

Получение Co-W покрытий из концентрированных глюконатных электролитов

С. Х. Ивашку, Ж. И. Бобанова, С. П. Ющенко, Д. М. Кроитору*

*Институт прикладной физики, Молдавский государственный университет,
г. Кишинев, MD-2028, Молдова*

*e-mail: dumitru.m.croitoru@gmail.com

Поступила в редакцию 27.02.2025

После доработки 27.03.2025

Принята к публикации 01.04.2025

Исследованы электроосаждение и свойства сплава Co-W, полученного из концентрированных глюконатных электролитов. Показано, что качественные покрытия сплава с высоким выходом по току формируются при изменении прекурсоров от 0,1 до 0,5 М при соотношении концентраций лиганда Cit и сплавообразующих компонентов $\text{Co}^{2+}/\text{WO}_4^{2-}$ (5:1). По результатам рентгеноструктурного анализа сделан вывод, что сплав Co-W формирует как поликристаллические твердые растворы замещения, так и термодинамически устойчивые соединения Co_3W , которые в зависимости от содержания легирующего элемента вольфрама могут быть как поликристаллическими, так и мелкодисперсными. Высокие значения микротвердости сплава 800 кг/мм², полученные при плотности тока 1 А/дм², могут быть связаны с электрохимическим осаждением интерметаллида Co_3W , который имеет высокую микротвердость.

Ключевые слова: электролит, сплавы Co-W, скорость осаждения, состав сплавов, микротвердость, структура

УДК 544.65

<https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.2.31>

Интерес к процессам электроосаждения сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами не ослабевает в течение последних лет несмотря на многочисленные исследования. Это объясняется сложностью протекающих электрохимических реакций, недостаточной изученностью механизма индуцированного соосаждения таких сплавов, а также перспективностью применения получаемых сплавов благодаря их функциональным свойствам, среди которых высокая прочность, микротвердость, износ- и коррозионная стойкость. Co-W сплавы, обладающие специфическими магнитными свойствами (последние сохраняются при содержании вольфрама меньше 20% [1]), могут быть использованы в качестве катодного материала для памяти дисков и магнитных пленок [2].

Сплавы, обладающие специфическими свойствами, используются в магнитных записях информационных технологий, резисторах, в водородных электродах. Применение сплавов перспективно для получения новых материалов, таких как многослойные модулированные многослойные системы [3–6] сплавов удовлетворяют требованиям, которые предъявляются к материалам в космонавтике [7–10].

Для получения Co-W сплавов с улучшенными физико-механическими свойствами часто используют комплексные цитратные и глюконатные электролиты, в которых вольфрам

содержится в виде вольфрамата с низкой концентрацией (0,05М – 0,5М). Эти электролиты более экологически безопасны по сравнению с шестивалентным хромом, однако комплексные электролиты обладают низкой производительностью, выход по току полученных сплавов ниже 100%, электролиты не стабильны и требуют постоянной периодической корректировки [11–13].

При осаждении сплавов из комплексных электролитов возможно окисление органических составляющих электролитов в частности цитрат ионов [14–17]. При разряде на катоде комплексных анионов предельный ток с ростом катодного потенциала понижается, достигая минимума, что затрудняет процесс восстановления анионных форм металлов [18], и сплав осаждается с выходом по току значительно меньше 100%. К таким процессам следует отнести электровосстановление ионов ReO_4^- , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} . При восстановлении иона WO_4^{2-} из раствора Na_2WO_4 на катоде образуется пленка из смеси оксидов и металла, которой приписывается состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{W}_2\text{O}_3 \cdot m\text{WO}_3 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ [18, 19].

Использование растворимых анодов при осаждении сплавов связано с определенными трудностями. Растворимые аноды металлов группы железа пассивируются в применяемых

электролитах и для анодных реакций растворения с ВТ меньше 100% требуются низкие плотности и высокие значения pH в результате чего существенно изменяется состав электролита. Вольфрамовые аноды могут пассивироваться в растворах для получения железо-вольфрамовых сплавов. При использовании растворимых анодов технологически достаточно сложно поддерживать стабильность анодных процессов и соответствующую стабильность состава электролита

При осаждении сплавов Co-W из бор-глюконатного разбавленного электролита с использованием растворимого вольфрамового анода с увеличением количества пропущенного электричества от 1 до 5 А·ч/л выход по току сплава уменьшается от 75 до 50%, то есть такой способ корректирования состава электролита не обеспечивает его достаточную стабильность [20].

С увеличением количества пропускаемого электричества от 1 Аг/л до 7 Аг/л ВТ сплава уменьшается от 80%, до 20% снижается содержание вольфрама и кобальта, такой способ корректировки не обеспечивал стабильной работы электролита. Низкие концентрации компонентов электролита не обеспечивают стабильной работы в течении длительной эксплуатации. Из этих электролитов осаждаются сплавы кобальт-вольфрам с низким выходом по току, что затрудняет их применение в промышленности.

В [21, 22] было показано, что при осаждении сплавов Co-W из низкоконцентрированных глюконатных электролитов скорость катодных реакций определяется концентрацией компонентов и pH электролита, а стабильность электролита связана с концентрацией компонентов.

Работоспособность низкоконцентрированных электролитов при длительной эксплуатации изменяется с увеличением количества пропущенного электричества от 1 до 7 А·ч/л ВТ сплава уменьшается от 70 до 20% и снижается содержание кобальта и вольфрама в растворе при различных pH (рис. 1).

Из вышеизложенного следует, что из низкоконцентрированных электролитов сплавы Co-W осаждаются с выходом по току меньше 100%, и эти электролиты не обеспечивают стабильную работу в течение длительной эксплуатации.

Для повышения стабильности электролита и производительности процесса электроосаждения таких сплавов целесообразно исследовать возможность использования концентрированных глюконатных электролитов и их влияние на свойства получаемых осадков.

В данной работе осаждение сплава Co-W осуществляли из более концентрированных электролитов по сравнению с часто применяемыми разбавленными. Концентрацию солей кобальта и вольфрама варьировали в пределах от 0,05 до 0,5 М при сохранении постоянного или различного соотношения комплексообразователя (глюконата) и прекурсоров солей металла.

Изучали условия осаждения, состав электролитов и влияние их концентрации (0,05–0,5М) на обеспечение стабильной работы в течение длительной эксплуатации, на физико-химические свойства полученных сплавов и их улучшение с целью расширения возможностей применения в производственных условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований был выбран электролит № 1 (табл. 1). Содержание концентрации вольфрамат иона – 0,05 М при pH 6,5 и плотности тока 3 А/дм²; выход по току составлял 80% [22].

Концентрацию солей осаждаемых металлов вольфрама и кобальта изменяли двумя способами – сохраняли постоянное или меняли отношение концентраций лиганда к концентрации солей металла (табл. 1).

При первом способе меняли концентрацию солей осаждаемых металлов при постоянном и различном соотношении концентрации лиганда и солей металлов. Отношение C_W/C_{Co} сохранялось эквимолекулярным 1:1, а соотношение концентраций лиганда и солей металла при этом изменялось в диапазоне 10:1, 5:1, 2:1, 1:1.

При втором способе концентрацию всех компонентов раствора увеличивали от исходной до 10-кратной. В этом случае сохранялось эквимолекулярное соотношение концентраций металлов C_W/C_{Co} 1:1 и постоянное соотношение лиганд/металл, равное 10:1.

Растворы готовили из реактивов квалификации ЧДА $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, глюконата натрия, H_3BO_3 и $NaCl$, которые растворяли в дистиллированной воде, после чего смешивали в определенной последовательности, основываясь на результатах исследования закономерностей комплексообразования [23].

Осаждение покрытий проводили в ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами при температуре 80 °С и изменении катодной плотности тока от 1 до 5 А/дм².

В качестве анодов использованы графитовые электроды общей площадью 0,24–0,48 дм². Отношение площади образца (катода) к объему раствора варьировали в пределах 0,2–0,4 дм²/л при среднем объеме электролита в ячейке 0,5 л. Толщина осажденных покрытий составляла 20–40 мкм. Поверхность образцов перед нанесением покрытий обрабатывали по стандартной

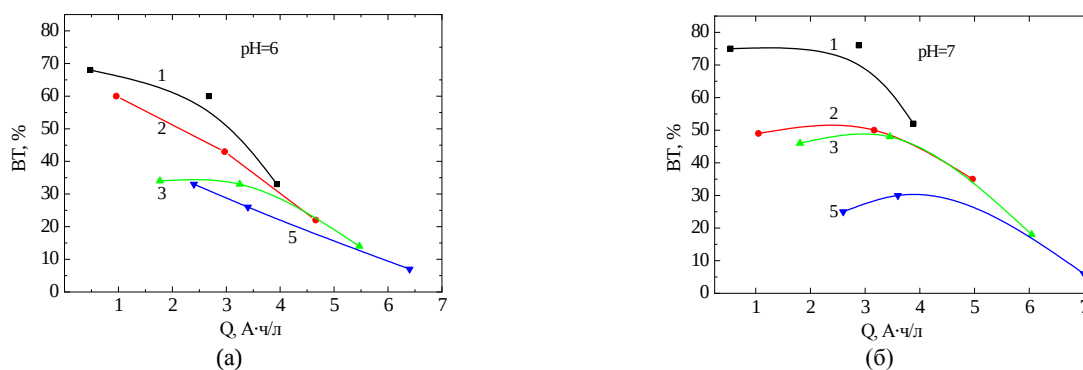


Рис. 1. Изменение VT от проработки электролита. Цифрами показаны плотности тока – 1, 2, 3 и 5 А/дм².

Таблица 1. Составы глюконатных электролитов для осаждения сплавов Co-W

Состав электролита	Электролит						
	1	2	3	4	5	6	7
	Концентрация компонентов, М						
CoSO ₄ · 7 H ₂ O	0,05	0,1	0,25	0,5	0,1	0,25	0,5
Na ₂ WO ₄ 2H ₂ O	0,05	0,1	0,25	0,5	0,1	0,25	0,5
NaC ₆ H ₁₁ O ₇	0,55	0,55	0,55	0,55	1,1	2,7	5,5
H ₃ BO ₃	0,65	0,65	0,65	0,65	1,3	3,25	6,5
NaCl	0,53	0,53	0,53	0,53	1,0	2,55	5,1

методике, включая химическое обезжиривание и травление в растворах кислот с последующей промывкой водой перед каждой стадией обработки [23, 24].

Для устранения краевых эффектов покрытие осаждали на обеих сторонах образца с параллельным расположением двух плоских анодов, равноотстоящих от катода. Для определения скорости осаждения, микротвердости, шероховатости, а также структуры и морфологии получаемых поверхностей использовали плоские прямоугольные образцы размером 20×50 мм из тонколистовой (толщиной 0,5 мм) стали 08кп. Стальной лист использовали в состоянии поставки с микрорельефом после шлифования без специальной механической подготовки для улучшения качества поверхности. Поскольку на поверхности присутствовали следы предварительной обработки в виде однонаправленных рисок, образцы вырезали с расположением рисок по длине, а при осаждении во всех случаях их подвешивали, ориентируя одинаково, чтобы избежать возможности появления дополнительных погрешностей. Отношение площадей катода и анода составляло 1:5.

Выход по току определяли гравиметрическим методом после осаждения. Расчеты выхода по току сплавов, теоретического прироста массы сплавов, средней толщины покрытий, продолжительности электролиза проводили на основании законов Фарадея.

Морфологию и состав покрытия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi Tabletop Microscope TM 3000 с

интегрированной системой EDS для элементного анализа). Приведенные ниже значения концентраций W в сплаве соответствуют их доле (в ат.%) от общего содержания металлов в сплаве.

Определение фазового состава покрытия проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН УМ1 (Fe-к_α-излучение, Mn-фильтр). При анализе малоугловых рентгеновских дифрактограмм использовали метод (Q–2Q) сканирования с фокусировкой по Брэггу–Брентано.

Средний размер кристаллитов вычислен по формуле Дебая–Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D – размер кристаллита; K – коэффициент ~ 1 ; λ – длина волны рентгеновского излучения; β (2θ) – полуширина аналитической линии; θ – угловое положение этой линии на дифрактограмме.

Микротвердость покрытия толщиной не менее 20–25 мкм определяли методом вдавливания алмазной пирамидки при нагрузке индентора 20–50 мН и выдержке 10 с. Измерения проводили в пяти и более точках с последующим усреднением данных. Значения H_v вычисляли по формуле $H_v = 1854N/d^2$, где d – диагональ вдавливания пирамидки.

Оценку шероховатости поверхностей подложки и полученного покрытия проводили с использованием профилографа Surtronic-25 (Taylor-Hobson, Великобритания). Определение

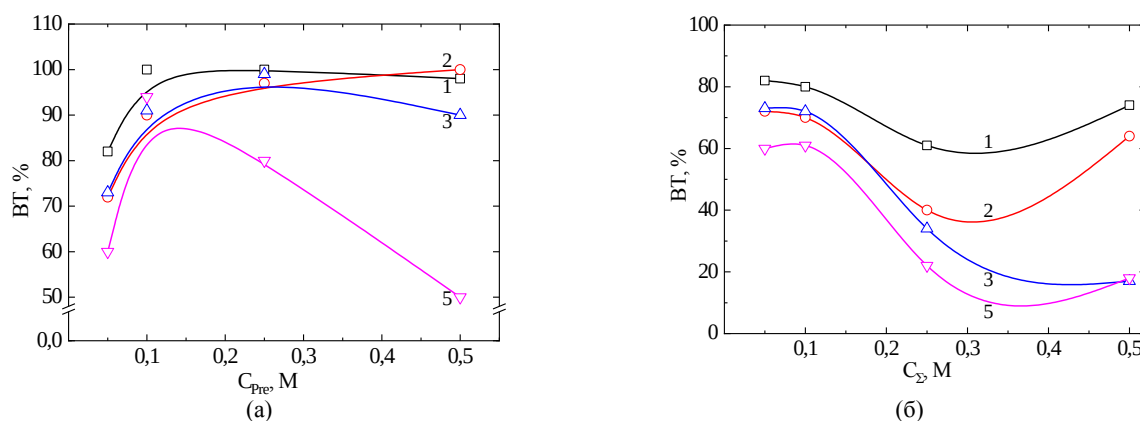


Рис. 2. ВТ в зависимости от концентрации солей W и Co в растворе при постоянном содержании комплексообразователя (а) и при его пропорциональном увеличении с концентрацией прекурсоров (б). Цифрами показаны плотности тока – 1, 2, 3 и 5 А/дм².

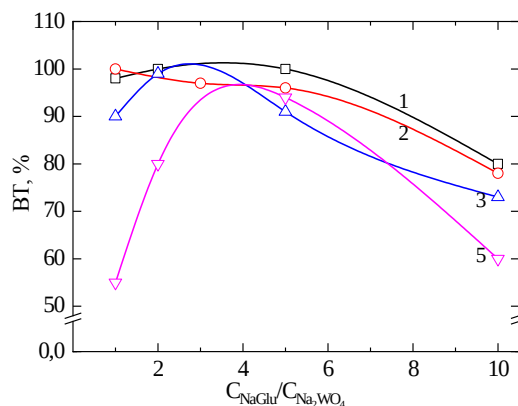


Рис. 3. ВТ при осаждении Co-W в зависимости от изменения отношения концентрации глюконата к концентрации прекурсоров. Цифрами показаны плотности тока – 1, 2, 3 и 5 А/дм².

шероховатости проводили в 4–5 точках вдоль 3–4 параллельных линий, отстоящих на ~ 5 мм друг от друга и от края образца. Таким образом, при измерении на 3–4 линиях получали до 15–20 значений R_a , что позволяло уверенно судить о достигаемой средней шероховатости покрытия. Регистрацию профилограмм и их анализ осуществляли с применением программного обеспечения Mountains Map 5.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выход металла по току. С технологической точки зрения важно знать не только ВТ сплава, но и скорость осаждения, необходимую для расчета достигаемой толщины покрытия, в зависимости от плотности тока, учитывающей изменение ВТ.

Скорости осаждения рассчитывали на основе измеренных значений ВТ в соответствии с законом Фарадея:

$$V_i = \frac{\eta Ci}{\rho},$$

где η – выход по току; C – электрохимический эквивалент сплава; ρ – плотность металла (сплава); i – плотность тока электроосаждения. Для расчета скоростей осаждения использовано среднее значение плотности покрытий, равное 14 г/см³.

Осадки сплава с максимальным значением ВТ 95–98% образуются при повышении концентрации Co и W в растворе до 0,25 М и при соотношении C_{Glu}/C_{Pre} в пределах (5:1), что значительно превышает ВТ сплава, полученного из исходного низкоконцентрированного электролита (№ 1). Как уменьшение, так и увеличение концентрации прекурсоров в растворе относительно этой точки приводит к снижению ВТ сплава (рис. 2а, 3).

С увеличением плотности тока до 3 А/дм² при изменении концентрации прекурсоров – солей Co и W от 0,1 до 0,5 М ВТ незначительно меняется от 98 до 92% (рис. 2а), а скорость осаждения сплавов увеличивается от 12 до 30 мкм/ч (относительно электролита № 1) (рис. 4а), причем содержание вольфрама уменьшается от 23 до 14% (рис. 5а).

При плотности тока 5 А/дм² происходит резкое снижение ВТ до 60%, связанное с увеличением вклада реакции катодного выделения водорода (рис. 2а, 3). Аналогично уменьшается и скорость осаждения до 28 мкм/ч (рис. 4а), а содержание вольфрама уменьшается до 8% (рис. 5а).

Рассчитанные зависимости скорости осаждения от концентрации прекурсоров практически постоянны для плотностей тока, не превышающих 3 А/дм², но при более высоких

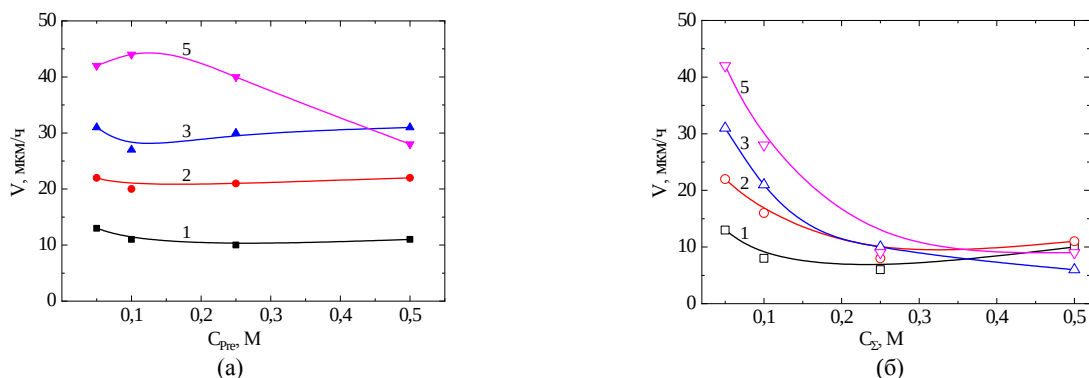


Рис. 4. Скорость осаждения Co-W сплава из глюконатного электролита при изменении концентрации прекурсоров (а) и всех компонентов (б). Цифрами показаны плотности тока – 1, 2, 3 и 5 А/дм².

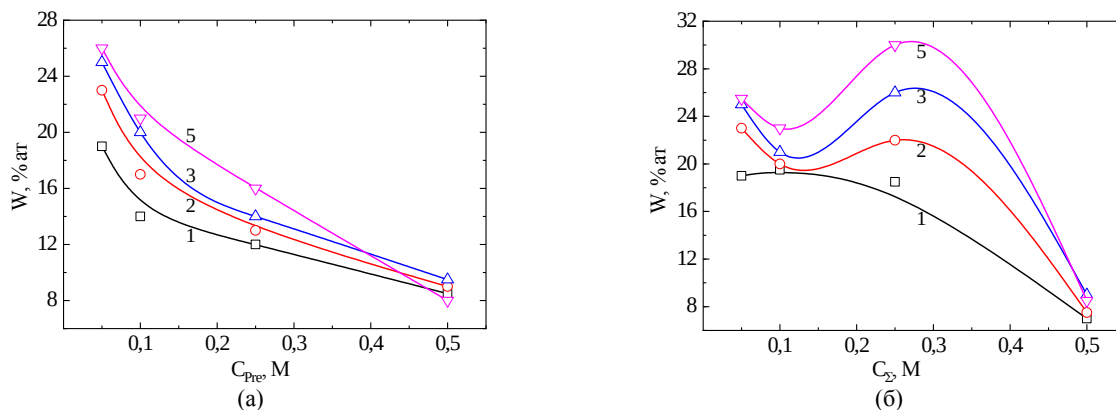


Рис. 5. Изменение содержания W в сплаве Co-W в зависимости от содержания солей W и Co в растворе при постоянной концентрации комплексообразователя (а) и при его пропорциональном увеличении с концентрацией прекурсоров (б). Цифрами показаны плотности тока – 1, 2, 3 и 5 А/дм².

плотностях тока (5 А/дм²) ВТ скорость осаждения резко снижается (рис. 2а, 4а).

Постоянные значения скорости осаждения и выхода по току сплава при катодной плотности тока 1–2 А/дм² и при концентрации вольфрама в растворе в диапазоне от 0,1 до 0,25 М являются преимуществом данного электролита, так как могут характеризовать стабильность работы ванны в процессе эксплуатации (рис. 4а).

При повышении концентрации всех компонентов электролита от 0,05 до 0,5 М ВТ при осаждении сплава и скорость осаждения понижалась и достигала минимальных значений: соответственно 60–30% и 6–10 мкм/ч при концентрации вольфрамат-ионов 0,25 М в растворе (рис. 2б, 4б), но при этом содержание вольфрама повышалось до 25% (рис. 5б). Причина снижения ВТ сплава может быть связана не только с интенсификацией парциальной реакции выделения водорода на вольфраме при увеличении его количества в сплаве, но и с образованием полимерных форм вольфрама [25].

При осаждении сплавов Co-W из электролитов рассматриваемого типа в результате реакции образования комплексов вольфрамат-ионов в растворах с высоким содержанием глюконат-ионов в приэлектродном слое возрастает концентрация лиганда и, возможно,

формируются условия для образования коллоидов, которые могут влиять на поверхностную диффузию ад-атомов компонентов и ВТ [25].

Максимальная скорость осаждения в настоящей работе достигается при концентрации прекурсоров 0,25 М и отношении лиганда к прекурсорам ($C_{\text{Glu}}/C_{\text{Pre}} = 5:1$) (электролит № 3), и она почти в 3 раза больше, чем скорость осаждения из электролитов с изменением концентрации всех компонентов (отношение $C_{\text{Glu}}/C_{\text{Pre}} = 10:1$) (электролит № 6), и при катодной плотности тока 2 А/дм² составляет соответственно 22 мкм/ч (электролит № 3) и 8 мкм/ч (электролит № 6) (табл. 1, рис. 4а, 4б).

Стабильность электролита. Сравнение результатов, полученных при одинаковых условиях осаждения, показывает, что ВТ и скорость осаждения заметно выше при использовании концентрированного электролита, содержащего 0,25 М вольфрамат-иона (электролит № 3) (рис. 2а, 4а). В электролите № 3 при пропущенном количестве электричества 10 А·ч/л ВТ снижается на 17% (от 92 до 75%), в то время как при осаждении из разбавленного электролита №1 ВТ снижается вдвое (от 60 до 30%) уже при количестве пропущенного электричества 5 А·ч/л (рис. 6) [26].

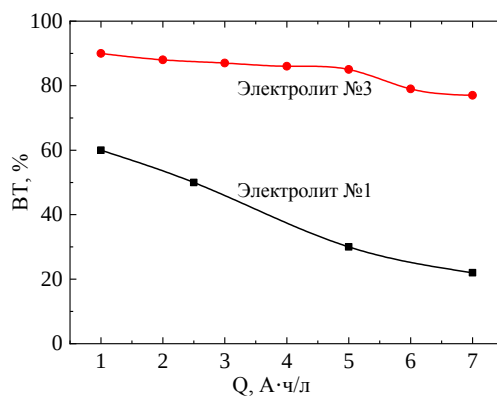


Рис. 6. Изменение выхода по току в зависимости от длительности использования электролита.

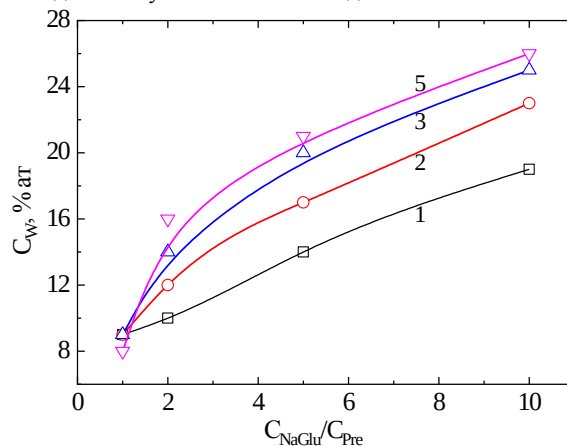


Рис. 7. Содержание W в осадках, полученных из электролитов с разным соотношением концентраций лиганда и прекурсоров при различных плотностях тока.

Таким образом, использование концентрированного глюконатного электролита, содержащего 0,25 М прекурсоров, обеспечивает получение осадка с высоким выходом по току до 95–98% и, соответственно, высокой скоростью осаждения в течение существенно большего времени.

Состав сплава. Содержание вольфрама в покрытии зависит от соотношения концентрации вольфрамат-иона и лиганда. Повышение концентрации вольфрамат-ионов при постоянной концентрации лиганда (глюконата натрия) проявляется, в первую очередь, в уменьшении содержания W в покрытии (рис. 5а) с одновременным увеличением ВТ сплава (рис. 2а). Уменьшение соотношения лиганда к металлу от 10:1 до 1:1 приводит к снижению содержания вольфрама в сплаве (рис. 7).

Такое поведение может быть связано с тем, что различное количество прекурсоров и лиганда влияет на ионные равновесия в электролите и состав комплексных форм при различных рН и определяет состав сплавов и свойства покрытий [27]. Восстановление вольфрама с металлами группы железа в сплав происходит через образование на поверхности электрода адсорбированного интермедиата [28, 29].

Увеличение концентрации всех компонентов способствует повышению содержания

вольфрама в покрытии (рис. 5б) и падению выхода по току (рис. 2б).

Эти результаты согласуются с данными [30], где было показано, что между вольфрамат-ионом и винной кислотой образуется реакционноспособный комплекс, который способствует обогащению сплава вольфрамом (рис. 5б).

Выше отмечено, что наибольший ВТ, который наблюдался при концентрации вольфрамат-иона 0,25 М (при отношении $C_{\text{Glu}}/C_{\text{Pre}} = 2:1$), вероятно, может быть связан с тем, что при включении меньшего количества W в покрытие конкурирующая реакция выделения водорода идет менее интенсивно, что приводит к росту ВТ (рис. 2а).

С повышением плотности тока от 1 до 5 А/дм² доля W в сплаве растет. Покрытия, полученные при концентрации вольфрамат-иона 0,05 М и плотности тока 5 А/дм² содержат 26% вольфрама, то есть на 10% больше, чем при 1 А/дм². Повышение концентрации прекурсоров приводит к уменьшению содержания W при сохранении указанной зависимости от плотности тока (рис. 8а).

Увеличение содержания вольфрамат-иона в электролите № 4 до 0,5 М и его концентрации относительно комплексообразователя снижает концентрацию W в покрытии до минимального значения 6–10% при всех плотностях тока (рис. 8а).

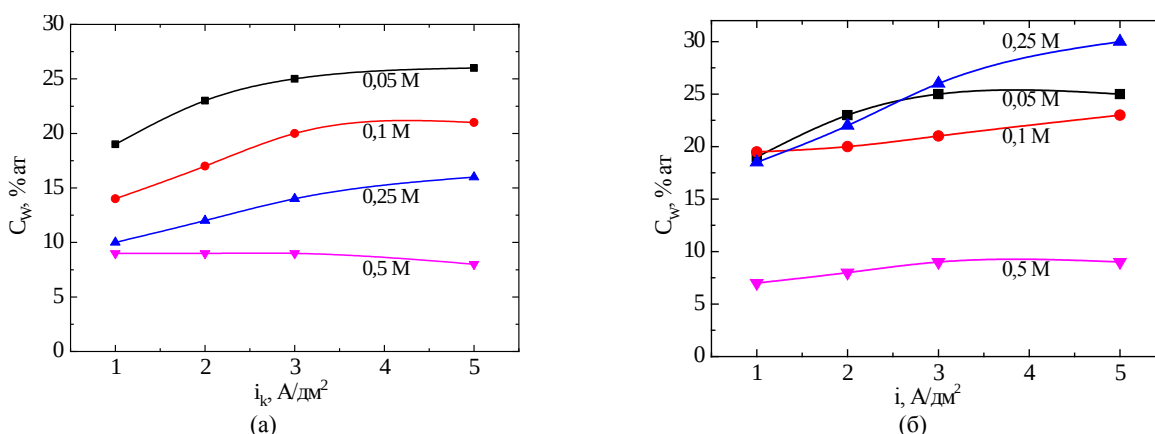


Рис. 8. Влияние плотности тока на содержание W в осадках, полученных из электролитов с различной концентрацией: при изменении концентрации прекурсоров (а), при изменении концентрации всех компонентов (б). На рисунке указаны концентрации прекурсоров.

Увеличение концентрации всех компонентов раствора (электролиты № 5–7) способствует повышению содержания W в покрытии (рис. 5б) и падению ВТ от 77 до 25% (рис. 2б) для всех плотностей тока.

Количество вольфрама в покрытии определяется тем, что осаждение металлов группы железа первично, и процесс осаждения кобальта лимитируется замедленной стадией переноса заряда, а осаждение вольфрама ограничивается скоростью диффузии, поэтому первоначально идет процесс восстановления кобальта, а восстановление вольфрама в сплаве происходит через образование на поверхности электрода адсорбированного интермедиата [28, 29]. При снижении концентрации глюконата натрия ионов глюконата недостаточно для полного перевода кобальта в глюконатный комплекс, часть ионов кобальта находится в свободной форме и может восстанавливаться на катоде параллельно со стадией восстановления электроактивных компонентов. Соотношение парциальных скоростей осаждения изменяется, и сплав Co-W, полученный в этих условиях, обогащается Co, что, возможно, происходит как за счет увеличения концентрации Co^{2+} , так и за счет уменьшения концентрации глюконата натрия [31].

Микротвердость. С увеличением концентрации прекурсоров – солей Co и W (электролиты № 2–4, табл. 1) кривая зависимости микротвердости от концентрации проходит через минимум и возрастает с увеличением концентрации до 0,5 М (рис. 9а). Аналогичная зависимость наблюдается и при увеличении концентрации всех компонентов раствора от 0,05 до 0,5 М (электролиты № 5–7), рис. 9б. При увеличении концентрации только прекурсоров микротвердость полученных сплавов больше, чем микротвердость осадков из электролитов с пропорциональным увеличением концентраций всех компонентов (рис. 9).

Для покрытий, осажденных из электролита № 1 при плотности тока 1 А/дм², была достигнута наибольшая микротвердость – 820 кг/мм², близкая к твердости хромовых покрытий. С увеличением плотности тока до 5 А/дм² твердость уменьшается. Необходимо отметить, что микротвердость сплавов, полученных из более концентрированных электролитов (табл. 1) при плотности тока 1 А/дм², выше микротвердости сплавов, полученных при более высоких плотностях тока (рис. 9). При низкой плотности тока формируются осадки с более выраженной ориентацией зерен и высокой твердостью, что подтверждается исследованиями структуры сплавов.

При увеличении концентрации прекурсоров до 0,1 М с отношением лиганд:металл – 5:1 (электролит № 2) были получены покрытия с низким содержанием вольфрама 11–17 ат.%, но в то же время микротвердость сплавов достигала довольно высоких значений (660–550 кг/мм²). С увеличением концентрации прекурсоров от 0,1 до 0,25 М и постоянной концентрации лиганда микротвердость уменьшается до 200–300 кг/мм² при всех плотностях тока (рис. 10).

При увеличении содержания всех компонентов в растворе в 2 раза (электролит № 5 с отношением $C_{Glu}/C_{Pre} = 10:1$) относительно электролита № 1 при аналогичных условиях электролиза получали сплавы с содержанием вольфрама в покрытии 19–26 ат.% и с более низкими значениями микротвердости – 400–600 кг/мм², причем при плотности тока 1 А/дм² микротвердость заметно выше 660 кг/мм².

Осадки из электролитов с большим содержанием глюконата обладают гораздо меньшей твердостью и, хотя при его концентрации 5,5 М она больше, чем при концентрации 2,75 М, она не превышает 420 кг/мм² (рис. 9б). При всех плотностях тока при максимальном содержании глюконата (электролит № 7) достигаемая микро-

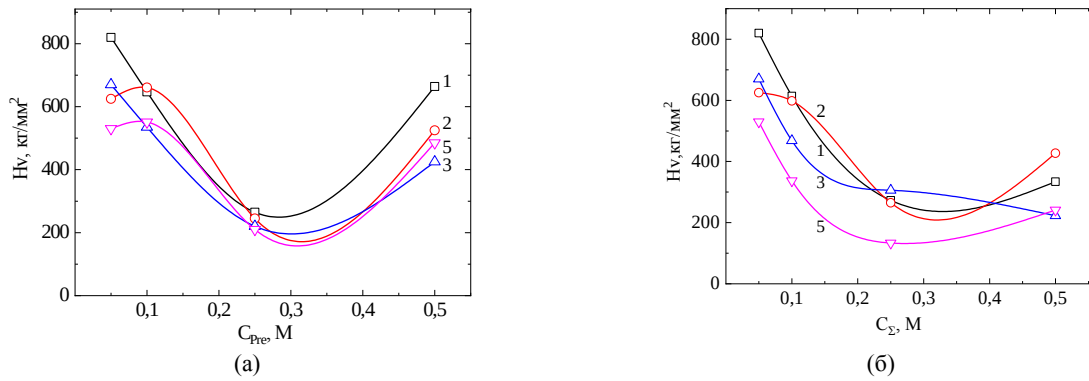


Рис. 9. Микротвердость Co-W сплавов, полученных из глюконатного электролита при изменении концентрации прекурсоров (а) и при пропорциональном изменении концентрации всех компонентов (б). Цифрами показаны плотности тока – 1, 2, 3 и 5 А/дм².

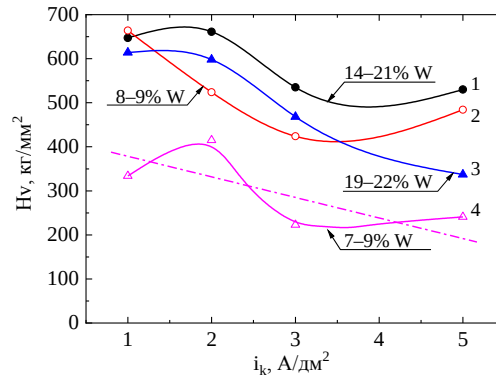


Рис. 10. Влияние плотности тока на микротвердость сплава Co-W при осаждении из электролитов разного состава: 1 – № 2; 2 – № 4; 3 – № 5; 4 – № 7.

твердость больше, чем при использовании электролита № 6. Для электролитов с высоким содержанием комплексообразователя характерно сильно выраженное влияние плотности тока – при 3 А/дм² и особенно при 5 А/дм² микротвердость уменьшается до 2 раз по сравнению с 1 А/дм² (рис. 9б).

Кривая 3 для электролита №5 (аналог № 2, но с большим содержанием глюконата) при такой же доле W лежит на 40–60 единиц ниже и резко падает примерно на 200 кг/мм² при плотности тока 5 А/дм². Кривая 4 для высококонцентрированного электролита № 7 лежит значительно ниже аналогичной кривой 2, показывая неустойчивый характер при общей тенденции снижения микротвердости от ~ 400 до 200 кг/мм², представленной пунктирной линией.

В [32] показано, что микротвердость нанокристаллических покрытий, полученных из электролита рассматриваемого типа (при pH = 6 и плотности тока 2,7 А/дм²), зависит от концентрации W, увеличиваясь с ростом его содержания. Величина микротвердости получаемого сплава может находиться в прямой зависимости от концентрации легирующего элемента вольфрама, но в нашем случае четко выраженная зависимость между твердостью и содержанием вольфрама в покрытии (рис. 10) не наблюдается, что позволяет заключить, что содержание вольфрама не является единственным фактором, определяющим твердость сплава.

По мнению многих исследователей, повышение микротвердости электролитических сплавов обусловлено включением посторонних частиц различной природы (атомы примесей, водорода, окисно-гидроксидные соединения), высокой дисперсностью получаемых сплавов и дефектностью их кристаллической решетки. Поэтому повышение твердости сплавов в зависимости от степени легирования нельзя рассматривать только с точки зрения дислокационного строения осадков, но надо учитывать и дисперсность осадков [33].

В полученных покрытиях Co-W дисперсность сплава возрастала с увеличением содержания вольфрама от 19 до 26 ат.%. Увеличение содержания легирующего элемента – вольфрама способствует появлению новых центров кристаллизации и формированию высокодисперсных осадков. Наличие высокодисперсной фазы в полученных сплавах подтверждается исследованием структуры сплава (рис. 11, табл. 2) и морфологии поверхности сплава (табл. 3). С увеличением содержания вольфрама в сплаве изменяется морфология поверхности, уменьшаются размеры структурных элементов, увеличивается дисперсность покрытий [33].

На размер зерен также оказывает влияние содержание кислорода [34]. Предполагается, что наличие кислорода приводит к уменьшению межфазной границы, а при содержании 1% кислорода – также к понижению примерно на

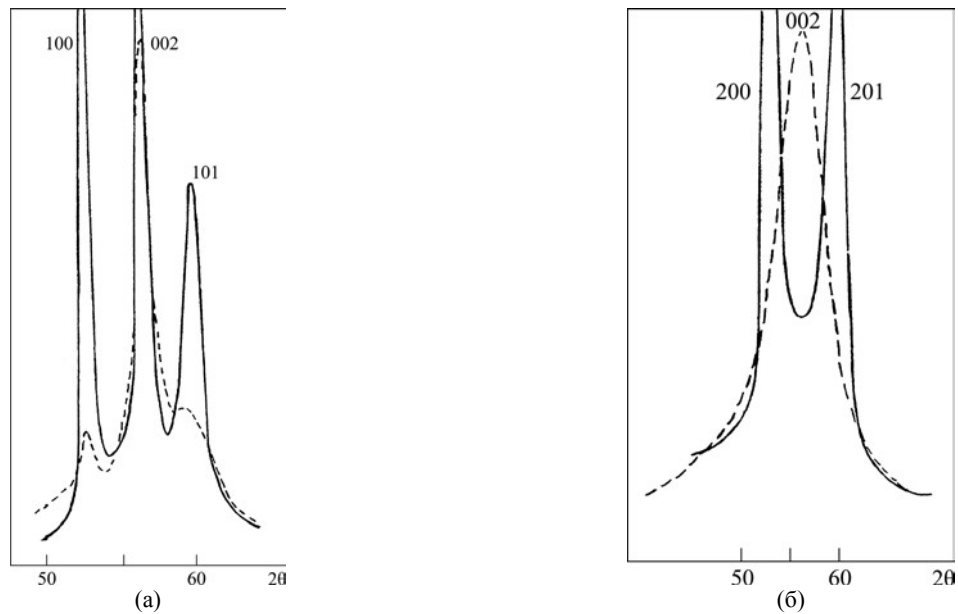
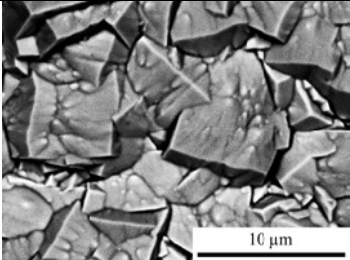
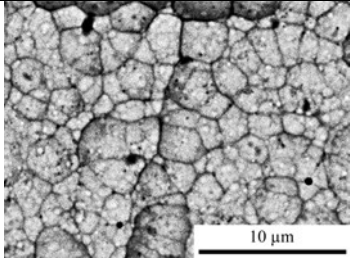
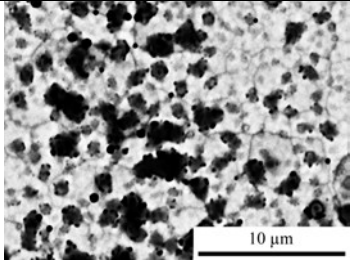
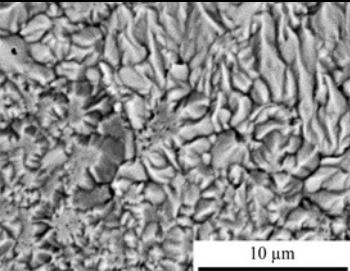
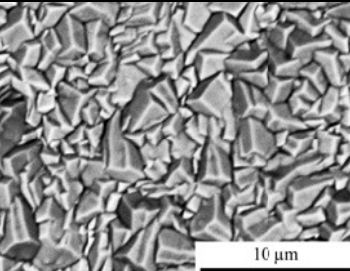
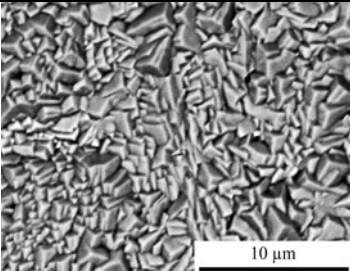
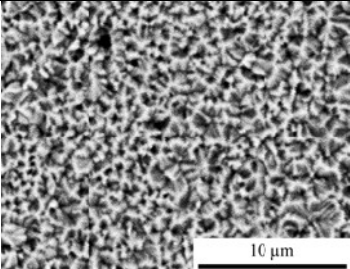
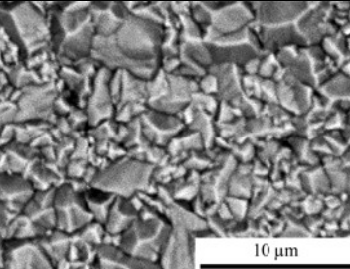
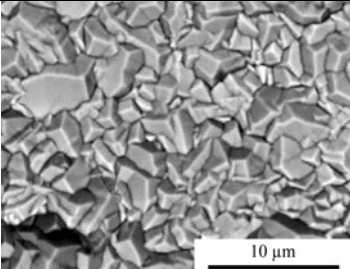
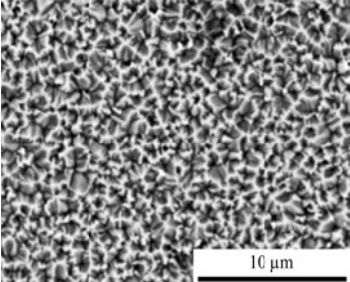
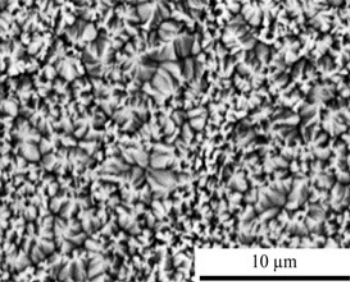
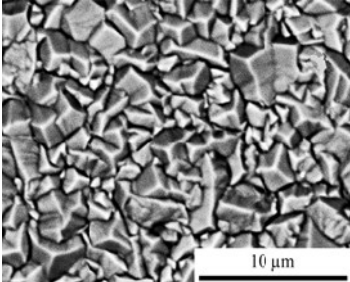
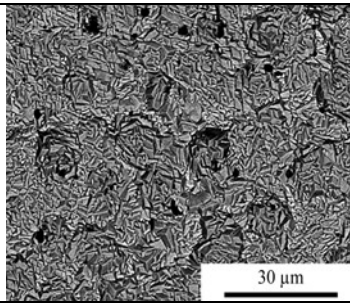
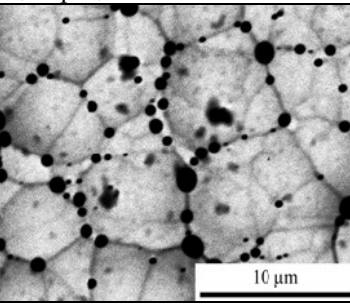
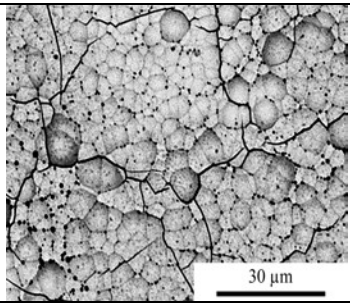
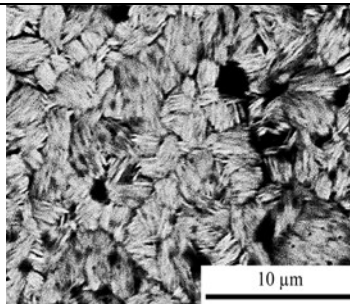
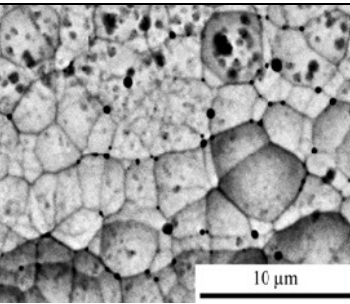
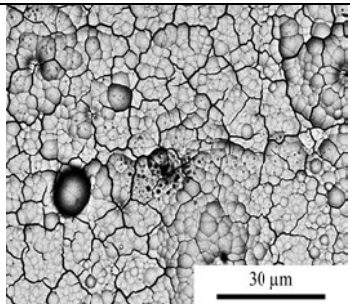


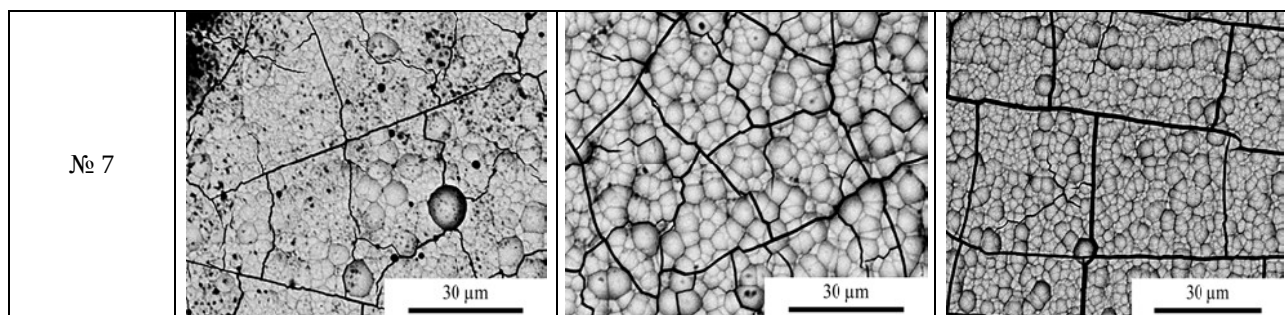
Рис. 11. Дифрактограммы сплавов Co-W с различным содержанием вольфрама: 7–9% (а); 19–25% (б).

Таблица 2. Структура и фазовый анализ сплава Co-W

Электролит	i , А/дм ²	W, ат. %	Фазовый состав	Текстурная плоскость
№ 4	1	9	α Co, W твердый раствор поликристаллический	{10,1}
	2	9	α Co, W твердый раствор поликристаллический	{10,1}
	3	8	α Co, W твердый раствор поликристаллический	{10,1}
	5	8	α Co, W твердый раствор поликристаллический	{10,1}
№ 7	1	7	α Co, W твердый раствор поликристаллический	{10,0}; {00,1}
	2	8	α Co, W твердый раствор поликристаллический	{00,1}
	3	9	α Co, W твердый раствор поликристаллический	{00,1}
	5	9	α Co, W твердый раствор поликристаллический	{00,1}
№6	1	19	Co ₃ W поликристаллический	{10,0}
	2	22	Co ₃ W дисперсный	{00,1}
	3	26	Co ₃ W дисперсный	{00,1}
	5	30	Co ₃ W дисперсный	{00,1}
№1	1	19	Co ₃ W поликристаллический	{10,0}
	2	23	Co ₃ W дисперсный	{00,1}
	3	25	Co ₃ W дисперсный	{00,1}
	5	25	Co ₃ W дисперсный	{00,1}
№ 5	1	20	Co ₃ W поликристаллический	{20,1}
	2	20	Co ₃ W поликристаллический	{10,1}
	3	21	Co ₃ W дисперсный	{00,1}
	5	23	Co ₃ W дисперсный	{00,1}
№2	1	14	Co ₃ W поликристаллический	{00,1}
	2	17	Co ₃ W поликристаллический	{20,1}
	3	20	Co ₃ W поликристаллический	{20,1}
	5	21	Co ₃ W поликристаллический	{20,1}
№3	1	11	Co ₃ W поликристаллический	{00,1}
	2	12	Co ₃ W поликристаллический	{00,1}
	3	14	Co ₃ W поликристаллический	{20,1}
	5	16	Co ₃ W поликристаллический	{20,1}

Таблица 3. Морфология поверхности сплавов, осажденных при различных режимах

Электролит	1 А/дм ²	3 А/дм ²	5 А/дм ²
№ 1			
Увеличение концентрации прекурсоров			
№ 2			
+№ 3			
№ 4			
Увеличение концентрации всех компонентов			
№ 5			
№ 6			



порядок скорости роста кристаллов в аморфной матрице и к формированию сильно диспергированной структуры.

Структура. В зависимости от условий электролиза формируется различная структура осадков, поэтому можно предположить, что определенный вклад в изменение микротвердости может вносить фазовый состав покрытия [33, 35]. В сплавах, получаемых электрохимическим путем, высокой микротвердостью обладают фазовые составляющие, представляющие собой химические соединения, в частности, образующийся при осаждении и обладающий высокой микротвердостью интерметаллид Co_3W . Как показывают результаты рентгеноструктурного анализа, высокое значение микротвердости покрытия коррелирует с наличием интерметаллида Co_3W , что особенно проявляется при плотности тока осаждения 1 А/дм^2 .

Рентгенофазовый анализ выявил общие структурные закономерности образования сплавов Co-W: 1) сплавы, электроосажденные при плотности тока 1 А/дм^2 , независимо от других параметров электролиза, являются поликристаллическими; 2) все покрытия обладают такой сильной текстурой, что вид их дифрактограмм практически представляется двумя–тремя сильными линиями в интервале углов $50\text{--}60^\circ$ по 2θ , интенсивность текстурных линий с увеличением плотности тока растет, то есть возрастает число осаждающихся на подложку кристаллитов с одинаковой ориентацией (табл. 2, 3); 3) исследованные сплавы формируют как поликристаллический твердый раствор замещения ($\alpha\text{-Co}_3\text{W}$), так и термодинамически устойчивое соединение Co_3W , которое в зависимости от содержания легирующего элемента в сплаве может быть поликристаллическим или нанокристаллическим (рис. 11).

Покрyтия из электролитов с наибольшей концентрацией прекурсоров, равной $0,5 \text{ М}$, и различным содержанием лиганда – $0,5$ и $5,5 \text{ М}$ при соотношении концентраций лиганда и солей металла соответственно $1:1$ (электролит № 4) и $10:1$ (электролит № 7) содержат близкое количество вольфрама ($7\text{--}9\%$) и образуют поли-

кристаллический твердый раствор замещения ($\alpha\text{-Co}_3\text{W}$) с преимущественной ориентацией кристаллитов по плоскостям $\{10,1\}$ при плотности тока $1\text{--}5 \text{ А/дм}^2$ (электролит № 4). Для сплавов, осажденных из электролита № 7, характер текстурирования твердого раствора ($\alpha\text{-Co}_3\text{W}$) претерпевает изменения: при плотности тока 1 А/дм^2 изменяется плоскость текстурирования, и при осаждении кристаллиты осаждаются на плоскости $\{00,1\}$ и $\{10,0\}$, а при увеличении плотности тока до 5 А/дм^2 – на плоскости $\{00,1\}$ (табл. 2).

На рентгеновских дифрактограммах образцов, полученных из электролита № 7, при плотности тока 1 А/дм^2 отмечается несколько уширенная линия 101, которая с увеличением плотности тока размывается и сдвигается в сторону меньших углов 2θ и к значению $d = 1,95 \text{ \AA}$ вместо значения $d = 1,93 \text{ \AA}$, характерного для твердого раствора ($\alpha\text{-Co}_3\text{W}$). Это может быть связано с формированием кристаллической фазы Co_3W , размер кристаллитов которой, рассчитанный по уширению линии 101, приблизительно равен $4\text{--}6 \text{ нм}$ (рис. 11а, табл. 2).

По положению линий дифракционных спектров 100 и 002 рассчитаны параметры ячейки твердого раствора замещения ($\alpha\text{-Co}_3\text{W}$) – $a = 2,51 \text{ \AA}$, $c = 4,09 \text{ \AA}$, которые несколько увеличены по сравнению с ячейкой $\alpha\text{-Co}$ ($a = 2,507 \text{ \AA}$, $c = 4,07 \text{ \AA}$). Это увеличение, очевидно, связано с тем, что при соосаждении вольфрама с кобальтом кобальт замещается вольфрамом, имеющим больший атомный радиус. Повышение концентрации вольфрама приводит к уменьшению размера кристаллитов и увеличению дисперсности осадка.

Дифрактограммы сплавов Co-W, полученных из более концентрированных (электролиты № 6 и № 5) и из низкоконцентрированного исходного (электролит № 1) электролитов, в которых отношение концентраций лиганда к металлу равно $10:1$, а содержание вольфрама в покрытиях изменяется в пределах $19\text{--}30 \text{ ат.}\% \text{ W}$, аналогичны.

В сплавах Co-W с $19\text{--}30\% \text{ W}$ формируется поликристаллический и нанокристаллический Co_3W с текстурой по плоскости $\{10,0\}$ при 1 А/дм^2 и нанокристаллический с текстурой по

плоскости $\{00,1\}$ при плотностях тока 2, 3 и 5 А/дм² (рис. 116, табл. 2). При плотностях тока 2–5 А/дм² дифрактограммы покрытий Co₃W имеют практически одинаковую широкую линию 002. Вычисленный по уширению размытой линии 002 по формуле Шеррера средний размер кристаллитов, осевших на подложку плоскостью $\{00,1\}$, составляет около 2 нм.

Для покрытий, содержащих 11–21 ат.%W и полученных из концентрированных электролитов № 3 и № 5, при отношении $C_{\text{Glu}}/C_{\text{Pre}} = 5:1$ и $2:1$ характерна поликристаллическая фаза Co₃W с текстурой по $\{00,1\}$ при 1 А/дм², а при увеличении плотностей тока от 2 до 5 А/дм² кристаллиты осаждаются на плоскости $\{20,1\}$ (табл. 2).

Рентгенографические исследования показали, что концентрация легирующего элемента определяет структурное изменение сплавов от поликристаллического до состояния, которое образуется в результате диспергирования кристаллитов основного элемента. Повышение соотношения концентраций лиганда и солей металлов в растворе также оказывает влияние на размер кристаллитов и дисперсность осадка. Образование ультрадисперсной фазы связано с повышенным содержанием вольфрама (19–30 ат.%) в покрытии, достигаемым при повышенном соотношении концентраций лиганда и солей металлов, которое должно быть около 10:1.

Морфология сплавов. Изучение поверхности покрытий методом сканирующей микроскопии показало, что изменение состава электролита и режима осаждения приводит к изменению содержания W в сплаве и его морфологии. То есть в фазе наблюдается пирамидальный рост кристаллов, а для мелкодисперсной фазы характерны образования, форма которых приближается к сфере (табл. 3).

Поверхность сплавов, полученных из электролитов № 2–4 (табл. 1) и содержащих вольфрам в пределах от 11 до 20 ат.% (табл. 2), неоднородная, характеризуется кристаллитами пирамидальной формы и гребнями. Грани либо относительно гладкие, либо с большим числом микроступеней, края зерен четкие и резко выраженные. Кристаллиты хаотически расположены относительно поверхности подложки в виде пирамид, главным образом трехгранных и пятигранных (табл. 3).

Co-W сплавы с различным содержанием вольфрама, осажденные из глюконатных электролитов при плотности тока 1 А/дм² из всех исследуемых электролитов, имеют хорошо выраженную текстуру и демонстрируют гребни

и зерна пирамидальной формы размером до 3 мкм при толщине осадка 20 мкм.

На поверхности сплавов Co-W с содержанием вольфрама 19–30 ат.%, осажденных из электролитов № 5–7 с пропорциональным увеличением концентрации всех компонентов и $C_{\text{Glu}}/C_{\text{Pre}} = 10:1$, образуются сфероидные образования – кристаллиты с четко очерченными границами и различного размера. С увеличением плотности тока они становятся более мелкими, но при этом возрастают внутренние напряжения, свидетельством чего может служить появление сетки трещин в покрытии (табл. 3). На дифрактограммах появляется уширение, свидетельствующее об образовании нанокристаллических осадков (рис. 11).

Детальное исследование сфероидных образований при больших увеличениях показало, что они представляют не отдельные кристаллы, а специфическое скопление мелких кристаллов размером ~ 1 мкм, образующих неравномерный микрорельеф поверхности на фоне гладкой матрицы.

Основной вывод из данных морфологических исследований сводится к тому, что применение высококонцентрированных электролитов с исходным соотношением компонентов (при $C_{\text{Glu}}/C_{\text{Pre}} = 10:1$) приводит к образованию покрытий со значительным количеством трещин. Ограниченное применение таких электролитов может быть обусловлено необходимостью достижения тех или иных эффектов, описанных выше, например, получение осадков с определенным составом и микротвердостью. Применение электролитов с преимущественным увеличением концентрации прекурсоров предпочтительно.

Шероховатость поверхности. В настоящей работе шероховатость поверхности определяли как дополнительный параметр, характеризующий качество покрытий, получаемых из исследуемых электролитов. Исходная шероховатость поверхности образцов по параметру Ra была в диапазоне 0,5–1,2 мкм. Как было ранее показано, при осаждении таких покрытий из цитратных растворов шероховатость поверхности стабильно растет с толщиной покрытия [22]. Аналогичная картина наблюдалась и в настоящем исследовании. Показатель Ra увеличивался на 0,2–0,3 мкм, и при довольно малой толщине покрытия выявить явную зависимость шероховатости от режимов осаждения и состава электролита не удалось. Шероховатость поверхности является важной характеристикой при использовании исследуемых покрытий в парах трения. Одним из приемов снижения шероховатости является использование специальных

добавок, но и они даже при достаточно больших толщинах покрытия не уменьшали шероховатость до уровня меньше исходной [36].

Исследование микровыравнивания покрытий из Co-W сплавов на образцах с регулярным синусоподобным профилем (шаг ~ 50 мкм, высота выступов ~ 10 мкм, что примерно соответствует параметру $R_z = 10$) из цитратных и глюконатных электролитов показало, что осаждение происходит преимущественно на гребнях профиля с увеличением параметров шероховатости и лишь при толщинах осадков в 60–80 мкм, то есть в несколько раз превышающих исходную неровность поверхности, и наблюдается некоторое снижение ее высоты [37]. Определение закономерностей микровыравнивания исходной поверхности подложки при осаждении сплавов рассматриваемого типа должно быть предметом отдельного подробного исследования.

ВЫВОДЫ

1. Повышение работоспособности и долговечности использования глюконатных электролитов для осаждения сплавов Co-W возможно в результате увеличения концентрации входящих компонентов. При этом предпочтительно увеличение концентрации прекурсоров – солей, содержащих металлы, входящие в состав осаждаемого сплава. Общее увеличение концентрации электролита менее эффективно.

2. Качественные покрытия из сплавов Co-W получены при высоком ВТ = 96–98% из глюконатных электролитов с повышенным содержанием прекурсоров – 0,1–0,25 М при соотношении концентраций лиганда и спавообразующих компонентов (5–2):1.

3. Содержание вольфрама в покрытии снижается с ростом концентрации прекурсоров от 0,1 до 0,25 М при постоянной концентрации лиганда. Аналогичное изменение концентраций всех компонентов в электролите приводит к увеличению концентрации вольфрама в покрытии от 20 до 30 ат. %.

5. Рентгеноструктурные исследования показали, что сплавы формируются как поликристаллические твердые растворы замещения, так и термодинамически устойчивые соединения Co_3W , которые в зависимости от содержания легирующего элемента W в сплаве могут быть поликристаллическими или мелкокристаллическими.

6. Независимо от способа изменения концентрации компонентов раствора при плотности тока 1 А/дм² сплавы осаждаются с высоким выходом по току и характеризуются поликри-

сталлической структурой и высокой микротвердостью.

7. Микротвердость сплавов возрастает с уменьшением плотности тока и изменением концентрации солей кобальта и вольфрама в диапазоне значений 0,05–0,1 М и составляет при 1 А/дм² 800–750 кг/мм². Высокие значения микротвердости осадков, полученных при плотности тока 1 А/дм², могут быть связаны с электрохимически осажденным интерметаллидом Co_3W , который имеет высокую микротвердость.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена в рамках проекта 011204 Государственного университета Молдовы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Pellicer, E., Celis, J.-P., et al., Structural, magnetic and mechanical properties of electrodeposited cobalt-tungsten alloys: intrinsic and extrinsic interdependencies, *Electrochim. Acta.*, 2013, vol. 104, p. 94.
2. Admon, U., Dariel, M.P., Grunbam, E. and Londer, J.G., Magnetic properties of electrodeposited Co-W thin films, *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 62, p. 1943.
3. Capel, H., Shipway, P.H. and Harris S.J., Sliding behavior of electrodeposited cobalt-tungsten and cobalt-tungsten-iron alloys, *Wear*, 2003, vol. 255, p. 917.
4. 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.
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, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 5695.
6. Tsyntsaru, N., Dikumar, A., Cesiulis, H., Celis, J.-P., et al., Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys, *Powder Metall. Met. Ceram.*, 2009, vol. 48, p. 419.
7. Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Donten, M., Sort, J., et al., Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 6, p. 491.
8. Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Budreika, A., Ye, X., et al., The effect of electrodeposition conditions and postannealing on nanostructure of Co-W coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2012, vol. 206, p. 4262.

9. Brenner, A., *Electrodeposition of Alloys*. New York: Akademik Pres inc., 1963. 660 p.
10. Chaferi, Z., Raeissi, K., Colozar, M.A., Edris, N., *Surf. Coat. Tehnol.*, 2011, vol. 206, p. 497.
11. Eliaz, N., Gileadi, E., Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, *Modern Asp. Electrochem.*, 2008, vol. 42, p. 191.
12. Вишомирскис, Р.М., *Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов*. М.: Наука, 1969. 244 с.
13. Цинцару, Н.И., Электроосаждение сплавов кобальт-вольфрам и их использование для обработки поверхности, *Электрохимия*, 2016, т. 52, № 11, с. 1168-1175.
14. Gorbunova, K.M., Lamina, L.I. and Korolkova, N.I., Lead electrocrystallization during reduction of solid oxides, *Electrochim. Acta*, 1970, vol. 15, p. 1597.
15. Синякова, Г.С., Арш, Д.Р., Растворимость в системе $KReO_4 - KOH - H_2O$ 25 °C, *Известия Латв. ССР*, 1976, т. 4, с. 400.
16. Иванова, Н.Д., Иванов, С.В., Электрохимические бифункциональные системы, *Успехи химии*, 1993, т. 62, № 10, с. 968.
17. Китаев, Ю.П., Троепольская, Т.В., Будников, Г.К., *Промежуточные продукты в электрохимических реакциях*. М.: Наука, 1982. 168 с.
18. Петрий, О.А., Фрумкин, А.Н., Николаева-Федорович, Н.В., Механизм электровосстановления аниона $Fe(CN)_6^{4-}$ на ртутном капельном электроде, *ДАН СССР*, 1959, т. 128, с. 1006.
19. Aravinda, C.L., Miralidharan, V.S. and Mayanna, S.M., Electrodeposition and dissolution of Co-W alloy films, *J. Appl. Electrochem.* 2000, vol. 30, p. 601.
20. Белевский, С.С., Бобанова, Ж.И., Буравец, В.А., Готеляк, А.В., и др., Электроосаждение Co-W покрытий из бор-глюконатного электролита с использованием растворимого вольфрамового анода, *ЖПХ*, 2016, т. 89, вып. 9, с. 1135.
21. Лафоресс, М., Медведев, А.Ж., Кутусо, К., Шварцахер, И., и др., Зависимость состава катодных пленок от pH при электроосаждении кобальта из водных сульфатных растворов, *Электрохимия*, 2007, т. 43, № 7, с. 899.
22. Bobanova, Zh.I., Petrenko, V.I., Volodina, G.F., Croitoru, D.M., et al., The effect of the pH on the composition and properties of Co-W alloys manufactured from gluconate electrolyte, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 1, p. 25.
23. Поп, М.С., *Гетерополи- и изополиоксо – металлы*. Новосибирск: Наука, 1990. 232 с.
24. Гамбург, Ю.Д., *Гальванические покрытия. Справочник по применению*. М.: Техносфера, 2006. 216 с.
25. Щукин, Е.Д., Перцов, А.В., Амелина, Е.А., *Коллоидная химия*. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
26. Готеляк, А.В., Силкин, С.А., Яхова, Е.А., Дикусар, А.И., Влияние pH и объемной плотности тока на скорость осаждения и микротвердость Co-W покрытий, электроосажденных из концентрированного бор-глюконатного электролита, *ЖПХ*, 2017, т. 90, в. 4, с. 443.
27. Киш, Л., *Кинетика электрохимического растворения металлов*. М.: Мир, 1990. 272 с.
28. Padlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition: I. An experimental investigation of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 885.
29. Padlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition: II. A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996. Vol. 143, p. 893.
30. Васько, А.Г., *Электрохимия молибдена и вольфрама*. Киев: Наукова думка, 1977. 171 с.
31. Gomez, E., Pellicer, E. and Valles, E., Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 556, p. 137.
32. Гамбург, Ю.Д., *Итоги науки. Электрохимия*. М.: ВИНТИ, 1989, т. 30, с. 118.
33. Ковенский, М., Поветкин, В.В., *Металловедение покрытий*. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. 299 с.
34. Feng-hua, Su, Can-sen, Liu and Ping, Huang, Effect of complexing agents and pH on microstructure and tribological properties of Co-W coatings produced by double pulse electrodeposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol. 258, p. 6550.
35. Глезер, А.М., Молотилов, Б.В., *Структура и механические свойства аморфных сплавов*. М.: Металлургия, 1992. 208 с.
36. Bobanova, Zh.I., Petrenko, V.I., Volodina, G.F., Grabko, D.Z., et al., Properties of CoW alloy coatings electrodeposited from citrate electrolytes containing surface active substances, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 47, no. 6, p. 493.
37. Bobanova, Zh., Petrenko, V., Tsyntsar, N. and Dikuser, A., Leveling power of Co-W and Fe-W electrodeposited coatings, *Key Eng. Mater.*, 2019, vol. 813, p. 248.

Summary

The electrodeposition and properties of the Co-W alloy obtained from concentrated gluconate electrolytes were studied. It was shown that high-quality alloy coatings with a high current efficiency are formed by varying the precursors from 0.1 M to 0.5 M at a concentration ratio of the Cit ligand and alloy-forming components Co^{2+}/WO_4^{2-} (5:1). Based on the results of the X-ray structural analysis, it was concluded that the Co-W alloy can be formed as a polycrystalline substitution solid solution and a thermodynamically stable Co_3W compound, which, depending on the content of the alloying element tungsten, can be either polycrystalline or finely dispersed. High values of microhardness of the alloy of 800 kg/mm² obtained at a current density of 1 A/dm² can be associated with the electrochemical deposition of the Co_3W intermetallic compound, which has a high microhardness.

Keywords: electrolyte, Co-W alloys, deposition rate, composition of alloys, microhardness, structure