

# Влияние температуры цитратного электролита на свойства Co-W покрытий

С. А. Силкин\*, С. А. Кусманов, А. С. Перков

Костромской государственной академии химической технологии, г. Кострома, 156005, Россия  
\*e-mail: [longamin@mail.ru](mailto:longamin@mail.ru)

Поступила в редакцию 01.12.2022

После доработки 14.12.2023

Принята к публикации 19.12.2023

Изучено влияние температуры на свойства нанокристаллических Co-W покрытий, получаемых из цитратного электролита при pH 6,7 и осаждении в условиях естественной конвекции. Показано влияние температуры электролита на морфологию, состав, структуру, шероховатость покрытия, на коррозионные и трибологические свойства получаемых покрытий. Представлена возможность перехода от рентгеноаморфной структуры покрытия к кристаллической при увеличении температуры осаждения покрытия до 90 °С. Значения объемного и массового износа позволяют утверждать, что при всех изученных температурах, износостойкость Co-W покрытия значительно превышает износостойкость хромового покрытия. Также выявлено незначительное снижение токов коррозии покрытий и уменьшение разброса значений коррозионных потенциалов после механической шлифовки поверхности покрытий, полученных при температурах электролита 20–90 °С. Доказано, что при коррозионном воздействии среды 3,5% хлорида натрия увеличение температуры осаждения покрытия сопровождается незначительным повышением тока коррозии.

*Ключевые слова:* электроосаждение, сплавы металлов группы железа с вольфрамом, индуцированное соосаждение, износостойкость, коррозионные свойства, температура электролита

УДК 621.357+66.017

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.08>

## ВВЕДЕНИЕ

Осаждение сплавов металлов подгруппы железа с вольфрамом остается интересным для ученых всего мира ввиду прекрасных функциональных свойств покрытий [1, 2].

Получение таких покрытий отличается от классического осаждения, и в литературе используется термин индуцированное соосаждение, так как вольфрам нельзя получить отдельно из водных комплексов, и только при наличии комплексов других металлов (Fe, Co, Ni, Ag) становится возможным совместное осаждение [3].

Осаждение покрытий из сплавов вольфрама с металлами подгруппы железа возможно из электролитов с разными комплексообразователями: пирофосфатных [4], глюконатных [5, 6] цитратных [7–9]. Получаемые покрытия имеют кристаллическую, нанокристаллическую и аморфную (рентгено-аморфную) структуру [10, 11].

Сложность процесса осаждения подтверждает и то, что осаждение возможно из значительного числа комплексов, многие из которых имеют большой молекулярный вес, даже больший, чем у витамина B<sub>12</sub> [12, 13]. Также в [14] на примере Fe-W сплава с помощью изучения процесса

осаждения методом кварцевого микробаланса показали, что осаждение начинается из комплекса, формируемого на поверхности. А в [15–18] обнаружили влияние объема электролита или размеров образца на микротвердость поверхности, назвав это влияние размерным эффектом, и ввели понятие объемной плотности тока с размерностью мА/л.

Ввиду отличных функциональных свойств покрытия могут применяться как в качестве каталитических [19, 20], так и в качестве защитных, например для аэрокосмической отрасли, машиностроения (замена хрома) [6, 21] и микроэлектроники [22]. Известны методы их получения в виде тонких пленок, а также нанопроволок, наностержней, массивов нанопроводов [23–25]. Причем после довольно простой термообработки возможно повышение твердости практически в два раза (до 1700 HV) [26].

Осаждение Co-W сплавов возможно при комнатной температуре, но оптимальные температуры, выбранные исследователями, существенно выше комнатной [27–30].

Повышение температуры приводит к увеличению скорости диффузии восстанавливаемых металлсодержащих комплексов и их миграции, что вызывает снижение катодной поляризации.

**Таблица 1.** Значения шероховатости изучаемых поверхностей при разном времени осаждения

$T_{\text{электроосаждения}}$	60 мин		120 мин	
	Ra, мкм	$\sigma$	Ra, мкм	$\sigma$
20	0,65	0,01	1,76	0,13
50	0,44	0,04	0,55	0,13
60	0,43	0,05	0,93	0,16
70	0,61	0,08	1,86	0,07
80	0,88	0,22	2,31	0,08
90	1,16	0,47	1,57	0,09
Хромовое	0,35	0,00	0,35	0,01
SK-5	0,26	0,03	0,26	0,03

Таким образом, концентрация восстанавливаемых комплексов кобальт–вольфрамат–цитрат в катодном диффузионном слое увеличивается так же, как и их электрохимическая активность, что и способствует влиянию на совместное осаждение W и Co. Вследствие чего, увеличиваются скорость осаждения, выход по току и изменяется состав покрытия [31, 32].

Покрытия имеют отличную износостойкость [2, 6, 21, 26, 29, 32]. Для Co-W покрытий в [33] была показана корреляция между коэффициентом трения и износостойкостью.

Коррозионные свойства Co-W покрытий широко представлены в литературе [34–37].

Например, в [34] авторы предположили, что хорошая коррозионная стойкость Co-W покрытий обусловлена образованием пассивной пленки из гидроксида кобальта на поверхности покрытия, а в [35] с помощью анализа состава пленки было показано, что образуемая пленка имеет оксидный состав.

В случае композитных покрытий при добавлении диэлектрических микрочастиц коррозионная стойкость Co-W покрытий заметно повысилась [36, 37].

Микротвердость поверхности покрытия может быть также увеличена путем удаления поверхностной пленки [38].

Цель настоящей работы – изучить изменение комплекса свойств покрытий (микротвердость, состав, износостойкость) в зависимости от температуры электроосаждения с учетом всех доступных параметров, включая объемную плотность тока.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение покрытий проводилось из цитратного электролита следующего состава (моль/л):  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -0,2,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -0,2,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -0,65, лимонная кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -0,04, цитрат натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ -0,25, при pH 6,7, температурах электролита 20, 50, 60, 70, 80,

90 °С, плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup> и объемной плотности тока, равной 70 мА/л. Время осаждения было выбрано 2 часа для изучения трибологических и коррозионных характеристик, а также микротвердости, и 1 час для измерения состава покрытия и шероховатости, получившаяся толщина покрытия ~ 25 и ~ 13 мкм соответственно. В качестве анода использовался графитовый электрод площадью 20 см<sup>2</sup>. Осаждение проводилось на торец цилиндра из углеродистой стали JS SK-5. Для изучения фазового состава, покрытия были нанесены на медную подложку. Анализ состава покрытия производился методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью Olympus DP-2000.

При измерении массы образцов использовались аналитические весы Vibra AF225 с разрешением ±0,00001 г.

Микротвердость образцов измерялась микротвердомером Falcon 503 (Нидерланды) при нагрузке на индентор Виккерса 25 г ( $\text{HV}_{0,025}$ ).

Хромовое покрытие, используемое для сравнения результатов износостойкости, было получено из стандартного электролита хромирования (250 г/л  $\text{CrO}_3$ , 2,5 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при температуре 55 °С и плотности тока 50 А/дм<sup>2</sup>, что позволило получить толщину порядка 30 мкм.

Трибологические измерения были выполнены по схеме трения шар–поверхность в варианте линейного трения при скорости 0,3 м/с (радиус трения 4,4 мм) и в варианте возвратно-поступательного трения с длиной трассы 1 мм (reciprocating wear) и скоростью 67 двойных ходов/мин. Путь трения составил 500 и 32 м соответственно. Контртелом в обоих случаях являлся шар из корунда диаметром 6,35 мм, твердостью ~ 2500 HV, используемая нагрузка 5 Н.

Профиль дорожек трения, как и шероховатость поверхности, получены с использованием профилометра TR200. Шероховатость измерена по пяти значениям, приведены стандартные отклонения –  $\sigma$  (табл. 1).

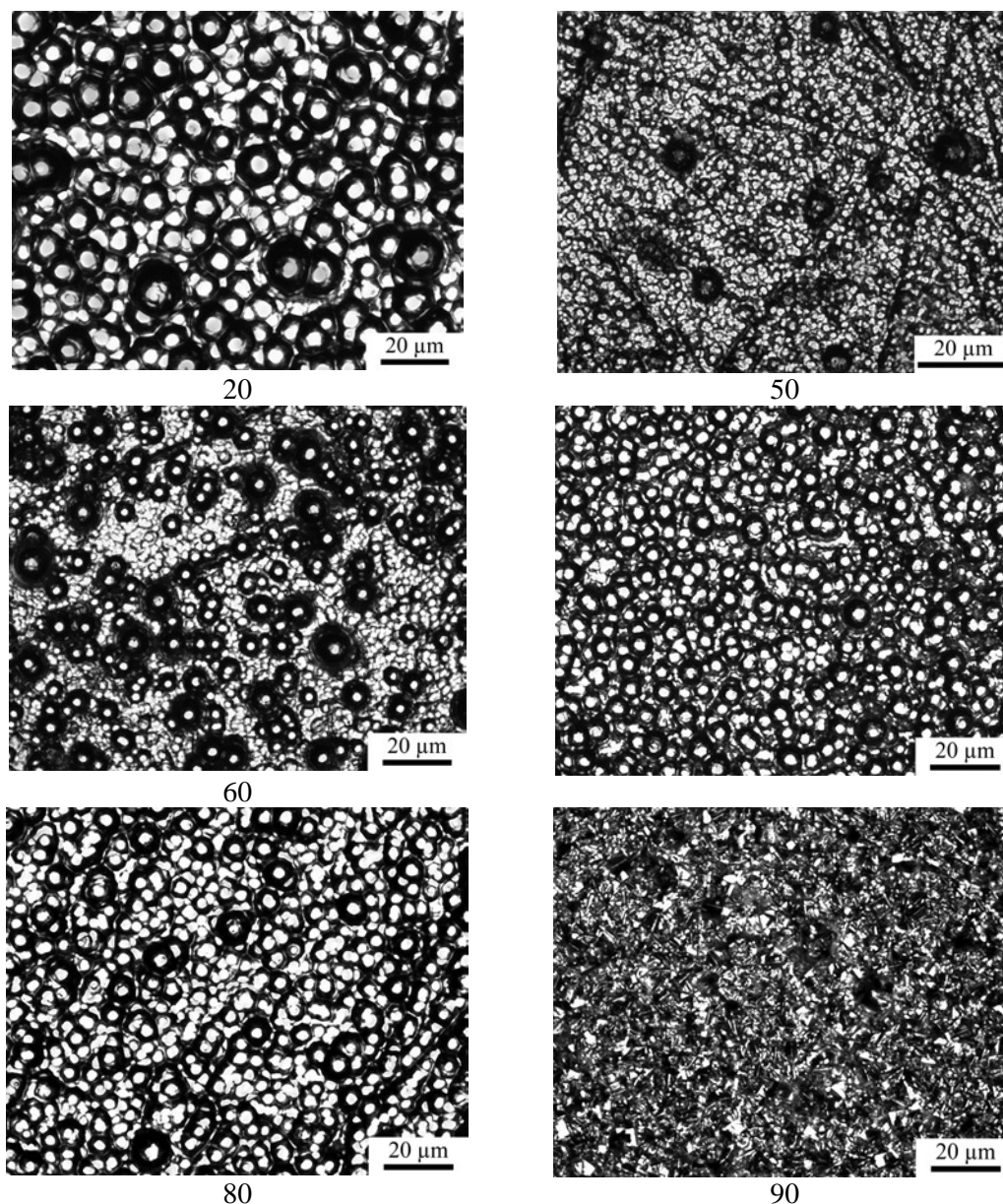


Рис. 1. Влияние температуры электролита на морфологию осажденных покрытий.

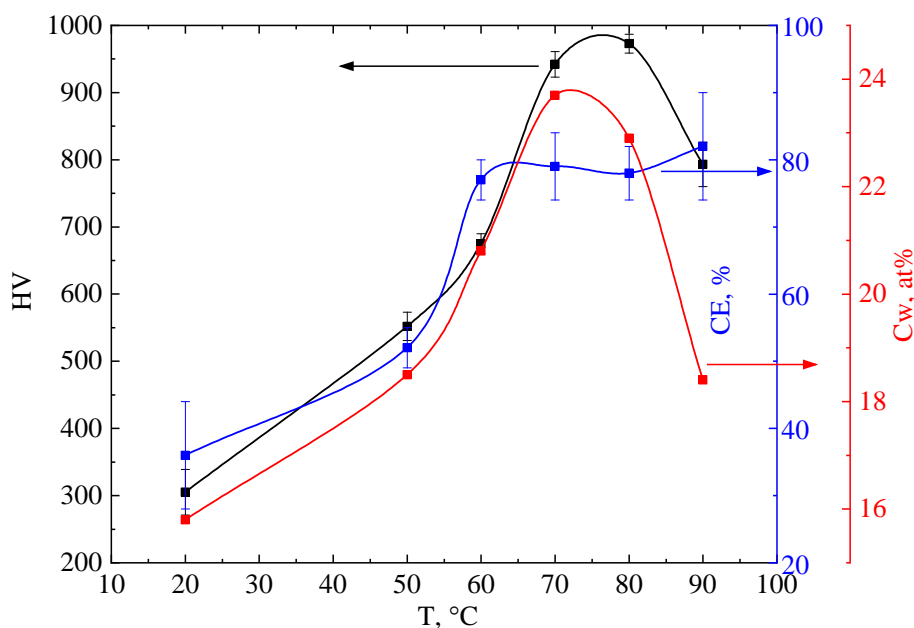
В качестве коррозионных сред были использованы: 3,5% раствор хлорида натрия (0,6 М), предварительно выдержанный 3 часа после приготовления для насыщения кислородом воздуха. Токи коррозии образцов оценивались методом экстраполяции Тафеля, полученных с помощью потенциостата Biologic SP-150 (Франция) поляризационных кривых в стандартной трехэлектродной ячейке при скорости сканирования 1 мВ/с и после выдержки поверхности образца в электролите 1 час. В качестве вспомогательного электрода использовался графитовый, а электрода сравнения – хлорсеребряный электрод. В случае отсутствия на анодной ветви прямолинейного участка более одного порядка по току проводилось экстраполирование катодной ветви кривой на коррозионный потенциал.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

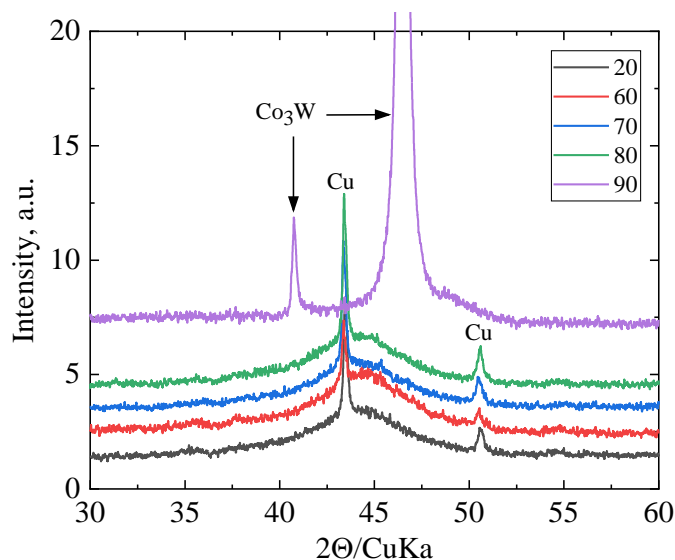
### *Влияние температуры электроосаждения на морфологию, выход по току, состав, шероховатость и микротвердость покрытий*

Анализ изменения морфологии покрытий (рис. 1) позволяет сделать вывод, что до температуры 90 °С на поверхности преобладают сферолиты, что полностью соответствует описанной в литературе морфологии. Можно заметить некоторое увеличение размеров сферических частиц в диапазоне 50–80 °С, но этот рост вполне может быть связан с утолщением покрытия ввиду увеличения выхода по току (рис. 2) при повышении температуры. Покрытия, осажденные при 20 °С, сильно отличаются





**Рис. 2.** График влияния температуры электролита при получении Co-W покрытия на его микротвердость, выход по току и содержание вольфрама.



**Рис. 3.** Дифрактограммы Co-W покрытий, полученных при различных температурах электролита.

размерами сферолитов и получены с минимальным выходом по току, что говорит о том, что влияние на размер оказывают другие факторы, вероятно, диффузионные ограничения высокомолекулярных комплексов, а также их адсорбция на поверхности ограничивают количество сферических образований, что и приводит к увеличению их размера, достигающего более чем 10 микрон. Интересно, что даже при том, что на поверхности покрытий мы видим сферолиты размерами в микронном диапазоне, размеры кристаллитов находятся в наноразмерном диапазоне, что видно на рис. 3 по характерному галло, подтверждающему нанокристалличность или рентгеноаморфность покрытий, полученных в диапазоне 20–80 °C. Эти же выводы подтверждают и значения шероховатости поверхности (табл. 1), измеренные при разном времени осаждения покрытий (разной

толщине). Видно, что при увеличении времени осаждения, вне зависимости от температуры электролита, шероховатость поверхности увеличивается, в отличие, например, от гальванического хрома, что говорит о преимущественном росте сферолитов на поверхности покрытия и требует изучения добавок в электролит, влияющих на микрорассеивающую способность.

Особое внимание следует уделить морфологии покрытия, полученного при 90 °C. Характерные глобулы тут не прослеживаются, а достаточно ясно видны кристаллические образования с четкими гранями, что свидетельствует о кристаллизации сплава, также скорость изменения шероховатости от времени осаждения заметно ниже, чем при 70–80 °C (табл. 1). Эти предположения подтверждает и рентгенограмма покрытия, где явно видны пики фазы Co<sub>3</sub>W (рис. 3).

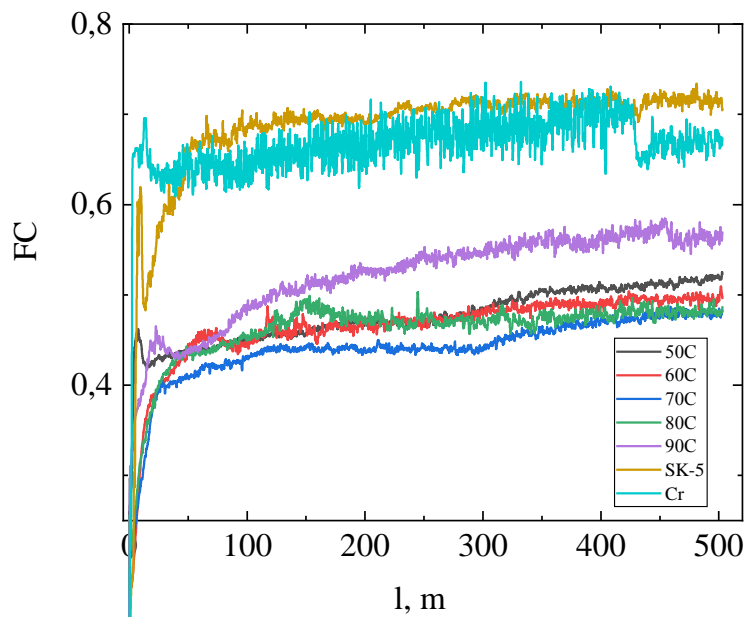


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения изучаемых поверхностей от пути трения (линейный износ).

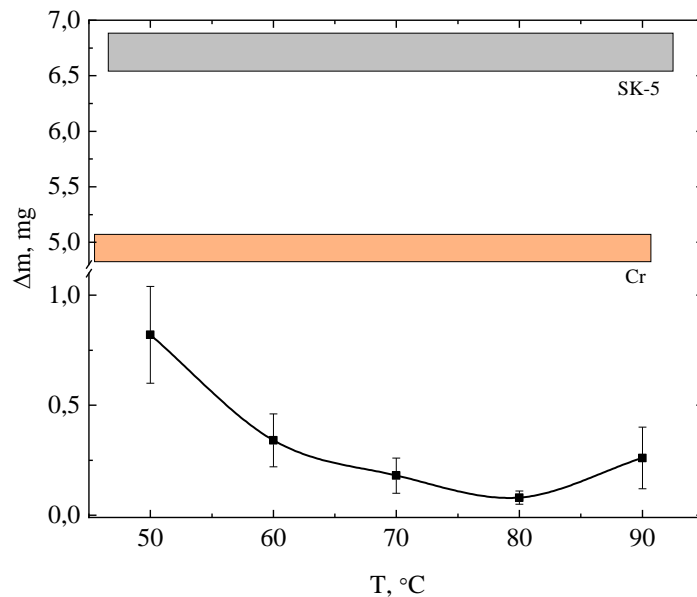


Рис. 5. Зависимость массового износа изучаемых покрытий от температуры электролита при их получении (линейный износ).

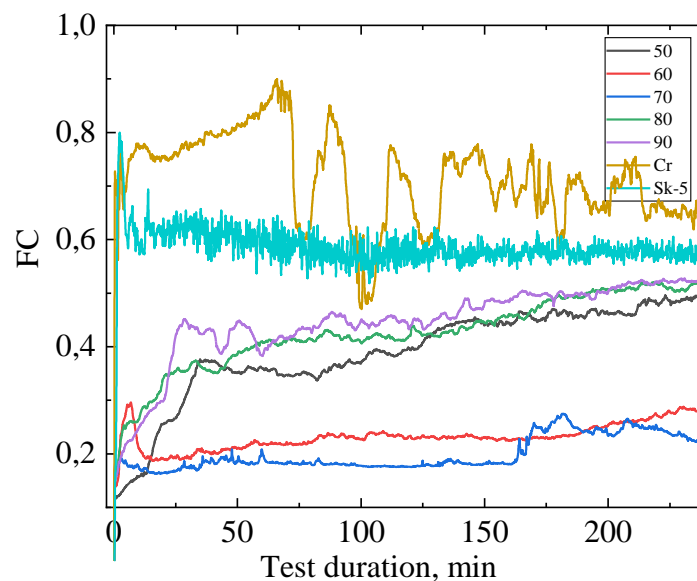


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения изучаемых поверхностей от пути трения (возвратно-поступательный износ).

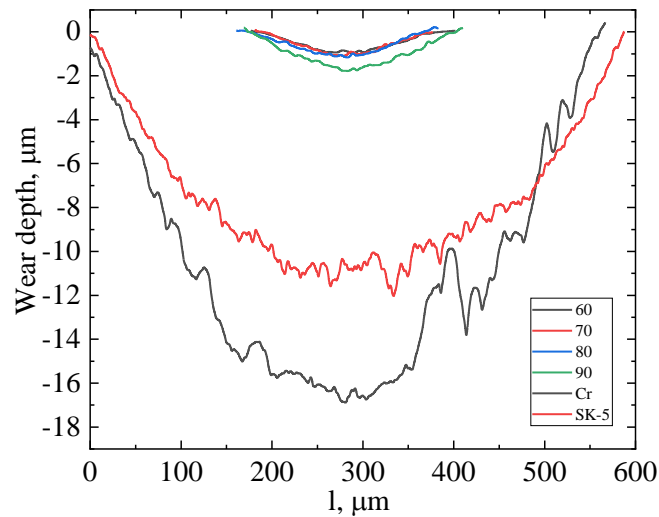


Рис. 7. Сечение дорожки трения изучаемых покрытий, сделанное на середине ее длины (возвратно-поступательный износ).

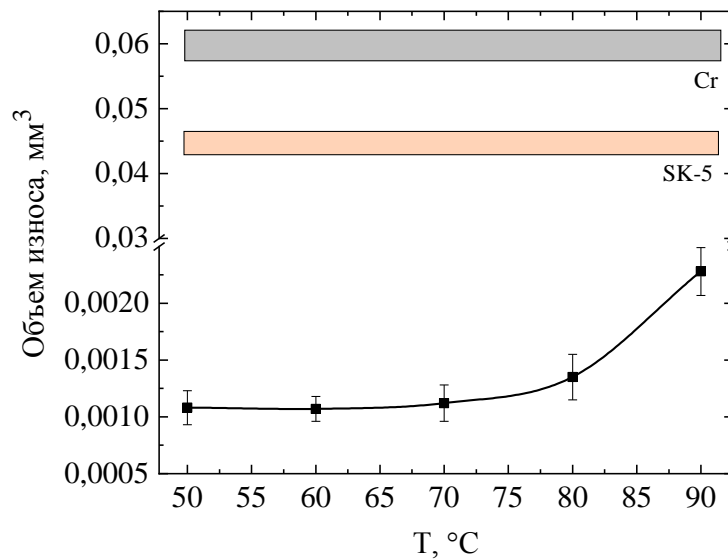


Рис. 8. Зависимость объемного износа изучаемых покрытий от температуры электролита при их получении.

Высокая температура не только вызывает кристаллизацию покрытия, но и изменяет его состав и микротвердость (рис. 2). Выход по току растет с увеличением температуры электролита и при температуре 60 °C стабилизируется, хотя состав и микротвердость покрытия продолжают меняться при ее увеличении. Стоит отметить, что до температуры 70 °C динамика изменения микротвердости покрытия коррелирует с его составом и выходом по току, а после 70 °C начинается понижение концентрации вольфрама в покрытии, вслед за которым с 80 °C падает микротвердость, что связано с кристаллизацией покрытия. Можно сделать вывод, что температура 80 °C находится вблизи температуры перехода от аморфной структуры к кристаллической, что и вызывает выбор ее как оптимальной в работах [15–18].

#### Трибологические испытания

Повышение температуры электролита связано с уменьшением внутренних напряжений [30], и

это хорошо видно по трибологическим характеристикам покрытия. Так, на рис. 4–8 нет данных о покрытии, полученном при температуре 20 °C, так как покрытие хрупкое (ввиду больших поверхностных напряжений) и при нагрузке 5Н происходили деламинация и разрушение покрытия, что не позволило узнать его трибологические характеристики.

С увеличением температуры осаждения внутренние напряжения уменьшаются и уже при 50 °C позволяют провести трибологические испытания без механического разрушения покрытия рис. 4–8.

Результаты измерения трибологических характеристик в условиях линейного износа представлены на рис. 4 и 5. Видно, что коэффициенты трения подложки (SK–5) и хромового покрытия значительно выше, чем у покрытий Co–W. При вычислении среднего значения коэффициента трения для последних 100 м износа у Co–W покрытия (рис. 4) получим значение 0,48, а для хромового покрытия – 0,67 и для стальной поверхности SK–5 – 0,71.

Из анализа коэффициентов трения Co-W покрытий видно, что на начальном участке (до ~ 20 м) происходит притирка поверхности, связанная с плавным изменением начальной шероховатости, и время этой притирки коррелирует с величиной шероховатости (табл. 1). Некоторое отличие в поведении коэффициента трения как в начальный момент времени (притирки), так и на протяжении всего износа наблюдается у покрытия, полученного при температуре 90 °С, что связано с кардинально другой структурой этого покрытия, а значит, и другими свойствами. Для покрытий, полученных при 50–80 °С, процесс износа происходит достаточно одинаково и равномерно, что говорит о близких трибологических характеристиках покрытий, полученных в этом диапазоне температур.

Несмотря на то, что коэффициенты трения подложки и хромового покрытия схожи, массовый износ (рис. 5) довольно сильно отличается.

Данные массового износа покрытий подтверждают предположения и позволяют сделать вывод о схожести износа покрытий, полученных в температурном диапазоне 60–90 °С.

Значения массового износа коррелируют с динамикой изменения микротвердости покрытия даже при учете того, что кристалличность структуры покрытия при температуре электролита 90 °С поменялась.

Минимальное значение массового износа наблюдается у Co-W покрытия, полученного при температуре 80 °С, и составляет  $0,08 \pm 0,03$  мг, а среднее значение массового износа покрытий, полученных в диапазоне температур 60–90 °С, равняется  $0,215 \pm 0,11$  мг. Износ же стальной поверхности и хромового покрытия –  $6,71 \pm 0,17$  и  $4,95 \pm 0,13$  мг соответственно.

Если провести сравнение износа Co-W покрытий с электролитическим хромовым и износом подложки, можно сделать вывод, что среднее значение износостойкости Co-W покрытия, полученного при 80 °С, при данных параметрах трения в ~ 62 раза выше, чем у хромового покрытия, и в ~ 84 раза выше, чем у поверхности SK–5.

Результаты износа при возвратно-поступательном механизме проведения испытаний представлены на рис. 6 и 7. Анализ динамики изменения коэффициентов трения позволяет сделать вывод, что в данной трибологической схеме хромовое покрытие имеет самый высокий коэффициент трения, причем достаточно неравномерный, так как трение сопровождается образованием оксидов в месте контакта, их накоплением и удалением, что и

вызывает осцилляции большого размера на графике. При трении же стали SK–5 длительный процесс накопления оксидов не происходит, и поэтому осцилляции коэффициента трения меньше по величине и чаще по времени.

На начальном участке приработки зависимости исходной шероховатости от времени и характера приработки не обнаружено, так как поверхность покрытий была подвергнута механическому шлифованию до значения ~ 0,1 мкм по Ra ввиду того, что значения глубины износа при возвратно-поступательном трении соизмеримы с величиной выступов поверхности после осаждения.

Коэффициент трения у Co-W покрытий показывает положительную динамику от пути трения и имеет наиболее стабильные значения при температуре 60 °С, что коррелирует с величиной объемного износа (рис. 7). Также начальное поведение образца, полученного при 60 °С, показывает быстрое повышение коэффициента трения, а затем его резкое снижение и выход на стационарное значение износа, что, по-видимому, связано с формированием промежуточно тела в месте трения однородного состава и его более полным участием в процессе на всем пути износа. Похожая ситуация наблюдается и при трении покрытия, полученного при 70 °С, но она выражена в меньшей степени. А вот результаты динамики коэффициента трения покрытий, полученных при других температурах, показывают плавное изменение коэффициента трения на всем пути и более сложный характер притирки.

Сечение износа изученных материалов на середине дорожки трения представлено на рис. 7, а значение объема износа, рассчитанное по его величине, – на рис. 8.

Наблюдается существенное отличие износа Co-W покрытий от износа подложки и хромового покрытия, причем повышение износостойкости коррелирует со значениями линейного износа.

Значения среднего объема износа покрытий в диапазоне 50–70 °С примерно равны и составляют  $0,00109 \pm 0,00003$  мм<sup>3</sup>, в свою очередь у хромового покрытия объем износа равен  $0,0596 \pm 0,003$  мм<sup>3</sup>, а у стальной поверхности –  $0,0449 \pm 0,002$  мм<sup>3</sup>. Некоторое отличие между отношением износа Co-W покрытий к износу подложки и хромовых покрытий, полученных возвратно-поступательным методом, по сравнению с линейным износом связано с тем, что продукты износа при возвратно-поступательном трении принимают большее участие в процессе трения. Также ввиду того, что продукты износа при возвратно-поступательном трении долгое время находятся в месте контакта,

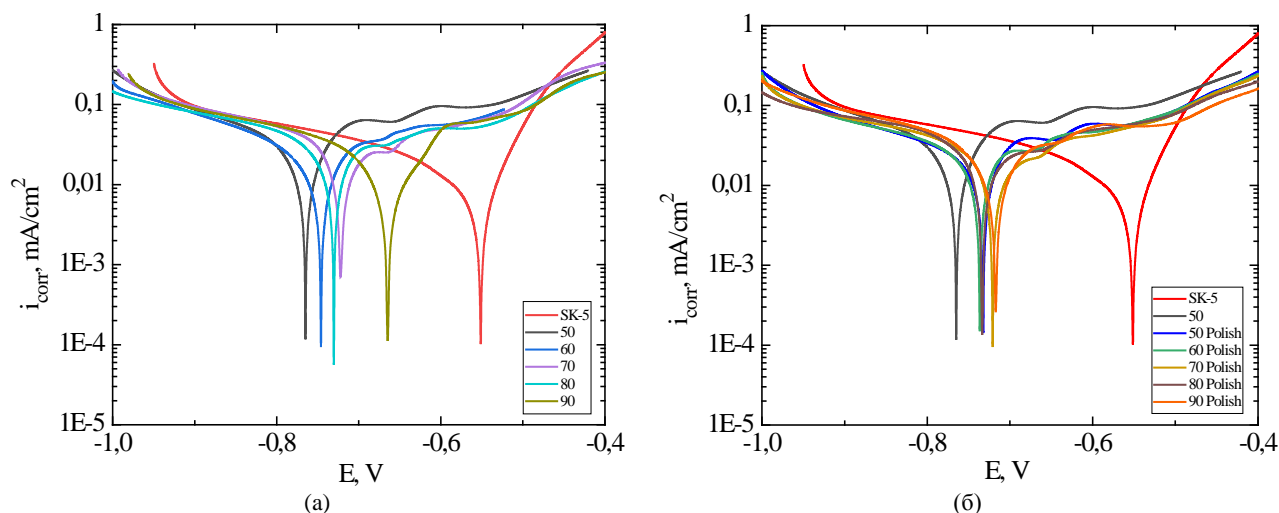


Рис. 9. Поляризационные кривые, полученные в растворе 3,5% хлорида натрия для покрытий без предварительной подготовки (а) и после шлифовки (б).

Таблица 2. Коррозионные характеристики изучаемых поверхностей

$T_{\text{электроосаждения}}$	Исходные	После шлифования	Исходные	После шлифования
	$i_{\text{корр}}$ мкА/см <sup>2</sup>		$E_{\text{корр}}$ В	
50	33,4	23,1	-0,792	-0,742
60	24,3	22,9	-0,752	-0,714
70	26,9	23,4	-0,677	-0,673
80	28,2	26,6	-0,699	-0,684
90	29,2	28,3	-0,7	-0,711
SK-5	17,2		-0,557	

то их оксидирование увеличивается, и, вероятно, мелкодисперсные оксиды вольфрама и кобальта являются более абразивным материалом, чем частицы самого покрытия.

По результатам анализа данных как линейного, так и возвратно-поступательного износа максимальная износостойкость наблюдается у покрытий, полученных в диапазоне температур электролита 60–80 °С.

#### Коррозионные испытания

На рис. 9 приведены экспериментально полученные поляризационные кривые в нейтральных коррозионных средах. Видно, что полировка поверхности после осаждения позволяет уменьшить разброс как токов, так и потенциалов коррозии покрытий. Этот факт показывает влияние первичного окисления поверхности и ее шероховатости на значение коррозионных характеристик. В целом среднее значение токов коррозии для покрытий, полученных в диапазоне температур 50–90 °С без предварительной обработки, отличается в большую сторону от покрытий после шлифовки на 14%, а средний потенциал коррозии смещен на 20 мВ. Это отличие по воспроизводимости коррозионных характеристик не позволяет говорить о серьезном отличии коррозионного поведения покрытий и, вероятно, обусловлено умень-

шением реальной площади поверхности от видимой ввиду шлифовки поверхности.

По данным, представленным в табл. 2, можно сделать вывод, что увеличение температуры электролита незначительно повышает ток коррозии (кроме покрытий, полученных при 50 °С), но нужно понимать, что этот рост довольно мал и находится в рамках разброса, допускаемого при коррозионных измерениях. Вероятно, схожие токи коррозии у покрытия с достаточно разным составом и структурой обусловлены образованием на поверхности оксидов/гидроксидов [34, 35] во время экспонирования в электролите, что уменьшает значимость влияния конкретного состава на коррозионные свойства в изучаемом электролите.

#### ВЫВОДЫ

- Осаждение при температуре электролита 90 °С может вызывать кристаллизацию покрытия.
- Максимальная износостойкость в случае линейного износа находится в диапазоне температур получения покрытий 60–90 °С, достигая максимальных значений при 80 °С.
- Максимальная износостойкость покрытий в случае возвратно-поступательного износа выявлена при температурах их получения в диапазоне



50–80 °C и достигает максимальных значений при 60 °C.

- Шлифование всех изученных Co-W покрытий приводит к незначительному (в среднем на 14%) уменьшению тока коррозии по сравнению с покрытиями без обработки поверхности.

- Повышение температуры осаждения при получении покрытий незначительно увеличивает ток коррозии.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-20231) Костромскому государственному университету.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz, N. and Gileadi, N., Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, *Mod. Aspects Electrochem.*, 2008, vol. 42, p. 191. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0\\_4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4)
2. Tsyntaru, N., Cesiulis, H., Donten, M., Sort, J., et al., Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron – group metal, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 6, p. 491. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060038>
3. Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. Part II. Mathematical modeling of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 893. <https://doi.org/10.1149/1.1836554>
4. Cesiulis, H., Donten, M., Donten, M.L. and Stojek, Z., Electrodeposition of Ni-W, Ni-Mo and Ni-Mo-W alloys from pyrophosphate baths, *Mater. Sci. (Medziagotyra)*, 2001, vol. 7, p. 237.
5. Weston, D.P., Harris, S.J., Shipway, P.H., Weston, N.J., et al., Establishing relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co-W alloy coatings produced from a gluconate bath, *Electrochimica Acta*, 2010, 55, p. 5695. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.005>
6. Weston, D.P., Harris, S.J., Capel, H., Ahmed, N., et al., Nanostructured Co-W coatings produced by electrodeposition to replace hard Cr on aerospace components, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 2010, vol. 88, p. 47. <https://doi.org/10.1179/174591909X12596810686490>
7. Donten, M., Cesiulis, H. and Stojek, Z., Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Ni-Fe-W amorphous alloys. A comparative study, *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, p. 3389.
8. Fan, C., Piron, D.L., Sleb, A. and Paradis, P., Electrodeposited nickel-molybdenum, nickel-tungsten, cobalt-molybdenum, and cobalt-tungsten as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, p. 382.
9. Sridhar, T.M., Eliaz, N. and Gileadi, E., Electroplating of Ni<sub>4</sub>W, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, p. C58.
10. Donten, M., Bulk and surface composition, amorphous structure, and thermocrystallization of electrodeposited alloys of tungsten with iron, nickel, and cobalt, *J. Solid State Electrochem.*, 1999, vol. 3, p. 87.
11. Donten, M. and Stojek, Z., Pulse electroplating of rich-in-tungsten thin layers of amorphous Co-W alloys, *J. Appl. Electrochem.*, 1996, vol. 26, p. 665.
12. Belevskii, S.S., Buravets, V.A., Yushchenko, S.P., Zgardan, I.M., et al., Gel-chromatographic separation of boron-gluconate electrolyte for obtaining nanocrystalline Co-W coatings. Part I. Composition and electrochemical activity of components, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 4, p. 350. <https://doi.org/10.3103/S1068375516040049>
13. Shul'man, A.I., Belevskii, S.S., Yushchenko, S.P. and Dikumar, A.I., Role of complexation in forming composition of Co-W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 1, p. 9. <https://doi.org/10.3103/S106837551401013X>
14. Belevskii, S., Silkin, S., Tsyntaru, N., Cesiulis, H., et al., The influence of sodium tungstate concentration on the electrode reactions at iron–tungsten alloy electrodeposition, *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 8, art. ID 981. <https://doi.org/10.3390/coatings11080981>
15. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntaru, N.I. and Dikumar, A.I., Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings produced from citrate and gluconate solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 2, p. 228. <https://doi.org/10.3103/S106837551503014X>
16. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntaru, N.I. and Dikumar, A.I., Electrodeposition of alloys of the iron group metals with tungsten from citrate and gluconate solutions: Size effect of microhardness, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 1, p. 7. <https://doi.org/10.3103/S1068375517010136>
17. Belevskii, S.S., Gotelyak, A.V., Silkin, S.A. and Dikumar, A.I., Macroscopic size effect of the microhardness of electroplated iron-group metal-tungsten alloy coatings. Impact of electrode potential and oxygen-containing impurities, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 1, p. 46. <https://doi.org/10.3103/S1068375519010058>
18. Danil'chuk, V.V., Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Buravets, V.A., et al., The mechanical properties and rate of electrodeposition of Co–W alloys from a boron-gluconate bath: Impact of anodic processes, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 11, p. 930. <https://doi.org/10.1134/S1023193518130116>
19. Żabiński, P., Mech, K. and Kowalik, R., Electrocatalytically active Co–W and Co–W–C alloys electrodeposited in a magnetic field, *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 104, p. 542. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.047>
20. Vernickaite, E., Tsyntaru, N. and Cesiulis, H., Electrodeposited Co-W alloys and their prospects as

- effective anode for methanol oxidation in acidic media, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 307, part C, 2016, p. 1322. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.049>.
21. Weston, D.P., Shipway, P.H., Harris, S.L. and Cheng, M.K., Friction and sliding behavior of electrodeposited cobalt and cobalt-tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium, *Wear*, 2009, vol. 267, p. 934. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.01.006>
  22. Nishizawa, K., Matsumoto, A., Nakagawa, Y., et al., Comparison of electroless Ni-P and Co-W-P diffusion properties against GaAs substrate, *J. Electron. Mater.*, 2023, vol. 52, p. 4080. <https://doi.org/10.1007/s11664-023-10380-3>
  23. Cesiulis, H., Tsyntsaru, N., Podlaha, E.J., Li, D., et al., Electrodeposition of iron-group alloys into nanostructured oxide membranes: Synthetic challenges and properties, *CNANO*, 2018, vol. 15, p. 84. <http://dx.doi.org/10.2174/1573413714666180410154104>
  24. Maliar, T., Cesiulis, H. and Podlaha, E.J., Coupled electrodeposition of Fe-Co-W alloys thin films and nanowires, *Front. Chem.*, 2019, vol. 7, p. 542. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00542>
  25. Tsyntsaru, N., Silkin, S., Cesiulis, H., Guerrero, M., et al., Toward uniform electrodeposition of magnetic Co-W mesowires arrays: Direct versus pulse current deposition, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 188, p. 589. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.032>
  26. Mulone, A., Nicolenco, A., Hoffmann, V., Klement, U., et al., In-depth characterization of as-deposited and annealed Fe-W coatings electrodeposited from glycolate-citrate plating bath, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 261, p. 167. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.051>
  27. Tsyntsaru, N.I., Belevskii, S.S., Volodina, G.F., Bersirova, O.L., et al., Composition, structure and corrosion properties of coatings of Co-W alloys electrodeposited under direct current, *Surf. Eng. Appl. Electrochem*, 2007, vol. 43, no. 5, p. 312. <https://doi.org/10.3103/S106837550705002X>
  28. Кублановский, В., Берсирова, О., Японцева, Ю., Цынцару, Н. и др., Импульсное электроосаждение сплавов кобальт-вольфрам из цитратного электролита, их коррозионные характеристики, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, 2007, № 6, с. 80.
  29. Belevskii, S., Dikumar, A. and Tsyntsaru, N., Sliding and wear-resistance of electrodeposited cobalt-tungsten coatings dependence on synthesis parameters, *Proc. Int. Conf. BALTRIB 2007*, Kaunas, Akademiija, 21–23 November 2007, p. 111.
  30. Силкин, С.А., Тиньков, О.В., Петренко, В.И., Цынцару, Н.И. и др., Электроосаждение сплавов Co-W: роль температуры, *ЭОМ*, 2006, т. 42, № 4, с. 11.
  31. Arunsunai Kumar K., Paruthimal Kalaigan G. and Muralidharan, V.S., Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni-W alloy deposits, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol. 259, p. 231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.024>
  32. Liwen Ma, Xiaoli Xi, Zuoren Nie, Tingting Dong, et al., Electrodeposition and characterization of Co-W alloy from regenerated tungsten salt, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 1034. <https://doi.org/10.20964/2017.02.37>
  33. Feng-hua Su, Can-sen Liu and Ping Huang, Effect of complexing and pH on microstructure and tribological properties of Co-W coatings produced by double pulse electrodeposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol. 258, p. 6550. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.075>
  34. Bodaghi, A. and Hosseini, J., Corrosion behavior of electrodeposited cobalt-tungsten alloy coatings in NaCl aqueous solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 2584.
  35. Vernickaite, E., Tsyntsaru, N. and Cesiulis, H., Electrodeposition and corrosion behaviour of nanostructured cobalt-tungsten alloys coatings, *Trans. IMF*, 2016, vol. 94, no. 6, p. 313. <https://doi.org/10.1080/00202967.2016.1220071>
  36. Han-Tao Wang, Jee-Ray Wang, Ming-Der Ger and Kung-Hsu Hou, Effect of colloidal stability of diamond nanoparticles on the Ni-W/diamond electro-deposition composite coatings and evaluation of corrosion resistance, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, no. 3, p. 2419. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)16114-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)16114-1)
  37. Yan Zhai, Xiaobo Guo, Yongzheng He and Zhiqiang Li, Corrosion resistance and mechanical properties of electrodeposited Co-W/ZrO<sub>2</sub> composite coatings, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2023, vol. 18, no. 3, art. ID 100015. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.01.015>
  38. Белевский, С.С., Готеляк, А.В., Ивашку, С.Х., Коваленко, К.В. и др., Анодное растворение поверхностных слоев как метод повышения микротвердости покрытий сплавами металлов группы железа с вольфрамом, получаемых индуцированным соосаждением, *ЭОМ*, 2023, т. 59, № 3, с. 1. <https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.3.01>

### Summary

The influence of temperature on the properties of nanocrystalline Co-W coatings obtained from a citrate electrolyte at pH 6.7 and deposited under natural convection conditions was studied. The influence of the electrolyte temperature on the morphology, composition, structure and roughness of coatings, as well as their corrosion and tribological properties, is demonstrated. It is shown that the structure of the coating can change from the X-ray amorphous to the crystalline one when the deposition temperature of the coating is increased to 90 °C. The average value of the mass wear of Co-W coatings formed at 80 °C and measured under the linear friction condition of 0.08 mg, and 62 times lower than that of a Cr coating (4.95 mg) and 84 times lower than that at the surface of steel SK-5 (6.71 mg). When testing by the reciprocating wear method, the value of the volumetric wear of Co-W coatings obtained in the temperature range 50–70 °C was 0.00109 mm<sup>3</sup>, which is 55 times lower than the wear value of a Cr coating (0.0596 mm<sup>3</sup>) and 41 times lower than that of the steel SK-5 surface (0.0449 mm<sup>3</sup>). The paper also shows a slight decrease in the currents of corrosion coatings and a decrease in the dispersion values of the corrosion potentials obtained after mechanical polishing of the surface of the coatings at temperatures in the range of 20–90 °C. It is shown that under the corrosive effect of 3.5% sodium chloride, an increase in the deposition temperature of the coating is accompanied by a slight increase in the corrosion current.

**Keywords:** electrodeposition, alloys of iron group metals with tungsten, induced deposition, wear resistance, corrosion properties, electrolyte temperature