

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**

**JUSTINA SINKEVIČIŪTĖ**

**Elektrochemiškai nusodintų W ir Mo lydinių su geležies  
grupės metalais korozijos tyrimas**

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2009

Disertacija rengta 2004 – 2009 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Henrikas Cesiulis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai,  
chemija – 03 P).

## TURINYS

<b>ĮVADAS</b>	<b>5</b>
<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA</b>	<b>9</b>
1.1. Molibdeno ir volframo elektronusodinimo iš vandeninių tirpalų problemos	9
1.2. Mo ir W indukuotos elektrocheminės sąsėdos su geležies grupės metalais modelia	11
1.3. Volframo ir molibdeno lydinių su geležies grupės metalais elektronusodinimas	17
1.4. Tribokoroziniai tyrimai	29
1.5. Ni, Co, ir Fe termodinaminės charakteristikos ir eksperimentiniai korozijos duomenys	30
1.6. Ni, Co, ir Fe termodinaminės charakteristikos ir eksperimentiniai korozijos duomenys	30
1.7. Volframo ir jo lydinių su geležies grupės metalais elektrocheminė korozija	34
1.8. Molibdeno ir jo lydinių su geležies grupės metalais elektrocheminė korozija	37
<b>2. EKSPERIMENTŲ METODIKA</b>	<b>41</b>
2.1. Reagentai, tirpalai, elektrodai	41
2.2. Elektrocheminis nusodinimas. Elektrocheminiai matavimai	41
2.3. Tribokorozijos tyrimo metodas	42
<b>3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</b>	<b>45</b>
3.1. Metalų ir jų lydinių paruošimas korozijos tyrimams	45
3.1.1. Grynų geležies grupės metalų elektronusodinimas	45
3.1.2. Geležies grupės metalų lydinių su W ir Mo elektronusodinimas	46

<b>3.2. Elektrocheminės korozijos parametrai ir korozijos srovės nustatymas</b>	
<b>49</b>	
<b>3.3. Geležies grupės metalų korozijos tyrimas</b>	<b>54</b>
<b>3.4. Volframo lydinių su geležies grupės metalais korozijos tyrimas</b>	<b>61</b>
<b>3.5. Ni korozijos tyrimas citratiniuose ir citratiniuose-amoniakiniuose tirpaluose</b>	<b>71</b>
<b>3.6. Ni ir Ni – Mo lydinių, nusodintų iš pirofosfatinių tirpalų, korozijos tyrimas</b>	<b>76</b>
<b>3.7. Savaimė užsipasyvusių W ir Mo lydinių tribokorozijos tyrimai</b>	<b>79</b>
<b>IŠVADOS</b>	<b>86</b>
<b>CITUOJAMOS LITERATŪROS SĄRAŠAS</b>	<b>88</b>
<b>AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ APIBEDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SĄRAŠAS</b>	<b>97</b>

## IVADAS

Literatūroje elektrochemijos temomis dabar daug dėmesio skiriama volframo ir molibdeno lydinių elektronusodinimui ir jų savybių tyrimams. Tai lemia kelios priežastys:

1. Šių lydinių (gautų metalurginiu būdu) savybės artimos chromui. Elektrolitinio chromavimo metu susidaro kenksmingi Cr(VI) junginiai. Dėl šios priežasties, siekiant pakeisti chromo junginius, stengiamasi sukurti kuo paprastesnius technologinius elektronusodinimo procesus.

2. Didesnis volframo ir molibdeno kiekis lydiniuose stipriai padidina lydinių lydymosi temperatūrą. Elektrochemiškai gaunamų W lydinių aukščiausia lydymosi temperatūra gali siekti iki 2500°C, kaip ir Fe-W atveju. W lydiniai gali būti naudojami konstrukcijose, veikiančiose aukštoje temperatūroje.

3. Vienas šių lydinių komponentų (geležies grupės metalas) pasižymi magnetinėmis savybėmis. Keičiant lydinį sudėtį, įmanoma modifikuoti magnetines savybes.

4. Gryną volframą ir molibdeną sunku nusodinti iš vandeninių tirpalų, tačiau sodinant su geležies grupės metalais, lydinių sudėtyje šių metalų kiekis gali siekti iki 50 sv%. Šį reiškinį Breneris pavadino „indukuota sąsėda“ [1]. Jos mechanizmas iki šiol nėra aiškus. Pastaruoju metu nustatyta indukuota geležies grupės metalų sąsėda su Sn, Nb ir kitais metalais, kurie pasižymi neigiamu redukcijos potencialu.

5. Elektrochemiškai nusodintų grynų geležies grupės metalų kristalų dydis siekia 300-400 nm. W arba Mo elektrochemiškai nusodintų lydinių kristalito dydis gali būti sumažinamas iki 3-4 nm. Anksčiau literatūroje tokie lydiniai buvo vadinami amorfiniais, o pastarąjį dešimtmetį jie apibūdinami kaip „nanokristaliniai“ arba „nanostruktūrizuoti“ lydiniai. Nanokristalinės metalinės medžiagos (nanometrinių matmenų skersmens vielos arba vamzdeliai) naudojamos mikromechaninėse sistemose (MEMS). Jos

elektrocheminiu būdu nusodinamos porėtose membranose, užpildant ertmes. Palyginti su kristaliniais lydiniais, nanokristaliniai lydiniai pasižymi didesniu mechaniniu kietumu, paprastai mažesniu temperatūrinio plėtimosi koeficientu, kartais specifinėmis magnetinėmis savybėmis. Dėl kristalinės struktūros nebuvimo tokiuose lydiniuose nesusidaro mikrofazės, nėra mikrogalvaninių elementų. W ir Mo lydiniai su geležies grupės metalais gali būti panaudoti mikrotechnikoje, mikroįtaisų gamyboje.

Nanokristalinėse medžiagose didelė masės dalis koncentruojasi tarpkristalinėje erdvėje, todėl ant paviršiaus vykstančių elektrocheminių reakcijų greičiai gali pasikeisti. Vandens skylimasis, koroduojant geležies grupės metalams, – viena katodinių reakcijų, įtakančių korozijos greitį. Priklausomai nuo dangų gavimo sąlygų, net ir esant tai pačiai dangos cheminei sudėčiai, korozijos greičiai skiriasi net iki 10 kartų. Pastaruoju metu korozijos tyrimai yra neatsiejama mikrotechnikos dalis.

Elektrocheminėje literatūroje naudojami metalurginių metalų arba lydinių korozijos duomenys. Metalurginių ir elektrochemiškai gautų metalų ar jų lydinių korozijos savybės skiriasi. Pagrindinė skirtumo priežastis – metalurginių metalų struktūra yra pusiausvyrinė, o elektrochemiškai gautų metalų ir jų lydinių – nepusiausvyrinė.

### **Temos aktualumas**

Dažnai elektrocheminėje literatūroje naudojami korozijos duomenys, kurie gauti naudojant metalurginius metalus arba lydinius. Šių medžiagų struktūra yra pusiausvyrinė, o elektrochemiškai gautų metalų ir lydinių – nepusiausvyrinė. Todėl jų korozinės savybės gali skirtis. Literatūroje duomenys apie W ir Mo lydinių korozines savybes nėra pakankamai sistemingi, tyrimai atlikti skirtingomis sąlygomis, todėl sunku arba praktiškai neįmanoma palyginti tarpusavyje šios klasės lydinių atsparumą korozijai.

Pakankamai daug volframo ar molibdeno lydiniai su geležies grupės metalais pasižymi nanokristaline struktūra, todėl jie turi potencialas taikymo mikromechaninėse sistemose (MEMS) galimybes. Tačiau tokios medžiagos turi pasižymėti puikiais tribologinėmis ir tribokorozinėmis savybėmis. Tribologinės W ir Mo lydinių savybės jau pradėtos tyrinėti, o publikuotų darbų apie tribokorozinius elektrochemiškai nusodintų W ar Mo lydinių savybes literatūroje nerasta.

Todėl šis darbas skirtas elektrocheminių W ir Mo lydinių su Fe, Ni, Co korozijos ir tribokorozijos tyrimams. Jame taip pat jame aptariama ir grynų elektrochemiškai nusodintų grynų geležies grupės metalų korozinė elgsena.

### **Darbo tikslai:**

1. Palyginti metalurginiu būdu gautų Fe, Ni ir Co ir šių metalų elektrocheminių dangų korozijos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpaluose parametrus;
2. Palyginti elektrochemiškai nusodintų nanokristalinių W ir Mo lydinių su Ni, Fe ir Co korozines savybes tarpusavyje ir su atitinkamų geležies grupės metalų dangų korozinėmis savybėmis
3. Nustatyti Ni-Mo lydinio korozijos parametrų koreliaciją nuo dangos storio;
4. Nustatyti savaime užsipasyvusių W ir Mo lydinių su Ni, Fe ir Co tribokorozines savybes.

### **Šio darbo uždaviniai:**

1. Nustatyti Alleno-Hicklingo koordinačių panaudojimą korozijos srovės nustatymui naudojant siaurą katodinės ir anodinės poliarizacijos sritį;
2. Nustatyti geležies grupės metalų (Ni, Co, Fe) elektrocheminių dangų ir metalurginių metalų korozijos parametrus;

3. Nustatyti nanokristalinių W ir Mo lydinių su Ni, Fe ir Co korozijos neutraliuose ir rūgštiniuose tirpaluose parametrus;
4. Nustatyti Ni korozijos citratiniuose ir citratiniuose –amoniakiniuose tirpaluose parametrus;
5. Ištirti užsipasyvavusių W ir Mo lydinių su geležies grupės metalais vykstant trinčiai neutraliame tirpale tribokorozijos ypatumus.

### **Ginamieji disertacijos teiginiai:**

1. Rūgštinėje korozijos terpėje skirtumai tarp metalo dangos korozinių savybių ir metalurginio metalo mažėja tokia seka: Ni<Co<Fe, o neutralioje terpėje: Co<Ni<Fe, t.y. visais atvejais Fe dangų korozinės savybės yra žymiai blogesnės nei metalurginės geležies;
2. Nanostruktūrizuotų, turinčių > 20 at.% W lydinių su Ni, Co ir Fe, elektrochemiškai nusodintų iš citratinių elektrolitų, rūgštinėje terpėje korozijos srovės didėja (atsparumas korozijai mažėja) tokia seka: CoW>FeW»Ni-W, o neutralioje: CoW>FeW> NiW;
3. Tirpaluose, kuriuose Ni sudaro kompleksinius junginius (citratinus arba amoniakinius), korozijos srovė 70°C temperatūroje gali siekti iki 2 mA/cm<sup>2</sup>;
4. Ant plieno elektrochemiškai nusodintų ir savaime užsipasyvavusių W ir Mo lydinių (Fe-26 at.% W, Co- 28 at.% W; Co- 4,5 at.% P-20 at.% W; Co-25 at.% Mo) tribokorozinis atsparumas mažėja tokia seka: FeW>CoPW>CoW>CoMo.



# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Molibdeno ir volframo elektronusodinimo iš vandeninių tirpalų problemos

Žinoma, kad metalai negali būti nusodinami iš vandeninių tirpalų [2], jei jų redukcijos potencialas yra žymiai neigiamesnis nei vandenilio jonų redukcijos potencialas. Praktikoje, Mo ir W elektronusodinimui iš vandeninių tirpalų, dažniausiai taikoma atitinkamų volframatų arba molibdatų elektoredukcija. Lentelėje 1 pateikti W, Mo, Co ir Ni standartiniai ir pusiausvyriniai potencialai šarminėje terpėje.

*1 lentelė. Standartiniai ir pusiausvyriniai redukcijos potencialai šarminėje terpėje*

	$E^{\circ}, V$	$E, V (pH 8)$
$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = W + 4H_2O$	+0,049	-0,58 V
$WO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = WO_2 + 2H_2O$	+0,386	-0,560 V
$2WO_4^{2-} + 6H^+ + 2e^- = W_2O_5 + 3H_2O$	+ 0,801	-0,617 V
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,260	-0,437 V (citr. Amoniakiniuose tirp.)
$MoO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = Mo + 4H_2O$	+0,154	-0,475 V
$MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MoO_2 + H_2O$	+0,320	-0,494 V
$Co^{2+} + 2e^- = Co$	+ 0,277	- 0,6 V*

\* - apskaičiuotas citrininiame-boratiniame bei citratiniame –amoniakiniame tirpaluose [3].

Volframo arba molibdeno potencialai (1 lentelė) volframatų arba molibdatų tirpaluose yra teigiamesni nei geležies grupės metalų, todėl turėtų būti įmanoma nusodinti grynus volframą bei molibdeną iš vandeninių tirpalų. Vykstant volframatų (molibdatų) elektoredukcijai iki W ar Mo dalyvauja 6

elektronai. Toks skaičius vienoje elementarioje stadijoje negali dalyvauti, todėl grynai metaliniai volframas ir molibdenas negali būti nusodinti iš vandeninių elektrolitų. Redukcija iki metalinio W ir Mo turėtų vykti per keletą tarpinių stadijų, pvz. dalyvaujant 2 elektronams elektrocheminėje reakcijoje, vyksta elektroredukcija, ir susidaro volframo arba molibdeno oksidai. Dėl besiformuojančių oksidų ant katodo paviršiaus sudėtinga elektrochemiškai nusodinti gryną volframą (molibdeną) [4-6]. Dėl mažų viršįtampio reikšmių ir vykstančio vandenilinio išsiskyrimo, šie oksidai negali pereiti tiesiogiai į metalinį volframą (molibdeną), kadangi visa srovė sunaudojama vandenilio išsiskyrimo metu. W (Mo) tarpinio oksidacijos laipsnio cheminiai junginiai susidaro redukcijos metu. Susidarančių produktų cheminė sudėtis ir redukcijos mechanizmas priklauso nuo katodo prigimties, elektrolito pH ir jo sudėties.

Metalinį molibdeną bandyta nusodinti ant grafitinio elektrodo paviršiaus citratiniame elektrolite (pH 12,5) [7]. Tyrimai parodė, kad galima nusodinti ploną metalinio molibdeno ir jo oksidų dangą pagal seką:



Betarpiskai redukuojantis citrinos rūgšties anijonams,  $\text{MoO}_x$  [8-9] katalizuoja vandenilio išsiskyrimą:



Molibdeno elektrocheminio nusodinimo tyrimai atlikti  $\text{Li}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $(\text{NH}_4)(\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_7\text{O}_4$  druskų tirpaluose. Gautos dangos, kurios turi molibdeno oksidų ir/arba molibdeno hidroksido [10].

Metalinis molibdenas nusodintas vandenilio fluorida rūgšties elektrolitų tirpaluose, turinčiuose  $\text{MoO}_4^{2-}$  [11]. Nustatyta, kad molibdato jonų redukcijos mechanizmas priklauso nuo vandenilio fluorida rūgšties koncentracijos. Elektrolituose, kuriuose vandenilio fluorida rūgšties koncentracija mažesnė nei  $25 \text{ g/dm}^3$ , gaunama juoda danga, kurią sudaro +3,6 ir +4 oksidacijos laipsnio molibdeno junginiai. Rūgščiuose tirpaluose molibdato jonai yra nestabilūs ir linkę polimerizuotis, sudarydami  $(\text{Mo}_6\text{O}_2)^{6-}$ . Fluorida rūgštis elektrolite stabdo

molibdato jonų polimerizaciją. Kai jos koncentracija tirpaluose didesnė nei 50 g/dm<sup>3</sup>, vandenilio ir molibdato jonai visiškai redukuojami iki metalinio molibdeno:



Metalinio molibdeno danga yra 3-5 μm storio, gerai sukibusi su pagrindu.

Taip pat buvo bandyta elektrochemiškai nusodinti gryną molibdeną iš organinio elektrolito, sudaryto iš fosforo molibdeno rūgšties, citrinos rūgšties, NH<sub>4</sub>Cl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir HCONH<sub>2</sub> [12]. Kartu su metaliniu molibdenu buvo nusodintas ir molibdeno oksidas.

Gryno Mo dangos gali būti elektrochemiškai nusodinamos druskų ((CaCl<sub>2</sub>-CaMoO<sub>4</sub>)-5sv.%CaO) lyduose, esant 920-930°C temperatūrai [13]. Potenciostatinio elektronusodinimo sąlygomis gryno W dangos iš ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl-KF druskų lydalo su 4 mol%WCl<sub>4</sub> priedu gautos esant 250°C temperatūrai [14].

## **1.2. Mo ir W indukuotos elektrocheminės sąsėdos su geležies grupės metalais modeliai**

Gryno metalinio molibdeno (volframo) dangas galima gauti Mo (W) lydinius elektrochemiškai nusodinant su kitais geležies grupės metalais. Gaunami lydiniai turintys didelį metalinio Mo arba W kiekį. Šį reiškinį Breneris pavadino „indukuota sąsėda“ [15]. Pasiūlyta keletas elektrocheminio proceso schemų, paaiškinančių molibdato arba volframato jonų redukciją iki metalinio Mo arba W su geležies grupės metalų kompleksais. Pagal ankstesnius modelius [16-18] nusodinant W (Mo) lydinius su geležies grupės metalais, visais atvejais iš pradžių vyksta W (Mo) jonų redukcija ir susidaro (+4) oksidas bei įvairios sudėties oksido kompleksai. Jei ant elektrodo paviršiaus susiformuoja geležies pogrupio metalų kristalitių užuomazgos, kompleksiniai junginiai redukuojami ir susidaro metalinis volframas (molibdenas). Sąsėdos interpretavimui dažniausiai naudojami modeliai [17]:

***Katodo paviršiaus katalitinio efekto modelis (Brenner-Holt-Vaaler modelis).*** Pagal šį modelį, elektrolitiškai nusodinami ploni atskirų metalų sluoksniai. Pakaitomis formuojasi Ni ir W dangų sluoksniai: 1) ant katodo susiformuoja plonas Ni dangos sluoksnis, kuris katalizuoja  $\text{WO}_4^{2-}$  jonų redukciją; 2) Ni paviršius pasidengia plonu volframo sluoksniu; 3) skiriasi nikelis; 4) formuojamas katalitinis Ni sluoksnis; 5) ant Ni sluoksnio vėl redukuojasi  $\text{WO}_4^{2-}$  jonai.

***Volframo bendro komplekso su kito metalo jonais susidarymo modelis (Lyons-Vasko modelis).*** Volframas iš vandenių tirpalų elektrochemiškai gali būti nusodinamas tik su kitais geležies grupės metalais. Lydinys susidaro, kai elektrochemiškai redukuojasi bendras volframo kompleksas su kitu metalu. Ni-W lydinio elektronusodavimo metu susidaro elektrochemiškai aktyvus nikelio peroksvolframato kompleksas. Krūvis pradinėje nusodinimo stadijoje pernešamas ant volframo jono.

***Aktyvaus komplekso susidarymo modelis (Zayats-Frantsevich-Zabludovskaja modelis).*** Pagal šį modelį, volframas sąveikauja su  $\text{Ni}^{2+}$  katijonais.  $\text{Ni}^{2+}$  jonai deformuoja volframato jonus ir silpnina W-O ryšį. Vyksta aktyvaus nikelio ( $\text{Ni}^*$ ) ir aktyvaus volframo susidarymas:



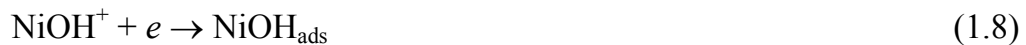
Aktyvus volframo kompleksas lengvai sąveikauja su elektronais ir susidaro kietas tirpalas:



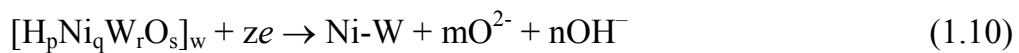
Šis Ni ir W sąsėdos mechanizmas yra supaprastintas. Čia nėra atsižvelgiama į galimas reakcijas reakciniame sluoksnyje.

**Volframo “pusiausvyrojo” tirpumo padidėjimo modelis (Brenner-Polukarov-Gorbunova-Bondar modelis).** Lydinio formavimosi metu keičiasi atomų energetinis būvis. Metalas, turintis energijos perteklių nusėda ant katodo. Energijos perteklius sumažėja sąveikaujant su kitu nusėdusiu metalu. Tokiais atvejais dažnai nusodinami persotinti lydiniai [19].

**Tarpinių adsorbuotų junginių susidarymo modelis (Matulio-Sližio-Vasko-Kosenko modelis).** Volframas gali būti elektrochemiškai nusodinamas iš rūgštinių-peroksidinių elektrolitų [17]. Vyksta geležies grupės ir W metalų druskų elektoredukcija iš rūgštinių tirpalų. Nikelio ir kobalto elektronusodėjimas vyksta redukuojantis  $\text{MeOH}^+$ , susidaro tarpinis MeOH junginys, kuris adsorbuojasi ant elektrodo. Volframo lydiniai susidaro vykstant reakcijoms (1.7-1.9):



Geležies grupės hidroksido junginiai stipriai adsorbuoja volframo turinčius jonus: a) volframato jonai (radikalai) sorbuojasi ant NiOH; b) nikelio junginiai adsorbuojasi ant adsorbuoto volframato; arba c) volframatų radikalai sąveikauja tarpusavyje. Įvykus minėtoms reakcijoms, ant elektrodo susidaro heteropolivolframatų plėvelė. Šie junginiai mažai tirpūs neutraliose terpėse. Juodos Co(II) arba Ni(II) plėvelės, susidaro stipriai rūgščiuose peroksidiniuose tirpluose. Vyksta redukcija fazių sąlyčio riboje, esant neigiamoms potencialo reikšmėms:



Lygiagrečiai vyksta ir vandenilio skyrimosi reakcija:



Volframo lydinių susidarymo mechanizmą patvirtina eksperimentiniai duomenys: a) žymūs nemetalinių priemaišų (O ir H) kiekiai dangose ( ~ 2%);

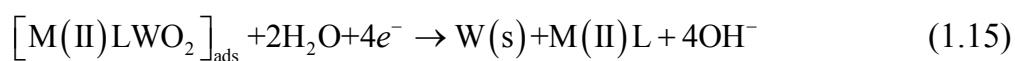
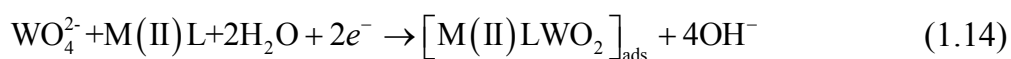
b) nanokristalinė lydinių struktūra; c) susidaro metaliniai cheminiai junginiai (pvz., Co<sub>3</sub>W).

**Podlahos-Landolt sąsėdos modelis [6].** Modelis remiasi tarpinės reakcijos susidarymu vykstant grynų geležies grupės metalų elektroredukcijai ir elektrocheminei sąsėdai su volframu (molibdenu). Grynų geležies grupės metalų redukcija vyksta šiomis stadijomis:



Čia: *M* – geležies grupės metalas (*Ni*, *Co* ar *Fe*), *L* – ligandas (šiuo atveju citrato jonai)

Volframato (molibdato) jonų redukcija katalizuojama M(II) junginiais:



Buvo nagrinėjama Fe<sup>2+</sup> įtaka MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonų redukcijai citratiniame elektrolite [18]. Fe<sup>2+</sup> jonai greitina MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonų redukciją, ir susidaro elektrochemiškai stabilus Mo(+4) oksidas. Formuojasi Fe-Mo lydiniai.

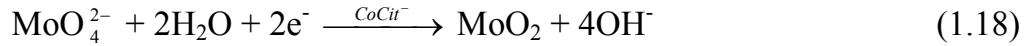
Molibdeno (+4) oksidas susidaro, nusodinant Co-Mo dangas silpnai rūgščiuose (pH 4) ir neutraliuose (pH 6,6) elektrolituose [20-21]. Adsorbuojantis [CoCit]<sup>-</sup> jonams ant MoO<sub>2</sub> paviršiaus susidaro tarpinis [MoO<sub>2</sub>-[CoCit]<sup>-</sup>]<sub>ads</sub> junginys:



Co-Mo lydinys gaunamas vykstant molibdeno redukcijai:



$\text{Co}^{2+}$  citrato jonai sudaro kompleksinį joną  $[\text{CoCit}]^-$  nusodinant neutraliame tirpale (pH 6,6). Molibdeno oksidas susidaro vykstant molibdato jonų redukcijai:



Vykstant  $[\text{CoCit}]^-$  redukcijai formuojasi kobalto kristalų užuomazgos:



Silpnai rūgščioje terpėje (pH 4), elektrolitą sudaro elektrochemiškai aktyvios dalelės ( $\text{CoHCit}$ ,  $[\text{CoCit}]^-$  ir  $\text{H}_x\text{MoO}_4(\text{Cit})^{[5-x]}$ ). Redukuojantis  $\text{H}_n\text{MoO}_4(\text{Cit})^{5-r}$ , susidaro molibdeno oksidas:



Redukuojantis  $\text{CoHCit}$ , formuojasi metalinio kobalto kristalų užuomazgos,:



Natrio citrato kiekis turi didelę įtaką dangos sudėčiai ir išvaizdai. Jei elektrolite nėra natrio citrato, o tik  $\text{MoO}_4^{2-}$  ir  $\text{Co}^{2+}$  jonai, tuomet nusodinamas tik  $\text{MoO}_2$  ir  $\text{Co}$  mišinys. Kokybiškos ir gerai sukibusios su paviršiumi  $\text{Co-Mo}$  lydinio dangos gaunamos, kai natrio citrato koncentracija neviršija  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ .

Buvo nagrinėjami  $\text{Ni-Mo}$  elektrolitinio nusodinimo procesai sulfatiniame-citratiniame elektrolite (pH 4) [22-23]. Nustatyta: 1) nikelio hidroksidas susidaro proceso pradžioje, esant  $0,0 \text{ V}$  potencialui; 2) potencialų intervale nuo  $-0,5$  iki  $-1,0 \text{ V}$   $\text{MoO}_4^{2-}$  jonai redukuojami iki molibdeno oksidų ir/arba hidroksidų mišinio; 3) neigiamesnėje nei  $-1,0 \text{ V}$  potencialų srityje nusodinamas  $\text{Ni-Mo}$  lydinys; 4)  $\text{Ni-Mo}$  pasyvuojasi; 5) danga tirpsta potencialų srityje, teigiamesnių nei  $+1,2 \text{ V}$ .

Priešingai nei  $\text{Ni}^{2+}$  jonai,  $\text{Fe}^{2+}$  jonai blokuoja molibdeno oksidų, ar hidroksidų susidarymą [22]. Buvo atlikti tyrimai naudojant platinos elektrodą

0,001 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ir 0,001 mol/dm<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub> tirpale. Nustatyta, kad ties 0,5V potencialu susidaro metalinė geležis, kuri indukuoja MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonų redukciją neigiamesnių potencialų srityje ir susidaro Fe-Mo lydinys. Jo susidarymo potencialas priklauso nuo Fe<sup>2+</sup>/ MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> santykio elektrolite, ir šiam santykiui didėjant nuo 1 iki 10, potencialas kinta nuo -0,70 iki -1,36 V.

Mo elektrocheminė sąsėda vyksta ne tik su geležies grupės metalais, bet ir su kitais elementais, pvz. Se. Buvo tirtos elektrocheminės reakcijos, vykstančios ant stiklo paviršiaus, padengto SnO<sub>2</sub> elektrodu. Tyrimai atlikti Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub> tirpaluose ir šių tirpalų mišiniuose. Ciklinės voltamperometrijos analizės metodu nustatyta, kad nuo -0,3 iki -0,8 V (Ag, AgCl | KCl<sub>(sot.)</sub> atžvilgiu) potencialų srityje ant elektrodo paviršiaus formuojasi, plona Mo–Se danga [24-26]. H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> ir Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> koncentracijų santykis, elektrolito sudėtis, elektrolizės sąlygos daro didelę įtaką plonų Mo–Se dangų gavimui. Mo–Se dangos buvo išanalizuotos rentgeno fotoelektronų spektroskopijos ir atominės absorbcinės spektroskopijos metodais. Retgenodifrakcinės spektrinės analizės metu nustatyta, kad gautą dangą sudaro kristalinių MoO<sub>2</sub> ir MoSe<sub>2</sub> mišinys. Dangos susidarymo mechanizmas siejamas su pirmine selenito rūgšties redukcija ir elementinio seleno susidarymu. Dangų cheminė analizė parodė, kad didesnę dangų dalį sudaro molibdenas.



### 1.3. Volframo ir molibdeno lydinių su geležies grupės metalais elektronusodininimas

Pastaraisiais dešimtmečiais išlieka dėmesys W ir Mo lydinių elektronusodininimui. Per pastaruosius 15 metų publikuota apie 500 straipsnių, susijusių su Mo ir W lydinių elektronusodininimu. Tai susiję su vertingomis šių lydinių mechaninėmis, tribologinėmis ir antikorozinėmis savybėmis. Molibdeno lydinių su geležies grupės metalais elektronusodininimui naudojami pirofosfatiniai, sulfatiniai-citratiniai, citratiniai-amoniakiniai elektrolitai. Pagrindiniai elektrolitai, nusodinimo sąlygos bei dangų apibūdinimas pateikiami 2 lentelėje.

*2 lentelė. Elektrochemiškai nusodintų Mo ir W lydinių su geležies grupės metalais palyginimas*

Elektrolito sudėtis, elektrodas	Lydiniai ir jų sudėtis, literatūra	Srovės tankis, temp.	Pastabos
Na <sub>2</sub> Mo: 33,6 g/l CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O: 8,1 g/l Na·P,a-10HA: 60 g/l NaHCO <sub>3</sub> : 80 g/l N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1,5 g/l pH – 8,3. Katodas – Pt	Co-56%Mo [27]	Nuo 12,3 iki 23,4 A/dm <sup>2</sup> .  50°C	Dangos šviesios, blizgios, gerai sukibusios su paviršiumi. Dangos storis 10 μm
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O: 0,1 mol/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 1·10 <sup>-3</sup> -15·10 <sup>-3</sup> mol/dm <sup>3</sup> Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,2 mol/dm <sup>3</sup> pH: 6,6. Katodas –grafitas	Co-20at.%Mo [28]	Potencialas - 400 mV iki 2000 mV:  25°C	Didinant Mo kiekį, atsiranda įtrūkimai. Nustatytas optimalus Mo kiekis lydinyje <20%, geros mechaninės, magnetinės savybės. Dangos storis 2 μm
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,005 ir 0,012 M CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O: 0,1 ir 0,5 M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,2 M Sacharinas: 1 g/l pH: 4. Katodas –Cu, grafitas ir Si	Co-Mo (5-11 sv.%Mo) [29]	-900V (ant Cu) -1050V (ant grafito) -1150 V (C)  25°C	8-7 sv.%Mo lygios dangos. Esant [Co(II)/Cit]<1, nusėdimas vyksta labiau neigiamesniuose potencialuose. Esant [Co(II)/Cit]>2, gaunamos dangos, turinčios įtrūkimų. Dangos gautos iš chlorido citartinių tirpalų, buvo prastesnės, nes Cl adsorbėja blokuoja lydinių susidarymą. Tai savo ruožtu spartina lydinio susidarymą. Dangos storis 2,9-50 μm

Elektrolito sudėtis, elektrodas	Lydiniai ir jų sudėtis, literatūra	Srovės tankis, temp.	Pastabos
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,005 mol/dm <sup>3</sup> $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,01 mol/dm <sup>3</sup> $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 mol/dm <sup>3</sup> pH: 6,6. Katodas –Cu, grafitas	Co-Mo (20-23 sv.%Mo) [30]	-900 V iki -1150 V  25°C	Co-Mo lydinius galima gauti ant įvairių dangų, esant pH 6,6. Esant mažiems nusėdimų greičiams, (žemo potencialo/srovės) gaunamos kristalinės struktūros dangos. Esant dideliems nusėdimo greičiams, gaunamos įtrūkusios dangos. Kristališkumo didėjimas, gerina magnetines lydinių savybes. Dangos storis 6,5-40 μm
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,05 mol/dm <sup>3</sup> $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,25 mol/dm <sup>3</sup> $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 mol/dm <sup>3</sup> $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,005 mol/dm <sup>3</sup> Sacharinas: 0,005 mol/dm <sup>3</sup> pH: 4	Co-11at.%Mo Co-14at.%Ni-13 at.%Mo [31]	Potencialas - 1500 mV iki 500 mV  25°C	Sacharinas mažina Co-Ni-Mo dangų įtrūkimus. Taip pat sumažėjo kristalitų dydis ir paviršiaus šiurkštumas. Trinariuose lydiniuose mažesni kristalitų dydžiai, mažesni nelygumai nei dvinarių Co-Mo lydinių. Trinariai lydiniai pasižymi geresnėmis magnetinėmis savybėmis. Kristalitų dydis Co-Ni-Mo – 3,3–25,7 nm. Dangos storis 2-3 μm
<b>I.</b> $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 mol/dm <sup>3</sup> $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,05 mol/dm <sup>3</sup> $\text{NiSO}_4$ : 0,25 mol/dm <sup>3</sup> <b>II.</b> $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,2 mol/dm <sup>3</sup> $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,3 mol/dm <sup>3</sup> $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,005 mol/dm <sup>3</sup> $\text{NiSO}_4$ : 0,25 mol/dm <sup>3</sup> pH: 4	Co-10sv.%Ni->40sv.%Mo [32]	Potencialas -500 mV ir neigiamesnis  25°C	Sodinant panašiomis sąlygomis, trinario lydinio nusėdimo mechanizmas panašus į Co-Mo dangų susidarymo mechanizmą. Kobalto pakeitimas nikeliumi, nekeičia bendrų nuosėdų susidarymo tendencijų. Nustatyta, kad pirmiausia pasidengia Ni, ir tik vėliau susidaro lydinys. Mo nusėdimą sukelia Co ir Ni sėdimo procesai.
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ : 160 g/dm <sup>3</sup> , $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 20 g/dm <sup>3</sup> , $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 40 g/dm <sup>3</sup> $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2-butine-1,4-diol—50 mg/dm <sup>3</sup> , rokafenol N-10-100 μl/dm <sup>3</sup> pH – 8,5. Katodas – Cu-Zn, Fe	Ni  Ni-25at.%Mo [33]	30 mA/cm <sup>2</sup>  20°C	Pridedant į elektrolitą 2-butyne-1,4-diol-50 mg/dm <sup>3</sup> , rokafenol N-10-100 μl/dm <sup>3</sup> buvo pašalinti įtrūkimai nuo Ni-Mo lydinio paviršiaus. Mažiausias mikrošiurkštumas 1–3 nm. Statmenai paviršiui kristalitų dydis 10–50 nm. Kristalitų dydis 24,8% Mo–61Å. Dangos storis 0.25-12 μm

<b>Elektrolito sudėtis, elektrodas</b>	<b>Lydiniai ir jų sudėtis, literatūra</b>	<b>Srovės tankis, temp.</b>	<b>Pastabos</b>
NiCl <sub>2</sub> : 9 g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> : 40 g/l-60 g/l NaHCO <sub>3</sub> : 75 g/l K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 45 g/l arba 65 g/l Katodas – Fe	Ni-6 at.%Mo [34]	15 A/dm <sup>2</sup>  60°C	Ant Fe pagrindo Ni – Mo lydiniai blogai sukimba su paviršiumi, prastos dangos. Elektrochemiškai nusodinti Ni – Mo lydiniai, turi didelį katalizinį veikimą, vandenilio skyrimosi metu. Dangos storis 20 μm
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O: 0,3 M Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,02 – 0,04 M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,3 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : 0,5 M Amonio hidroksidas (pH koregavimui) pH: 9 – 9,5. Katodas – Fe, Cu, Ni	Ni-17 at.%Mo [35]	Impulsinė srovė, 40 mA/cm <sup>2</sup> impulsas 100 Hz  50-55°C	Elektrochemiškai impulsine srove nusodinto lydinio sudėties analizės metu nustatyta, kad, naudojant standartinius elektronusodinimo metodus, Ni-Mo dangos yra panašios. Skiriasi struktūra. Naudojant impulsinės srovės elektronusodinimo metodą, išvengiama įtrūkimų. Kristalitų dydis ~ 17 at.%Mo nuo 7 iki 10 nm
FeCl <sub>3</sub> : 5 g/l arba 9 g/l Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> : 40 g/l NaHCO <sub>3</sub> : 75 g/l K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 45 g/l	Fe-55at.%Mo [34]	30 A/dm <sup>2</sup>  60°C	Vandenilio skyrimosi metu elektrochemiškai nusodintų Fe – Mo lydinių viršitampis 0,15V žemesnis nei katodo. Susidarę koroziniai produktai turi žalingą poveikį vykstant katalizei. Dangos storis 20 μm
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 81,5 g/l Amonio citratas: 59 g/l H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 7,69 ml/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : 10,25 g/l Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O: 3,89 g/l 1.4 butyndiolis: 0,05 g/l pH: 8,5. Katodas – Cu, Fe	Co-28at.%W [36]	Katodinis potencilas - 1,3 V  65°C	Sodinant Co-W lydinius, buvo lyginamas nusėdimas ant Fe ir Cu pagrindo. Kristaliniai Co-W lydiniai, lengviau sukimba su Fe paviršiumi, jei prieš nusodinimą geležies danga padengiama plonu Cu sluoksniu. Kristalitų dydis 28 at.%W 2-3 μm. Dangos storis 40-50 μm
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,05 mol/l CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O: 0,2 mol/l Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,25 mol/l C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (citr. Rūgštis): 0,04 mol/l pH: 5-7. Katodas – sukamojo disko elektrodas	Co-11at.%W [37]	2,5-3 A/dm <sup>2</sup>  25°C	Amorfiniai Co-W lydiniai, gauti iš citratinų elektrolitų, naudojant sukamojo disko elektrodą. Lydinio sudėtis nepriklauso nuo sukimosi greičio. Lydinio sudėtis ir dangos storis priklauso nuo tirpalo pH ir masės transporto. Didinant pH, didėja W kiekis lydinyje ir dangos storis. Dangos storis 1-10 μm

Elektrolito sudėtis, elektrodas	Lydiniai ir jų sudėtis, literatūra	Srovės tankis, temp.	Pastabos
<p>Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: 0,05 mol/l  CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: 0,2 mol/l  Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O: 0,25 mol/l  C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (citr. Rūgštis): 0,04 mol/l  H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 40 g/l  pH: 7. Katodas – sukamojo disko elektrodas</p>	Co-W [38]	0,5-30 A/dm <sup>2</sup> 20-56°C	Didinant temp.: 1) ir srovės tankį, galima gauti maksimalų srovės efektyvumą (~70%) 2) mažėja įtrūkimai 3) didėja W kiekis lydinyje 4) galima kontroliuoti lydinio struktūrą ir morfologiją. Aukštesnėse temp. amorfiniai lydiniai pereina į nanokristalinę struktūrą, daugiausia sudarytą iš Co. Kristalitų dydis ~50 Å, ilgis ~5 μm. Dangos storis 1-2 μm
<p>Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: 0,2 mol/l  CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: 0,2 mol/l  Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O: 0,25 mol/l  C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (citr. Rūgštis): 0,04 mol/l  H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 0,7 mol/l  pH: 6. Katodas – Fe</p>	Co-20at.%W [39]	0,5-16 A/dm <sup>2</sup> 58°C	Esant mažiems srovės tankiams 0,5–2 A/dm <sup>2</sup> , yra didžiausia Co ir W at.% lydinio sudėtis. Santykinai didelė C koncentracija. Kai srovės tankis 2 A/dm <sup>2</sup> , lydinio sudėtyje atsiranda O <sub>2</sub> . Didinant srovės tankį, pradeda formuotis kristalinė danga. Kristalitų dydis - 2,06–14 Å. Dangos storis 20 μm
<p>CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (arba FeSO<sub>4</sub>): 0,2 M  Na<sub>2</sub>Hcit: 0,5 M  Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: 0,4 M  NH<sub>3</sub>: x M  pH: 6,5 – 11. Katodas – Cu, Fe plokštelės</p>	Co-25at.%W Fe-28at.%W [40]	30 mA/cm <sup>2</sup> 23°C	Iš amoniakinių-citratinių elektrolitų gaunamos nanokristalinės plonos dangos. Išorėje matomi įtrūkimai. Kristalitų dydis Co–41,7 nm, Co-W (25 at%W)–3 nm, Fe–41,7 nm, Fe-W (28 at%W)–3,7 nm. Dangos storis 10-15 μm
<p>Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cit: 0,2 M  Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: 0,25 M  H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: 0,11 M  H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 0,365 M  2-butyn-1,4-diolis,  Rokafenolis N-10  Me sulfatai: 0,02 M  Ni(II), Co(II), Fe(II),  pH 8,5, Katodas – Cu</p>	Co-25at.%W Fe-20at.%W Ni-12at.%W [16]	Ni lydiniam 70 mA/cm <sup>2</sup> Kitų Me lydiniam 35 mA/cm <sup>2</sup> 65–68°C	Sluoksniuotos struktūros. Nanosluoksniai auga statmenai paviršiui, didėja, didėjant dangos storiui. Dangos blizgios, gerai sukibusios su paviršiumi. Kristalitų dydis 21 at.%W-45 Å, 12 at.%W-230 Å, 25 at.%W-50-70 Å, 20 at.%W-50-70. Dangos storis 0,2-5 μm
<p>Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: 78 g/l  Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O: 59 g/l  H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%): 7,69 g/l  H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 10,25 g/l  Butindiolis 1,4: 50 mg/l,  Rokafenolis N-10: 100 μl/l  Me sulfatai: 0,02 M (Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> arba FeSO<sub>4</sub>)  pH 8,5. Katodas – Cu</p>	Fe-W Ni-W Fe-Ni-W (19-31at.%W) [41]	35 mA/cm <sup>2</sup> Ni-W lydiniam 70 mA/cm <sup>2</sup> Fe-W lydiniam 65°C	Iš citratinių elektrolitų pavyko gauti geras trinares Fe-Ni-W dangas. Kieta, tolygi, gerai sukibusi danga. Fe-Ni pasižymi geriausiomis dangų savybėmis. Nusodinant pulsine srove, galima gauti didesnę W kiekį lydinyje, iki 35 at.%. Dangos storis 8 μm

<b>Elektrolito sudėtis, elektrodas</b>	<b>Lydiniai ir jų sudėtis, literatūra</b>	<b>Srovės tankis, temp.</b>	<b>Pastabos</b>
Ni <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O: 0,06 – 0,14 M Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,14 – 0,28 M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,5 M NH <sub>4</sub> Cl: 0,5 M NaBr: 0,15 M pH: 8,5. Katodas – Cu	Ni-12 at.%W [42]	10-100 mA/cm <sup>2</sup> 75°C	Gautos nanokristalinės dangos be didelių įtrūkimų, storos. Optimalus sodinimo srovės tankis 10 mA/cm <sup>2</sup> . Kristalitų dydis 12,08 at.% W–20 nm. Dangos storis 120 μm
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,265 mol/dm <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cit: 0,135 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>4</sub> Cit: 0,065 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 0,014 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub> : 0,4 mol/dm <sup>3</sup> NiSO <sub>4</sub> : 0,02 mol/dm <sup>3</sup> pH: 8,5. Katodas – Cu	Ni-20 at.%W Ni-12 at.%W [43]	70 mA/cm <sup>2</sup> 65°C	Iš citratinų elektrolitų lengviau gaunamos gryno nikelio dangos. Keičiant citratinio elektrolito ir Ni koncentraciją, galima reguliuoti sėdimo greitį. Gaunamos amorfinės nanokristalinės kietos dangos. Kristalitų dydis – 19,5 at.%W - 15 Å, 11,9 at.%W- 100Å
Ni <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O: 0,01-0,1 M Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,4 M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,25-0,6 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 25 g/l pH: 8. Katodas – Au	Ni-W (10-60 at.%W) [44]	5-15 mA/cm <sup>2</sup> 30-70°C	W kiekis lydinyje didėja, didėjant Cit <sup>3-</sup> koncentracijai. Cit <sup>3-</sup> koncentracija mažėja, didinant srovės tankį. Didinant srovės tankį mažėja įtrūkimai. Esant Ni <sup>2+</sup> koncentracijai iki 0,01M, blogos dangos. Didėjant temperatūrai W kiekis lydinyje beveik nekinta. Dangos storis 5,5 μm
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O: 0,2 M Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,4 M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 0,5 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : 0,5 M NH <sub>3</sub> : pH korekcijai (~ 1,2 M) pH: 9 – 9,5. Katodas – Cu	Ni-7sv.%W [45]	15 mA/cm <sup>2</sup> 70°C	Karbonatų pridėjimas į elektrolito tirpalą pagerina dangas. Esant karbonatams lydinių sėdimo greitis didesnis.
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O: 16,5 g/l Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 30 g/l Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O: 90 g/l pH: 4 – 8. Katodas – Cu	Ni-48%W [46]	5-100 mA/cm <sup>2</sup> 30-70°C	W sudėtis priklauso nuo: pH, srovės tankio, temp. Didinant šiuos parametrus, W kiekis lydinyje didėja. Didėjant W kiekiui lydinyje, mažėja kristalitų dydis. Optimaliausios sąlygos: pH 7, srovės tankis: 30-50 mA/cm <sup>2</sup> , temp. 50°C. Dangos storis >20 μm

## 1.4. Elektrocheminės korozijos tyrimo metodai

Paviršių korozines savybes galima įvertinti naudojant elektrocheminius korozijos tyrimo metodus. Darbe [47-49] trumpai aptarti elektrochemijos korozijos tyrimo metodai ir metodologija.

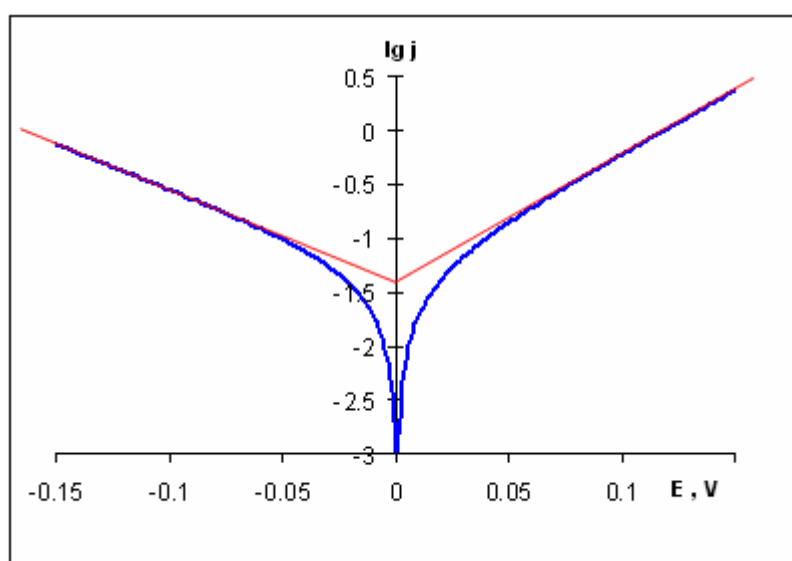
***Oksidacijos – redukcijos (pusiausvyrinio) potencialų metodas.*** Tai potencialas, kuris nustatomas arba apskaičiuojamas elektrocheminės reakcijos metu. Galima prognozuoti termodinamines metalų korozijos savybes, lyginant metalo elektrodų potencialų reikšmes su kitomis potencialų vertėmis (pvz. vandenilio jonų arba deguonies redukcijos potencialų vertėmis). Purbe diagramos (t.y. pusiausvyrinio potencialo priklausomybės nuo pH) naudojamos termodinaminio stabilumo prognozavimui. Dėl ištirpusio deguonies skystafazinėje korozijos terpėje, vertinant korozijos savybes, būtina atsižvelgti į vandenilio ir deguonies elektrodų potencialų priklausomybes nuo pH (vandens termodinaminio stabilumo diagrama). 1.6 skyriuje aprašomas grynų metalų korozinių savybių prognozavimas Purbe diagrama.

***Potencialo be srovės matavimai (korozijos potencialo matavimai).*** Nustatomas tiriamo (įmerkto į korozinės terpės tirpalą) ir palyginamojo elektrodų potencialų skirtumas. Ir potencialas, ir korozijos greitis priklauso nuo vienu metu vykstančių reakcijų greičių santykio: vandenilio skyrimosi ir metalo tirpimo (anodinė reakcija). Anodinio tirpimo srovę labiausiai apsprendžia elektrodo arba dangos cheminė sudėtis, o vandenilio skyrimosi viršįtampis priklauso nuo paviršiaus būvio, gavimo būdo, medžiagos struktūros. Paprastai, kuo korozinis potencialas yra teigiamesnis, tuo danga yra atsparesnė korozijai. Korozijos greitis šiuo metodu įvertinamas labai apytikriai.

***Poliarizacinių kreivių metodas.*** Elektrodo poliarizacija priklauso nuo anodinės ir katodinės reakcijų greičio, kurie priklauso nuo įvairių aplinkos

veiksmių (metalo jonų koncentracijos, ištirpusio deguonies ir kt.) arba paviršinių procesų (adsorbcijos, plėvelės susidarymo). Srovės tankio priklausomybė nuo potencialo leidžia nustatyti įvairių faktorių įtaką proceso greičiui. Potencialo priklausomybės nuo srovės logaritmo diagramoje (Evanso diagrama) pateikiama anodinės ir katodinės reakcijų poliarizacinės kreivės. Korozijos potencialas ir korozijos srovė nustatoma iš tiesinių sričių susikirtimo taško [50].

Korozijos parametrų nustatymas pavaizduotas 1 pav. Ekstrapoliuojant katodinės ir anodinės srities tiesines dalis iki jų susikirtimo, nustatoma korozijos srovė. Esant vandenilio depoliarizacijai (redukcijos reakcija yra vandenilio skyrimosi reakcija), potencialų reikšmės yra neigiamesnės ir metalas labiau linkęs koroduoti.



**1 pav.** Korozijos srovės nustatymo iš poliarizacinių kreivių pavyzdys [50], šiuo atveju  $E_{corr} = 0,0V$ ;  $lgj_{corr} = -1,4$

Metalo pasyvumo ir transpasyvumo sritis galima nustatyti iš potenciodinaminių (poliarizacinių) kreivių. Aktyvumo sričių nustatymui naudojami dideli potencialų skleidimo greičiai (iki 40 mV/s), o pasyvumo sričių nustatymui - maži (iki 2 mV/s)

***Pitingo susidarymo indukcijos laiko nustatymas.*** Medžiagos, esančios korozinėje terpėje, procesą gali lokalizuoti, pvz., sudaryti pitingą pasyviame sluoksnyje. Indukcinis laikas (po kurio ima vykti pitinginė korozija) nustatomas iš anodinės srovės tankio priklausomybės nuo laiko, esant pastoviam potencialui. Srovės tankis staigiai padidėja praėjus indukcijos laikui (susidarius pitingui).

Pitinginė korozija - tai ant metalo paviršiaus vykstantis lokalizuotos formos procesas, kurio metu susidaro įdaubos [51]. Ši korozija dažniausiai pasireiškia dėl: 1) defektų, atsiradusių ant apsauginės dangos ar oksido plėvelės; 2) dėl įtrūkimų, susidariusių po mechaninio ar cheminio poveikio. Tai viena pavojingiausių, sunkiai aptinkamų korozijos formų. Korozija vyksta labai greitai. Duobių augimas progresuoja vykstant autokatalitiniams procesams. Metalų tirpimas greitėja, esant vandenilio jonų ar anijonų pertekliui.

***Elektrocheminio impedanso spektroskopijos metodas.*** Paviršiaus neardantis metodas taikomas korozijos greičio, dangų, pasyvių sluoksnių tyrimui [52]. Tinka ir plonų metalinių bei nemetalinių apsauginių sluoksnių tyrimui. Šio metodo esmė – elektrocheminės sistemos atsako į kintamosios srovės ar įtampos poveikį tyrimas [53]. Tyrimo tikslas – nustatyti varžos, realios ir menamos, dalių priklausomybes nuo kintamosios srovės dažnio. Jei sistema išvedama iš pusiausvyros kintama srove, atsaku tampa įtampa (matuojama pilnutinė sistemos varža – impedansas), ir atvirkščiai – jei tarp elektrodų sukuriama potencialų skirtumas, atsaku tampa grandinėje tekanti srovė (matuojamas sistemos laidumas – admitansas). Naudojant mažų amplitudžių srovės bei įtampas, priklausomybė tarp jų yra tiesinė, t.y. jų santykis nepriklauso nuo amplitudės [54-57].

Paprastai elektrocheminė sistema sužadinama leidžiant per ją srovę, kintančią laike pagal sinuso dėsnį:

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t), \quad \omega = 2\pi f \quad (1.22)$$

$I_0$  – kintamos srovės amplitudė (modulis),  $f$  – dažnis,  $t$  – laikas.



Atsakas (darbinio elektrodo potencialo pokytis  $\Delta\varphi$ ) kinta laike tuo pačiu dažniu:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 \cdot \sin(\omega t + \alpha), \quad (1.23)$$

čia  $\Delta\varphi_0$  - potencialo kitimo amplitudė (modulis),  $\alpha$  - fazės postūmis tarp potencialo ir srovės kitimų.

Kaip matyti iš (1.22) ir (1.23) priklausomybių (žinant  $I_0$  reikšmę), elektrodo impedansas:

$$Z = \frac{\Delta\varphi(t)}{I(t)} \quad (1.24)$$

gali būti aprašomas impedanso moduliui

$$|Z| = \frac{\Delta\varphi_0}{I_0} \quad (1.25)$$

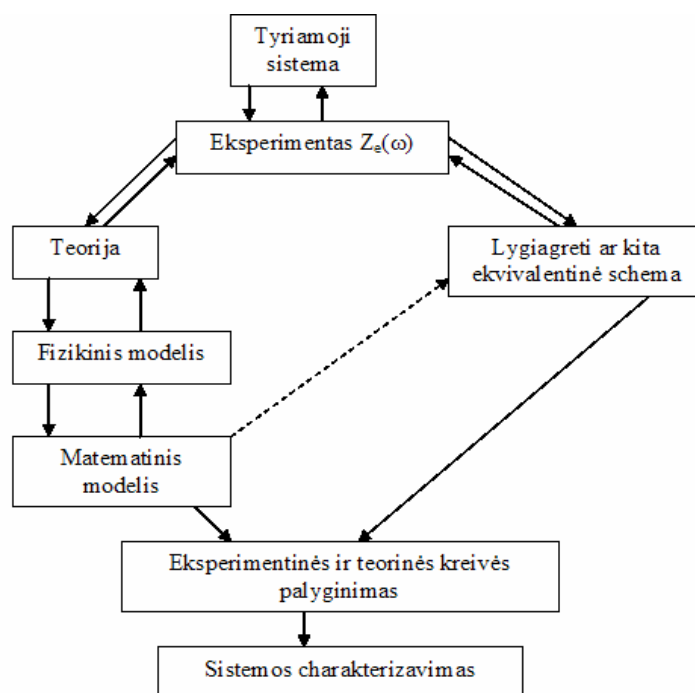
bei fazės postūmiui ( $\alpha$ ). Kadangi nuosekliai sujungtos talpa ( $C_s$ ) ir varža ( $R_s$ ), esant fiksuotam dažniui, taip pat vienareikšmiai išreiškiamos impedanso moduliui bei faze, tai bet kurios elektrocheminės sistemos impedansas (esant bet kuriam fiksuotam dažniui) gali būti aprašytas parametrais ( $R_s$ ) ir ( $C_s$ ) arba impedanso realia dalimi  $Z' = R_s$  bei menama dalimi  $Z'' = -(1/\omega C_s)$ . Šie parametrai taip susiję su impedanso moduliui ir faze:

$$|Z| = \sqrt{R_s^2 + (1/\omega C_s)^2}, \quad \operatorname{tg} \alpha = (\omega C_s R_s)^{-1} \quad (1.26)$$

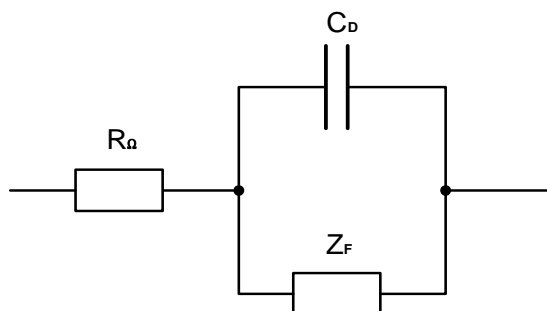
Naudojantis ekvivalentinėmis schemomis iš gautų duomenų apskaičiuojama krūvio perėjimo varža, atvirkščiai proporcinga korozijos srovei. EIS metodu gautų duomenų interpretavimas dažnai atliekamas naudojantis shema [58], pateikta 2 pav.

Realios elektrocheminės sistemos ekvivalentinė schema susideda iš elektrolito varžos ( $R_0$ ), dvigubojo elektros sluoksnio talpos ( $C_D$ ) ir elektrodinių reakcijų impedanso ( $Z_F$ ). Pastarasis dydis vadinamas faradėjiniu impedansu, nes yra sąlygojamas medžiagos pernešimo per fazių sąlyčio ribą. Idealiai poliarizuojamo elektrodo impedansas ( $Z_F = \infty$ ) sąlygojamas tik elektrolito varžos bei dvigubojo elektros sluoksnio talpos ir vadinamas

nefaradėjiniu impedansu. Elektrocheminės sistemos faradėjinis impedansas priklauso nuo elektrodinės reakcijos greitį apsprendžiančių stadijų: 1) krūvio pernešimo per fazių sąlyčio ribą; 2) medžiagos (ar medžiagų) adsorbcijos greičio; 3) adsorbuotos medžiagos kiekio priklausomybės nuo elektrodo potencialo; 4) difuzinių procesų (Varburgo impedansas); 5) vykstančių heterogeninių ar homogeninių cheminių reakcijų greičio (Gerišerio impedansas); 6) pasyvumo reiškinių [56, 57, 59].



**2 pav.** Mechanizmas, naudojamas apdoroti elektrocheminio impedanso spektrą ir gautus matavimų duomenis [58]



**3 pav.** Ekvivalentinė schema, modeliuojanti vykstančius procesus elektrocheminėje sistemoje

Jei elektrodinės reakcijos greitį apsprendžia tik lėtas krūvio pernešimas per fazių sąlyčio ribą, turime krūvio pernešimo viršįtampį. Atitinkamai:

$$Z_F = \frac{RT}{zFj_0} = R_p, \quad (1.27)$$

čia  $j_0$  – elektrocheminės reakcijos mainų srovės tankis.

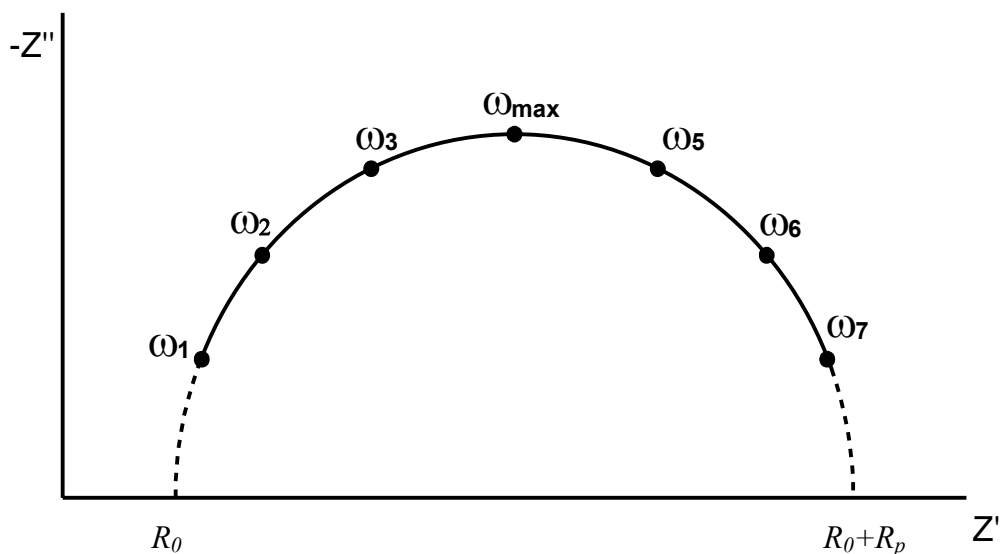
Kadangi šiuo atveju faradėjinis impedansas nėra kompleksinis dydis, jis vadinamas krūvio pernešimo varža ir žymimas  $R_p$ . Minėto tipo elektrocheminės sistemos ekvivalentinė schema sutampa su 3 pav. pavaizduota, tik vietoje neapibrėžto dydžio ( $Z_F$ ) atsiranda  $R_p$  (dydis, atvirkščiai proporcingas elektrodinės reakcijos mainų srovei). Reikia pažymėti, kad korozijos tyrimuose ši varža tapatinama su korozijos varža. Užrašant visą elektrocheminės sistemos impedansą, reikia atsiminti, kad du nuosekliai arba lygiagrečiai sujungti impedansai sumuojami atitinkamai [59]:

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}, \quad (1.28)$$

Krūvio pernešimo atveju galime išskirti realią ir menamą impedanso dalis:

$$Z' = R_0 + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_D^2 R_p^2}, \quad Z'' = -\frac{\omega C_D R_p^2}{1 + \omega^2 C_D^2 R_p^2} \quad (1.29)$$

Iš (1.29) pateiktų  $Z'$  ir  $Z''$  priklausomybių nesunkiai galime rasti labai paprastą impedanso analizės būdą: jei grafiškai atidėsime menamos impedanso dalies priklausomybę nuo realios dalies, esant įvairiems srovės dažniams, gausime pusapskritimą (4 pav.), kurį ekstrapoliuojant į begalinių dažnių sritį, atkertama  $R_0$  reikšmė, o ekstrapoliacija žemų dažnių link duoda  $R_0 + R_p$ .



**4 pav.** Elektrocheminės sistemos, kurioje elektrodinė reakcija apsprendžiama lėtu krūvio pernešimu per fazių sąlyčio ribą analizės kompleksinėje plokštumoje pavyzdys

Krūvio perėjimo varža (korozijos varža atvirkščiai proporcinga korozijos srovei) apskaičiuojama iš gautų duomenų naudojantis ekvivalentinėmis schemomis. Korozijos sistemos elektrocheminio impedanso duomenys aprašomi paprasta ekvivalentine schema, pavaizduotą 3 pav, tik vietoj dvigubojų elektros sluoksnio talpos įjungiamas pastovios fazės elementas (CPE). Čia pastovios fazės elementu (CPE) aprašomas „neidealus“ kondensatorius, modeliuojantis dvigubąjį elektrinį sluoksnį ir išreiškiamas formule [58]:

$$Z(\omega) = Z_0(j\omega)^{-n} \quad (1.30)$$

čia  $Z_0$  – CPE konstanta,  $\omega$  – kampinis dažnis (rad/s),  $j^2 = -1$  menamas vienetas,  $n$  – CPE eksponentė.

## 1.5. Tribokoroziniai tyrimai

Tribokorozinis sinergizmas – masės sumažėjimas, atsiradęs dėl nusidėvėjimo (trinties) ar kitų korozijos procesų metu [60]. Nusidėvėjimas – kontaktuojančių paviršių trintis, mechaniniai procesai, dėl kurių sumažėja medžiagos ilgaamžiškumas ir funkcionalumas. Nusidėvėjimas yra susijęs su trinties jėgomis, kurios priešinasi judėjimui.

4 pagrindinės charakteristikos, aprašančios trintį:

1. Jos kinta proporcingai jėgomis, statmenoms paviršiui ir kontaktui, proporcingumo koeficientas yra trinties koeficientas;
2. Jos nepriklauso nuo kontaktinio ploto tarp dviejų paviršių ;
3. Jos praktiškai nepriklauso nuo slydimo greičio;
4. Jos priklauso nuo medžiagos ir jos paviršiaus būvio.

Skiriami trys elementarūs nusidėvėjimo mechanizmai: adhezija, abrazija ir nuovargis. Korozijos aplinkoje atsiranda ketvirtasis mechanizmas: korozijos susidėvėjimas arba dar kitaip vadinama tribokorozija.

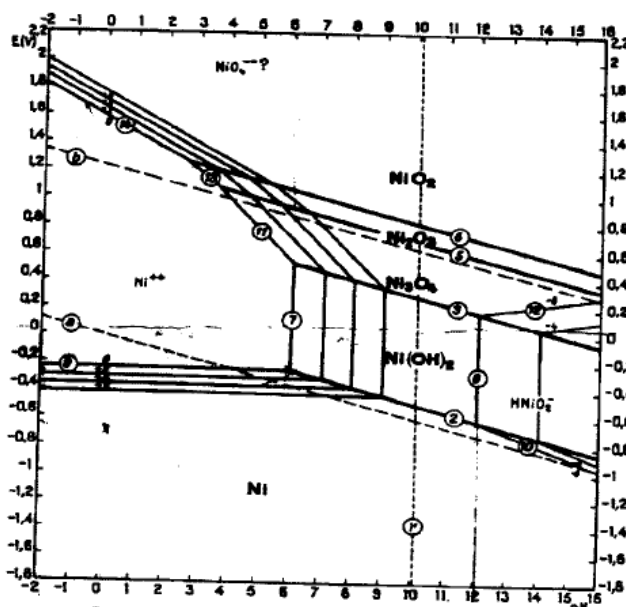
Tyrimams naudojama tribokorozijos tyrimo „pion-disc“ tipo sistema. Bandinys sukamas korozijos terpėje, o į jį tam tikra jėga spaudžiamas korundo rutuliukas. Šioje sistemoje tuo pat metu matuojami elektrocheminės korozijos parametrai - potencialo bei srovės kitimas, brėžiamos poliarizacinės kreivės, matuojamas elektrocheminis impedansas. Matavimų schema smulkiau aprašyta kitame skyriuje.

Didelis dėmesys skiriamas dangų atsparumo nusidėvėjimui ir atsparumo korozijos tyrimams [61]. Dangos, neatsparios nusidėvėjimui ir korozijai, daug greičiau suyra. Atliekami tribokoroziniai testai, norint nustatyti tribokorozinio sinergizmo problemą. Kompozicinės nanostruktūrizuotos Ni dangos su SiC pasižymi didesniu atsparumu korozijai ir trinčiai nei gryno Ni [62-63]. Fedizzi ir kt. [64] nustatė, kad elektrolitinio chromo dangų tribokorozinis sinergetinis efektas gali siekti 15%.

## 1.6. Ni, Co, ir Fe termodinaminės charakteristikos ir eksperimentiniai korozijos duomenys

Pusiausvyrinių potencialų priklausomybės nuo pH (Purbe diagramos) - tai termodinaminės virsmų diagramos. Elektrocheminė korozija priklauso nuo vykstančių reakcijų greičių santykio – katodinės reakcijos (pvz. vandenilio skyrimosi arba  $O_2$  redukcijos) ir anodinės reakcijos – Me tirpimo. Kiekviena elektrocheminė reakcija vyksta esant tam tikrai poliarizacijai, todėl realiose sistemose elektrocheminė korozija vyksta kitaip nei turėtų vykti pagal Purbe diagramas.

*Ni elektrocheminė korozija.* Kaip matyti iš pateiktų literatūroje [65] Ni Purbe diagramų (5 pav.), Ni paviršiuje gali susidaryti netirpių oksidų plėvelės, apsaugančios jį nuo korozijos neutraliuose ir silpnai šarminiuose tirpaluose. Ni pasyvacija rūgštiniuose ar labai šarminiuose tirpaluose vyksta net ir esant neigiamiems potencialams (neigiamesniems nei  $-0,8$  V). Įrodyta, kad Ni pasyvacija vyksta tirpaluose, kuriuose nėra chlorido jonų. Tyrimu metu nustatyta, kad metalinis Ni, yra mažiau atsparus korozijai stipriai rūgščiuose ir labai šarminiuose tirpaluose.



5 pav. Ni/H<sub>2</sub>O sistemos Purbe diagrama, 25°C [65]

Ni paprastai yra stabilus neutraliuose ar silpnai šarminiuose tirpaluose net ir esant oksiduotoms formoms. Praskiestoje azoto rūgštyje Ni sparčiai koroduoja; pridėjus sieros ar HCl rūgštis – korozija sulėtėja, o koncentruotoje azoto rūgštyje korozija nevyksta.

Ni elektrocheminių nanokristalinių dangų korozija rūgštiniuose fosfatiniuose tirpaluose, turinčiuose  $\text{NO}_2^-$  jonų buvo tiriama potenciostatiniu ir impedanso spektroskopijos metodais [66]. Ni tirpimo ir pasyvacijos procesus ant paviršiaus lemia nitrito redukcijos reakcija. Nesant  $\text{NO}_2^-$ , korozijos katodinę reakciją apsprendžia vandenilio skyrimasis, o anodinį Ni tirpimą stabdo susidarantys paviršiuje NiOH ir Ni(OH)<sub>2</sub>.

Rashwan ir kt. [67] darbai parodė, kad chloracto rūgštis tirpaluose Ni korozijos greitis didėja, mažinant pH, didinant inhibitorių ar rūgštis koncentraciją.

Ni elektrodo korozijos tyrimai buvo atlikti šarminiuose (pH 11) izocianatiniuose, tiocianatiniuose ir selenocianatiniuose tirpaluose (0,05 M  $\text{XCN}^- + 0,1\text{M KNO}_3$ , (kur X – O, S, Se) [68]. Formuojasi Ni komplekso jonai, stabdantys Ni pasyvaciją. Elektrodo paviršiui turi įtakos  $\text{SCN}^-$  ir  $\text{SeCN}^-$  jonai ir visa tai daro įtaką elektrocheminei  $\text{CO}_2$  susidarymo reakcijai. Pastebėta, kad Ni/ $\text{SeCN}^-$  yra nestabilus ir skyla į koloidinį seleną. Nustatyta, kad padengto seleno Ni elektrodo potencialai yra neigiamesni nei Ni/ $\text{OCN}^-$  sistemoje. Priešingai,  $\text{CO}_2$  susidarymo Ni/ $\text{SCN}^-$  sistemoje nebuvo įmanoma išmatuoti, galbūt dėl paviršiuje susidariusio nikelio sulfido. Ni/ $\text{SCN}^-$  ir Ni/ $\text{SeCN}^-$  sistemose. IR spektrų analizės metu nustatyta, kad susidaro ploni Ni( $\text{SCN}$ )<sub>2</sub> ir Ni( $\text{SeCN}$ )<sub>2</sub> sluoksniai.

[69] darbe elektronusodintos nanokristalinės ir polikristalinės nikelio dangos. Tyrimai atlikti poliarizacinės varžos ir potenciodinaminės poliarizacijos elektrocheminiais metodais, neutraliame 3,5% NaCl + 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. Gauti duomenys lyginami su amorfiniu nikeliumi. Nustatyta, kad šiame tirpale nanokristalinis Ni pasyvuojasi, priešingai nei amorfinis. Nanokristalinio Ni potencialų vertės yra 200 mV teigiamesnės, nei polikristalinio Ni. Atlikti tyrimai rūgštiniuose tirpaluose parodė, kad

nanokristalinio Ni korozijos srovės tankis ir korozijos greitis yra didesni už polikristalinio ar amorfinio nikelio.

Buvo atlikta ant Ni esančių pasyvių sluoksnių, susidarančių boratiniame tirpale, kuriame yra halogenido anijonų, analizė [70]. Buvo tiriamas  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ir  $\text{I}^-$  anijonų agresyvus poveikis Ni elektrodui  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  tirpale. Nustatyta, kad mažesnės anijonų koncentracijos Ni pasyvacijai įtakos neturi. Didėjant anijonų koncentracijai deguonies išsiskyrimo srityje nustatyti potencialo svyravimai. Šios pasyvacijos priežastimi taip pat gali būti anodinės srovės ir/ar  $\text{OH}^-$  anijonų įtaka. Didinant anijonų koncentraciją, pasireiškia pitinginė korozija. Keliant temperatūrą pastebėta, kad korozijos potencialai neigiamėja. Tačiau didinant tirpalo pH potencialo reikšmės teigiamėja, o tai stiprina pasyvacinio sluoksnio susidarymą.

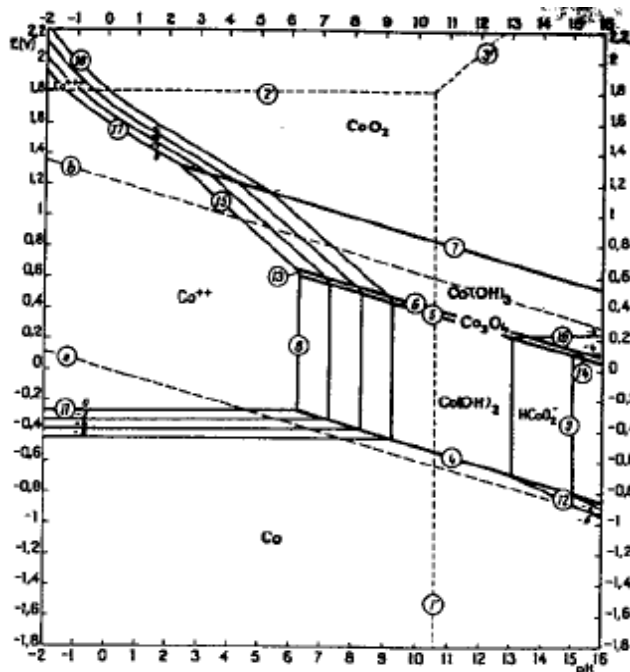
Darbe [71] buvo tiriama nikelio anodinė oksidacija ir oksidinių sluoksnių susidarymas boratiniuose tirpaluose. Nustatyta, kad susidaręs dvigubo elektros krūvio sluoksnis stabdo anodinį tirpimą ir oksidinių sluoksnių formavimąsi, susidarius oksido sluoksnio barjerui, didėja tiesinis potencialas. Oksidinių sluoksnių susidarymo greitis didėja, didinant srovės tankį ir borato anijonų koncentraciją, o didinant tirpalo pH ir keliant temperatūrą oksidinių sluoksnių susidarymo greitis mažėja, potencialų vertės neigiamesnės.

Ni atskirų monokristalų – (100), (110) ir (111) struktūros – anodinio tirpimo rūgštiniuose fluorido tirpaluose tyrimai ( $25^\circ\text{C}$ ) aprašyti [72] darbe. Nustatyta, kad aktyvus anodinis Ni kristalų tirpimo greitis keičiasi tokia seka:  $V_{(100)} > V_{(110)} > V_{(111)}$ . Fluorido jonai Ni tirpimui įtakos neturėjo.

Buvo tiriamas nikelio tirpimas ir korozinės savybės rūgštiniuose tirpaluose, kuriuose yra vandenilio sulfido ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [73]. Gauta, kad Ni tirpimas priklauso nuo: 1) nikelio sulfido sluoksnio susidarymo ant elektrodo paviršiaus ir 2) stiprėjančio  $\text{H}_2\text{S}$  poveikio. Ant elektrodo paviršiaus susidarius sulfido sluoksniui, anodinės nikelio srovės yra mažesnės, nes susidaręs nikelio sulfido sluoksnis trikdo korozijos vyksmą. Sulfidinis sluoksnis susidaro didinant tiek tirpalo pH ir  $\text{H}_2\text{S}$  koncentraciją.



**Kobalto elektrocheminė korozija.** Kaip ir metalinio nikelio, kobalto korozinis atsparumas ir pasyvumas nekompleksiniuose tirpaluose priklauso nuo tirpalo pH ir susidarančių oksidų (6 pav. pateikta Purbe diagrama).



6 pav. Co/H<sub>2</sub>O sistemos Purbe diagrama, 25°C [65]

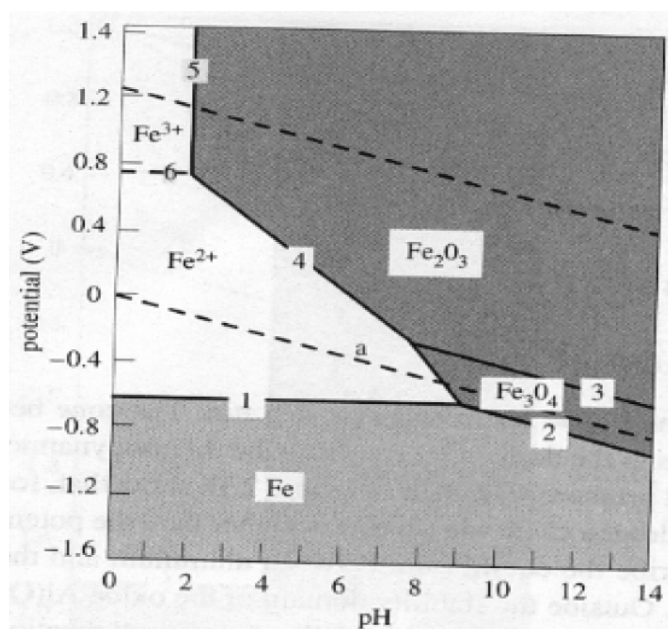
Kobaltas nekoroduoja neutraliuose ir šarminiuose tirpaluose, kuriuose nesudaro oksidiniai produktai, mažiau koroduoja rūgštiniuose tirpaluose, kuriuose taip pat nesudaro oksidiniai produktai. Smarkiai pasyvuojasi rūgštiniuose, ir labai šarminiuose tirpaluose, susidarant oksidams. Neutraliuose ir nedaug šarminiuose tirpaluose susidaręs apsauginis sluoksnis stabdo koroziją.

Publikuotų darbų, skirtų metalinio kobalto korozijai, praktiškai nėra. Darbe [74] buvo tiriama Co korozija 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, 25°C temp. Šiame tirpale Co nesipasyvuoja. Nustatyta, kad gryno Co korozijos potencialas apie – 370 mV. Korozijos srovės tankis 0,2 mA/cm<sup>2</sup>, o krūvio pernešimo varža 43 Ω.

**Geležies elektrocheminė korozija.** 7 pav. pateikta geležies Purbe diagrama (25°C) [74]. Buvo apskaičiuota, atsižvelgiant į susidariusius

korozinius  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ir  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  produktus ir kuomet tirpių dalelių  $\text{Fe}^{2+}$  ir  $\text{Fe}^{3+}$  koncentracijos yra  $10^{-6}$  mol/l.

Kadangi Fe, kaip ir kitų geležies grupės metalų, pusiausvyrinis potencialas yra neigiamesnis už vandenilio jonų redukcijos potencialą, ji gali reaguoti su vandenilio jonais rūgštinėje ir neutralioje aplinkoje  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ , t.y. korozija gali vykti esant vandenilio depolarizacijai. Iš diagramos matyti, kad rūgštinuose tirpaluose vyksta geležies tirpimas, o šarminiuose tirpaluose, vykstant reakcijai su hidroksilo jonais, susidaro pasyvus ir praktiškai netirpus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ir  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sluoksnis. Labai šarminiuose tirpaluose vėl ima vykti Fe tirpimas susidarant feratui  $\text{HFeO}_2^-$ .

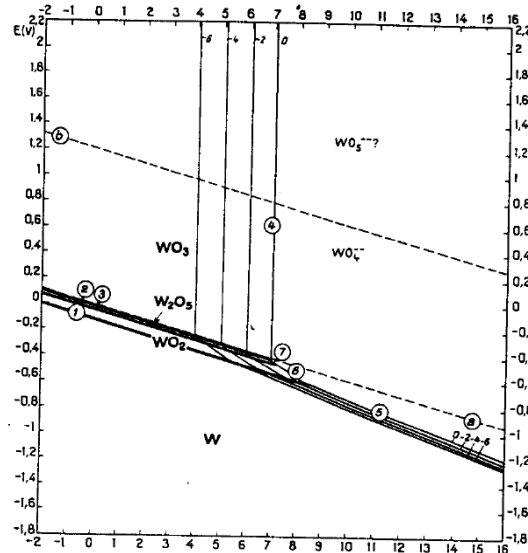


7 pav. Fe/H<sub>2</sub>O sistemos Pourbe diagramos fragmentas, 25°C temp

### 1.7. Volframo ir jo lydinių su geležies grupės metalais elektrocheminė korozija

Kaip matyti iš volframo Pourbe diagramos, pateiktos 8 pav. [65], W pasyvuojasi rūgščiuose tirpaluose (pH < 4), susidarant  $\text{WO}_3$ . Šarminiuose tirpaluose volframas gali reaguoti su  $\text{H}_2\text{O}$ , išskirti  $\text{H}_2$  bei tirpti ir sudaryti

$\text{WO}_4^{2-}$  jonus. Tačiau šarminiuose tirpaluose W koroduoja tik esant palyginti mažiems srovės tankiams. Jei anodinės srovės tankis siekia 800 - 1750  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , volframas tampa pasyvus.



8 pav.  $\text{W}/\text{H}_2\text{O}$  sistemos Pourbe diagrama,  $25^\circ\text{C}$  temp

**Dvi- ir trikomponenčių Ni lydinių su W korozijos tyrimai.** Literatūroje yra priešaringi duomenys apie Ni-W lydinių korozines savybes. Gryno Ni ir amorfinės nanokristalinės struktūros Ni-W lydinių, nusodintų iš citratinio tirpalo, korozinės savybės 0,5M NaCl tirpale palygintos [75] darbe. Nustatyta, kad Ni-W lydinio korozinis potencialas yra žymiai neigiamesnis, o korozijos srovės tankis daug didesnės nei gryno nikelio. Nenustatyta aiškios koreliacijos tarp lydinio sudėties ir korozinių parametrų. Tuo tarpu [76] darbe teigiama, kad, tik esant mažam W (apie 5 at.%) kiekiui lydinyje, atsparumas korozijai didėja. Taip pat nurodoma, kad dangos kaitinamos iki  $700^\circ\text{C}$  pasižymi didesniu atsparumu korozijai, pasyvuojasi.

Darbe [77] buvo tirtos dvinarių ir trinarių Ni-W ir Ni-Fe-W lydinių ant Cu ir Fe pagrindo korozinės savybės. Ni-W lydinių atsparumas korozijai didėja, kai W kiekis dangoje didėja iki 7,5 %, o po to – mažėja. Trinarių Ni-Fe-W lydinių atveju korozinis atsparumas didėja iki 9,2 at.%W, toliau didinant W kiekį lydinyje, atsparumas mažėja. Tačiau pažymima, kad dėl selektyvaus geležies tirpimo nuo paviršiaus trikomponenčių lydinių korozijos varža yra

mažesnė nei dvikomponenčių. Ni-W lydiniai atsparūs korozijai dėl selektyvaus Ni tirpimo ir volframo oksidų susidarymo. Todėl tokie lydiniai gali pasyvuotis.

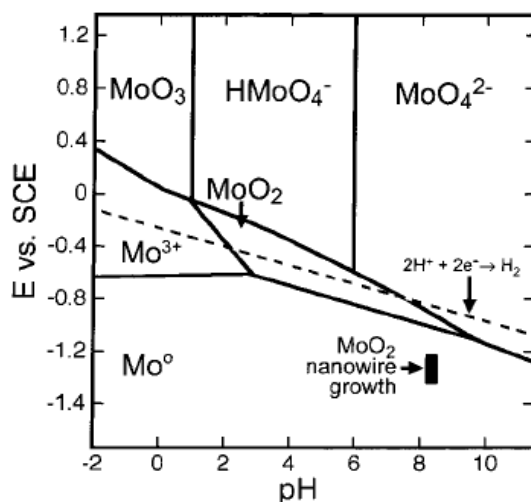
Darbe [78] buvo tiriamos korozinės W lydinių, elektrochemiškai nusodintų iš citratinio amoniakinio elektrolito, skirtingose temperatūrose. Nustatyta, kad esant lydinyje 18 sv.%W, lydinio korozinis atsparumas yra geras, ir, didinant temperatūrą, korozinis atsparumas taip pat didėja. Lydinį pakaitinus iki 400 - 500°C temperatūros, iš jo pasišalina kai kurios priemaišos (pvz. vandenilis), o struktūra išlieka nanokristalinė, ir antikorozinės savybės pagerėja – sumažėja korozijos srovė. Tai galima paaiškinti tuo, kad aukštesnėse temperatūrose pasišalinus vandeniliui, sumažėja vidiniai įtempimai. Padidinus W kiekį lydinyje iki 35 sv.% korozinės savybės negerėja. Kai volframo kiekis lydinyje yra > 55 sv.%, šie lydiniai tampa neatsparūs korozijai.

***Co-W lydinių lydinių korozijos tyrimai.*** Darbe [79] buvo tiriama anglies ir volframo kiekio įtaka Co-W-C lydinių korozijai 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, 25°C temperatūroje. Nustatyta, kad C ir W lydinių korozijos srovės tankis tampa mažesnis palyginti su grynu Co. Kai pasyvacijos zonoje susidaro metalų oksidai, srovės tankis nebepriklauso nuo potencialo, tačiau išlieka labai aukštas apie 50 mA/cm<sup>2</sup>, t.y. šie lydiniai praktiškai nesipasyvuoja. Korozinės savybės labiausiai priklauso nuo lydinio sudėties. Gautų Co-W lydinių korozijos srovės tankis keturis kartus mažesnis nei grynojo Co, o korozijos potencialas yra teigiamesnis palyginti su gryno kobalto. Kai korozijos greičių skirtumai nėra labai dideli, šiuos lydinius galima naudoti ilgaamžiuose mikrotechnikos komponentuose.

Taip pat [39] darbe tirta Co-W lydinių, elektrochemiškai nusodintų iš citratinio elektrolito, sudėties ir struktūros įtaka korozinėms lydinio savybėms. Patvirtinta, kad Co-W dangos turi aukštą korozinę varžą, kuri nežymiai mažesnė nei elektrochemiškai nusodintų chromo dangų. Kai Co-W lydiniai nusodinami esant srovės tankiui nuo 1 iki 3 A/dm<sup>2</sup>, gaunami mažesni korozijos srovės tankiai.

## 1.8. Molibdeno ir jo lydinių su geležies grupės metalais elektrocheminė korozija

Apie molibdeno elektrochemines savybes galima spręsti iš Purbe diagramos, kuri pateikta 9 pav. [65]. Diagramoje aprašoma Mo/H<sub>2</sub>O sistema, 25°C temperatūroje. Kai tirpale nėra jokių kompleksadarių, rūgščiuose tirpaluose molibdenas pasidengia MoO<sub>2</sub> arba aukštesniųjų oksidų, korozijai atsparia plėvele. Šarminiuose tirpaluose molibdenas gali reaguoti su H<sub>2</sub>O ir išsiskirti H<sub>2</sub> bei sudaryti MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonus. Šarminiuose tirpaluose Mo koroduoja. Pasyvacija vyksta, kai anodinės srovės tankis daugiau nei 1200 mA/cm<sup>2</sup>, stipriai šarminėje aplinkoje formuojasi Mo oksidai. MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> stabilus neutraliuose (pH 6,5-6,8) tirpaluose.



9 pav. Mo/H<sub>2</sub>O sistemos Purbe diagrama, 25°C temp

Koroziniai tyrimai, atlikti rūgštinėje, šarminėje ir neutralioje terpėse, [80] parodė, kad Mo atsparus korozijai HCl, metalo tirpimas pradeda vykti dėl besiformuojančių  $\text{Mo}^{5+}$  ir  $\text{Mo}^{6+}$  oksidų ant paviršiaus. Mo elgsena NaOH tirpale yra kitokia nei rūgštinėje terpėje. Pakeitus tirpalo sudėtį, pridėnant NaCl, pradeda vykti deguonies skyrimosi reakcija. Srovės reikšmės nustatytos antroje pasyvacijos zonoje (2300 mV), priimti pakeitimai 0,1 M HCl < 0,1 M HCl + 3,0 M NaCl < 0,1 M NaOH + 3,0 M NaCl < 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 3,0 M NaCl << 3,0 M NaCl. Susidarius labai ploniems  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  ir  $\text{MoO}_2$  sluoksniams, pradeda vykti pasyvacija. Transpasyvacija vyksta formuojantis  $\text{MoO}(\text{OH})_2$ , o pridėnant NaCl, pradeda formuotis  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  oksidai. Srovės pasikeitimai atsiranda dėl susidariusių plonų, neapsaugomų sluoksnių: rūgštinėje terpėje susidarant  $\text{HMoO}_4^-$ , o šarminėje  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Susidarius  $\text{HMoO}_4$  arba  $\text{MoO}_4^{2-}$  jonams, jie pradeda veikti kaip inhibitoriai, atstatantys oksidų paveiktą paviršių.

Metalinio Mo korozijos tyrimai vandeniniuose tirpaluose [81] parodė, kad molibdenas greitai koroduoja tiek vandeniniuose tirpaluose, kuriuose yra ištirpusių  $\text{O}_2$  molekulių, tiek ir tirpaluose, iš kurių deguonis pašalintas. Metalo paviršius yra visuomet padengtas pasyvacine  $\text{MoO}_2$  plėvele, į kurios sudėtį dar įeina nedideli  $\text{MoO}_3$  ir  $\text{Mo}(\text{OH})_3$  kiekiai. Ši plėvelė yra daug kartų stabilesnė rūgščiuose, nei neutraliuose ar šarminiuose tirpaluose.

***Ni-Mo lydinų korozijos tyrimai.*** Pažymima, kad metalurginiai Ni-Mo lydiniai yra atsparūs HCl ir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  redukciniomis sąlygomis nuo kambario temperatūros iki aukštesnės nei elektrolito virimo temperatūra [82]. Tam tikri korozijos tyrimai atlikti ir dalyvaujant VU CHF Fizikinės chemijos katedrai [52, 83]. Buvo tiriami skirtingos sudėties Ni-Mo lydiniai, elektronusodinti iš pirofosfatinio elektrolito ir elektrolitinis Ni, nusodintas iš pirofosfatinio elektrolito [35]. Koroziniai tyrimai atlikti elektrocheminio impedanso ir voltamperometriniais metodais. Nustatyta, kad Ni-Mo lydiniai, kuriuose Mo < 12 at.%, mažiau atsparūs korozijai, lyginant su Ni. Morfologijos bei struktūros nevienalytiškumas gali būti pagrindinė priežastis dėl korozinių

savybių skirtumo. Be to, nustatyta, kad korozijos mechanizmas priklauso nuo Mo kiekio lydinyje: kai Mo < 6-8 at.%, korozija vyksta vienodai visame lydinio paviršiuje; kai Mo kiekis padidėja, bet neviršija 16-18 %, vyksta pitinginė korozija; abiem minėtaisiais atvejais korozijos metu lydinio paviršiaus sudėtis nesikeičia. Tačiau esant didesnėms Mo koncentracijoms lydinyje, korozijos metu vyksta Ni tirpimas, bei MoO<sub>2</sub> susidarymas paviršiuje.

Darbe [84] buvo tiriamas NiMo<sub>15</sub>Cr<sub>15</sub> (84,8% Ni ir 15% Cr) lydinys ir Cr bei Mo įtaka nikeliuotų lydinių pasyvuojančiom charakteristikom 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. Nustatyta, kad Cr ir Mo lydiniuose lėtina pagrindo tirpimą, nors chromas palengvina jo paviršiaus pasyvaciją, o Mo sunkina. Ni-Cr-Mo lydinys (NiCr<sub>15</sub>Mo<sub>15</sub>) yra pasyvus, kuomet potencialo vertė -0,822 V. Atlikti matavimai rodo, kad visame potencialų nurodytame intervale pasyvuojantis sluoksnis yra prisodrintas Cr ir Mo, mažai Ni, o pats lydinys pagal atsparumą korozijai žymiai viršija pasyvų Ni ir artimas pasyviam Cr ir Mo. Priklausomai nuo potencialo NiCr<sub>15</sub>Mo<sub>15</sub> lydinio pasyvumas pasiekiamas įvairiais būdais. Mo potencialų vertės neigiamiausios, vyksta pasyvacija. Lydinio anodinė poliarizacinė potenciostatinė kreivės forma būdinga lydiniams, kuriuose Mo siekia nuo 10 iki 15 sv.%. Lydinio korozijos potencialas (E<sub>kor</sub>) artimas 0,0 V, o tai yra gryno nikelio tirpimo srityje. Anodinės srovės maksimumas siejamas su pradiniu lydinio aktyviu tirpimu, kuris pamažu pereina į pasyvią būseną [82].

Taip pat buvo tiriami trinariai Ni-Cr-Mo lydiniai [85]. 25at.%Mo lydinio korozijos greitis rūgštyse H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, HCOOH buvo mažas ir panašus kai Mo kiekis 28,5 at.%. Ni ir Mo yra atsparūs korozijai redukciniėje aplinkoje, o Ni ir Cr – oksidaciniėje. Visų tirtų lydinių, turinčių nikelio, bendras korozijos greitis HCl tirpaluose buvo didesnis nei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Lydiniai, kurių sudėtyje Mo kiekis 25at.% buvo atsparūs įtrūkimams verdančiuose rūgštiniuose ir 45% MgCl<sub>2</sub> tirpaluose.

***Co ir Mo lydinių koroziniai tyrimai.*** Darbe [86] buvo atlikti lydinių koroziniai tyrimai elektrocheminio impedanso metodu. Iš gautų duomenų

nustatyta, kad geriausiomis korozinėmis savybėmis pasižymi lydiniai, nusodinami iš didesnių hidropirofosfito koncentracijų, kuomet Mo kiekis lydinyje  $23 \pm 2$  at.% ir P kiekis iki 1,5 at.%.

Darbe [87] tiriamas amorfinis Co-Mo-B lydinys voltamperometrijos metodu. Mo ir Co sudėtis koreguojama, keičiant Na molibdato ir kobalto sulfato kiekį tirpale. Vandenilio skyrimasis mažinamas pridedant Na 1-dodecylsulfato. Co-Mo lydinių koroziniai parametrai panašūs į Co-W elgseną. Atsparumas korozijai didėja susidarant Co (III) oksido sluoksniui neutraliuose tirpaluose, o rūgščioje terpėje - MoO<sub>3</sub> sluoksniui arba formuojantis molibdato rūgščių kompleksams.

Šiame darbe [88] tiriamos Mo ir W lydinių elektrocheminės korozijos charakteristikos, jų mechaninis atsparumas. Tyrimai atlikti 3,5% NaCl tirpale, 20°C ir 50°C temperatūroje. Koroziniai parametrai priklauso nuo: 1) mikrostruktūros; 2) besiformuojančių pasyvių sluoksnių; 3) krūvio pernešimo greičio repasyvacijos ir depasyvacijos metu; 4) lydinio sudėties. Buvo nustatyta, kad lydiniai labiau atsparesni, susidarant mažesniai karbidų kiekiui, mechaniniu būdu tiriant šiuos lydinius, mažėja korozinis atsparumas. Sulyginus lydinius, aiškiai buvo matyti, kad, formuojantis chromo karbidams, pridėjus Mo, pradeda formotis ir Mo karbidai. Antrinių karbidų susidarymas priklauso nuo Mo ir W tirpumo ant Co paviršiaus. Mo atominė masė (94,94 g) dvigubai mažesnė, palyginti su W atomine mase (183,84 g). Nustatyta, kad Mo pridėjimas didina korozijos atsparumą ant Co pagrindo. Taip pat vyksta antrinių karbidų susidarymas. Matricos dydis, jos formavimasis, turi taip pat didelės įtakos korozijai.



## 2. EKSPERIMENTŲ METODIKA

### 2.1. Reagentai, tirpalai, elektrodai

Visi naudoti cheminiai reagentai buvo (p.a. „Lach-Ner“, Čekija) analizinio grynumo. Elektrolitai buvo ruošiami distiliuoto vandens pagrindu.

Elektrocheminis nusodinimas ir koroziniai tyrimai atlikti naudojant įprastinę trijų elektrodų sistemą. Darbiniai elektrodai buvo gaminami iš atitinkamos metalų vielos (grynumas 99,9%), kurių skersmuo nuo 1 iki 2 mm. Nereikalingas paviršius buvo izoliuojamas terminiu plastikumu. Palyginamuoju elektrodu naudotas Ag/AgCl elektrodas sočiame KCl tirpale, pagalbinis – platinos elektrodas. Visos potencialų vertės pateikiamos standartinio vandenilio elektrodo atžvilgiu.

Elektrodas prieš matavimus buvo mechaniškai poliruojamas, praplaunamas, dekapiruojamas konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Visi matavimai (jei nenurodyta kitaip) atlikti kambario temperatūroje (20 ± 2°C).

### 2.2. Elektrocheminis nusodinimas. Elektrocheminiai matavimai

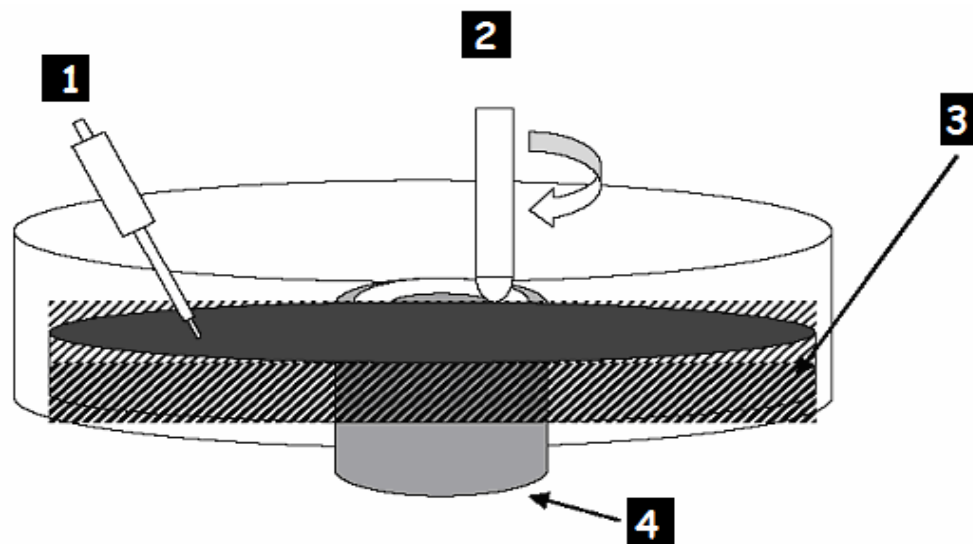
Pagrindu buvo panaudotos metalurginiu būdu gautos atitinkamų metalų vielos. Prieš nusodinant W arba Mo lydinį, sukibimui pagerinti ant jų buvo nusodinamas plonas Ni sluoksnis iš NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 240g/l + HCl 80 g/l; nusodinimo laikas 1 minutė. Po to volframo lydiniai elektrochemiškai buvo nusodinami iš citratinių-amoniakinių elektrolitų esant 70°C temperatūrai bei optimaliam srovės tankiui. Terpės temperatūra buvo palaikoma Memmert (Vokietija) termostatu. Reikiamas W lydinys buvo nusodinamas optimaliomis sąlygomis. Nusodinimo laikas buvo parenkamas taip, kad būtų gaunama ne plonesnė nei 10 μm danga (nusodinimo laikas paprastai neviršijo 2 val.). Ni-Mo lydiniai buvo gaunami iš pirofosfatinių-amoniakinių elektrolitų kambario temperatūroje.

Elektrocheminiams matavimams naudotas universalus potenciostatas /galvanostatas AUTOLAB302; poliarizacinių kreivių nustatymui metalų ir lydinių nusodinimui galvanostatinėmis sąlygomis bei potencialo be srovės matavimams naudota šiam prietaisui skirta programa GPES, o elektrocheminio impedanso spektro užrašymui – prietaiso programa FRA. Paviršiaus morfologija buvo tiriama skenuojančiu mikroskopu JEOL, o lydinių sudėtis kontroliuojama EDS metodu.

Elektrocheminio impedanso tyrimai atlikti kambario temperatūroje 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpaluose (jei nenurodyta kitaip). Matavimai atlikti 8000 – 50 mHz dažnių srityje. Potencialui nusistovėti pakanka 5 minučių.

### **2.3. Tribokorozijos tyrimo metodas**

Šiuo metodu buvo įvertinamas trinties poveikis lydinių korozijai. Tribokorozijos ir elektrocheminio impedanso tyrimams naudotas Pion tipo sukamojo disko tribometras, markė FALEX. Korozinio potencialo matavimams universalus potenciostatas EG&G, modelis 273A, ir programinė įranga ZView. Tyrimai atlikti kambario temperatūroje 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> naudojant įprastinę trijų elektrodų sistemą. Darbinis elektrodas – elektrocheminiu būdu gauti lydiniai, nusodinami ant poliruotos 20x30x3 mm stačiakampės plokštelės, pritvirtintos ant cilindrinio laikiklio (dangos storis ne mažesnis nei 10 μm). Palyginamuoju elektrodu buvo naudojamas Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrodas, kuris dedamas kuo arčiau disko (apie 2 cm nuo trinamos zonos). Šio palyginamojo elektrodo potencialas yra 670 mV vandenilio elektrodo atžvilgiu. Pagalbiniu elektrodu naudotas platinuoto titano tinklelis. Tribologiniai matavimai buvo atliekami veikiant 5 N spaudimo jėgai, kai disko sukimosi greitis 120 aps/min.



**10 pav.** Tribometro veikimo principas. 1 – palyginamasis elektrodas, 2 – pion (sukamasis) diskas, 3 – pagalbinis elektrodas, 4 – cilindrinis laikiklis (į kurį įstatomas darbinis elektrodas)

Matavimų schema parodyta 10 pav. Elektrodas įstatomas į cilindrinę celę, pagamintą iš polimero su pritaikyto diametro kiauryme viduje. Tiriama tik viršutinė plokštelės dalis, naudojamo elektrodo kraštai padengiami specialiu polimeru, kad būtų užtikrintas sandarumas ir izoliuotas nedarbinis paviršius. Tiriamos plokštelės plotas 4-6 cm<sup>2</sup>. Celė įstatoma į laikiklį horizontalioje padėtyje, mechaniniu būdu kontroliuojamas reikalingas tiriamojo elektrodo aukštis. Kompiuterinės programos pagalba sukamasis diskas leidžiamas žemyn ir nusistovi, kuomet yra pasiekama nustatyta spaudimo jėga. Besisukančio disko skersmuo yra 3,5 mm, o šiurkštumas daugiau nei 0,1 μm.

Buvo matuojami elektrodo potencialas ir elektrocheminis impedansas. Matavimai atlikti 6000 – 10 mHz dažnių srityje. Matavimai buvo atliekami prieš įjungiant tribometrą, įjungus ir išjungus tribometrą, pagal 3 lentelėje nurodytą seką.

*3 lentelė. Korozinių parametų matavimo seka*

<b>Nr</b>	<b>Matuojamas parametras</b>	<b>Matavimo laikas</b>	<b>Tribometro padėtis</b>
1	Potencialas	10 min	Išjungtas
2	Elektrocheminis impedansas		Išjungtas
3	Potencialas	10 min	Išjungtas
4	Elektrocheminis impedansas		Išjungtas
5	Potencialas	60 min	Išjungtas
6	Potencialas	60 min	Išjungtas

Tiriamo paviršiaus morfologijos buvo nustatytos SEM nuotraukos prieš įjungiant tribometrą ir po metalo dilimo, naudojant LEO 435VP skenuojantį elektroninį mikroskopą.

### **3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS**

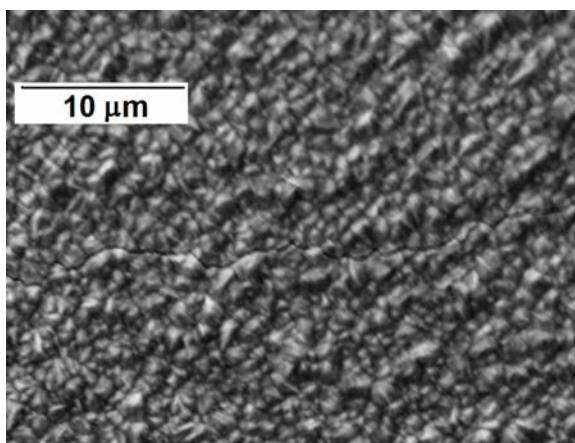
#### **3.1. Metalų ir jų lydinių paruošimas korozijos tyrimams**

Elektrochemiškai nusodintų lydinių ir metalurginiu būdu gautų medžiagų korozijos greičiai gali skirtis iki 10 kartų. Tokį didelį korozijos greičių skirtumą gali lemti nepusiausvyrinė gaunamų dangų struktūra. Elektrocheminėms dangoms būdingi nanomatmenų dydžio susiformavę nanokristalitai (didelė masės dalis koncentruojasi tarpkristalitinėje erdvėje). Vandens skiriamosios viršvįtampis priklauso nuo paviršiaus būvio ir tai lemia metalo ar lydinio tirpimo greitį.

Kaip jau buvo minėta ankstesniuose skyriuose, dėl paviršiaus morfologijos, nanokristalinės struktūros, W ir Mo lydiniai gali būti naudojami mikrotechnikoje. Tačiau tokį panaudojimą gali riboti mažas elektrocheminių dangų korozinis atsparumas.

##### **3.1.1. Grynų geležies grupės metalų elektronusodinimas**

Gryni geležies grupės metalai – Ni, Co ir Fe – buvo nusodinami iš tokios pačios sudėties elektrolitų, kaip ir nusodinami jų lydiniai su W ir Mo. Pagrindu panaudotos metalurginiu būdu gautos atitinkamų metalų vielos. Elektrolitų sudėtys ir elektronusodinimo parametrai pateikiami lentelėje. Gaunamos matinės, kompaktiškos Co, Ni ir Fe dangos. Koroziniams tyrimams buvo naudojamos ne plonesnės nei 10  $\mu\text{m}$  dangos. Būdinga Ni dangos SEM nuotrauka pateikta 11 pav.



*11 pav. SEM nuotrauka elektrochemiškai nusodinto Ni lydinio iš citratinio - amoniakinio elektrolito (4 lentelėje)*

*4 lentelė. Geležies grupės metalų lydinių elektronusodinimo sąlygos*

<b>Elektrolito komponentai</b>	<b>Koncentracija</b>
MeSO <sub>4</sub> (Me= Co, Ni arba Fe)	0,2 M
Na <sub>3</sub> Cit	0,33 M
Citrinos r.	0,17 M
NH <sub>3</sub>	1,2 M
pH	8
temperatūra	70°C
srovės tankis	25 mA/cm <sup>2</sup>

*\* Toliau darbe bus vadinamas – „citratinio-amoniakinio elektrolitu“*

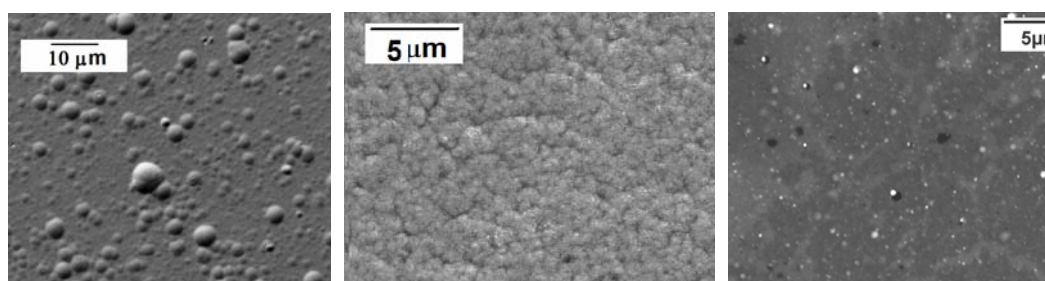
### **3.1.2. Geležies grupės metalų lydinių su W ir Mo elektronusodinimas**

Buvo atliekami nanokristalinių W- lydinių su geležies grupės metalais koroziniai tyrimai. Kaip matyti iš literatūrinių duomenų ir mūsų laboratorijoje gautų rezultatų, optimalus W kiekis turi siekti apie 20 at. %. Lydinių elektronusodinimo sąlygos pateikiamos 5 lentelėje. Koroziniams tyrimams buvo naudojamos ne plonesnės nei 10 μm dangos.

*5 lentelė. W lydinių elektronusodinimo sąlygos*

Elektrolito komponentai	Koncentracija	Lydinys ir W kiekis lydinyje
MeSO <sub>4</sub> (Me= Co, Ni arba Fe)	0,2 M	Ni – W (19,5 at.%W)
Na <sub>3</sub> Cit	0,33 M	Fe – W (25,2 at.%W)
Citrinos r.	0,17 M	Co – W (29 at.% W)
NH <sub>3</sub>	1,2 M	
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,4 M	
pH	8	
temperatūra	70°C	
srovės tankis	25 mA/cm <sup>2</sup>	

Gautos blizgios dangos. Jų SEM nuotraukos ir gaunamų kristalitų dydžiai pateikti 12 pav.



(a)

(b)

(c)

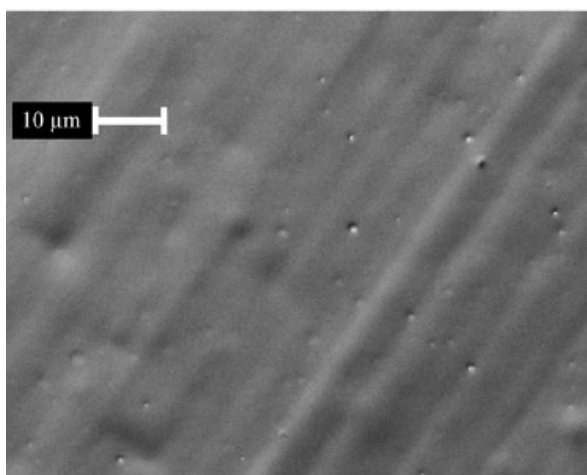
*12 pav. Koroziniams tyrimams naudojamų W lydinių paviršiaus SEM nuotraukos: (a) Ni-20 at.%W, kristalitų dydis-9 nm; (b) Fe-25 at.%W, kristalitų dydis-3,5 nm; (c) Co-29 at.%W, kristalitų dydis-4 nm*

W lydinių šiurkštumas siekia 50-90 nm, o pačiu mažiausiu šiurkštumu (5-15 nm skenuojant 10x10 μm plotą) pasižymi Ni-Mo lydiniai, nusodinti iš pirofosfatinių elektrolitų. Elektronusodintos dangos, pasižyminčios tokiu šiurkštumu (praktiškai <60 nm), gali būti naudojamos mikroveidrodžių

gamyboje. Todėl buvo tiriama Ni-Mo lydinių korozinių savybių priklausomybė nuo dangos storio. Elektrolito sudėtis ir elektrochemiškai nusodintų Ni-Mo lydinių gavimo sąlygos, pateikiamos 6 lentelėje, o paviršiaus morfologijos SEM nuotraukos – 13 pav.

**6 lentelė.** Ni ir Ni-Mo lydinių elektronusodinimo sąlygos

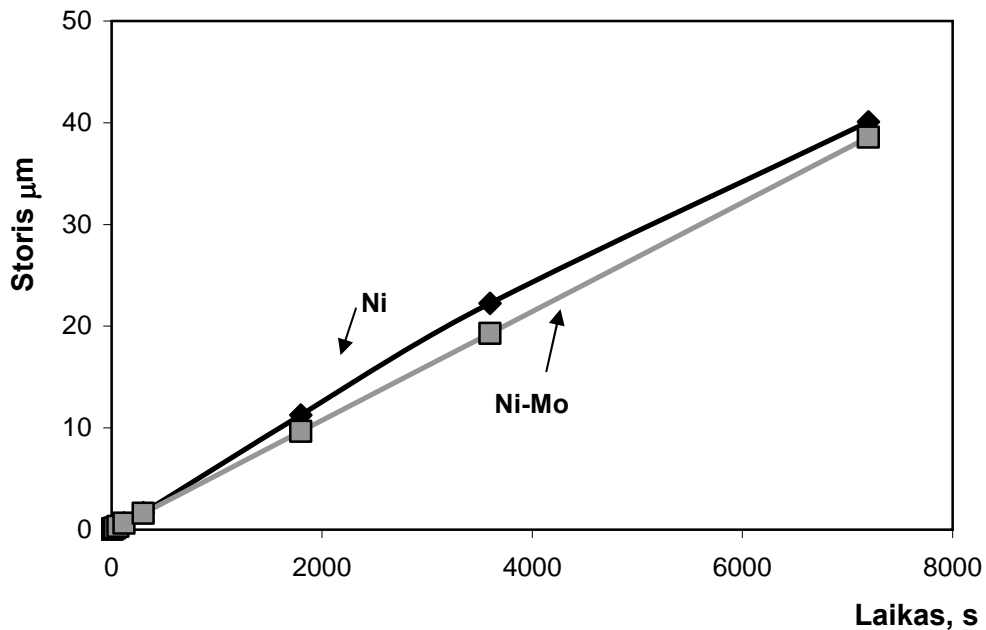
Elektrolito komponentai	Koncentracija	Mo kiekis lydinyje
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	160 g/l	Ni–Mo (12-25 at.%)
NiSO <sub>4</sub>	40 g/l	
NH <sub>4</sub> Cl	20 g/l	
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0-9 g/l	
pH	8,5	
temperatūra	20°C	
srovės tankis	30 mA/cm <sup>2</sup>	



**13 pav.** SEM nuotrauka elektrochemiškai nusodinto Ni-Mo (16 at.%) lydinio iš pirofosfatinų elektrolitų (6 g/l Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)

Taip pat buvo nustatoma korozijos parametrų priklausomybė nuo Ni-Mo lydinio dangos storio. Ni ir Ni-Mo dangos storis buvo įvertinamas svorio metodu, priimanč, kad lydinio tankis adityviai susideda iš Ni ir Mo tankių, priklausomai nuo jų santykio lydinyje. Gautos praktiškai tiesinės dangos storio priklausomybės nuo laiko, kurios parodytos 14 pav.



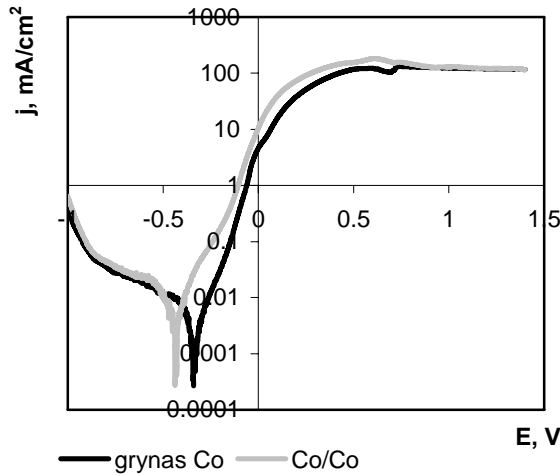


*14 pav. Ni ir Ni-Mo (16 at. %) lydinių storio priklausomybė nuo elektrolizės laiko*

### **3.2. Elektrocheminės korozijos parametrai ir korozijos srovės nustatymas**

Elektrocheminę koroziją apibūdina korozijos srovė, korozijos potencialas ir krūvio pernešimo (korozijos varža). Du pastarieji parametrai nustatomi naudojant grįžtamų elektrocheminių sistemų metodologiją. 15 pav. pavaizduota poliarizacijos kreivė nusakanti anodines (pvz., metalo tirpimą) ar katodines reakcijas (pvz., vandenilio redukciją). Tafelio koordinatėse ekstrapoliuojant katodinės ir anodinės srities tiesines dalis iki jų susikirtimo, nustatoma korozijos srovė. Naudojantis šiuo metodu ne visada pavyksta nustatyti korozijos srovę. Ekstrapoliuojant Tafelio koordinatas galima gauti nelogiškus rezultatus, pvz., korozijos potencialo vertę, akivaizdžiai besiskiriančią nuo eksperimentinės. Tačiau korozijos tyrimuose dažni atvejai, kai anodinėje srityje neįmanoma atlikti minėtosios ekstrapoliacijos, nes, didėjant poliarizacijai, gali pasikeisti anodinės reakcijos mechanizmas, ir

poliarizacinėje kreivėje atsiranda įvairių persilenkimų arba maksimumų. 15 pav. pateikiamos tipinės eksperimentinės priklausomybės pusiau logaritminėse koordinatėse, iš kurių matyti, kad ekstrapoliuojant tiesines dalis neįmanoma tiksliai nustatyti korozinių parametrų.



15 pav. Metalurginio Co ir elektrocheminio Co, nusodinto ant metalurginio Co (toliau panašios sistemos žymimos Co/Co) poliarizacinė kreivė IM  $Na_2SO_4$  tirpale

Todėl šiame darbe korozijos srovės apskaičiuojamos Alleno-Hicklingo [89] pasiūlytu metodu.

Žinomą Folmerio-Batlerio lygtį perėjimo viršvįtampiui perrašome naudodami tradicinius korozijos tyrimuose pažymėjimus :

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (1.31)$$

čia:  $j_0$  – mainų srovės tankis, kuris korozijos tyrimuose turi korozijos srovės tankio prasmę, t.y.  $j_0 \equiv j_{corr}$ ;  $\eta = E - E_{corr}$  - korozijos tyrimuose turi potencialo ir potencialo be srovės (korozijos potencialo) skirtumo prasmę,  $\alpha$  - perėjimo koeficientas, kuris korozijos atveju tafelinėje zonoje katodinio ir anodinio perėjimo koeficientų suma gali ir nebūti lygi 1, nes vyksta skirtingos, negrįžtamos reakcijos.

(1.31) lygtį pergrupuojame:

$$\ln \left[ \frac{j}{1 - \exp\left(-\frac{zF\eta}{RT}\right)} \right] = \ln j_{corr} + \frac{\alpha z F}{RT} (E - E_{corr}) \quad (1.32)$$

arba dar galima užrašyti:

$$\ln \left\{ \frac{j}{1 - \exp \left[ -\frac{zF(E - E_{corr})}{RT} \right]} \right\} = \ln j_{corr} + f(\alpha, z, T)(E - E_{corr}) \quad (1.33)$$

Patogu naudotis, kai įvedamas naujas narys  $R$ :

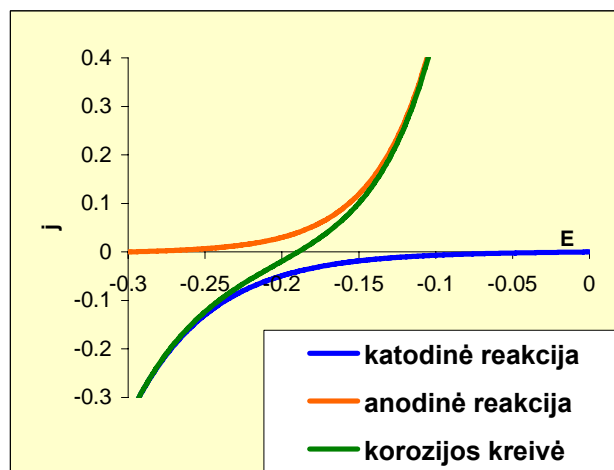
$$R = \ln j_{corr} + f(\alpha, z, T)(E - E_{corr}) \quad (1.34)$$

čia:

$$R = \ln \left\{ \frac{j}{1 - \exp \left[ -\frac{zF(E - E_{corr})}{RT} \right]} \right\}. \quad (1.35)$$

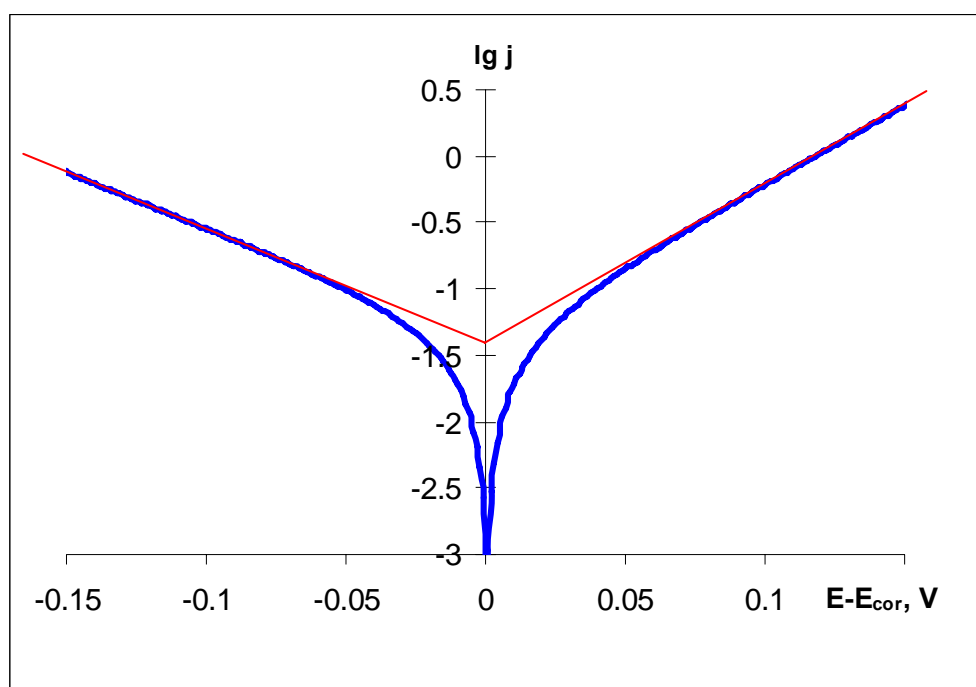
Iš (1.34) ir (1.35) matyti, kad parametras  $R$  turėtų tiesiškai priklausyti nuo  $E - E_{corr}$ , ir ekstrapoliuodami tiesinę priklausomybę į  $E - E_{corr} = 0$  gausime  $\ln j_{corr}$ . Šį būdą sutrumpintai vadinsime „Alleno-Hicklingo aproksimacija“.

Aprašytojo būdo tinkamumas iliustruojamas šiais matematinio modeliavimo duomenimis. Naudojantis (1.31) lygtimi buvo apskaičiuotos katodinės ir anodinės poliarizacinės kreivės šakos. Korozijos kreivės pateiktos 16 pav.

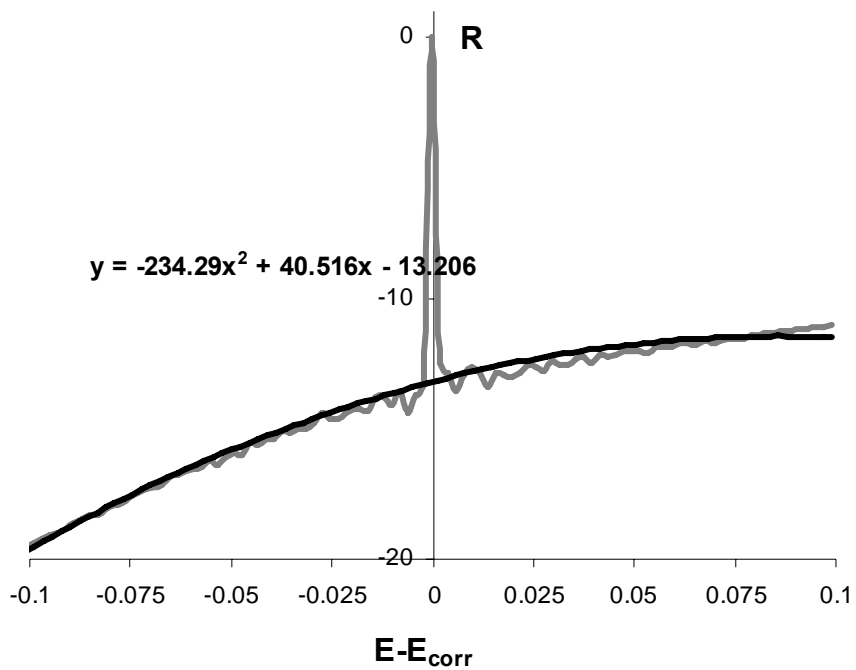


**16 pav.** Poliarizacinės kreivės fragmentai, apskaičiuotos pagal (1.31) lygtį pasinaudojant tekste nurodytomis lygties konstantomis

Tradicinio korozijos srovės nustatymo rezultatai pateikti 17 pav. Kaip matyti, mažų poliarizacijų sritis negali būti naudojama korozijos srovės nustatymui. Naudojantis „Alleno-Hicklingo aproksimacija“, nustatyti korozijos srovės rezultatai pateikti 18 pav.  $R$  vertė pateikiama dešimtainio logaritmo pagrindu. Kaip matyti iš šio paveikslo, korozijos srovės nustatymui šiuo metodu tinka bet kuris poliarizacijų intervalas. Be to, modeliniai įvertinimai rodo pakankamai gerą korozinių srovių, nustatytų abiem metodais, sutapimą. Todėl visur šiame darbe korozijos parametrų apskaičiavimui iš poliarizacinių matavimų naudota Alleno-Hicklingo aproksimacija.



*17 pav. Korozijos srovės nustatymo rezultatai iš 15 pav. pateiktų duomenų naudojantis „Tafelio aproksimacija“*

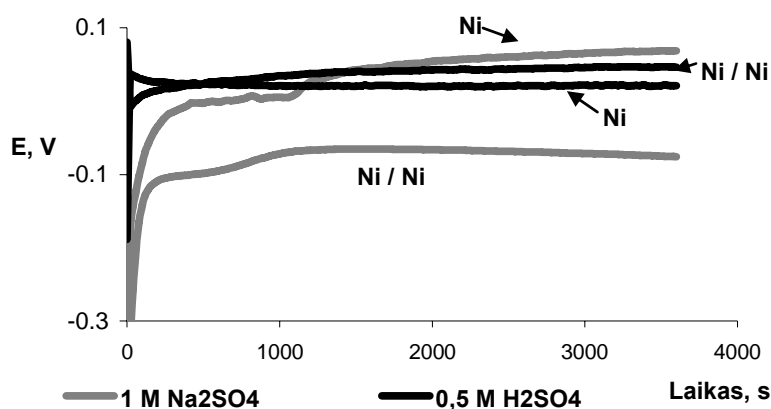


*18 pav. Metalurginio Co korozijos srovės nustatymo rezultatai iš 15 pav. pateiktų duomenų naudojantis „Alleno-Hicklingo aproksimacija“, 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale*

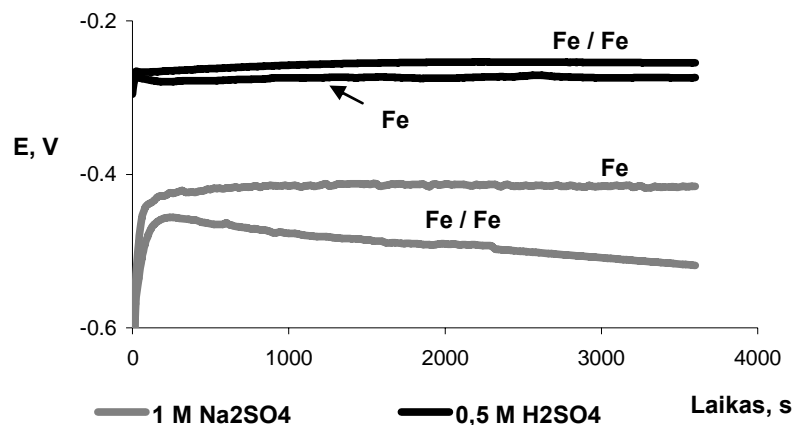
### 3.3. Geležies grupės metalų korozijos tyrimas

Kaip buvo minėta, metalų ir lydinių korozinės savybės gali priklausyti nuo jų gavimo būdo. Kad elektrocheminių dangų atveju būtų išvengta galvaninių porų susidarymo, kurios gali iškreipti korozines savybes, Ni, Co ir Fe elektrocheminės dangos buvo nusodinamos ant atitinkamų metalurginių metalų, ir gautos nustatytos korozinės savybės lyginamos su atitinkamo pagrindo korozinėmis savybėmis. Tyrimai atlikti kambario temperatūroje 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpaluose.

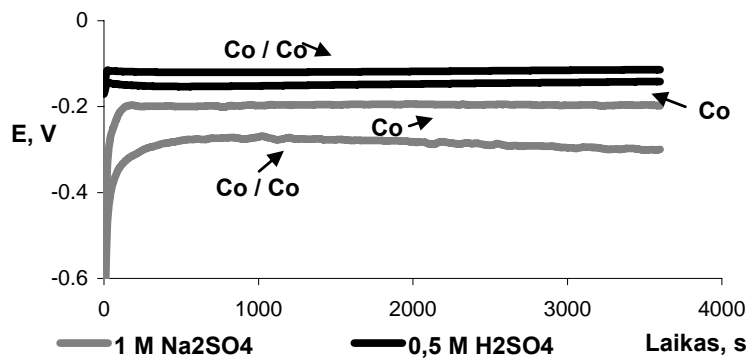
Kokybiškai koroziją gali apibūdinti korozijos potencialas. Jo kitimo nuo laiko priklausomybės pateikiamos 19-21 pav. Čia pažymėjimas „Me/Me“ reiškia, kad priklausomybė nustatyta atitinkamai elektrocheminei dangai. Kaip nustatyta, visų tirtų metalurginių ir elektrocheminių metalų dangų korozijos potencialai rūgščiuose tirpaluose yra labai artimi, o neutraliuose tirpaluose skirtumas didesnis, ir Ni dangos atveju jis yra neigiamesnis beveik 100 mV. Kitų tirtų metalų dangų atveju šie skirtumai yra mažesni. Kadangi korozijos potencialą apsprendžia katodinės (vandenilio skyrimosi) ir anodinės (metalo tirpimo) reakcijų greičiai, dėl pasikeitusio šių reakcijų greičio santykio, korozijos potencialas gali pasistūmėti.



*19 pav. Ni/Ni nusodinto iš citratinių-amoniakinių elektrolitų, ir metalurginio Ni korozijos potencialo priklausomybė nuo laiko, skirtinguose tirpaluose*

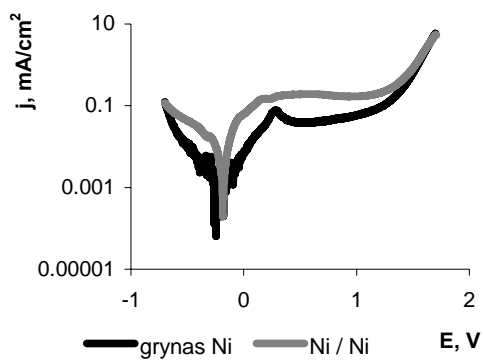


**20 pav.** Fe/Fe nusodinto iš citratinių-amoniakinių elektrolitų, ir metalurginio Ni korozijos potencialo priklausomybė nuo laiko, skirtinguose tirpaluose

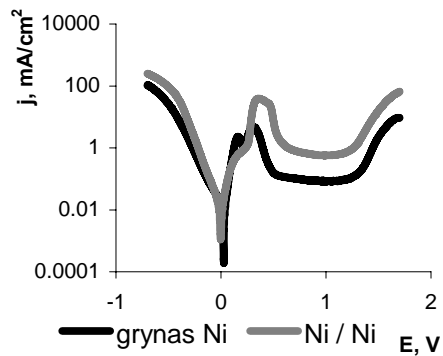


**21 pav.** Co/Co nusodinto iš citratinių-amoniakinių elektrolitų, ir metalurginio Co korozijos potencialo priklausomybė nuo laiko, skirtinguose tirpaluose

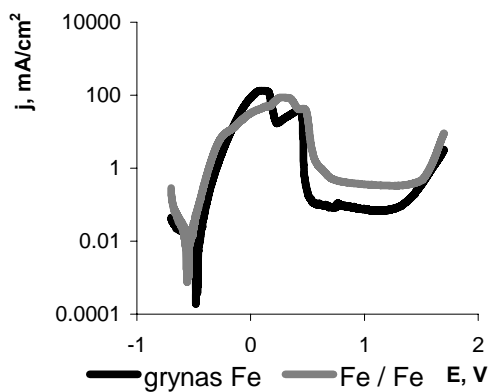
Korozijos greičius galima įvertinti iš Evanso diagramų arba elektrocheminio impedanso metodu. Evanso diagramos (22 pav.) nustatytos 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpaluose. Iš jų matyti, kad esant potencialams, artimiems korozijos potencialui, visais atvejais stebimas aktyvus metalų tirpimas (anodinė srovė didėja didėjant anodiniam potencialui). Neutraliuose tirpaluose Fe pasyvuojasi esant potencialams apie +0,5V, tuo tarpu Co ir Ni pasyvacija nestebima. Rūgščiuose tirpaluose stebima Ni ir Fe pasyvacija. Transpasyvacija pradeda vykti prie teigiamų + 1,5V.



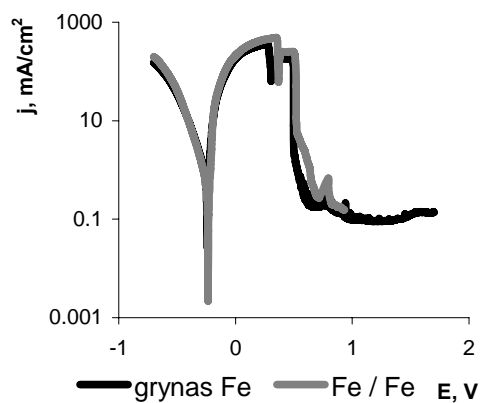
(A)



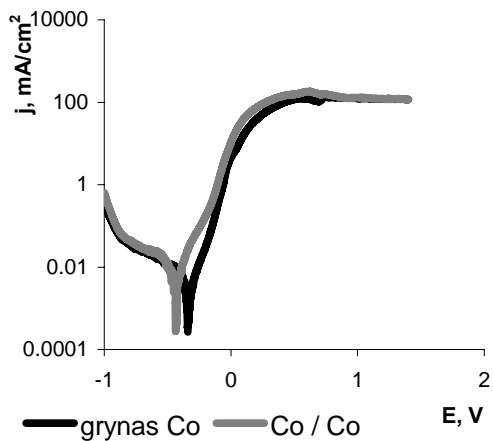
(B)



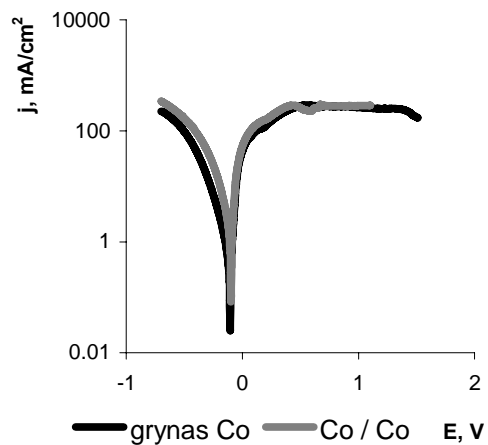
(C)



(D)



(E)

1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(F)

0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

22 pav. Elektrochemiškai nusodintų iš citratinių-amoniakinių elektrolitų Me/Me ir metalurginio metalo Evanso diagramos, nustatytos 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (A,C,E) ir 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B,D,F) tirpaluose



Kaip matyti iš 22 pav., korozijos potencialo aplinkoje metalurginių metalų ir elektrochemiškai nusodintų metalų elektrocheminė elgsena šiek tiek skiriasi. Tai sąlygoja korozijos srovių ( $j_{corr}$ ) bei kitų korozijos parametrų skirtumus. Dėl eksperimentinių Evanso diagramų skirtumų, korozijos srovės buvo nustatytos naudojantis Alleno-Hicklingo aproksimacija, kaip aprašyta ankstesniajame skyriuje, ir pateiktos kartu su kitais korozijos parametrais 7 ir 8 lentelėse. Kaip matyti iš 7 lentelės, visais atvejais geležies grupės metalų elektrocheminių dangų korozijos srovė neutraliame natrio sulfato tirpale 1,5 – 4 kartus didesnė nei metalurginio, tuo tarpu rūgštiniame tirpale (8 lentelė), išskyrus Co, kitų metalų atveju skirtumai nedideli.

**7 lentelė.** Gauti korozijos parametrai 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale

Danga	E <sub>corr</sub> , V	j <sub>corr</sub> , A/cm <sup>2</sup>	R <sub>corr</sub> , kOm·cm <sup>2</sup>
Ni	-0,214	6,6·10 <sup>-7</sup>	5,930
Ni / Ni	-0,182	2,5·10 <sup>-6</sup>	1,700
Fe	-0,482	3,87·10 <sup>-6</sup>	4,015
Fe / Fe	-0,551	9,9·10 <sup>-6</sup>	0,539
Co	-0,337	1,9·10 <sup>-6</sup>	4,372
Co / Co	-0,433	3,4·10 <sup>-6</sup>	2,829

**8 lentelė.** Gauti korozijos parametrai 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale

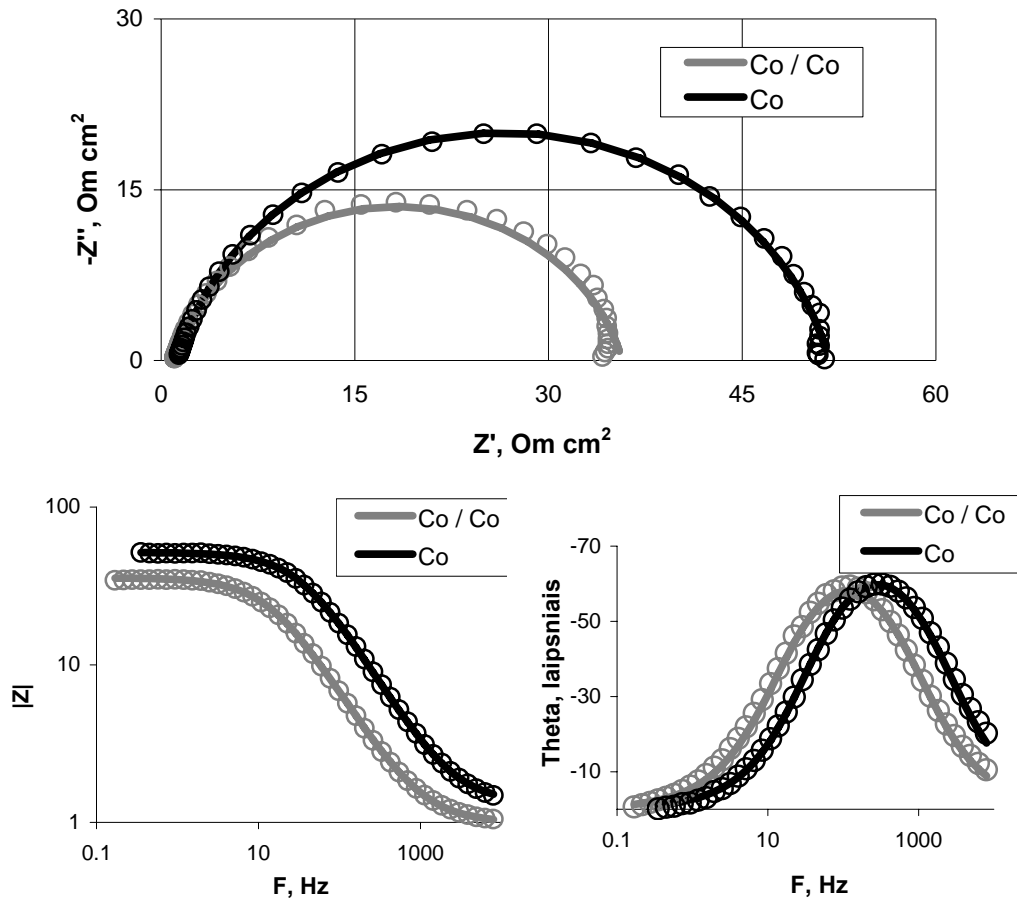
Danga	E <sub>corr</sub> , V	j <sub>corr</sub> , A/cm <sup>2</sup>	R <sub>corr</sub> , kOm·cm <sup>2</sup>
Ni	0,026	1,1·10 <sup>-5</sup>	0,693
Ni / Ni	-0,002	1,0·10 <sup>-5</sup>	0,439
Fe	-0,240	7,8·10 <sup>-4</sup>	0,123
Fe / Fe	-0,234	6,1·10 <sup>-4</sup>	0,011
Co	-0,105	5,5·10 <sup>-4</sup>	0,050
Co / Co	-0,097	1,7·10 <sup>-3</sup>	0,034

Nusodintų ir metalurginių metalų koroziniai parametrai nustatyti elektrocheminio impedanso metodu. Korozijos parametrai apskaičiuoti naudojant Aleno-Hicklingo aproksimaciją. Pagrindinis nustatomas parametras

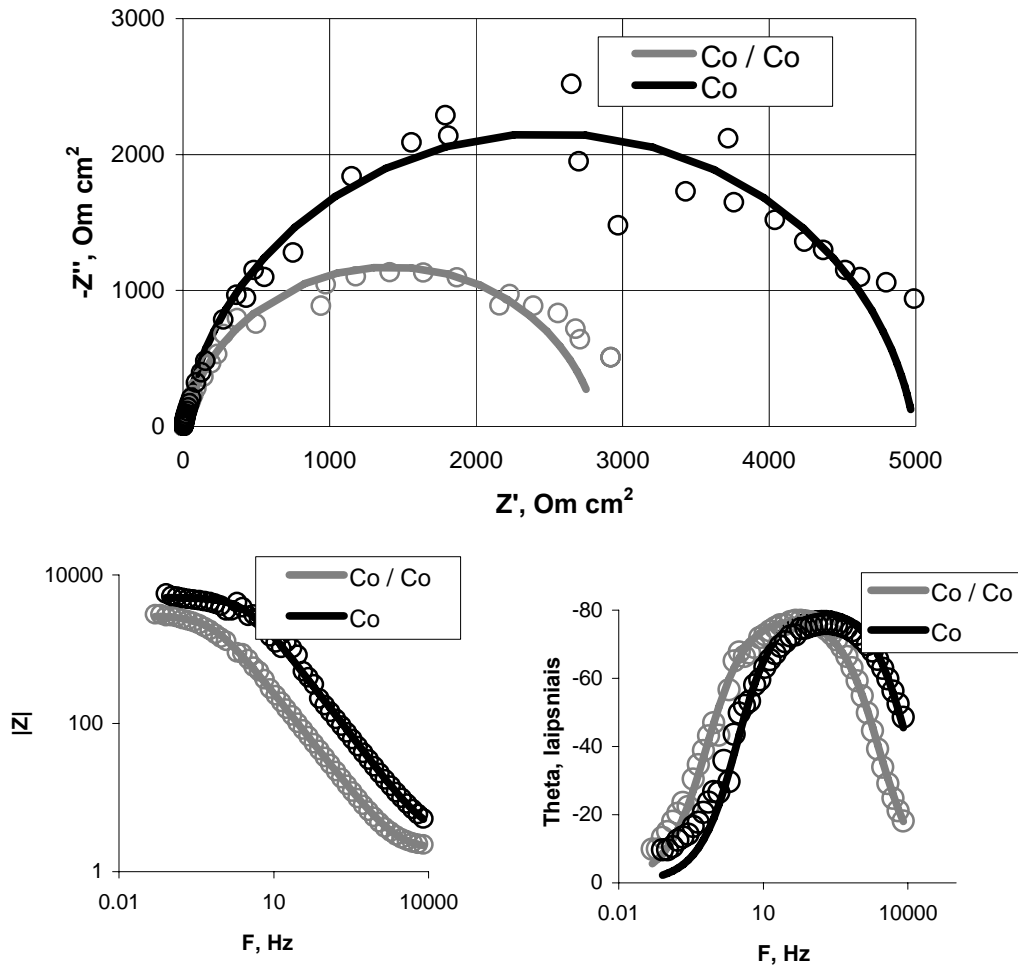
- krūvio pernešimo varža (korozijos varža,  $R_{corr}$ ). Korozijos varža atvirkščiai proporcinga korozijos srovei. Galima stebėti srovės kitimą, keičiantis elektrodo potencialui. Elektrocheminio impedanso spektrai interpretuojami ekvivalentinės schemos pagrindu. Elektrocheminėje sistemoje vykstančius procesus modeliuojanti ekvivalentinė schema pateikta 25 pav. Elektroninį procesą apsprendžia lėtas krūvio pernešimas ir dvigubojų elektrinio sluoksnio talpa. Jei yra geras eksperimentinių ir apskaičiuotų rezultatų sutapimas, ekvivalentinės schemos elementai įgyja realias vertes. Tirtų sistemų pavyzdžiai pateikti 23 ir 24 pav. Matavimai atlikti 8000 – 50 mHz dažnių intervale. Potencialui nusistovėti užduodamos 5 min. Reikia pažymėti, kad visos šiame darbe tirtos sistemos buvo interpretuojamos šios ekvivalentinės schemos rėmuose.

Kaip matyti iš 23 ir 24 pav., stebimas pakankamai geras eksperimentinių duomenų atitikimas naudojamai ekvivalentinei elektrinei schemai. Be to, kaip matyti iš 9 lentelėje pateiktų duomenų, dvigubojų sluoksnio talpos vertės, siekiančios kelias dešimtis  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , yra būdingos metalinėms sistemoms. Pastovios fazės elemento laipsnio rodiklio  $n$  (CPE eksponentė, pateikta 1.30 lygtyje) vertės taip pat priimtinos. Visais šiame darbe tirtais atvejais jo vertės nebuvo mažesnės nei 0,73, bet dažniausiai viršydavo 0,83. Tai rodo, kad 25 pav. pateikta ekvivalentinė schema tinka eksperimentinių duomenų interpretavimui. Gautos korozijos varžų vertės taip pat pateiktos 7 ir 8 lentelėse. Buvo gauta koreliacija tarp korozijos srovės, apskaičiuotos naudojant Alleno-Hicklingo aproksimaciją ir korozijos varžos, apskaičiuotos iš elektrocheminio impedanso duomenų: didesnė korozijos srovė atitinka mažesnę korozijos varžą.

Kaip seka iš pateiktų duomenų, rūgštinėje korozijos terpėje skirtumai tarp metalo dangos korozinių savybių ir metalurginio metalo mažėja tokia seka:  $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$ , o neutralioje terpėje:  $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Fe}$ , t.y. visais atvejais Fe dangų korozinės savybės yra žymiai blogesnės nei metalurginės geležies.



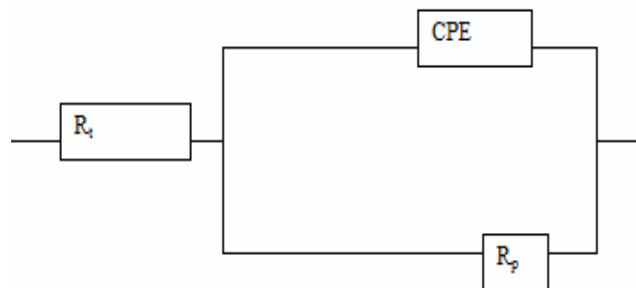
**23 pav.** Nyquisto ir Bode diagramos elektrochemiškai nusodinto Co/Co iš citratinių-amoniakinių elektrolitų ir metalurginio Co, 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinės linijos – apskaičiuota pagal ekvivalentinę, parodytą 25 pav. Skaičiavimams naudotos ekvivalentinės schemas elementų vertės pateiktos 9 lentelėje



**24 pav.** Nyquisto ir Bode diagramos elektrochemiškai nusodinto Co/Co iš citratinųjų-amoniakinių elektrolitų ant Co pagrindo ir metalurginio Co, 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinės linijos – apskaičiuota pagal ekvivalentinę schemą

**9 lentelė.** Ekvivalentinės elektrinės schemos elementų vertės, patektų eksperimentinių elektrocheminio impedanso spektrų interpretavimui

Danga	R <sub>t</sub> , Om cm <sup>2</sup>	Q, μF/cm <sup>2</sup>	n	R <sub>corr</sub> , kOm cm <sup>2</sup>
<b>0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>				
Co	1,278	21	0,8507	0,050
Co / Co	0,995	644	0,8464	0,034
<b>1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>				
Co	3,083	15	0,9048	4,372
Co / Co	1,994	102	0,8796	2,829

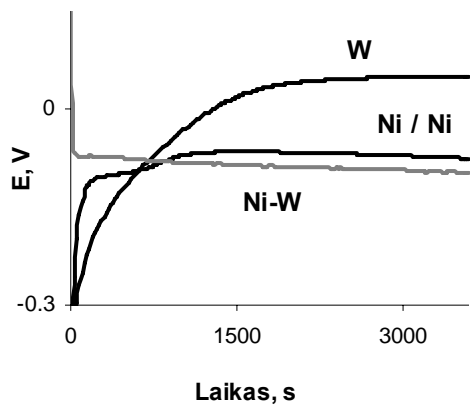


**25 pav.** Elektrocheminėje sistemoje vykstančius procesus modeliuojanti ekvivalentinė schema.  $R_t$  – nesukompensuota varža (tirpalo varža); CPE – pastovios fazės elementas, atitinkantis dvigubojo elektros sluoksnio talpą ( $Q$ );  $R_p$  – krūvio pernešimo varža (= korozijos varža  $R_{corr}$ )

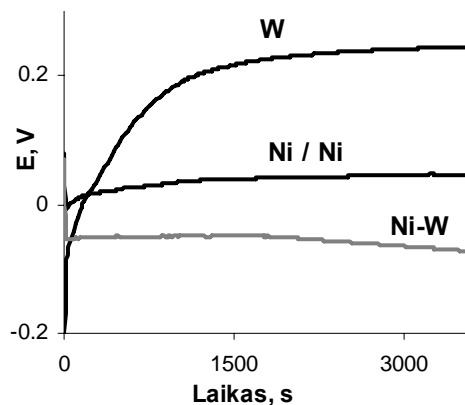
### 3.4. Volframo lydinių su geležies grupės metalais korozijos tyrimas

Elektrocheminėje literatūroje mažai dėmesio skiriama lydinio korozinių savybių tyrimams, kurių metu būtų nustatoma, kiekvieno atskiro komponento savybės. Šiame skyriuje aprašomi gauti rezultatai tiriant nanokristalinis W lydinių su Ni, Co ir Fe korozinės savybės, kurių sudėtyje volframo yra >20 at.%. Lydiniai elektrochemiškai nusodinti darbe pasirinktomis sąlygomis iš citartinių-amoniakinių elektrolitų, sudėtis ir kita informacija pateikta 5 lentelėje. Gautų lydinių savybės lyginamos su elektrochemiškai nusodintų atitinkamai Co, Ni, ir Fe bei metalurginio W savybėmis, nustatytomis 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ir 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpaluose.

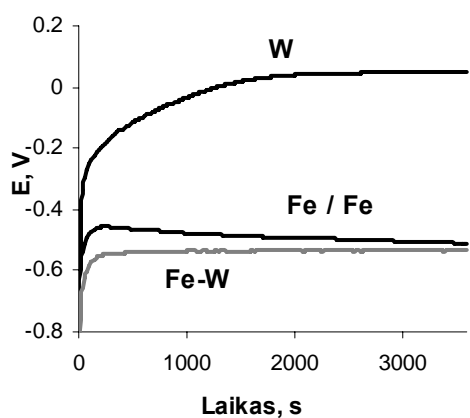
Tirtų sistemų korozijos potencialų kitimai parodyti 26 pav. Kaip matyti, W korozijos potencialas yra teigiamiausias, o W atitinkamų lydinių korozijos potencialas yra arba neigiamiausias, arba artimas geležies grupės metalo elektrocheminės dangos potencialui, pvz., Fe-W ir Co-W lydiniai  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpaluose, ką matomai sąlygoja panašios vandenilio skyrimosi ant metalo dangos ir lydinio ypatybės. Šį teiginį gali patvirtinti duomenimis, kurie pateikti atitinkamose Evanso diagramose – 27-32 pav.



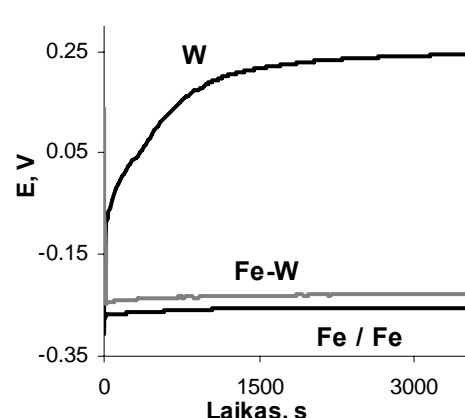
(A)



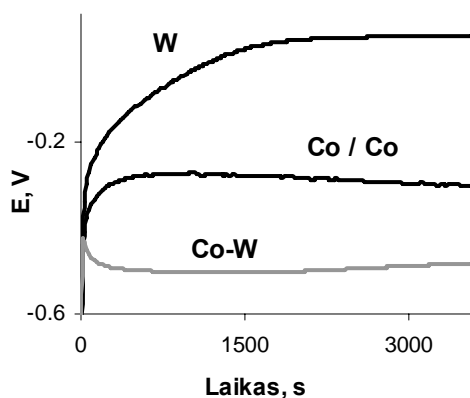
(B)



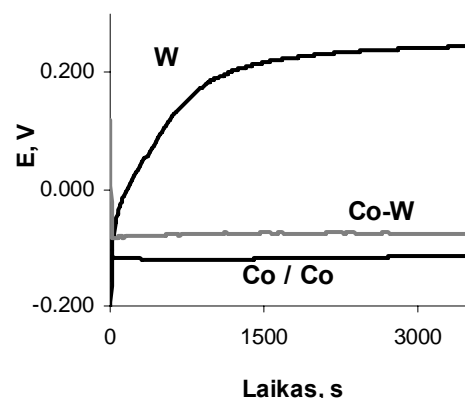
(C)



(D)



(E)

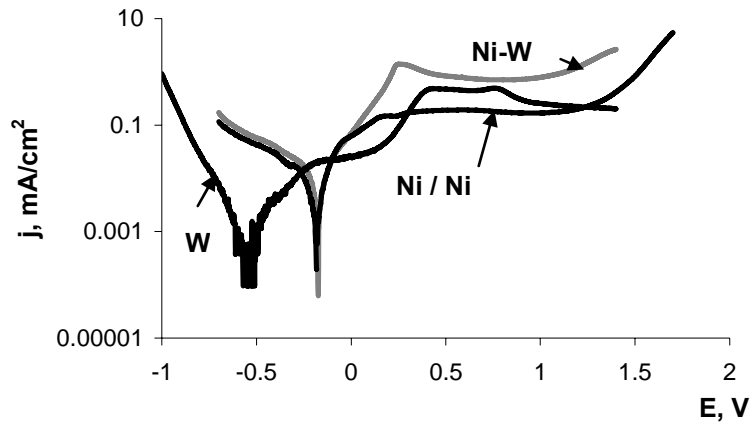


(F)

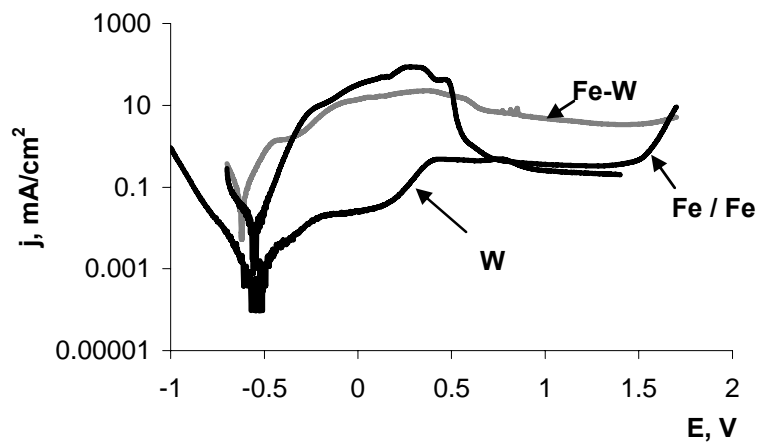
1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

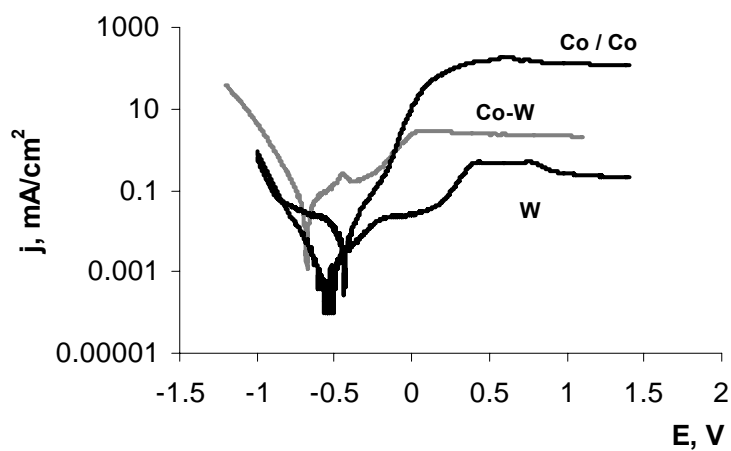
26 pav. Elektrochemiškai nusodintų iš citratinių-amoniakinių Me/Me, Me-W ir metalurginio W korozinių potencialų priklausomybės nuo laiko



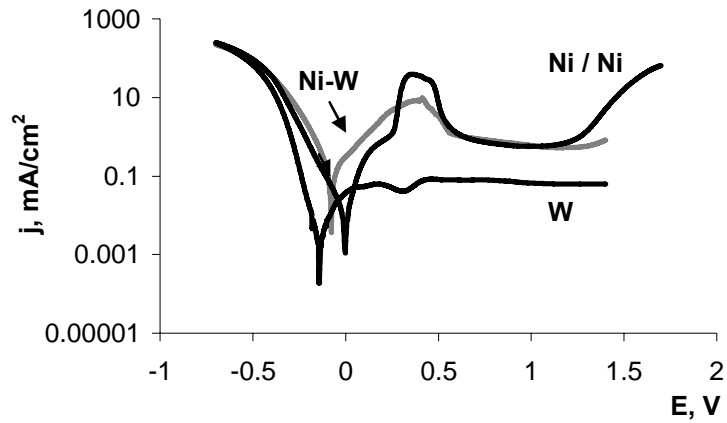
27 pav. Evanso diagrama elektrochemiškai nusodintų Ni/Ni, Ni-W lydinių ir metalurginio W, 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale



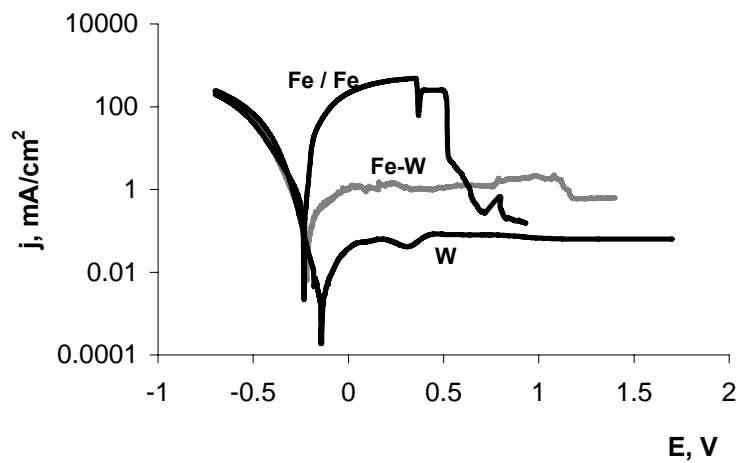
28 pav. Evanso diagrama elektrochemiškai nusodintų Fe/Fe, Fe-W ir metalurginio W, 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale



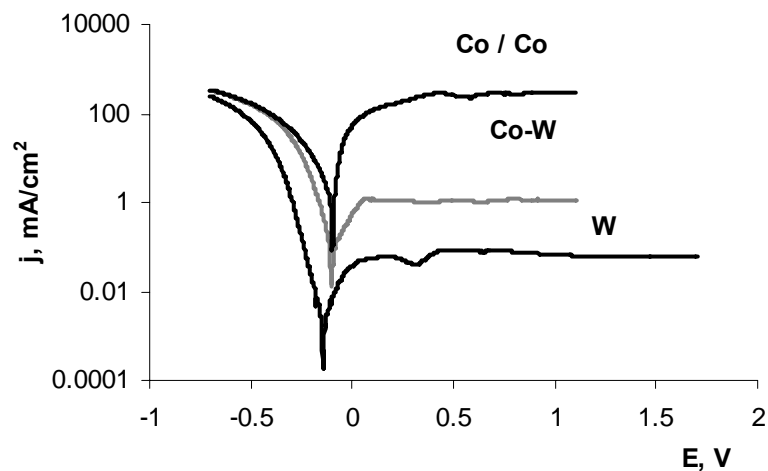
29 pav. Evanso diagrama elektrochemiškai nusodintų Co/Co, Co-W ir metalurginio W, 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale



30 pav. Evanso diagrama elektrochemiškai nusodintų Ni/Ni, Ni-W ir metalurginio W, 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale



31 pav. Evanso diagrama elektrochemiškai nusodintų Fe / Fe, Fe-W ir metalurginio W, 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale



32 pav. Evanso diagrama elektrochemiškai nusodintų Co / Co, Co-W ir W, 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale



Kaip matyti iš pateiktų Evanso diagramų, tirtuose tirpaluose volframo lydiniai praktiškai nesipasyvuoja, o anodinė elgsena priklauso nuo lydinio prigimties. NiW lydinio anodinės srovės didesnės už atskirų komponentų anodines sroves (27 ir 30 pav.), Fe-W – esant poliarizacijoms neigiamesnėms už Fe pasyvacijos potencialą neutraliame tirpale lydinio anodinė srovė artima Fe/Fe, o esant teigiamesnėms – netgi aukštesnė už Fe/Fe (28 pav.), rūgščiame tirpale yra anodinė srovė yra mažesnė už Fe/Fe ir didesnė už W (31 pav.). Co-W anodinės srovės ir neutraliuose, ir rūgščiuose tirpaluose yra mažesnės už Co/Co ir didesnės už W (29 ir 32 pav.). Tokiu būdu, bendra anodinių kreivių apžvalga rodo, kad kiekvienas lydinys elgiasi individualiai, ir jo anodinės elgsenos negalima prognozuoti jį sudarančių komponentų savybių pagrindu.

Korozijos srovės buvo nustatomos naudojantis Alleno-Hicklingo aproksimacija. Apskaičiuotos korozijos srovės vertės pateiktos 10 ir 11 lentelėse. Kaip matyti iš pateiktų duomenų, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale visų W lydinių korozinės srovės yra didesnės nei atitinkamų geležies grupės metalų elektrocheminių dangų. Mažiausia korozijos srovė nustatyta Ni-W lydiniui, o didžiausia – Co-W lydiniui. Iš 10 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad Fe-W ir Co-W korozijos srovės yra mažesnės už atitinkamai, Fe ir Co dangų korozijos sroves.

Literatūroje dažnai pažymima, kad W ir Mo lydiniai atsparūs korozijai Cl<sup>-</sup> jonų turinčioje terpėje. Buvo atlikti preliminarūs testai su tokios pačios sudėties Fe-W lydiniu. Palyginamieji korozijos 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,1M NaCl mišinyje duomenys pateikti 12 lentelėje. Kai nustatyta, korozijos srovė mišinyje su NaCl yra šiek tiek didesnė. Tai, ko gero, susiję su tuo, kad chloridų tirpaluose vyksta vienalytė Fe korozija, o sulfatų tirpaluose gali būti ir pitinginė korozija.

**10 lentelė.** Elektrochemiškai nusodintų Ni, Fe, Co ir jų lydinių su W ant atitinkamo to paties metalo pagrindo, gauto metalurginiu būdu, bei metalurginio W korozijos 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale duomenys

Nr	Lydinis	E <sub>corr</sub> , V	j <sub>corr</sub> , A/cm <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> , kΩ
1	Ni-W	- 0,176	3,7·10 <sup>-6</sup>	1,124
2	Ni / Ni	-0,182	2,5·10 <sup>-6</sup>	1,700
3	Fe-W	-0,621	4,5·10 <sup>-5</sup>	1,018
4	Fe / Fe	-0,551	9,9·10 <sup>-6</sup>	0,539
5	Co-W	- 0,678	1,7·10 <sup>-5</sup>	0,536
6	Co / Co	-0,433	3,4·10 <sup>-6</sup>	2,829
7	grynas W	-0,548	1,4·10 <sup>-7</sup>	2.663

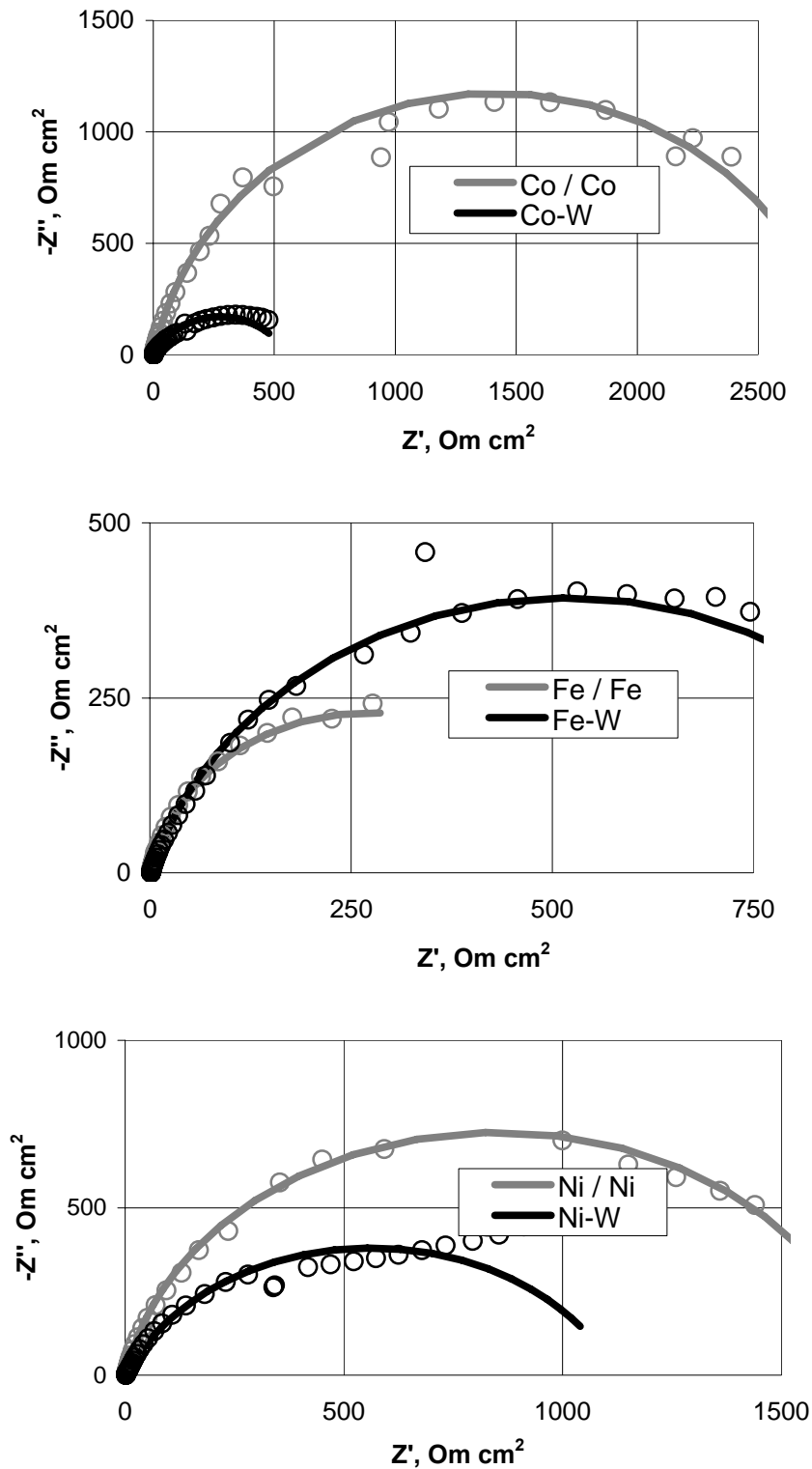
**11 lentelė.** Elektrochemiškai nusodintų Ni, Fe, Co ir jų lydinių su W ant atitinkamo to paties metalo pagrindo, gauto metalurginiu būdu, bei metalurginio W korozijos 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale duomenys

Nr	Lydinis	E <sub>corr</sub> , V	j <sub>corr</sub> , A/cm <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> , kΩ
1	Ni-W	- 0,077	7,46·10 <sup>-5</sup>	0,145
2	Ni / Ni	-0,002	1,0·10 <sup>-5</sup>	0,439
3	Fe-W	- 0,216	8,1·10 <sup>-5</sup>	0,157
4	Fe / Fe	-0,234	6,1·10 <sup>-4</sup>	0,011
5	Co-W	- 0,103	1,0·10 <sup>-4</sup>	0,482
6	Co / Co	-0,097	1,7·10 <sup>-3</sup>	0,034
7	grynas W	- 0,141	2,8·10 <sup>-6</sup>	1,420

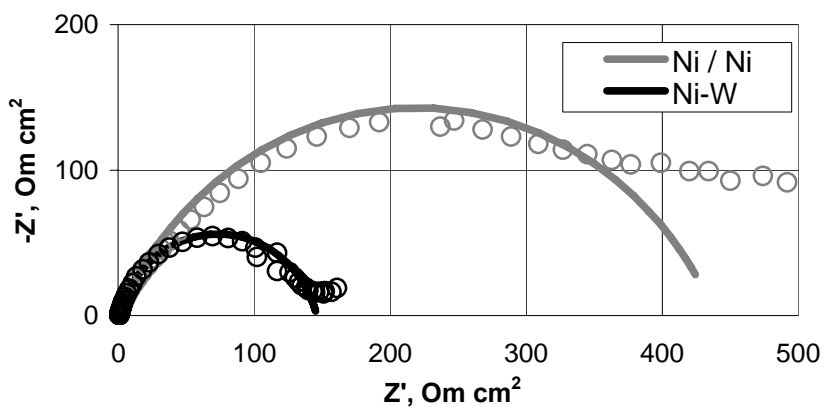
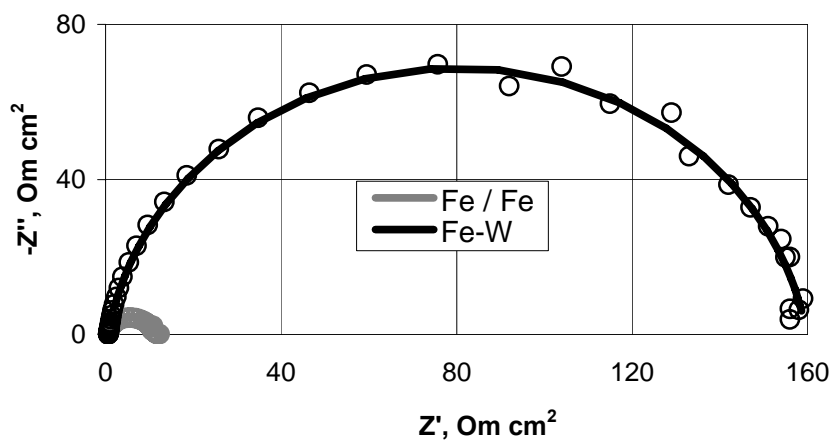
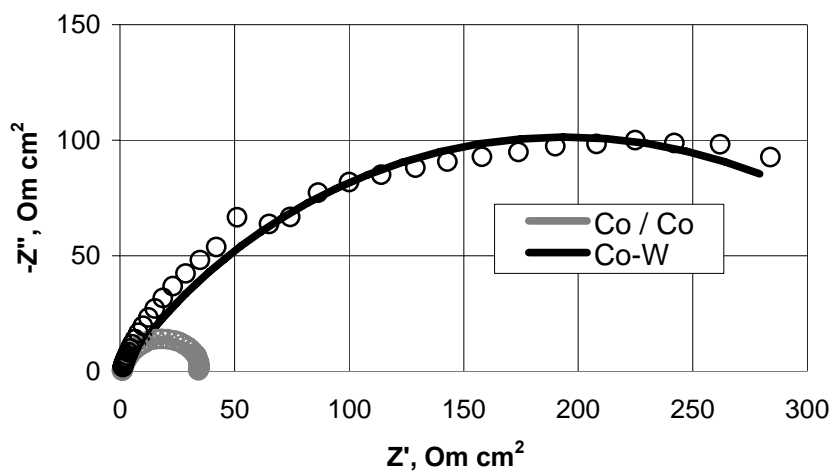
**12 lentelė.** Fe – 25at%W lydinio korozijos parametrų palyginimas 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,1M NaCl mišinyje

Korozijos terpė	E <sub>corr</sub> , V	j <sub>corr</sub> , A/cm <sup>2</sup>
1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,621	4,5·10 <sup>-5</sup>
1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,1M NaCl	-0,640	6,5·10 <sup>-5</sup>

Tirtų lydinių elektrocheminio impedanso hodografo forma yra panaši į gautą gryną geležies grupės metalų. Tokiu būdu korozijos varžų apskaičiavimui galima naudoti tokią pačią ekvivalentinę schemą. Tai reiškia, kad ir W lydinių koroziją apsprendžia lėtas krūvio pernešimas ir dvigubojo elektros sluoksnio talpa. Kaip matyti iš 33 ir 34 pav., stebimas pakankamai geras eksperimentinių duomenų atitikimas naudojamai ekvivalentinei elektrinei schemai. Jų parametrai pateikti atitinkamai 13 ir 14 lentelėse. Gaunamos pastovios fazės elemento  $n$  (CPE eksponentės) laipsnio rodiklio vertės yra įprastos, tuo tarpu dvigubojo sluoksnio talpą atitinkančio parametro vertės yra atskirais atvejais didelės – siekia šimtus ir tūkstančius  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Šio fakto paaiškinimui reikalingi papildomi tyrimai, tačiau jau dabar galima numanyti, kad tai susiję su daline paviršiaus pasyvacija tirpaluose.



**33 pav.** Elektrochemiškai nusodintų Me/Me ir Me-W lydinių Nyquisto diagramos 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpale. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinės linijos – teoriniai duomenys apskaičiuoti pagal ekvivalentinę schemą



34 pav. Elektrochemiškai nusodintų Me/Me ir Me-W lydinių Nyquisto diagramos 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinės linijos – apskaičiuota pagal ekvivalentinę schemą

**13 lentelė.** Ekvivalentinės elektrinės schemos elementų vertės, panaudotos patektų eksperimentinių elektrocheminio impedanso spektrų interpretavimui 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale

Danga	R <sub>t</sub> , Om cm <sup>2</sup>	Q, μF/cm <sup>2</sup>	n	R <sub>corr</sub> , kOm cm <sup>2</sup>
Ni – W	1,705	344	0,7575	1,124
Ni / Ni	2,360	64	0,8987	1,700
Fe – W	1,381	437	0,8174	1,018
Fe / Fe	1,346	4596	0,9021	0,539
Co – W	1,759	908	0,7004	0,536
Co / Co	1,994	102	0,8796	2,829
W	2,077	1905	0,6698	2,663

**14 lentelė.** Ekvivalentinės elektrinės schemos elementų vertės pateiktų eksperimentinių elektrocheminio impedanso spektrų interpretavimui 0,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale

Danga	R <sub>t</sub> , Om cm <sup>2</sup>	Q, μF/cm <sup>2</sup>	n	R <sub>corr</sub> , kOm cm <sup>2</sup>
Ni – W	0,908	409	0,8382	0,145
Ni / Ni	0,485	399	0,7358	0,439
Fe – W	0,669	529	0,9242	0,157
Fe / Fe	0,682	2234	0,9097	0,011
Co – W	0,723	26	0,4556	0,482
Co / Co	0,995	644	0,8464	0,034
W	0,470	977	0,7437	1,420

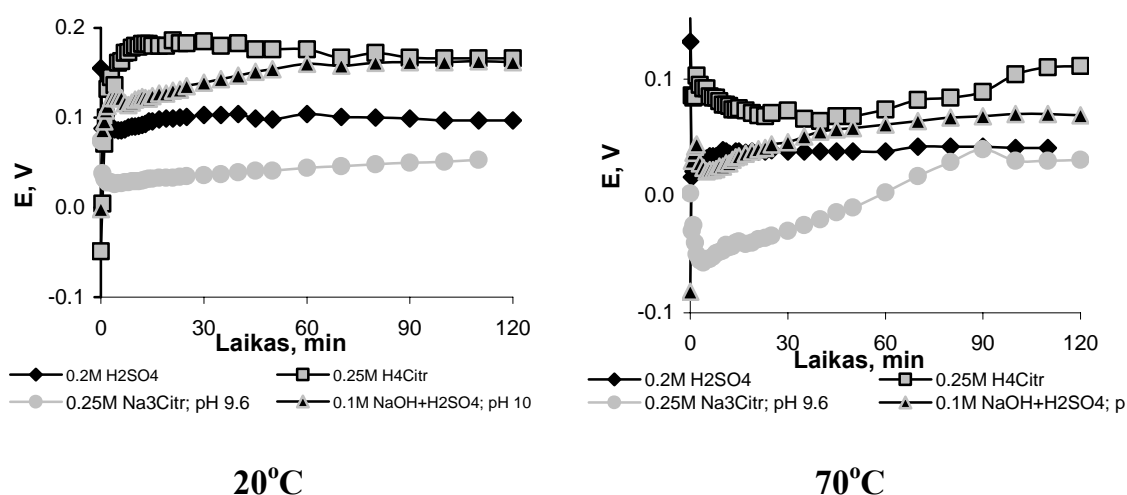
Gauta nebloga koreliacija tarp korozijos srovės, apskaičiuotos naudojant Alleno-Hicklingo aproksimaciją ir korozijos varžos, apskaičiuotos iš elektrocheminio impedanso duomenų: didesnę korozijos srovę atitinka mažesnė korozijos varža (11 lentelė).

Iš gautų rezultatų visumos galima teigti, kad rūgštinėje terpėje atsparumas korozijai mažėja tokia seka: CoW>FeW≈Ni-W, o neutralioje: NiW>FeW>CoW.

### 3.5. Ni korozijos tyrimas citratiniuose ir citratiniuose- amoniakiniuose tirpaluose

Jeigu nusodinamo metalo arba lydinio išėiga pagal srovę žymiai mažesnė už 100%, elektronusodinimas vykdomas žemo dažnio impulsinės srovės arba potencialo impulsiniu režimu, mikrostruktūros formuojasi ertmėse. Tuomet pauzės metu iš ertmės pasišalina vandenilio burbuliukai, ir impulso metu visas paviršius tolygiai pasidengia metalu (arba lydiniu). Tačiau pauzės metu gali vykti nusodinamo metalo arba lydinio korozija. Volframo lydiniai gali būti nusodinami iš citratinių amoniakinių tirpalų. Volframas gali būti nusodinamas su geležies grupės metalais. Šiame darbe pasirinktas nikelis. Stebima nikelio korozija citratiniuose amoniakiniuose tirpaluose, prie skirtingų tirpalo pH.

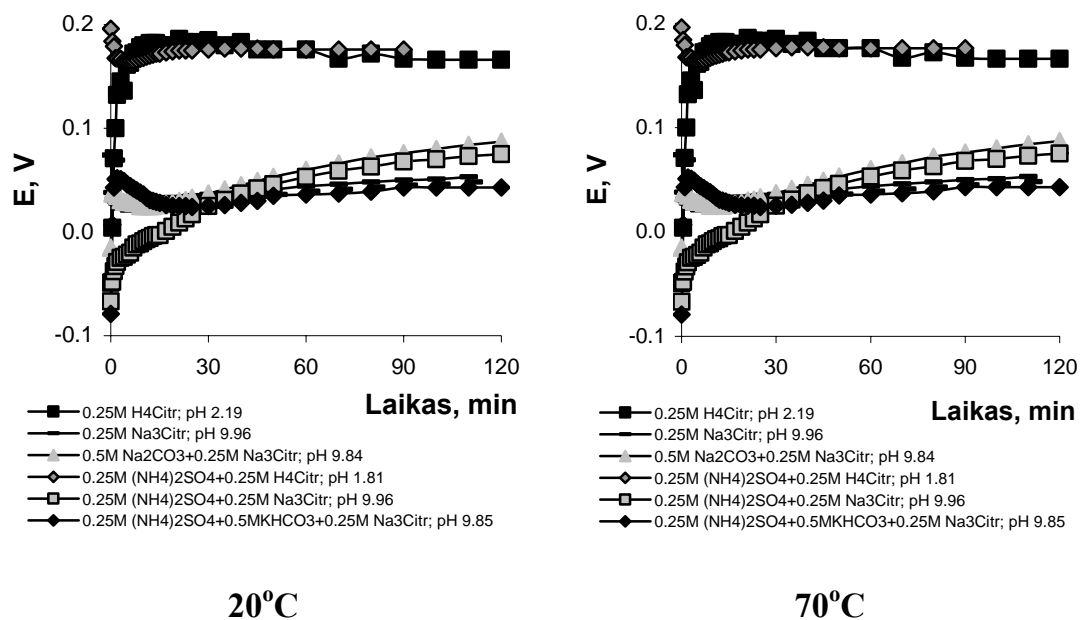
35 pav. pateiktas korozijos potencialo kitimas tirpaluose, kuriuose nesusidaro kompleksai ( $H_2SO_4$ ) ir kuriuose susidaro citratiniai Ni(II) kompleksai skirtingų pH tirpaluose ( $20^\circ C$  ir  $70^\circ C$ ).



35 pav. Ni korozijos potencialo kitimas citratų ir sulfatų tirpaluose  $20^\circ C$  ir  $70^\circ C$  temperatūroje

Iš paveikslo matyti, jog 20°C temperatūroje staigus potencialo kitimas, iš karto įmerkus elektrodą, ir pastovi vertė nusistovi jau maždaug po 30 min. Panašios potencialo vertės nusistovi ir 70°C temperatūroje, tik per ilgesnį laiko tarpą. Iš šių duomenų taip pat matyti, kad neigiamesnės korozijos potencialo reikšmės nusistovi 70°C temperatūroje.

Nikelio korozijos potencialo kitimas tirpaluose, kuriuose yra dar vienas arba keli priedai ir gali susidaryti dar ir kiti kompleksai, pateiktos 36 pav. Kaip matyti, 20°C temperatūroje korozijos potencialo skirtumai labiau priklauso nuo terpės pH, nei nuo ligando koncentracijos, ir šarminėje terpėje potencialo vertės yra neigiamesnės. Esant 70°C temperatūrai (36 pav.) tirpaluose, turinčiuose NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> korozijos, potencialų vertės yra teigiamesnės nei atitinkamuose tirpaluose, kuriuose yra tik citratai. Pažymėtina, kad neigiamiausios korozijos potencialų vertės yra stebimos šarminiuose citratų tirpaluose be priedų. Jei potencialai yra pakankamai neigiami, ir galima teigti, kad korozija vyksta esant vandenilinei depoliarizacijai, t.y. redukcijos reakcija yra vandenilio skyrimosi reakcija.



**36 pav.** Ni korozijos potencialo kitimas citratiniuose ir amoniakiniuose tirpaluose 20°C ir 70°C temperatūroje

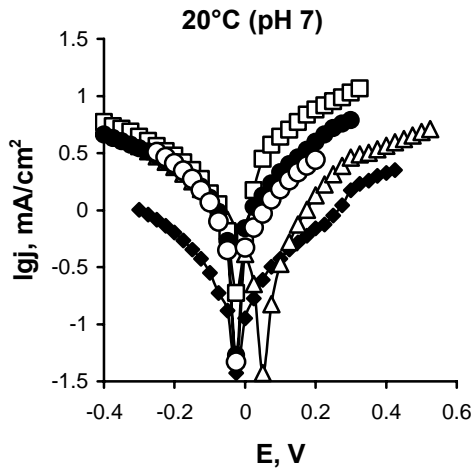


Kiekybiniai Ni korozijos parametrai citratiniuose – amoniakiniuose – karbonatiniuose tirpaluose bei jų mišiniuose nustatyti iš Evanso diagramų, kurios pateiktos 37 pav. Iš jų matyti, kad tiriamajame tirpale yra ne visa korozinė kreivė, kurioje būtų aktyvus tirpimas, pasyvacija, transpasyvacija. Gauti duomenys leidžia manyti, kad Ni tiriamajame tirpale anodiškai aktyviai tirpsta.

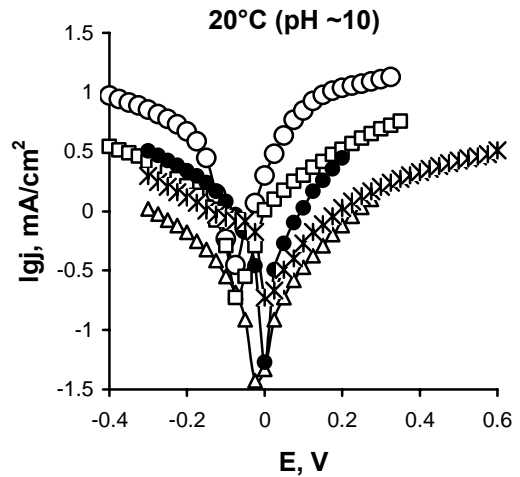
37 pav. pateikiamos voltamperogramos, gautos tiriant Ni elektrodą įvairiuose tirpaluose, 20°C ir 70°C temperatūrose. Tiriamų tirpalų pH nuo 7 iki 10. Nustatyta, kad kuomet neutraliuose tirpaluose (pH 7), katodinės srovės tankio priklausomybė nuo elektrodo potencialo skiriasi nežymiai, o anodinės skiriasi stipriau (37 pav. A). Didesni skirtumai pastebimi, kuomet tirpalo pH 10 tiek 20°C tiek ir 70°C (37 pav. B ir C). Šie skirtumai atsiranda dėl besiformuojančių citratinių kompleksų ant metalo paviršiaus.

*15 lentelė. Ni korozijos srovės įvairiuose tirpaluose*

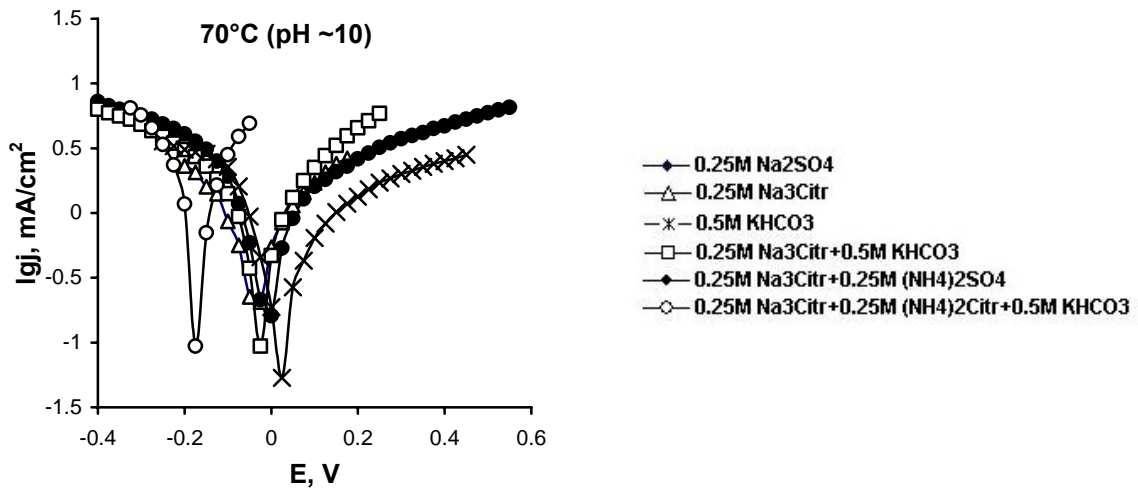
Korozijos terpė	$j_{\text{corr}}$ , mA/cm <sup>2</sup>		
	pH ~ 7,8–8,3 (20°C)	pH ~ 9,7–9,9 (20°C)	pH ~ 9,6–9,9 (70°C)
0.25M Na <sub>3</sub> Citr	0,434	0,184	0,458
0.5M KHCO <sub>3</sub>	0,864	0,647	1,059
0.25M Na <sub>3</sub> Citr + 0.5M KHCO <sub>3</sub>	2,869	1,029	1,313
0.25M Na <sub>3</sub> Citr + 0.25M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,059	0,718	2,018
0.25M Na <sub>3</sub> Citr + 0.5M KHCO <sub>3</sub> + 0.25M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,711	0,734	2,061



(A)



(B)



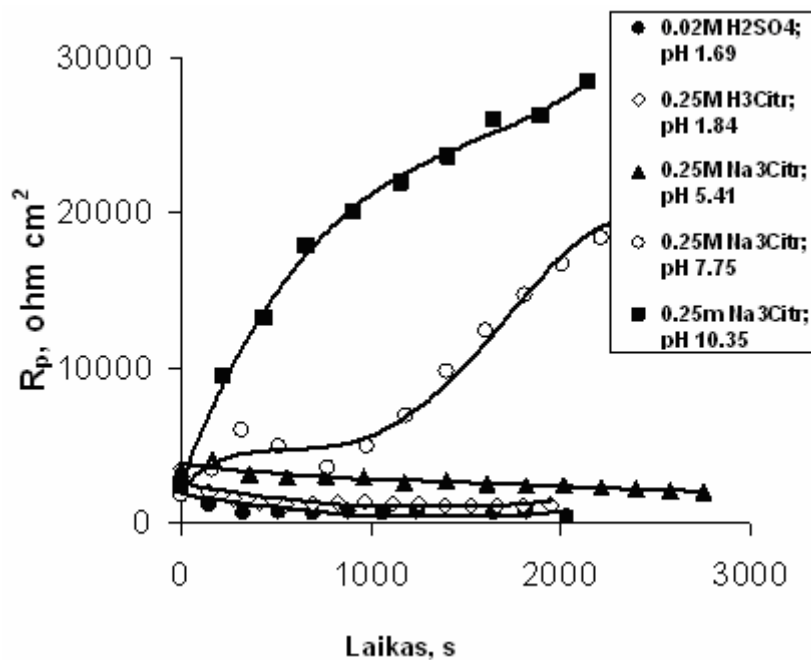
(C)

37 pav. Ni Evanso diagramos įvairiuose tirpaluose

Iš gautų Evanso diagramų ekstrapoliuojant katodinės ir anodinės srities tiesines dalis iki jų susikirtimo, buvo nustatoma korozijos srovė. Iš poliarizacinių duomenų gauti korozijos parametrai pateikti 15 lentelėje. Ir korozijos potencialo, ir korozijos srovės parametrai priklauso nuo dviejų reakcijų greičių santykio – nuo vandenilio skyrimosi reakcijos ir anodinio tirpimo. Anodinio tirpimo srovė labiausiai priklauso nuo elektrodo arba dangos cheminės sudėties. O vandenilio skyrimosi viršįtampis labai priklauso nuo paviršiaus būvio.

15 lentelėje matyti, kad bet koks šiame darbe tirtas priedas citratiniuose tirpaluose didina korozijos srovę, ypač  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  20°C temperatūroje. Aukštesnėse temperatūrose korozijos srovės yra  $\sim 2 \text{ mA/cm}^2$ , ir yra 2-3 kartus didesnės nei 20°C temperatūroje. Į tokio dydžio korozijos srovę reikia atsižvelgti, kai nusodinimas vykdomas impulsinės srovės arba potencialo režime.

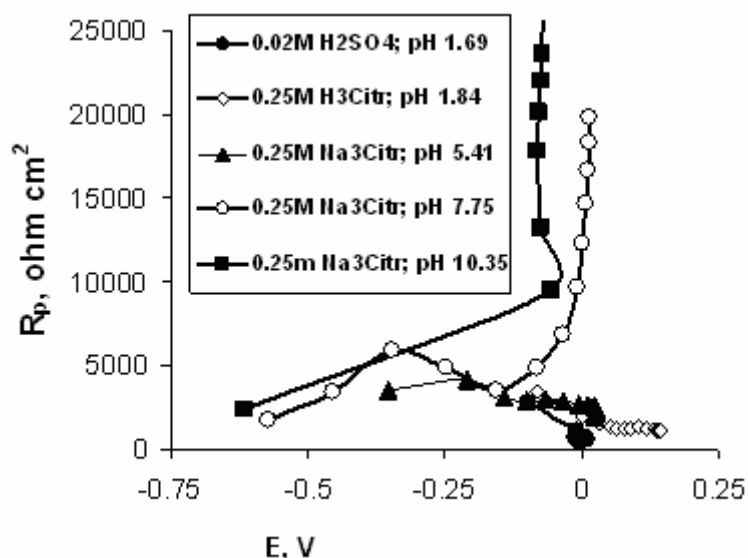
Elektrocheminio impedanso spektroskopijos metodu tiriama Ni korozija įvairiuose tirpaluose. Nikelis įmerkiamas į tiriamąjį tirpalą ir stebimi pokyčiai. Stebėjimo laikas 50 minučių. Matavimai atlikti žemų dažnių srityje iki 0,1 Hz. Gautas impedanso hodografas pakankamai gerai aprašomas ekvivalentine schema, gautos korozijos varžos vertės pateiktos 38 pav.



**38 pav.** Korozijos varžos priklausomybė nuo laiko įvairiuose tirpaluose.

Kaip matyti iš šio pav., Ni korozijos varžos vertės rūgščiuose tirpaluose yra daug žemesnės nei šarminiuose tirpaluose, taigi ir korozijos greitis tokiuose tirpaluose yra didesnis. Be to, šarminiuose tirpaluose korozijos varža labai sparčiai auga per pirmąsias 15 minučių nuo elektrodo įmerkimo į tirpalą, o rūgščiuose tirpaluose korozijos varža praktiškai nepriklauso nuo laiko.

Ypatingai staigiai korozijos varža ima didėti, kai korozijos potencialas pateigiamėja, ir jo vertės pasiekia  $-0,05 \pm 0,0$  V (39 pav.). Toks staigus korozijos varžos augimas, pasiekus tam tikrą potencialo vertę, siejamas su Ni pasyvacinio sluoksnio formavimusi ant paviršiaus.



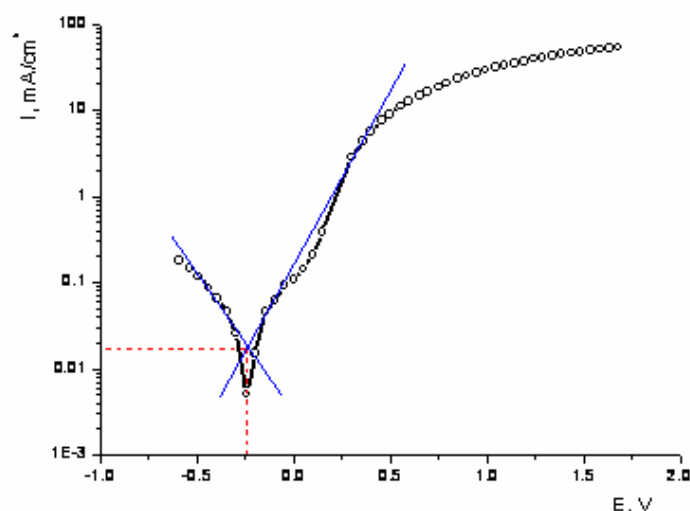
39 pav. Korozijos varžos ir korozijos potencialo koreliacija citratų tirpaluose

### 3.6. Ni ir Ni – Mo lydinių, nusodintų iš pirofosfatinių tirpalų, korozijos tyrimas

#### *Ni-Mo lydinio korozijos parametrų priklausomybė nuo sudėties*

Lydinio sudėtis paprastai įtakoja korozijos parametrus. Ni-Mo korozijos tyrimams buvo nusodinami kelių sudėčių lydiniai, kuriuose Mo kiekis  $\geq 12$  at.%. Tokių lydinių struktūra yra nanokristalinė. Tipinis Ni-Mo lydinio Evanso diagramos pavyzdys pateiktas 40 pav. Kaip matyti, katodinė ir anodinė diagramos šakos yra asimetrinės, todėl korozijos srovė buvo įvertinama taikant modifikuotą aAlleno-Hicklingo aproksimaciją. Gauti parametrai pateikti 16 lentelėje.

Iš 16 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad Ni-Mo lydinių korozijos potencialai yra pakankamai neigiami, ir galima teigti, jog korozija vyksta esant vandenilinei depolarizacijai, t.y. redukcijos reakcija yra vandenilio skyrimosi reakcija. Korozijos srovės maždaug iki 3,5 kartų mažesnės už elektrocheminio Ni dangų korozijos srovę. Šiuo atveju didėjant Mo kiekiui lydinyje, korozijos srovė mažėja.



**40 pav.** Ni – Mo lydinio (Mo 23 at.%), nusodinto iš pirofosfatinių elektrolitų ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  9 g/l) Evanso diagrama

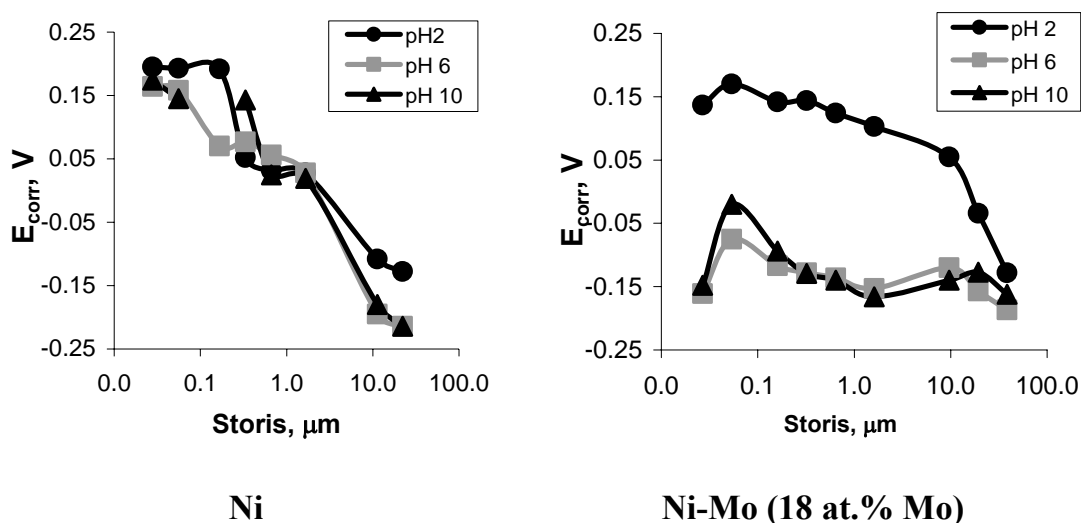
**16 lentelė.** Ni ir įvairių Ni-Mo lydinių, nusodintų iš pirofosfatinių elektrolitų korozijos parametrai, nustatyti 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M NaCl tirpale

	Elektroche minis Ni	Ni-Mo		
		Mo 12 at.%	Mo 18 at.%	Mo 23 at.%
$j_k, \text{mA/cm}^2$	0,0537	0,0285	0,0228	0,0171
$E_k, \text{V}$	-0,265	-0,292	-0,256	-0,243

### *Ni ir Ni-Mo lydinio korozijos parametrų priklausomybė nuo dangos storio*

Elektrocheminės dangos paprastai nusodinamos ant kitokio pagrindo. Jei danga poringa, tuomet korozijos terpėje gali susidaryti mikrogalvaninės poros, ir tai turės įtakos korozinėms savybėms.

Išmatuoti korozijos potencialai skirtinguose  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$  tirpaluose, keičiant tirpalo pH nuo 2 iki 10 ( $20^\circ\text{C}$ ).

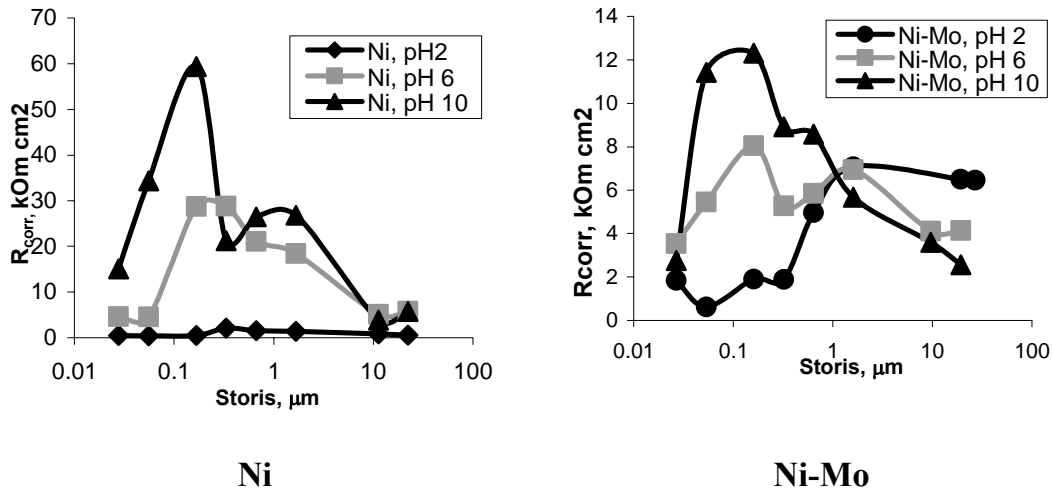


**41 pav.** Ni ir Ni-Mo (18 at.% Mo) elektrocheminių dangų, nusodintų iš pirofosfatinių elektrolitų korozijos potencialo kitimo priklausomybė nuo dangos storio

Kaip matyti iš 41 pav., didėjant lydinių storiui, korozijos potencialas neigiamėja rūgštiniuose, šarminiuose ir neutraliuose tirpaluose. Ni-Mo korozijos potencialas mažiau priklauso nuo dangos storio, nei elektrocheminio Ni, ir pasiekia Ni-Mo lydiniai būdingą vertę, kai dangos storis viršija 0,1  $\mu\text{m}$ ; rūgštiniuose tirpaluose potencialų vertės yra teigiamiausios.

Elektrochemiškai nusodintų Ni ir Ni- 18 at.% Mo lydinių korozijos greitis įvertintas paviršiaus neardančiu elektrocheminio impedanso metodu  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$  tirpaluose, kurių pH 2-10. Korozijos varžos pateiktos 42 pav. Korozijos varžos apskaičiavimui naudota ekvivalentinė schema.

Nustatyta, kad Ni ir Ni-Mo korozijos varžos priklausomybėse nuo dangos storio yra maksimumas, kai dangos storis 0,1-1  $\mu\text{m}$ , po to dangos storiui pasiekus 5-10  $\mu\text{m}$  storį, varžos kitimas stabilizuojasi.

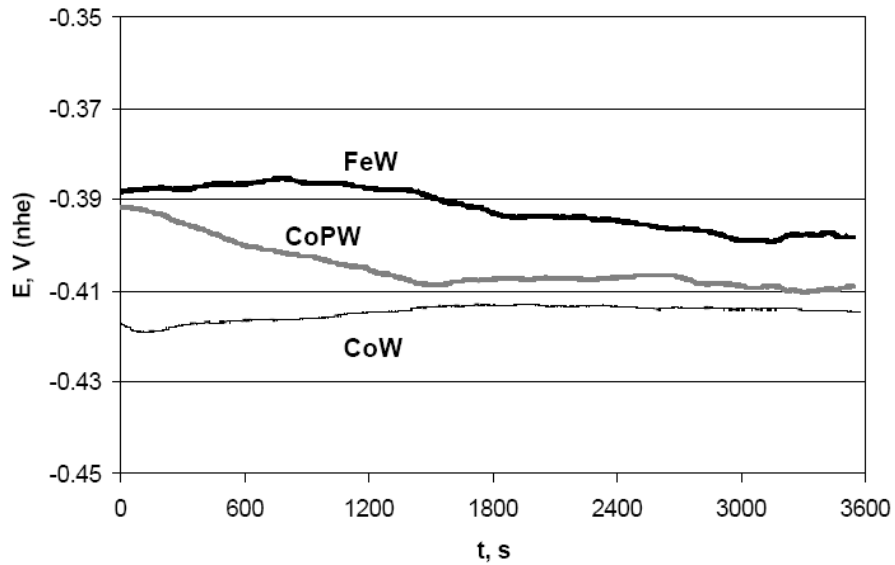


**42 pav.** Elektrochemiškai nusodintų Ni ir Ni-18 at.% Mo lydinių (žr. 3 lentelę, 3.1 skyriuje) korozijos varžų priklausomybė nuo dangos storio

### 3.7. Savaime užsipyvavusių W ir Mo lydinių tribokorozijos tyrimai

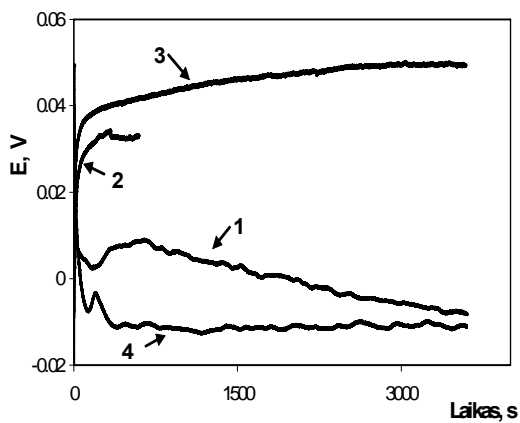
Buvo tiriami nanokristaliniai W ir Mo lydiniai, nusodinti tomis pačiomis sąlygomis, kaip nurodyta 3 skyriuje ant mechaniškai poliruoto plieno pagrindo. Jų sudėtys tokios: Fe-26 at.% W, Co- 28 at.% W; Co- 4,5 at.% P-20 at.% W; Co-25 at.% Mo. Korozijos terpė - 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Kaip nustatyta ir aprašyta 3 skyriuje, tribokorozijos efektas gali akivaizdžiai pasireikšti tuomet, kai metalas arba lydinys yra pasyvus. Visų šviežiai nusodintų nanokristalinių W ir Mo lydinių paviršius nėra tiek pasyvuojamas tirtose terpėse (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), kad tai galėtų žymiai pakeisti korozijos potencialą. Toks jis išlieka pakankamai ilgą laiką. Net ir laikant lydinius ore 14-20 dienų, korozijos potencialas yra pakankamai neigiamas net ir ilgai laikant korozijos terpėje. Volframo lydinių, išlaikytų 15 dienų ore, stacionaraus potencialo kitimas nuo laiko 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> parodytas 43 pav.

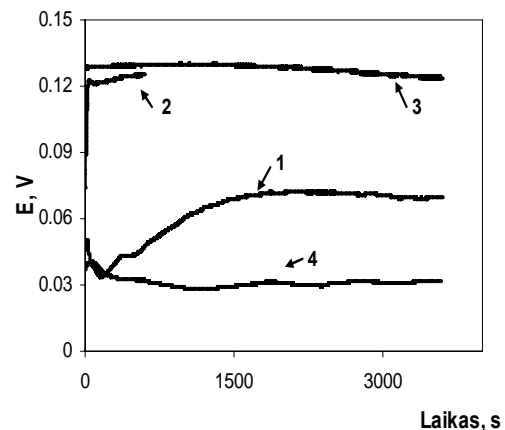


43 pav. Volframo lydinių (sudėtys nurodytos tekste), išlaikytų ore 15 dienu, stacionaraus potencialo kitimas 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Kaip matyti, potencialas išlieka pakankamai neigiamas ir kinta tik 20 mV ribose. Išlaikius lydinis ore maždaug 6 mėnesius, jų paviršius išlieka veidrodinis, pasidengia lengvu vualiu. Lydinių stacionarūs potencialai tampa teigiamesni už pradinius maždaug 0,4 V (44 pav.). Toks stacionaraus potencialo pokytis atsiranda, dėl pasyvacijos bėgant laikui. „Seno“ Co-Mo lydinio stacionarus potencialas kito labai nežymiai.

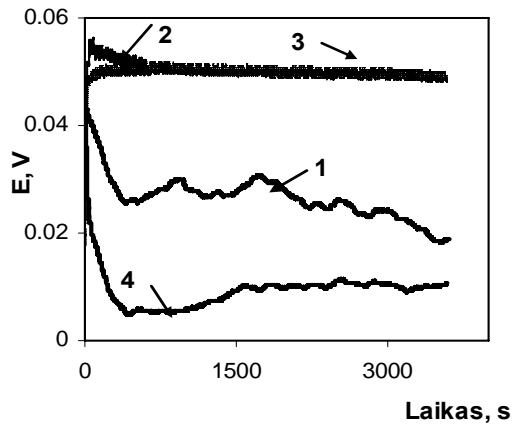


Fe-W

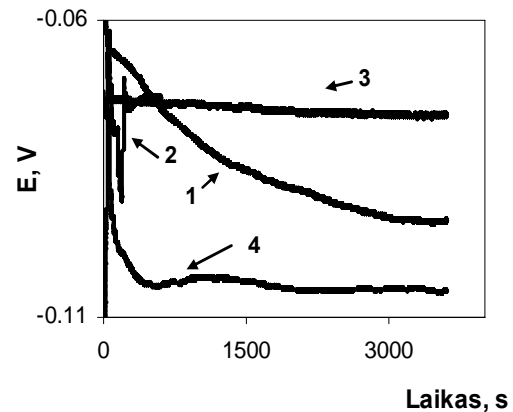


CoW





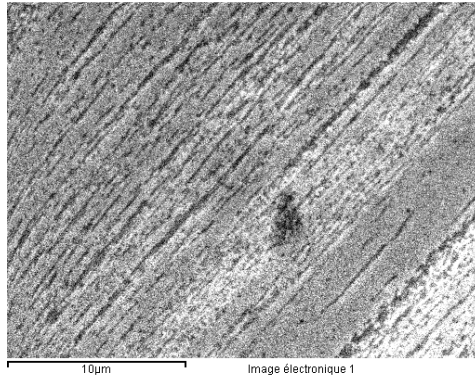
CoPW



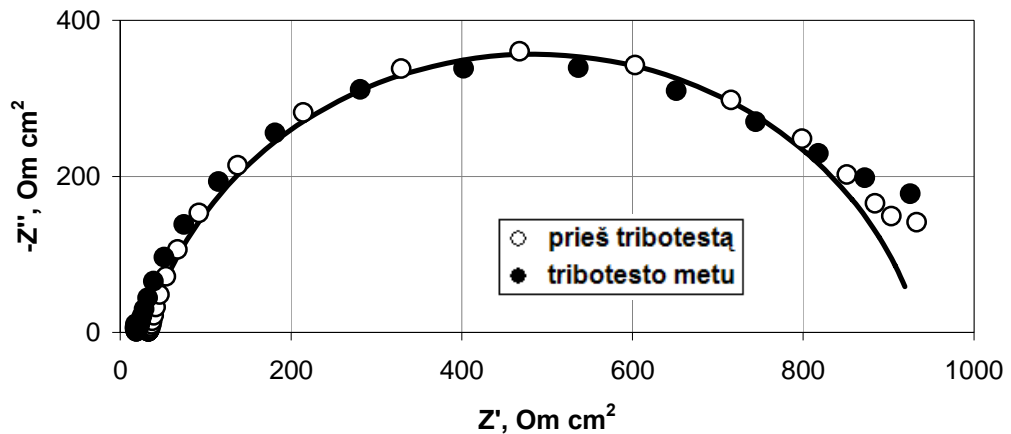
CoMo

**44 pav.** Išlaikytų 6 mėn. ore nanostruktūrinių W ir Mo lydinių stacionaraus potencialo kitimas 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, (20 °C) prieš matavimus, tribokorozinių testų metu ir jiems pasibaigus: 1- potencialo kitimas prieš tribokorozinį testą; 2- įjungus sistemą ir laukiant 10 minučių; 3- testo metu įjungus apkrovą; 4- atjungus apkrovą.

Kaip matyti iš 44 pav., visų tribokorozinių matavimų metu, veikiant trinčiai, lydinių stacionarus potencialas kinta 120 mV ribose, o tai gali reikšti, kad naudota 5N apkrova pasyvaus sluoksnio galutinai nesuardo. 45 pav. pavaizduota tipinė spaudžiančio korundo rutuliuko kontakto su Co-W lydiniu zona. Kontakto zonoje nematyti lydinio supleišėjimo arba kitų defektų, kurių matmenys viršytų kontakto zoną. Spaudžiantis korundo rutuliukas tribokorozinių testų metu sukelia maišymą, po kurio stacionarus potencialas šiek tiek teigiamėja. Stacionaraus potencialo vertė baigus testą (išjungus apkrovą) visais atvejais yra neigiamesnė už pradinę, t.y. trinties metu įvyksta negrįžtami paviršiaus pakitimai.



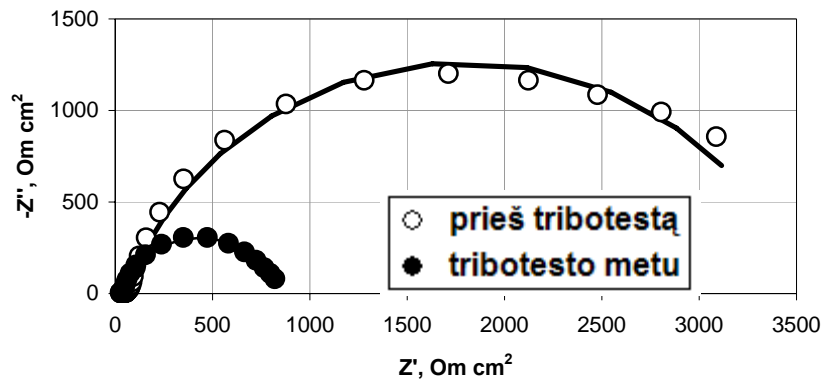
*45 pav. CoW paviršius baigus tribokorozijos testą, kai korundo rutuliukas buvo spaudžiamas 5N apkrova į paviršių*



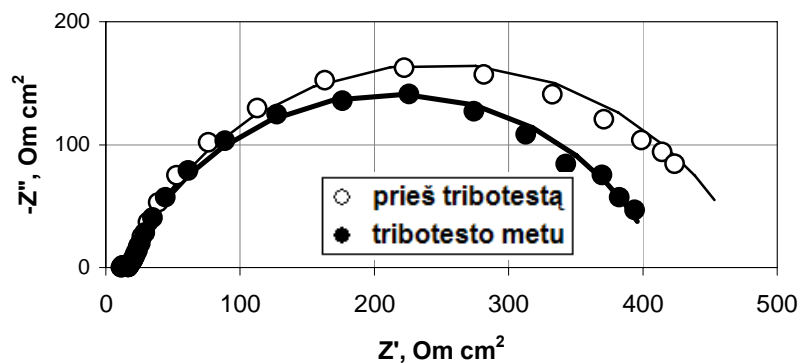
*46 pav. Fe-W lydinio elektrocheminio impedanso hodografas, nustatytas prieš tribokorozijos testą ir jo metu, esant 5N apkrovai. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinė linija – apskaičiuota pagal ekvivalentinę schemą*

Kiekybiniai tribokorozijos tyrimai buvo įvertinami elektrocheminio impedanso spektroskopijos metodu 46-49 pav.. Korozijos varžos tirtų lydinių pateikiamos 17 lentelėje. Elektrocheminio impedanso spektro hodografas pakankamai gerai aprašomas tokia pačia ekvivalentine schema, kaip ir šviežiai nusodintų lydinių atveju. Kaip matyti, užsipasvyvusių lydinių korozinės varžos yra palyginamos su naujai nusodintų lydinių korozijos varžomis. Kaip matyti iš 46 pav., FeW lydinio atveju korozijos varža beveik nepriklauso nuo

trinties. Prieš tribokorozinį testą didžiausia korozijos varža pasižymi Co-W lydinys, o testo metu varža sumažėja 4 kartus (47 pav.) ir maždaug susilygina su FeW lydinio korozijos varža testo metu.



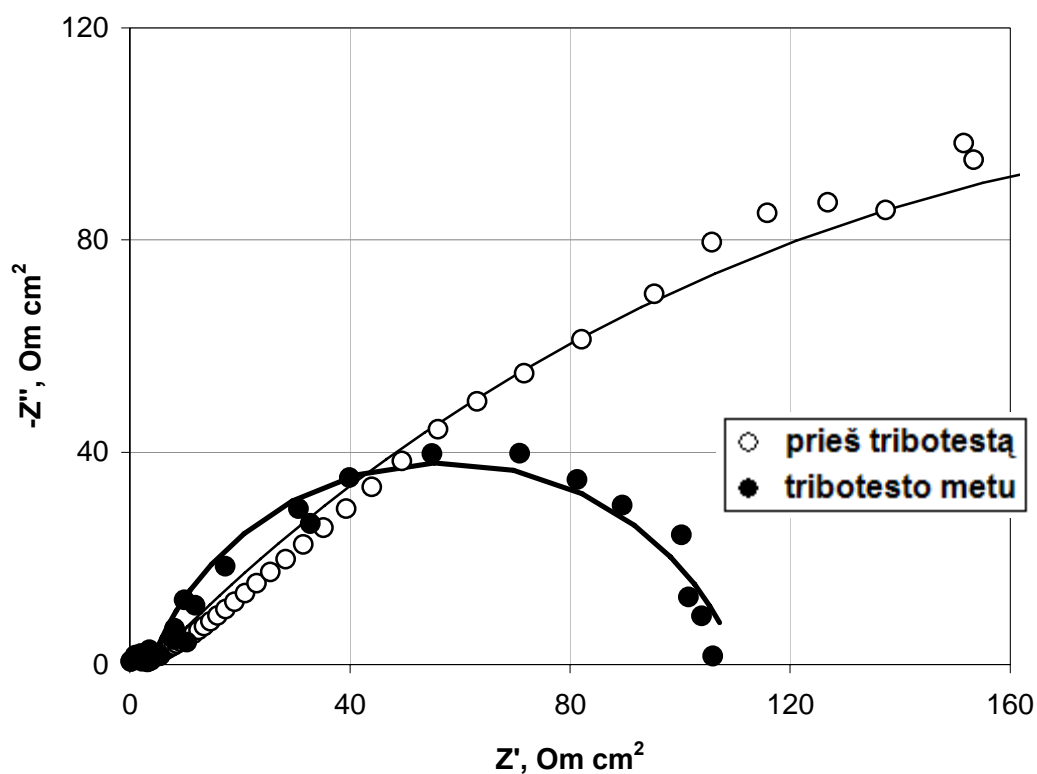
47 pav. Co- W lydinio elektrocheminio impedanso hodografas, nustatytas prieš tribokorozijos testą ir jo metu, esant 5N apkrovai. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinė linija apskaičiuota pagal ekvivalentinę schemą



48 pav. Co-P-W lydinio Elektrocheminio impedanso hodografas, nustatytas prieš tribokorozijos testą ir jo metu, esant 5N apkrovai. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinė linija – apskaičiuota pagal ekvivalentinę schemą

Prieš tribokorozijos testą Co-P-W ir Co-Mo lydiniai pasižymi maždaug vienodomis korozijos varžomis 462-465  $\text{Ohm cm}^2$  (48 ir 49 pav. ir 17 lentelę),

tačiau veikiant trinčiais, Co-P-W lydinio korozijos varža mažai pasikeičia, o Co-Mo korozijos varža labai stipriai sumažėja. Tai reiškia, kad šių lydinų pasyvacinis sluoksnis lengvai mechaniškai ardomas.



**49 pav.** Co- Mo lydinio elektrocheminio impedanso hodografas, nustatytas prieš tribokorozijos testą ir jo metu, esant 5N apkrovai. Taškai – eksperimentiniai duomenys, ištisinė linija apskaičiuota pagal ekvivalentinę schemą

*17 lentelė. Savaimė užsipasyvavusių W ir Mo lydinių korozijos varžos ( $R_p$ ) prieš testą ir jo metu 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> esant 5 N apkrovai*

LYDINYS	$R_p$ , Om cm <sup>2</sup>	
	Prieš tribokorozijos testą	Testo metu
Fe-26 at.% W	953	905
Co- 28 at.% W	3478	806
Co- 4,5 at.% P-20 at.% W	465	397
Co-25 at.% Mo	462	107

Gautus rezultatus galima vertinti keliais būdais. Jei vertinimo kriterijumi yra korozijos varža testo metu, kitaip tariant, korozijos greitis trinties metu, tuomet tribokorozinis atsparumas mažėja tokia seka: FeW > CoW > CoPW > CoMo. O jeigu vertinimo kriterijumi yra pasyvaus sluoksnio patvarumas trinties metu, t.y., kuo mažesnis korozijos varžos prieš testą ir testo metu skirtumas, tuomet galima teigti, kad tirtų lydinių tribokorozinis atsparumas mažėja tokia seka: FeW ≈ CoPW > CoW > CoMo.

## IŠVADOS

1. Geležies grupės metalų Co, Fe ir Ni, elektrochemiškai nusodintų iš citratinių elektrolitų ant atitinkamo to paties metalo pagrindo, gauto metalurginiu būdu, ir metalurginio metalo, korozinės savybės skiriasi. Rūgštinėje ir neutralioje terpėse ( $H_2SO_4$  ir  $Na_2SO_4$ ) metalų dangų korozijos potencialai yra neigiamesni už metalurginių metalų, būdingos didesnės korozijos srovės ir mažesnės korozijos varžos. Rūgštinėje korozijos terpėje skirtumai tarp metalo dangos ir metalurginio metalo korozijos savybė mažėja tokia seka:  $Ni < Co < Fe$ , o neutralioje terpėje:  $Co < Ni < Fe$ . Visais atvejais Fe dangų korozinės savybės yra žymiai blogesnės nei metalurginės geležies.
2. Buvo nustatyti nanostruktūrizuoti, turinčių  $> 20$  at.% W lydinių su Ni, Co ir Fe, elektrochemiškai nusodintų iš citratinių elektrolitų, korozijos greičiai rūgštinėje ir neutralioje terpėse ( $H_2SO_4$  ir  $Na_2SO_4$ ). Rūgštinėje terpėje korozijos srovės didėja (atsparumas korozijai mažėja) tokia seka:  $CoW > FeW \gg Ni-W$ , o neutralioje:  $CoW > FeW > NiW$ . Tirtų nanokristalinių W lydinių korozinių savybių negalima prognozuoti pagal atskirų komponentų (geležies grupės metalo ir volframo) korozines savybes, pvz., korozijos srovę.
3. Tiriant Ni koroziją citratiniuose - amoniakiniuose - karbonatiniuose tirpaluose, bei jų mišiniuose,  $20^\circ C$  ir  $70^\circ C$  temperatūroje, nustatyta, kad potencialų vertės nusistovi jau po 30 min.  $70^\circ C$  temperatūroje korozijos potencialų vertės neigiamesnės. Esant pH 2, yra ryškios Ni pasyvacijos sritys tiek  $H_2SO_4$ , tiek ir citrinos rūgšties tirpaluose, kai potencialas yra teigiamesnis už +0.4V. Skleidžiant potencialą iš anodinės srities atgal į katodinę, potencialas, kuriame kreivė kerta nulį, visais atvejais yra neigiamesnis. Bet koks šiame darbe tirtas priedas citratiniuose tirpaluose didina korozijos srovę, ypač  $(NH_4)_2SO_4$   $20^\circ C$  temperatūroje. Aukštesnėse temperatūrose korozijos srovės yra  $\sim 2$  mA/cm<sup>2</sup>, ir yra 2 – 3 kartus didesnės nei  $20^\circ C$  temperatūroje. Į tokio dydžio korozijos srovę

reikia atsižvelgti, kai nusodinimas vykdomas impulsinės srovės arba potencialo režime.

4. Ni- 25at.%Mo lydinio, elektrochemiškai nusodinto iš pirofosfatinio elektrolito ant vario pagrindo, korozinės savybės (korozijos srovė, korozijos potencialas arba varža) priklauso nuo dangos storio, kai jis neviršija 5-8  $\mu\text{m}$ . Kai danga storesnė, atsparumas korozijai nuo storio nepriklauso.
5. Ant plieno elektrochemiškai nusodintų ir savaime užsipasyvavusių W ir Mo lydinių (Fe-26 at.% W, Co- 28 at.% W; Co- 4,5 at.% P-20 at.% W; Co-25 at.% Mo) tribokorozinis atsparumas mažėja tokia seka: FeW>CoPW>CoW>CoMo.

## CITUOJAMOS LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. A. Brenner. Electrodeposition of Alloys 2. Academic Press Inc., New York, 1963
2. E. Beltowska-Lehman. Kinetics of induced electrodeposition of alloys containing Mo from citrate solutions. *phys. stat. sol.* 2008, (c) 5, No. 11
3. H. Cesiulis, A. Budreika, I. Prosyčėvas, N. Tsyntsaru, S. Belevsky. Co-W lydinių elektronusodinimas iš citratinių elektrolitų. Konferencijos "Neorganinių junginių chemija ir technologija", Pranešimų medžiaga. KAUNAS 2009, p.13-16
4. E. Lassner, W.D. Schubert, Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds, Springer, 1999
5. E. Gomez. E. Pellicer and E. Valles. Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt-molybdenum electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry.* 2003. 33: 245–252
6. E.J. Podlaha and D. Landolt. Induced Codeposition. Molybdenum alloys with Nickel, Cobalt, and Iron. *Journal Electrochem.* 1997. Vol. 144, No. 5, p. 1672-1680
7. Daolio S., Fleishmann M., Pletcher D. A study of the deposition of molybdenum at a vitreous carbon cathode from an aqueous citrate bath// *J. Electroanal. Chem.* 1981. Vol. 130, p. 269-275
8. Lehman E.B. Electrodeposition of protective Ni-Cu-Mo coatings from complex citrate solutions. *Surface and coatings Technology.* 2002. Vol. 151, p. 440-443
9. Sanches L.S., Dominngues S.H., Carubelli A., Mascaro L. Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo alloys from sulfate-citrate acid solutions. *Journal Braz. Chem Soc.* 2003. Vol 14, p. 556-563



10. Ptil R.S., Uplane M.D. Structural and optical properties of electrodeposited molybdenum oxide thin films., Patils P.S. 2006. Vol 252, p. 8050-8056
11. Ivanova N.D., Ivanon S.V., Boldyrev E.I., Stadnik O.A. Electrodeposition of metal molybdenum from electrolytes containing hydrofluoric acid. Protection of Metals. 2006. Vol. 24, p. 354-358
12. Tatsuko Takei. Studies on the electrodeposition from organic solutions of metals that are difficult to deposit from aqueous solutions. Surface Technology. 1979. Vol. 9, p. 285-302
13. V.N. Kolosov, O.A. Karpenko, R.P. Gel, G.A. Drobotenko, and A.A. Shevyrev. Electrodeposition of High-Purity Molybdenum Coatings on Nickel. Inorganic Materials, 2001. Vol. 37, No. 12, p. 1263-1269
14. Koji Nitta. Shinji Inazawa, Kazunori Okada, Hironori Nakajima, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara. Analysis of tungsten film electrodeposited from a  $ZnCl_2$  –NaCl-KCl melt. Electrochimica Acta 2007. N. 53, p. 20-23
15. A. Brenner. Electrodeposition of Alloys 2. Academic Press Inc., New York, 1963
16. M. Donten, Z. Stojek, and H. Cesiulis. Formation of Nanofibers in Thin Layers of Amorphous W Alloys with Ni, Co, and Fe Obtained by Electrodeposition. Journal of The Electrochemical Society. 2003. 150 (2), p. 95-98
17. A.T. Vas'ko. Tungsten. In "Encyclopedia of Elektrochemistry of Elements. Vol. 5." Eddited by A.J. Bard, N-Y, 1976, p. 69-126
18. Z.J. Niu, S.B. You, S.M. Zhou. In situ surface Raman investigation on induced-codeposition of Fe-Mo alloy. Journal of Electroanalytical Chemistry. 1998. Vol. 455, p. 205-207
19. Полукаров Ю.М., Горбунова К.Н., Бондарь В.В. Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. VIII. Исследование зависимости фазового состава строения сплавов на основе меди от

- электрохимических условий их получения. Ж.физич.химии, 1962. т. 36, вып. 9, с. 1870-1876
20. E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. *Journal Electroanalytical Chemistry*. 2003. Vol. 556, p. 137-145
21. E. Beltowska-Lehman. Kinetics of induced electrodeposition of alloys containing Mo from citrate solutions. *phys. stat. sol.* 2008. (c) **5**, No. 11, 3514–3517
22. L.S. Sanches, S.H. Domingues, A. Carubelli, A. Mascaro. Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo alloys from sulfate-citrate acid solutions. *Journal Brazilian Chem. Soc.* 2003. Vol. 14, p. 556-563
23. L.S. Sanches, S.H. Domingues, C.E.B. Marino, L.H. Mascaro. Characterisation of electrochemically deposited Ni-Mo Alloy coatings. *Electrochemistry Communications*. 2004. Vol. 6, p. 543-548
24. Tatariškinaitė, Lina; Dukštienė, Nijolė; Andrulevičius, Mindaugas. Voltammetric study of Mo-Se electrodeposition on a Tin oxide electrode from an Aqueous citrate electrolyte. *Cheminė technologija. Kauno technologijos universitetas, Lietuvos maisto institutas*. ISSN 1392-1231. 2005. Nr. 2(36), p. 63-69
25. Dukštienė N., Kazancev K., Prosicevas I., Guobiene A. Electrodeposition of Mo-Se thin films from a sulfamarc electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2004. Vol. 8, p. 330-336
26. Metal Electrodeposition. Ed. By Nunez N. Dukštienė N. (*Electrodeposition and Characterization of Mo-Se Thin films Layers*). Nova, New-York, 2005. p. 151-178
27. Albertine and Theodore M. Brown. Electrodeposition of Cobalt-Molybdenum Alloys. *Journal of the electrochemical society*. 1961. p. 60-64
28. Gomez, E. Pellicer, E. Valles. Electrodeposited cobalt – molybdenum magnetic materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 517. 2001. p. 109–116

29. Pellicer, E. Valles. Developing plating baths for the production of cobalt – molybdenum films. *Surface & Coatings Technology* 197. 2005. p. 238–246
30. . Elvira Gomez, Eva Pellicer, Xavier Alcobe, Elisa Valles. Properties of Co-Mo coatings obtained by electrodeposition at pH 6.6. *Journal Solid State Electrochem* 2004. p. 497–504
31. E. Gomez, E. Pellicer, M. Duch, J. Esteve, E. Valles. Molybdenum alloy electrodeposits for magnetic actuation. *Electrochimica Acta*. 2005. p. 1–9
32. Elvira Gomez, Eva Pellicer, Elisa Valles. An approach to the first stages of cobalt–nickel–molybdenum electrodeposition in sulphate–citrate medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. Vol. 580, p. 222-230
33. M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths. *Electrochimica Acta* 50. 2005. p. 1405–1412
34. V. D. Jovic, B. M. Jovic, G. R. Stafford. Composition and Morphology Changes and their Influence on Hydrogen Evolution on Ni-Mo and Fe-Mo Alloys Electrodeposited by DC and Pulsed Current.
35. Suryanto, T. S. Eagleton, L. G. Earwaker, J. P. G. Farr and I. P. Jones. Pulse electrodeposited nickel molybdenum. *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 2007. Vol. 85, No 1, p. 34 – 39
36. M. Donten, T. Gromulski, Z. Stojek. The interface between metallic substrates and layers of electrodeposited Co–W amorphous alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 279. 1998. p. 272–278.
37. Ж.И. Бобанова, В.И. Петренко, С.А. Силкин, С.П. Ющенко, Е.А. Яхова. Электроосаждение аморфных сплавов Со – W: роль гидродинамических условий. *Электронная обработка материалов*. 2005. No.6, p. 86-91
38. С. А. Силкин, О. В. Тиньков, В. И. Петренко, Н. И. Цынцару, А. И. Дикусар. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ СО–W: РОЛЬ

ТЕМПЕРАТУРЫ. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ. 2006. p. 11-18

39. N. 1. Tsyntsaru, S. S. Belevskii, G. F. Volodina, O.L. Bersirova, Yu. S. Yaponseva, Y. S. Kublanovskii, and A. 1. Dikumar. Composition, Structure, and Corrosion Properties of Coatings of Co-W Alloys Electrodeposited under Direct Current. ISSN 1068 – 3755. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2007. Vol. 43, No 5, p. 312 – 317
40. V. Vasauskas, J. Padgurskas, R. Rukuiža, H. Cesiulis, J.-P. Celis, D. Milčius, I. Prosyčevs. Cracking behavior of electrodeposited nanocrystalline tungsten-cobalt and tungsten-iron coatings. ISSN 1392 – 1207. MECHANIKA. 2008. Nr.4(72), p. 21-27
41. M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek. Electrodeposition and properties of Ni\_W, Fe\_W and Fe\_Ni\_W amorphous alloys. A comparative study. Electrochimica Acta 45. 2000. p. 3389–3396
42. A. S. M. A. Haseeb, K. Bade. LIGA fabrication of nanocrystalline Ni–W alloy micro specimens from ammonia-citrate bath. Microsyst Technol. 2008. p. 379–388
43. H. Cesiulis, A. Baltutiene, M. Donten, M.L. Donten, Z. Stojek. Increase in rate of electrodeposition and in Ni(II) concentration in the bath as a way to control grain size of amorphous/nanocrystalline Ni-W alloys. Journal Solid State Electrochem 2002. p. 237 – 244.
44. N. Eliaz, T.M. Sridhar, E. Gileadi. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. Electrochimica Acta 50. 2005. p. 2893–2904.
45. H. Cesiulis, E. J. Podlaha – Murphy. Electrolyte Considerations of Electrodeposited Ni-W Alloys for Microdevice Fabrication. ISSN 1392–1320 MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA). 2003. Vol. 9, No. 4, p. 329–333.

46. N. Atanassov, K. Gencheva & M. Bratoeva. Properties of Nickel-Tungsten Alloys Electrodeposited from Sulfamate Electrolyte. *Plating and surface finishing*. 1997. p. 67–71
47. A. Šulčius. *Metalų korozija ir sauga*. 1999
48. L.I. Antropov. *Theoretical electrochemistry*. 1975
49. S.C. Dexter, D.J. Duquette, O.W. Slebert, H.A. Videla. Use and limitations of electrochemical techniques for investigating microbiological corrosion. *Corrosion*. 1991. Vol. 47, No. 4, p.308-319
50. J. Kruger. The Johns Hopkins University Baltimore, MD 21218. *Electrochemistry of corrosion*. 2001
51. B.D. Craig, R.A. Lane, D.H. Rose. *Corrosion Prevention and Control: A Program Management Guide for Selecting Materials*. 2006
52. H. Cesiulis, G. Baltrunas. The Study of Surface Passivity and Blocking by the Electrochemical Technique. *Physicochemical Mechanics of Materials (ISSN 0430-6252)*. 2006. No. 5, p. 11-17
53. B.M. Grafov, E. A. Ukshe. *Kintamos srovės elektrocheminės grandinės*. Nauka, Maskva. 1973
54. P. Delahay. *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. Wiley – Interscience. New York. 7. 1954
55. M. Sluyters – Rehbach and J. H. Sluyters. *Electroanal. Chem.* 1970. 4
56. J. E. B. Randles. *Disc. Faraday Soc.*, 1947. 1, p. 11
57. D. C. Grahame. *J. Electrochem. Soc.* 1952. 99, p. 370
58. E. Barsoukov, J.R. McDonald. *Impedance spectroscopy– theory, experiment, and applications*. John Wiley and Sons. 2005. p. 595
59. D. D. Macdonalds, Ed.. *Proceeding of the Second International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy*. *Electrochim. Acta*, 38 (14). 1993
60. Etudiant Remus – Anton Smarandoiu. *Characterisation des films passifs et des couches d'oxydes formes sur les alliages NiCr en milieu REP*. Master 2 recherche Science des Materiaux, Ecole centrale, Paris. 2008

61. R.J.K. Wood. Tribo-corrosion of coatings: a review. *J. Phys. Chem. D.: Appl.Phys.*, 2007. Vol. 40, p.5502-5521.
62. Benea L, Bonora P L, Borello A and Martelli S Wear corrosion properties of nano-structured SiC-nickel composite coatings obtained by electroplating. 2001. Vol. 249, p. 995–1003.
63. Lekka M, Kouloumbi N, Gajo M and Bonora P L. Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings. *Electrochim. Acta.* 2005 Vol. 50, p. 4551–4556
64. Fedrizzi L, Rossi S, Bellei F and Deflorian F Wear–corrosion mechanism of hard chromium coatings. *Wear* 2002. Vol. 253, p.1173–1181
65. E. Delmonde, N. de Zoubov and M. Pourbaix. Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions. Pergamon Press, 1966
66. AG. Munoz, JW. Schultze. Effects of  $\text{NO}_2^-$  on the corrosion of Ni in phosphate solutions. *Electrochimica Acta* 49(2). 2004. p. 293–301
67. SM. Rashwan, A. Emam, El. Abd – SM. Wahab, MM. Mohamed. Corrosion behaviour of nickel in chloroacetic acids and its inhibition. *Journal of materials science & technology* 20(1). 2004. p. 121– 25
68. MR. Mucalo, Q. Li. In situ infrared spectroelectrochemical studies of the corrosion of a nickel electrode as a function of applied potential in cyanate, thiocyanate, and selenocyanate solutions. *Journal of colloid and interface science* 269(2). 2004. p. 370–380
69. JH. Qiu. A study of the corrosion resistance of electroplated nanocrystalline and polycrystalline nickel coatings. *Advanced materials processing II materials science forum* 437(4). 2003. p. 211–214
70. Abd el Aal EE. Breakdown of passive film on nickel in borate solutions containing halide anions. *Corrosion science* 45(4). 2003. p. 759–775
71. Abd El Aal EE. Anodic oxide films on nickel electrode in borate solutions. *Corrosion science* 45(3). 2003. p. 641–658

72. U. Landau. Anodic dissolution of nickel single crystals in an acidic fluoride containing electrolyte. *Zeitschrift für Metallkunde* 91(10). 2000. p. 854–862
73. XL. Cheng, HY. Ma, SH. Chen, XA. Chen, ZM. Yao. Corrosion of nickel in acid solutions with hydrogen sulphide. *Corrosion Science* 42(2). 2000. p. 299 – 311
74. D. Landolt. Corrosion and surface chemistry of metals. *Electrochimica Acta*. 2003
75. M. Donten, Z. Stojek, A. Krolikowski, E. Plonska. Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel–tungsten alloys. *J Solid State Electrochem.* 2009. 13, p. 263–275
76. Z. Galikova, M. Chovancova, and V. Danielik. Properties of Ni-W Alloy Coatings on Steel Substrate. *Chem. Pap.* 60 (5). 2006. p. 353-359
77. K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys. *Materials Science and Engineering*. 2007. A 460–461, p. 39-45
78. Fengjiao He, Juan Yang, Tongxin Lei, Chunyan Gu. Structure and properties of electrodeposited Fe–Ni–W alloys with different levels of tungsten content: A comparative study. *Surface Science* 253. 2007. p. 7591–7598
79. A.M. Human, B. Roebuck, H.E. Exner. Electrochemical polarization and corrosion behaviour of cobalt and Co(W,C) alloys in 1 N sulphuric acid. *Materials Science and Engineering A241*. 1998. p. 202–210
80. Z. Mısırlıoğlu, S.Uneri. Corrosion Behaviour of Mo and Mo Containing and Mo Free Steels In Basic and Acidic Media. *J. Corr.Sci.Eng (JCSE)*. 2000. Vol. 3 (8)
81. Badaway W.A., Al-Kharafi F.M. Corrosion and passivation behaviors of molybdenum in aqueous solutions of different pH. *Electrochimica Acta*. 1998. Vol. 44, p. 693-702
82. А. В. Плассеев, В. М. Княжева, Х. Г. Кучукбаев. Защита металлов, 1998. т. 34, No 5, с. 497 – 502

83. O. Bersirova, H. Cesiulis, M. Donten, A. Krolikowski, Z. Stojek, G. Baltrunas. Problems of corrosion and corrosion protection of materials. Corrosion and anodic behavior of electrodeposited Ni-Mo alloys. 2004. Nr. 4.
84. Ульяннин Е. А., Свистунова Т. В., Левин Ф. П. Коррозионно – стойкие сплавы основ железа и никеля. М.: Металлургия. 1986. с. 263
85. R. B. Rebak, S. K. Srivastava. Corrosion Performance of a Nickel-Molybdenum- Chromium Alloy: Effects of Aging, Alloying Elements, and Electrolyte Composition. Corrosion Journal. 1999. Vol. 55, No 4, p. 412-421
86. В. Кублановский, О. Берсирова, Ю. Японцева, Г. Цесиупис, Э. Подлаха – Мурфи. Сплавы кобальт – молибден – фосфор: электроосаждение и коррозионные свойства. Физикохимия поверхности и защита металлов. 2009. т. 45, No 5, с. 1-7
87. S.Prasad, F.A.Marinho and F.S.M.Santana. Control and optimization of baths for electrodeposition of C-Mo-B amorphous alloys. Braz. J. Chem. Eng. 2000. Vol. 17, p. 4-7
88. Ugur Malayoglu, Anne Neville. Mo and W as alloying elements in Co-based alloys—their effects on erosion–corrosion resistance. Wear. 2005. Vol. 259, p. 219-229
89. P. L. Allen, A. Hickling, Trans. Faraday Soc.. 1957. 53. 1626



# AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ APIBEDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SĄRAŠAS

## **Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose**

1. V. Kublanovsky, O. Bersirova, A. Dikumar, Zh. Bobanova, H. Cesiulis, **J. Sinkeviciute**, I. Prosycevas. Electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline Fe-W alloys // *Physicochemical Mechanics of Materials* (ISSN 0430-6252), 2008, No. 7, p.p. 308-314.
2. H. Cesiulis, **J. Sinkeviciute**. The Study of Ni Corrosion in Dependence of Time // *Materials Science (Medziagotyra)* (ISSN 1392–1320). 2006, Vol. 12, No. 1, p. 19-21.
3. H. Cesiulis, **J. Sinkeviciute**. Corrosion of Ni in citrate-ammonia baths // *Physicochemical Mechanics of Materials* (ISSN 0430-6252), 2004, No. 4, p. 128-132.
4. H. Cesiulis, O. Bersirova, **J. Sinkeviciute**, P. Ponthiaux. Tribocorrosion testing of Mo and W alloys with iron-group metals // 2009 (pateiktas patvirtinimui)

## **Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės**

1. Materials Engineering 2007. International Baltic Conference. October, Kaunas, Lithuania 2007
2. Chemistry 2005. 7<sup>th</sup> National Lithuanian Conference dedicated to prof. Daukšas centenary. Vilnius, February 25, 2005
3. Materials Engineering 2005. 14<sup>th</sup> International Baltic Conference. October 6 – 7, Kaunas, Lithuania 2005
4. European Congress of Young Chemists. YpungChem 2004. October 13<sup>th</sup> – 17<sup>th</sup> 2004. Jurata. Poland
5. Respublikinė studentų mokslinė konferencija. Chemija ir cheminė technologija. Vilnius, 2004 m. gegužės 7 d.