

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА.
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ**

На правах рукописи
УДК: 541.138.2+621.9.047.7

БЕЛЕВСКИЙ Станислав Сергеевич

**ИНДУЦИРОВАННОЕ СООСАЖДЕНИЕ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ И ИХ
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.05 – Электрохимия

**Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора химических наук**

КИШИНЕВ, 2012

Работа выполнена в Институте Прикладной Физики АН Молдовы.

Научный руководитель:

член-корреспондент АНМ, доктор
хабилитат хим. наук, профессор
Дикусар Александр Иванович

Состав Специализированного Ученого Совета:

1. ДУКА Г., др. хаб. хим. наук., проф. унив., академик АНМ,
президент АНМ – председатель
2. ПАСИНКОВСКИЙ Э., др. тех. наук– секретарь
3. ТУРТЭ К., др. хаб. хим. наук, проф. унив., академик АНМ
4. КАЗДОБИН К., др. хаб. хим. наук, проф. унив., (Институт
общей и неорганической химии НАНУКриины)
5. КОВАЛЕВ В., др. хим. наук, конференциар, МолдГУ
6. БОБАНОВА Ж., др. хим. наук, конференциар, IFA

Официальные оппоненты:

1. РЕВЕНКО М., др. хаб. хим. наук, проф. унив., МолдГУ
2. ЗЕЛЕНЦОВ В., др. хим. наук, проф. унив., ИПФ

Защита состоится «14 июня» 2012 г. в 15.00 в зале заседаний дирекции на заседании Специализированного ученого совета ДН 02.02.00.05 при Институте Прикладной Физики АНМ (Молдова, Кишинев, ул. Академией 5).

С диссертацией можно ознакомиться в центральной библиотеке академии (Республика Молдова MD-2028, Кишинев, ул. Академией 5) и на веб. сайте НСАА (www.cnaa.md).

Автореферат разослан «11» мая 2012 г.

Ученый секретарь:

_____ **Пасинковский Емил Афанасиевич**
доктор тех. наук

Научный руководитель:

_____ **Дикусар Александр Иванович**
член-корреспондент АНМ,
доктор хабилизат хим. наук, профессор

Автор:

_____ **Белевский Станислав**

© BELEVSCHI Stanislav, 2012

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Электроосаждение хрома из растворов хромовой кислоты является одним из наиболее распространенных процессов электроосаждения, однако его дальнейшее широкое использование находится под вопросом в связи с экологическими проблемами. И в настоящее время активно исследуются системы, которые могут заменить процесс хромирования. Одной из таких систем являются сплавы металлов группы железа с вольфрамом и молибденом и, в частности, сплавы Co-W [1]. Теория совместного осаждения двух или нескольких металлов в процессе электроосаждения является предметом особого интереса, в связи с тем, что в настоящее время имеется тенденция к вытеснению электрохимического получения индивидуальных металлов их сплавами, имеющими более широкий спектр свойств [1-3]. В технике наиболее широко используются следующие типы сплавов: 1)защитно-декоративные; 2)коррозионно-защитные; 3)покрытия под пайку; 4)магнитные сплавы; 5)жаропрочные сплавы и др.[4].

Особый интерес, проявляемый к тугоплавким металлам и их сплавам [1- 4], объясняется тем, что электрохимические сплавы нередко имеют значительно лучшие характеристики по сравнению с чистыми компонентами и даже с металлургическими сплавами. В особенности это относится к износостойкости, твердости, коррозионной стойкости. Однако, не все тугоплавкие металлы можно в чистом виде электроосадить. Например, хром, находящийся в одной подгруппе с молибденом и вольфрамом, выделяется из водных растворов с небольшим выходом по току [5–7], в то время как молибден и вольфрам из водных растворов не удается получить в виде растущих во времени слоев. Но, с металлами триады железа они осаждаются из водных растворов в виде сплавов в значительных количествах.

Известно, что Co-W сплавы характеризуются высокой поверхностной твердостью [8–10]. Х. Капэл с коллегами [11] провели сравнительное исследование коррозионных и трибологических свойств поверхностей, полученных на основе Co-W и Co-W-Fe сплавов в сравнении с хромовыми поверхностями при различных режимах осаждения и последующей обработки. EDX (микрорентгеноспектральный) анализ показал, что покрытия, полученные на основе сплавов, находились в аморфном, либо нанокристаллическом состоянии и продемонстрировали приемлемые показатели коррозии, твердости и износостойкости, что представляет альтернативу для хромирования.

Получение Co-W сплавов с аморфными и нанокристаллическими структурами представляет особый интерес, так как материалы с подобными структурами часто обладают лучшей коррозионной стойкостью и трибологическими свойствами по сравнению с кристаллическими сплавами. Прикладная электрохимия вольфрама имеет широкий спектр возможностей. Это гальванический метод изготовления деталей из тугоплавких металлов и сплавов для летательных аппаратов, получение гальванических покрытий со специальными (магнитными, электрофизическими и механическими) свойствами, которыми литые системы не обладают, катализ процессов кислород- и углеродсодержащими соединениями вольфрама (фиксация азота, источники тока), получение и рафинирование вольфрама из расплавов, а также формовка оксидных пленок с заданными электрофизическими свойствами. Этот далеко не полный перечень возможного использования электрохимических разработок в новой технике дает возможность заключить, что электрохимия сплавов вольфрама – область первостепенной важности.

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.

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.

Научная новизна работы заключается в следующем:

— 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 и 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 pH приэлектродного слоя сдвигает равновесие комплексообразования в сторону образования продуктов с высокой молекулярной массой;

— установлено, что одним из комплексных соединений, входящих в состав электролита, является $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$. Показана возможность электроосаждения Co из аниона $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$;

— подтверждено существование гетерополиядерного Co-W-цитратного комплекса, соотношение атомов Co:W в котором равно 1:1;

— обнаружено, что увеличение pH электролита (более $\approx 6,0$) способствует образованию Co-W-цитратного комплекса. При pH менее 6,0 Co-W-цитратный комплекс не образуется.

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

Практическая значимость работы:

— установлено, что максимальные величины микротвердости получаемых покрытий составляют ≈ 700 кг/мм² а нанотвердости ≈ 1000 кг/мм² и достигаются при плотности тока, равной 1 А/дм². При средней плотности импульсного тока 1 А/дм² и длительности импульса 0,5 сек (скважность - 3), твердость Co-W покрытий приближается к твердости хромовых покрытий;

— показано, что сопротивление износу в условиях сухого трения близко к таковому для TiN покрытий;

— определена допустимая степень проработки электролита без его корректировки. Она составляет $Q \approx 4$ А.час/л в отсутствие перемешивания и $Q \approx 10$ А.час/л при наличии перемешивания;

— определен один из важнейших и неотъемлемых компонентов электролита, выполняющий ключевую роль в реализации процесса индуцированного соосаждения, что позволяет прогнозировать состав (а, следовательно, ряд свойств) получаемых Co-W покрытий.

Достоверность результатов исследований. Достоверность полученных результатов базируется на использовании высокоточных современных химических и физико-химических методах анализа и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности. Выводы, сделанные по результатам работы, являются достоверными, научные положения аргументированы и прошли апробацию на научных

конференциях.

Личный вклад автора. Автором лично получены все экспериментальные данные, проведена их обработка и систематизация. Постановка цели и задач исследования осуществлялась совместно с научным руководителем, обсуждение экспериментальных данных – совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

На защиту выносятся:

— установление, что в используемом для получения Co-W сплавов цитратном электролите отсутствуют простые химические соединения, используемые при его приготовлении. Электролит представляет собой смесь комплексных соединений. Показано, что увеличение pH электролита приводит к существенному повышению молекулярной массы, входящих в его состав комплексов, которая достигает 1200 г/моль, а возможно и выше;

— идентификация одного из важнейших и неотъемлемых компонентов электролита – комплексного соединения кобальта – $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$, выполняющего ключевую роль в реализации процесса индуцированного соосаждения;

— установление существования гетерополиядерного Co-W-цитратного комплекса, соотношение атомов Co:W в котором равно 1:1;

— установление взаимосвязи между режимами электроосаждения (гидродинамические условия, вид тока электроосаждения и параметры импульсов) и скоростью процесса, выходом по току, механическими свойствами и составом покрытий.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы были представлены и доложены на Международных конференциях:

- 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, Akademija, 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)
- 4th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics. Chişinău. Moldova. (2008)
- Chemistry and Technology of Inorganic Compounds. Kaunas. Lithuania. (2009)

- Молодіжний електрохімічний форум. Харків. Україна. (2009)
- International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Accadamy of Science of Moldova. Chişinău. 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)

Публикации Основные положения диссертационной работы изложены в 20 печатных работах, включающих 10 статей в ведущих журналах и 10 тезисов докладов.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов эксперимента и обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы (123 источника). Диссертация изложена на 142 страницах, содержит 74 рисунка и 9 таблиц.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность работы, определена общая цель исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. Обзор литературы и постановка задач исследования

Рассмотрены общие черты индуцированного соосаждения сплавов, которое представляет собой пример аномального электроосаждения сплавов. Определена терминология. Показаны причины, позволяющие рассматривать процесс индуцированного соосаждения как процесс аномальный с точки зрения классического процесса электрохимического сплавообразования, а также факторы и побочные процессы, влияющие на него.

Дано обоснование того, что электролитически полученные сплавы на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами можно рассматривать как прямые конкуренты хромовых покрытий, что вызвано как экологическими рисками процесса хромирования, так и тем, что характеристики соосажденных сплавов близки к таковым у электроосажденного хрома, а в некоторых случаях и превосходят их.

Проанализированы данные по индуцированному соосаждению сплавов W, Mo, и Re с переходными металлами и представлены, известные по сегодняшний день, предполагаемые механизмы соосаждения. Однако, как будет показано в экспериментальной части работы, ни один из них не является верным.

Рассмотрена роль гидродинамических условий в индуцированном электроосаждении тугоплавких металлов с металлами группы железа.

Рассмотрено влияние условий электроосаждения на механические свойства получаемых покрытий и взаимосвязь размеров зерна в электролитических покрытиях с их механическими и коррозионными свойствами.

Сформулированы задачи исследования.

Глава 2. Методы исследования. Образцы и электролиты

Представлена общая техническая информация о подготовке и практической реализации экспериментов. Перечислены методы, применявшиеся для анализа образцов, полученных из используемых в работе электролитов.

Базовый цитратный электролит характеризовался следующим составом (моль/л): Na_2WO_4 – 0,2; CoSO_4 – 0,2; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота) – 0,04; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия) – 0,25, H_3BO_3 (борная кислота) – 0,65 и $\text{pH}=6,8$ [12].

Производные электролиты базового электролита, на основе которого приготавливались все остальные, отличались от него значением pH (5,0 или 8,0) или неполным составом (исключался тот или иной компонент, например: кобальт или вольфрам).

Электроосаждение сплавов проводилось на стальные подложки (пластины или цилиндры при использовании вращающегося цилиндрического электрода (ВЦЭ), в том числе в варианте ячейки Хулла с ВЦЭ [13]) из стали Ст. 3, характеризующиеся шероховатостью $R_a \approx 0.15$ мкм, с предварительно нанесенным, непосредственно перед электроосаждением, подслоем никеля ($\approx 0,5$ мкм). Нерабочая площадь поверхности электрода изолировалась химически стойким лаком.

Электроосаждение и электрохимические измерения проводились с использованием

потенциостата/гальваностата PARSTAT 2273 в соответствующем постоянноточковом или импульсном режиме.

Скорости вращения ВЦЭ изменялись от 0,3 до 165 об/мин., что соответствовало изменению числа Рейнольдса от 1 до 600.

Гель-хроматографическое исследование состава электролитов проводилось на, предварительно изготовленных, хроматографических колонках с диаметром 1,0 см. и высотой 108 см. В качестве сорбента использовались наполнители “Molselect G-10”, “Bio-Gel P-2” и “Bio-Gel P-4”, характеризующиеся различными размерами гранул и различным «пределом исключения» молекул из гранул Табл. 1. [14].

Таблица 1

Характеристики наполнителей для гель-хроматографии

№	Наполнитель	Диаметр гранул, меш	«Предел исключения» молекул из гранул, а.е.м.
1.	Molselect G-10	180 – 240	<700
2.	Bio-Gel P-2	200 – 400	<1600
3.	Bio-Gel P-4	50 – 150	<3600

Объем вносимого в колонку образца составлял 1,2% от ее полного объема. Спектры хроматограмм регистрировались в ультрафиолетовой и видимой частях спектра на двухлучевом спектрофотометре “Spesord M 40”.

Применение методов химического и физико-химического анализа (атомно-абсорбционная спектроскопия) позволяло определять содержание кобальта и вольфрама в каждой из фракций.

Состояние поверхности и состав сплава исследовали с помощью следующих методов:

а) сканирующая электронная микроскопия (SEM) с применением сканирующих электронных микроскопов TESCAN VEGA или Philips XL 30 FEG, оснащенных системой локального EDX анализа для определения элементного состава;

б) для контроля фазового состояния и кристаллического состояния использовался рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М).

Исследование механических свойств поверхности проводилось с использованием микротвердомера ПМТ-3, нанотвердомера CSM, трибометра МТМ, профилограф-профилометра Surftronic Taylor Hobson (GB) или интерферометра белого света WYKO NT 3300.

Импедансные измерения проводились с помощью системы μ AUTOLAB III, используя трехэлектродную ячейку и ее программное обеспечение FRA 4.9. Годографы электрохимического импеданса снимались в интервале частот 8000 до 0.1 Гц.

Глава 3. Гель-хроматографическое исследование состава цитратного электролита, используемого для получения Co-W покрытий

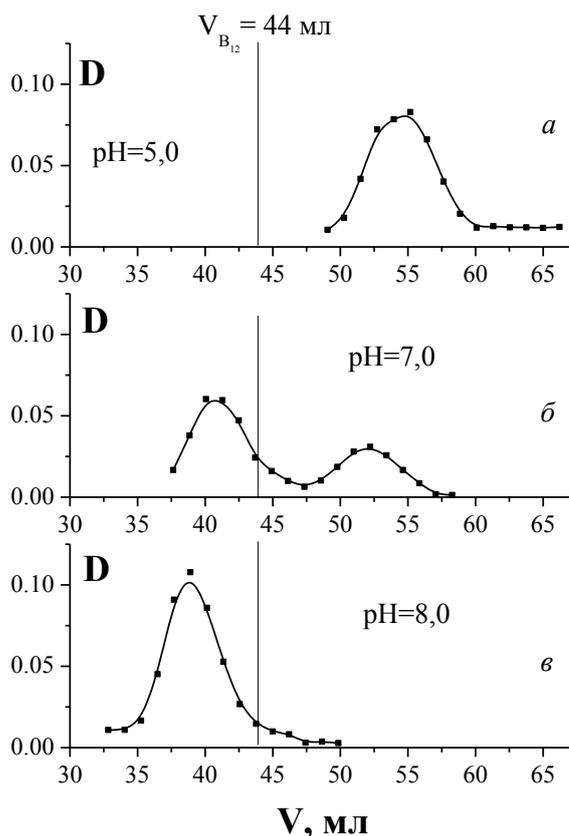


Рис. 3.1. Влияние pH на состав комплексов электролита. Хроматограммы получены при длине волны 514 нм для электролитов с pH равными 5,0 (а); 7,0 (б); 8,0 (в). Вертикальная линия соответствует объему удерживания витамина B_{12} . Свободный объем колонки равен 28 мл. Элюент: буферная смесь цитрат натрия – лимонная кислота – борная кислота. Молекулярная масса витамина B_{12} равна 1355,37 г/моль.

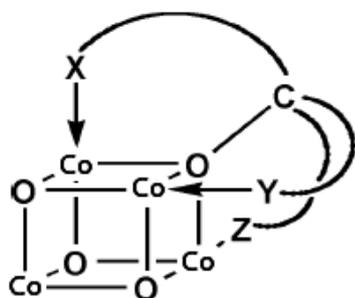


Рис. 3.2. Пространственное строение комплекса $[Co_4Cit_4]^{8-}$ и позиционирование лиганда (цитрат-иона) в нем.

Результаты, проведенных экспериментов показывают, что исследуемый электролит для получения Co-W сплавов не содержит в своем составе простых веществ (компонентов, используемых при его приготовлении). Электролит представляет собой смесь

комплексных соединений. Наглядно показано, что увеличение рН электролита приводит к существенному повышению молекулярной массы, входящих в его состав комплексов, которая достигает 1200 г/моль, а возможно и выше (рис. 3.1.).

Установлено, что одним из комплексных соединений, входящих в состав электролита, является $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ (рис. 3.2.).

Подтверждено существование гетерополиядерного Co-W-цитратного комплекса, соотношение атомов Co:W в котором равно 1:1. Показано, что гетерополиядерный Co-W-цитратный комплекс формируется в электролите. Увеличение рН электролита является благоприятным фактором для его формирования.

Глава 4. Влияние гидродинамических условий электроосаждения на скорость процесса, выход по току и состав покрытий

Результаты исследования электроосаждения кобальта показывают, что состав цитратных комплексов кобальта в электролите для электрохимического осаждения кобальт-вольфрамовых покрытий в сильной степени зависит от рН. В нейтральной и щелочной среде, в отличие от кислых растворов, происходит образование высокомолекулярных комплексов (см. также рис. 4.1., рис. 4.2.).

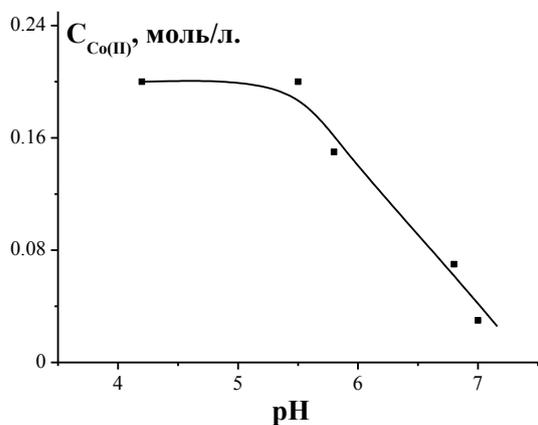


Рис. 4.1. Зависимость определяемой концентрации кобальта (II) в цитратном растворе от рН, полученная потенциометрическим титрованием при аналитической концентрации его в растворе 0.2 моль/л.

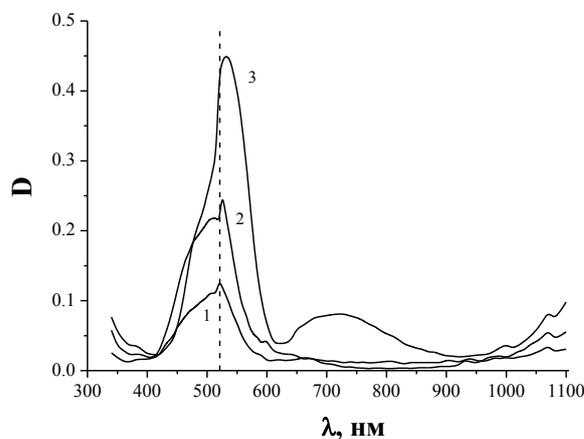


Рис. 4.2. Спектры поглощения водных растворов сульфата кобальта (1), CoSO_4 + лимонная кислота + цитрат натрия при рН ~ 4 (2), то же при рН ~ 7 (3).

Изменение состава комплексов приводит к различным скоростям осаждения в контролируемых гидродинамических условиях. В кислых растворах скорость осаждения кобальта (причем, и плотность тока и выход по току) значительно превышает наблюдаемую в нейтральных при одинаковой скорости вращения ВЦЭ и том же потенциале.

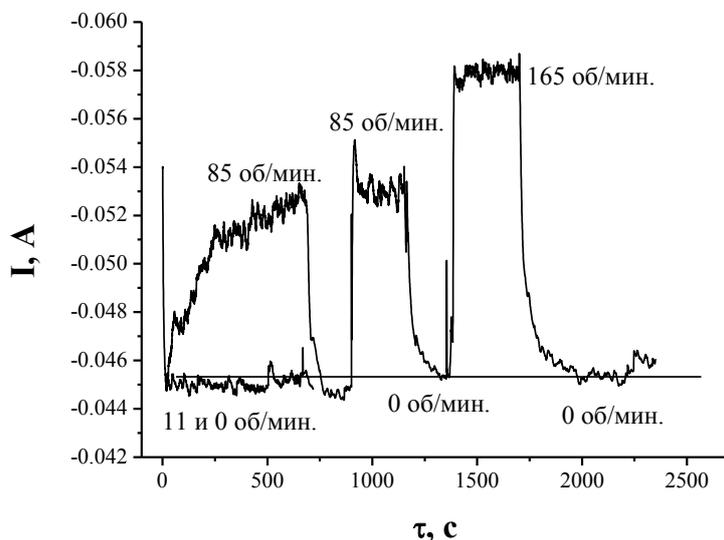


Рис. 4.3. Зависимость тока электроосаждения кобальта от времени в потенциостатических условиях ($E = -1.0$ В) из электролита с $pH = 4.4$ для ВЦЭ вращающегося при различных скоростях вращения в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами.

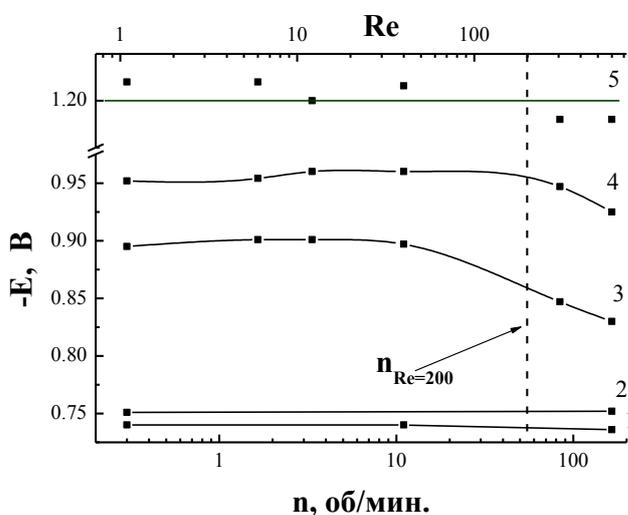


Рис. 4.4. Зависимость потенциала электроосаждения от скорости вращения ВЦЭ (Re) при различных плотностях тока, A/dm^2 1 – 0,03; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 3,0.

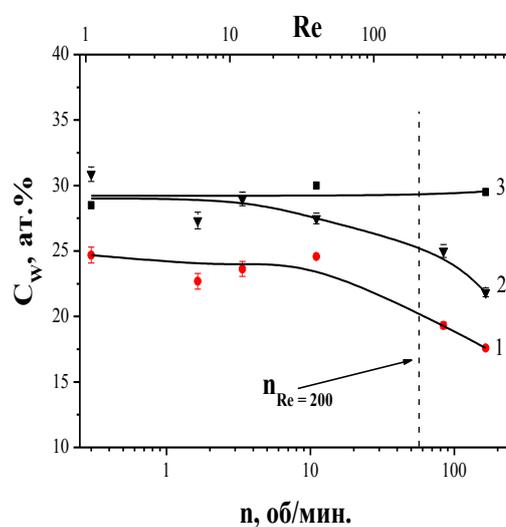


Рис. 4.5. Влияние скорости вращения ВЦЭ (Re) на концентрацию вольфрама в покрытии при различных плотностях тока, A/dm^2 ; 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0.

Показано, что влияние гидродинамических условий (увеличение плотности тока осаждения кобальта с ростом скорости вращения ВЦЭ) наблюдается только при относительно высоких числах Re ($Re > 50$) (рис. 4.3.).

Наличие относительно большого времени, необходимого для установления (стабилизации) потенциала на начальной стадии электроосаждения кобальта, позволяет предположить возможность образования «пленки» в начальный период осаждения.

Определено, что состав Co-W покрытий, электроосаждаемых из цитратных растворов, в значительной степени зависит от гидродинамических условий. Влияние гидродинамических условий на плотность тока, выход по току электроосаждения и морфологию Co-W покрытий осуществляется опосредованно через изменение электродного потенциала (рис. 4.4, 4.5). В потенциостатических условиях гидродинамика не влияет ни на состав сплава, ни на выход по току.

Проанализированы особенности роли ионного массопереноса в процессе индуцированного соосаждения при получении кобальт-вольфрамовых покрытий из цитратного электролита, используемого в данной работе. Определена область потенциалов, в которой скорость электродного процесса и состав получаемого сплава (а, следовательно, и его структура) определяются гидродинамическими условиями. Однако рассматриваемый случай существенно отличается от классического варианта смешанной кинетики (замедленность переноса заряда, осложненная медленностью конвективной диффузии переноса электроактивного компонента (компонентов) к поверхности). Методом спектроскопии электрохимического импеданса показано, что скорость процесса и сопротивление переносу определяется, в том числе и стадией адсорбции промежуточного комплекса (интермедиата) на электродной поверхности. Состав же промежуточного комплекса определяется в свою очередь условиями ионного массопереноса, в том числе и pH приэлектродного слоя, зависящего от скорости перемешивания (гидродинамических условий). Элементы механизма электродного процесса подтверждают, что условия ионного массопереноса определяют состав пленки (интермедиата).

Глава 5. Механические свойства получаемых покрытий

Кобальт-вольфрамовые покрытия, осажденные из цитратного электролита содержали до 29 ат.% вольфрама.

Микротвердость Co-W покрытий (рис. 5.1), электроосаждаемых при постоянном токе, сильно зависит от плотности тока электроосаждения. Максимальные величины твердости

покрытий, получаемых при постоянноточковом режиме электроосаждения составляют $\approx 700 \text{ кг/мм}^2$ и достигаются при плотности тока равной 1 А/дм^2 . Увеличение или уменьшение плотности тока электроосаждения приводит к снижению твердости электроосаждаемых Co-W покрытий.

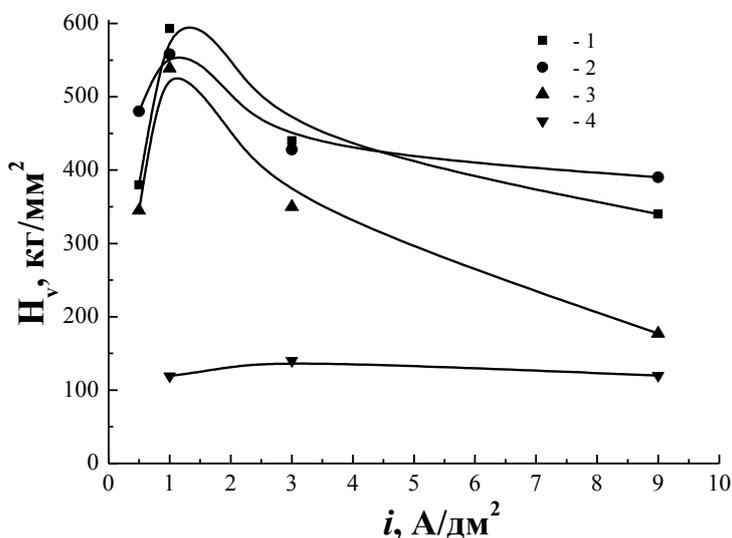


Рис. 5.1. Зависимость микротвердости сплавов Co-W, полученных при постоянном токе, от плотности тока электроосаждения: 1 – покрытия толщиной $\approx 20 \text{ мкм}$; 2 – покрытия толщиной $< 10 \text{ мкм}$; 3 – покрытия толщиной $\approx 20 \text{ мкм}$ после шлифования; 4 – склерометрия покрытия толщиной $< 10 \text{ мкм}$.

Кроме вышесказанного, на микротвердость Co-W покрытий немалое влияние оказывают гидродинамические условия электроосаждения. В общем, данные экспериментов показывают, что с увеличением числа Рейнольдса, наблюдается небольшое снижение микротвердости, вызванное увеличением доли кобальта в покрытии. Однако применение мягких гидродинамических условий ($Re < 1000$) может приводить к увеличению твердости покрытий, что, вероятно, обусловлено наличием (и сохранением) высокой концентрации вольфрама в сплаве, которая практически постоянна (рис. 5.2, 5.3) в интервале $0 < Re < 1000$, и, следовательно, соответствующей структурой сплава. При интенсификации гидродинамического режима наблюдается снижение концентрации вольфрама в сплаве и соответственно микротвердости. Максимальные значения микротвердости ($\approx 700 \text{ кг/мм}^2$) наблюдались при $Re \approx 1000$ и плотности тока электроосаждения 2 А/дм^2 .

При средней плотности импульсного тока 1 А/дм^2 и длительности импульса 0,5 сек, твердость Co-W покрытий приближается к таковой у хромовых покрытий [11], а сопротивление износу, в сухих условиях при возвратно-поступательном характере трения, близко к сопротивлению износу, в тех же условиях трения, TiN покрытий [15], получаемых напылением в вакууме (рис. 5.4).

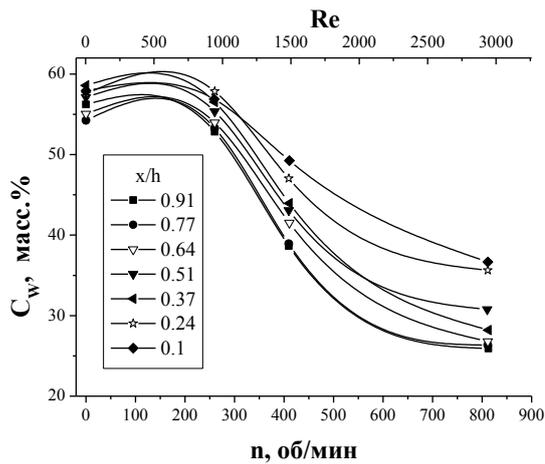


Рис. 5.2. Влияние гидродинамики на концентрацию W в сплаве (масс.%) в ячейке Хулла с ВЦЭ при средней плотности тока 2 A/дм^2 .

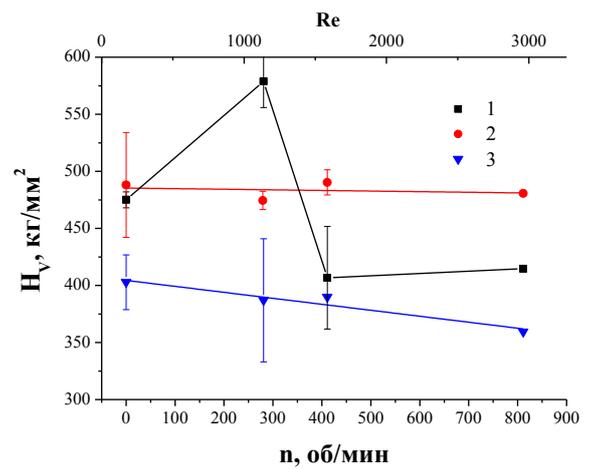


Рис. 5.3. Влияние гидродинамики на микротвердость (кг/мм^2) Co-W покрытий для плотностей первичного распределения тока, A/дм^2 : 1 – 2, 2 – 1, 3 – 0,5.

Показано, что трибологическое поведение электроосажденных Co-W покрытий зависит от морфологии и состава электроосажденных слоев, что взаимосвязано с характеристиками используемых режимов электроосаждения.

Применение импульсного тока при электроосаждении Co-W сплавов может служить инструментом, способствующим дальнейшему повышению твердости Co-W покрытий.

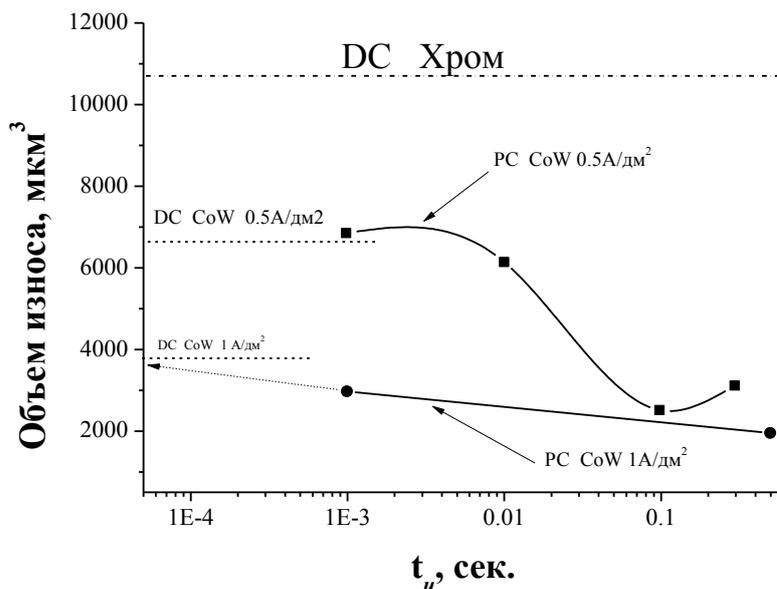


Рис. 5.4. Зависимость объема износа Co-W покрытий от длительности импульса. Для Co-W покрытий, осажденных на постоянном и импульсном токах. Контр тело – корундовый шар, 10000 циклов в условиях открытого воздуха при 23°C и относительной влажности 50%.

Глава 6. Изменение состава электролита при его длительной проработке и ее влияние на свойства покрытий

Существенно отметить, что, исходя из изменений спектров поглощения в процессе выдержки электролита в течение длительного периода, состав раствора претерпевает изменения. В частности, пик поглощения при $\lambda = 716$ нм «размывается» и увеличивается поглощение в области 620-640 нм (рис. 6.1.).

В процессе проработки снижается пик поглощения при $\lambda = 531$ нм (что соответствует изменению концентрации цитратных комплексов кобальта) и практически исчезает пик поглощения при $\lambda = 716$ нм (рис. 6.1.).

Наблюдаемые особенности влияния условий электроосаждения (изменяющихся в ходе проработки электролита) на состав и свойства получаемых осадков могут быть интерпретированы, только если известен механизм индуцированного соосаждения.

В процессе длительной проработки электролита происходит уменьшение концентрации, прежде всего кобальта в растворе, вследствие того, что его больше в сплаве (в атомных процентах) (рис. 6.2, 6.3). Это вызывает снижение i_{np} , приводя, в процессе проработки, к снижению выхода по току (причем в максимальной степени при отсутствии перемешивания, поскольку в этом случае его величина меньше). Значения выхода по току сплава меньше в случае отсутствия перемешивания (III серия, рис. 6.4.), поскольку в этом случае снижается значение i_{np} и увеличивается доля реакции восстановления водорода.

Кажется очевидным, что как с точки зрения достижения минимальной шероховатости поверхности, так и с точки зрения получения более высоких значений микротвердости, а возможно, и коррозионных характеристик поверхности, целесообразно проводить электроосаждение при $i \approx i_{np}$ (в используемом электролите). Однако, одновременно это приводит к более жестким требованиям применительно к изменению состава электролита и, прежде всего, концентрации кобальта, косвенно определяющей величину i_{np} . Обычно в практике электроосаждения целесообразно использовать рабочие плотности тока приблизительно вдвое меньшие предельных диффузионных [2], поскольку при $i \rightarrow i_{np}$ наблюдается дендритообразование, а при $i > i_{np}$ идет образование порошков. Очевидно, что этот вывод не распространяется на практику индуцированного соосаждения.

Жесткость требований к изменению состава проявляется, в частности, в том, что, если осаждение происходит при $i \approx i_{np}$ (в нашем случае – в отсутствие перемешивания при $i = 1 \text{ A}/\text{dm}^2$), то резко ограничивается допустимая степень проработки электролита без его корректировки. В описанных выше экспериментах это значение равно $Q \approx 4 \text{ A.час/л}$

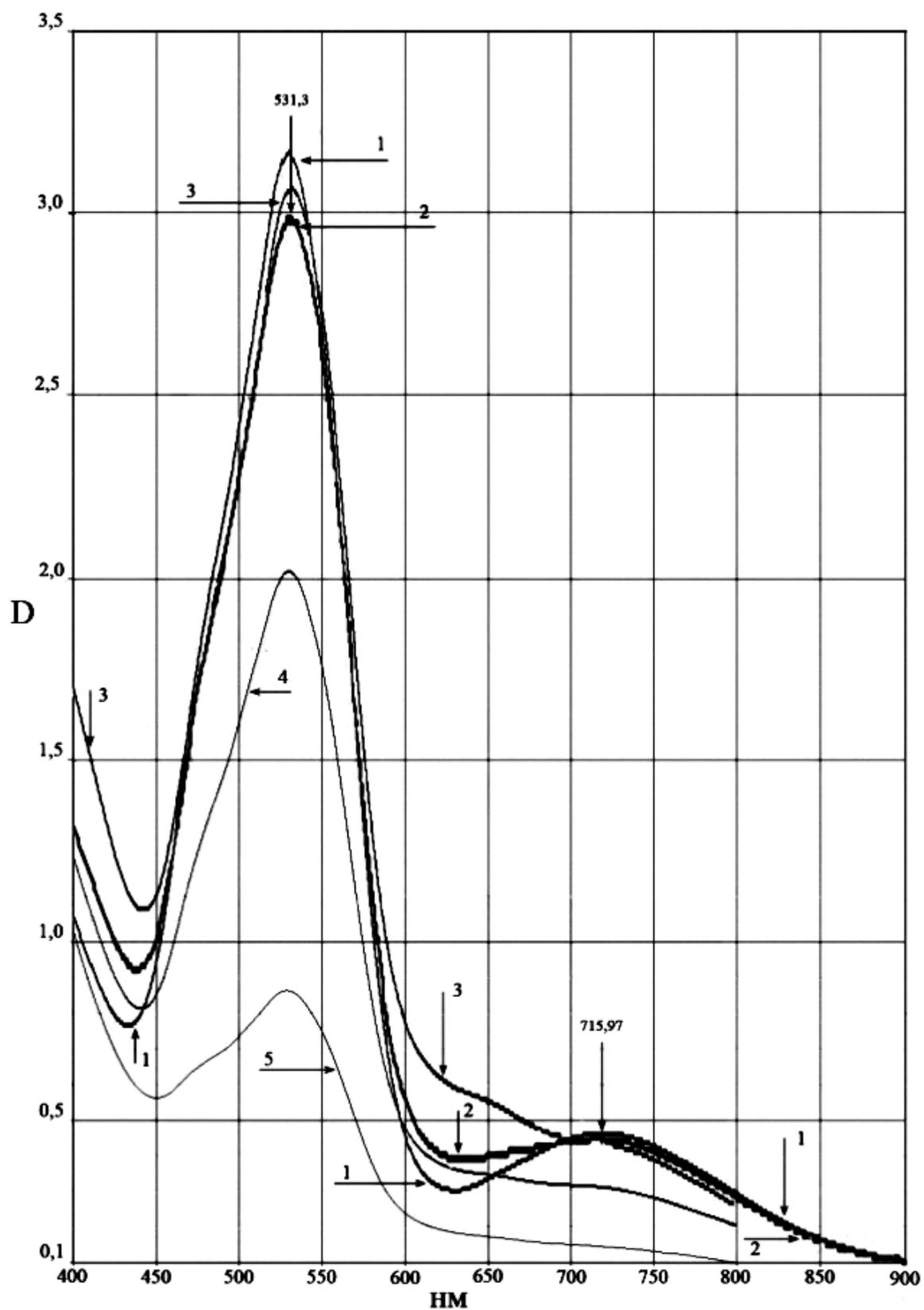


Рис. 6.1. Спектры поглощения растворов непроработанного электролита (свежеприготовленный – 1, после 2-3 недель – 2, через 1,5 месяца – 3) и проработанного (до 5 А.час/л – 4 и проработанный раствор – 5).

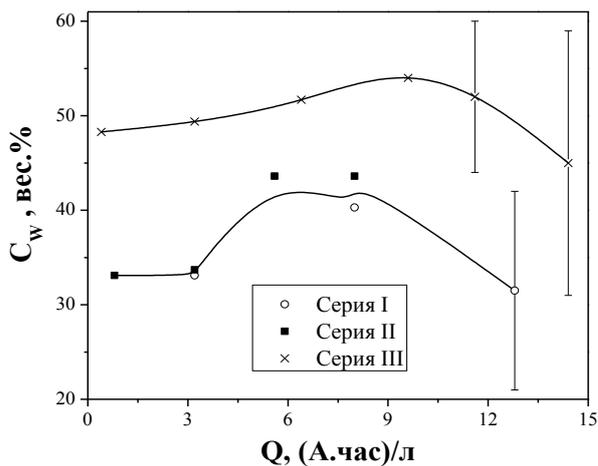


Рис. 6.2. Изменение концентрации вольфрама в покрытии в зависимости от степени проработки электролита.

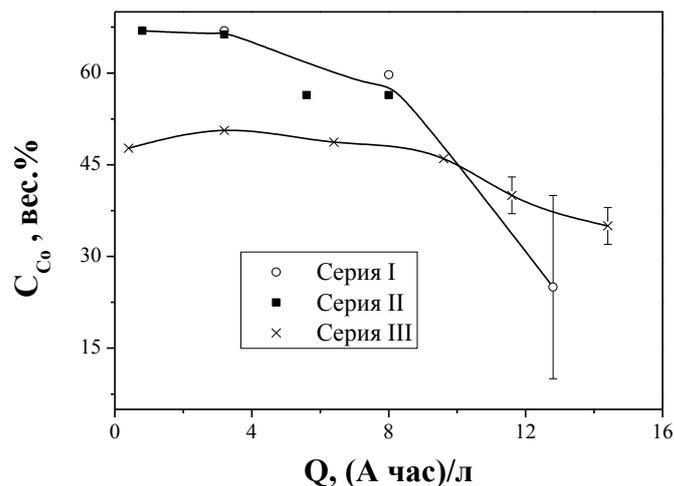


Рис. 6.3. Изменение концентрации кобальта в покрытии в зависимости от степени проработки электролита.

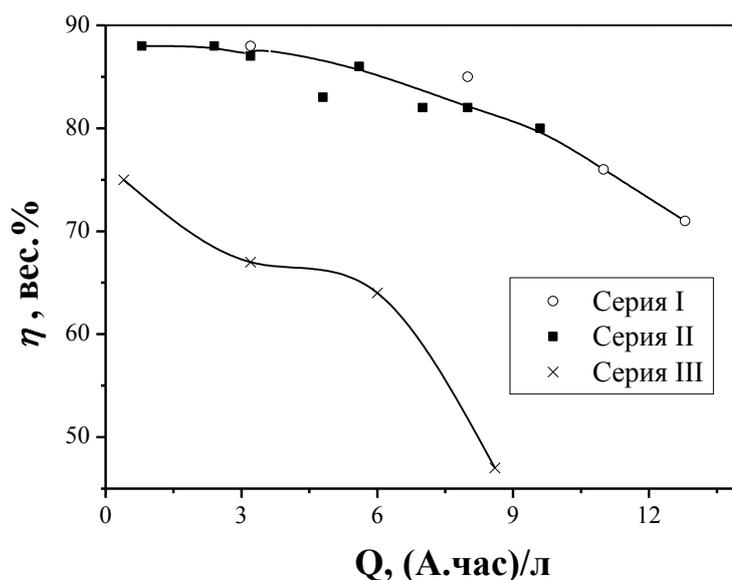


Рис. 6.4. Влияние степени проработки электролита на выход по току

(рис. 6.5.). При этом концентрация кобальта и вольфрамата изменяются незначительно и близки друг к другу (~0,16 и 0,14 моль/л соответственно). При $Q > 4$ А.час/л $i_{пр}$ значительно снижается, что приводит к ухудшению качества покрытий и их микротвердости. Использование перемешивания и рабочей плотности тока равной 1 А/дм² обеспечивает возможность существенно расширить область допустимых значений степени проработки электролита без его корректировки (до ~ 10 А.час/л) (рис. 6.5.). При

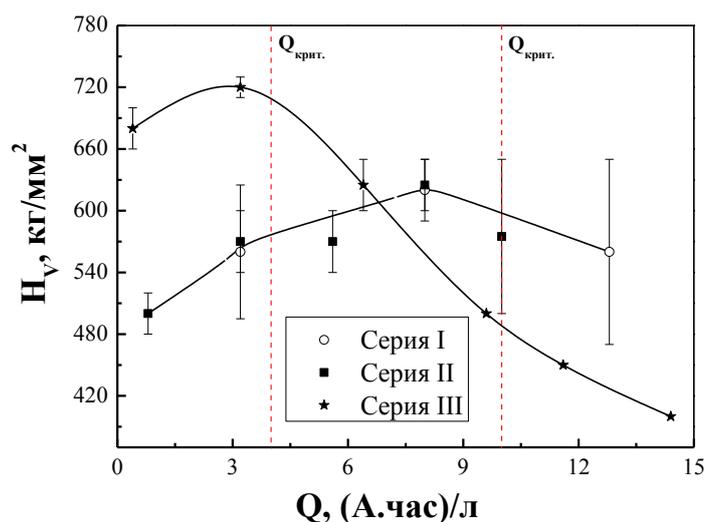


Рис. 6.5. Влияние степени проработки электролита на микротвердость покрытий.

таких степенях проработки концентрация цитрата кобальта снижается настолько, что получение качественных покрытий невозможно.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Проведенное исследование позволяет сформулировать следующие общие выводы:

1. 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.
2. Совокупность результатов, полученных различными методами (гель-хроматография, вольтамперометрия, методы физико-химической гидродинамики, определение состава покрытий и 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.
3. Установлено, что одним из комплексных соединений, входящих в состав электролита, является $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$. Показана возможность электроосаждения Co из

аниона $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$.

4. Установлено, что максимальные величины микротвердости получаемых покрытий составляют ≈ 700 кг/мм² а нанотвердости ≈ 1000 кг/мм² и достигаются при плотности тока равной 1 А/дм². При средней плотности импульсного тока 1 А/дм² и длительности импульса 0,5 сек (скважность – 3), твердость Co-W покрытий приближается к твердости хромовых покрытий.
5. Показано, что сопротивление износу в условиях сухого трения близко к таковому для TiN покрытий.
6. Определена допустимая степень проработки электролита без его корректировки. Она составляет $Q \approx 4$ А.час/л в отсутствие перемешивания и $Q \approx 10$ А.час/л при наличии перемешивания.

Настоящая диссертация является комплексным исследованием с использованием современных физико-химических методов анализа состава раствора, используемого для электроосаждения Co-W покрытий, а также условий их получения и взаимосвязи состава раствора, условий получения и механических свойств покрытий.

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.

Настоящее исследование позволило идентифицировать один из важнейших и неотъемлемых компонентов электролита, выполняющего ключевую роль в реализации процесса индуцированного соосаждения. Определение же всех составляющих электролита позволит прогнозировать состав получаемых Co-W сплавов, а с учетом условий режима электроосаждения, позволит получать сплавы с заранее заданным составом и механическими свойствами.

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.

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

Исходя из результатов исследования, рекомендуется проводить электроосаждение упрочняющих покрытий на базе Co-W сплавов из используемого в работе электролита в следующих условиях:

- ✓ рН электролита 6,8 (увеличение рН электролита оказывает благоприятное влияние на процесс электроосаждения);
- ✓ плотность катодного тока 1 – 1,5 А/дм² (для постоянного тока в отсутствие перемешивания);
- ✓ плотность катодного тока ≈ 2 А/дм² (для постоянного тока и контролируемых гидродинамических условиях ($200 < Re < 1000$));
- ✓ при средней плотности импульсного тока 1 А/дм² и длительности импульса/паузы 0,5/1,0 сек (отсутствие влияния гидродинамики);
- ✓ степень проработки электролита не должна превышать $Q \approx 4$ А.час/л в отсутствие влияния гидродинамики и $Q \approx 10$ А.час/л при наличии контролируемых гидродинамических условий электроосаждения. Достижение указанных значений степени проработки электролита требует корректировки его состава.

На базе проведенного диссертационного исследования в Республику Молдова были привлечены финансовые средства Европейского Союза в рамках проекта FP-7 программа IRSES Marie Curie Actions “TEMADEP” PIRSES-GA-2009-247659.

ЛИТЕРАТУРА

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., Жамагорцяц М. А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция // Изд. Наука. 1969. С. 59
7. Шлугер М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин // М. Машгиз, 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., Tsyntсарu 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи:

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. Сєвєродонецьк – 2007. Львів – 2007. с. 80 – 90.
2. Tsyntсарu 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.

Тезисы конференций:

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 BALTTTRIB'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. // 4th 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. Chișinău, 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 comparație 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 pH. При высоких значениях pH 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 – pH приэлектродного слоя, зависящего от скорости параллельной реакции выделения водорода (определяемой как потенциалом электроосаждения, так и гидродинамическими условиями). Увеличение pH 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.

БЕЛЕВСКИЙ Станислав Сергеевич

**ИНДУЦИРОВАННОЕ СООСАЖДЕНИЕ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ И ИХ
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.05 – Электрохимия

**Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора химических наук**

Одобрено к печати: 10.04.12

Формат бумаги 60x84 1/16

Офсетная бумага. Офсетная печать.

Тираж ... экз....

Печатный лист: ...

Заказ №

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

**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