

Д.З. Грабко, А.И. Дикусар, В.И. Петренко, Е.Е. Харя, О.А. Шикимака

### МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Co-W, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ОСАЖДЕНИИ В ИМПУЛЬСНЫХ УСЛОВИЯХ

*Институт прикладной физики АН М,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

#### **Введение**

В последние годы ведется интенсивный поиск новых экологически чистых функциональных и декоративных покрытий с целью замены хромовых, широко применяемых в настоящее время в промышленности. Такая проблема обусловлена необходимостью исключить экологически вредное производство, применяемое для получения хромовых покрытий, несмотря на то, что они удовлетворяют многим эксплуатационным требованиям [1–3].

Одними из претендентов на подобную замену выступают покрытия из сплавов кобальт-вольфрам. Такие сплавы потенциально могут обладать высокой твердостью, отличной сопротивляемостью к износу и низким коэффициентом трения [1–4]. В ряде работ [3–10] отмечалось, что посредством электроосаждения можно получать на мягкой стали аморфные и нанокристаллические покрытия сплавов Co-W как чистые, так и содержащие примеси бора и железа. Последующий отжиг позволяет существенно повысить твердость покрытий благодаря протекающим при этом рекристаллизационным процессам.

В [11] показано, что одним из методов достижения улучшенных механических и эксплуатационных свойств покрытий может быть применение импульсных режимов электролиза. Известно, что использование импульсных условий электроосаждения позволяет управлять составом и структурой сплавов [12]. Настоящая работа посвящена установлению взаимосвязей между условиями импульсного электрохимического осаждения сплавов Co-W, составом и структурой получаемых слоев, а также микромеханическими свойствами получаемых покрытий.

#### **Методика эксперимента**

**Условия электроосаждения.** Электролитические покрытия осаждали из цитратного электролита (использованного, в частности, в [9, 10]) следующего состава, моль/л:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 0,05;  $\text{CoSO}_4$  – 0,2;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (лимонная кислота) – 0,04;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (цитрат натрия) – 0,25. Было показано [9], что оптимальными условиями получения аморфных покрытий с высоким содержанием вольфрама в сплаве (а именно это, как правило, является целью получения таких слоев, поскольку при повышении содержания вольфрама улучшаются его эксплуатационные свойства, в частности микротвердость) из этого электролита достигались при  $T = 25^\circ\text{C}$  и плотности тока, равной  $3 \text{ A/дм}^2$ . В процессе электроосаждения Co-W важную роль играет буферирование приэлектродного слоя, для чего в электролит вводили борную кислоту в концентрации 0,65 моль/л. [13]. В настоящей работе использовали электролит указанного выше состава с добавкой борной кислоты. Электролит готовили путем растворения сульфата кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), вольфрамата натрия ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), лимонной кислоты и цитрата натрия в дистиллированной воде с последующим добавлением в раствор борной кислоты до общей ее концентрации 40 г/л.

Осаждение проводили на стеклотекстолитовые диски, покрытые медной фольгой толщиной 105 мкм, которые устанавливали в специальном держателе и закрепляли зажимной гайкой. Использовали образцы двух вариантов: в “макрварианте” с общей поверхностью открытого круглого участка образца  $0,785 \text{ см}^2$  (диаметр  $\sim 10 \text{ мм}$ ) и в “микрварианте” с активным участком на поверхности диска с площадью  $0,031 \text{ см}^2$ . В последнем случае вся поверхность, за исключением отверстия диаметром

~ 2 мм, была изолирована полихлорвиниловой самоклеющейся пленкой толщиной ~ 95 мкм. Использование микрообразцов в настоящем исследовании диктовалось необходимостью проверки режимов электролиза применительно к получению миниатюрных деталей, которые применяются в микроэлектронике. Образцы закреплялись в специальном держателе, который устанавливали в электрохимической ячейке. Методика осаждения была аналогична описанной в [10, 13]. Осаждение осуществляли в стационарных условиях (в сосуде с неподвижным электролитом) при комнатной температуре (~ 25°C). Электролит общим объемом 250 мл слабо перемешивался магнитной мешалкой. В качестве анода использовали графитовые стержни. Анодное и катодное пространства не разделялись. Подготовку образцов перед нанесением Co–W сплавов проводили по общепринятым методикам [14].

Как указано выше, оптимальная величина плотности тока при осаждении из указанного электролита без добавки борной кислоты равна 3 А/дм<sup>2</sup>. В настоящем исследовании осаждение проводили на прямоугольном униполярном импульсном токе с такой же средней плотностью тока – 3 А/дм<sup>2</sup>. Параметры импульсного тока задавали с помощью потенциостата ПИ-50-1. Скважность импульса (отношение общего времени длительности импульса  $\tau_n$  и паузы  $\tau_p$  к длительности импульса) во всех случаях равнялась 3, а частота изменялась в диапазоне примерно трех порядков величины – от 0,67 до 333 Гц. Общее время осаждения во всех случаях составляло 20 мин. Режимы осаждения и характеристики образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия электроосаждения, состав и микромеханические свойства исследованных образцов

№	$f$ , Гц	$C_{W+Co}$ , масс. %	$C_W$ , масс. %	$H_V$ , кг/мм <sup>2</sup>	$H_s$ , кг/мм <sup>2</sup>
1	0,67	93,6±0,5	18,5±0,9	590/526	-/105
2	0,67*	-	-	622/-	-/-
3	3,33	95,4±1,2	21,3±2,1	-/404	-/194
4	3,33*	92,4±0,5	19,0±0,2	685/-	-/-
5	6,7	93,5±1,7	20,8±1,5	-/325	-/-
6	33,3	91,6±2,7	15,3±0,4	-/464	-/132
7	66,7	91,6±0,8	23,2±	-/536	-/203
8	333	92,8±0,7	22,4±1,5	-/401	-/203
9	333*	90,0±1,0	13,0±0,4	-/511	-/-

Примечание. \* Приведены данные для микрообразцов. В числителе и знаменателе дроби указаны значения микротвердости образца до и после полировки соответственно.

При осаждении в условиях макроварианта определяли выход металла по току весовым методом с учетом общего увеличения массы образца при прохождении  $Q = 3600$  Кл/дм<sup>2</sup> (при этом не делалась поправка на увеличение массы осадка за счет включения “органической” фазы, соосаждаемой вместе со сплавом, что не сказывалось на принципиальных выводах вследствие малости атомных весов легких элементов, входящих в указанную фазу). Расчет осуществляли исходя из электрохимического эквивалента сплава – 0,311 мг/Кл, среднего для всех возможных его составов. Возможная ошибка при этом не превышает 1%. В случае осаждения в микроварианте (при таком же количестве электричества) среднюю толщину покрытия определяли с помощью металлографического микроскопа, поскольку при малых размерах образца ошибка при взвешивании оказывается слишком велика.

**Анализ состава и исследование морфологии покрытия.** Химический состав полученных образцов исследовали методом спектроскопии энергетически рассеянных рентгеновских лучей (EDX spectroscopy) с использованием анализатора INCA Energy .

Идентификация микроструктуры и морфологии поверхности была выполнена с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega Tescan, оптических микроскопов Amplival, Neophot и интерферометра МИИ-4.

Микромеханические параметры (микротвердость по вдавливанию  $H_V$  и склерометрическую микротвердость  $H_s$ ) определяли на микротвердомере ПМТ-3. Нагрузки  $P$ , приложенные к алмазному индентору Виккерса, варьировали в пределах 0,1–0,5 Н. Испытания проводили при комнатной температуре. Значения микротвердости определяли, применяя известные формулы [15]. Для квазистатического вдавливания  $H_V = 1854P/d^2$ ; для склерометрических испытаний (метод царапания) –  $H_s = 1000P/a^2$ , где  $d$  – диагональ отпечатка, мкм;  $a$  – ширина царапины, мкм. Окончательные значения микротвердости для каждой конкретной нагрузки оценивались как среднее от измерения 10–15 отпечатков (в зависимости от разброса данных) либо 5 царапин.

В некоторых случаях с целью получения четких, хорошо сформированных отпечатков перед измерением микротвердости поверхность образцов полировали оксидом хрома (порошок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с размером зерна  $< 2$  мкм) для устранения неровностей и создания гладкой, ровной поверхности. Для сравнения на нескольких образцах предварительно была измерена микротвердость исходной поверхности непосредственно после осаждения Co-W покрытий и после полировки.

### Результаты и обсуждение

**Влияние параметров импульсного тока на скорость осаждения, состав и морфологию покрытия.** Как видно на рис. 1, средняя толщина покрытия при  $Q_{cp} = \text{const}$  растет с увеличением частоты импульсного тока, что объясняется ростом выхода металла по току. Однако наибольшее значение выхода по току (ВТ), определенное при максимальной частоте (с длительностью импульса  $\tau_{и} = 1$  мс), практически не превышало среднее значение ( $\sim 78\%$ ), полученное при осаждении в этом же электролите на постоянном токе [13]. Видно, что скорость осаждения и ВТ при осаждении на микро- и макрообразцы качественно не отличаются, но увеличиваются с частотой импульсного тока. Толщина покрытия изменялась по поверхности образца: большая толщина была на некотором удалении от центра, а на краевых участках снова уменьшалась, что связано с распределением тока по поверхности образца и краевыми эффектами вблизи корпуса держателя.

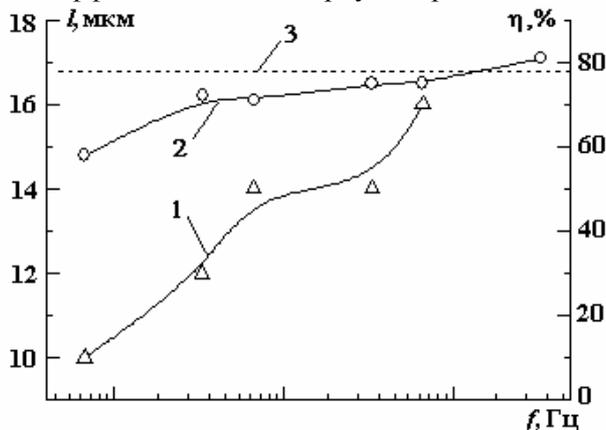


Рис. 1. Изменение средней толщины покрытия (1) и выхода металла по току (2) в зависимости от частоты импульсного тока. Горизонтальной линией (3) показана величина выхода по току при осаждении на постоянной плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$

Однако содержание вольфрама в покрытиях, полученных по разным вариантам, значительно различается при частотах больше 30 Гц (рис. 2). При высокой частоте содержание вольфрама в микрообразцах существенно ниже. Следует отметить, что на рис. 2 приведены средние значения, но разброс частных значений может достигать  $\sim 10\%$  по среднеквадратичному отклонению (табл. 1).

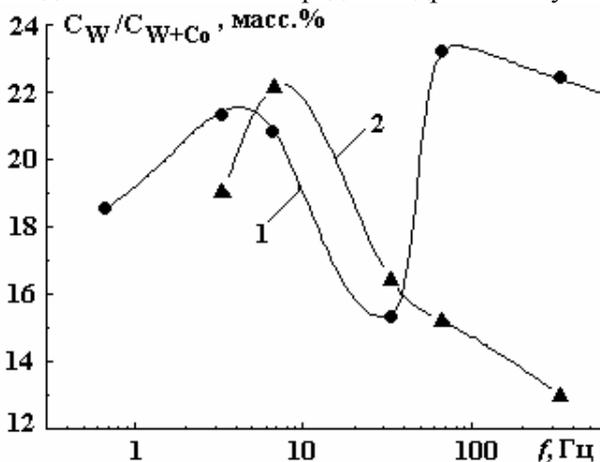


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации вольфрама в покрытии от частоты импульсного тока на макро- (1) и микрообразцах (2)

При обработке с частотой менее 30 Гц средние значения концентрации вольфрама в образцах, полученных двумя способами, были близки (рис. 2). Однако отклонения, наблюдаемые при высоких частотах, свидетельствуют о том, насколько чувствительным к тонким изменениям параметров процесса является способ электрохимического получения сплавов заданного состава. Небольшие изме-

нения условий приводят к значительным изменениям в составе и свойствах покрытия из таких сплавов.

Морфология поверхности образцов характеризуется как общими, так и отличительными признаками. Общим признаком для всех образцов было появление мозаичной картины на поверхности пленок, напоминающей зеренную структуру поликристаллических материалов (рис. 3).

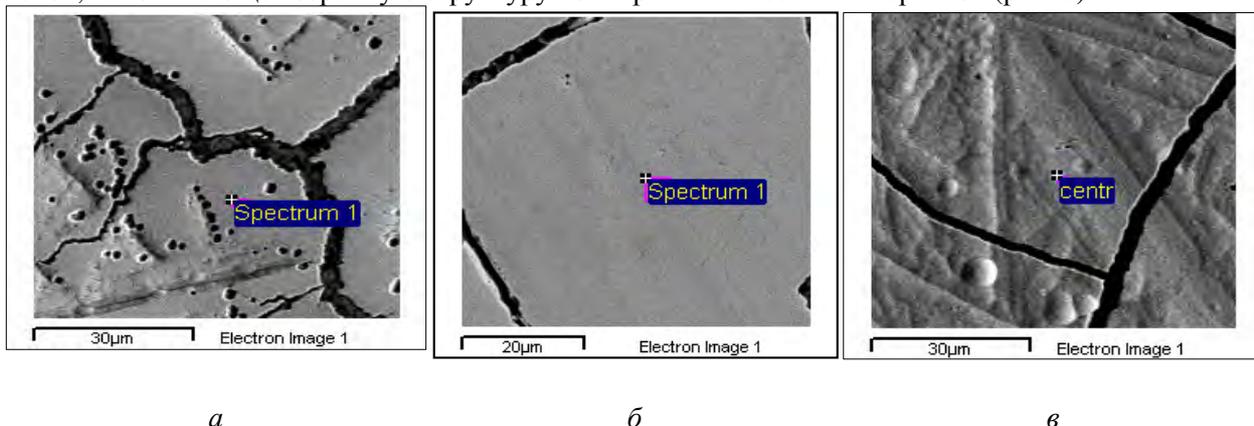


Рис. 3. Морфология поверхности, наблюдаемой в растровом электронном микроскопе, после осаждения при частоте 0,67 (а, б) и 333 Гц (в) на макро- (а, в) и микрообразцах (б)

Размеры ячеек мозаики колебались у разных образцов от 5–10 до 50–100 мкм. Аналогичная картина наблюдается и при исследовании с помощью оптического микроскопа. Очевидно, что границы между ячейками представляют собой разрывы нанесенных слоев, что свидетельствует о высокой трещиноватости получаемых покрытий.

Поверхность внутри ячеек имела различное строение. В одних случаях она была гладкой, без каких-либо неровностей (рис. 3,б), в других – наблюдались глобулы (полусферы) разного размера и разной плотности (рис. 3,а, в). Диаметр глобул менялся в пределах 1–25 мкм, а высота составляла примерно 1–6 мкм\*. Также отмечались образования полуцилиндрической формы произвольной ориентации (рис. 3,в), которые представляются ориентированным скоплением полусфер. Формирование подобной микроструктуры, по всей видимости, в определенной степени вызвано рельефом поверхности медной фольги, на которую осаждалась пленка, поскольку подобная картина наблюдается и на исходной поверхности образца. Неизотропность, разноориентированность кристаллитов подложки приводит к локальным скоплениям дефектов и преимущественному росту осадка на этих участках.

После незначительного удаления поверхностного слоя покрытия его поверхность меняла свой вид. Мозаичные границы по-прежнему оставались, в то время как внутренняя поверхность претерпевала изменение (рис. 4, 5). Вершины образований полуцилиндрической формы и глобул сошлифовывались, и на поверхности оставались протяженные (рис. 4) или круглые (рис. 4,б и 5), вместо глобул – площадки. Эти микрофотографии поверхности, полученные после механического полирования, свидетельствуют, что формирующиеся глобулы не являются полыми образованиями (рис. 5).

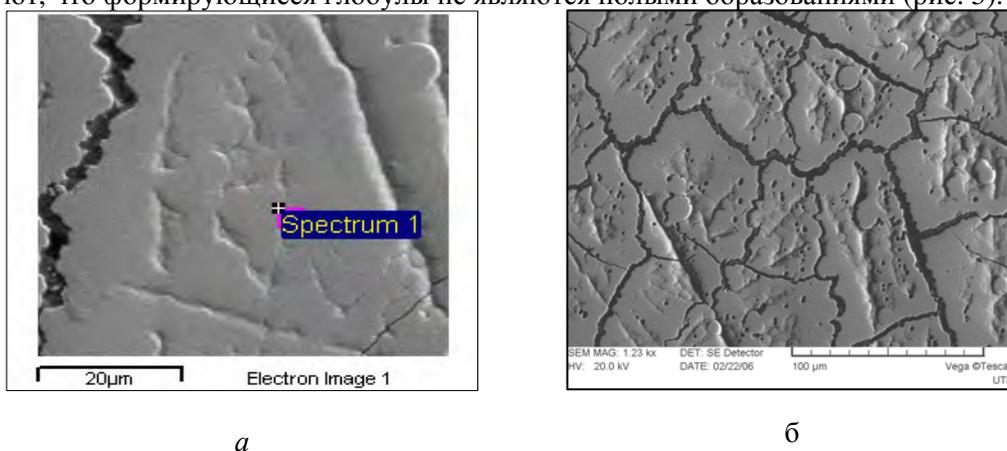


Рис. 4. Структура, выявляемая в растровом электронном микроскопе, после частичной полировки поверхности образцов, осажденных при частоте 33 (а) и 333 Гц (б) (макрообразец)

\*Вероятно, это является причиной завышения толщины осадков при измерениях с применением металлографического микроскопа.

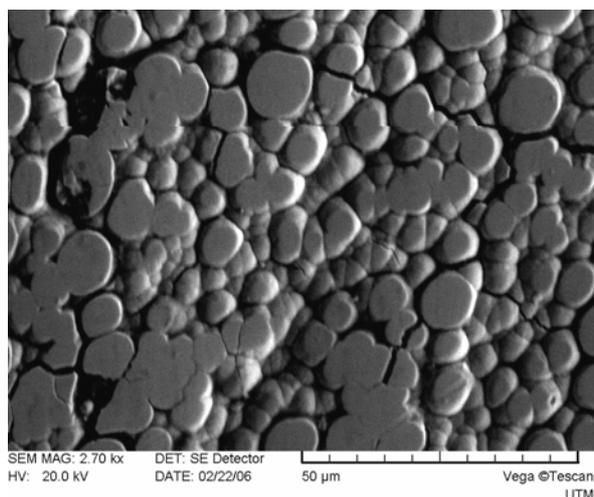


Рис. 5. Вид поверхности после частичной полировки образца с высокой плотностью глобул, полученного при осаждении с частотой импульсного тока 6,7 Гц

Из данных табл. 1 видно, что в состав получаемых осадков входит 90–95% кобальта и вольфрама, а остальная часть представляет собой “органическую” фазу. Зависимость общей концентрации углерода и кислорода в получаемых слоях от условий обработки приведена на рис. 6. Видно, что общая концентрация углерода и кислорода может достигать 36 ат. %. Кроме того, она изменяется от частоты, то есть от условий импульсной обработки.

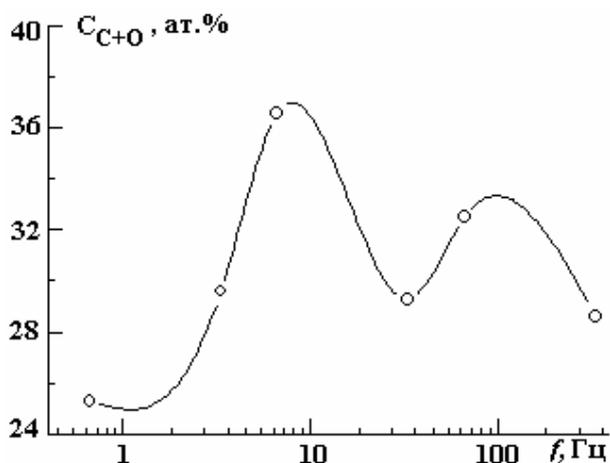


Рис. 6. Зависимость общей концентрации углерода и кислорода (“органической” фазы) в покрытии от частоты импульсного тока

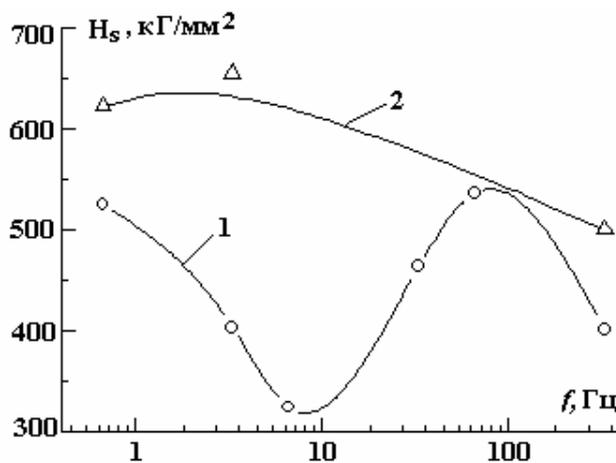


Рис. 7. Влияние частоты импульсного тока на микротвердость кобальт-вольфрамового покрытия на макро- (1) и микрообразцах (2)

#### О взаимосвязи состава, структуры получаемых слоев и их микромеханических свойств.

На рис. 7 представлены зависимости средних значений микротвердости (по вдавливанию) от параметров импульсного тока для двух условий осаждения: по микро- и макр вариантам. Видно, что во всех случаях значения  $H_v$  для микрообразца существенно выше. То есть прямой зависимости величины микротвердости от содержания вольфрама в сплаве нет. В то же время наблюдается ярко выраженная корреляция между концентрацией “примеси” – (C + O) и микротвердостью. Как следует из сопоставления данных для микрообразца, представленных на рис. 6 и 7, при увеличении концентрации углерода и кислорода в осадке микротвердость снижается и, наоборот, при ее снижении возрастает. Однако для самых низких значений  $H_v$  (регистрируемых, например, при  $f = 6,7$  Гц) она существенно выше, чем микротвердость подложки ( $H_v^{Cu} = 110$  кГ/мм<sup>2</sup>) и кобальта, и в большинстве случаев выше, чем микротвердость вольфрама и оксида кобальта, уступая лишь значениям микротвердости карбидов вольфрама (табл. 2). При этом следует подчеркнуть, что речь идет о значениях микротвердости покрытий после электроосаждения, не подвергнутых термообработке.

Видно также, что на величину  $H_v$  влияет структура электроосажденного слоя. Наименьшая микротвердость достигается, когда образуется глобулярная структура (рис. 5 и 7), но именно в этих условиях наблюдается и максимальная концентрация “органической” фазы в покрытии.

Таблица 2. Микротвердость Co и W, а также соединений на их основе [16]

Материал	Микротвердость $H_v$ , кГ/мм <sup>2</sup>
Co	130
W	350
Co-W	400-500
WC и W <sub>2</sub> C	1700 – 1800
CoO	380

Сравнение значений  $H_v$ , определенных на одном образце при разных условиях подготовки поверхности перед измерениями (табл. 1, рис. 7), показывает, что микротвердость изменяется незначительно (на ~11% для осадков, полученных при частоте тока 0,67 Гц), что существенно меньше различий, возникающих в результате изменения условий получения покрытий.

Представленные в табл. 1, а также на рис. 2 и 6 данные соответствуют составу, определенному непосредственно после электроосаждения пленок до полировки. Определение состава поверхностного слоя после полировки может давать другие значения концентраций компонентов, что в свою очередь влияет на получаемые значения микротвердости. Это лишний раз подтверждает известное положение, что в случае аморфных электроосажденных пленок, к которым относятся и изучаемые [9, 10], состав и механические свойства могут значительно различаться, поскольку такие пленки обладают заметной неоднородностью по составу и свойствам [17].

В табл. 3 показана взаимосвязь характерных значений  $H_v$  и химического состава пленок, полученных как непосредственно после электроосаждения, так и после полировки. Видно, что снижение доли металлической фазы – кобальта и вольфрама и повышение содержания углерода и кислорода приводят к существенному снижению микротвердости. Величина микротвердости по вдавливанию почти для всех образцов выше 400 кГ/мм<sup>2</sup>. Для некоторых из них  $H_v > 500$  кГ/мм<sup>2</sup>. Если сравним эти величины со значениями микротвердости кобальта и вольфрама (табл. 2), то заметим, что чистые металлы существенно мягче, чем их соединение (CoW). Кроме того, из литературных данных [16] следует, что соединение кобальта с кислородом (CoO) и соединение вольфрама с углеродом (WC и W<sub>2</sub>C) соответственно в ~3 и ~5 раз тверже чистых металлов.

Таблица 3. Взаимосвязь характерной величины микротвердости и химического состава кобальт-вольфрамовых электролитических осадков

№ п/п	Твердость $H_v$ , кГ/мм <sup>2</sup>	Химический состав, ат. %			
		Co	W	C	O
1	650-550	65-70	5-8	15-20	8-10
2	550-500	60-67	6-8	20-30	7-20
3	470-450	58-62	3-5	25-30	7-10
4	410-400	40-60	2-5	20-30	9-30
5	325-300	25-30	2-4	~50	~20

Анализ полученных значений склерометрической микротвердости  $H_s$  (при царапании под нагрузкой) показывает: а) она существенно ниже микротвердости, определенной по вдавливанию (табл. 1, рис. 8); б) существует ярко выраженная зависимость от концентрации вольфрама в сплаве (рис. 8). Определение склерометрической микротвердости имеет существенное значение для оценки трибологических свойств поверхности, так как царапина фактически представляет собой единичный акт динамического контакта неровностей на поверхности трущихся деталей. Высокие значения склерометрической микротвердости являются признаком хороших трибологических свойств материала. Кроме того, внешний вид царапин свидетельствует об адгезионных свойствах пленки, прочности ее контакта с подложкой. Царапины на исследованных образцах имеют пластичный вид, без хрупких разрушений и отколов пленки от подложки. Этот факт указывает на хорошие адгезионные свойства полученных кобальт-вольфрамовых покрытий.

Очевидно, что именно высокая концентрация вольфрама в слое должна обеспечивать наилучшие трибологические характеристики поверхности.

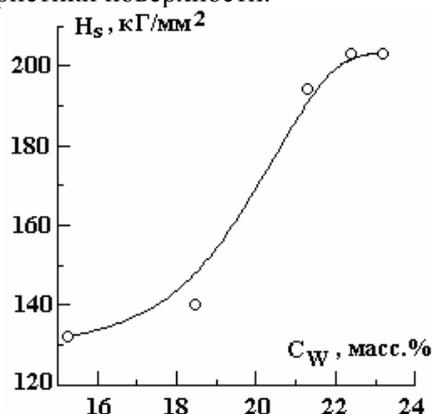


Рис. 8. Зависимость склерометрической микротвердости покрытия от концентрации вольфрама в сплаве

Полученные в работе результаты позволяют сделать следующие выводы.

Во-первых, поскольку EDX-спектроскопия показала присутствие четырех элементов (Co, W, C и O) во всех проанализированных образцах, то логично предположить, что осажденные сплавы представляют собой не просто твердый раствор Co-W, но могут включать и интерметаллические соединения (например, CoW или Co<sub>3</sub>W), а также наряду с этим и другие возможные соединения этих четырех элементов. Такими потенциально возможными соединениями могут быть карбиды вольфрама или оксиды кобальта и вольфрама. Учитывая, что карбиды и оксиды Co и W обладают высокой твердостью (табл. 2), можем предположить, что их возможное присутствие в полученном электролитическим способом сплаве будет способствовать упрочнению получаемого покрытия.

Во-вторых, если в процессе электрохимического осаждения, наряду с твердым раствором и интерметаллическими соединениями Co-W, образуются карбиды и окислы этих элементов, то направленное получение таких соединений – перспективный путь для дальнейшего упрочнения покрытий и улучшения других механических параметров, таких как износостойкость, коррозионная стойкость и др. При этом методом регулирования состава и структуры может быть применение импульсных режимов обработки, что следует из результатов настоящей работы.

В-третьих, наблюдаемое снижение микротвердости при росте содержания “органической” фазы в осадке явится серьезным ограничением для получения слоев с требуемыми механическими свойствами.

В работе [2] показано, что за счет увеличения в сплаве концентрации W повышается твердость покрытия, но при этом заметно увеличивается его хрупкость. Проведенные нами микромеханические испытания продемонстрировали высокую пластичность отпечатков и царапин. Это свидетельствует о том, что улучшение прочностных свойств Co-W покрытий в исследованном случае не сопровождается увеличением хрупкости пленок.

Полученные в настоящей работе составы и структуры покрытий не могут рассматриваться в качестве оптимальных, ни по концентрации компонентов в сплаве, ни по их механическим свойствам. Однако обнаруженные взаимосвязи между составом, структурой и механическими свойствами могут оказаться важными для отработки режимов получения покрытий из аморфных сплавов Co-W с заданными механическими свойствами. Следовательно, дальнейшая отработка режимов (в том числе и импульсных) электролитического осаждения кобальт-вольфрамовых сплавов, содержащих оптимальную концентрацию карбидов и окислов данных металлов для создания высококачественных во всех отношениях покрытий, представляется весьма актуальной.

### **Заключение**

В работе показана взаимосвязь импульсных условий получения электролитическим осаждением кобальт-вольфрамовых пленок на медную подложку из цитратного электролита, обычно используемого для получения аморфных сплавов, микроструктуры получаемых покрытий и их микромеханических свойств, определяемых методами микровдавливания и склерометрирования (царапанием). Установлено, что изменение условий электроосаждения (например, переход от осаждения на макрообразце к осаждению на микрообразце) приводит к существенным отклонениям как по составу слоя, так и по механическим свойствам. Показано, что состав, структура и механические свойства при одинаковой средней плотности тока (3 А/дм<sup>2</sup>) в сильной степени зависят от частоты используемого импульсного тока.

Обнаружена корреляция между содержанием в покрытиях “органической” составляющей – углерода и кислорода и микромеханическими свойствами: снижение микротвердости  $H_v$ , при увеличении содержания этих компонентов. Показано наличие корреляции между склерометрической микротвердостью, отражающей трибологические свойства поверхности, и концентрацией вольфрама в осажденном слое. Результаты исследования могут послужить основой для дальнейшего совершенствования режимов и электролитов для электроосаждения, обеспечивающих требуемые механические свойства поверхности.

Авторы выражают благодарность С.А. Силкину и О.В. Тинькову за помощь при выполнении работы.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке в рамках проекта INTAS-MOLDOVA (грант INTAS 05-104-7540), а также при поддержке Национального центра материаловедения Технического университета Молдовы (грант RESC – MR – 995).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Eskin S., Berkh O., Rogalsky G., Zahavi J. Co-W – alloys for Replacement of Convectional Hard Chromium // *Plating Surface Finishing*. 1998. V. 85. P. 79.
2. Shell J.D., Rechtsteiner M. Replacement of Chromium Electroplating Using Advanced Material Technologies on Gas Turbine Engine Components // *Plating Surface Finishing*. 2000. V. 87. P. 17.
3. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Sliding Wear Behaviour of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron Alloys // *Wear*. 2003. V. 255. P. 917.
4. McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E. Amorphous and Nanocrystalline Materials for Applications as Soft Magnets. // *Progr. Mater. Sci*. 1999. V. 44. P. 291.
5. Maruthi B., Ramesh L., Mayanna S., Landolt D. Electrodeposition and Characterization of Co-W alloys // *Plating Surface Finishing*. 1999. V. 86. P. 85.
6. Admon U., Dariel M.P. Microstructure of Electrodeposited Co-W Thin Films // *J. Appl. Phys*. 1986. V. 56. N 6. P. 2002.
7. Abdel Hamid Z. Electrodeposition of Cobalt-Tungsten Alloys from Acidic Bath Containing Cationic Surfactants // *Materials Letters*. 2003. V. 57. P. 2558.
8. Donten M., Stojek Z., Cesiulis H. Formation of Nanofibers in Thin Layers of Amorphous W alloys with Ni, Co and Fe obtained by Electrodeposition // *J. Electrochem. Soc*. 2003. V. 150. N2. P. C95.
9. Ibrahim M.A.M., Abel El Rehim S.S., Moussa S.O. Electrodeposition of Nanocrystalline Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte // *J. Appl. Electrochem*. 2003. V. 33. P. 627.
10. Бобанова Ж. И., Петренко В. И., Силкин С.А., Юценко С.П., Яхова Е.А. Электроосаждение аморфных сплавов Co-W: роль гидродинамических условий // *Электронная обработка материалов*. 2005. № 6. С. 86.
11. Donten M., Stojek Z. Pulse Electroplating of Rich-in Tungsten Thin Films of Amorphous Co-W Alloys // *J. Appl. Electrochem*. 1996. V. 26. P. 665.
12. Landolt D., Harlot A. Microstructure and Composition of Pulse-Plated Metals and Alloys // *Surface and Coating Technology*. 2003. V. 169. P. 8.
13. 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.
14. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л., 1994.
15. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев: Штиинца, 1986.
16. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. 296 с.
17. Иванько А.А. Твердость (справочник). Киев: Наукова думка, 1968. 125 с.

Поступила 27.02.06

## Summary

Results of investigation of pulse current frequency (rectangular unipolar pulses,  $i_m = 3 \text{ A/dm}^2$ , porosity – 3, frequency 0,67–333 Hz,  $Q = 3600 \text{ Q/dm}^2$ ) influence on the properties of Co-W alloys at electrochemical plating: plating rate, current efficiency, structure of received coverings and their microhardness (in microindentation and sclerometry). Correlation between the microhardness determined on quasistatic and the “organic” phase content in alloy (with the increase of general carbon and oxygen content of plated layer microhardness decreases) is shown. Sclerometric tests have shown, that microhardness increases with growth of concentration of tungsten in plated layer.