

С.А. Силкин*, С.С. Белевский**, А.С. Градинарь*, В.И. Петренко**,
И.В. Яковец*, Н.И. Цынцару**, А.И. Дикусар***

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.
III. МИКРО- И МАКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ОСАЖДЕНИЯ, СОСТАВА И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

* Приднестровский университет им. Т.Г. Шевченко,

ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

** Институт прикладной физики АНМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md

Необходимость в исследовании состава покрытий и их функциональных свойств, определяемых, в частности, составом, а также таких технологических показателей, как качество поверхности (ее шероховатость) и рассеивающая способность (РС) электролита, то есть в оценке закономерностей микро- и макрораспределения скоростей осаждения, обусловлена возможностью широкого практического использования электролитических кобальт-вольфрамовых покрытий как альтернативы хромовым [1–7]. От микро- и макрораспределения скоростей осаждения по обрабатываемой поверхности зависит изменение состава, морфологии, структуры, а следовательно, свойств покрытий. Исследование этих показателей в контролируемых гидродинамических условиях позволит существенно расширить объем информации о технологических возможностях таких поверхностей, что и служит целью настоящей работы, которая является продолжением ранее опубликованных [8, 9], посвященных исследованию роли гидродинамических условий (условий ионного массопереноса) в формировании свойств таких покрытий.

Методика исследования

Состав электролита и его характеристики. В настоящей работе использовали электролит следующего состава (моль/л): Na_2WO_4 – 0,2; 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; H_3BO_3 – 0,65 (pH = 6,8). Температура осаждения -60°C . Использование именно этого электролита при указанной температуре обусловлено уникальными свойствами (коррозионными и механическими) покрытий, получаемых из названного раствора [2–7, 10]. Следует отметить также, что электролит указанного состава использован в предыдущих работах этого цикла [8, 9], посвященных роли гидродинамических условий в формировании покрытий из кобальт-вольфрамовых сплавов с определенным составом и свойствами. Для контроля гидродинамических условий осаждения необходим расчет критерия Рейнольдса, для чего помимо скоростей вращения и характерного линейного размера, нужны величины кинематической вязкости этого раствора при температуре осаждения, которая по результатам измерений была равна $0,72 \cdot 10^{-2}$ см²/сек.

Электрод, ячейка и методы подготовки поверхности перед электроосаждением. Электродом служил вращающийся цилиндрический электрод (ВЦЭ), но в отличие от описанного в [8, 9] применялся вариант „ячейки Хуллы с ВЦЭ”, описанный в [11–13].

Использование этой схемы позволяло получить распределение плотностей тока (скоростей электрохимических процессов) по поверхности ВЦЭ. Первичное распределение тока (то есть распределение, не осложненное дополнительными поверхностными процессами) применительно к рассматриваемой геометрии ячейки определяется следующим соотношением [12, 13]:

$$\frac{i_{(x/h)}}{i_{cp}} = \frac{0,535 - 0,458(x/h)}{\{0,0233 + (x/h)^2\}^{1/2}} + 8,52 \cdot 10^{-5} \exp\{7,17(x/h)\}, \quad (1)$$

где h – высота ВЦЭ, x – текущее расстояние по поверхности ВЦЭ, i_{cp} – средняя плотность тока на ВЦЭ.

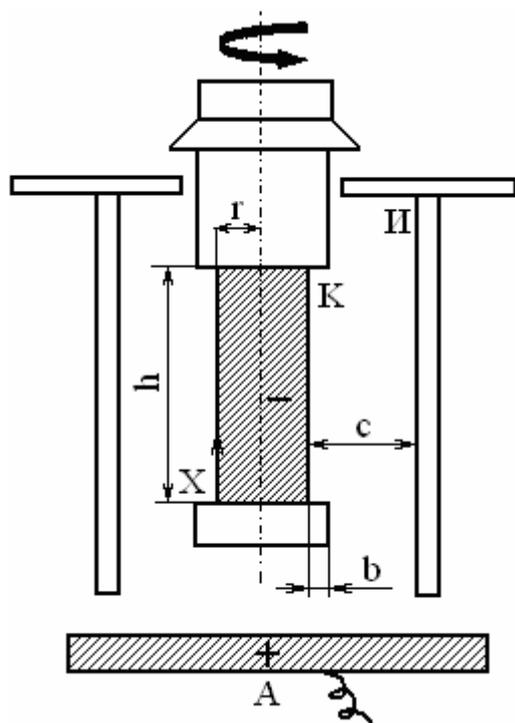


Рис. 1. Схема ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом

Известно [14], что при $Re \geq 200$ на электроде подобного типа достигается турбулентный режим течения, а плотность предельного диффузионного тока (скорости ионного массопереноса) на таком электроде определяется соотношением

$$i_{пр} = 0,079 \cdot nFC_0 \alpha (\omega r / \nu)^{-0,3} (\nu / D)^{-0,644}, \quad (2)$$

где ω – частота вращения ВЦЭ (c^{-1}), r – его радиус (см), ν – коэффициент кинематической вязкости ($cm^2 \cdot c^{-1}$), D – коэффициент диффузии восстанавливающегося иона ($cm^2 \cdot c^{-1}$). Общий объем электролита в ячейке был равен приблизительно 300 мл. Ячейку термостатировали с помощью змеевика с нагревающей жидкостью, расположенного за пределами экранирующего цилиндра И (рис. 1).

В экспериментах с неподвижным цилиндрическим электродом при нулевой скорости вращения число Re было равно 0. Минимальная скорость вращения ВЦЭ в данной работе была равна 280 об/мин, что соответствовало числу Рейнольдса, равному приблизительно 1000. Таким образом, при использовании ВЦЭ во всех случаях режим течения был развитым турбулентным, что позволяло считать поверхность электрода равнодоступной в отношении процессов массопереноса. Что же касается первичного распределения тока, то оно подчинялось уравнению (1).

Электрохимические измерения в ячейке Хулла с ВЦЭ проводили с использованием латунных электродов длиной 30 мм. Поскольку целью было исследование распределения скоростей осаждения по длине электрода, на нем отмечали 7 равнорасположенных точек, относительно которых определяли все характеристики.

В таблице приведены значения плотностей тока, рассчитанных в соответствии с уравнением (1) для ВЦЭ с описанной выше геометрией при условии первичного распределения тока для различных средних плотностей тока. Эксперименты проводили в гальваностатических условиях при средних плотностях тока 0,5, 1 и 2 А/дм².

Согласно этим данным плотность тока при его первичном распределении изменяется по длине электрода в 12 раз для точек поверхности, расположенных на ВЦЭ в интервале значений x/h 0,1–0,91, что позволяет в одном эксперименте оценить изменение характеристик в достаточно широком диапазоне плотностей тока. При изменении средней плотности тока в 4 раза максимальное различие крайних значений исследованных плотностей тока достигает 48 раз. При $x/h=0,37$ локальное значение плотности тока равно значению средней плотности последнего.

Значения плотностей тока первичного распределения (A/dm^2) в ячейке Хулла с ВЦЭ

№ точки	Положение, x/h	Средняя плотность тока, A/dm^2		
		0,5	1	2
1	0,1	1,5	3	6
2	0,24	1	2	4
3	0,37	0,5	1	2
4	0,51	0,375	0,75	1,5
5	0,64	0,25	0,5	1
6	0,77	0,165	0,33	0,66
7	0,91	0,125	0,25	0,5

Электроосаждение при выбранной средней плотности тока и скорости вращения ВЦЭ тока проводили при постоянном количестве электричества, равном 60 Кл/см^2 . По разнице массы образца до и после опыта определяли средние значения выхода по току при различных скоростях вращения (числах Re). Выход по току рассчитывали исходя из теоретического электрохимического эквивалента сплава, равного $0,311 \text{ мг/Кл}$. Изменение состава сплава может дать ошибку не более 1%.

В каждом эксперименте после электроосаждения определяли среднюю толщину покрытия в 7 точках, положение которых приведено в таблице. По методу, предложенному в [13, 15], на основе распределения толщин осажденных слоев при различных значениях x/h определяли РС электролита при фиксированных скорости вращения цилиндра и средней плотности тока.

Методы анализа покрытия и определения его механических свойств. Образец с нанесенным покрытием подвергали комплексному исследованию для определения параметров в каждой из указанных выше 7 контрольных точек. Локальный анализ поверхности осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA (GB). Одновременно проводили локальный элементный анализ покрытия с применением EDX-приставки к этому микроскопу. Концентрацию компонентов определяли в нескольких точках при фиксированном значении x/h . В работе приведены их средние значения вместе со стандартными отклонениями. Значения концентраций одного из компонентов покрытия – вольфрама, полученные на основе EDX-анализа, приведены в масс.%. При этом указанные значения концентраций соответствуют их содержанию в металлической части сплава (без учета легких компонентов С, О, Н, присутствующих в покрытии (EDX-анализ не определяет водород)). Также с помощью вышеуказанного микроскопа определяли морфологию поверхности в различных точках ВЦЭ.

Для количественной оценки морфологии поверхности осажденного покрытия определяли шероховатость по показателю Ra . Измерения проводили с помощью профилографа-профилометра Surtronic (фирма Taylor Hobson, GB).

Измерения шероховатости осуществляли в осевом направлении при отсчетной базе $0,8 \text{ мм}$, что соответствует диапазону измеряемых значений шероховатости, при $10\text{--}12$ кратной повторности. При используемой длине трассирования $2,4 \text{ мм}$ возможны только усредненные измерения в окрестности точек с $x/h = 0,24, 0,37$ и $0,64$ поверхности, причем измерения проводили по всей длине окружности цилиндра при его последовательном повороте. Ниже приведены средние значения Ra вместе со стандартными отклонениями. Для оценки влияния наследственной шероховатости на конечную шероховатость осажденного покрытия перед началом эксперимента проводили аналогичные измерения до электроосаждения (то есть поверхностей, полученных после никелирования).

Измерения микротвердости поверхности с помощью микротвердомера (ПМТЗ, Россия) проводили в тех же точках, в которых измеряли шероховатость поверхности (Ra).

Подобные методы анализа процессов позволяли в одном эксперименте зафиксировать влияние различных плотностей тока. При этом все значения параметров электроосаждения или свойств поверхности, представленные ниже, приведены относительно плотности тока первичного распределения.

Результаты и их обсуждение

Микрораспределение скоростей осаждения. Влияние гидродинамики на шероховатость поверхности. Результаты исследования влияния гидродинамики представлены на рис. 2 в виде зависимости Ra от плотности тока первичного распределения. Там же приведены значения шероховатости исходной поверхности, поскольку очевидно, что шероховатость электроосажденных слоев может быть наследственной, то есть определяется, в частности, и исходной шероховатостью. Полученные результаты показывают отсутствие влияния гидродинамики на Ra . В то же время очевидно влияние плотности тока.

Минимальное значение шероховатости достигается при плотностях тока 1–2 А/дм². Как показано в [9], именно в этой области плотностей тока наблюдаются концентрационные ограничения скорости процесса при электроосаждении из исследуемого электролита. Там же показано, что электроосаждение таких покрытий является диффузионно-кинетическим процессом, а основное влияние на соотношение компонентов в сплаве оказывает изменение потенциала электрода. Качественно закономерности, отмеченные в [9], проявляются в формировании шероховатости поверхности (как результат микрораспределения скоростей осаждения). Видно также, что шероховатость электроосажденных поверхностей, как правило, превышает шероховатость исходных.

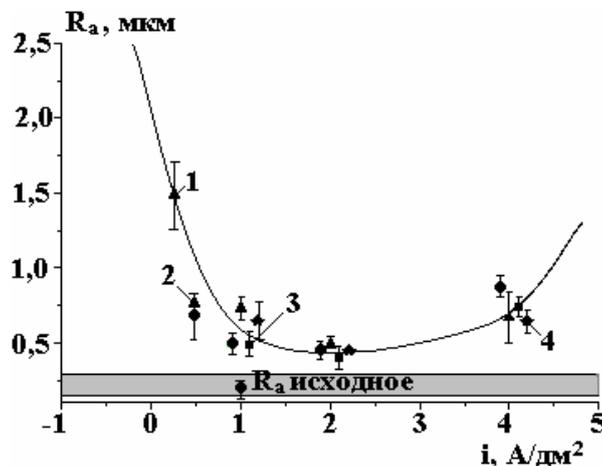


Рис. 2. Влияние плотности тока первичного распределения на шероховатость поверхностей Co-W покрытий, полученных при числах Рейнольдса: 0 (1), 950 (2), 1490 (3), 2950 (4)

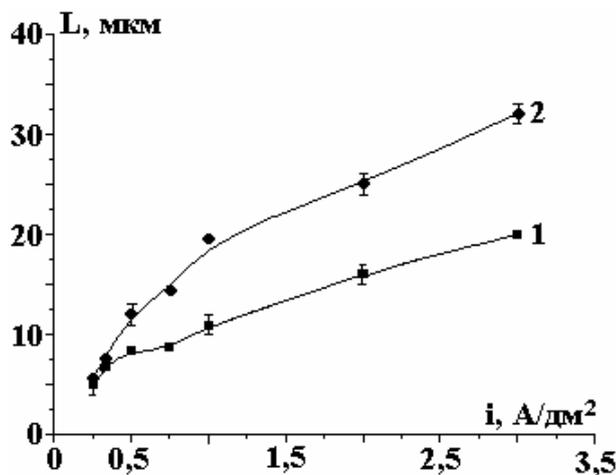


Рис. 3. Влияние локальной плотности тока первичного распределения в ячейке Хулла с ВЦЭ на толщину покрытия при скоростях вращения ВЦЭ (об/мин) 0 (1), 410 (2) и средней плотности тока 1 А/дм²

Влияние гидродинамических условий на скорость осаждения. Скорость перемешивания влияет не только на плотность тока, как это следует из [8, 9], но и на толщину получаемых покрытий (рис. 3), то есть на скорость осаждения. Причем при низких плотностях тока подобное влияние отсутствует, а при повышении плотности тока оно возрастает (рис. 3). Очевидно, что наблюдаемое влияние включает в себя влияние также и на выход по току (рис. 4). В отличие от результатов, приведенных на рис. 3, на котором представлены локальные изменения толщин покрытий, изменения выхода по току (рис. 4) представляют собой изменения средних значений по всей поверхности. Характер влияния гидродинамики при этом таков, что влияние на выход по току наблюдается только в области относительно низких скоростей перемешивания, причем максимальные значения выхода по току наблюдаются при средних значениях плотности тока (1 А/дм²). Учитывая также результаты, полученные в [9], можно считать, что определяющую роль в увеличении скорости осаждения и толщины осажденного слоя при фиксированной величине пропущенного заряда играет увеличение выхода по току в условиях интенсификации гидродинамического режима осаждения.

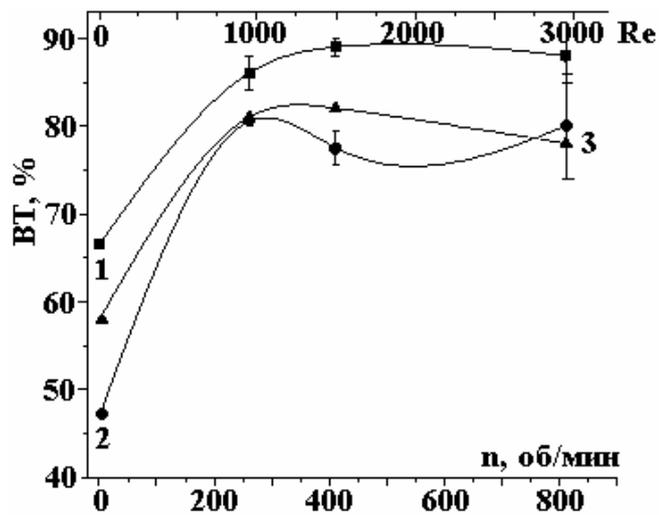


Рис. 4. Зависимость выхода по току (BT) от скорости вращения ВЦЭ (числа Re) для различных средних плотностей тока, A/dm^2 : 1(1), 2(2), 0,5(3) в ячейке Хулла с ВЦЭ

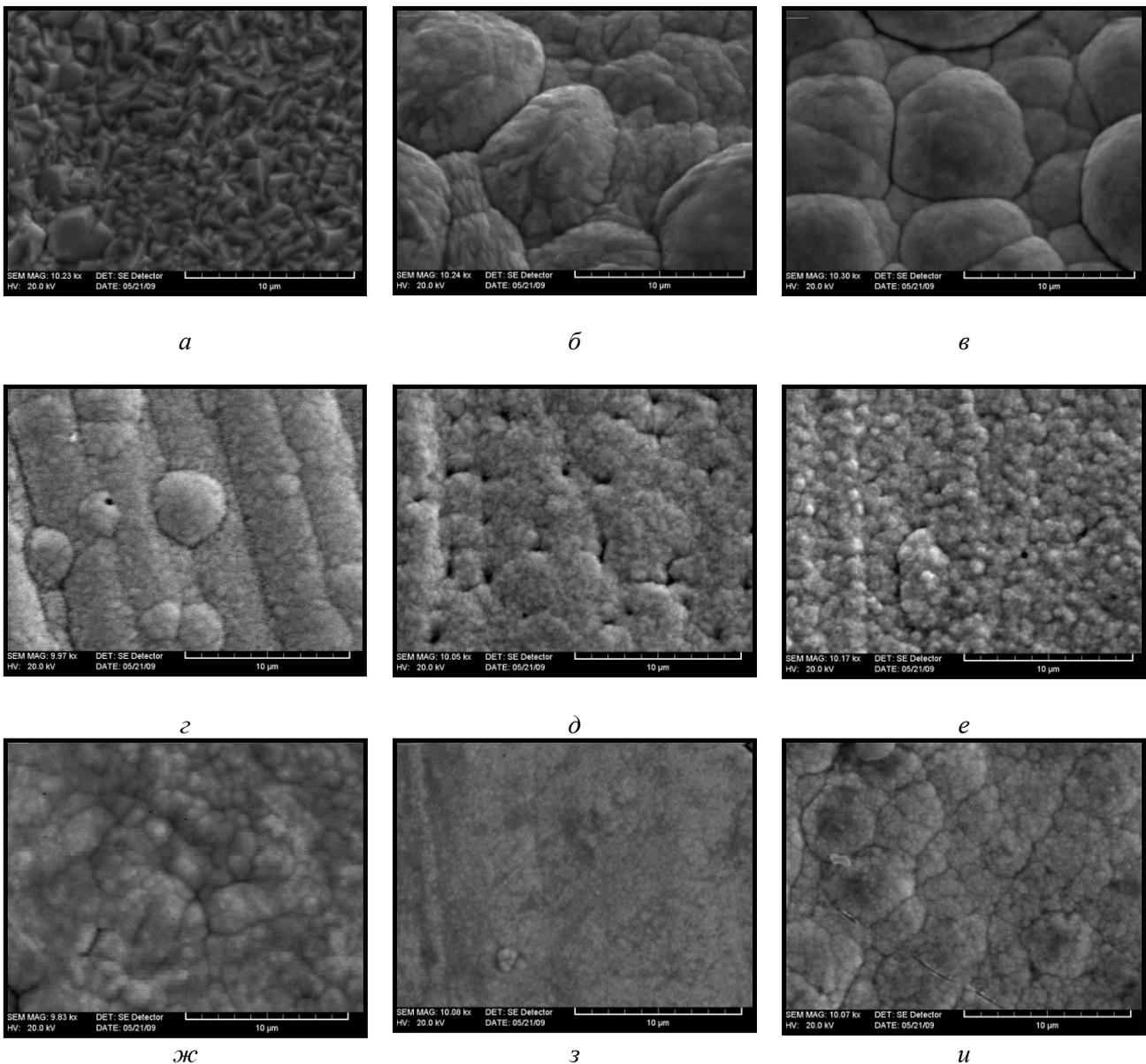


Рис. 5. Морфология поверхностей, полученных при средних плотностях тока (A/dm^2) 0,5 (а, б, в), 1,0 (г, д, е), 2,0 (ж, з, и), $Re = 0$ и значениях x/h : 0,1 (в, е, и), 0,37 (б, д, з), 0,91 (а, г, ж)

Гидродинамические условия и морфология покрытий. Как следует из результатов, представленных в [9], диффузионный контроль (влияние скорости перемешивания) определяет кинетику осаждения только при достаточно высоких потенциалах и плотностях тока ($1-2 \text{ A/дм}^2$). Это в свою очередь приводит к тому, что гидродинамические условия осаждения влияют на морфологию покрытий (рис. 5, 6). В общем случае перемешивание приводит к образованию более мелкокристаллических поверхностей. Следует отметить также, что при увеличении плотности тока (потенциала) поверхности с менее выраженной кристаллическостью образуются при средних плотностях тока (рис. 5, 6).

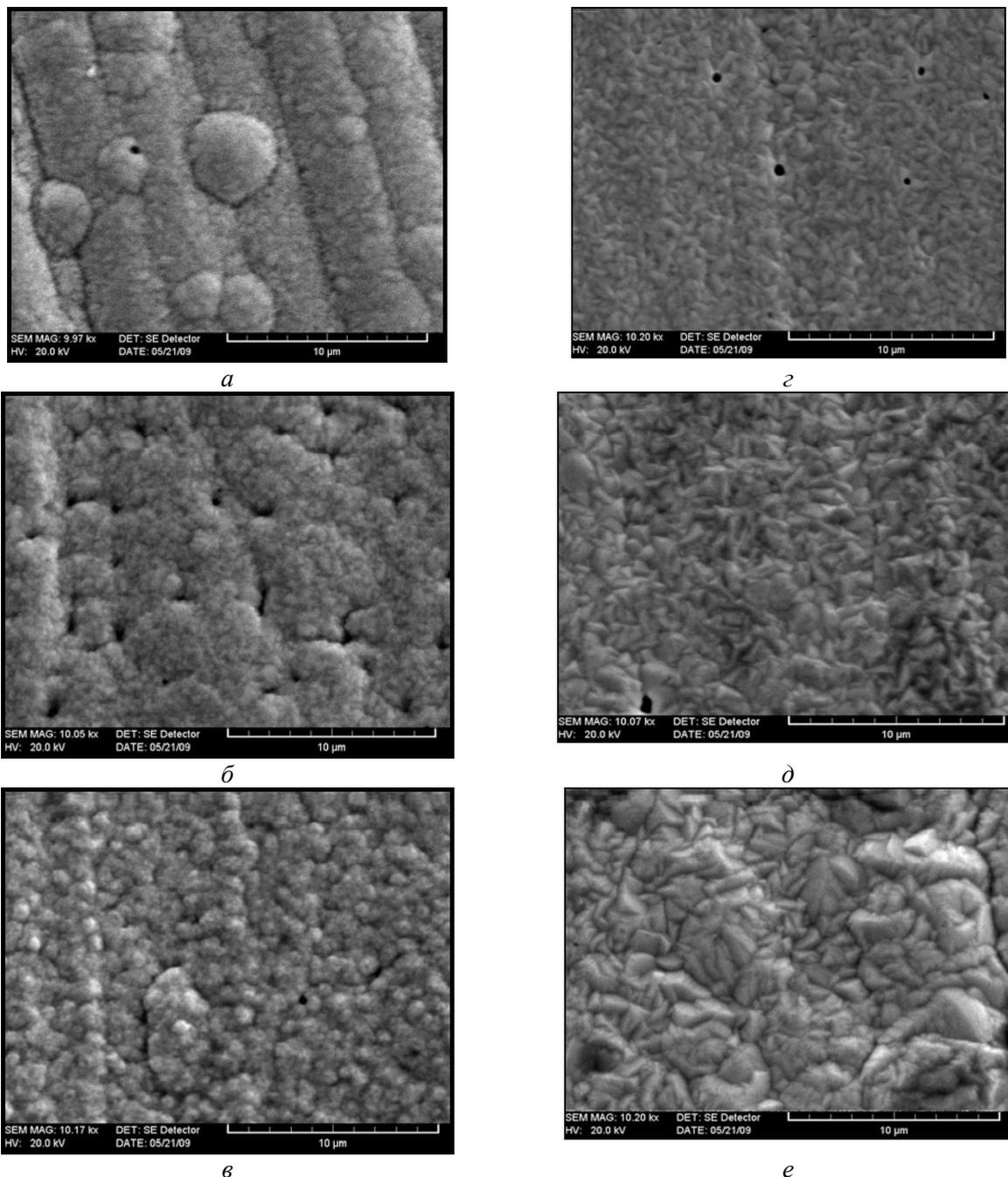


Рис. 6. Влияние скорости перемешивания на морфологию поверхности при $i_{cp}=1 \text{ A/дм}^2$, $Re=0$ (а, б, в), $Re = 1500$ (г, д, е) и $x/h = 0,1$ (в, е), $0,37$ (б, д) и $0,91$ (а, г)

Гидродинамические условия осаждения и состав покрытий. Как отмечалось ранее (см. [9], рис. 1), на размер зерна (характерный размер кристаллитов) сильное влияние оказывает содержание W в покрытии. Результаты локального EDX-анализа, представленные на рис.7, показывают комплексное влияние гидродинамики на соотношение вольфрама и кобальта. При средней и высокой плотностях тока концентрация вольфрама максимальна в опытах без перемешивания, а при более

низких плотностях тока максимум может наблюдаться при средних числах Рейнольдса. При $Re = 0$ содержание вольфрама растет при увеличении плотности тока, а при высоких числах Рейнольдса падает (рис. 8).

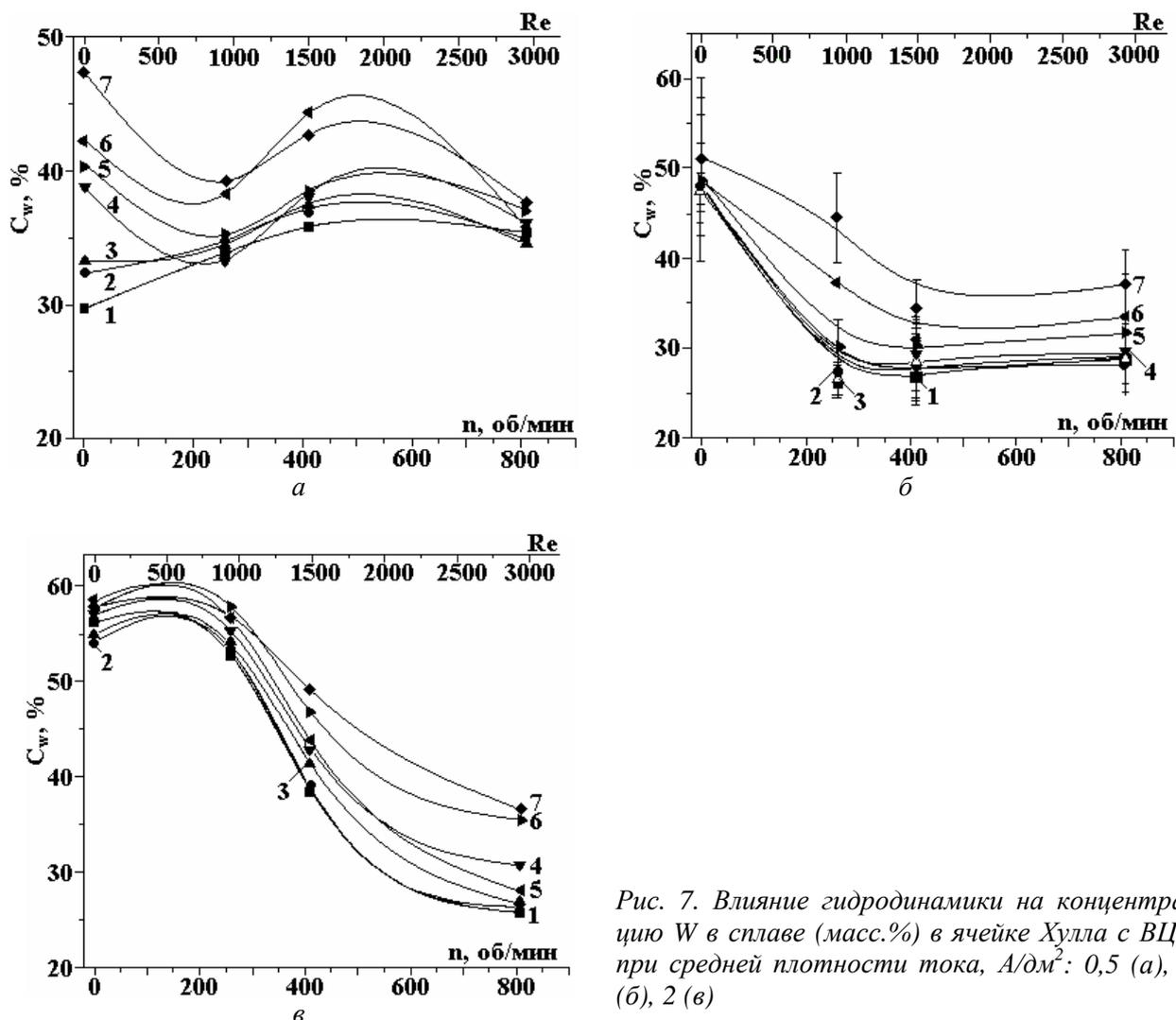


Рис. 7. Влияние гидродинамики на концентрацию W в сплаве (масс.%) в ячейке Хулла с ВЦЭ при средней плотности тока, A/dm^2 : 0,5 (а), 1 (б), 2 (в)

Большое значение имеет распределение концентрации элементов по поверхности и влияние плотности тока на закономерности подобного распределения. Оно различно при наличии и отсутствии перемешивания. При низкой плотности тока и неподвижном электроде распределение максимально неоднородно (рис. 7,а). Концентрация W максимальна при высоких i .

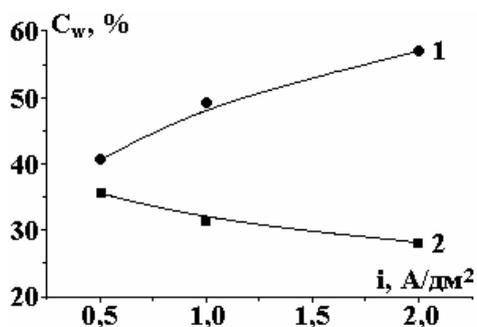


Рис. 8. Влияние средней плотности тока на концентрацию W в сплаве (масс.%) при $Re 0$ (1) и $Re 2950$ (2)

При высоких же скоростях перемешивания наблюдается обратная картина. И в этом случае максимальная концентрация W отмечается при более высоких плотностях тока, но при этом и более высокой является неоднородность распределения концентрации (рис. 7,б,в). Очевидно, что наилуч-

шими показателями являются получаемые при средней плотности тока 2 А/дм^2 (рис. 7, в). В этих условиях: а) максимальна концентрация W ; б) максимальна однородность его распределения; в) скорость перемешивания практически не влияет ни на концентрацию вольфрама, ни на ее распределение (при относительно низких числах $Re < 1000$).

Рассеивающая способность электролита. Основным показателем макрораспределения скоростей электрохимического осаждения является рассеивающая способность (РС) электролита. Результаты ее определения по вышеописанной методике с использованием ячейки Хулла с ВЦЭ представлены на рис. 9.

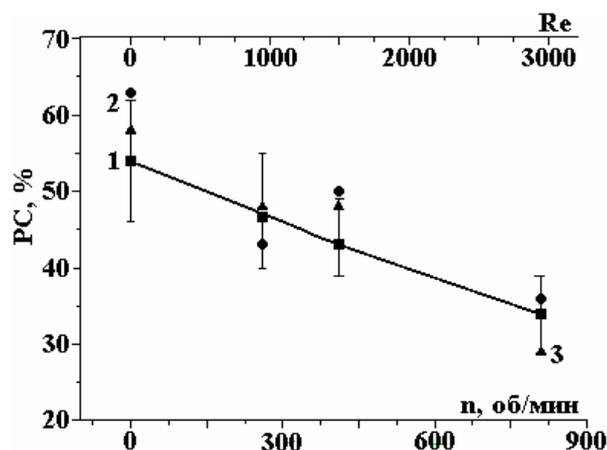


Рис. 9. Влияние гидродинамики на средние значения рассеивающей способности электролита (1), а также значения РС при средних плотностях тока, А/дм^2 : 0,5 (2) и 2 (3)

На этом рисунке приведены как средние значения РС, полученные при различных средних плотностях тока, так и значения для самой высокой и самой низкой из использованных плотностей тока. Видно, что зависимость от плотности тока практически отсутствует, в то время как зависимость от скорости вращения (чисел Рейнольдса) имеет место. Причем равномерность распределения скоростей осаждения (то есть РС) уменьшается с ростом скорости перемешивания. Подобная зависимость следует, например, из результатов, приведенных на рис.3. Видно, что при низких плотностях тока влияние гидродинамики практически отсутствует, а при высоких оно есть. Следствием этого эффекта и является увеличение неравномерности распределения скоростей осаждения при увеличении интенсивности массопереноса.

Микротвердость покрытий. Комплексное влияние электрических и гидродинамических режимов осаждения на состав и структуру образующихся покрытий в конечном итоге определяет их функциональные свойства. Одно из важных показателей – микротвердость поверхности, зависимость которой от плотности тока и гидродинамических режимов показана на рис. 10.

Результаты, представленные на этом графике, получены при одной средней плотности тока – 1 А/дм^2 . Однако локальные измерения в соответствующих точках по высоте цилиндра позволяют кривую 1 отнести к плотности тока 2 А/дм^2 , а 3 – к плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$. Видно, что влияние гидродинамики имеет место и в этом случае, причем самые низкие значения микротвердости наблюдаются при самых низких плотностях тока. Максимальная же микротвердость достигается при средних числах Рейнольдса и плотности тока 2 А/дм^2 . Сопоставление с результатами элементного анализа (рис. 7) показывает, что именно при этих условиях наблюдается максимальная концентрация вольфрама в покрытии.

Поскольку результаты, представленные на рис. 10, получены только при одной средней плотности тока, они свидетельствуют об общей закономерности, но не позволяют сделать заключение о максимально возможных показателях. Однако они наглядно утверждают, что: а) увеличение плотности тока (потенциала) приводит к росту микротвердости; б) наблюдается корреляция между концентрацией вольфрама в покрытии и увеличением его микротвердости (ср. рис. 7 и 10); в) интенсификация гидродинамических потоков, снижая концентрацию вольфрама в покрытии (рис. 7), приводит в общем случае к снижению микротвердости (рис. 10); г) незначительная интенсификация гидродинамического режима при сохранении достаточно высокой концентрации вольфрама в покрытии может приводить к увеличению микротвердости (ср. результаты на рис. 7, в в интервале чисел Re 0–1000 и данные по микротвердости в этом же интервале чисел Re на рис. 10).

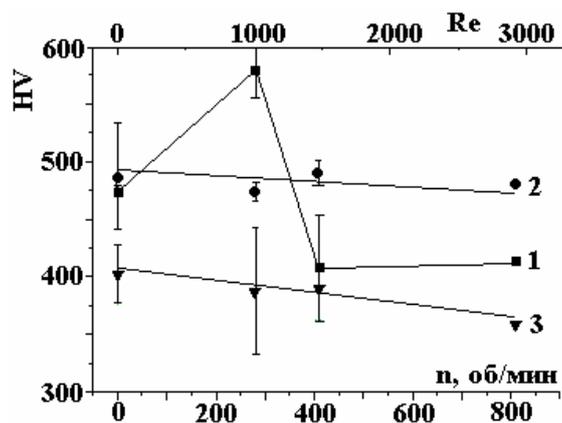


Рис. 10. Влияние гидродинамики на микротвердость (кг/мм^2) Co-W покрытий для плотностей первичного распределения тока, А/дм^2 : 1 – 2, 2 – 1, 3 – 0,5

Заключение

Результаты проведенного исследования демонстрируют роль гидродинамических условий в формировании электролитических кобальт-вольфрамовых покрытий, получаемых из цитратных электролитов. Они свидетельствуют о том, что многие функциональные свойства зависят, прежде всего, от состава сплава, который в свою очередь определяется гидродинамическими условиями. Однако увеличение скорости гидродинамических потоков, как правило, снижает концентрацию вольфрама в покрытии, а следовательно, негативно сказывается на ряде свойств. Одна из возможных причин состоит, видимо, в том, что гидродинамика влияет на скорость восстановления кобальта (см., например, [8, 9]), а следовательно, уменьшает концентрацию вольфрама в покрытии.

Показано, что гидродинамические условия практически не влияют на шероховатость поверхности. Факт очень важный для разработки научных основ технологии получения таких покрытий. Обнаружено влияние гидродинамики на рассеивающую способность электролита. Следует отметить, что применительно к решению задач настоящей работы это оказалось возможным благодаря разработке ранее предложенного метода определения РС в контролируемых гидродинамических условиях [13, 15].

Особенности распределения состава покрытий в зависимости от скорости осаждения и гидродинамических условий таковы, что при низких плотностях тока в отсутствие перемешивания наблюдается наибольшая неоднородность состава. Повышение плотности тока приводит к повышению однородности распределения состава, но только при неподвижном электроде. При перемешивании не только снижается концентрация W, но и увеличивается неоднородность его распределения по поверхности (а следовательно, увеличивается неоднородность свойств). В то же время при определенных (оптимальных) режимах осаждения (плотность тока, гидродинамические условия) возможна высокая однородность распределения состава покрытия при высокой концентрации вольфрама, а также высокая скорость осаждения.

Следует также отметить, что результаты проведенного исследования относятся к строго определенному составу электролита, изменение которого может сильно изменить оценку влияния гидродинамических факторов. Однако общие закономерности микро- и макрораспределения скоростей осаждения, состава и свойств покрытий должны сохраниться.

Авторы выражают благодарность студентке ПГУ им. Т.Г.Шевченко И.Ю. Толмачевой за помощь при выполнении экспериментальной части работы.

Финансирование работы осуществлялось в рамках государственных программ Республики Молдова “Электрофизикохимические 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. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.L., Cheng M.K. Friction and Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt and cobalt-Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium // Wear. 2009. V. 267. P. 934–943.

2. *Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikumar A., Celis J.-P.* Tribological Behaviour of Electrodeposited Cobalt – Tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters // *Trans. Inst. Metal Finish.* 2008. V.86. P. 301–307.
3. *Tsyntsaru N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelnikova S., Belevsky S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V.* Tribological and Corrosion Properties of Electrochemical Coatings on the Base of Cobalt and Iron Superalloys // *Powder Metallurgy and Metals Ceramics.* 2009. № 7/8. P. 66–78.
4. *Tsyntsaru N., Cesiulis H., Bobanova J., Croitoru D., Dikumar A., Celis J.P.* Electrodeposition and Tribological Characterization of Nanostructured Co-W and Fe-W Alloys // *Proceedings of the Intern. Conference BALTTTRIB'2009.* Kaunas, 18-20 November 2009. P. 205–209.
5. *Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva Yu., Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikumar A.* Pulse Electrodeposition of Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte on Steel, its Corrosion Characteristics // *Physico-Chemical Mechanics of Materials.* 2007. № 6. P.80–90.
6. *Цынцару Н.И., Белевский С.С., Володина Г.Ф., Берсирова О.Л., Японцева Ю.С., Кублановский В.С., Дикусар А.И.* Состав, структура и коррозионные свойства покрытий из сплавов Co-W, электроосажденных на постоянном токе // *Электронная обработка материалов.* 2007. № 5. С. 9–15.
7. *Silkin S.A., Belevskii S.S., Tsyntsaru N.I., Shul'man A.I., Shchuplyakov A.N., Dikumar A.I.* Influence of Long-Term Operation of Electrolytes on the Composition? Morphology and Mechanical Properties of Surface Produced at Deposition of Co-W Coatings from Citrate Solutions // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. № 1. P. 1–12.
8. *Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I.* Electrodeposition of Nanocrystalline Co-W Coatings from Citrate Electrolytes under Conditions of Controlled Hydrodynamics: Part 1. Co Electrodeposition // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V.45 (6). P. 446–454.
9. *Белевский С.С., Цынцару Н.И., Дикусар А.И.* Электроосаждение нанокристаллических Co-W покрытий из цитратных электролитов в контролируемых гидродинамических условиях. 2. Скорость осаждения и состав покрытий // *Электронная обработка материалов.* 2010. № 2. С. 9–18.
10. *Силкин С.А., Тиньков О.В., Петренко В.И., Цынцару Н.И., Дикусар А.И.* Электроосаждение сплавов Co-W: роль температуры // *Электронная обработка материалов.* 2006. № 4. С. 11–18.
11. *Podlaha E.J., Landolt D.* Induced Codeposition 1. Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. P. 885–892.
12. *Madore C., West A.C., Matlosz M., Landolt D.,* Design Consideration for a Cylinder Hull Cell with Forced Convection // *Electrochim. Acta.* 1992. V. 37. № 1. P. 69.
13. *Бобанова Ж.И., Ющенко С.П., Яковец И.В., Яхова Е.А., Дикусар А.И.* Определение рассеивающей (локализирующей) способности электролитов при электрохимической обработке с использованием ячейки Хуллы с вращающимся цилиндрическим электродом // *Электронная обработка материалов.* 2000. № 6. С. 4-15.
14. *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.
15. *Бобанова Ж.И., Ющенко С.П., Яковец И.В., Дикусар А.И.* Рассеивающая способность сернокислого электролита меднения при интенсивных режимах электроосаждения // *Электрохимия.* 2005. Т.41. № 1. С. 91–96.

Поступила 09.12.09

Summary

By means of the Hull cell with a rotating cylindrical electrode (RCE) influence of hydrodynamic conditions on plating rate and its micro- and macro-distributions, structure and microhardness of the CoW coatings deposited from citrate electrolyte with cobalt sulphate (0,2 mol/l), sodium tungstate (0,2 mol/l) at pH = 6,7 and solution temperature 60°C in the range of Re numbers 0-3000 was investigated. It is shown, that hydrodynamic conditions of deposition practically do not influence a surface roughness, but influence on electrolyte throwing power. Correlation between hydrodynamic conditions, deposition rate (as the sequence of current efficiency increase) and structure of coatings, and also their distribution on a surface is established. It is shown, that at certain modes of process at high deposition rates high uniformity of covering structure with the high content of tungsten can be reached. The maximum surface microhardness is reached under the same conditions.