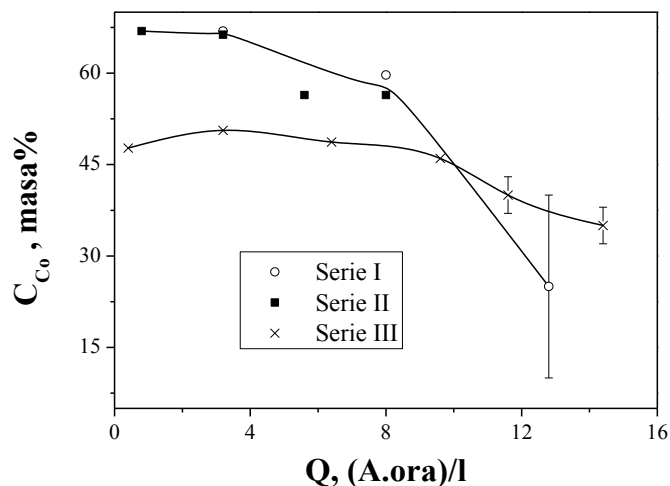


Fig. 6.3. Concentrației cobaltului în acoperire ca funcție gradului prelucrării lectrolitului.

În procesul prelucrării îndelungate a electrolitului avea loc micșorarea concentrației componenții electrolitului, în primul rând a cobaltului, din cauza faptului că el intră mai mult în aliaj (în procente atomice) (fig. 6.2, 6.3). Aceasta provoacă micșorarea  $i_{lim}$  ce aduce la scăderea randamentului de curent pe parcursul prelucrării electrolitului (precum mai esențial în lipsa agitării, pentru că mărimea  $i_{lim}$  este mai mică). Valoarea randamentului de curent a aliajului este mai mică în lipsa agitării (III serie, fig. 6.4.), deoarece în acest caz scade valoarea  $i_{lim}$  și mărește cota de reacției de reducere a hidrogenului.

Se pare evident că din punctul de vedere a obținerii rugozității suprafeței minime și din punctul de vederii a obținerii valorilor mai mari de microdurității cât și a caracteristicilor corozive a suprafețelor, este recomandabil să se efectueze procesul electrodepuneri la  $i \approx i_{lim}$  (în electrolit folosit). În același timp, aceasta duce la cerințe mai stricte cu privire la schimbări în compoziția electrolitului și, mai înainte de toate, cu concentrația de cobalt, care în mod indirect determine  $i_{lim}$ . De obicei, în practica electrodepuneri este oportun să se utilizeze densitățile de curent care operează aproximativ jumătate din densitate de curent limit de difuzie [2], pentru că la  $i \rightarrow i_{lim}$  să se observă creșterea dedriților, și la  $i > i_{lim}$  unde are loc formarea pulberilor. Evident, această concluzie nu se aplică în practică codepuneri induse.

Severitatea cerințelor de schimbare a compoziției se manifestă, în special dacă depunerea are loc la  $i \approx i_{lim}$  (în cazul nostru – în lipsa de agitării la  $i = 1 \text{ A/dm}^2$ ), se limitează brusc gradul de prelucrarea a electrolitului. În experimentele descrise mai sus această valoare este  $Q \approx 4 \text{ A.ora/L}$  (fig. 6.5.). Concentrația de cobalt și wolfram varia ne substanțial și sunt aproape unul de altul



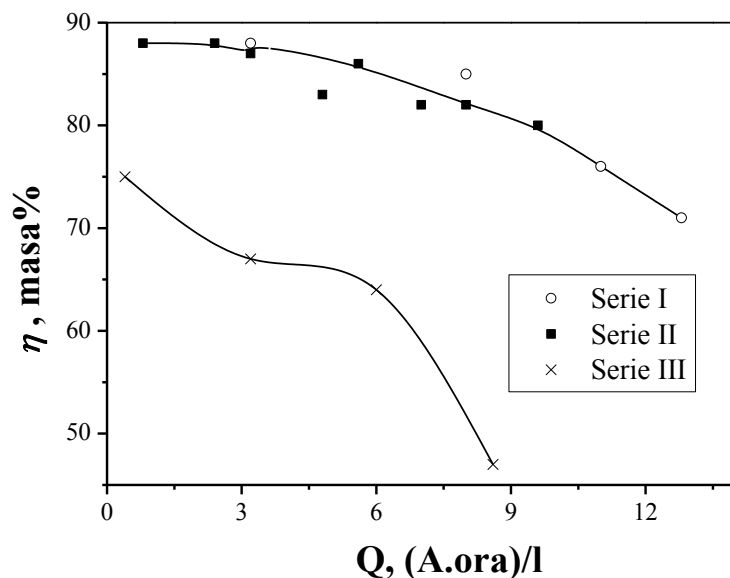


Fig. 6.4. Randamentul de curent ca funcție a gradului prelucrare a electrolitului.

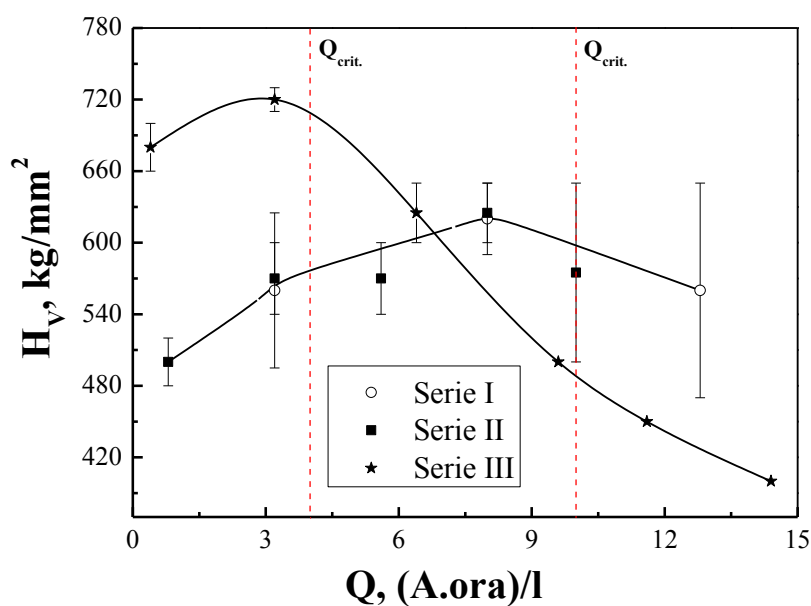


Fig. 6.5. Microdurețea acoperirilor ca funcție gradului de prelucrare a electrolitului.

(~0,16 și 0,14 mol/l, respectiv). La  $Q > 4$  A.ora/l  $i_{lim}$  reduce semnificativ ceea ce duce la deteriorarea acoperiri și microdureții lor. Utilizarea agitării și densității de curent de lucru 1 A/dm<sup>2</sup> asigură oportunitate de a extinde în mod semnificativ intervalul de valori permise de gradul de prelucrare a electrolitului fără ajustarea lui (de până la ~ 10 A.ora/L) (fig. 6.5.). La astfel grade de prelucrării concentrație de citrat de cobalt se micșorează atât puternic că obținerea de acoperiri de calitate este imposibilă.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Cercetare efectuată permite de a se formula următoarele concluzii generale:

1. A fost arătat că electrolitul citric, folosit pentru electrodepunerea aliajelor Co-W, reprezintă un amestec din compuși complecși compoziția cărora este determinată de pH-ul electrolitului. La valori mari ale pH-ului componentul de bază fiind complexul heteropolinuclear cu masa moleculară de 1200 g/mol.
2. Totalitatea rezultatelor primite prin diferite metode (gel-cromatografie, voltamperometrie, metodele hidrodinamicii fizico-chimice, determinarea compoziției acoperirilor, randamentului de curent și ș.a.) a permis de a concluziona faptul că compoziția elementelor acoperirilor formate prin electrodepunerea Co-W este determinată pe de o parte de structura complexului heteropolinuclear și pe de altă parte de pH-ul stratului precatodic care depinde de viteza reacției paralele de eliminare a hidrogenului (ce este determinată ca potențialul procesului de depunere electrolitică și a condițiilor termodinamice). Creșterea pH-ului în regiunea precatodică deplasează echilibrul formării compușilor complecși în direcția formării produselor cu masă moleculară mare.
3. A fost determinat faptul că unul din compușii complecși ce se formează în electrolit este complexul  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ . A fost arătată posibilitatea electrodepunerii Co din anionul  $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ .
4. Microduritatea acoperirilor depuse electrochimic folosind curent continuu depinde semnificativ de densitatea de curent aplicată în decursul procesului de electrodepunere. Valoarea maximă a microdurității atingând valori de  $\sim 700 \text{ kg/mm}^2$  și a nanodurității de  $\sim 1000 \text{ kg/mm}^2$  la valori ale densității de curent de  $1 \text{ A/dm}^2$ . Pentru valoarea media densității de curent cu impulsuri de  $1 \text{ A/dm}^2$  și a perioadei de impuls 0,5 sec (durata pauzei 1,0 sec.) valorile durității acoperirilor din Co-W se apropie de cele ale acoperirilor de crom.
5. A arătat că valorile rezistenței la uzură în condițiile de frecare uscată sunt asemănătoare cu cele ale acoperirilor din TiN.
6. A fost determinat gradul admisibil a prelucrării electrolitului fără al ajusta, ea fiind  $Q \approx 4 \text{ A ore/l}$  în lipsa agitării mecanice și  $Q \approx 10 \text{ A ore/l}$  în condiții de agitare mecanică.

Teză prezentată este o cercetare complexă cu utilizarea modernă a metodele fizico-chimice pentru a analiza compoziția soluției folosite pentru electrodepunere a acoperiri Co-W, precum și cercetarea condițiilor electrodepunerii și legătura reciprocă între compoziției soluției, condiții de

obținere și a proprietăților mecanice al acoperirilor.

Rezultate obținute se poate considera ca un fundament nou, ce permit de a explica natura anomală a codepunerii induse cobaltului cu wolfram, dar poate fi considerate ca o bază pentru elaborarea mecanismului codepunerii induse metalelor grupei fierului cu metale greu fuzibile (W, Mo, Re) din soluții citrice și gluconate.

Cercetarea efectuată a permis identificarea unuia din cel mai importanti și esențial component a electrolitului, care îndeplinește un rol-cheie în realizarea procesului de codepunere indusă. Determinarea tuturor componentelor a electrolitului se permite prezicerea compoziției a aliajelor Co-W obținute, iar și dacă ținem cont pe condițiilor regimului electrodepunere, va permite de a obține aliaje cu o compoziție și proprietăți mecanice predeterminate.

Rezultatele cercetării date pot fi o fundație pentru dezvoltarea tehnologiei de producere a acoperirilor electrochimice pe baza de aliaje Co-W pentru consolidare suprafețelor, care reduce poluarea mediului în comparație cu tehnologia de obținere a acoperirilor electrolitice de crom.

Problema științifică soluționată: Experimental s-a demonstrat că formarea acoperirilor cobalt-wolfram din electrolit citric este o consecință a procesului reducere electrochimică a complexului heterometalic polinuclear.

Pe baza rezultatelor cercetării efectuate se recomandă obținerea acoperirilor pentru consolidarea suprafețelor de a se efectua prin electrodepunerea aliajelor Co-W din electrolitul folosit în cercetare dată în următoarele condiții:

- ✓ pH-ul electrolitului 6,8 (mărirea pH-lui electrolitului se acționa influență favorabilă la procesul electrodepunerii);
- ✓ densitatea de curent catodic 1 – 1,5 A/dm<sup>2</sup> (pentru curent continuu fără agitare);
- ✓ densitatea de curent catodic  $\approx 2$  A/dm<sup>2</sup> (pentru curent continuu și condiții hidrodinamice controlate ( $200 < Re < 1000$ ));
- ✓ la densitatea medie de curent cu impulsuri 1 A/dm<sup>2</sup> și lungimea impulsului/pauzei 0,5/1,0 sec (absență influenței hidrodinamicii);
- ✓ gradul prelucrării electrolitului nu trebuie să depășească  $Q \approx 4$  A.ora/l în lipsă influenței hidrodinamicii și  $Q \approx 10$  A.ora/l în condiții hidrodinamice controlate. Atingerea acestor valori indicate de gradul prelucrării a electrolitului necesită o ajustare a compoziției.

## BIBLIOGRAFIE

1. **Brenner F.** Electrodeposition of Alloys. // *Vol. I & II. New York. Academic Press Inc. 1963.*
2. **Podlaha E. J, Landolt D.** Induced Codeposition. II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni – Mo Alloys. // *J. Electrochem. Soc. V 143. 1996. P. 893–899.*
3. **Eliaz N., Gileadi E.** Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. // *Modern Aspects of Electrochemistry. V. 42, Edited by C. Vayenas et al. Springer. New-York. 2008. P. 191 – 301.*
4. **Гамбург Ю.Д.** Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов // *М. Янус-К, 1997. С. 322 – 338.*
5. **Matulis J.** Theory of Chrome Electrodeposition from Chromic Acid Solutions // *1986. Vilnius. Akademijos derbai. 34 P.*
6. **Ваграмян А. Т., Жамагорянц М. А.** Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция // *Изд. Наука. 1969. С. 59*
7. **Шлугер М.А.** Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин // *М. Машиз, 1961.*
8. **Eskin S., Berkh O., Rogalsky G., Zahavi J.** CoW Alloys for Replacement of conventional Hard Chromium. // *Plating and Surface Finishing, April 1998. P. 79-83.*
9. **Maruthi B., Ramesh L., Mayanna S., Landolt D.** Electrodeposition and Characterization of Co-W Alloys // *Plating and Surface Finishing V. 86. 1999. P. 85-89.*
10. **Gangmin C., Fangzu Y., Ling H., Zhenjiang N., Shukai X., Shaomin Z.** Effect of Current Density on the Structure and Microhardness of Ni-W-B Alloy Electrodeposit // *Journal of Xiamen University (Natural Science). Trans. IMF V. 79 (2). 2000. (06). P. 81 – 84.*
11. **Capel H., Shipway P. H., Harris S. J.,** Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron Alloys // *Wear. 2003. V. 225. P. 917 – 923*
12. **Silkin S. A., Tin'kov O. V., Petrenko V. I., Tsyntsaru N. I. and Dikusar A. I.** Electrodeposition of the Co-W Alloys: Role of the Temperature. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry. № 4. 2006. P. 7 – 13.*
13. **Madore C., West A. C., Matlosz M., Landolt D.** Design Considerations for a Cylinder Hull Cell with Forced Convection. // *Electrochim. Acta. V. 37. № 1. 1992. P. 69.*
14. **Остерман Л. А.** Хроматография белков и нуклеиновых кислот. // *М. Наука. 1985. 536с.*
15. **Zahedul Huq Md.** Tribological Behaviour of Advanced Titanium Nitride-Based Mono- and Multilayered Coatings in Vibrating Contacts. // *PhD thesis. Katholieke Universiteit Leuven. Belgium. 2001.*

## LISTA PUBLICAȚII

### Articole:

1. **Кублановский В., Берсирова О., Японева Ю., Цынару Н., Белевский С., Дикусар А.** Импульсное электроосаждение сплавов кобальт – вольфрам из цитратного электролита на сталь, и их коррозионные характеристики. // *Фізико хімічна механіка матеріалів. Електрохімічний захист і корозійний контроль. Спеціальний випуск №6. Сьєвродонецьк – 2007. Львів – 2007. с. 80 – 90.*
2. **Tsyntsaru N. I., Belevskii S. S., Volodina G. F, Bersirova O. L., Yarpontseva Yu. S. , Kublanovskii V. S., Dikusar A. I.** Composition, structure, and corrosion properties of

- coatings of Co-W alloys electrodeposited under direct current. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2007, V. 43. №. 5. P. 312-317.
3. **Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikusar A., Celis J.-P.** Tribological behavior of electrodeposited cobalt-tungsten coatings: dependence on current parameters. // *Trans. Inst. Metal Finish.*, 2008. Vol. 86. №6. P. 301–307.
  4. **Silkin S. A., Belevschii S. S., Tsyntsaru N. I., Shul'man A. I., Shchuplyakov A. N., Dikusar A. I.** Influence of long-term operation of electrolytes on the composition, morphology, and mechanical properties of surfaces produced at deposition of Co-W coatings from citrate solutions // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2009, V. 45. №. 1. P. 1-12.
  5. **Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelinikova S., Belevsky S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V.** Tribological and Corrosion Properties of Electrochemical Coatings on the Base of Cobalt and Iron Superalloys. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009. No. 7/8. p. 66-78.
  6. **Belevskii S. S., Yushchenko S. P., Dikusar A. I.** Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under conditions of controlled hydrodynamics: Part 1 Co electrodeposition. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. Vol. 45 №. 6. P. 446 – 454.
  7. **Belevskii S. S., Tsyntsaru N. I., Dikusar A. I.** Electrodeposition of Nanocrystalline Co-W Coatings from Citrate Electrolytes under Controlled Hydrodynamic Conditions. Part 2: The Rate Electrodeposition and Composition of the Coatings // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010. №2. pp.91-99.
  8. **Silkin S. A., Belevskii S. S., Gradinar A. S., Petrenko V. I., Yakovets I. V., Tsyntsaru N. I., Dikusar A. I.** Electrodeposition of Nanocrystalline Co-W Coatings from Citrate Electrolytes under Controlled Hydrodynamic Conditions. Part 3: The Micro- and Macrodistribution of the Deposition Rates, the Structure and Mechanical Properties // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010.v. 46. №3. pp.206-214.
  9. **Belevskii S. S., Cesiulis H., Tsyntsaru N. I., Dikusar A. I.** The Role of Mass Transfer in the Formation of the Composition and Structure of CoW Coatings Electrodeposited from Citrate Solutions. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010. Vol. 46 №. 6. P. 570 – 578.
  10. **Belevskii S. S., Kosova A. P., Yushchenko S. P., Yakhova E. A., Shul'man A. I., Dikusar A. I.** Changes in the properties of a citrate electrolyte used to manufacture cobalt-tungsten coatings. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011. Vol.47. № 1, P. 4-8.

#### Teze:

1. **Белевский С., Петренко В., Володина Г., Цынцару Н.** Получение нанокристаллических покрытий сплавов Co – W индуцированным электроосаждением. // *International conference „Physics of low-dimensional structures” in honor of the 80-th anniversary of Professor Evghenii Petrovich Pokatilov, Doctor of Sciences, Corresponding Member of the Academy of Sciences of Moldova, 2007, June, 27 – 28/org com.: P. Gaugash, – Ch.: CEP USM, 2007. – 100P.*
2. **Belevsky S., Dikusar A., Tsyntsaru N., Celis J.-P.** Sliding and wear-resistance of electrodeposited cobalt-tungsten coatings: dependence on synthesis parameters // *Proceedings of the International Conference BALTRIB'2007. Lithuanian University of Agriculture, Akademija, Kaunas, 21-23 November 2007, p. 111-116.*
3. **Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelinikova S., Belevsky S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V.** Tribological and corrosion properties of electrochemical coatings on the base of cobalt and iron superalloys. // *Пятая международная конференция "Материалы и покрытия в*

- экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий" 22-26 сентября 2008 г. Большая Ялта, Жуковка Автономная республика Крым, Украина.
4. **Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelinikova S., Belevsky S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V.** Electrodeposited nanocrystalline films of W- and Mo- alloys with Co and Fe. // *4<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. Chişinău. Moldova. September 23-26, 2008.*
  5. **Cesiulis H., Budreika A., Prosyčevs I., Tsyntsaru N., Belevsky S.** Electrodeposition of Co-W alloys from citrate solutions. // *Proceedings Ant. Conf. „Chemistry and Technol. of Inorg. Compounds“, Kaunas, 2009, (in Lithuanian). pp. 13-16.*
  6. **Belevskii S. S., Silkin S. A., Shulman A. I., Tsyntsaru N. I., Yushchenko S. P., Dikusar A. I.** Induced codeposition of Co–W coatings: dependence of composition and properties on long-term operation of electrolyte and hydrodynamic conditions // *The international conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the institute of chemistry of the academy of sciences of moldova, May 26-28, 2009, Chisinau, Book of abstracts P. 169.*
  7. **Белевский С. С., Силкин С. А., Цынцару Н. И.** Влияние длительности проработки электролита на состав, морфологию и механические свойства поверхностей, получаемых при осаждении Co-W покрытий из цитратных растворов // *Молодіжний електрохімічний форум. Тези доповідей. Харків. Україна. 22-25 вересня 2009 року. С. 23.*
  8. **Белевский С. С.** Влияние гидродинамических условий на скорость осаждения, состав и структуру Co-W покрытий, получаемых из цитратных растворов // *Молодіжний електрохімічний форум. Тези доповідей. Харків. Україна. 22-25 вересня 2009 року. С. 22.*
  9. **Белевский С. С., Грэдинарь А. С., Петренко В. И., Силкин С. А., Цынцару Н. И., Яковец И. В., Дикусар А. И.** Микро- и макрораспределение скоростей электроосаждения нанокристаллических Co-W покрытий, получаемых из цитратных электролитов в контролируемых гидродинамических условиях // *Мат. III Международной научно-технической конференции. “Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей”. Кострома. 15 – 17 февраля 2010 г., с. 138-141.*
  10. **Силкин С. А., Белевский С. С., Грэдинарь А. В.** Микро- и макрораспределение скоростей электроосаждения нанокристаллических Co-W покрытий в контролируемых гидродинамических условиях // *III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології 21-23 квітня збірка тез доповідей учасників, Київ 2010 с. 131.*

## ADNOTARE

la teza „Codepunerea indusă a acoperirilor nanocristaline din Co-W și proprietățile lor mecanice” prezentată de Belevschi Stanislav în vederea solicitării gradului științific de doctor în științe chimice. Chișinau, 2012.

Teza este scrisă în limba rusă și include introducere, șase capitole, concluzii generale, recomandări și lista lucrărilor citate. Lucrarea conține 142 pagini de text, 74 figuri, 9 tabele și bibliografie din 123 lucrări.

**Publicații la tema tezei:** rezultatele obținute sunt publicate în 20 lucrări științifice (10 articole și 10 teze la conferințe).

**Cuvinte-cheie:** codepunere indusă, depunere anomală a aliajelor, aliajelor Co-W, electrolit citric, gel-cromatografia, impedanța, hidrodinamica, transfer ionic de masă, microduritatea, rezistență la uzură, durată de lucru.

**Domeniul de cercetare:** Electrochimie.

**Scopul lucrării:** a constatat în studierea mecanismului de codepunere indusă a acoperirilor de CoW din electrolitul citrat și stabilirea condițiilor de electrodepunere ce ar asigura așa proprietăți a acoperirilor care ar putea concura cu acoperirile cromului electrolitic.

**Noutatea și originalitatea științifică a lucrării:** pentru prima dată a fost stabilit faptul că, electrolitul citrat, folosit pentru electrodepunerea aliajelor Co-W, reprezintă un amestec din compuși complecși compoziția cărora este determinată de pH-ul electrolitului. La valori mari ale pH-ului componentul de bază fiind complexul heteropolinuclear cu masa moleculară de 1200 g/mol. Totalitatea rezultatelor primite prin diferite metode (gel-cromatografie, voltamperometrie, metodele hidrodinamicii fizico-chimice, determinarea compoziției acoperirilor, randamentului de curent și ș.a.) a permis de a concluziona faptul că compoziția elementelor cît și a acoperirilor formate prin electrodepunerea Co-W este determinată pe de o parte de structura complexului heteropolinuclear și pe de altă parte de pH-ul stratului precatoric care depinde paralel de viteza reacției de eliminare a hidrogenului (ce este determinată de potențialul procesului de depunere electrolitică și a condițiilor termodinamice). Creșterea pH-ului în regiunea precatorică deplasează echilibrul formării compușilor complecși în direcția formării produselor cu masă moleculară mare. A fost confirmată existența complexului heteropolinuclear Co-W-citrat în raportul atomilor Co:W de 1:1.

**Problema științifică soluționată:** Experimental s-a demonstrat că formarea acoperirilor cobalt-wolfram din electrolit citric este o consecința a procesului reducere electrochimică a complexului heterometalic polinuclear.

**Obiect de cercetarea** este compoziție chimică a electrolitului citric (identificarea compușilor complecși ce se formează în electrolit) și codepunerea indusă a aliajelor din Co-W care se obține din electrolitul citric. Determinarea gradului de influență a parametrilor de electrodepunere pe compoziție, structura și proprietățile aliajelor obținute.

**Semnificația teoretică:** Rezultatele obținute pot fi considerate noi, care permit nu numai a explică natura codepunerei induse a cobaltului cu wolfram, dar și ca baza pentru elaborarea mecanismelor codepunerii metalelor grupei fierului cu metale greu fuzibile (W, Mo, Re) din electroliți citrici și gluconici.

**Implementarea și semnificația aplicativă a lucrării:** rezultatele cercetării actuale pot fi utilizate ca bază pentru elaborarea tehnologiei de obținere electrochimică a acoperirilor mai dure pe baza aliajelor de Co-W. Tehnologia dată reduce poluarea mediului înconjurător în compărație cu tehnologia obținerii acoperirii cromului electrolitic.

## АННОТАЦИЯ

диссертации Белевского С. С. «**Индукцированное соосаждение нанокристаллических Co-W покрытий и их механические свойства**», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук, Кишинёв, 2012.

Диссертационная работа написана на русском языке, состоит из введения, шести глав, общих выводов, рекомендаций и списка цитируемой литературы. Работа содержит 142 страниц текста, 74 рисунка, 9 таблиц, список литературы, включающий 123 источника.

**Публикации по теме исследования:** полученные результаты опубликованы в 20 научных работах (10 статей и 10 тезисов докладов на конференциях).

**Ключевые слова:** индуцированное соосаждение, аномальное осаждение сплавов, сплавы Co-W, цитратный электролит, гель-хроматография, импеданс, гидродинамика, ионный массоперенос, микротвердость, износостойкость, длительность проработки.

**Область исследования:** электрохимия.

**Цель работы** состояла в изучении механизма индуцированного соосаждения Co-W покрытий из цитратного электролита и определении условий электроосаждения, обеспечивающих такие свойства получаемых покрытий, которые смогли бы конкурировать со свойствами электролитических хромовых покрытий.

**Научная новизна и оригинальность работы:** впервые показано, что цитратный электролит, используемый для электроосаждения Co-W сплавов, представляет собой смесь комплексных соединений, состав которых определяется рН. При высоких значениях рН основным его компонентом является гетерополиядерный комплекс с молекулярной массой более 1200 г/моль. Совокупность результатов, полученных различными методами (гель-хроматография, вольтамперометрия, методы физико-химической гидродинамики, определение состава покрытий, выхода по току и др.), позволяет заключить, что элементный состав формируемых при электроосаждении Co-W покрытий определяется, с одной стороны, составом гетерополиядерного комплекса, а с другой – рН приэлектродного слоя, зависящего от скорости параллельной реакции выделения водорода (определяемой как потенциалом электроосаждения, так и гидродинамическими условиями). Увеличение рН приэлектродного слоя сдвигает равновесие комплексообразования в сторону образования продуктов с высокой молекулярной массой. Подтверждено существование гетерополиядерного Co-W-цитратного комплекса, соотношение атомов Co:W в котором равно 1:1.

**Решенная научная проблема:** Экспериментальное доказательство факта, что образование кобальт-вольфрамовых покрытий из цитратного электролита является следствием электрохимического восстановления полиядерного гетерометаллического комплекса.

**Объектом исследования** является химический состав цитратного электролита (идентификация входящих в его состав комплексных соединений) и индуцированное соосаждение сплавов Co-W из цитратного электролита. Определение степени влияния параметров электроосаждения на состав, структуру и свойства получаемых сплавов.

**Теоретическая значимость работы:** Полученные результаты можно рассматривать как принципиально новые, позволяющие не только объяснить природу аномального индуцированного соосаждения кобальта и вольфрама, но и как основу для разработки механизма индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) из цитратных и глюконатных растворов.

**Внедрение и практическая значимость работы:** результаты настоящего исследования могут быть основой для разработки технологии электрохимического получения упрочняющих покрытий на базе Co-W сплавов, снижающей нагрузку на окружающую среду в сравнении с технологией получения электролитических хромовых покрытий.



## SUMMARY

Of the thesis “**Induced codeposition of nanocrystalline Co-W coatings and their mechanical properties**” presented by Belevskii S. for the scientific degree of Doctor in Chemistry, Kishinev, 2012.

The thesis is written in Russian, consists of introduction, six chapters, general conclusions, recommendations and a list of references. The work contains 142 pages of text, 74 figure, 9 tables, reference list, which includes 123 sources.

**Publications:** the obtained results were published in 20 scientific papers (10 articles and 10 abstracts).

**Keywords:** induced codeposition, anomalous deposition of alloys, Co-W alloys, citric electrolyte, gel-chromatography, impedance, hydrodynamics, ionic mass transfer, microhardness, wear resistance, long term operation of electrolyte.

**Field of research:** Electrochemistry.

**The aim of the research:** was the complex investigation of induced codeposition mechanism of Co-W coatings obtaining from citrate electrolyte and determining the conditions of electrodeposition that provide the coatings the properties that could compete with the hard chromium electroplating coatings.

**The scientific novelty and originality of the work:** for the first time it is demonstrated that citrate electrolyte used for electrodeposition of Co-W alloy is a mixture of complex compounds, whose composition is determined by the pH. At high pH values, its main component is heteropolynuclear complex with a molecular weight over 1200 g / mol. The totality of the results obtained by different methods (gel-chromatography, voltammetry, the methods of physicochemical hydrodynamics, determination of the composition of coatings, the current efficiency, etc.), can conclude that the chemical composition of electrodeposited Co-W coatings is determined by the heteropolynuclear complex composition on the one hand and the pH near-electrode layer on the other. However, the pH near-electrode layer depends on the rate of the parallel hydrogen evolution reaction (defined by the potential of electrodeposition and the hydrodynamic conditions). The increasing of the pH near-electrode layer shifts the chemical equilibrium toward to the formation of complex products with high molecular weight. It was confirmed the existence of heteropolynuclear Co-W-citrate complex compound, where the atomic ratio of Co:W is equal to 1:1.

**Solved scientific problem:** The experimental proof of the fact that the formation of cobalt-tungsten coatings from citric electrolyte is the result of electrochemical reduction of polynuclear heterometallic complex.

**The research object** is the chemical composition of citrate electrolyte (identification of the contained complexes) and induced codeposition of Co-W coatings from citrate electrolyte. The determination of the influence of the degree of the electrodeposition conditions on the composition, structure and properties of the Co-W alloys.

**The theoretic value of the research:** The obtained results can be considered as fundamentally new. They can explain the nature of the induced anomalous codeposition of W with Co, and can be a basis for developing a mechanism of induced codeposition of iron group metals with refractory metals (W, Mo, Re) from citrate and gluconate baths.

**The implementation and practical value of the research:** the results of this research can be considered fundamental for the development of electrochemical obtaining technology of hardening coatings on the basis of Co-W alloys, that reduces the environmental pollution in comparison with the technology of the hard chromium plating coatings obtaining.

**BELEVSCHI Stanislav**

**CODEPUNEREA INDUSĂ A ACOPERIRILOR  
NANOCRISTALINE DIN Co-W ȘI PROPRIETĂȚILE LOR  
MECANICE**

**02.00.05 – Electrochimie**

**Autoreferat al tezei de doctor în științe chimice**

---

Aprobat spre tipar: 10.04.12

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj ... экз....

Coli de tipar: ...

Comanda № ....

---

Centrul Editorial-poligrafic al USM  
str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009.