

# Исследование состава, коррозионных и каталитических свойств сплавов Co-W, электроосажденных из цитратно-пирофосфатного электролита

Ю. С. Японцева<sup>b</sup>, А. И. Дикусар<sup>a</sup>, В. С. Кублановский<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: dikusar@phys.asm.md

<sup>b</sup>Институт общей и неорганической химии имени В.И. Вернадского НАН Украины,  
пр. Палладина, 32/34, г. Киев-142, 03680, Украина, e-mail: kublanovsky@ionc.kar.net

Исследованы состав сплавов Co-W, осажденных из предложенного цитратно-пирофосфатного электролита, а также влияние ПАВ на качество, морфологию получаемых покрытий и их свойства. Показаны высокая коррозионная стойкость сплавов  $j_{корр}$  (порядка  $10^{-5}$  А·см<sup>-2</sup>) в хлоридном растворе и порядка  $10^{-3}$  А·см<sup>-2</sup> в растворе 6,0 моль·л<sup>-1</sup> КОН, а также их электрокаталитическая активность в реакции восстановления водорода в щелочной среде и значительное уменьшение перенапряжения водорода по сравнению с чистым кобальтом.

*Ключевые слова:* электроосаждение сплавов Co-W, восстановление водорода, электрокатализ, коррозия.

УДК 544.654.2:669.25+669.27

## ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине двадцатого столетия широкое применение в промышленности нашли покрытия электролитического хрома благодаря их высокой коррозионной стойкости, прочности, износостойкости и низкому коэффициенту трения. Такой набор свойств позволял использовать хромовые покрытия при производстве электронного оборудования и в качестве защитно-декоративных. Однако из-за токсичности электролитов хромирования, содержащих шестивалентный хром, производство таких покрытий было ограничено [1]. Таким образом, актуальной является проблема замены хромовых покрытий материалами, близкими или даже лучшими по своим свойствам. Наиболее подходящими для этого являются сплавы вольфрама с металлами подгруппы железа, в том числе и кобальт-вольфрам, обладающие высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах [2–4] и износостойкостью [5, 6]. Сплавы Co-W полифункциональные и по ряду ценных физических и физико-химических свойств превосходят электролитический хром, а именно обладают магнитными свойствами [7] и каталитической активностью в реакциях выделения водорода и разложения некоторых органических веществ [8].

Наиболее подробно получение и свойства электролитических сплавов Co-W рассмотрены в обзорной работе [9], в которой проанализированы равновесия, наблюдаемые в объеме раствора, возможные механизмы соосаждения вольфрама с металлами подгруппы железа, а также состав и особенности электролитов, применяемых для изготовления таких сплавов.

В практике электроосаждения сплавов Co-W известны несколько электролитов, самый простой из которых – кислый цитратный электролит, не содержащий каких-либо дополнительных буферизирующих или блескообразующих добавок [10]. Такой электролит при соотношении концентраций кобальта и вольфрама в растворе 4:1 и с небольшим избытком цитрата при pH 5 позволяет получать осадки сплава, содержащие не более 28 вес.% вольфрама с достаточно высоким выходом по току (до 80%), в значительной степени зависимым от температуры, pH и плотности тока. Кроме того, авторы указывают на то, что покрытие имеет хорошее качество и металлический блеск только в ограниченном диапазоне температур и плотностей тока.

Более стальным в работе является нейтральный цитратный электролит с добавками борной кислоты для поддержания pH на уровне 7. Найдено также, что борная кислота не только служит буферизирующей добавкой, но и влияет на состав осадка и его выход по току [5, 11, 12].

Следует отдельно выделить группу полилигандных электролитов, основным лигандом в которых считается цитрат, а в качестве дополнительных могут быть использованы ЭДТА [13], соли аммония или аммиак [14], а также пирофосфат, как будет показано ниже.

Цитратно-аммиачный наиболее широко известный и изученный электролит [15]. Покрытия, электроосажденные из этого раствора, качественные, эрозионно и коррозионно-устойчивые в основном благодаря высокому содержанию вольфрама в получаемом сплаве до 30 ат.% и осаждаются с выходом по току до 50%.

В литературе имеются данные о том, что осаждение сплавов Co-W происходит из смешанных цитратных комплексов кобальта и вольфрама, а также имеет место разряд индивидуальных комплексов кобальта [16]. На основе этого можно сделать вывод о том, что соотношение концентраций кобальта и вольфрама, как и соотношение общего количества ионов комплексообразователей и лиганда будут определяющим фактором в кинетике катодного процесса. В случае же применения полилигандных электролитов комплексообразование в системе усложняется и добавляется еще один фактор, а именно соотношение лигандов в растворе, с помощью которого можно управлять скоростью происходящих на катоде параллельных процессов.

В наших предыдущих работах, например в [17], был обоснован выбор полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита для электроосаждения сплавов Co-Mo и показано, что полученные покрытия содержат значительное количество молибдена (до 27 ат.%) и обладают высокой коррозионной устойчивостью в сульфатно-хлоридном растворе [18]. По аналогии с электролитом для получения сплавов Co-Mo мы предложили полилигандный цитратно-пирофосфатный электролит для осаждения сплавов Co-W.

В обзоре [9] приведены данные о механических и физико-химических свойствах, в том числе коррозионной устойчивости и каталитической активности электролитических сплавов с вольфрамом в различных средах, и показана противоречивость в экспериментальных данных разных авторов. Исходя из чего сделан вывод о том, что коррозионные и каталитические свойства сплавов подгруппы железа с вольфрамом находятся в зависимости не только от химического, но и от фазового состава и структуры, а следовательно, от условий осаждения. В связи с этим нам представлялось интересным провести исследование коррозионных и каталитических свойств электроосажденных сплавов Co-W из разработанного нами цитратно-пирофосфатного электролита.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение проводили в термостатированной ячейке (в гальваностатическом режиме) при помощи источника постоянного тока ЛИПС-35.

Содержание компонентов электролитов для электроосаждения сплавов Co-W было следующим: электролит № 1 –  $\text{CoSO}_4$  – 0,1;  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 0,2;  $\text{Na}_3\text{Cit}$  – 0,2 (где Cit – цитрат-ионы);  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – 0,2;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 0,5 моль·л<sup>-1</sup>. Раствор № 2 получен путем добавления в электролит № 1 в качестве выравнивающей добавки водорастворимой смо-

лы неонол в количестве 2 мл·л<sup>-1</sup>, эффективность которой была показана при электроосаждении сплавов Co-W из цитратно-аммиачного электролита [2]. Также в электролит № 1 был добавлен неоиногенный ПАВ – эмульгатор ОП-10 (раствор № 3 – 1,5 г·л<sup>-1</sup> и № 4 4,5 г·л<sup>-1</sup> соответственно).

В качестве рабочего электрода использовали медную пластинку площадью 0,5 см<sup>2</sup>. Анодом служила платиновая сетка. Все эксперименты проводили в условиях принудительной конвекции при скорости вращения магнитной мешалки 300 об·мин<sup>-1</sup>. Сплав осаждали в интервале плотностей тока 5,0–30,0 мА·см<sup>-2</sup> при температуре 50°С.

Количественный состав сплавов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора TESCAN VEGA и системы исследования химического состава INCA Energy EDX.

Каталитическую активность сплавов в реакции восстановления водорода исследовали в растворах 1,0 и 6,0 моль·л<sup>-1</sup> КОН при температуре 25 ± 1°С в термостатируемой ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлор-серебряный электрод. Вольт-амперные зависимости регистрировали при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 в потенциостатическом режиме с шагом 20 мВ. Перед каждым экспериментом через раствор пропускали аргон в течение 30 минут.

Коррозию покрытий измеряли методами импедансной спектроскопии и вольтамперометрии в растворах 3,5% NaCl и 6,0 моль·л<sup>-1</sup> КОН при температуре 25 ± 1°С в ячейке, собранной по трехэлектродной схеме с насыщенным хлор-серебряным электродом сравнения и вспомогательным электродом, представляющим собой платиновую сетку.

Спектры электрохимического импеданса снимали после выдержки образца в коррозионном растворе в течение 15 минут для установления стационарного потенциала. Напряжение подавалось синусоидально с амплитудой в 5 мВ. Спектры получены в интервале частот 50 кГц – 1 МГц. Параметры коррозионного процесса были определены из анализа этих спектров.

Вольтамперометрическое исследование коррозии состояло в получении катодных и анодных поляризационных кривых точечным методом. Скорость задачи потенциала 1,0 мВ·с<sup>-1</sup>. Полученные кривые корректировались на величину омического сопротивления IR. Из направления этих кривых были оценены параметры пассивационной стадии. На основе анализа данных поляризационных измерений в области стационарного потенциала (± 100 мВ) были рассчитаны сопро-

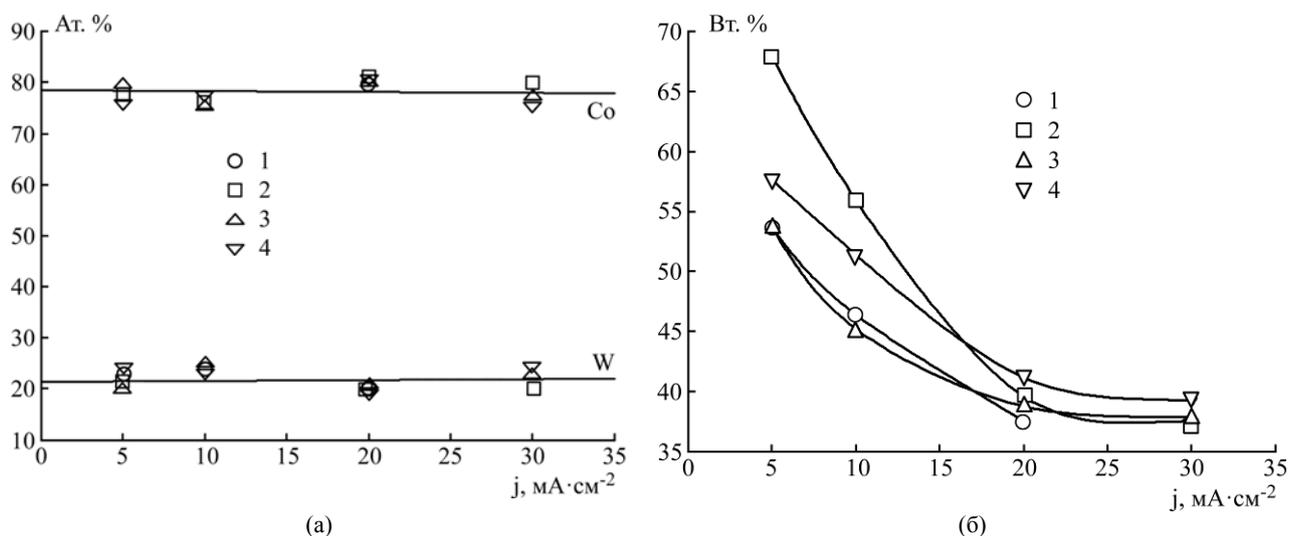


Рис. 1. Зависимость состава (а) и выхода по току (б) сплавов Co-W, полученных из электролитов № 1–4 соответственно, от плотности тока осаждения.

тивления и токи коррозии. При измерениях использовались системы AUTOLAB с программным обеспечением GPES 4.9 и FRA 4.9.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 видно постоянство состава покрытий, осажденных из цитратно-пирофосфатного электролита, вне зависимости от плотности тока осаждения и добавки ПАВ. Все покрытия, содержащие в среднем 22 ат.% W, тем не менее отличаются величиной выхода по току при их осаждении и морфологией получаемой поверхности.

Рис. 1б демонстрирует значительное снижение выхода по току при увеличении плотности тока в диапазоне  $5,0$ – $20,0$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . При дальнейшем росте  $j$  величина выхода по току изменяется очень мало, однако вести электролиз при плотностях тока более  $30,0$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  в данном электролите не представляется целесообразным из-за внутренних напряжений и трещиноватости осадка.

Небольшое увеличение выхода по току сплавов наблюдается при добавлении в электролит ПАВ (неонол или ОП-10). Так, при  $5,0$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  в присутствии неонла выход по току достигает 68%, и образуется компактное, блестящее покрытие, хорошо сцепленное с основой. Добавление ОП-10 оказывает заметное влияние только при концентрации  $4,5$   $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ .

На рис. 2 хорошо видны изменение качества и морфологии сплавов при изменении плотности тока осаждения и влияние ПАВ. Так, в электролите без добавок при плотности тока  $5,0$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  осаждаются плотные, блестящие покрытия. При увеличении плотности тока до  $10,0$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  покрытие становится более напряженным и появляются микротрещины, а при  $30,0$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  наблюдается образование сферолитов. Добавле-

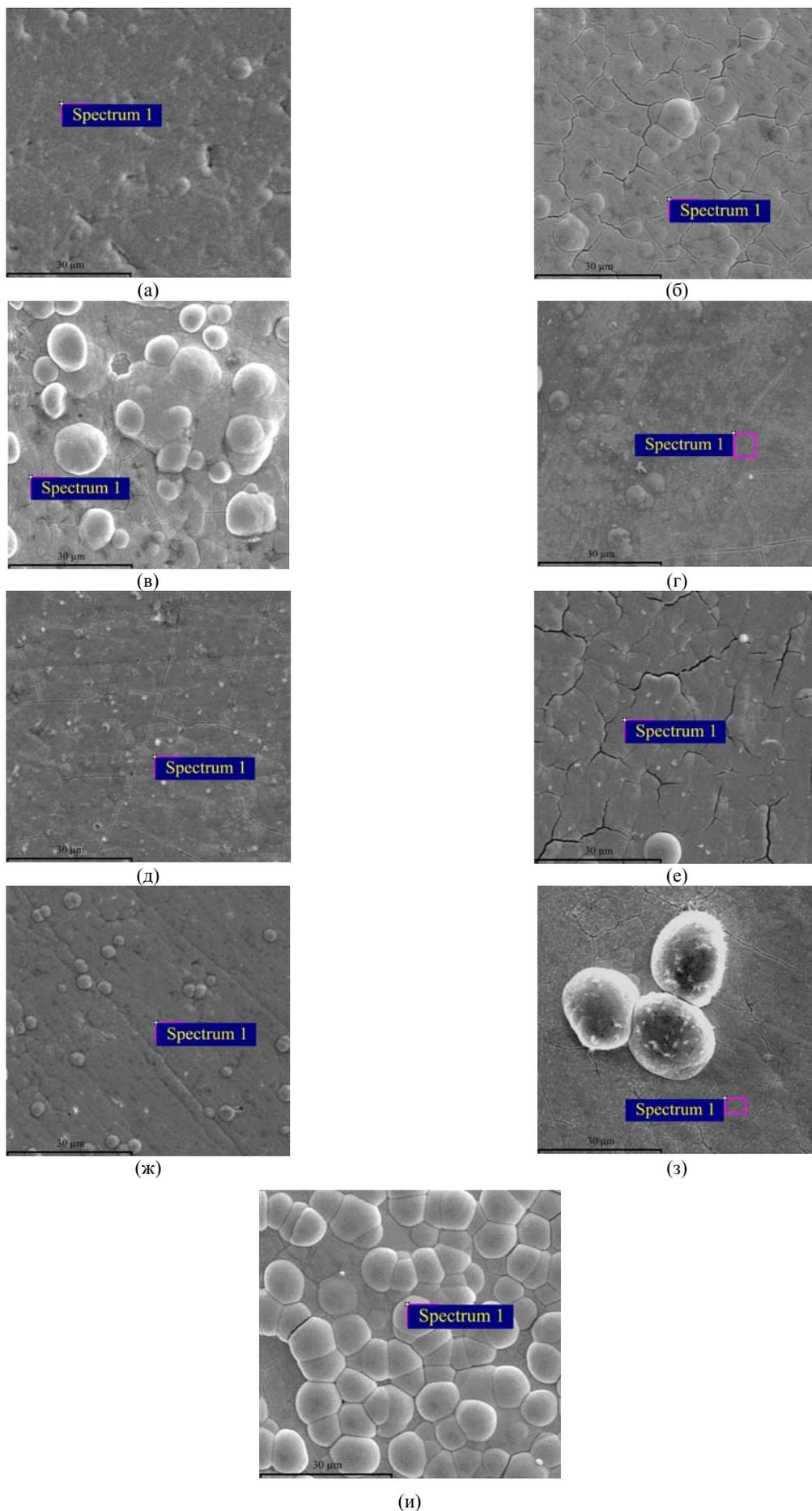
ние неонла позволяет получать качественные мелкокристаллические осадки в большем диапазоне плотностей тока, а добавление ОП-10, наоборот, способствует образованию сферолитов и развитию поверхности.

Для оценки коррозионных характеристик полученных сплавов был взят модельный раствор, содержащий 3,5% NaCl. На рис. 3 показаны спектры электрохимического импеданса и вольт-амперные кривые, полученные для сплавов, осажденных из электролита, не содержащего добавок.

Годографы импеданса, полученные при стационарном потенциале в коррозионной среде, могут быть описаны схемой, включающей в себя омическое сопротивление раствора, сопротивление переноса заряда (коррозии) и элемент постоянной фазы. Рассчитанные в соответствии с этой эквивалентной схемой параметры коррозионного процесса для всех полученных образцов представлены в табл. 1.

Наибольшей коррозионной стойкостью обладает покрытие, осажденное при плотности тока  $5,0$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , так как в области кинетического контроля электрохимической реакции образуются наиболее мелкокристаллические и компактные осадки. Следует отметить, что во всех случаях отличным от других является покрытие, полученное при  $10,0$   $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , его потенциал коррозии является более отрицательным, и коррозионное сопротивление ниже, чем у других образцов. Если считать химический состав покрытий приблизительно постоянным, то зависимость поляризационного сопротивления от плотности тока осаждения можно объяснить различием в морфологии поверхности и появлением микротрещин при увеличении тока осаждения.

В целом скорость коррозии изготовленных нами сплавов сравнима со скоростью коррозии в



**Рис. 2.** Микрофотографии поверхности сплавов, полученных из электролитов № 1 (а–в), 2 (г–е) и 4 (ж–и) при плотностях тока 5,0 (а, г, ж), 10,0 (б, д, з), 30,0 (в, е, и)  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

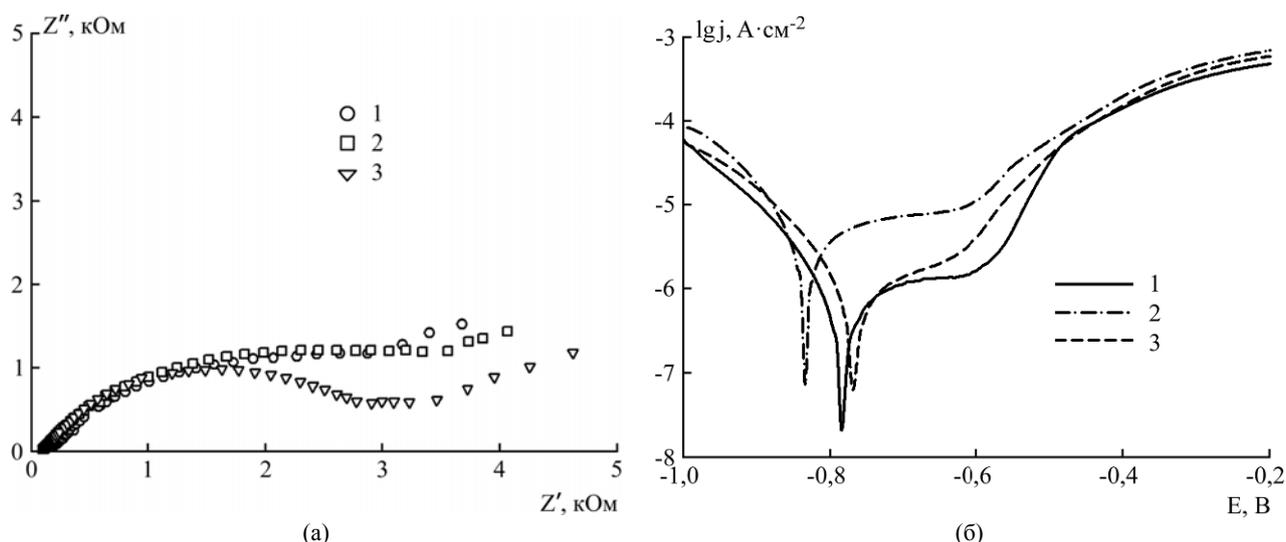


Рис. 3. Спектры электрохимического импеданса (а) и вольт-амперные кривые (б), полученные при коррозии покрытий, электроосажденных из электролита № 1 при плотностях тока,  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ : 1 – 5,0; 2 – 10,0; 3 – 20,0.

Таблица 1. Параметры коррозии сплавов в растворе 3,5% NaCl.

Номер электролита	$j$ , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	W, ат. %	$R$ , $\text{kOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_p$ , $\text{kOhm}\cdot\text{cm}^{-2}$	$E_{\text{корр}}$ , В	$j_{\text{корр}}\cdot 10^5$ , $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	5,0	23,3	18,0	41,2	-0,782	1,35
	10,0	24,0	18,8	6,9	-0,834	8,53
	20,0	20,8	12,8	16,6	-0,786	5,24
2	5,0	22,2	14,3	33,8	-0,767	2,88
	10,0	23,7	15,2	10,4	-0,804	8,16
	20,0	19,2	5,0	16,8	-0,790	6,49
	30,0	20,6	6,1	12,6	-0,784	5,19
3	10,0	24,0	13,4	13,4	-0,839	5,38
4	10,0	22,6	19,6	13,2	-0,804	9,03

Примечание:  $j$  – плотность тока осаждения сплава; W – содержание вольфрама, ат.%;  $R$  – сопротивление коррозии, полученное методом импеданса;  $R_p$  – сопротивление коррозии, полученное методом вольтамперметрии;  $E_{\text{корр}}$  – потенциал коррозии;  $j_{\text{корр}}$  – плотность тока коррозии.

аналогичном растворе электролитического хрома, осажденного из Cr(III) и Cr(VI) ванн в работе [19].

Исследование электрокаталитических свойств покрытий Co-W в реакции восстановления водорода проводили в растворах 1,0 и 6,0 моль·л<sup>-1</sup> KOH, так как последний используется в промышленном электролизе воды, а в наших условиях, то есть при комнатной температуре, максимум электропроводности раствора приходится на 28 вес.% KOH [20, 21].

На рис. 4 видно значительное снижение перенапряжения водорода на сплавах Co-W по сравнению с электролитическим кобальтом. Так, при плотности тока 30,0  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  происходит уменьшение перенапряжения на 360 мВ. Как и следовало ожидать, большую электрокаталитическую активность мы наблюдаем для покрытия с более развитой поверхностью с морфологией сфероли- тов.

На рис. 5 показано влияние ПАВ, добавляемых в электролит осаждения сплавов Co-W, на их электрокаталитические свойства в растворе, аналогичном промышленному электролиту, для получения водорода. Видно, что в данном случае добавки оказывают скорее нежелательное действие, выравнивая поверхность при электроосаждении, – улучшают механические и коррозионные свойства осадка, но уменьшают его истинную площадь поверхности.

Нами проведены также исследования коррозии сплавов Co-W в растворе 6,0 моль·л<sup>-1</sup> KOH (рис. 6, табл. 2). Показано, что сопротивление коррозии в концентрированном растворе KOH на два порядка ниже, чем в модельном растворе NaCl, тем не менее покрытия можно считать коррозионно-стойкими.

Необходимо отметить, что взятые для эксперимента покрытия, осажденные при 10,0  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,

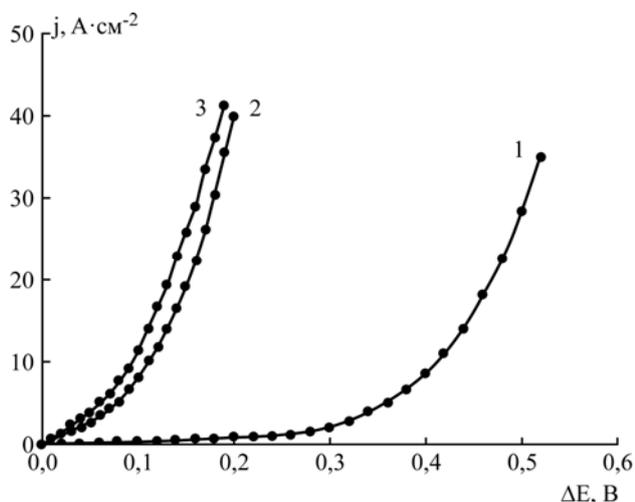


Рис. 4. Вольт-амперные кривые электровосстановления водорода в растворе 1,0 моль·л<sup>-1</sup> KOH на кобальте (кривая 1) и сплавах Co-W (кривые 2, 3), электроосажденных из электролита № 1 при 10,0 и 20,0 мА·см<sup>-2</sup> соответственно.

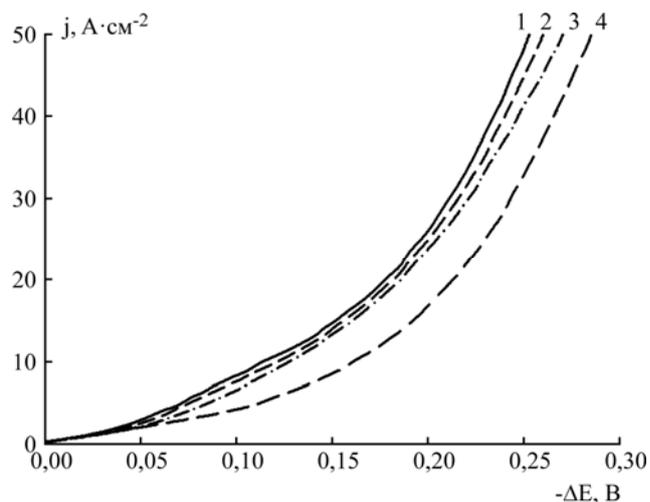
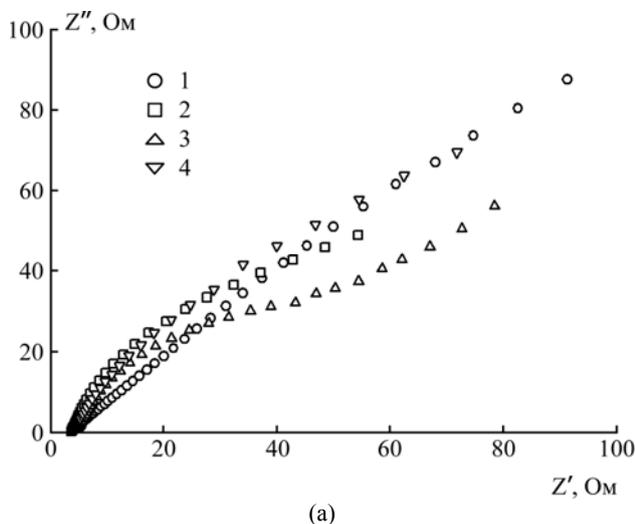
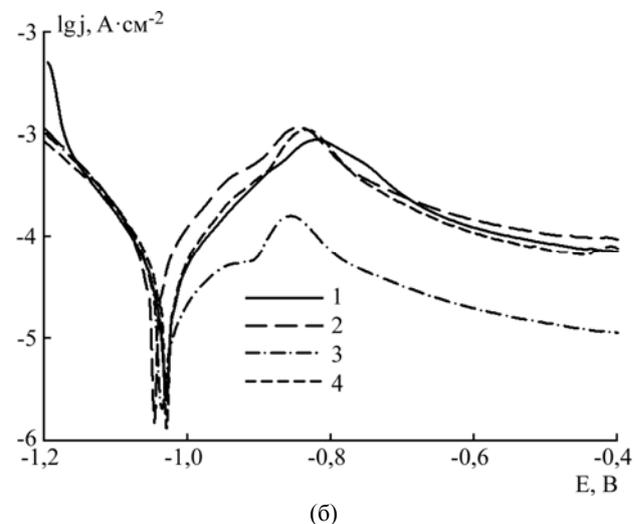


Рис. 5. Вольт-амперные кривые электровосстановления водорода в растворе 6,0 моль·л<sup>-1</sup> KOH на сплавах Co-W, полученных из электролитов № 1–4 при плотности тока 10,0 мА·см<sup>-2</sup>.



(a)



(б)

Рис. 6. Спектры электрохимического импеданса (а) и вольт-амперные кривые (б), полученные при коррозии в растворе 6,0 моль·л<sup>-1</sup> KOH покрытий, электроосажденных при плотности тока 10,0 мА·см<sup>-2</sup> из электролитов № 1–4 соответственно.

Таблица 2. Параметры коррозии сплавов в растворе 6 моль·л<sup>-1</sup> KOH

Номер электролита	W, ат. %	$R_s$ , кОм·см <sup>-2</sup>	$R_p$ , кОм·см <sup>-2</sup>	$E_{корр}$ , В	$j_{корр} \cdot 10^3$ , А·см <sup>-2</sup>
1	24,0	0,92	0,58	-1,03	0,84
2	23,7	0,46	0,37	-1,05	0,11
3	24,0	0,34	0,40	-1,04	0,17
4	22,6	0,40	0,48	-1,03	0,12

худшие по качеству по сравнению с остальными, так как являются промежуточными при изменении морфологии поверхности и переходе от мелкокристаллических осадков к сферолитическим. Осадки обоих этих типов плотные и гладкие, и только при 10 мА·см<sup>-2</sup> наблюдается наибольшее количество трещин, что соответственно влияет и на свойства покрытий.

Параметры коррозионного процесса, полученные методом электрохимического импеданса, были рассчитаны, исходя из эквивалентной схемы, включающей в себя омическое сопротивление

раствора, сопротивление коррозии, элемент постоянной фазы и импеданс Варбурга.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что сплавы Co-W, электроосажденные из предложенного нами цитратно-пирофосфатного электролита, обладают высокой коррозионной стойкостью в хлоридном растворе, сравнимой со стойкостью электролитического хрома. Также покрытия демонстрируют электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода в щелочной среде. И даже трещиноватые осадки, занимающие промежу-

точное положение между покрытиями мелкокристаллической и сферолитической морфологии поверхности, имеют низкую скорость коррозии и пассивируются в щелочном растворе.

*Работа выполнена в рамках Целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства», договор №11-12 от 07.02.2013.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. Official Journal of the European Union. 2003, L 37, 19–23.
2. Tsyntaru N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yapontseva Yu., Bersirova O. and Kublanovsky V. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009, **48**, 419–428.
3. Tsyntaru N.I., Belevskii S.S., Volodina G.F., Bersirova O.L., Yapontseva Yu.S., Kublanovskii V.S. and Dikumar A.I. Composition, Structure and Corrosion Properties of Coatings of Co-W Alloys Electrodeposited under Direct Current. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2008, **43**(5), 312–317.
4. Abdel Hamid Z. Electrodeposition of Cobalt–tungsten Alloys from Acidic Bath Containing Cationic Surf-actants. *Materials Letters*. 2003, **57**, 2558–2564.
5. Tsyntaru N., Belevsky S., Dikumar A. and Celis J.-P. Tribological Behaviour of Electrodeposited Cobalt–tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters. *The Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2008, (6), 301–307.
6. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.K. Friction and Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt and Cobalt–tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium. *Wear*. 2009, **267**, 934–943.
7. Guoying Wei, Hongliang Ge, Xiao Zhu, Qiong Wu, Junying Yu, Baoyan Wang. Effect of Organic Additives on Characterization of Electrodeposited Co-W thin Films. *Appl Surf Sci*. 2007, **253**, 7461–7466.
8. Ved M., Sakhnenko N., Bairachnaya T., Tkachenko N. Structure and Properties of Electrolytic Cobalt–tungsten Alloy Coatings. *Functional materials*. 2008, (4), 613–617.
9. Tsyntaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E. and Podlaha-Murphy E.J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(6), 491–520.
10. Ibrahim M.A.M., Abd El Rehim S.S. and Moussa S.O. Electrodeposition of Noncrystalline Cobalt–tungsten Alloys from Citrate Electrolytes. *J Applied Electrochemistry*. 2003, **33**, 627–633.
11. Bairachnaya T., Ved M., Sakhnenko N. Functional Cobalt–tungsten and Nickel–tungsten Alloy Coating Electrodeposition. *Sviridov readings*. Minsk, 2008, (4), p. 3.
12. Silkin S.A., Belevskii S.S., Tsyntaru N.I., Shul'man A.I., Shchuplyakov A.N., Dikumar A.I. Influence of Long-term Operation of Electrolytes on the Composition, Morphology and Mechanical Properties of Surface Produced at Deposition of Co-W Coatings from Citrate Solution. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2009, **45**(1), 1–12.
13. Sidel'nikova S.P., Volodina G.F., Grabko D.Z. and Dikumar A.I. Electrochemical Obtaining of Co-Mo Coatings from Citrate Solutions Containing EDTA: Composition, Structure, and Micromechanical Properties. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2008, **43**(6), 425–430.
14. Aravinda C.L., Muralidharan V.S. and Mayanna S.M. Electrodeposition and Dissolution of Co-W Alloy Films. *J Applied Electrochemistry*. 2000, **30**, 601–606.
15. Cesiulis Henrikas, Xie Xiaogang, Podlaha-Murphy Elizabeth. Electrodeposition of Co-W Alloys with P and Ni. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2009, **15**(2), 115–122.
16. Eliaz N. and Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metal. *Modern Aspects of Electrochemistry*. v. 42 New York: Springer, 2008, 191–301.
17. Японцева Ю.С., Громова В.А., Кублановский В.С., Дикусар А.И. Электроосаждение сплавов Со-Мо из полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита. *УХЖ*. 2008, **74**(3), 44–48.
18. Японцева Ю.С., Громова В.А., Берсирова О.Л., Кублановский В.С. Коррозионные свойства электроосажденных сплавов Со-Мо-Р. *Фізико-хімічна механіка матеріалів, спец. випуск №7. "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів"*. Львів. 2008. Р. 315–320.
19. Saravanan G., Mohan S. Corrosion Behavior of Cr Electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III) – Bathes using Direct (DCD) and Pulse Electrodeposition (PED) Techniques. *Corros Sci*. 2009, **51**, 197–202.
20. Томилов А.П. *Прикладная электрохимия*. М.: Химия, 1984. 520 с.
21. Brown D.E., Mahmood M.N., Man M.C.M., Turner. Preparation and Characterization of Low Overvoltage Transition Metal Alloy Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Solutions. *Electrochimica Acta*. 1984, **29**, 1551–1556.

Поступила 15.04.13

#### Summary

The paper analyses the composition of Co-W alloy coatings deposited from a citrate-pyrophosphate electrolyte, proposed by us, and the effect of surfactants on the quality, morphology and properties of the coatings obtained. A high corrosion resistance of the alloys of the order of  $10^{-5}$  Acm<sup>-2</sup> in chloride solution and of the order of  $10^{-3}$  A·cm<sup>-2</sup> in 6.0 M KOH has been shown. The electrocatalytic activity in the reduction reaction of hydrogen in an alkaline medium has been studied, and a considerable decrease in hydrogen overpotential as compared with that of pure cobalt has been established.

*Keywords: electrodeposition of Co-W alloys, hydrogen evolution, electrocatalysis, corrosion.*