

С.С. Белевский\*, Н.И. Цынцару \*, А.И. Дикусар\*\*\*

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ. II. СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СОСТАВ ПОКРЫТИЙ

\*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [dikusar@phys.asm.md](mailto:dikusar@phys.asm.md)

\*\*Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,  
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

Настоящая работа – продолжение опубликованной ранее [1] – посвящена электроосаждению Co-W покрытий из цитратных растворов. Принципиальные особенности получения и свойств таких покрытий состоят в следующем. Во-первых, это происходит в результате т.н. индуцированного соосаждения [2–5]. Несмотря на то что механизм индуцированного соосаждения, обладающего всеми признаками “аномального” [5], до сих пор до конца не ясен, имеется целая группа сплавов, получаемых с его помощью. В частности, к категории процессов подобного типа относится электроосаждение металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) [2–18]. Второй особенностью таких покрытий является то, что материалы подобного рода – нанокристаллические [6, 7, 9–12, 14, 15, 17, 18]. Применительно к покрытиям Co-W и Fe-W, получаемым из цитратных растворов, это наглядно иллюстрирует рис. 1, взятый из [18].

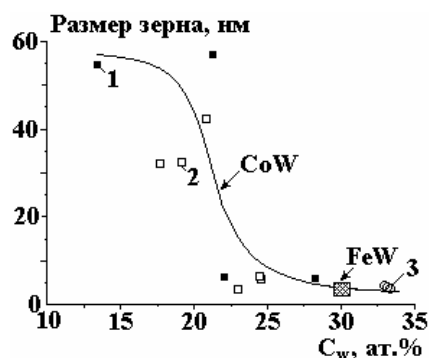


Рис. 1. Влияние содержания W в сплаве на размер зерна в электролитических покрытиях Co-W и Fe-W, полученных при постоянном токе, pH=6,7 (1); импульсном токе, pH=6,7 (2); импульсно-постоянном токе, pH=8 (3)[18]

Из рисунка видно также, что степень “нанокристалличности” существенно зависит от концентрации вольфрама в покрытии. Малый размер кристаллитов служит важным фактором достижения определенных свойств покрытий, в частности антикоррозионных [3, 6, 19] и механических [3,16,18,20,21].

И наконец третья особенность этих покрытий – технология их получения. Как отмечается, в частности, в [21], поскольку электроосаждение Co-W сплавов осуществляется из экологически чистого электролита, а по своим свойствам они могут успешно конкурировать с электролитическими хромовыми, такие покрытия являются наилучшими кандидатами в качестве альтернативы покрытиям, осаждаемым из растворов шестивалентного хрома, вследствие экологических рисков, обусловленных технологией получения последних.

Применительно к индуцированному соосаждению металлов группы железа с тугоплавкими металлами неоднократно отмечалось, что состав покрытий, а следовательно, их свойства в сильной степени зависят от гидродинамических условий их получения [4, 5, 22]. В настоящей работе исследовано влияние гидродинамических условий (эффектов ионного массопереноса) на скорость осаждения, состав и морфологию покрытий, получаемых из конкретного цитратного электролита, использованного ранее в ряде работ [16, 18, 19, 22]. Предполагается, что наблюдаемые закономерности могут быть важными не только для использованного состава раствора, но и для других процессов получения Co-W покрытий, а также для индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами.

### **Методика исследования**

*Состав электролита и режимы электроосаждения.* Использован электролит для получения кобальт-вольфрамовых покрытий следующего состава, моль-л:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 0,2;  $\text{CoSO}_4$  – 0,2;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (лимонная кислота) – 0,04;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (цитрат натрия) – 0,25;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 0,65 (pH = 6,8). Температура осаждения – 60<sup>0</sup>С. Электроосаждение проводили на вращающийся цилиндрический электрод (ВЦЭ), форма и геометрические размеры которого приведены в [1]. Скорости вращения ВЦЭ изменяли от 0,3 до 165 об/мин. При указанной выше температуре кинематическая вязкость раствора была равной  $0,72 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/сек, что позволяло изменять число Re от 1 (0,3 об/мин) до 600 (165 об/мин). Анодом служила графитовая пластина.

Известно, что развитый турбулентный режим на ВЦЭ, для которого известны соотношения, определяющие скорость ионного массопереноса, достигается при числах  $Re \geq 200$  [23, 24]. Меньшие скорости вращения позволяли обеспечивать равномерность осажденных слоев, поскольку анод располагался только с одной стороны цилиндра. Так же как и в [1], влияние гидродинамики (на скорость осаждения (плотность тока), выход по току и состав покрытий) наблюдалось только при скоростях вращения ВЦЭ, больших 11 об/мин ( $Re > 40$ ).

Электроосаждение проводили как в гальваностатических, так и потенциостатических условиях. Во всех случаях потенциал измеряли относительно насыщенного хлор-серебряного электрода, который пересчитывали на водородную шкалу. В качестве потенциостата-гальваностата использовали PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research). Электроосаждение осуществляли на образцы из Ст. 3. Непосредственно перед электроосаждением поверхность покрывалась слоем никеля так же, как описано в [1].

*Определение выхода по току, состава и морфологии покрытий.* Выход по току определяли по увеличению в весе образцов после пропускания определенного количества электричества. Величину прошедшего заряда измеряли на основании интегрирования кривых ток–время при потенциостатическом включении или фиксируя время при гальваностатическом. Измеряемые приращения в весе изменялись от ~30 до ~70 мг.

Выход по току рассчитывали (независимо от состава сплава) с использованием величины электрохимического эквивалента сплава, равного 0,311 мг/Кл [25]. Морфологию покрытий исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии, а элементный состав сплава определяли посредством EDX-анализа (сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA с приставкой для EDX-анализа). В состав покрытий, помимо Co и W, входили также углерод и кислород (водород не определяется EDX-анализом). В приведенных ниже значениях состава покрытий учитывается только содержание элементов (в атомных процентах) в металлической части сплава (без учета легких элементов). Анализ проводили в трех произвольно выбранных точках поверхности ВЦЭ. Приведены средние значения вместе со стандартными отклонениями от среднего арифметического.

### **Результаты и их обсуждение**

*Гальваностатическое электроосаждение. Влияние гидродинамики на скорость процесса, выход по току и состав покрытий*

На рис. 2–4 приведены результаты гальваностатических измерений в координатах потенциал–время при различных плотностях тока и постоянной скорости вращения ВЦЭ (рис. 2), зависимость потенциал–скорость вращения (число Рейнольдса) при различных плотностях тока (рис.3) и зависимость плотность тока – потенциал при различных числах Рейнольдса (рис. 4). Значения потенциалов и плотностей тока, приведенных на рис. 3, 4, соответствуют установившимся значениям полученных величин (см., например, рис. 2).

Наблюдается несколько особенностей полученных зависимостей. Первая из них состоит в том, что влияние гидродинамики имеет место только в определенной области плотностей тока (потенциалов). При низких плотностях тока (до 0,5 А/дм<sup>2</sup>) подобное влияние отсутствует, так же как и при высоких (рис. 3).

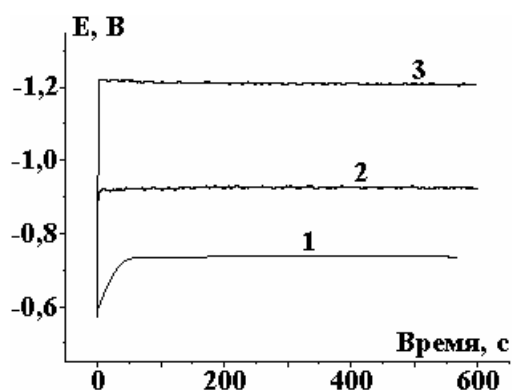


Рис. 2. Зависимость потенциала от времени для различных плотностей тока электроосаждения при скорости вращения ВЦЭ 165 об/мин ( $Re=600$ ). 1 – 0,03; 2 – 1,0; 3 – 3,0 А/дм<sup>2</sup>

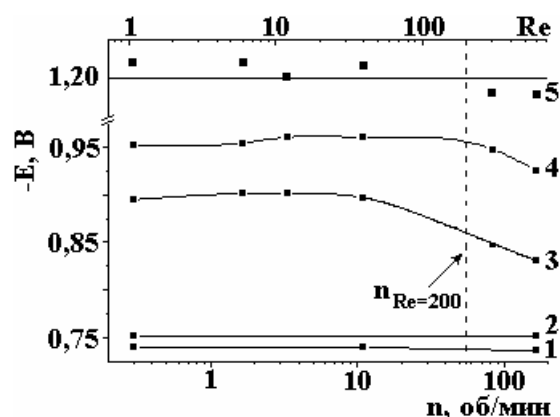


Рис. 3. Зависимость потенциала электроосаждения от скорости вращения ВЦЭ ( $Re$ ) при плотностях тока, А/дм<sup>2</sup>: 1 – 0,03; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 3,0

Вторая заключается в том, что влияние гидродинамики наблюдается только при достаточно высоких числах Рейнольдса (при  $Re > 40$  или при скоростях вращения, больших 11 об/мин). Причина может быть в том, что согласно [23, 24] выражение для предельной плотности тока, определяемой скоростью ионного массопереноса к ВЦЭ, имеет вид

$$i_{np} = 0,079 nF C_o \omega (\omega r/v)^{-0,3} (v/D)^{-0,644}, \quad (1)$$

где  $C_o$  – концентрация электроактивных частиц,  $\omega$  – частота вращения цилиндра,  $v$  – кинематическая вязкость,  $D$  – коэффициент диффузии,  $F$  – константа Фарадея,  $n$  – число переносимых электронов в электрохимической реакции.

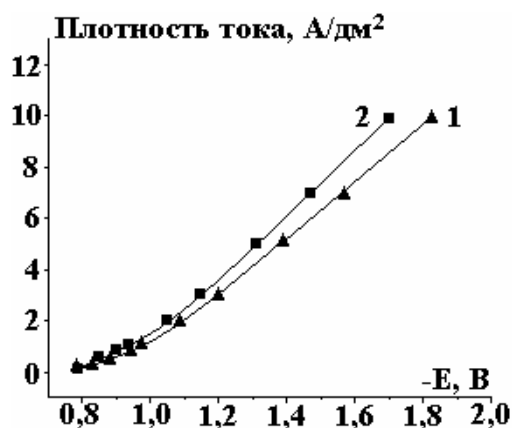


Рис. 4. Зависимость потенциал–плотность тока при гальваностатическом включении и различных числах Рейнольдса: 1 – 40; 2 – 600

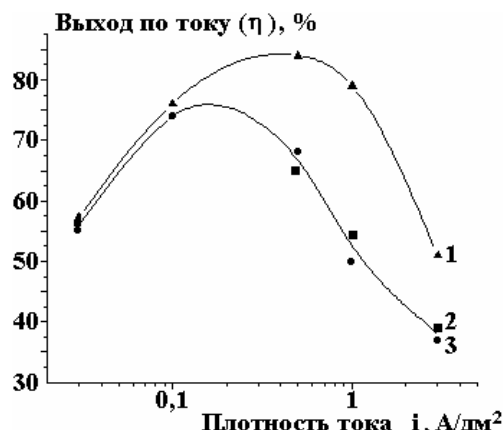


Рис. 5. Зависимость выхода по току от плотности тока при различных скоростях вращения ВЦЭ ( $Re$ ), об/мин: 1 – 165; 2 – 11; 3 – 0,3

В соответствии с (1) скорость ионного массопереноса (конвективной диффузии) пропорциональна частоте вращения цилиндра в степени 0,7, а сама поверхность ВЦЭ является равнодоступной в отношении процессов массопереноса (отсутствие изменения скорости ионного массопереноса по высоте цилиндра). Однако согласно [23] (1) выполняется только при  $Re = \omega r^2/v \geq 200$ . Из результатов, приведенных на рис. 3, видно, что экспериментально влияние гидродинамики наблюдается именно при числах Рейнольдса, превышающих 200 (измерения в интервале  $40 < Re < 200$  не проводились). При достаточно высокой плотности тока (3 А/дм<sup>2</sup>) можно полагать, что зависимость от скорости вращения ВЦЭ отсутствует (среднее значение потенциала при всех использованных числах Рейнольдса (рис. 3) было равно  $-1,20 \pm 0,01$  В).

Третья особенность полученных зависимостей следующая: при достаточно высоких плотностях тока (именно тогда, когда наблюдается влияние гидродинамики) имеет место прямая пропорциональность между плотностью тока и потенциалом, а следовательно, нелинейность в тафелевских координатах (рис. 4). Такая же зависимость наблюдалась в [1] при осаждении кобальта из этого же раствора (но в отсутствие вольфрамата натрия).

Наличие подобной линейной зависимости – следствие того, что скорость процесса определяется переносом в поверхностной пленке. Причем пленка обладает, видимо, электронным типом проводимости. Однако состав пленки определяется в том числе и условиями ионного массопереноса в растворе, поскольку наклон кривой плотность тока–потенциал зависит от гидродинамических условий (рис. 4).

Подобное влияние гидродинамики характерно и для зависимости выхода по току от плотности тока (рис. 5). При низких скоростях перемешивания (до чисел  $Re \leq 40$ ) подобное влияние отсутствует, а высокие скорости вращения приводят к значительному росту выхода по току.

Известно, что побочной реакцией при получении покрытий Co-W является выделение водорода. Видно, что ее вклад увеличивается при росте плотности тока (увеличении потенциала электроосаждения, находящегося в линейной зависимости от плотности тока). Однако, поскольку при определенных значениях  $Re$ , благодаря влиянию гидродинамики, потенциал смещается в область положительных потенциалов (снижается – рис. 3), это в свою очередь приводит к росту выхода по току вследствие уменьшения доли заряда, идущего на реакцию выделения водорода. Таким образом, гидродинамика оказывает двойное воздействие на скорость электроосаждения, увеличивая не только его плотность тока, но и выход по току.

При низких плотностях тока выход по току снижается, а влияние гидродинамики отсутствует (рис. 5). Не исключено, что это происходит из-за роли, которую играют коррозионные процессы в области потенциалов, близких к стационарному потенциалу обесточенного электрода (смешанному, коррозионному потенциалу) в электролите электроосаждения.

Изменение потенциала вследствие влияния гидродинамики приводит к изменению состава покрытий, а именно – к существенному снижению концентрации вольфрама в металлической части сплава (и соответственно к повышению доли кобальта в покрытии) (рис. 6). Сравнение результатов, представленных на рис. 6 и 3, показывает, что определяющим для состава сплава (металлической составляющей) является именно величина электродного потенциала. И когда он смещается в сторону положительных потенциалов, концентрация кобальта возрастает (снижается концентрация вольфрама). Однако для данного состава раствора (и температуры) влияние изменения потенциала (плотности тока) имеет предел – 30 ат. % W. При достижении этого предела скорость вращения ВЦЭ уже не влияет на состав покрытия (рис. 6).

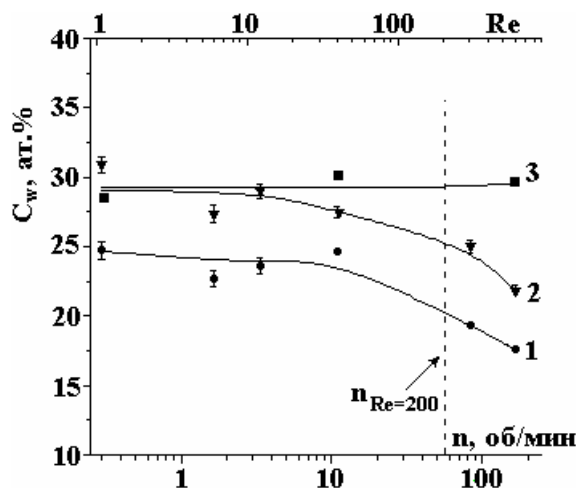


Рис. 6. Влияние скорости вращения ВЦЭ ( $Re$ ) на концентрацию вольфрама в покрытии при различных плотностях тока,  $A/dm^2$ : 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 3,0

*Потенциостатическое осаждение. Влияние гидродинамики.* Согласно (1) при наличии ограничений скорости процесса, обусловленных ионным массопереносом в растворе, плотность тока пропорциональна частоте вращения  $\omega$  в степени 0,7. Именно такая зависимость наблюдается в условиях потенциостатического осаждения при различных потенциалах (рис. 7). При этом следует отметить, что на рис. 7 приведены значения плотностей тока, полученные при  $\omega$ , соответствующих числам Рейнольдса, превышающим 200. Видно также, что контроль скорости процесса является диффузионно-кинетическим, причем определяющее влияние на плотность тока оказывает изменение потенциала электрода. Однако, в отличие от гальваностатического режима, при тех же числах Рейнольдса, при которых наблюдается влияние гидродинамики на потенциал, выход по току и состав покрытия (рис. 3, 5, 6), при потенциостатическом осаждении подобное влияние отсутствует (рис. 8).

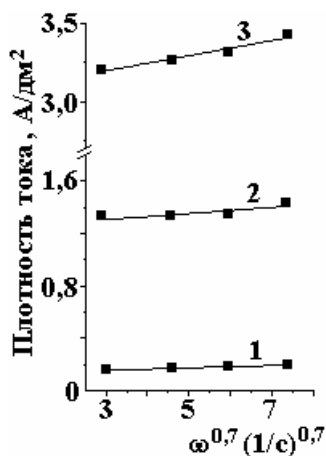


Рис. 7. Влияние частоты вращения ВЦЭ на плотность тока электроосаждения при потенциалах, равных -0,8 (1), -1,0 (2), -1,2 (3)

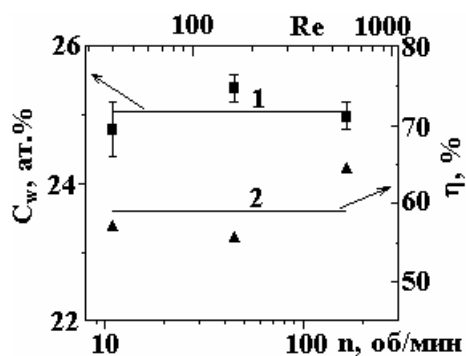


Рис. 8. Влияние скорости вращения ВЦЭ (числа Рейнольдса) на концентрацию вольфрама в покрытии (1) и выход по току сплава (2) при потенциале электроосаждения -1,0 В

Если при оценке роли гидродинамических условий в формировании состава покрытия отсутствие их влияния очевидно (рис. 8), то для выхода по току оно требует пояснений, поскольку небольшая зависимость все-таки наблюдается (рис. 8). Однако она находится в пределах ошибки эксперимента. Действительно, средняя величина выхода по току в интервале чисел Рейнольдса 40 – 600 равна  $59 \pm 3\%$  (в качестве интервального значения дано стандартное отклонение от среднего арифметического) при максимальном отклонении от среднего в 5% (рис. 8). Очевидно, что если считать подобное отклонение находящимся в пределах экспериментальных ошибок определения выхода по току в условиях описываемых экспериментов, то можно утверждать об отсутствии подобного влияния не только на состав покрытия, но и на выход по току. Для сравнения, в гальваностатическом эксперименте при плотности тока, например,  $1 \text{ А/дм}^2$  в этом же интервале чисел Рейнольдса выход по току увеличивается от ~50 до 80% (рис. 5).

Кажется очевидным, что определяющее влияние и на состав покрытия, и на выход по току оказывает потенциал электрода. И если он смещается в положительном направлении при увеличении скорости вращения ВЦЭ, то только в этом случае происходит изменение состава покрытия (в частности, соотношение вольфрама и кобальта) и выхода по току.

**Морфология поверхности.** На рис. 9 представлены электронные микрофотографии поверхности, полученные после осаждения покрытий при плотности пропущенного заряда от  $4 \cdot 10^3$  до  $6 \cdot 10^3 \text{ Кл/дм}^2$ . Видно, что не только состав покрытия, но и морфология его поверхности определяются потенциалом электрода. Только в том случае, когда гидродинамика влияет на потенциал, изменяется морфология поверхности (рис. 9). В наибольшей степени это проявляется при поддержании постоянной плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$  (рис. 9,а,б). При увеличении  $Re$  от 40 до 600 потенциал при поддержании этой же плотности тока уменьшается на ~75 мВ (рис. 2). И, как следствие, изменяется морфология. При поддержании постоянным потенциала и в гальваностатических условиях при практически том же потенциале морфология поверхности идентична (рис. 9,в,г). Это же характерно и для высокой плотности тока ( $3 \text{ А/дм}^2$ ), для которой влияние гидродинамики на потенциал практически отсутствует (рис. 3 и 9,д,е). При этом следует отметить, что при высоких плотностях тока возникает трещиноватость поверхности вследствие возникновения внутренних напряжений в покрытии.

**Кинетика электроосаждения, состав и структура покрытий.** Из рис. 1 следует, что степень “нанокристалличности” получаемых электролитических осадков в значительной мере зависит от концентрации вольфрама в покрытии, а следовательно, от состава раствора и режимов осаждения, включая и гидродинамические условия. Результаты, представленные в настоящей работе, при их анализе требуют объяснения с единых позиций следующих экспериментальных фактов: а) линейной зависимости плотности тока от потенциала, наклон которой определяется гидродинамическими условиями; б) влияния гидродинамики на состав, морфологию покрытий и выход по току в гальваностатических условиях и отсутствие подобного влияния в потенциостатических.

Совокупность этих экспериментальных фактов можно объяснить, если принять гипотезу, что осаждение происходит через нестехиометрический покрывающий слой, обладающий электронной проводимостью в условиях равновесия между анионами (катионами) раствора и покрывающего слоя

[26, стр. 749–758]. Данная гипотеза позволяет объяснить линейную зависимость между плотностью тока и потенциалом. Наличие же равновесия между катионами слоя и металла приводит к следующей зависимости потенциала на границе пленка–электролит [26,стр. 753]:

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}, \quad (2)$$

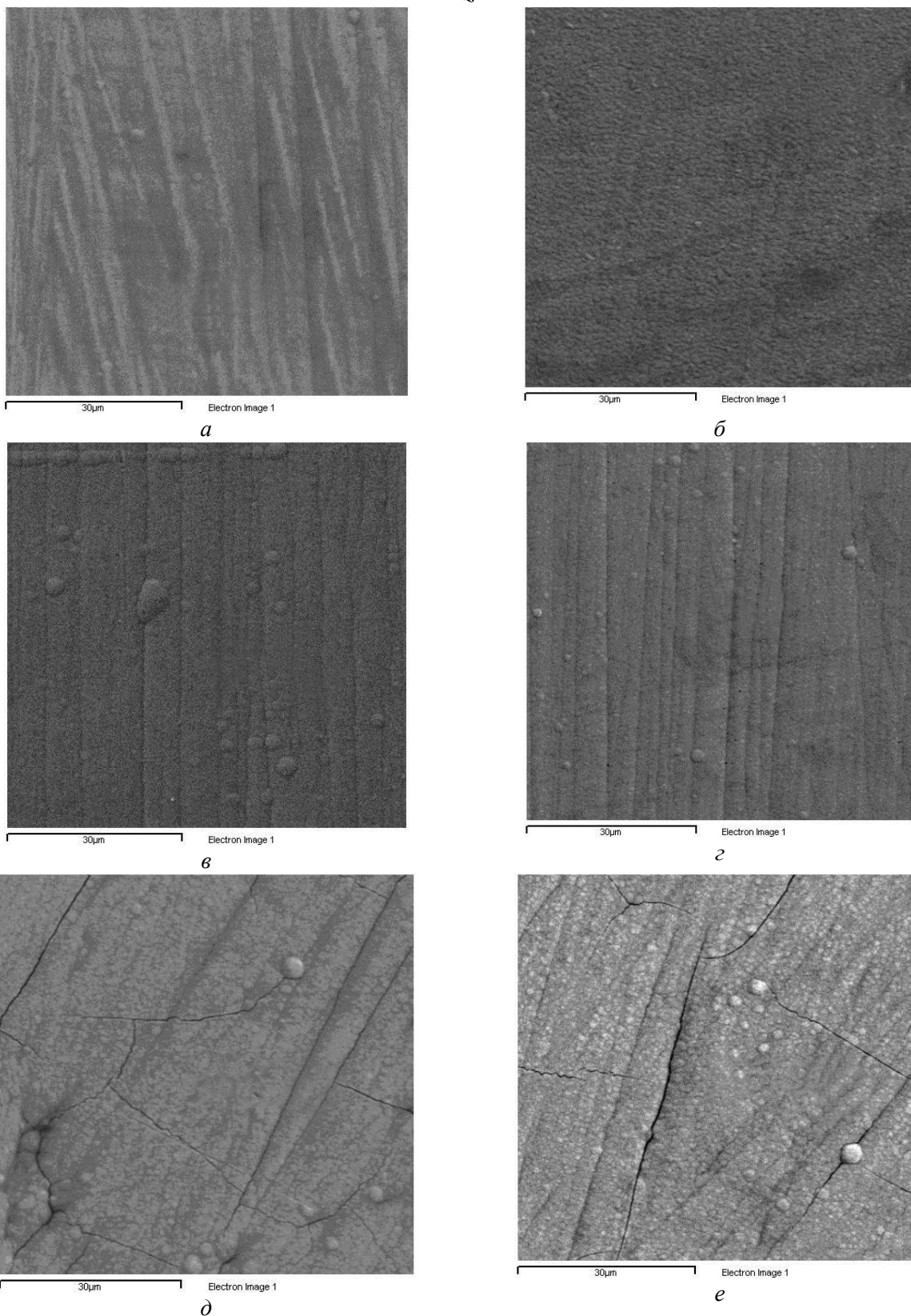
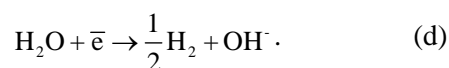


Рис. 9. Электронные микрофотографии поверхности покрытий, полученных в гальваностатических (а,б,в,д,е) и потенциостатических (з) условиях при плотностях тока,  $A/dm^2$ : 0,5 (а,б), 1,0 (в), 3,0 (д,е); потенциале -1,0 В (з) и числе Рейнольдса: 40 (а,в,д), 200 (з), 600 (б,е)





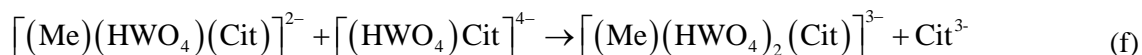
В зависимости от соотношения концентраций компонентов металла группы железа и тугоплавкого металла восстановление комплекса металла группы железа происходит непосредственно до металлического состояния (реакция (a)) или имеет место использование его в качестве восстановителя для комплекса тугоплавкого металла с образованием промежуточного интермедиата типа  $[\text{MeCitWO}_2]^-_{\text{алс}}$  (реакция (b)). Этот интермедиат впоследствии восстанавливается до металла (реакция (c)). Реакция (a) может быть диффузионно контролируемой, а реакции (b-c) – кинетическими. При других соотношениях концентраций возможен обратный вариант. Примечательно, что каждая из этих реакций является электрохимической, а зависимость ее скорости от потенциала тафелевской. Соответствующая математическая модель [28] позволяет предсказывать соотношение металлов в покрытии с учетом степени заполнения поверхности интермедиатом. Кинетические константы, используемые с этой целью, берутся из экспериментальных данных. Однако, согласно выводам самих авторов [28], получаемые на основе модели степени заполнения являются аномально низкими, что позволяет сомневаться в адекватности модели.

Однако качественно сама идея электроосаждения по двум маршрутам (реакции (a-c)) в сочетании с реакцией (d) не противоречит экспериментальным результатам настоящей работы, если принять, что реакция (a) является диффузионно контролируемой, а реакции (b-c) – кинетическими. Но при этом рассматриваемая модель должна быть модифицирована с учетом существования нестехиометрического покрывающего поверхностного слоя с электронной проводимостью.

Возможность существенного продвижения в разработке модели индуцированного соосаждения на основе более углубленной оценки состава образующихся комплексов, служащих источниками получения покрытий, содержится в ряде работ [30–32], обобщенных в [5]. Предполагается, что источником для получения покрытий является интермедиат (применительно к осаждению сплава с W);  $[(\text{Me})(\text{HWO}_4)(\text{Cit})]^{2-}$ , получаемый по реакции (e):



или даже  $[(\text{Me})(\text{HWO}_4)_2(\text{Cit})]^{3+}$ , получаемый по реакции (f):



с последующим восстановлением этого интермедиата до металлического состояния (например, применительно к никель-вольфрамовым покрытиям до NiW или даже до NiW<sub>2</sub>).

Таким образом, в отличие от [4, 28, 29] предполагается, что интермедиат образуется в растворе в результате химических реакций, например (e, f). Очевидно, что в зависимости от соотношения концентраций компонентов: а) состав интермедиата может меняться; б) образование его (в виде комплекса с конкретной стехиометрией) может контролироваться конвективной диффузией какого-либо из компонентов смеси. Кроме того, результаты настоящей работы показывают, что первоначально образующийся интермедиат (по реакциям (b, e, f) или каким-либо другим) впоследствии (при восстановлении) трансформируется в фазовую пленку с электронной проводимостью (вероятно, нестехиометрического состава), через которую и осуществляется процесс индуцированного соосаждения.

Интермедиат, трансформируемый в поверхностный слой с электронной проводимостью, обязательно является гетерокомплексом (гетерополикомплексом). Как показано в [1], линейная зависимость плотности тока от потенциала наблюдается и при осаждении Co из цитратного раствора исследуемого состава. Составу образующихся комплексов (вероятно, полимерной природы) должен быть посвящен отдельный цикл исследований.

### Заключение

Результаты проведенного исследования показали, что на состав покрытий Co-W сплавами, получаемыми из цитратных растворов (и определяющими степень его «нанокристалличности»), влияют гидродинамические условия.

Влияние гидродинамических условий на плотность тока, выход по току электроосаждения и морфологию покрытий осуществляется опосредованно, через изменение электродного потенциала. В потенциостатических условиях гидродинамика не влияет ни на состав сплава, ни на выход по току.



Высказана гипотеза, что индуцированное соосаждение происходит через поверхностный покрывающий слой с электронной проводимостью, а состав покрытия определяется поверхностной концентрацией компонентов смеси, находящихся в электрохимическом равновесии с компонентами покрывающего слоя.

Финансирование работы осуществлялось в рамках государственных программ Республики Молдова “Электрофизико-химические поверхностные процессы микро- и нанометрического масштаба”, “Многослойные наноструктурированные материалы, получаемые электрохимически: изучение трибологических, коррозионных и магнитных свойств”, а также молдавского национального проекта для молодых исследователей (№ 09.819.05).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белевский С.С., Ющенко С.П., Дикусар А.И. Электроосаждение нанокристаллических Co-W покрытий из цитратных электролитов в контролируемых гидродинамических условиях 1. Электроосаждение Co // Электронная обработка материалов. 2009. № 6. С. 12–21.
2. Brenner A. Electrodeposition of Alloys // New York, Academic Press Inc. 1963.
3. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
4. Podlaha, E. J., Landolt, D. Induced Codeposition. An experimental investigation of Ni-Mo alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 3. P. 885–892.
5. Eliaz, N., Gileadi, E. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals // Modern Aspects of Electrochemistry. 2008. V. 42. Springer. New York. PP. 191–301.
6. Yao, S., Zhao, H., Kowaka, M. A New amorphous alloy deposit with high corrosion resistance // Corrosion 1996. V.52(3). PP. 183–186.
7. Donten, M., Stojek, Z. Pulse electroplating of rich- in Tungsten thin films of amorphous Co-W alloys // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. P. 665.
8. Atanasov, N., Gencheva, K., Bratoeva, M. Properties of nickel-tungsten alloys electrodeposited from sulfamate electrolytes // Plating & Surface Finishing. 1997. V. 84(2). PP. 67–71.
9. 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. V. 3. PP. 87–96.
10. Cesiulis, H. Baltutiene, A., Donten, M. Donten, L., Stojek, Z. 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 // J. Solid State Electrochem., 2002. V. 6. PP. 237–244.
11. Ibrahim, M. A. M., El Kerim, S. S., Moussa, S. O. Electrodeposition of Nanocrystalline Cobalt–Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte // J. Appl. Electrochem. 2003. V. 33. P. 627–633.
12. Abdel Hamid, Z. Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants // Materials Letters. 2003. V. 33. PP. 2558–2564.
13. Huang, Q., Young, D. P., Chan, J. Y., Jiang, J., Podlaha, E. J. Electrodeposition of FeCoNiCu/Cu compositionally modulated multilayers // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149 (6). PP. C349–C354.
14. Donten, M., Cesiulis, H., Stojek, Z. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and crystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths // Electrochimica Acta. 2005. V. 50 (6). PP. 1405–1412.
15. Santana, R.A.C., Campos, A.R.N., Medeiros, E.A., Oliveira, A.L.M., Silva, L.M.F., Prasad, Sh. Studies on electrodeposition and corrosion behavior of a Ni–W–Co amorphous alloy // J. Mater. Science 2007. V.42 (22). PP. 9137–9144.
16. Tsyntsar, N., Belevsky, S., Dikuser A., and Celis J.-P. Tribological behaviour of electrodeposited cobalt–tungsten coatings: dependence on current parameters // Trans. Inst. Metal. Finish. 2008. V. 86. PP. 301–307.
17. Tsyntsar, N., Bobanova, J., Ye, X., Cesiulis, H., Dikuser, A., Celis, J.-P. Iron–Tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate – ammonia plating baths // Surf. Coating Technology. 2009. V. 203 (20–21). PP. 3136–3141.
18. Tsyntsar, N., Cesiulis, H., Bobanova, J., Croitoru, D., Dikuser, A., Celis, J.-P. Electrodeposition and tribological characterization of nanostructural Co–W and Fe–W alloys // Proceedings of the Int. Conference Baltrib. 2009. 19–21 november 2009, Kaunas, Lithuania. PP. 259–264.
19. Tsyntsar, N., Belevskii, S. S., Volodina, G. F., Bersirova, O. N., Yapontseva, Yu. S., Kublanovskii, V. S., Dikuser, A. I. Composition, structure and corrosion properties of coatings of CoW alloys electrodeposited under direct current // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. V. 43(5). PP. 312–317.

20. Bobanova, Zh. I., Dikusar, A. I., Cesiulis, H., Celis, J.-P., Tsyntsaru, N. I., Prosycevas, I. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate–ammonia solutions // Russian J. Electrochem., 2009. V. 45 (8). PP. 895–901.
21. Weston, D. P., Shipway, P. H., Harris, S. J., Cheng, M. K. Friction and Cobalt–Tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited Chromium // Wear. 2009. V. 267. PP. 934–943.
22. Silkin, S. A., Belevskii, S. S., Tsyntsaru, N. I., Shul'man, A. I., Shchuplyakov, A. N., Dikusar, A.I. Influence of long-term operation of electrolytes on the composition, morphology, and stress-strain properties of surfaces produced at deposition of Co–W coatings from citrate solutions // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. 2009. V. 45 (1). PP. 1–12.
23. Eisenberg, M., Tobias, C. W., Wilke, C. R. Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes // J. Electrochem. Soc. 1954. V. 101. P. 306.
24. Madore, C., West, A. C., Matlosz, M., Landolt, D. Design considerations for a cylinder Hull cell with forced convection // Electrochim. Acta. 1992. V. 37(1). P. 69.
25. Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Силкин С.А., Ющенко С.П., Яхова Е.А. Электроосаждение аморфных сплавов Co-W. Роль гидродинамических условий // Электронная обработка материалов. 2005. № 6. С. 86–91.
26. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.; Л.: Химия, 1967.
27. Gamburg, Yu.D., Zaharov, E.N. The effect of hydrogen on amorfization of iron-tungsten alloys produced by electrochemical sythesis // Russian J. Electrochem. 2008. V. 44 (6). PP. 736–740.
28. Podlaha, E.J., Landolt, D. Induced codeposition. II. A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. PP. 893–899.
29. Podlaha, E.J., Landolt, D. Induced codeposition. III. Molybdenum alloys with Nickel, Cobalt and Iron // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144 (5). PP. 1672–1680.
30. Younes, O., Gileadi, E. Electroplating of high tungsten content Ni/W alloys // Electrochem. Solid-State Lett. 2000. V. 3(2). PP. 543–545.
31. Younes, O., Gileadi, E. Electroplating of Ni/W alloys // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149(2). PP. C100–C111.
32. Younes-Metzler, O., Zhu, L., Gileadi, E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel // Electrochim. Acta. 2003. V. 48(18). PP. 2551–2562.

*Поступила 30.06.09*

### **Summary**

The influence of ion mass-transfer effects on the deposition rate, current efficiency, composition and morphology of coatings was studied using a rotating cylindrical electrode in citrate electrolyte containing  $\text{CoSO}_4$  (0,2 mol/l) and  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (0,2 mol/l), pH = 6,8, at electrodeposition temperature of 60°C. It was found that lowering of electrodeposition potential, decreasing of tungsten concentration in coatings; increasing current efficiency with rising of Re number, when  $\text{Re} \geq 200$  are occurred only in galvanostatic conditions, not in potentiostatic. It was shown that the observed effects are caused by electrodeposition through the non-stoichiometric surface covering layer with the electronic conductivity, the components of which are in electrochemical equilibrium with the components of the solution on the film-solution boundary.

---