

С.С. Белевский, Х. Цесиулис**, Н.И. Цынцару*, А.И. Дикусар****

РОЛЬ ИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА В ФОРМИРОВАНИИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ CoW ПОКРЫТИЙ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md

**Вильнюсский университет,

ул. Наугардуко, 24, г. Вильнюс, LT-03225, Литва

***Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,

ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

Введение

Индукцированное соосаждение металлов группы железа с тугоплавкими металлами – активно исследуемый в настоящее время процесс, интерес к которому объясняется группой причин. Во-первых, этот процесс представляет собой пример т.н. “аномального” осаждения сплавов [1], механизм его до конца не выяснен. Во-вторых, образующиеся в результате процесса покрытия в целом ряде случаев обладают уникальными физико-механическими, а также антикоррозионными свойствами [1–8]. В-третьих, поскольку технология получения таких покрытий основана на использовании экологически чистых электролитов, она реально может заменить электролитическое хромирование, связанное с экологическими рисками [8].

Неоднократно отмечалось, что состав, а также структура покрытий при индуцированном осаждении этих металлов в сильной степени зависят от гидродинамических условий электроосаждения [1, 9–11]. Применительно к электроосаждению CoW покрытий из цитратных растворов это наглядно показано, в частности, в [12–14]. Настоящая работа посвящена обобщению и уточнению результатов, опубликованных в этих работах (а также в [15]), посвященных влиянию эффектов ионного массопереноса на состав и структуру CoW покрытий. Исследования, описанные в [13–15], проводились с использованием контролируемых гидродинамических условий электроосаждения – вращающегося цилиндрического электрода (ВЦЭ), а также т.н. ячейки Хуллы с ВЦЭ [10, 14, 16, 17].

Методика эксперимента

Особенности методики поляризационных измерений с использованием ВЦЭ описаны ранее [13–15]. Ниже будут представлены результаты таких измерений при различных числах Re с учетом омической составляющей измеренных величин потенциалов, а также анализ исправленных на омическое падение потенциала поляризационных кривых. Там же будут подробно изложены особенности методики учета омической составляющей при использовании ВЦЭ.

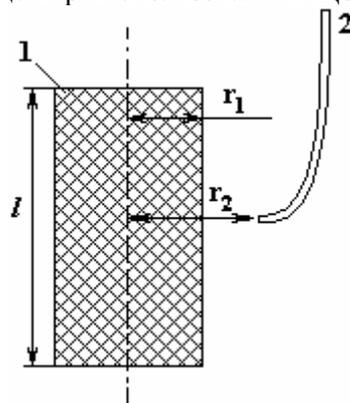


Рис. 1. Схема и обозначения ВЦЭ (1) и капилляра Лугина (2)

На рис. 1 представлена схема расчета омического падения напряжения между поверхностью ВЦЭ и концом капилляра Лугина. Для геометрии, представленной на рисунке 1, и значений χ использованного электролита (удельная электропроводность электролита, равная $8,76 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, наши

отдельные измерения), а также для $l = 1,5$ см, $r = 0,5$ см и $r_2 = 2,3$ см по (1) [18] рассчитывали величину сопротивления на расстоянии $r_2 - r_1$ от поверхности цилиндра ($r_1 = 0,5$ см):

$$R = \frac{2,3}{\chi \cdot l \cdot 2\pi} \cdot \lg \frac{r_2}{r_1}. \quad (1)$$

Для этих условий омическая составляющая измеренного потенциала ($R_{ом}S$) была равна $8,64$ Ом·см² (S – рабочая площадь поверхности цилиндра). Омическое падение потенциала рассчитывали по закону Ома ($\Delta E_{ом} = iRS$). Полученное значение вычиталось из общего значения измеренной поляризации при соответствующей плотности тока (см. рис. 4 в [13]).

Дополнительно к измерениям с использованием ВЦЭ для оценки роли диффузионных процессов при электроосаждении исследуемых покрытий при этом использовался метод электрохимического импеданса.

Годографы электрохимического импеданса при различных катодных потенциалах были зарегистрированы с помощью системы μ AUTOLAB III, при этом использовались трехэлектродная ячейка и программное обеспечение FRA 4.9. Годографы электрохимического импеданса снимались при 60°C в интервале частот $8000 - 0,1$ Гц. В некоторых случаях, например при относительно высоких катодных потенциалах, имело место интенсивное выделение водорода, и спектр импеданса без помех при низких частотах было трудно записать, поэтому для анализа брались данные не ниже 1 Гц.

Рабочий электрод изготовили из кобальтовой проволоки (Alfa Aesar, чистота $\geq 99,9\%$) диаметром $1,5$ мм. Рабочая площадь была торцом этой проволоки, остальная часть изолировалась термокембриком. Электрод Ag/AgCl в насыщенном растворе KCl служил электродом сравнения, а проволока Pt – анодом. Перед каждым экспериментом рабочая поверхность полировалась и промывалась. До измерений импеданса электрод выдерживался 2 мин в электролите при исследуемом потенциале с целью покрытия слоем Co или CoW.

Результаты и обсуждение

Ионный массоперенос на вращающемся цилиндрическом электроде

Основное уравнение для скорости ионного массопереноса на ВЦЭ, использованное в настоящей и более ранних работах (см. [13, 14]), имеет вид [16]:

$$k_d = 0,079\omega^{0,7}r^{0,4}\nu^{-0,344}D^{0,644}, \quad (2)$$

где k_d – коэффициент массопереноса (диффузионная константа скорости, см/с); ω – частота вращения ВЦЭ, сек⁻¹; r – радиус ВЦЭ, см; ν – коэффициент кинематической вязкости, см²/с; D – коэффициент диффузии, см²/с.

Как показано в [16] (см. также [13, 17]), уравнение (2) справедливо при $Re = \omega r^2/\nu \geq 200$. В этом случае на ВЦЭ реализуется турбулентный режим течения, в условиях существования которого выполняется (2).

В условиях стационарной диффузии можно записать:

$$k_d = D/\delta, \quad (3)$$

где δ – толщина нернстовского диффузионного слоя. Из (2) и (3) следует, что она определяется следующим выражением:

$$\delta = 12,7\omega^{-0,7}r^{-0,4}\nu^{0,344}D^{0,356}. \quad (4)$$

Коэффициент массопереноса (диффузионная константа скорости) может быть определен экспериментально из величины диффузионного тока i_d :

$$i_d = nF k_d C_0, \quad (5)$$

где C_0 – объемная концентрация электроактивного компонента раствора, n – число электронов, переносимых в электрохимической реакции.

Для конкретных условий электрохимического осаждения, описанных в [13, 15] ($\nu = 0,63 \cdot 10^{-2}$ см²/с для цитратного раствора Co при 60°C и $\nu = 0,72 \cdot 10^{-2}$ см²/с для цитратного раствора Co и W при той же температуре и их концентрациях, использованных в вышеуказанных работах, $r = 0,5$ см), и при скорости вращения ВЦЭ 165 об/мин ($Re = 600$ и 685 для смешанного раствора и

цитратного раствора Co соответственно) зависимость коэффициента массопереноса от коэффициента диффузии будет иметь вид, представленный на рис. 2.

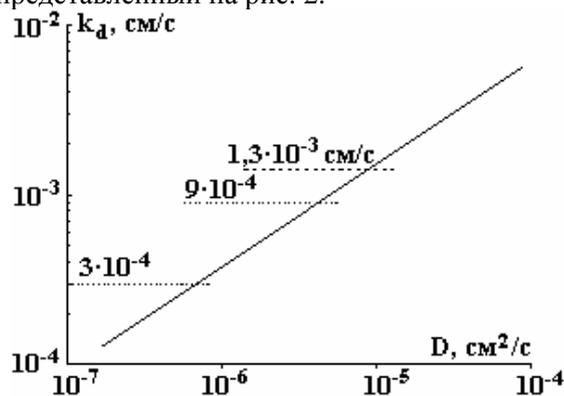


Рис. 2. Зависимость диффузионной константы скорости от коэффициента диффузии для геометрии ВЦЭ и физических свойств раствора, использованных в настоящей работе при скорости вращения 165 об/мин ($Re=685$ и 600 для осаждения Co и CoW соответственно)

Влияние перемешивания на восстановление Co из цитратного раствора при различных pH

В [15] показано, что плотность тока электроосаждения Co из раствора, содержащего (моль/л) сульфат кобальта (0,2), лимонную кислоту (0,04), цитрат натрия (0,25), борную кислоту (0,65) при объемной температуре $60^{\circ}C$ в области потенциалов, отрицательнее $-0,9$ В (Ag/AgCl электрод), зависит от скорости перемешивания. При скоростях вращения ВЦЭ, меньших (либо равных) 11 об/мин (то есть при числах Re , меньших 50), скорость вращения ВЦЭ не влияла на величину измеряемой плотности тока. Очевидно, что при малых скоростях перемешивания определяющую роль играла естественная конвекция (например, в соответствии с (4) толщина диффузионного слоя при $D = 10^{-5}$ см²/сек и скорости вращения 11 об/мин была равна 0,44 мм). Начиная со скоростей вращения 45 об/мин ($Re = 190$), подобное влияние наблюдалось.

В этих условиях параллельно шло выделение водорода. Как измеряемая плотность тока, так и выход по току электроосаждения зависели от pH раствора. В кислой среде (pH 4,4) и измеряемая плотность тока, и выход по току были более высокими, чем в нейтральной с pH 6,7.

С помощью измеренных значений плотностей тока и выходов по току (см. рис. 8 и 9 из [15]) были определены парциальные токи электроосаждения Co при различных скоростях перемешивания для чисел Re , превышающих 200. Было принято, как это следует из [13], что выход по току при потенциостатическом включении не зависит от скорости перемешивания. При потенциале $-1,0$ В выход по току был равен 67% при pH раствора, равном 4,4 (кислые растворы), и 48% при $E = -0,95$ В для нейтрального раствора (pH 6,7). Полученные значения парциальных токов электроосаждения Co анализировались в виде зависимостей $1/i - 1/\omega^{0,7}$ с целью разделения диффузионной и “кинетической” составляющих измеренного парциального тока восстановления Co . Полученные зависимости приведены на рис. 3 (для pH 4,4) и рис. 4 (для pH 6,7). При этом использованы результаты из [15], представленные на рис. 8 и 10 соответственно.

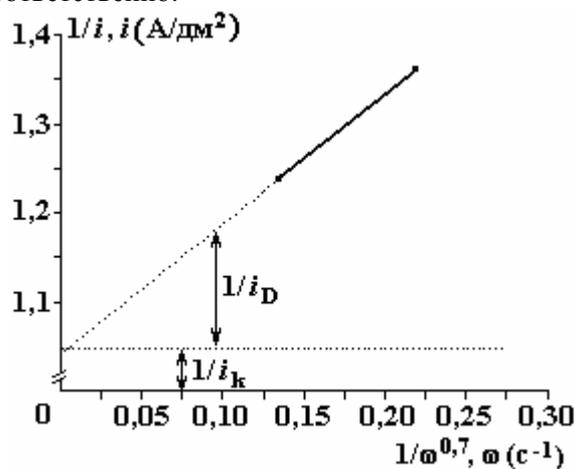


Рис. 3. Зависимость обратной величины парциальной плотности тока восстановления Co при pH 4,4 от обратной величины $\omega^{0,7}$

В табл. 1 представлены значения кинетических и диффузионных токов при $Re = 685$. Из полученных подобным образом значений диффузионных токов по (4) рассчитаны значения коэффициентов массопереноса, на основе рис. 2 определены коэффициенты диффузии (при $n = 2$), а по (4) – значения толщин нернстовского диффузионного слоя (индексом 165 для плотности диффузионного тока и толщины диффузионного слоя показано, что эти параметры соответствуют скорости вращения ВЦЭ 165 об/мин).

Видно, что если для осаждения при рН 4,4 полученные значения коэффициентов диффузии могут рассматриваться как нормальные, то при значениях рН, близких к нейтральным, эффективные значения коэффициента диффузии аномально низки.

Таблица 1. Кинетические и диффузионные характеристики процессов электроосаждения Со и сплава СоW из цитратного раствора

Покрытие	рН	$i_k, \text{А/дм}^2$	n	$i_D^{165}, \text{А/дм}^2$	$k_d \cdot 10^4, \text{см/с}$	$D, \text{см}^2/\text{с}$	$\delta^{165}, \text{мкм}$
Со	4,4	1,0	2	5,0	13,0	10^{-5}	66
-//-	6,7	0,3	2	1,1	3,0	$7 \cdot 10^{-7}$	26
СоW	6,7	0,4	2	3,7	9,0	$4 \cdot 10^{-6}$	44
-//-	6,7	0,4	6	3,7	3,0	$7 \cdot 10^{-7}$	23

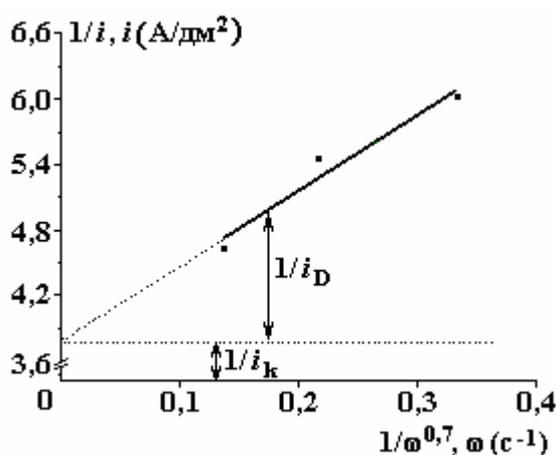


Рис. 4. Зависимость обратной величины плотности парциального тока восстановления Со при рН 6,7 от обратной величины $\omega^{0,7}$

Ионный массоперенос при электроосаждении СоW покрытий

Экспериментальные результаты, анализируемые ниже, подробно описаны в [13]. Однако в отличие от [13] в представленном ниже анализе учтена омическая составляющая измеренных потенциалов. Поляризационные кривые с учетом омической составляющей представлены на рис. 5.

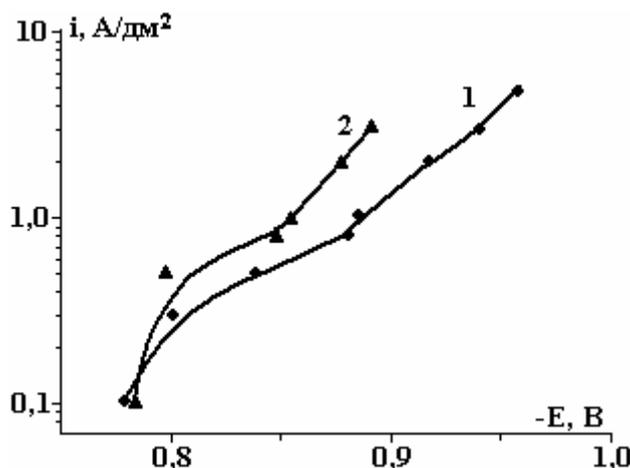


Рис. 5. Поляризационные кривые электроосаждения сплава СоW [13, рис. 4] с учетом омической составляющей (1 – $Re=40$; 2 – $Re=600$). Кривая 1 соответствует кривой, полученной при естественной конвекции

Следует подчеркнуть, что представленные на рисунке зависимости получены для стационарных (установившихся) значений потенциалов (после включения тока потенциал достигал стационарных значений через определенное количество пропущенного заряда). Исправленные на омическое падение потенциала кривые на рис. 5 характерны для процессов, скорость которых определяется в том числе и скоростью ионного массопереноса.

Результаты анализа парциальных токов осаждения (с учетом только выхода по току, то есть предполагалось, что электроосаждение происходит из единого кобальт-вольфрамового комплекса) в виде зависимости $1/i - 1/\omega^{0.7}$ представлены на рис. 6, соответствующие значения кинетических и диффузионных плотностей тока, а также эффективные значения коэффициентов массопереноса и коэффициентов диффузии – в табл. 1.

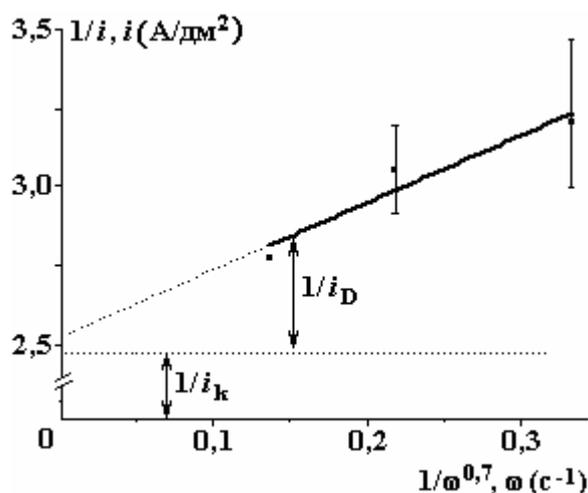


Рис 6. Зависимость обратной величины плотности парциального тока осаждения CoW от обратной величины $\omega^{0.7}$

Поскольку общее число электронов (при восстановлении из смешанного кобальт-вольфрамового комплекса) неизвестно, расчет k_d из полученного значения парциального диффузионного тока проводили для двух предельных случаев: $n=2$ и $n=6$.

Видно, что при осаждении сплава:

- а) кинетический ток близок к наблюдаемому при электроосаждении Co при тех же значениях рН;
- б) коэффициенты диффузии (если принять $n=6$) близки; они будут также достаточно близки, если принять значение n просто большим 2;
- в) полученные значения констант скорости диффузии и коэффициентов диффузии являются аномально низкими.

Полученные результаты (и для осаждения Co и CoW при рН, близком к нейтральному) позволяют предположить, что исследуемый процесс представляет собой не классический процесс смешанной кинетики (замедленность переноса заряда плюс замедленность конвективной диффузии), а более сложный.

Первая сложность заключается в том, что вследствие комплексообразования при рН > 4 концентрация электроактивной частицы (частиц) существенно отличается от аналитической (заданной), а следовательно, уменьшаются соответствующие диффузионные токи и определяемые на их основе коэффициенты диффузии.

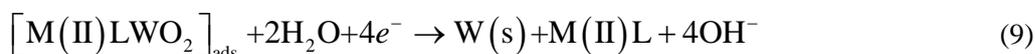
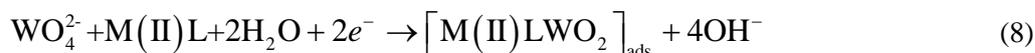
Вторая обусловлена возможностью образования интермедиатов (в объеме раствора или на электродной поверхности) и их восстановления в многостадийном процессе, включающем промежуточную адсорбцию и взаимодействие в стадии адсорбции.

Применительно к электроосаждению металлов группы железа, а также их соосаждению с вольфрамом и молибденом одна из подобных возможностей может быть связана со следующей последовательностью реакций [11, 19], включающих получение адсорбированного интермедиата и восстановление из адсорбированного комплекса. Эти реакции могут быть описаны следующим образом:





Восстановление вольфрама катализируется частицами M(II), и соответствующие реакции можно представить как



Как показано в [1], образование интермедиата возможно и в объеме раствора вследствие химического взаимодействия компонентов электролита (цитратных комплексов металлов группы железа с вольфрамом и молибденом). Одним из методов определения роли ионного массопереноса (диффузии в растворе) в этом процессе может быть спектроскопия электрохимического импеданса.

Спектроскопия электрохимического импеданса

При использовании импедансных измерений исследовались системы осаждения Co и CoW при pH 8 и CoW при pH 6,7 с целью сравнения особенностей осаждения и соосаждения Co с W и влияния pH на этот процесс. При этом составы растворов, из которых проводили осаждение, не отличались от описанных ранее [13–15].

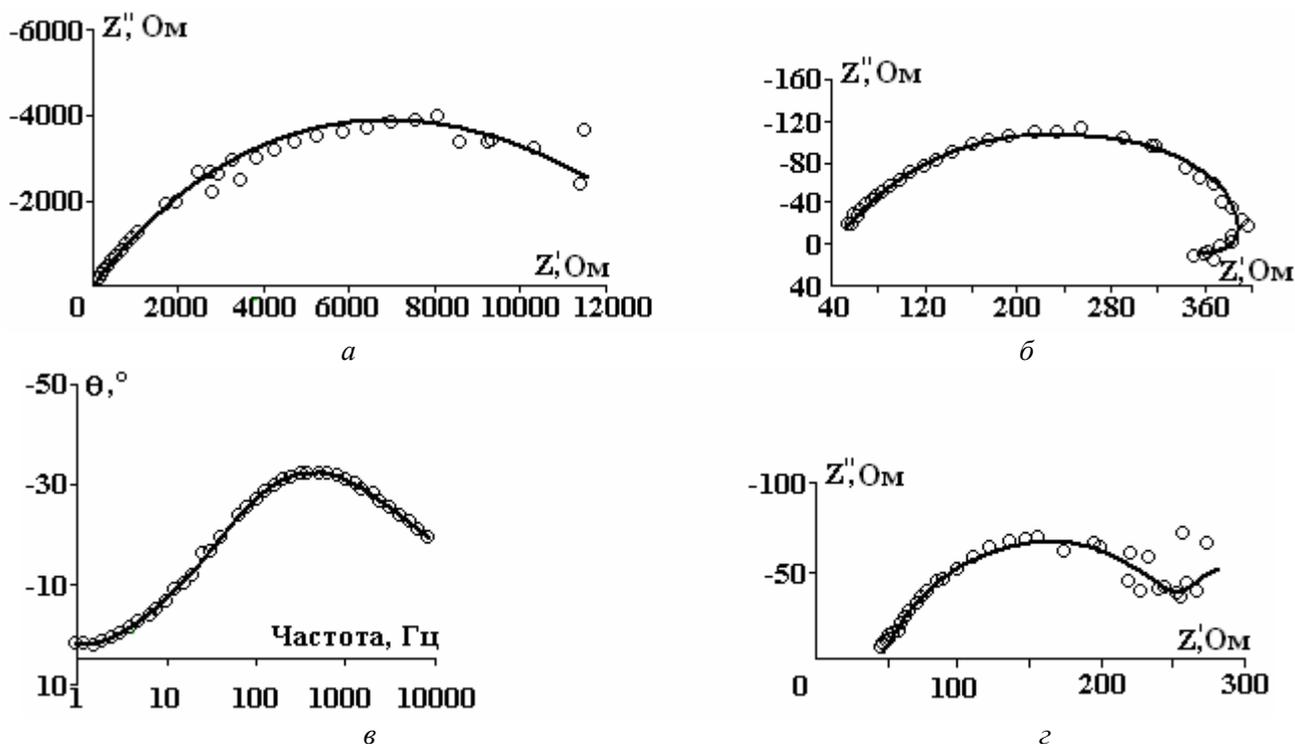


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных спектров электрохимического импеданса CoW при pH 6,7 и результатов фитинга в координатах Найквиста и Бодэ с эквивалентной схемой (см. рис. 10). Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – фитинг. а, б, г – экспериментальные Найквист-диаграммы для потенциалов, В: -0,60 (а), - 0,78(б) и - 0,86 (г) соответственно; в – Бодэ-диаграмма для случая б

Если перегиб на поляризационной кривой связан с замедленностью стадии диффузии из раствора к электроду, то это должно отражаться на спектрах импеданса. Как следует из теории импеданса со стадией замедленной диффузии [20], угол сдвига фазы, представленной в координатах Бодэ, на малых частотах должен приближаться к -45° , а в случае стадии с замедленным разрядом или адсорбции промежуточного комплекса – к 0° , а если представляется спектр импеданса в координатах Найквиста, тогда на малых частотах должна наблюдаться прямолинейная зависимость Z'' от Z' с углом наклона 45° .

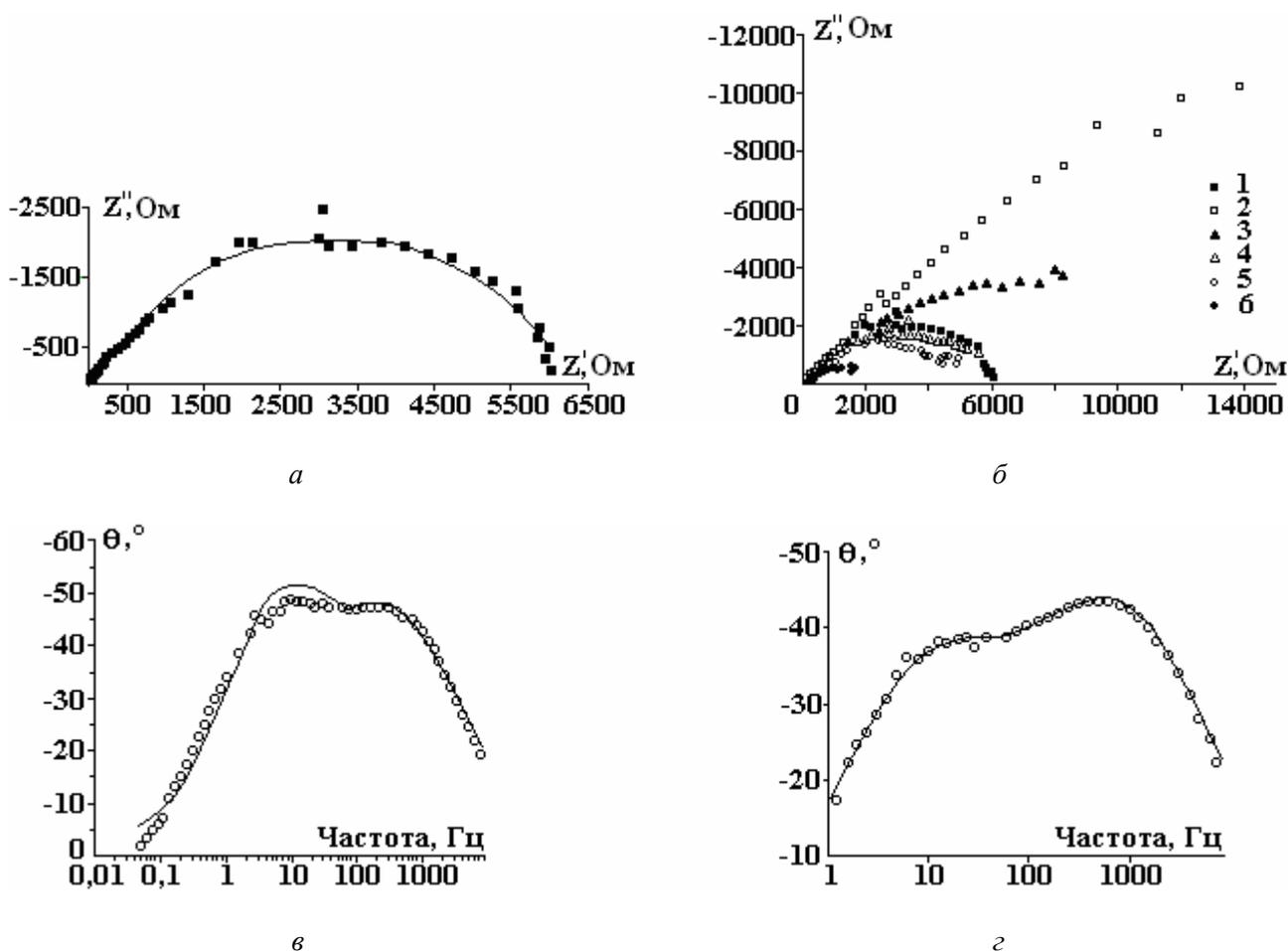


Рис. 8. Сопоставление экспериментальных спектров электрохимического импеданса CoW, pH 8 и результатов фитинга к эквивалентной схеме (рис. 10) в координатах Найквиста и Бодэ. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – фитинг. а – Найквист-диаграмма для -0,55 В; б – экспериментальные Найквист-диаграммы для изученных потенциалов; в, з – Бодэ-диаграммы для -0,55 и -0,8 В. Значения элементов эквивалентной схемы представлены в табл.2; -0,55 В (1); -0,60 В (2); -0,65 В (3); -0,70 В (4); -0,75 В (5); -0,80 В (6)

Как видно из представленных на рис. 7–9 данных, форма спектров импеданса не предполагает замедленной стадии диффузии. Наличие двух максимумов на диаграмме Бодэ исключает единственную замедленную стадию переноса заряда. Также следует отметить, что если в случае осаждения CoW при pH 6,7 при малых катодных потенциалах импеданс соответствует схеме без адсорбционной составляющей (рис. 7,а), то с ростом потенциала увеличивается выделение водорода, а значит, и подщелачивание приэлектродного слоя, что приводит при потенциалах больше -0,7 В к появлению адсорбционной составляющей (рис. 7,б,з). В то время как при большем значении pH (равном 8) уже все годографы (рис. 8,б) при малых и больших катодных потенциалах соответствуют схеме с адсорбционной составляющей. Наличие адсорбционного комплекса при высоких pH играет основополагающую роль и при осаждении более простой системы, такой как электроосаждение кобальта (рис. 9).

Таким образом, полученные экспериментальные данные хорошо описываются эквивалентной электрической схемой, типичной для процессов, включающих адсорбцию промежуточного соединения. В данной работе емкость двойного слоя и емкость адсорбции заменены соответствующими элементами постоянной фазы, импеданс которой (рис. 10) описывается уравнением

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_{dl} (j\omega)^n}, \quad (10)$$

где j – мнимая единица; ω – частота; n – множитель, описывающий неидеальность двойного слоя, в данном случае $n < 1$.

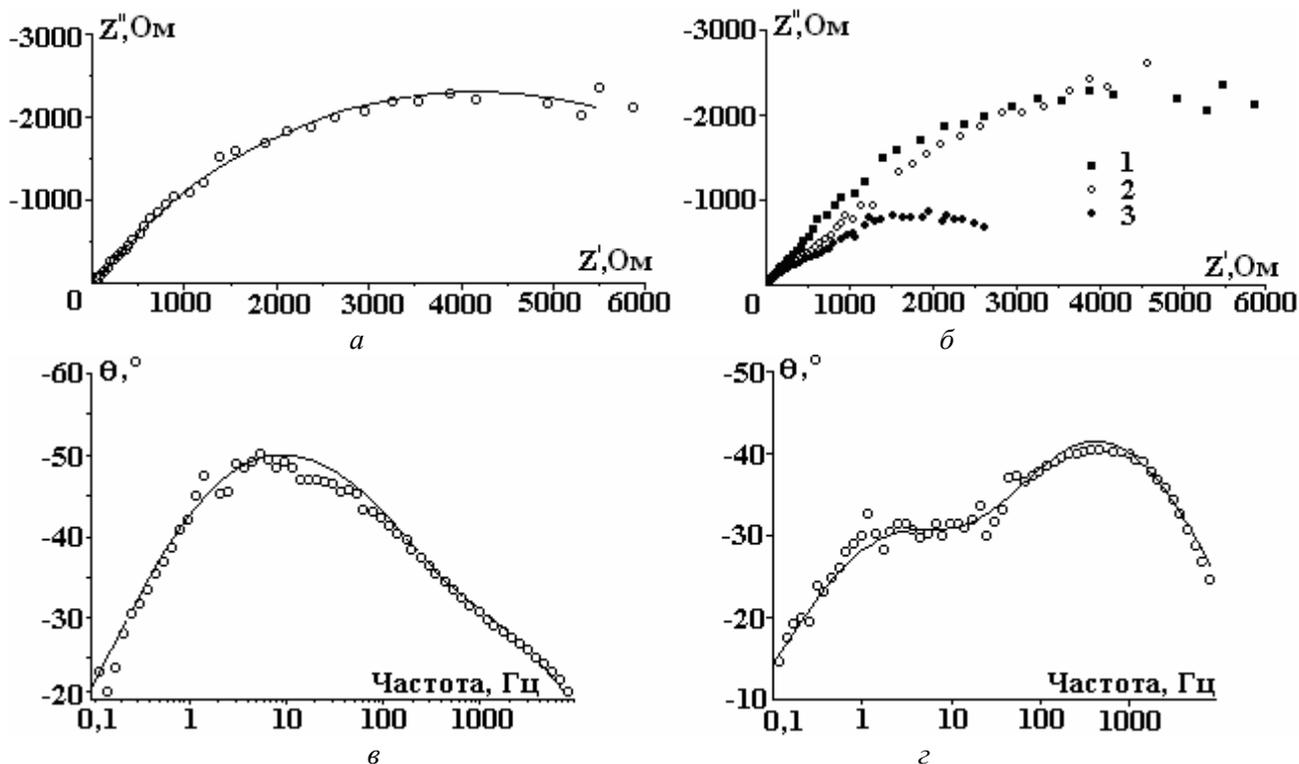


Рис. 9. Сопоставление экспериментальных спектров электрохимического импеданса Co, pH 8 и результатов фитинга в координатах Найквиста и Бодэ с эквивалентной схемой (рис. 10). Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – фитинг. а – Найквист-диаграмма для $-0,6$ В, б – экспериментальные Найквист-диаграммы для изученных потенциалов, в, г – Бодэ-диаграммы для $-0,6$ В и $-0,8$ В

Таблица 2. Численные значения параметров эквивалентных схем, представленных на рис. 7–9

Условия эксперимента		Элемент эквивалентной схемы				
Система	Потенциал, В	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{ см}^2$ (некомпенсированное сопротивление)	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{ см}^2$ (сопротивление переноса заряда)	$R_3, \text{ Ом} \cdot \text{ см}^2$ (сопротивление адсорбции)	$\text{CPE}_1, \mu\text{Ф/см}^2$ (емкость двойного слоя)	$\text{CPE}_2, \mu\text{Ф/см}^2$ (емкость адсорбции)
CoW pH 6,7	-0,70	33,06	6544	-	0,61	-
	-0,78	36,64	1722	402,9	0,61	115,4-L
	-0,86	45,07	226,2	136,2	0,68	0,00226 - C
CoW pH 8	-0,55	33,23	750,4	5309	0,74	0,78
	-0,80	29,12	432,4	1699	0,74	0,71
Co pH 8	-0,60	28,14	110,3	8152	0,67	0,64
	-0,80	25,33	747,6	2729	0,63	0,61

Эта эквивалентная схема не единственная, описывающая спектр импеданса процесса с адсорбцией промежуточного соединения. В зависимости от соотношений скоростей реакций общего процесса (см., например, (6–9)), которые зависят и от потенциала, может возникнуть ситуация, когда результирующий сдвиг фазы будет соответствовать индуктивности, то есть появится так называемая псевдоиндуктивность. Также индуктивность моделирует ситуацию, когда адсорбционный слой не является постоянным при циклических изменениях потенциала малой частоты [21]. Соответствующие эквивалентные схемы представлены на рис. 10, в-г [19]. В данном случае сопротивление переноса заряда выражается как

$$R_p = \frac{R_{ct} R_o}{R_{ct} + R_o}. \quad (11)$$

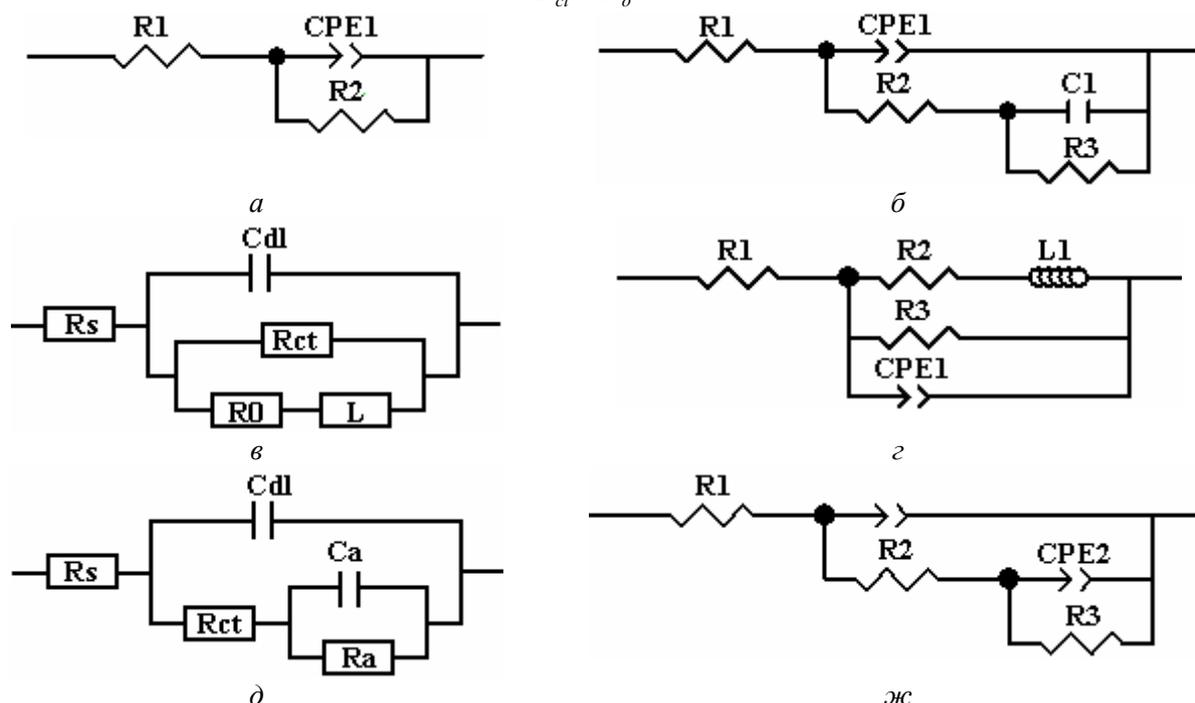


Рис. 10. Эквивалентные схемы (а–г), описывающие спектр электрохимического импеданса, для осаждения покрытий CoW при pH 6,7 на кобальтовую подложку для потенциалов до -0,74 В (а), для потенциалов выше -0,74 В (б), для потенциала, равного -0,78 В (в, г). Эквивалентные схемы (д, ж), описывающие спектр электрохимического импеданса, для систем осаждения покрытий Co и CoW при pH 8 на кобальтовую подложку. Значения элементов эквивалентной схемы представлены в табл. 2

Таким образом: 1) данные импедансных измерений свидетельствуют о наличии адсорбционных процессов в исследованных системах; 2) импеданс не указывает на химический состав адсорбированного слоя или количество стадий адсорбции, а лишь на вытекающее из данных присутствие замедленной стадии адсорбции. Независимо от того, из каких комплексов идет соосаждение Co и W (отдельных или смешанных кобальт-вольфрамовых), для восстановления Co(II) и W(VI) требуется определенное количество электронов (2 – для Co и 6 – для вольфрама). Одновременный переход такого количества электронов мало вероятен, поэтому частично восстановленный комплекс, видимо, удерживается на поверхности, в частности, силами адсорбции.

Полученные данные импеданса также предполагают, что перемешивание электролита влияет не на массоперенос из раствора к электроду, а на состояние его поверхности. Как следует из результатов работы [22], при pH ≤ 4, электрохимически активной частицей является аквакомплекс Co^{2+} , поэтому рассчитанное значение коэффициента диффузии является «обычным» в этом случае. При более высоких значениях pH электрохимически активной частицей будут как гидроксокомплексы кобальта [19, 23], так и цитратные комплексы кобальта, а также (возможно) смешанные кобальт-вольфрамовые цитратные комплексы. При увеличении pH изменяется их концентрация и происходит структурирование адсорбированных цитратных комплексов. Известно также (см., например, [15]), что при pH > 5 происходят уменьшение концентрации аквакомплексов кобальта в растворе и снижение плотности тока электроосаждения. Локальному росту pH благоприятствует выделение водорода на электроде. При вращении электрода локальный рост pH резко уменьшается, что приводит к уменьшению концентрации адсорбированных комплексов и повышению плотности тока электроосаждения. При гальваностатическом включении и поддержании постоянной плотности тока это обуславливает рост выхода по току, снижение потенциала электроосаждения и уменьшение концентрации вольфрама в покрытии [13], что в свою очередь является одной из причин изменения его структуры [24], а следовательно, и свойств [14].

Заклучение

Проанализированы особенности роли ионного массопереноса в процессе индуцированного осаждения при получении кобальт-вольфрамовых покрытий из цитратных растворов. Показано, что в определенной области потенциалов скорость электродного процесса и состав получаемого сплава (а следовательно, и его структура) определяются гидродинамическими условиями. Однако рассматриваемый случай существенно отличается от классического варианта смешанной кинетики (замедленность переноса заряда, осложненная медленностью конвективной диффузии переноса электроактивного компонента (компонентов) к поверхности). Показано, что скорость процесса и сопротивление переносу определяются в том числе и стадией адсорбции промежуточного комплекса (интермедиата) на электродной поверхности. Состав же промежуточного комплекса определяется в свою очередь условиями ионного массопереноса, в том числе и рН приэлектродного слоя, зависящего от скорости перемешивания (гидродинамических условий). Элементы механизма электродного процесса, следующие из представленного анализа, не подтверждают гипотезу, предложенную в [13], что на границе пленка-раствор имеет место электрохимическое равновесие, но согласуются с ней в том смысле, что условия ионного массопереноса определяют состав пленки (интермедиата).

Финансирование настоящей работы осуществлялось при частичной поддержке программы «Procese electro-fizico-chimice de suprafață la scara micronanometrică» и Государственными программами Республики Молдова «Materiale nanostructurate multistratificate obținute electrochimic: studiul și evaluarea proprietăților tribologice, corozive și magnetice» и "Studiul materialelor electrochimice noi nanostructurate în baza aliajelor grupei fierului și proprietățile lor mecanice, tribologice și corozive", а также в рамках литовской программы "Research Council of Lithuania, No MIP-134/2010".

ЛИТЕРАТУРА

1. *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.
2. *Brenner A.* Electrodeposition of Alloys // New York, Academic Press Inc. 1963.
3. *Santana R.A.C., Campos A.R.N., Medierosv E.A., Oliveira A.L.M., Silva L.M.F., Prasad Sh.* Studies on electrodeposition and corrosion behavior of Ni-W-Co amorphous alloy // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. No. 22. PP. 9137–9144.
4. *Tsyntaru N., Belevskii S., Dikumar A., Celis J.P.* Tribological behavior of electrodeposited cobalt-tungsten coatings: dependence on current parameters // *Trans. Inst. Metal Finish.* 2008. V. 86. PP. 301–307.
5. *Tsyntaru N., Belevskii S., Volodina G.F., Bersirova O.N., Yapontseva Yu.S., Kublanovskii V.S., Dikumar A.I.* Composition, structure, and corrosion properties of coatings of CoW electrodeposited under direct current // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2007. V. 43. No. 5. PP. 312–317.
6. *Bobanova Zh.I., Dikumar A.I., Cesiulis H., Celis J.P., Tsyntaru N.I., Prosycevas I.* Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate-ammonia solutions // *Russian J. Electrochem.* 2009. V. 45. No. 8. PP.895–901.
7. *Vasauskas V., Padgurskas J., Rukuiža R., Cesiulis H., Celis J.-P., Milčius D., Prosyčevs I.* Cracking Behavior of Electrodeposited Nanocrystalline Tungsten-Cobalt and Tungsten-Iron Coatings // *Mechanika*. 2008. No. 4. PP. 21–27.
8. *Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.R.* Friction and Cobalt- Tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited Chromium // *Wear*. 2009. V. 267. PP. 934–943.
9. *Podlaha E.J., Landolt D.* Induced codeposition. I. An experimental investigation of Ni-Mo alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. No. 3. PP. 885–892.
10. *Podlaha E.J., Landolt D.* Induced codeposition. II. A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. No. 3. PP. 893–899.
11. *Podlaha E.J., Landolt D.* Induced codeposition. III. Molybdenum alloys with Nickel, Cobalt and Iron // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. No. 5. PP. 1672–1680.
12. *Silkin S.A., Belevskii S.S., Tsyntaru N.I., Shulman A.I., Shcuplyakov A.N., Dikumar 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. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. No. 1. PP. 1–12.

13. *Belevskii S.S., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I.* Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions. Part 2: The electrodeposition rate and composition of the coatings // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010. V. 46. No. 2. PP. 91–99.
14. *Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar A.S., Petrenko V.I., Yakovets I.V., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I.* Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions: Part 3. The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure and the mechanical properties // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010. V. 46. No. 3. PP. 206–214.
15. *Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I.* Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions: Part 1. Co electrodeposition // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V.45. No. 6. PP. 446–454.
16. *Eisenberg M., Tobias C.W., Wilke C.R.* Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1954. V. 101. PP. 306.
17. *Madore C., West A.C., Matlosz M., Landolt D.* Design considerations for a cylinder Hull cell with forced convection // *Electrochim. Acta.* 1992. V.37. No. 1. PP. 69.
18. *Ньюмэн Дж.* Электрохимические системы. М.: Мир, 1977.
19. *Grande W. C., Talbot J. B.* Electrodeposition of thin films of Nickel-iron. 2. Modelling // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. No. 3. PP. 675–681.
20. *Lasia A.* Electrochemical impedance spectroscopy and its applications // *Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999. V. 32. PP. 143–248.
21. *Cesiulis H., Baltrunas G.* The study of surface passivity and blocking by the electrochemical technique // *Physicochemical Mechanics of Materials.* 2006. No. 5. PP. 11–17.
22. *Jeffrey M.I., Choo W.L., Breuer P.L.* The effect of additives and impurities on the cobalt electrowinning process // *Minerals Engineering*, 2000. V. 13. No. 12. PP. 1231–1241.
23. *Cesiulis H., Budreika A.* Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate solutions // *Materials Science (Medžiagotyra).* 010. V. 16. No. 1. PP. 52–56.
24. *Tsyntaru N., Cesiulis H., Bobanova J., Croitoro D., Dikumar A., Celis J.-P.* Electrodeposition and tribological characterization Co-W and Fe-W alloys // *Proceedings of the Int. Conference Balttrib 2009.* 19–21 November 2009, Kaunas, Lithuania. PP. 259–264.

Поступила 21.04.10

Summary

The influence of the hydrodynamic conditions on the electrode process rate, composition and structure of cobalt-tungsten coatings electrodeposited from citrate solutions have been investigated. The rate of the electrode process depends on the hydrodynamic conditions. However, the electrochemical impedance data do not indicate the presence of the slow diffusion processes. Analysis of electrochemical impedance spectra indicates the existence of slow adsorption processes, such as intermediate adsorption stage. It has been suggested, that the hydrodynamic conditions have a strong influence on the surface state, rather than on the mass transfer from the solution bulk to the electrode.
