

Размерный эффект микротвердости нанокристаллических Co-W покрытий, получаемых из цитратных и глюконатных растворов

С. А. Силкин^{a,b}, А. В. Готеляк^a, Н. И. Цынцару^b, А. И. Дикусар^{a,b}

^aПриднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

^bИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: dikusar@phys.asm.md

Исследованы зависимости микротвердости нанокристаллических Co-W покрытий, получаемых из цитратного и глюконатного электролитов, от плотности тока, в том числе объемной плотности тока, а также гидродинамических условий в различных электродных системах (ячейка Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом, стандартные ванны с различными соотношениями площади электроосаждения и объема электролита, а также растворимым (W) и нерастворимым (графит) анодами). Показано, что определяющим для получения конкретного значения микротвердости является объемная плотность тока осаждения, что в свою очередь следствие размерного эффекта микротвердости (зависимости микротвердости от площади поверхности электроосаждения при фиксированных плотности тока и объеме электролита). Определены условия (объемные плотности тока), при которых достигается максимальная микротвердость.

Ключевые слова: электроосаждение, микротвердость, Co-W покрытия, размерный эффект, цитратный электролит, глюконатный электролит, ячейка Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом, объемная плотность тока.

УДК 544.65

Характерные размеры различных фрагментов электрохимических систем (электродов, электрохимических аппаратов и ячеек, различных поверхностных слоев и др.) варьируют в очень широких пределах ($10\text{--}10^{11}$ м, см., например, [1]). Зависимость электрохимического отклика (тока или его плотности, потенциала) от размеров электродной поверхности – достаточно распространенный случай для таких систем. Более того, достаточно редким случаем может быть отсутствие зависимости, например скорости электродного процесса, измеряемого плотностью тока, от размеров поверхности, что наблюдается, в частности, для предельного диффузионного тока на вращающемся дисковом или цилиндрическом электроде в отличие от так называемых «неравнодоступных» в диффузионном отношении поверхностей. Обзор размерных эффектов в электрохимии приведен, в частности, в [1]. Однако все описанные в [1] размерные эффекты являются эффектами, проявляющимися на микро- или нанометрическом уровне. Самые «крупномасштабные» из них – это размерные эффекты плотности предельного диффузионного тока на микроэлектродах [1, 2]. В настоящей работе речь пойдет о макроскопическом размерном эффекте микротвердости электролитических Co-W покрытий. Эти покрытия могут быть альтернативой электролитическим хромовым, поскольку они, с

одной стороны, обладают высокой твердостью, износостойкостью, интересными магнитными и каталитическими свойствами (в частности, в реакции выделения водорода), а с другой – технология их получения из цитратных или глюконатных растворов экологически существенно менее вредная в сравнении с технологией хромирования [3–18].

Электроосаждение Co-W покрытий – частный случай электроосаждения покрытий из металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re), механизм образования которых до сих пор служит предметом дискуссий [3, 19–27]. Известно также, что такие покрытия являются, как правило, нанокристаллическими [3, 9, 16, 17]. Известные механизмы позволяют прогнозировать их состав (см., например, [3]). Однако в настоящей работе речь пойдет в основном не о составе Co-W покрытий, а о таком их свойстве, как микротвердость, определяемом не только составом, но и структурой. Применительно к Co-W покрытиям, осажденным из глюконатного электролита, было показано, что микротвердость зависит от концентрации W в покрытии (см., например, [16] для случая электроосаждения с растворимым кобальтовым анодом), однако в [15] такой зависимости обнаружено не было, а в [28] она была обнаружена только при определенных условиях электроосаждения. Зависи-

мость микротвердости от содержания W в покрытии при электроосаждении из цитратного раствора показана в [17].

В предварительно проведенных экспериментах было обнаружено, что микротвердость таких покрытий существенно зависит (при фиксированных плотности тока, составе электролита, температуре и постоянных гидродинамических условиях) от соотношения между размерами поверхности, на которую производится электроосаждение, и объемом электролита. Микротвердость при этом увеличивалась до определенного предела при уменьшении площади поверхности при фиксированном объеме электролита, из которого проводили осаждение. С учетом того, что наблюдается влияние размеров поверхности осаждения на микротвердость при остальных фиксированных параметрах процесса, такой эффект можно рассматривать как макроскопический размерный эффект микротвердости $Co-W$ покрытий. Детальному описанию этого эффекта посвящена настоящая работа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение проводили из двух типов электролитов: цитратного [6, 12, 17] и глюконатного [4, 9, 16, 28], состав которых приведен в таблице. Время осаждения рассчитывалось на образование 15 мкм покрытия (с учетом выхода по току).

Состав электролитов

Состав, моль/л	Электролит	
	цитратный	глюконатный
Сульфат кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2	0,053
Вольфрамат натрия $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0,2	0,05
Глюконат натрия $C_6H_{11}NaO_7$	–	0,55
Борная кислота H_3BO_3	0,65	0,65
Хлорид натрия $NaCl$	–	0,51
Лимонная кислота $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	0,04	–
Цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7$	0,25	–
pH	6,5	6,5
Температура в растворе, °C	80	80

Электроосаждение проводили при использовании различных электродных систем: ячейка Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ) [29, 30]; при осаждении из стандартной ванны (с параллельными (и плоскими) анодом и катодом) объемом 100 мл и межэлектродным расстоянием (МЭР), равным 30 мм; при

осаждении из стандартной ванны объемом 500 мл при МЭР = 80 мм; при осаждении из стандартной ванны объемом 1000 мл при МЭР = 80 мм.

Схема ячейки Хулла с ВЦЭ (ЯХВЦЭ) представлена на рис. 1. Анодом служил графитовый анод ($S = 75 \text{ см}^2$). В этой электродной системе осаждение проводили с неразделенным анодным и катодным пространствами. ВЦЭ представлял собой латунный цилиндр ($r = 5,5 \text{ мм}$, $h = 30 \text{ мм}$). Общий объем электролита в ячейке $\sim 500 \text{ см}^3$. Осаждение осуществляли как при вращении ВЦЭ со скоростью 270 об/мин, так и без вращения (в условиях естественной конвекции). Для проверки влияния размеров электродной поверхности использовали всю поверхность ВЦЭ ($10,7 \text{ см}^2$) либо ее часть экранировалась защитной пленкой, оставляя доступным для осаждения центральную часть образца. При очень малых площадях поверхности ($0,008\text{--}0,0314 \text{ см}^2$) для ее изоляции применяли фотолитографический метод.

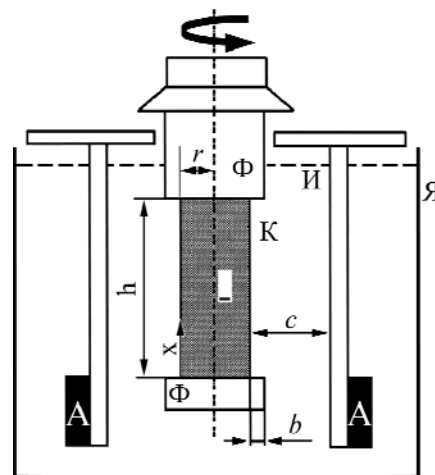


Рис. 1. Схема ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом. Я – ячейка; К – катод; А – анод; И – изолирующая втулка; Ф – фторопластовая изоляция.

Осаждение из стандартной ванны проводили на медные или стальные образцы различной площади. При этом изолирование осуществляли так же, как и в случае ВЦЭ. При использовании стандартной ванны объемом 100 мл проверяли влияние анодного процесса на измеряемые значения микротвердости. С этой целью анодное пространство отделялось от катодного перегородкой из спеченного пористого стекла (фильтр Шотта, пористость $\sim 2 \text{ мкм}$). Во всех случаях использования стандартных ванн различных размеров осаждение проводилось в условиях естественной конвекции. Площадь графитового анода превышала площадь покрытия от 100 до 1000 раз.

Электроды из всех материалов непосредственно перед электроосаждением были покрыты подслоем никеля (меньше 1 мкм) из соляно-

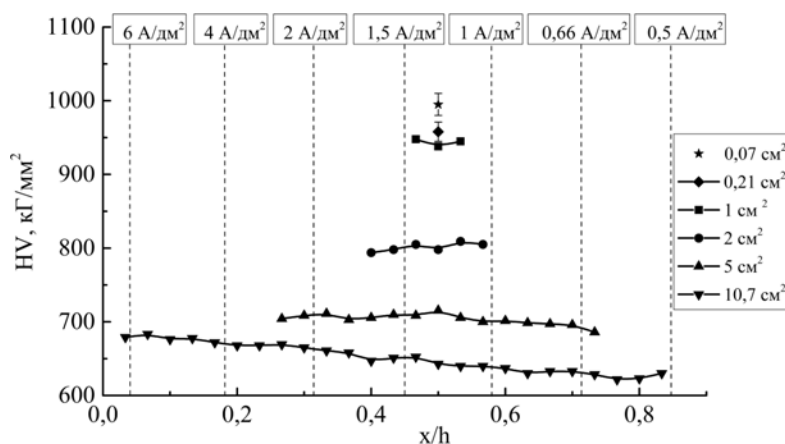


Рис. 2. Распределение микротвердости покрытия по длине образца при средней плотности тока 2 А/дм^2 (глюконатный электролит, выдержанный до использования 10 суток, ВЦЭ без вращения).

кислого электролита. Электролит никелирования включал раствор хлорида никеля (шестиводного) концентрацией 240 г/л и соляную кислоту концентрацией 80 г/л . Электроосаждение проводили в течение 1 мин при плотности тока 2 А/дм^2 .

Во всех случаях, кроме особо оговоренных, плотность тока (поверхностная) поддерживалась равной 2 А/дм^2 . Также проводилось электроосаждение импульсным током: плотность тока в импульсе 2 А/дм^2 , скважность 2–5, длительность импульса 5 мс, 1 с (частота 100 Гц, 0,5 Гц). Микротвердость измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3 (индентор Виккерса) при нагрузке 50–200 г (в основном применяли нагрузку, равную 100 г).

Так как подложка, на которую ведется осаждение (материал образцов), может влиять на измерения твердости (в частности, продавливаясь за счет меньшей твердости и уменьшая реальное значение последней), то для проверки влияния подложки на микротвердость покрытия производилось осаждение на латунные, медные и стальные образцы (перекрываемый интервал микротвердостей подложки $40\text{--}1000 \text{ кГ/мм}^2$).

Элементный анализ покрытия (EDX) и микрофотографии были сделаны с использованием Hitachi Analytical Table Top SEM TM3000 и Hitachi Ultra-High-Resolution Analytical FE-SEM SU-70.

Результаты измерений микротвердости, полученные на ВЦЭ, представлены на рис. 2.

Значения x на рис. 2 – расстояния, измеренные от нижнего края ВЦЭ (максимально близко к аноду). Представленные на рисунке значения локальных плотностей тока на ВЦЭ соответствуют расчетным для этой электродной системы в случае первичного распределения тока [29, 30]. Как видно, при изменениях локальных плотностей тока микротвердость практически не изменяется (сравни значения микротвердости при изменении локальных плотностей тока для максимальной площади поверхности осаждения,

рис. 2). В то же самое время наблюдается резкое изменение микротвердости при изменении площади поверхности при сохранении средней плотности тока, равной 2 А/дм^2 (рис. 2). Она увеличивается от ~ 650 до 1000 кГ/мм^2 . Очевидно, что определяющую роль в изменениях микротвердости играет не поверхностная плотность тока (А/дм^2), а площадь поверхности, на которую производится осаждение. Поскольку при сохранении плотности тока постоянной, изменение площади поверхности приводит к изменению тока электроосаждения, целесообразно для анализа результатов использовать объемную плотность тока ($I_v = I/V_{\text{эл}}$), являющуюся отношением величины тока электроосаждения к объему электролита. Это значение наряду с площадью, на которую происходило осаждение, использовали в дальнейшем для анализа полученных результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленных на рис. 3 результатов измерений микротвердости следует, что определяющую роль в достижении ее конкретных значений играют объемные свойства электролита, поскольку: а) микротвердость определяется объемной плотностью тока (плотность тока для всех измерений была постоянной – 2 А/дм^2); б) микротвердость зависит от способа подготовки электролита до электроосаждения, в то время как состав его один и тот же. Разница в методе подготовки заключалась только в длительной выдержке его перед электроосаждением, в отличие от использования свежеприготовленного электролита. Электроосаждение из выдержанного электролита приводит к более высоким значениям микротвердости.

Одной из причин наблюдаемых эффектов может быть тот факт, что электролит представляет собой смесь комплексных соединений с большим молекулярным весом [31, 32], равнове-

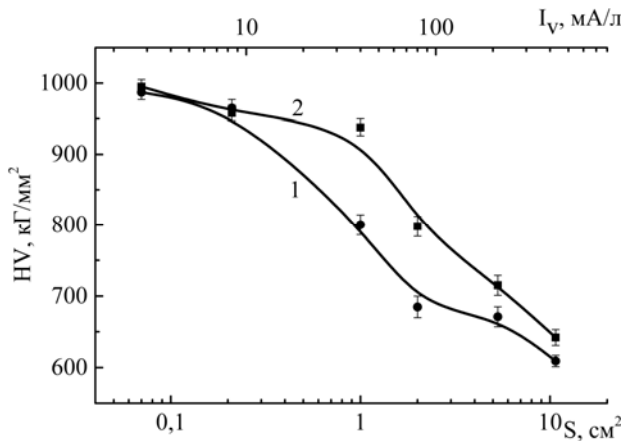


Рис. 3. Зависимость микротвердости покрытий, полученных из глюконатного свежеприготовленного (1) и выдержанного (2) электролитов, от объемной плотности тока в ячейке Хулла с ВЦЭ при плотности тока 2 А/дм² и в отсутствие перемешивания.

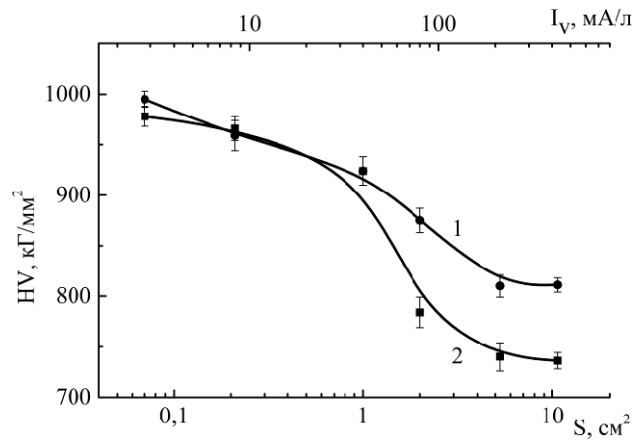


Рис. 4. Зависимость микротвердости покрытий, полученных из цитратного (1) и глюконатного (2) электролитов в ячейке Хулла с ВЦЭ, вращающимся со скоростью 270 об/мин, от размеров поверхности (объемной плотности тока) при плотности тока осаждения 2 А/дм².

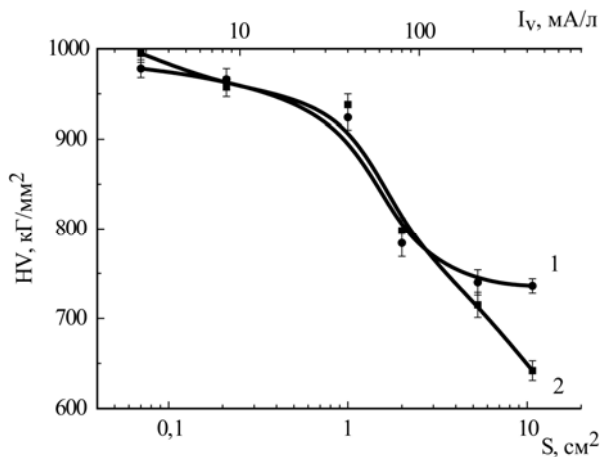


Рис. 5. Зависимость микротвердости покрытий, полученных из глюконатного электролита в ячейке Хулла с ВЦЭ, вращающимся со скоростью 270 об/мин (1), и при отсутствии перемешивания (2), от размеров поверхности электроосаждения (объемной плотности тока).

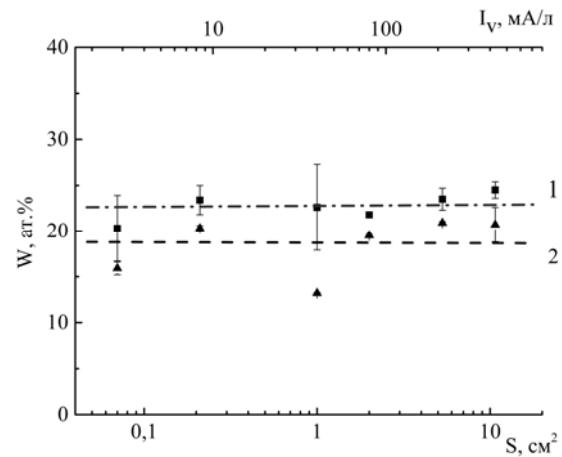


Рис. 6. Зависимость концентрации вольфрама в покрытиях (ат.%), полученных из глюконатного электролита в ячейке Хулла с ВЦЭ, вращающимся со скоростью 270 об/мин (1), и при отсутствии перемешивания (2), от размеров поверхности электроосаждения (объемной плотности тока).

сие между которыми устанавливается во времени. Однако следует отметить, что в области низких объемных плотностей тока различия между свежеприготовленным и выдержанным электролитами не наблюдается.

Аналогичная зависимость микротвердости от размеров поверхности электроосаждения и объемной плотности тока наблюдается для осаждения не только из глюконатного электролита, но и из цитратного (рис. 4). При этом следует отметить, что в области низких объемных плотностей тока разница в полученных значениях микротвердости отсутствует, несмотря на то что и концентрации Со и W, а также лиганда в этих электролитах сильно отличаются (см. таблицу). Однако при высоких объемных плотностях тока (больших размерах поверхности электроосаждения) значения микротвердости покрытия, полученного из цитратного электролита, существенно выше.

Результаты, приведенные на рис. 4, получены в условиях вынужденной конвекции, в отличие

от представленных на рис. 3 для осаждения при естественной конвекции. Разница между этими условиями осаждения показана на рис. 5 для осаждения из глюконатного электролита. Видно, что влияние гидродинамики существенно только при достаточно высоких объемных плотностях тока, при низких (малых размерах поверхности) оно отсутствует.

Одной из причин наблюдаемых эффектов может быть изменение состава сплава при изменении объемной плотности тока, однако, как следует из результатов, представленных на рис. 6, элементный состав (соотношение концентраций Со и W) сплава практически не изменяется при изменении площади поверхности электроосаждения (рис. 6).

Элементный состав сплава не изменяется и в процессе электроосаждения. Это видно из результатов измерения концентрации Со на W по толщине покрытия, представленных на рис. 7.

Очевидно, что единственной причиной наблюдаемых эффектов зависимости микротвер-

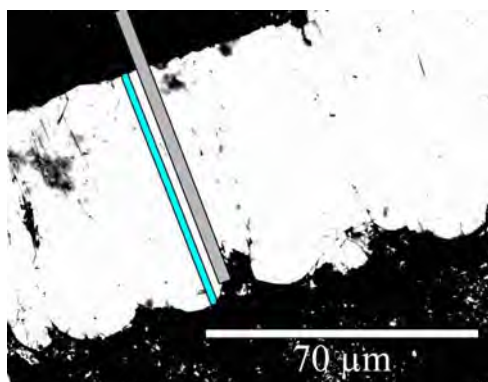
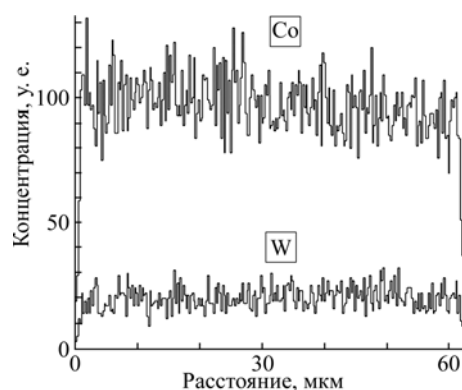


Рис. 7. Поперечный срез покрытия, полученного из глюконатного электролита (слева), и зависимость концентрации Co и W (в условных единицах) от расстояния до подложки (справа). Линия на срезе показывает место сканирования.



дости от объемной плотности тока электроосаждения может быть изменение структуры получаемых осадков. Однако ответ на вопрос, почему структура, а следовательно, микротвердость определяется объемной плотностью тока, отсутствует. Одной из причин наблюдаемых эффектов может быть влияние анодных процессов. Тем не менее использование разделенного анодного и катодного пространства при сохранении материала анода (графит) и всех остальных параметров показало отсутствие влияния анодного процесса на результаты измерений. Ряд опытов был проведен с растворимым вольфрамовым анодом. Предварительно определялись условия, при которых W растворяется в этом электролите в области активного растворения с выходом по току, близким к 100% (без образования оксидов). Установлено, что и в этом случае, как и при использовании нерастворимого анода, полученные значения микротвердости оказались одинаковыми. Не оказало значимого влияния и использование импульсных токов (параметры импульсов приведены в методике измерений). Эти исследования проводились при отсутствии перемешивания в стандартной ячейке объемом 0,5 л как с графитовым, так и растворимым вольфрамовым анодом.

Следует отметить, что влияние плотности тока на микротвердость имело место только в области высоких объемных плотностей тока. Так, например, при объемной плотности тока 100 мА/л (отсутствие перемешивания) и изменении плотности тока от 1 до 4 А/дм² микротвердость изменялась от 700 до 840 кГ/мм². Одинаковые значения микротвердости были получены при различных объемах стандартной ячейки (100 и 500 мл) и сохранении постоянной объемной плотности тока 100 мА/л (рис. 8). В то же время при объемных плотностях тока, меньших 3 мА/л, изменение поверхностной плотности тока в этом же диапазоне значений (1–4 А/дм²) не приводило к существенным изменениям микротвердости. Среднее значение ее оказалось равным 1008 ± 14 кГ/мм² (рис. 8).

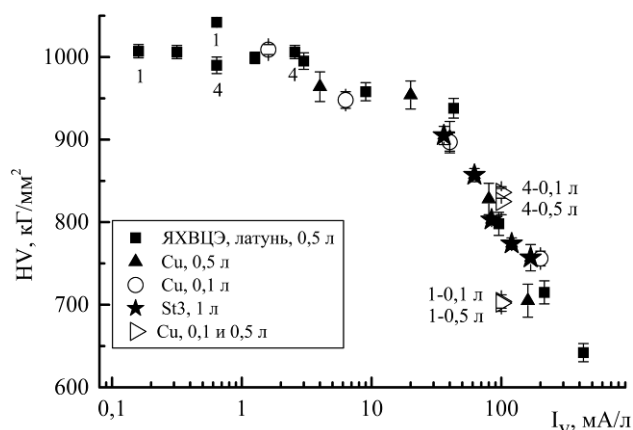


Рис. 8. Зависимость микротвердости покрытия от объемной плотности тока электроосаждения при разных вариантах осаждения (глюконатный электролит, выдержанный 10 суток). Цифры около точек свидетельствуют о величине плотности тока, для точек без цифр величина плотности тока была равной 2 А/дм². Для измерений при объемной плотности тока 100 мА/л указаны также значения объема электролита (л).

На рисунке обобщающая кривая демонстрирует зависимость измеренных значений микротвердости от объемной плотности тока (размеров поверхности электроосаждения). Все приведенные результаты получены в условиях естественной конвекции. Видно, что вне зависимости от объема электролита, из которого происходило осаждение, материалов подложки и типа электродной системы наблюдается единая зависимость микротвердости от объемной плотности тока.

Очевидно, что с точки зрения практического применения результатов настоящего исследования для достижения максимальной микротвердости электроосаждение необходимо проводить при объемных плотностях тока, меньших 3 мА/л. При этом поверхностная плотность тока, использованная в данной работе, варьировала в пределах 1–4 А/дм². Согласно результатам более ранних работ [10, 16, 28], оптимальная плотность тока электроосаждения из этих электролитов находится в указанном интервале плотностей

тока. Однако ее изменение при малых объемных плотностях тока не является определяющим в отличие от электроосаждения при более высоких I_v .

Результаты измерений микротвердости поверхностей, опубликованные ранее и полученные при электроосаждении из этих электролитов, могут сильно варьировать (см., например, [3]). Однако, как правило, значения объемных плотностей тока при этом не указываются. Кажется очевидным, что определяющим для достижения определенных значений микротвердости являются именно значения объемных плотностей тока.

Результаты настоящего исследования наглядно демонстрируют существование макроскопического размерного эффекта микротвердости при электроосаждении из этих электролитов. Все же природа наблюдаемых эффектов требует дальнейшего изучения. Величина микротвердости может изменяться вследствие наводороживания поверхности [33, 34], «захвата» ею при осаждении органических продуктов электродной реакции, определяться особенностями формирования нанокристаллических слоев (см., например, [16]). Почему при этом определяющими являются процессы, протекающие в объеме электролита, остается неясным. Тем более что влияние анодных процессов, как следует из результатов настоящей работы, исключено.

Применительно к индуцированному осаждению сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами предложен ряд механизмов (обзор этих работ см. [3]). Одни авторы определяющую роль отводят процессам, протекающим на электродной поверхности, что естественно, поскольку речь идет об электрохимическом процессе. Другие – процессам, происходящим в объеме электролита, что подтверждается в том числе и результатами настоящей работы. Однако обсуждение возможных механизмов направлено на решение вопроса о прогнозировании состава сплава. Что же касается такого его свойства, как микротвердость, то очевидно, что определяющей для ее достижения является объемная плотность тока, которая, в свою очередь, есть следствие размерного эффекта ее формирования.

Одной из причин наблюдаемых явлений могут быть особенности формирования равновесия в электролите между отдельными его составляющими. При низкой объемной плотности тока из-за того, что из всего объема электролита удаляется посредством электроосаждения только незначительная его часть, отклонение от равновесия минимально. В противоположном же случае при больших объемных плотностях тока разрушается значительная часть электролита, и недостаточная скорость установления равновесия в

электролите может служить причиной изменения микротвердости, о чем, в частности, свидетельствуют результаты, представленные на рис. 3. Такая особенность поведения электролитов этого типа обусловлена тем, что его составляющие являются высокомолекулярными комплексами (асоциатами) [31, 32].

Однако ответа на вопрос, почему подобные изменения влияют на механические свойства покрытия, в частности микротвердость, остается открытым. Не ясно также, почему при определенных условиях (относительно низкие объемные плотности тока) ни состав электролита, ни гидродинамические условия не влияют на микротвердость покрытия, а при больших объемных плотностях тока подобное влияние имеет место. Для получения ответов на все эти вопросы требуются дальнейшие исследования. В то же время очевидно, что корректность экспериментальных измерений механических свойств покрытий из подобного рода электролитов требует указания величины объемной плотности тока при их получении и описании, на что, как правило, до настоящего времени не обращалось внимания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенных в работе экспериментальных свидетельств зависимости микротвердости поверхностей, получаемых при электрохимическом осаждении нанокристаллических Co-W покрытий из цитратного и глюконатного электролитов от площади поверхности осаждения или объемной плотности тока при фиксированной поверхностной плотности тока следует, что:

– полученные экспериментальные результаты можно классифицировать как доказательство наличия макроскопического размерного эффекта микротвердости покрытий, осаждаемых в вышеуказанных условиях;

– возможны три типа таких покрытий: I – микротвердость определяется только объемной плотностью тока и не зависит от его поверхностной плотности, состава электролита, гидродинамических условий (низкие объемные плотности тока); II – микротвердость, помимо зависимости от объемной плотности тока, зависит также от его поверхностной плотности, состава электролита, гидродинамических условий (высокие плотности тока); III – микротвердость которых максимальна (~ 1000 кг/мм²) и не зависит от объемной плотности тока (наблюдается при объемной плотности тока, меньшей 3 мА/л);

– с целью получения максимальной микротвердости таких покрытий следует ограничивать значения объемных плотностей тока электроосаждения (не более 3 мА/л для исследованных электрохимических систем).

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы: институциональные проекты «Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами» и «Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многомасштабных технологий», а также молодежный проект № 14.819.02.16F. Также частичное финансирование европейского проекта № 295202 (Oil&Sugar) и бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко было задействовано.

ЛИТЕРАТУРА

- Petrii A., Tsirlina G.A. Size Effects in Electrochemistry. *Russ Chem Rev.* 2001, **70**(4), 285–298.
- Martin R.D., Unwin P.R. Scanning Electrochemical Microscopy: Theory and Experiment for the Positive Feedback Mode with Unequal Diffusion Coefficients of the Redox Mediator Couple. *J Electroanal Chem.* 1997, **439**, 123–136.
- Tsyntaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E.J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**, 491–520.
- Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. Sliding Wear Behaviour of Electrodeposited Cobalt–Tungsten and Cobalt–Tungsten–Iron Alloys. *Wear.* 2003, **255**, 917–923.
- Donten M.J. Bulk and Surface Composition, Amorphous Structure, and Thermocrystallization of Electrodeposited Alloys of Tungsten with Iron, Nickel, and Cobalt. *Solid State Electrochem.* 1999, **3**, 87–96.
- Tsyntaru N., Belevsky S., Dikumar A., Celis J.-P. Tribological Behavior of Electrodeposited Cobalt–Tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters. *Trans Inst Metal Finish.* 2008, **86**, 301–307.
- Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J. and Cheng M.K. Friction and Cobalt–Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium. *Wear.* 2009, **267**, 934–943.
- Tsyntaru N., Dikumar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Z., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yaponseva Y., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metall Met C+.* 2009, **48**, 419–428.
- Weston D.P., Harris S.J., Capel H., Ahmed N., Shipway P.H., Yellup J.M. Nanostructured Co–W Coatings Produced by Electrodeposition to Replace Hard Cr on Aerospace Components. *Trans Inst Metal Finish.* 2010, **88**, 47–56.
- Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J., Yap G.N. Establishing Relationships between Bath Chemistry, Electrodeposition and Microstructure of Co–W Alloy Coatings Produced from a Gluconate Bath. *Electrochim Acta.* 2010, **55**, 5695–5708.
- Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar A.S., Petrenko V.I., Yakovets I.V., Tsyntaru N.I. and Dikumar A.I. Electrodeposition of Nanocrystalline Co–W Coatings from Citrate Electrolytes under Controlled Hydrodynamic Conditions. Part III. The Micro- and Macrodistribution of the Deposition Rates, the Structure and the Mechanical Properties. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**(3), 206–214.
- Belevskii S.S., Cesiulis H., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. The Role of Mass Transfer in the Formation of the Composition and Structure of Co–W Coatings Electrodeposited from Citrate Solutions. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**(6), 570–578.
- Tsyntaru N., Cesiulis H., Budreika A., Ye X., Juskenas R., Celis J.-P. The Effect of Electrodeposition Conditions and Post-annealing on Nanostructure of Co–W Coatings. *Surf Coat Technol.* 2012, **206**(19–20), 4262–4269.
- Mulukutla M., Kommineni V.K., Harimkar S.P. Pulsed Electrodeposition of Co–W Amorphous and Crystalline Coatings. *Appl Surf Science.* 2012, **258**(7), 2886–2893.
- Feng-hua Su, Liu C., Huang P. Effect of Complexing Agents and pH on Microstructure and Tribological Properties of Co–W Coatings Produced by Double Pulse Electrodeposition. *Appl Surf Science.* 2012, **258**(17), 6550–6555.
- Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., Harris S.J., Yap G.N., Zhang D., Dinsdale K. Nano-structure of Co–W Alloy Electrodeposited from Gluconate Bath. *Surf Coat Technol.* 2013, **236**, 75–83.
- Tsyntaru N., Cesiulis H., Pellicer E., Celis J.-P., Sort J. Structural, Magnetic, and Mechanical Properties of Electrodeposited Cobalt–Tungsten Alloys: Intrinsic and Extrinsic Interdependencies. *Electrochim Acta.* 2013, **104**, 94–103.
- Yaponseva Yu.S., Dikumar A.I., Kyblanovskii V.S. Study of the Composition, Corrosion, and Catalytic Properties of Co–W Alloys Electrodeposited from a Citrate Pyrophosphate Electrolyte. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(4), 330–336.
- Васько А.Т. *Электрохимия молибдена и вольфрама.* Киев: Наукова Думка, 1977. 172 с.
- Lietzeke H.M., Holt M.L. Codeposition of Tungsten and Iron from an Aqueous Ammoniacal Citrate Bath. *J Electrochem Soc.* 1948, **94**, 252–261.
- Clark E., Lietzke M.H. The Mechanism of the Tungsten Alloy Plating Process. *J Electrochem Soc.* 1952, **99**, 245–249.
- Fukushima H., Akiyama T., Akagi S., Higashi K. Role of Iron-Group Metals in the Induced Codeposition of Molybdenum from Aqueous Solution. *Trans Japan Inst of Met.* 1979, **20**, 358–364.
- Chassaing E., Quang K., Wiart R. Mechanism of Nickel–Molybdenum Alloy Electrodeposition in Citrate Electrolytes. *J Appl Electrochem.* 1989, **19**, 839–834.
- Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. *Mod Aspect Electrochem.* 2008, **42**, 191–30.
- Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition. Part. I. Experimental Investigation of Ni–Mo Alloys. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 885–892.

26. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition. Part II. Mathematical Modeling of Ni-Mo Alloys. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 893–899.
27. Sun S., Podlaha E.J. Examination of Ni-W Induced Codeposition by Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS). *J Electrochem Soc.* 2014, **161**(6), 362–366.
28. Bobanova Zh.I., Petrenko V.I., Volodina G.F., Kroitoru D.M., Dikusar A.I. The Effect of the pH on the Composition and Properties of Co-W Alloys Manufactured from Gluconate Electrolyte. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(1), 25–37.
29. Готеляк А.В., Данильчук В.В., Дикусар А.И., Силкин С.А. Электроосаждение Co-W покрытий из глюконатного электролита в ячейке Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом. *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* 2014, **57**(6), 78–82.
30. Madore C., West A.C., Matlosz M., Landolt D. Design Considerations for a Cylindrical Hull Cell with Forced Convection. *Electrochim Acta.* 1992, **37**(1), 69–74.
31. Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. Anomalous Electrodeposition of Co-W Coatings from a Citrate Electrolyte Due to the Formation of Multinuclear Heterometallic Complexes in the Solution. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(1), 97–98.
32. Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. Role of Complexation in Forming Composition of Co-W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(1), 9–17.
33. Zakharov E.N., Gamburg Yu.D., Goryunov G.E., Lyakhov B.F. Effect of Cations of Alkali Metals and Ammonium on the Process of Deposition and Structure of Iron-Tungsten Alloys. *Russian J Electrochem.* 2006, **42**, 895–900.
34. Gamburg Yu.D., Zaharov E.N. The Effect of Hydrogen on Amorization of Iron-Tungsten Alloys Produced by Electrochemical Synthesis. *Russian J Electrochem.* 2008, **44**, 736–740.

Поступила 24.10.14

Summary

The subject of the investigation is the influence of different electrodeposition conditions (current density, including volume current density, hydrodynamic conditions in the systems such as the Hull cell with a rotating cylinder electrode and a cell without stirring, including that with a soluble anode (W) and an insoluble anode (graphite)) of nanocrystalline Co-W coatings, obtained from citrate and gluconate electrolytes on microhardness values. It has been shown that the volume current density is a determinant factor which influences the measured microhardness values due to microhardness size effect (dependence of microhardness on the surface electrodeposition area at the fixed current density and electrolyte volume). The electrodeposition conditions (volume current densities) where microhardness reaches the maximum values have been found.

Keywords: electrodeposition, microhardness, Co-W coatings, size effect, citrate electrolyte, gluconate electrolyte, Hull cell with rotating cylinder electrode, volume current density.