

С.С. Белевский, С.П. Ющенко, А.И. Дикусар

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.

1. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ Co

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

Электролитические покрытия, обладающие такими функциональными свойствами, как высокая коррозионная стойкость в агрессивных средах и при повышенных температурах, твердость, износостойкость и др., нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. В наибольшей степени необходимому комплексу требований, о которых сказано выше, удовлетворяют покрытия из электролитического хрома. Однако технологические условия их получения из растворов, содержащих шестивалентный хром, относятся к категории экологически вредных, следствием чего является, в частности, ряд директив Европейской комиссии об ограничении применения этой технологии в промышленности [1, 2].

Как показано в [3], электролитические покрытия из Co-W сплавов, получаемые из цитратных растворов, близких к нейтральным, – одни из наиболее вероятных кандидатов, позволяющих заменить хромовые покрытия. Необходимым условием этого является исследование различных функциональных свойств таких покрытий, а также детальное изучение оптимальных условий их получения. Как показано в [4], уникальные коррозионные и механические свойства указанных покрытий объясняются тем фактом, что они относятся к нанокристаллическим (характерный размер кристаллических блоков находится в диапазоне нескольких нанометров). Неоднократно отмечалось, что функциональные свойства этих покрытий в сильной степени зависят от состава сплава и, прежде всего, от содержания вольфрама в них [3–7].

Известно, что кобальт-вольфрамовые покрытия, получаемые из цитратных растворов, – это покрытия, электроосаждение которых происходит в результате т.н. индуцированного соосаждения. Общие свойства этих процессов наблюдаются для осаждения различных металлов группы железа с молибденом, вольфрамом и рением [8–10]. Характерной их особенностью является то, что состав таких покрытий, а следовательно, и их свойства зависят от гидродинамических условий осаждения. Применительно к кобальт-вольфрамовым покрытиям, получаемым из цитратных растворов, это было продемонстрировано, в частности, в [7]. Однако результаты [7] лишь качественно свидетельствуют о роли гидродинамических условий при получении кобальт-вольфрамовых покрытий индуцированным соосаждением, поскольку использованные в этой работе гидродинамические условия не были, строго говоря, контролируемы.

Серия работ, первой из которой является настоящая, посвящена экспериментальному исследованию процессов электроосаждения в контролируемых гидродинамических условиях и использованию вращающегося цилиндрического электрода (ВЦЭ), а также т. н. ячейки Хулла с ВЦЭ [10–13]. Наша цель – не только разработка основ механизма индуцированного получения кобальт-вольфрамовых сплавов, но и исследование влияния гидродинамических условий осаждения на технологические характеристики покрытий, такие, например, как микро- и макрораспределение скоростей осаждения, а также состав и функциональные свойства получаемых поверхностей.

В этой статье изучается роль гидродинамических условий в процессе электроосаждения кобальта из цитратного раствора как основного процесса, следствием которого является осаждение сплава, потому что вольфрам из водных растворов (без осаждения кобальта или других металлов группы железа) не осаждается [8, 9, 14].

Методика исследования

Состав электролита и его особенности. В работах [4–7, 15] использовался электролит для осаждения кобальт-вольфрамовых сплавов 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=6,6). Температура осаждения – 60°C . Именно эти условия будут соблюдаться в серии наших работ. Однако с учетом цели настоящей работы использовался электролит состава, приведенного выше, но без вольфрамата натрия. При этом pH изменяли в пределах от 4 до 7. В некоторых случаях для сравнения применяли водный раствор CoSO_4 той же концентрации, что и в электролите, но без цитрата, лимонной и борной кислот.

Электролит, содержащий цитрат кобальта и борную кислоту, исследовали на содержание в нем Co(II) потенциометрическим титрованием раствором красной кровяной соли с вольфрамовым электродом [16]. Метод основан на окислении аммиачного комплекса Co(II) раствором Fe(III) . Определение осуществляли в интервале значений pH от 4 до 7. Это было связано с тем обстоятельством, что исходный раствор цитратного комплекса кобальта с борной кислотой имел pH 4,95, а после добавления к нему вольфрамата натрия в концентрации, соответствующей концентрации в электролите – 6,8. Изменяли pH как добавлением раствора аммиака, так и NaOH . Как будет показано ниже, существенных изменений в определяемые значения концентраций Co(II) способ доведения раствора до определенного значения pH не вносил.

И водный раствор сульфата кобальта, и цитратные растворы при различных значениях pH исследовали измерением спектров поглощения в видимой области с помощью спектрофотометра СФ46. При электрохимических измерениях использовали ВЦЭ из стали Ст3, форма которого приведена на рис.1. Высота рабочей поверхности ВЦЭ $h = 15$ мм при радиусе r , равном 5 мм. Общая видимая площадь ВЦЭ – $4,7 \text{ см}^2$. Остальная часть поверхности была изолирована. Диаметр изоляции a в верхней и нижней частях составлял 22 мм. Высота изоляции $l = 25$ мм.

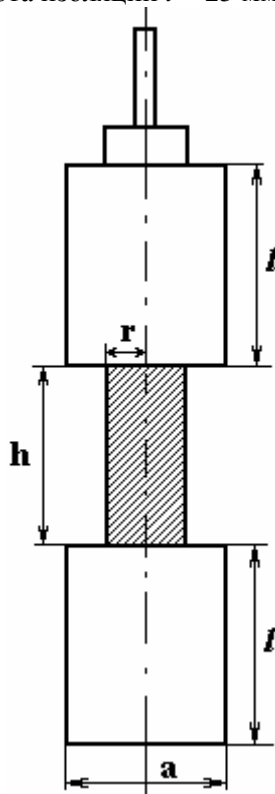


Рис. 1. Схема ВЦЭ (Пояснения в тексте)

Непосредственно перед электроосаждением поверхность покрывалась слоем никеля из электролита, включающего хлорид никеля (шестиводный) концентрацией 240 г/л и соляную кислоту концентрацией 80 г/л. Электроосаждение проводили в течение 1 мин при плотности тока 30 mA/ см^2 . Именно такая методика получения кобальт-вольфрамовых покрытий на стали (с нанесением подслоя никеля) использовалась ранее [4–7]. Она же применялась в серии экспериментов, представленных в настоящей работе при электроосаждении кобальта. Температура осаждения во всех экспериментах, описанных ниже, кроме специально оговоренных случаев, была равна 60°C .

Скорости вращения ВЦЭ изменялись от 0,3 до 165 об/мин. Как будет показано ниже, изменение скоростей вращения от 0,3 до 11 об/мин практически не сказывалось на электрохимических характеристиках осаждения, а при более высоких их значениях наблюдалось влияние, например, на потенциал осаждения при фиксированном токе или плотность тока при фиксированном потенциале. Очевидно, что причина заключалась в достижении определенных чисел Рейнольдса для ВЦЭ. Известно, что турбулентный режим на ВЦЭ достигается при $Re = \frac{\omega r^2}{\nu} \approx 200$ (ν – частота вращения цилиндра, сек⁻¹; r – радиус ВЦЭ; ν – кинематическая вязкость, см²/сек) [11, 17].

С целью расчета критерия Рейнольдса определяли кинематическую вязкость исследуемого электролита при 60°C, которая оказалась равной $0,72 \cdot 10^{-2}$ см²/сек для электролита с вольфраматом натрия и $0,63 \cdot 10^{-2}$ см²/сек для электролита без вольфрамата натрия. Это означает, что переход к турбулентному режиму течения, для которого характерны: равнодоступность поверхности электрода вдоль его поверхности при диффузионном режиме, а также известны расчетные соотношения для определения толщин гидродинамического пограничного слоя и предельных диффузионных токов [11, 17] будет наблюдаться при скоростях вращения цилиндрического электрода, равных 45–50 об/мин.

При использовании ВЦЭ регистрировали потенциодинамические поляризационные кривые при различных скоростях вращения, которые снимали при скоростях наложения потенциала от 1 до 100 мВ/с. Это делали при изменении потенциала от стационарного до $-(1,4-1,5)$ В. Во всех измерениях электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, измеренные (или заданные) значения которого пересчитаны на водородную шкалу. Все нижепредставленные значения соответствуют потенциалам относительно водородного электрода. Наряду с потенциодинамическими фиксировали также зависимости плотности тока от времени при фиксированном потенциале, в том числе с использованием электролита без вольфрамата с различными значениями рН.

Анодом являлась графитовая пластина 60x40 мм толщиной 10 мм. Было два варианта измерений: с разделенными и неразделенными анодным и катодным пространствами. В первом случае анод помещали в отдельной ячейке, соединенной с катодом солевым мостиком, заполненным 20% раствором сульфата натрия.

Первоначально с целью определения области потенциалов, в которых происходит осаждение, фиксировали потенциодинамические поляризационные кривые при температуре 20°C и скорости наложения 100 мВ/сек в неперемешиваемом растворе, используя три электролита: электролит, содержащий только вольфрамат натрия (электролит I); электролит, содержащий только сульфат кобальта (электролит II); электролит, содержащий и вольфрамат, и сульфат кобальта (электролит III). Все остальные компоненты электролита и их концентрации оставались постоянными (они приведены выше). Соответствующие поляризационные кривые представлены на рис. 2.

Основной электролит, исследуемый в настоящей работе, – электролит II. В более поздних сообщениях будут приведены исследования состава и свойств электролитических покрытий, полученных из электролита III.

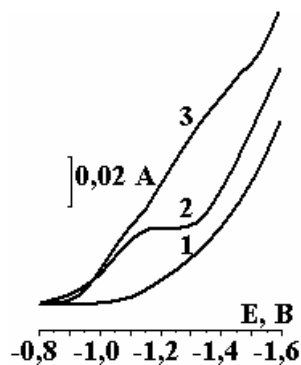


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные в электролитах I (1), II (2), III (3) для ВЦЭ при скорости вращения 0 об/мин и температуре 20°C. Скорость изменения потенциала 100 мВ/сек

Видно, что в электролите, содержащем сульфат кобальта в цитратном растворе, в области потенциалов $-(0,9-1,3)$ В наблюдаются токи восстановления, отсутствующие в растворе, содержащем только вольфрамат. Плотности тока в этой области потенциалов значительно возрастают в электролите III. Иными словами, результаты, представленные на рис. 2, наглядно демонстрируют эффект индуцированного восстановления, который наблюдается в этом растворе в интервале потенциалов $-0,9$ В и выше.

В этой же области потенциалов определяли выход по току электроосаждения кобальта, который фиксировали по увеличению в весе образцов после пропускания определенного количества электричества. Величину прошедшего заряда измеряли на основании интегрирования кривых ток – время при потенциостатическом включении. Поскольку использовали растворы с различными значениями pH, а осаждение проводили при различных скоростях вращения, для которых величины плотностей тока существенно различались, как и величины приращения в весе также различались (в том числе и вследствие различных значений выхода по току), находившиеся в интервале от 10 до 60 мг.

Морфологию получаемой поверхности проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп TESCAN VEGA).

Результаты и их обсуждение

Состояние кобальта в растворе. Как следует, например, из [18] (см. также [19]), в зависимости от концентрации кобальта и цитрата в растворе (а также их соотношений) возможны различные формы цитратных комплексов кобальта (наряду с существованием гидратированного Co(II)). Соотношение различных форм кобальта существенно меняется при изменении pH. В кислых растворах максимальна концентрация гидратированного иона кобальта, а в растворах, близких к нейтральным, – $[\text{CoCit}]^-$ [18].

Возможность существования различных комплексов кобальта в исследуемом электролите подтверждается результатами потенциометрического титрования (рис. 3). Видно, что концентрация кобальта, определенная с помощью использованного метода потенциометрического титрования [16], соответствует аналитической концентрации только до значений pH, равных приблизительно 5,5. При увеличении pH до 7 измеряемая концентрация уменьшается в несколько раз. Существенно подчеркнуть, что изменение определяемой концентрации кобальта с увеличением pH не зависит от того, за счет добавления какого раствора это изменение достигается – аммиака или NaOH (рис. 3).

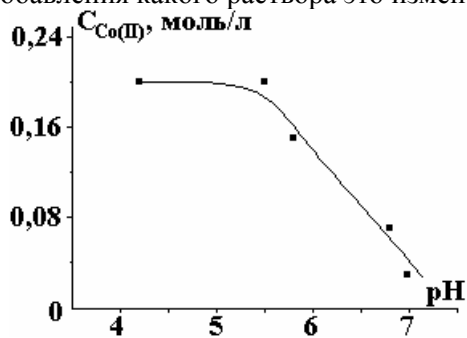


Рис. 3. Зависимость концентрации кобальта (II) в цитратном растворе от pH, полученная потенциометрическим титрованием, при аналитической концентрации его в растворе 0,2 моль/л

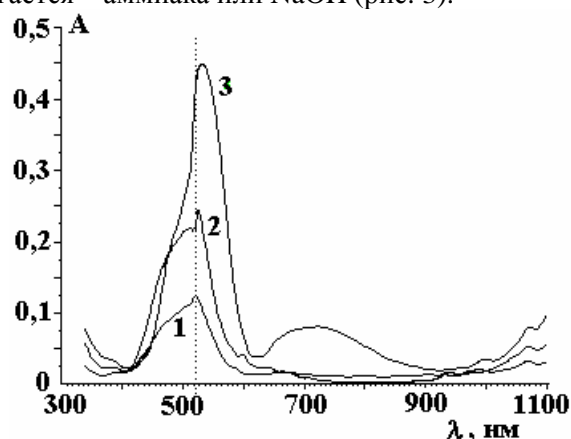


Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов сульфата кобальта (1), CoSO_4 + лимонная кислота + цитрат натрия при pH ~ 4 (2), то же при pH ~ 7 (3)

Это важно отметить, поскольку метод потенциометрического определения кобальта [16] основан на окислении его аммиачного комплекса раствором красной кровяной соли.

Возможность образования при различных значениях pH различных форм комплексных соединений кобальта подтверждается результатами исследования спектров поглощения растворов (рис. 4, толщина использованных кювет – 0,1 см). На рис. 4 представлены спектры поглощения водных растворов чистого сульфата кобальта, а также спектры в присутствии смеси лимоннокислого натрия и лимонной кислоты при различных pH. Видно, что при добавлении смеси комплексообразователей при pH=4 характер спектра (кривая 2) практически не меняется. Пик поглощения, наблюдаемый в области 510–530 нм для сульфата кобальта (кривая 1), смещается в длинноволновую область на 10 нм, а интенсивность поглощения растет. Такое поведение может указывать на образование низкомолекулярного димерного комплекса с цитрат-ионом, описанного, в частности, в [20].

При увеличении pH до 7 интенсивность окрашивания раствора растет, а цвет изменяется от красно-фиолетового до сиренево-синего. Эти изменения наглядно проявляются в резком изменении характера спектра поглощения (кривая 3). Пик при 520 нм меняет форму и еще больше смещается в длинноволновую область, а интенсивность поглощения возрастает. В области 680–780 нм появляется

широкий пик средней интенсивности. Подобные уширенные пики, как правило, свидетельствуют об образовании в растворе многоядерных полимерных соединений, аналогичных описанным в [21, 22].

Таким образом, кажется очевидным, что в исследуемом растворе кобальт может существовать в различных формах при изменении pH, причем эти формы не ограничиваются только низкомолекулярными комплексами, как это предполагалось, в частности, на основании данных, приведенных в [18, 19]. Возможность существования полимерных комплексов кобальта, о чем свидетельствует пик поглощения в области 680–780 нм, была качественно показана нами экспериментами по разделению компонентов раствора с помощью гель-фильтрации. Результаты этих экспериментов будут представлены в отдельном сообщении.

В [7] показано, что в цитратном электролите при наличии вольфрамата натрия спектр поглощения аналогичен, представленному на рис. 4 (кривая 3). С учетом того, что при добавлении вольфрамата в концентрации, соответствующей его содержанию при получении кобальт-вольфрамовых покрытий, pH изменяется до 6,8–7, образование полимерных комплексов может наблюдаться и при использовании цитратных электролитов, применяемых для получения таких покрытий.

Электроосаждение при низких плотностях тока (потенциалах). Осцилляторный процесс осаждения-пассивации. Процесс электроосаждения в этой области потенциалов сильно различался в зависимости от того, осуществлялся он в условиях неразделенного анодного и катодного пространств (рис. 5) или разделенного (рис. 6). Кроме того, наблюдаемый при этом осцилляторный процесс имел место только в случае относительно низких скоростей изменения потенциала (в частности, при 1 мВ/сек). При высоких, например 100 мВ/сек, он не наблюдался. Несмотря на то что электроосаждение в этой области потенциалов, как правило, не осуществляется, изучение процессов, протекающих при этом, важно, поскольку от скоростей реакций в этой области зависит макрораспределение толщин электроосажденных слоев, то есть рассеивающая способность электролитов.

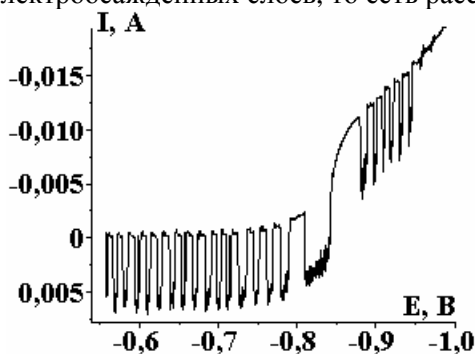


Рис. 5. Вольтамперограмма, полученная в электролите II на ВЦЭ, вращающемся со скоростью 45 об/мин, при развертке 1 мВ/сек в ячейке с неразделенными электродными пространствами

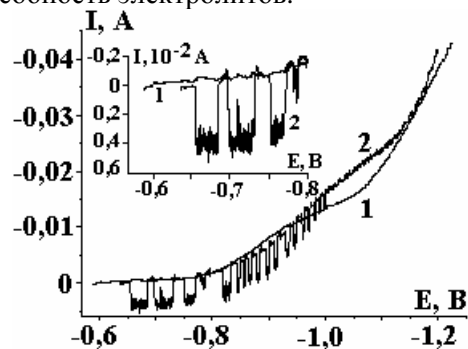


Рис. 6. Вольтамперограммы, полученные в электролите II на ВЦЭ, вращающемся со скоростью 11 об/мин при развертке 1 мВ/сек в ячейках с разделенными (1) и неразделенными (2) электродными пространствами. На врезке показан фрагмент вольтамперограммы при потенциалах, близких к стационарному

Из кривых, приведенных на рис. 5 и 6, видно, что при сдвиге потенциала от стационарного его значения в катодном направлении периодически возникают резкие всплески анодного тока, наблюдающиеся при различных скоростях вращения ВЦЭ. Частота таких осцилляций увеличивается с ростом катодного потенциала, а их амплитуда падает (рис. 6). Поскольку при разделенных анодном и катодном пространствах этот эффект пропадает, можно предположить, что он обусловлен катодным восстановлением растворенного кислорода, концентрация которого резко возрастает в условиях анодного его генерирования. Известно же, что конечным продуктом восстановления растворенного кислорода являются OH^- -ионы:



Резкое подщелачивание раствора может приводить к анодному растворению осаждающегося кобальта (или никеля, являющегося подложкой при осаждении кобальта) согласно реакциям:



Нормальные равновесные окислительно-восстановительные потенциалы для реакций (2) и (3) равны соответственно – 0,73 и – 0,72 В [23], а с учетом подщелачивания вследствие протекания реакции (1) равновесный потенциал может смещаться в сторону еще больших катодных потенциалов. Однако растворение (в области катодных потенциалов) кобальта (или никелевой подложки) по реакциям (2) и (3) приводит к образованию на поверхности пассивного слоя гидроксида кобальта (никеля), препятствующего дальнейшему растворению.

При дальнейшем сдвиге потенциала в катодную область на этом слое будет вновь наблюдаться восстановление кислорода, и процесс повторится. При потенциалах, превышающих -0,8 В, наряду с восстановлением кислорода будет происходить восстановление $Co(II)$, что приведет к уменьшению амплитуды анодных осцилляций и повышению их частоты, вплоть до практически полного прекращения осцилляционного процесса (см. рис. 6). Очевидно, что протекание этих процессов должно приводить к снижению выхода по току электроосаждения. Действительно, при потенциале -1,0 В выход по току при скорости вращения 85 об/мин составил всего 38% при неразделенных анодном и катодном пространствах и рН электролита, равном 7.

Очевидно, что в этих условиях наряду с электроосаждением кобальта идет процесс его коррозии с кислородной деполяризацией.

Выход по току при рН электролита, равном 7 (при этом же потенциале, но с разделенными анодным и катодным пространствами), оказался еще ниже (24%), причем он не изменялся при изменении скорости вращения ВЦЭ от 11 до 165 об/мин. В этом нет ничего удивительного, поскольку в регистрируемом катодном токе при этом потенциале при неразделенных анодном и катодном пространствах велика доля анодной составляющей (рис. 5, 6).

Таким образом, электроосаждение кобальта из цитратного раствора при низких плотностях тока сопровождается коррозией электроосажденного слоя с кислородной деполяризацией, следствием чего является существенное снижение выхода по току электроосаждения. Очевидно, что выход по току должен расти при смещении потенциала в катодную область (повышении плотности тока), поскольку роль коррозионных процессов будет снижаться.

Влияние гидродинамики и рН электролита на скорость осаждения кобальта. На рис. 7 приведены зависимости ток-время для ВЦЭ при скорости вращения 165 об/мин ($Re = 685$) для исследуемого цитратного электролита при рН = 4 и рН = 7 при разделенных анодном и катодном пространствах в потенциостатических условиях (потенциал равен -1,0 В).

Имеются как минимум три особенности полученных зависимостей. Первая заключается в том, что стационарное значение тока наблюдается после пропускания довольно значительного количества электричества. Например, для электролита с рН = 4 после пропускания около 5 Кл/см², что при выходе по току 70% соответствует толщине слоя порядка 1 мкм (рис. 7). Вторая состоит в существенном влиянии рН на скорость осаждения. При равных скоростях вращения и фиксированном потенциале плотность тока в электролите с рН = 4 возрастает более чем в 2 раза при одной и той же концентрации кобальта в растворе. И, наконец, третья заключается в наличии неупорядоченных осцилляций тока, что подтверждает, с одной стороны, турбулентный характер течения на ВЦЭ при использованных числах Re , а с другой – свидетельствует о наличии концентрационных ограничений скорости осаждения. Как показано, например, в [24], именно наличие неупорядоченных осцилляций тока при турбулентном режиме течения является качественной характеристикой диффузионных ограничений скорости электрохимического процесса.

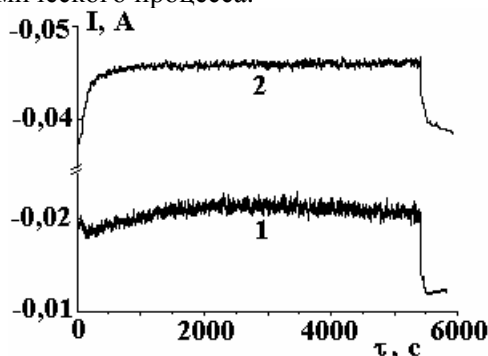


Рис. 7. Зависимость тока электроосаждения кобальта из электролита II при рН=7 (1) и рН=4,4 (2) от времени в потенциостатических условиях ($E=-1,0$ В) на ВЦЭ, вращающемся со скоростью 165 об/мин ($Re=685$) в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами

Влияние скорости вращения на плотность тока осаждения наглядно демонстрируют результаты, представленные на рис. 8. На рисунке показано, насколько возрастает ток при увеличении скорости вращения ВЦЭ. При этом видно, что до скорости вращения, равной 11 об/мин (то есть до $Re \sim 50$), скорость перемешивания не влияет на величину тока (плотности тока).

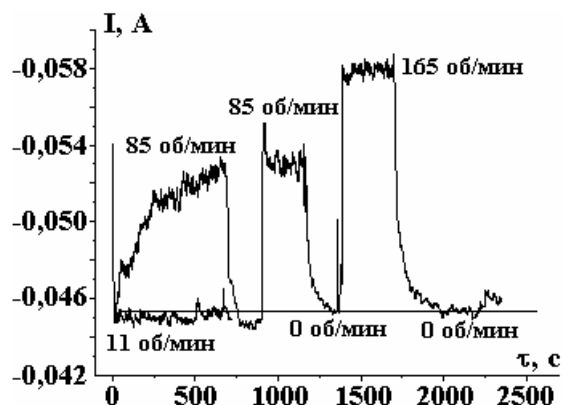


Рис. 8. Зависимость тока электроосаждения кобальта от времени в потенциостатических условиях ($E = -1,0$ В) из электролита II с $pH = 4,4$ для ВЦЭ, вращающегося при различных скоростях в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами

Необходимо также обратить внимание на одну особенность наблюдаемых зависимостей. После потенциостатического включения ток резко падает и только после пропускания около 5 Кл/см² количества электричества (см. также рис. 7) достигается стационарное значение тока. Полученные результаты позволяют предположить, что концентрационные ограничения скорости осаждения – не единственная причина ограничения скорости процесса. Практически сразу после включения тока (потенциала) возникает значительный барьер для его протекания, а установление стационарного, диффузионно ограниченного тока достигается только после образования достаточно толстого слоя покрытия.

Зависимость стационарной плотности тока-потенциал в этой области потенциалов является линейной в координатах $i - E$ (рис. 9). Иными словами, наиболее вероятной причиной ограничений может быть образование в начальный момент осаждения пленки, перенос заряда через которую имеет омическую природу.

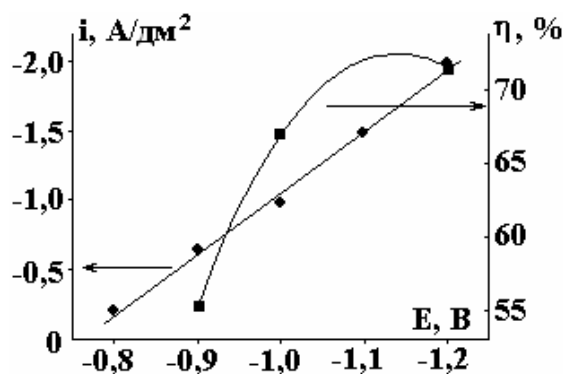


Рис. 9. Зависимости стационарного значения плотности тока электроосаждения и выхода по току от потенциала ВЦЭ, вращающегося со скоростью 165 об/мин в электролите II с $pH = 4,4$ в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами

В этой области потенциалов выход по току возрастает с ростом плотности тока (потенциала) и достигает более чем 70%, что существенно выше, чем при осаждении в нейтральной среде. Таким образом, снижение pH до $pH \sim 4$ приводит не только к росту плотности тока осаждения, но и росту выхода по току (рис. 9). Рациональное объяснение этому факту заключается в том, что повышение плотности тока приводит к уменьшению вклада коррозионных процессов.

Данные, приведенные на рис. 7–9, относятся к экспериментам с разделенными анодным и катодным пространствами. Однако влияние скорости перемешивания на плотность тока осаждения

имеет место и при использовании неразделенных электродных пространств (рис. 10). Следует только отметить, что для наглядности на рис. 10 удалены анодные оцилляции, природа возникновения которых обсуждалась выше.

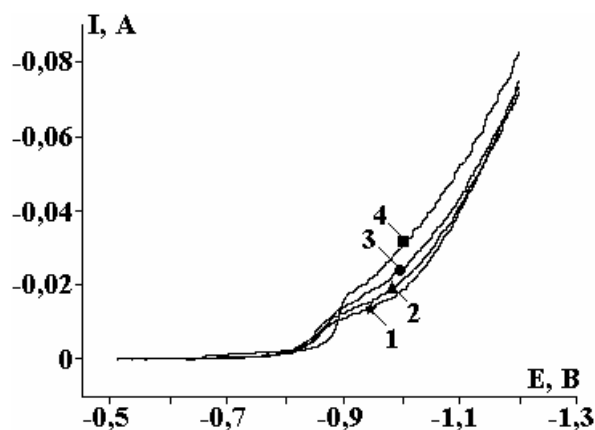


Рис. 10. Вольтамперограммы, полученные из электролита II с рН 6,7 при скорости изменения потенциала 1 мВ/сек в ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами при скоростях вращения ВЦЭ (об/мин): 11 (1), 45 (2), 85 (3), 165 (4)

Морфология электроосажденных поверхностей. Выше отмечалось, что изменение рН раствора приводит к кардинальным изменениям состава образующихся цитратных комплексов кобальта, что в свою очередь меняет скорость осаждения. В кислых растворах скорость осаждения (и плотность тока, и выход по току) существенно выше, чем в нейтральных, при одной и той же аналитической концентрации кобальта. Более низкая скорость осаждения в нейтральной среде приводит к образованию более компактных покрытий (рис. 11). В кислой среде покрытия более “рыхлые” (рис. 12). В тоже время степень “компактности” растет с увеличением катодного потенциала (рис. 11, 12).

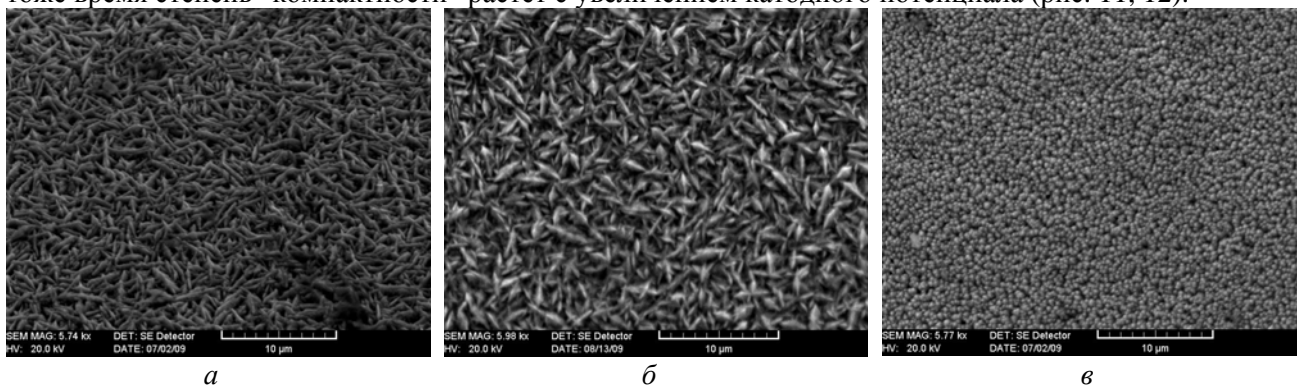


Рис. 11. Микрофотографии поверхностей ВЦЭ, полученных с использованием сканирующей электронной микроскопии после электроосаждения из электролита II с рН=7 в ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами при скорости вращения 85 об/мин и потенциалах (В): -0,95 (а), -1,0 (б), -1,05 (в)

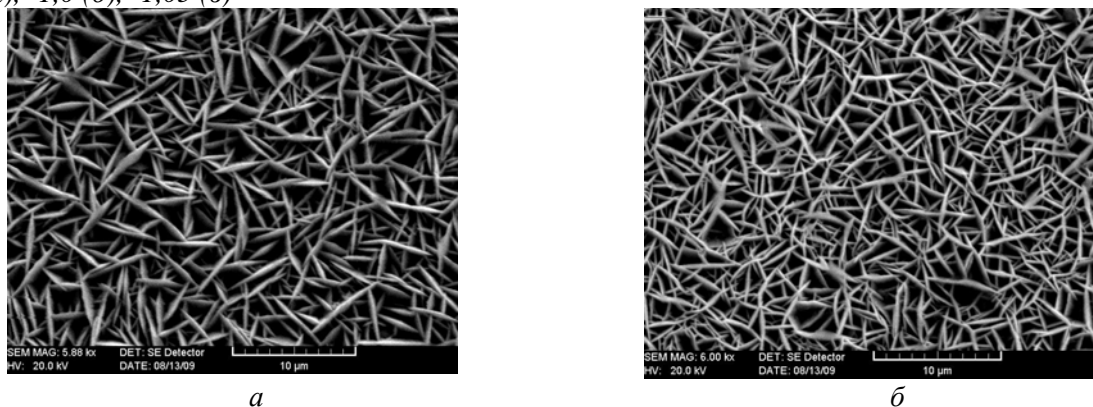


Рис. 12. Микрофотографии поверхностей ВЦЭ, полученных с использованием сканирующей электронной микроскопии после электроосаждения из электролита II с рН 4,4 в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами при скорости вращения 165 об/мин и потенциалах (В): -1,0 (а); -1,1 (б)

Заключение

Результаты описанных экспериментов показывают, что состав цитратных комплексов кобальта в электролите для электрохимического осаждения кобальт-вольфрамовых покрытий в сильной степени зависит от pH. В нейтральной среде возможно образование полимерных комплексов в отличие от кислых растворов.

Изменение состава комплексов приводит к различным скоростям осаждения в контролируемых гидродинамических условиях. В кислых растворах скорость осаждения (причем и плотность тока, и выход по току) значительно превышает наблюдаемую в нейтральных при одинаковой скорости вращения ВЦЭ и том же потенциале. Показано, что снижение выхода по току при низких плотностях тока обусловлено коррозией при кислородной деполяризации, вследствие чего в системах с неразделенными анодным и катодным пространствами анодное выделение кислорода может влиять на катодный процесс. Обнаружен осцилляторный процесс при потенциалах, близких к стационарному, и предложен его механизм.

Показано, что влияние гидродинамических условий (увеличение плотности тока осаждения с ростом скорости вращения ВЦЭ) наблюдается только при относительно высоких числах Re ($Re \geq 200$) и имеет место при достаточно больших толщинах электроосажденного слоя.

Наличие линейной зависимости между плотностью тока и потенциалом электроосаждения позволяет предположить возможность образования пленки в начальный период осаждения.

Финансирование работы осуществлялось в рамках государственных программ Республики Молдова “Электрофизикохимические поверхностные процессы микро- и нанометрического масштаба” и “Многослойные наноструктурированные материалы, получаемые электрохимически: изучение трибологических, коррозионных и магнитных свойств”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicle // Official Journal of the European Communities 2000 L 269. P. 34–42.
2. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union 2003 L 37. P. 19–23.
3. *Weston D. P., Shipway P. H., Harris S. J., Cheng M. K.* Friction and Sliding Wear Behaviour of Electrodeposited Cobalt and Cobalt–Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium // *Wear*. 2009. V. 267. P. 934–943.
4. *Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikusar 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.
5. *Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva J., Tsintsaru N., Belevskii S., Dikusar A.* Pulse Electrodeposition of Cobalt–Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte on Steel, its Corrosion Characteristics // *Physico-Chemical Mechanics of Materials*. 2007, № 6. Special Issue. 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., Dikusar 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. *Brenner F.* Electrodeposition of Alloys. New York. Academic Press Inc. 1963.
9. *Васько А. Т.* Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
10. *Podlaha T. J., Landolt D.* Induced Codeposition. I. Experimental Investigation of Ni – Mo Alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. P. 885–892.
11. *Madore C., West A. C., Matlosz M., Landolt D.* Design Considerations for a Cylinder Hull Cell with Forced Convection // *Electrochim. Acta*. 1992. V. 37. № 1. P. 69.
12. *Бобанова Ж. И., Ющенко С. П., Яковец И. В., Дикусар А. И.* Рассеивающая способность сернокислого электролита меди при интенсивных режимах электроосаждения // *Электрохимия*. 2005. Т. 41. № 1. С. 91–96.
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 Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом // Электронная обработка материалов. 2000. № 6. С. 4–15.
- Transition Metals // In Modern Aspects of Electrochemistry, 2008. № 42, Springer, New York. P. 191–301.
14. *Eliaz N., Gileadi E.* Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with 13.
15. *Silkin S. A., Tin'kov O. V., Petrenko V. I., Tsyntsuru N. I. and Dikusar A. I.* Electrodeposition of the Co–W Alloys: Role of the Temperature // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2006. № 4. P. 7–13.
16. *Пятницкий И. В.* Аналитическая химия кобальта // М.: Наука, 1965. С. 108.
17. *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.
18. *Gomez E., Pellicer E., Valles E.* Developing Plating Bath for the Production of Cobalt-Molybdenum Films // Surface and Coatings Technology 2005. V. 197. P. 238–246.
19. Stability Constants of Metal-Ion Complexes // Section B: Organic Ligands *Douglas D. Perrin* (Ed) IUPAC Chemical Data Series 22, Pergamon Press, Exter, 1983.
20. *Kotsakis N., Raptopoulou C. P., Tangoulis V., Terzis A., Giapintzakis J., Jakuch T., Kiss T., Salifoglou A.* Correlations of Synthetic, Spectroscopic, Structural and Speciation Studies in the Biologically Relevant Cobalt(II)-Citrate System: The Tale of the First Aqueous Dinuclear Cobalt(II)-Citrate Complex // Inorg. Chem., 2003. V. 42, P. 22.
21. *Murrie M., Teat S. J., Stoeckli-Evas H., Gudel H. U.* Synthesis and Characterization of a Cobalt(II) Single-Molecule Magnet // Angew. Chem., Int. Ed., 2003. V. 42, P. 4653.
22. *Hudson T. A., Berry K. J., Moubaraki B., Murray K. S., Robson R.* Citrate, in Collaboration with a Guanidinium Ion, as a Generator of Cubane-like Complexes with a Range of Metal Cations: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_8[(\text{MII})_4(\text{cit})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, and Zn; cit=Citrate) // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P 3549.
23. Справочник по электрохимии (ред. *А. М. Сухотин*). Л.: Химия, 1981.
24. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.; Л.: Химия, 1967.

Поступила 07.08.09

Summary

Results of complex research of cobalt electrodeposition from citrate electrolyte at definite hydrodynamic conditions with use of a rotating cylinder electrode (RCE) is presented. Influence electrolyte pH change on the state of cobalt in a solution, rate of electrodeposition and surface morphology is shown. It is detected oscillatory process at the potentials close to stationary, and its mechanism is offered. It is shown, that influence of hydrodynamic conditions (increasing of current density of electrodeposition with increasing of RCE rotation speed) is observed only at $\text{Re} \geq 200$ and takes place at achievement of certain thickness of the electrobesieged layer. Existence of linear dependence between current density and potential of electrodeposition allows to assume possibility of formation of a film during the initial moment of sedimentation.
