Макроскопический размерный эффект состава и свойств покрытий сплавами металлов группы железа с вольфрамом при индуцированном соосаждении: механизм формирования и следствия

А. И. Дикусар[a,b,*], С. С. Белевский[a]

[a]*Институт прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*
[b]*Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, 3300, Молдова*
[*]*e-mail: aidikusar@gmail.com*

Поступила в редакцию 28.11.2022
После доработки 13.02.2023
Принята к публикации 17.02.2023

На примере получения сплавов Co-W показано, что наблюдаемые особенности индуцированного соосаждения, включающие макроскопический размерный эффект состава и свойств, а также нанокристалличность, являются следствием того, что индуцирующий агент (комплекс металла-осадителя) представляет собой полимерный комплекс с высокой молекулярной массой. В условиях высокой токовой нагрузки на электролит это приводит к электрохимическому участию молекул воды, образованию поверхностных оксид-гидроксидных слоев, наводороживанию и увеличению концентрации вольфрама в сплаве (следствие «побочной» реакции выделения водорода, подщелачивания и полимеризации индуцирующего агента). При масштабном переносе от лабораторных тестов к промышленной технологии, наряду с поддержанием обычных для электрохимического материаловедения параметров, наличие макроскопического размерного эффекта (зависимости состава и свойств от площади поверхности электроосаждения) требует соблюдения постоянства токовой нагрузки на электролит (объемной плотности тока).

Ключевые слова: электроосаждение, сплавы металлов группы железа с вольфрамом, индуцированное соосаждение, размерные эффекты, электрохимические покрытия

УДК 66.017
https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.2.01

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к методам электрохимического получения покрытий на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) обусловлен их высокой микротвердостью, коррозионной стойкостью, каталитическими свойствами в реакции выделения водорода, возможностью управления магнитными свойствами [1–3]. Известны методы их получения в виде тонких пленок и квазиодномерных структур (нанотрубок, нанопроволок, наностержней) [4, 5]. Однако до настоящего времени механизм получения покрытий подобного рода является предметом дискуссий [1, 2, 6, 7]. В [1] получение таких сплавов было отнесено к категории аномального электроосаждения, поскольку классические электрохимические методы управления составом (а также свойствами) неприменимы к процессам получения таких покрытий. В [8] электроосаждение подобного рода было определено как «индуцированное соосаждение» (induced codeposition) (комплекс металла группы железа «индуцирует» осаждение тугоплавкого металла в сплав). Все известные к настоящему времени механизмы этих процессов можно разделить на две группы: осаждение из смешанного комплекса, образующегося в растворе [1, 9], либо взаимодействие интермедиатов (частично восстановленных комплексов металлов группы железа и тугоплавкого металла) на электродной поверхности (см. [2] и ссылки в этом обзоре, а также [7, 10–12]).

Во многих работах эти процессы рассматриваются как каталитические ([11–14] и др.), причем роль катализатора могут играть восстановленный индуцирующий агент (металл-осадитель) [13], комплекс индуцирующего агента [11–12] либо осажденный сплав, который является катализатором восстановления водорода [14]. Часть работ в качестве определяющей рассматривает побочную реакцию выделения водорода (см. [2]). Поскольку получение сплава, как правило, сопровождается этой реакцией, выход по току сплава может быть меньше 100%, причем существенно, а экспериментально доказано, что получение сплава с высоким

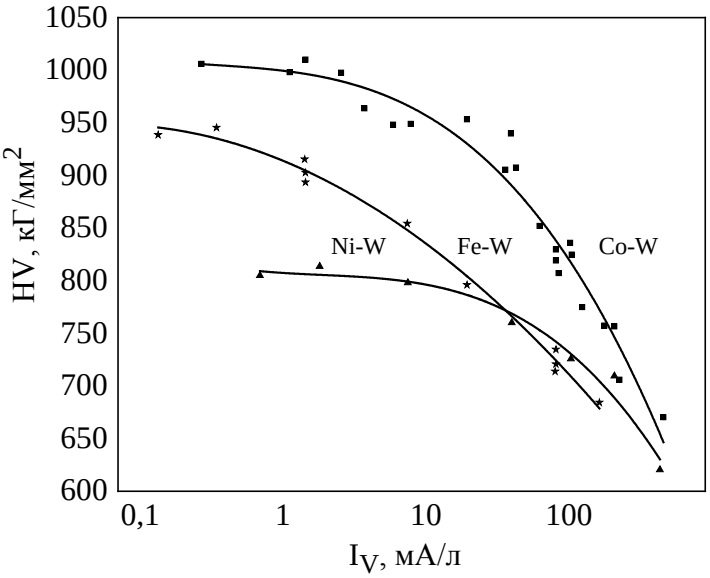


Рис. 1. Влияние объемной плотности тока на микротвердость поверхности покрытий [17].

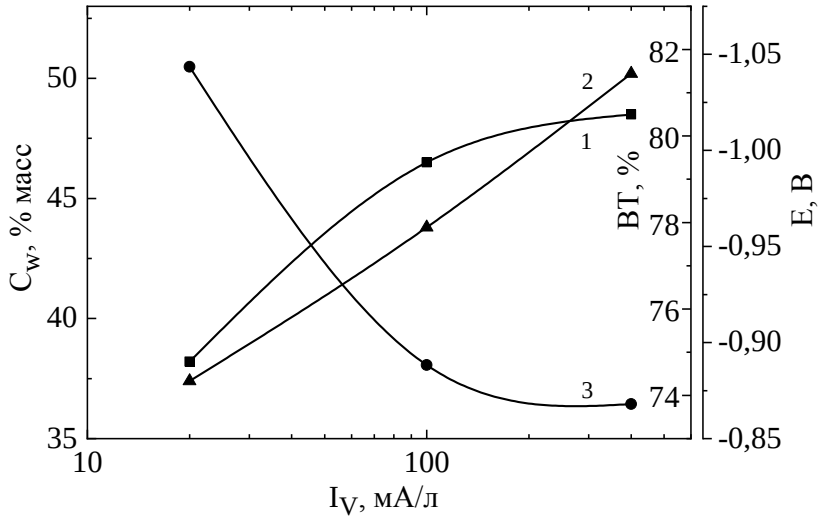


Рис. 2. Влияние объемной плотности тока при электроосаждении Co-W покрытий плотностью тока 2 А/дм^2 из цитратного электролита на концентрацию W в сплаве (*1*), потенциал (*2*) и выход по току (*3*) [23].

содержанием тугоплавкого металла имеет место в сочетании с низким выходом по току [15].

К существенным, безусловно, связанным с механизмом осаждения особенностям покрытий, получаемых индуцированным соосаждением, следует также отнести макроскопические размерные эффекты их состава и свойств [16–23]. Они заключаются в том, что при фиксированных составе электролита, его объеме, pH и температуре осаждения, плотности тока (потенциале) состав получаемых покрытий, а также их свойства зависят от площади поверхности, на которую осаждается сплав. Следует подчеркнуть, что эффект наблюдается не только при поддержании плотности тока электроосаждения постоянной [16, 18–22], но и при постоянном потенциале [17, 23]. В [23] показано, что природа формирования может быть различной.

Как продемонстрировано в [16–21] и обобщено в [22], факт образования поверхностных оксид-гидроксидных слоев и наводороживание поверхности, размеры, структура, состав и концентрация которых зависят от объемной плотности тока (ОПТ) (мА/л), приводит к уменьшению микротвердости поверхности (рис. 1). Следует подчеркнуть, что ОПТ можно рассматривать также как токовую нагрузку на электролит. В условиях фиксированной плотности тока электроосаждения рост ОПТ приводит к снижению микротвердости. В то же время наличие окисленной поверхности приводит к повышению коррозионной стойкости. Следовательно, повышение ОПТ, то есть токовой нагрузки на электролит, при фиксированной плотности тока электроосаждения и постоянном объеме ванны равносильно повышению площади электроосаждения, что вызывает снижение плотности тока коррозии полученной таким образом поверхности [21].

Показано также, что при поддержании плотности тока постоянной рост токовой нагрузки на

Таблица 1. Состав электролита и температура электроосаждения

Состав	Концентрация (моль/л),
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2
$Na_2WO_4 \cdot 2H_20$	0,2
H_3BO_3	0,65
Лимонная к-та $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	0,04
Цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5{,}5H_2O$	0,25
pH	6,8
Температура°C	80

электролит приводит к росту величины потенциала, снижению выхода по току и увеличению содержания вольфрама в сплаве (рис. 2). Иными словами, при фиксированной плотности тока электроосаждения потенциал, выход по току и состав покрытий зависят от площади поверхности электрода [23]. Решение этой проблемы представляет собой одну из основных задач электрохимической технологии – масштабного переноса от лабораторных испытаний к промышленной технологии, причем как в сторону увеличения поверхности, так и ее уменьшения, например, при микрообработке. При этом ОПТ (мА/л) можно рассматривать в качестве количественного показателя токовой нагрузки на электролит.

Таким образом, в настоящее время можно говорить, по крайней мере, о двух типах макроскопических размерных эффектов покрытий, получаемых при индуцированном соосаждении: 1) влиянии размеров поверхности (объемной плотности тока) на состав и свойства поверхностного слоя, и 2) изменении соотношения компонентов сплава (металла-осадителя и тугоплавкого металла) в его объеме. При этом увеличение объемной плотности тока по-разному влияет, например, на микротвердость. Если в первом случае рост ОПТ приводит к уменьшению микротвердости, то во втором имеет место увеличение концентрации тугоплавкого металла в сплаве, что должно приводить к повышению микротвердости.

Однако наблюдаемые эффекты никак не следуют из известных к настоящему времени механизмов индуцированного соосаждения [1, 2, 6, 7, 11–14]. Не исключено, что причиной этого является тот факт, что все эти механизмы являются электрохимическими, не учитывающими в должной мере состав и структуру комплексов, являющихся составными частями электролитических ванн, из которых осуществляется процесс. Вместе с тем в ряде более ранних работ [9, 24, 25] было показано, что в состав растворов входят фракции комплексов с высокой молекулярной массой, превышающей молекулярную массу витамина B_{12}, а из [21] следовало, что подобные структуры агломератов комплексов удобно описывать математическими моделями характерными для фрактальных систем.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию влияния токовой нагрузки на электролит и свойства покрытий, получаемых индуцированным соосаждением (на примере осаждения Co-W сплавов из цитратного раствора), с целью определения природы их формирования и, как следствие, разработке методов управления составом и свойствами. При этом следует подчеркнуть, что сам факт подобного влияния наблюдается только для индуцированного соосаждения сплавов металлов группы железа с вольфрамом [16–23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ниже приводятся результаты исследования состава Co-W покрытий, электроосажденных из цитратного электролита при различных условиях индуцированного соосаждения, а также результаты изменений состава электролита в процессе электроосаждения. Состав и температура ванны приведены в табл. 1.

Электроосаждение проводили в гальваностатических условиях при различных плотностях тока от 1 до 5 А/дм^2, а также в потенциостатических условиях при потенциалах – 0,7 и – 1,1 В (нас. Ag/AgCl электрода сравнения) (потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT302N). Покрытия получали как в условиях естественной конвекции, так и при наличии перемешивания магнитной мешалкой. Ряд экспериментов проводился с применением платинового вращающегося дискового электрода (ВДЭ) диаметром 3 мм. Перед измерениями его поверхность подвергали анодно-катодной обработке в 35%-й азотной кислоте: анодная – при потенциале +1 В до снижения величины анодного тока менее 0,0002 А; катодная – при потенциале – 0,2 В до достижения пикового значения (и последующего начала снижения) катодного тока восстановления. Поскольку, как уже отмечено выше, свойства и состав зависят от

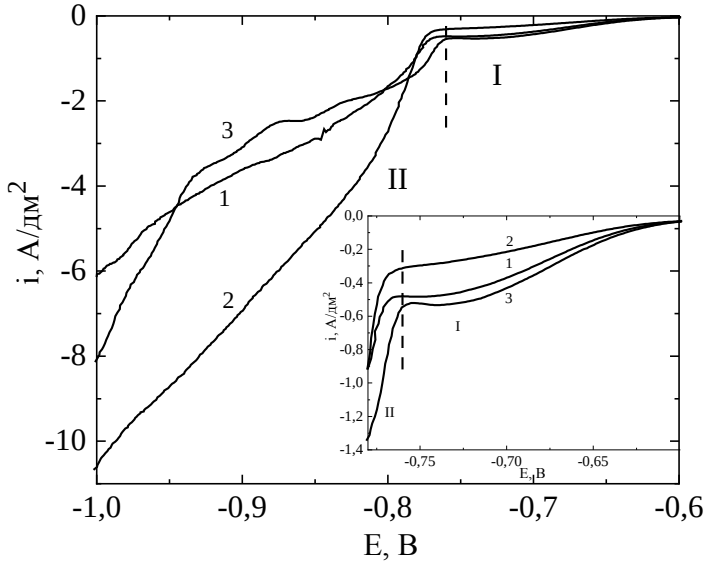


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые (10 мВ/с), полученные при 80 ^{0}C в цитратном электролите индуцированного соосаждения сплава C-W на вращающемся с частотой (об/мин) 200 (*1*) и 2000 (*2*) дисковом электроде, а также на проволочном платиновым электроде при естественной конвекции (*3*).

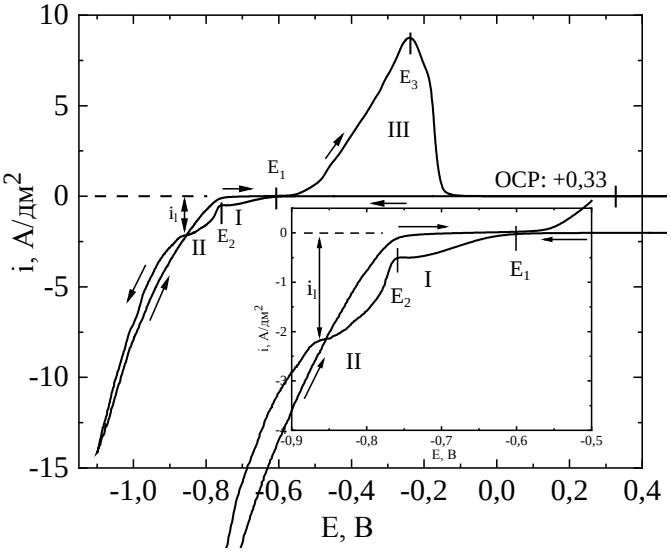


Рис. 4. Кривые ЦВА, полученные при естественной конвекции на платиновом проволочном электроде в цитратном электролите при 80 ^{0}C и скорости сканирования 10 мВ/с.

объемной плотности тока (*I*/*V*), ее варьировали от 20 до 400 мА/л изменением площади поверхности электроосаждения в пределах 0,5–8 см^2 и объема электролита от 50 мл до 1 л. Осаждение проводили на медные подложки, на которые предварительно наносили никелевый подслой из электролита никелирования при плотности тока 30 mA/см^2 в течение 60 с. Толщина подслоя составляла ~ 0,5 мкм. Электроосаждение в описанных выше условиях проводили без разделения анодного и катодного пространств с применением нерастворимых графитовых анодов.

Предварительно для определения условий электроосаждения – растворения поверхностных слоев регистрировали циклические вольтамперограммы (ЦВА) на Pt электроде в трехэлектродной ячейке (вспомогательный платиновый электрод 1 см^2, электрод сравнения – нас. Ag/AgCl электрод) при температуре 80 °C и скорости развертки потенциала 10 мВ/с. С использованием ВДЭ регистрировали поляризационные кривые при различных скоростях вращения, а с целью изучения структуры образующихся поверхностных слоев применяли метод спектроскопии электрохимического импеданса.

Состав покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом (X-Calibur-Xenemetrix). В использованном варианте метода определялись только тяжелые элементы (Co, W, Cu и Ni (элементы подложки)). Как правило, вследствие достаточно высокой толщины покрытий (~ 20–70 мкм) регистрировались только концентрации (масс) Co и W.

Поскольку, как указывалась ранее [19–21], одной из причин макроскопического размерного эффекта состава и свойств получаемых покрытий

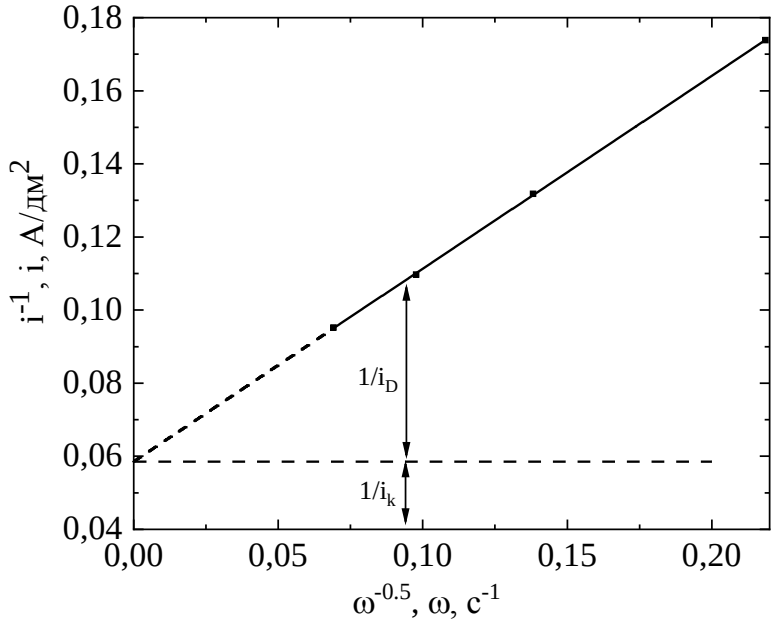
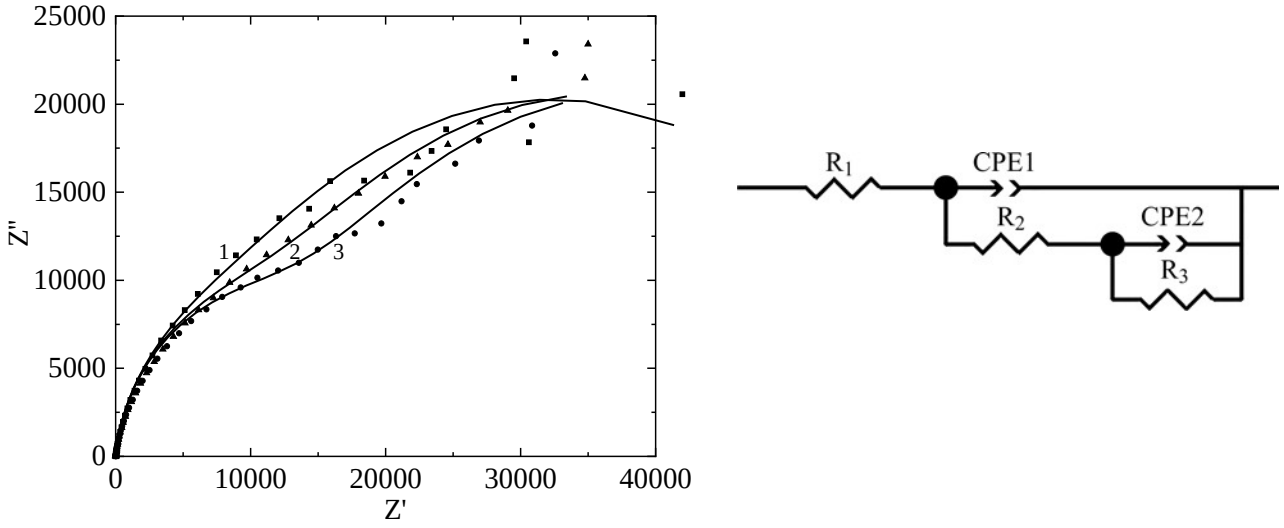


Рис. 5. Зависимость плотности тока от частоты вращения диска при потенциале –1,0 В в координатах Коутецкого–Левича.



(а) (б)

Рис. 6. Годографы спектров электрохимического импеданса, полученные на ВДЭ (об/мин) при естественной конвекции (*1*), 200 (*2*) и 2000 (*3*) в исследуемом электролите при стационарном потенциале после выдержки электрода при – 0,7 В в течение 10 мин (а) и соответствующая эквивалентная схема (б).

является скорость изменения объемной концентрации комплекса металла-осадителя, в процессе электроосаждения регистрировали спектр пропускания исследуемого цитратного электролита (спектрофотометр Specord M40).

С учетом концентраций тяжелых элементов определяли выход по току (измерением массы покрытий). Время осаждения и в гальваностатических, и в потенциостатических условиях составляло 0,5–1,5 часа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электродные процессы и структура поверхности

На поляризационной кривой электровосстановления, полученной при исследовании электролита, можно выделить две характерные области, которые обозначим как I и II (рис. 3). Электродные процессы, протекающие в этих областях, кардинально различаются в зависимости от гидродинамических условий процесса. Если в области II наблюдается увеличение плотности тока с ростом скорости вращения, то в области I имеет место аномальное снижение плотности тока при увеличении частоты вращения ВДЭ. Следует отметить, что аналогичное снижение наблюдалось также при восстановлении цитратного комплекса железа [26] (в электролите без вольфрамата). Причины такого эффекта требуют дальнейшего детального изучения.

Очевидно, что область потенциалов I является областью, предшествующей осаждению сплава,

поскольку он (сплав) при этих потенциалах не образуется (отсутствие анодного пика растворения на ЦВА при сканировании до потенциала –0,76 В). Как следует из результатов, представленных на рис. 3 и 4, сплав образуется при катодном потенциале, превышающем –0,76 В (E_2 на рис. 4). Именно при достижении этого потенциала имеет место рост плотности тока (соответствующий восстановлению цитрата кобальта (II)), а на ЦВА наблюдается характерный пик анодного растворения при потенциале E_3 (рис. 4), чего не наблюдается при потенциалах, соответствующих I.

Область II является областью смешанной кинетики, а кинетический ток составляет существенную долю общего тока (рис. 5). Это, в свою очередь, означает, что корректный анализ требует учета не только видимой, но и истинной поверхности при расчете плотности тока.

Как следует из [26] (на примере получения сплавов Fe-W), в области потенциалов I имеет место восстановление вольфрамат-иона до некоторой промежуточной степени окисления, причем степень окисления, что вполне вероятно, зависит от потенциала. Оксид-гидроксидные, вольфрамсодержащие слои, ответственные за наблюдаемые результаты, получены следующим образом: при потенциале –0,7 В осуществляли осаждение в течение 10 минут. После чего при стационарном потенциале регистрировали спектр электрохимического импеданса. На рис. 6 приведены годографы спектров, полученные при различных скоростях вращения ВДЭ. В качестве эквивалентной схемы при аппроксимации данных применяли схему, ранее использованную в [27] для процесса электроосаждения сплава Co-W из цитратного раствора (рис. 6б). Эта схема предполагает наличие емкости (CPE1) двойного слоя, суммарного сопротивления (R_2) пористого оксидно-гидроксидного слоя и электролита в порах данного слоя, емкости (CPE2) сформированной, протекающим на поверхности оксидно-гидроксидного слоя, процессом (вероятнее всего, адсорбции) и, соответствующего ему, сопротив-ления переносу заряда (R_3) (рис. 6б). Следует отметить, что: а) емкость CPE1 с точностью ±2,5% не зависит от скорости вращения диска (0–2000 об/мин), что вполне естественно для обычных размеров двойного слоя; б) величина емкости CPE1 (≈ 87 μF/cm^2) минимум в 1,5 раза выше стандартных значений двойного электрического слоя (20–60 μF/cm^2). Что касается области разделения зарядов CPE2, ее емкость: а) в несколько раз превышает значение CPE1, б) зависит от скорости перемешивания, увеличиваясь с ростом последней (табл. 2). Это означает, что данная область имеет размеры настолько большие, что на ее величину влияют касательные напряжения гидродинамического пограничного слоя. Кроме того, с увеличением скорости перемешивания увеличивается сопротивление R_3, следствием чего является снижение плотности тока при росте скорости вращения ВДЭ (рис. 3). Поскольку эквивалентная схема (рис. 6б) предполагает наличие адсорбционного слоя на электродной поверхности [27], следует принять, что адсорбированный комплекс – это комплекс с высокой молекулярной массой.

Ранее отмечалось, что влияние объемной плотности тока, то есть величины токовой нагрузки на электролит, на состав и свойства покрытий является следствием высокой скорости изменения концентрации комплекса металла-осадителя (комплекса металла группы железа) (см., например, [22]). А это, в свою очередь, происходит тогда, когда аналитическая концентрация металла группы железа значительно выше концентрации комплекса. То есть необходимо принять, что комплекс металла-осадителя – это «полимерподобная» трехмерная структура с высокой молекулярной массой. Ранее в [28, 29] было показано, что цитратные комплексы железа в нейтральной и щелочной среде (при pH > 4) образуют полимеры с молекулярной массой ~ 2×10^5. Отмечено также, что это линейная, цепочечная структура [28, 29]. И при молярной концентрации сульфата кобальта, равной 0,2 (см. табл. 1), молярная концентрация комплекса будет равна ~ $1{,}5\times10^{-4}$. При такой концентрации индуцирующего агента должно иметь место влияние токовой нагрузки на электролит, причем тем в большей степени, чем выше площадь поверхности осаждения, потому что при ее увеличении растет токовая нагрузка.

Кажется разумным предположить, что это характерно и для цитратов Co. Стоит учесть, что порядок приготовления электролита является стимулирующим фактором для формирования полимеров со структурой, указанной в [28, 29]: вольфрамат натрия (кристаллический или растворенный) добавляется в раствор последним компонентом и при смешивании/растворении вызывает сильное локальное подщелачивание, приводящее к формированию нерастворимого гидроксида кобальта (наблюдается визуально), который в дальнейшем во времени переходит в растворимую форму – цитратные комплексы или коллоидные частицы. Подобным стимулирующим фактором выступает и подщелачивание приэлектродного пространства в процессе индуцированного соосаждения сплава. Роль различных фракций цитратного электролита для

Таблица 2. Параметры эквивалентной схемы

Частота вращения (об/мин)	R1, Ом·см^2	CPE1-T, мкФ/см^2	CPE1-P	R2, кОм·см^2	CPE2-T, мкФ/см^2	CPE2-P	R3, кОм·см^2
0	0,96	87,7	0,92	1,34	274,5	0,8	2,8
200	0,96	89,1	0,92	1,34	406,0	0,8	3,2
2000	0,96	84,9	0,92	1,34	541,8	0,8	3,4

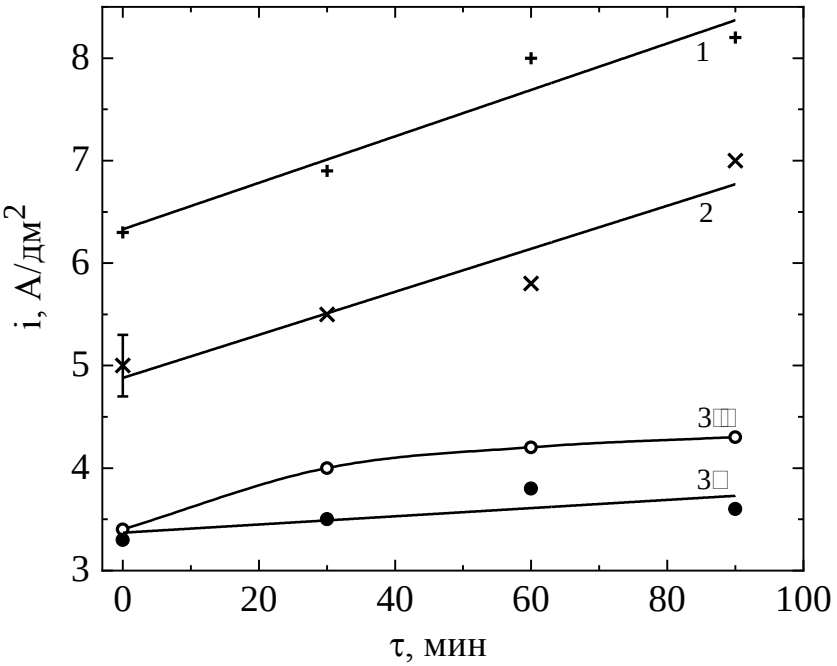


Рис. 7. Изменение во времени плотности тока, рассчитанного на видимую поверхность при потенциале –1,1 В для электродов площадью (см^2) *1* (*1*), *2* (*2*), *5* (*3*) при естественной конвекции (*1*, *2*, *3′*) и при перемешивании (*3″*).

получения сплавов Co-W (высоко- и низкомолекулярной) [24, 25] будет рассмотрена ниже.

Таким образом, аномальное влияние гидродинамики на емкость (CPE2 – область разделения зарядов) в области потенциалов, предшествующих области получения сплава, а также снижение плотности тока при увеличении скорости перемешивания являются следствием адсорбции на электродной поверхности комплексов с высокой молекулярной массой (Co-цитрат и Co-W-цитрат).

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ КАК СЛЕДСТВИЕ СКОРОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПЛЕКСА МЕТАЛЛА-ОСАДИТЕЛЯ

Обнаруженные и исследованные ранее макроскопические размерные эффекты химического состава и свойств поверхностей (влияние размеров поверхности электроосаждения на состав и свойства) были получены при индуцированном соосаждении в гальваностатических условиях [16–23]. Но они проявляются и при поддержании постоянного потенциала (рис. 7). Причина наблюдаемого эффекта (снижения плотности тока при увеличении площади поверхности) обусловлена смешанной кинетикой процесса электроосаждения, в соответствии с которой плотность тока, рассчитанная на видимую поверхность, должна снижаться при увеличении поверхности, поскольку плотность кинетического тока определяется ее истинной, а не видимой поверхностью. Так, например, при коэффициенте шероховатости ~ 10 увеличение видимой поверхности в 5 раз приводит к увеличению ее истинной поверхности в 50 раз. Но поскольку регистрируемый ток является смешанным диффузионно-кинетическим, то при длительном электролизе (~ 1 час) плотность тока в расчете на видимую поверхность снизилась только ~ вдвое (см. результаты для площадей поверхности в 1 и 5 см^2, рис. 7). Следует отметить, что подобное снижение наблюдается при относительно длительном электролизе, в течение которого получается слой осадка порядка 15 мкм. В начальный момент времени регистрируемые значения тока совпадают, что следует из сравнения токов при отсутствии и при наличии перемешивания (на рис. 7 при $\tau = 0$ для всех поверхностей показаны установившиеся значения плотностей тока). Феномен проявления влияния объемных свойств электролита только во времени следует также из факта, что поляри-

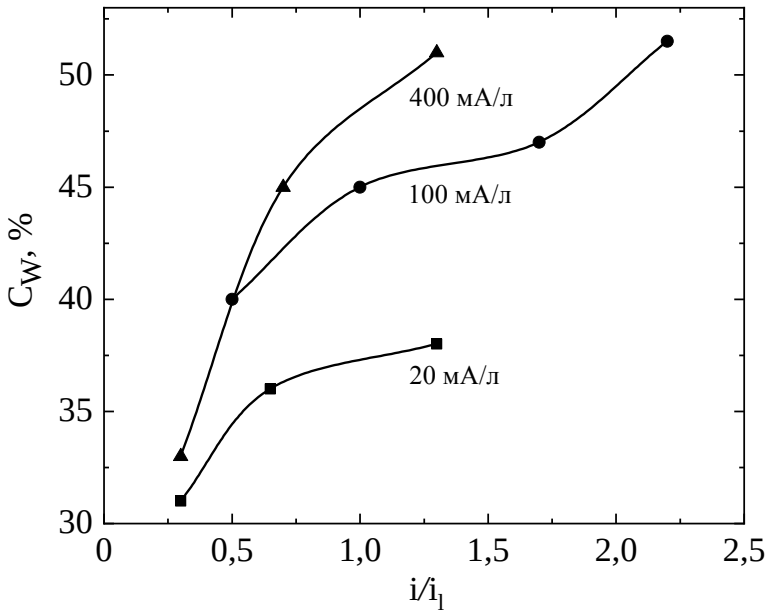


Рис. 8. Зависимость концентрации W в сплаве от отношения плотности тока к предельной плотности i_l при различных значениях объемной плотности тока.

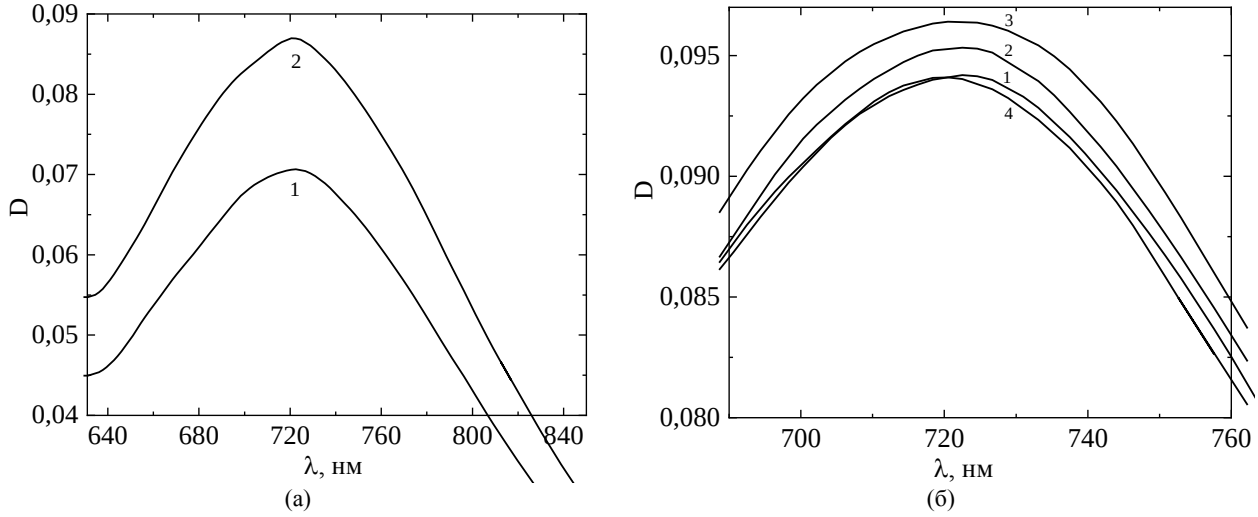


Рис. 9. Спектры поглощения раствора: (а) – исходного (*1*) и после степени эксплуатации 1,8 А час/л (*2*); (б) – до электроосаждения (*1*), после потенциостатического (–1,1 В) электроосаждения в течение 15 мин на поверхность площадью (см^2) *1* (*2*) и *5* (*3*), а также после электроосаждения и выдержки электролита в течение суток (*4*).

зационные кривые, регистрируемые в электролите разного объема (рис. 3), совпадают.

Влияние на измеряемую величину перемешивания и ее рост во времени являются свидетельством диффузионно-кинетического характера тока (кинетического, поскольку во времени увеличивается шероховатость, а следовательно, истинная поверхность).

На рис. 8 приведены зависимости концентрации вольфрама в покрытии, полученные при электролизе в течение 1,5 часа, для гальваностатического электроосаждения. Они получены из растворов различного объема (от 50 мл до 1 л), плотностей тока от 0,85 до 5 А/дм^2, площадей поверхности от 0,5 до 8 см^2 и представлены в виде зависимости от i/i_l (i_l – плотность предельного тока) (см. рис. 4). В условиях естественной конвекции при температуре 80 °С величина i_l принимала значение 2,3 А/дм^2 (рис. 4). Видно, что концентрация в сплаве увеличивается как с ростом поверхностной плотности тока, так и ОПТ (рис. 8), достигая почти 55% по массе.

Величина ОПТ определяет скорость изменения концентрации металла-осадителя. Действительно, в соответствии с законом Фарадея она имеет вид:

$$\Delta C / \tau = \eta E I / V = \eta E_i S / V, \qquad (1)$$

где I – ток; V – объем электролита; E – электрохимический эквивалент; η – выход по току; i – плотность тока; S – площадь поверхности; ΔC – разница концентраций; τ – время.

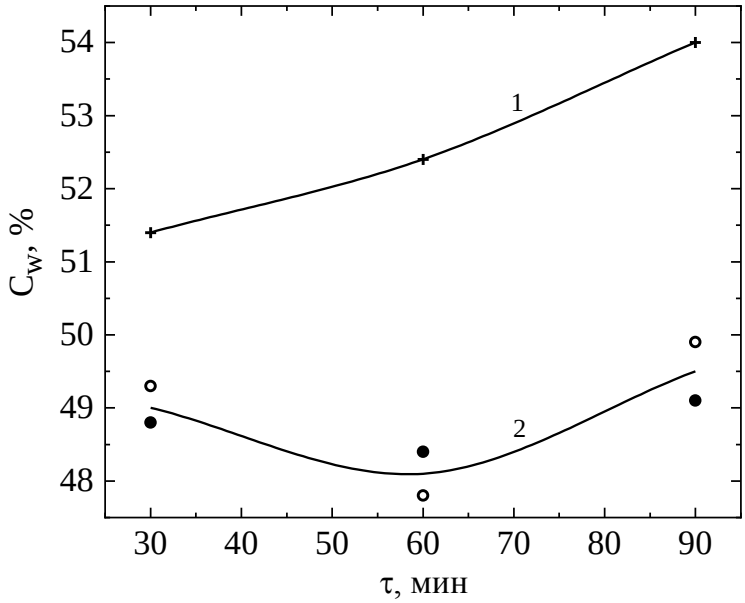


Рис. 10. Временные зависимости концентрации W в сплаве при потенциостатическом электроосаждении (–1,1 В) на электроды площадью (см^2) *1* (*1*) и *5* (*2*) как при перемешивании, так и естественной конвекции (*2*).

Изменение же концентрации комплекса металла-осадителя, являющегося индуцирующим агентом, является функцией времени:

$$\Delta C = \eta E_i S \tau / V. \qquad (2)$$

При выполнении (1), (2) концентрация металла-осадителя в объеме электролита должна уменьшаться с ростом ОПТ, времени и площади поверхности.

На рис. 9а показаны оптические спектры поглощения в видимой области с максимумом поглощения при λ = 730 нм для исходного раствора (спектр *1*) и после эксплуатации электролита 1,8 А·час/л (спектр *2*). Как видно, для раствора после длительной его эксплуатации оптическая плотность увеличивается, что является следствием роста концентрации низкомолекулярной фракции электролита. На рис. 9б представлены аналогичные спектры поглощения до обработки (1) и после электроосаждения при –1,1 В в потенциостатических условиях в течение 15 мин на площади 1 см^2 (2) и 5 см^2 (3), а также при выдержке проработанного электролита в течение суток после электроосаждения (4). Видно, что: а) в процессе электролиза наблюдаются изменения состава электролита; б) эти изменения тем выше, чем больше площадь поверхности; в) после выдержки электролита в течение нескольких суток после электролиза оптические свойства раствора восстанавливаются, возвращаются в исходное состояние.

Следует обратить внимание, что и в этом случае оптическая плотность раствора в процессе электролиза увеличивается, а не уменьшается. При постоянстве аналитической концентрации (в пределах времени осаждения единичного покрытия) увеличение концентрации низкомолекулярной формы является следствием уменьшения концентрации полимерного комплекса, которая со временем возвращается (приближается) к исходному значению (рис. 9б).

Увеличение концентрации низкомолекулярной фракции может быть исключительно следствием уменьшения концентрации комплекса металла-осадителя, представляющего собой комплекс с высокой молекулярной массой (его разрушения при выполнении функции катализатора на составляющие). Кроме того, процесс перехода низкомолекулярный продукт ↔ высокомолекулярный медленный.

Таким образом, полученные результаты являются еще одним свидетельством того, что комплекс металла-осадителя является комплексом с высокой молекулярной массой, который, являясь катализатором восстановления вольфрама в сплав, разрушается, переходя в низкомолекулярный продукт. Наблюдается и обратный переход, который, как будет показано ниже, зависит от pH, однако в условиях описываемых экспериментов это крайне медленный процесс.

В соответствии с (*1*), (*2*) изменение объемной концентрации комплекса металла-осадителя должно зависеть как от площади поверхности, так и от времени, что подтверждается результатами, приведенными на рис. 10 и 11. Наблюдаемые колебания концентрации W в сплаве не могут быть ошибкой эксперимента, поскольку они регулярно повторялись в разных опытах и характеризовались низким разбросом значений концентрации тугоплавкого компо-

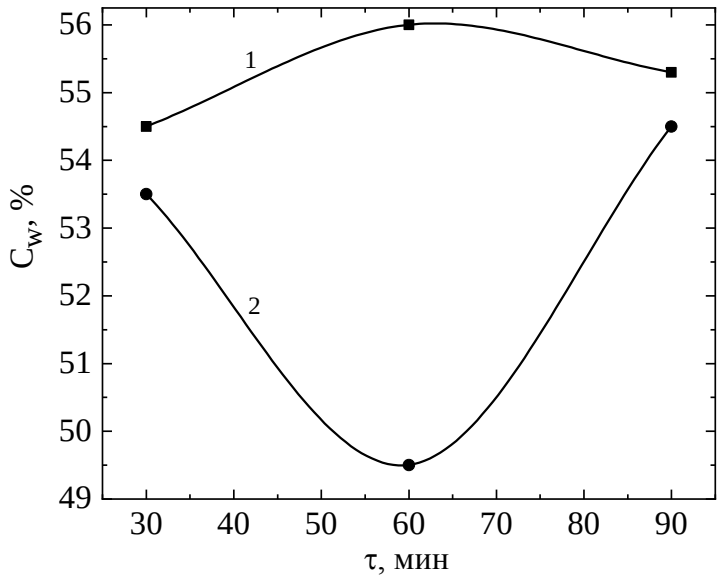


Рис. 11. Временная зависимость концентрации W в сплаве при потенциостатическом электроосаждении (–1,1 В) для электролита, проработавшего 1,8 А·час/л (*1*) и исходного (*2*).

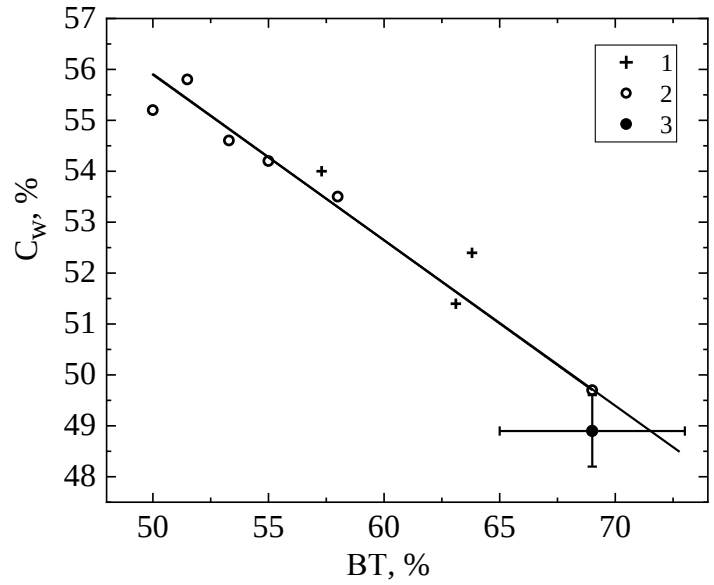


Рис. 12. Зависимость концентрации W в сплаве от выхода по току при потенциостатическом осаждении (–1,1 В) на электроды площадью поверхности (см^2) *1* (*1*), *2* (*2*) и *5* (*3*) для различного времени электроосаждения.

нента как при наличии перемешивания раствора, так и *в его отсутствии.*

Следует обратить внимание, что при уменьшении объемной концентрации индуцирующего агента концентрация W в покрытии не уменьшается, а растет или имеет колебательный характер (рис. 10 и 11). Кроме того, она увеличивается при длительной проработке электролита (рис. 9а и 11). Совокупность представленных результатов можно объяснить, если предположить наличие нескольких источников (путей) поступления W в сплав: а) через непрерывное (в течение всего процесса электроосаждения) образование интермедиата, формируемого на стадии I (рис. 3 и 4); б) при восстановлении на стадии II из Co-W-цитратного полимерного комплекса, образующегося в растворе. Более того, вероятно, соотношение W и Co в этом комплексе смещается при длительной эксплуатации электролита в сторону увеличения содержания W. Это предположение представляется вполне естественным, поскольку в сплаве содержание Co (в атомных %) больше 70, то есть именно в таком соотношении компоненты переходят в сплав, увеличивая концентрацию W в растворе и, как следствие, в покрытии. Результаты детального исследования колебательного характера концентраций компонентов в сплаве будут представлены в отдельном сообщении.

Влияние побочной реакции выделения водорода на состав покрытий

На основе более ранних работ (см. [13, 30–33], а также обзор [2]) и по

результатам экспериментов, представленных в настоящей работе, можно сделать вывод о существенном влиянии побочной реакции выделения водорода на концентрацию W (или вообще тугоплавкого металла) в сплаве при индуцированном соосаждении. На рис. 12 приведена зависимость концентрации W от выхода по току сплава при электроосаждении в потенциостатическом режиме (–1,1 В) для различных площадей поверхности и различных времен/длительностей осаждения (результаты для электрода с площадью поверхности 5 см^2 получены как при естественной конвекции, так и при перемешивании). Имеет место единая зависимость для существенно различающихся условий эксперимента. Качественно это подтверждается результатами гальваностатического эксперимента (рис. 2), в соответствии с которым концентрация W в покрытии увеличивается с уменьшением выхода по току, то есть при увеличении доли побочной реакции выделения водорода. Поскольку реакция выделения водорода

$$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2 \qquad (I)$$

сопровождается подщелачиванием, логично предположить, что именно подщелачивание приэлектродной области электролита вызывает увеличение концентрации тугоплавкого компонента сплава. Ранее это было отмечено, в частности, в работах [26, 27].

При этом следует принять во внимание, что повышение pH приводит к полимеризации цитратного комплекса металла-осадителя. Применительно к цитратному комплексу Co полимеризация имеет место при pH >5 [34], а для аналогичного комплекса Fe – при pH>4 [29]. Как показано в [29], полимеризация цитрата Fe происходит в соответствии с реакцией:

$$FeCit^- + 1{,}8OH^- \leftrightarrow$$
$$\left[(FeO)_{0,95}(OH)_{0,75}Cit_{0,15}\right]^{-0,24}_{\text{полимер}} + \qquad (II)$$
$$+0{,}85(HCit)^{3+} + 0{,}1H_2O.$$

Согласно же [25] на основе разделения цитратных комплексов кобальта с применением гель-фильтрации установлено, что сплав получается только при наличии в электролите высокомолекулярного компонента. Следовательно, металл-осадитель является ядром полимерного цитратного комплекса.

Результаты настоящего эксперимента позволяют ответить на вопрос о роли реакций (I) и (II) в формировании макроскопического размерного эффекта, в частности, влияния объемной плотности при гальваностатическом электроосаждении на содержание тугоплавкого металла в покрытии. Поскольку концентрация комплекса-полимера существенно ниже его аналитической концентрации, при высокой скорости ее изменения (то есть больших I_v) снижается предельная плотность тока i_l, так как она определяется объемной концентрацией комплекса-полимера, потенциал смещается в катодном направлении (см. рис. 2), что увеличивает долю побочной реакции, приводит к уменьшению выхода по току основного процесса и увеличению доли реакции (I). Это, в свою очередь, приводит к локальному повышению pH, смещению равновесия в сторону полимеризации комплекса (аналог реакции (II)) и, как следствие, росту концентрации W в сплаве (рис. 12), поскольку согласно [25] сплав образуется только при наличии в электролите высокомолекулярного компонента.

Одновременно можно заключить, что роль реакции (I) состоит не в том, что водород является восстановителем интермедиатов металла группы железа и тугоплавкого металла, а в локальном изменении pH, обеспечивающем формирование катализатора – полимерного цитратного комплекса металла-осадителя.

Необходимо отметить, что получающееся наноструктурированное покрытие (при достаточно высоких концентрациях W в сплаве) представляет собой набор ламелей цепочечного полимера, описанного в [35, раздел 2.1.8], размером ~ 8 нм (рис. 13). Согласно [35] такие структуры получаются при кристаллизации полимеров из растворов, что лишний раз подчеркивает принципиальную особенность сплавообразования при индуцированном соосаждении металлов группы железа с вольфрамом, то есть полимерный характер комплекса индуцирующего агента.

ЕДИНАЯ ПРИРОДА МАКРОСКОПИЧЕСКОГО РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМАХ ЕГО ПРОЯВЛЕНИЯ

Макроскопический размерный эффект (зависимость состава и свойств покрытий, получаемых индуцированным соосаждением, от площади поверхности) проявляется по-разному, что дает основания говорить о разных его типах (формах) (см. рис. 1 и 2). Во-первых, он проявляется, как изменение состава поверхностного слоя и микротвердости (рис. 1). Другой вид его состоит в изменении состава покрытия в объеме (рис. 2). При этом объемная плотность тока (или площадь поверхности при фиксированных поверхностной плотности тока и объеме электролита) различным образом влияет на состав, а следовательно, и

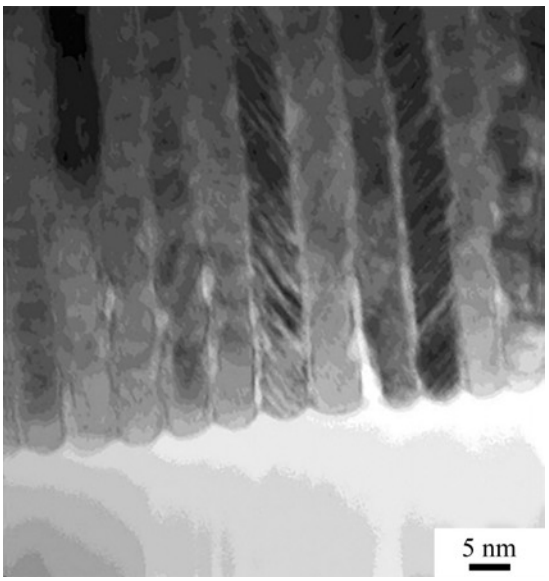


Рис. 13. Наноструктура Co-W покрытия из глюконатной ванны [36].

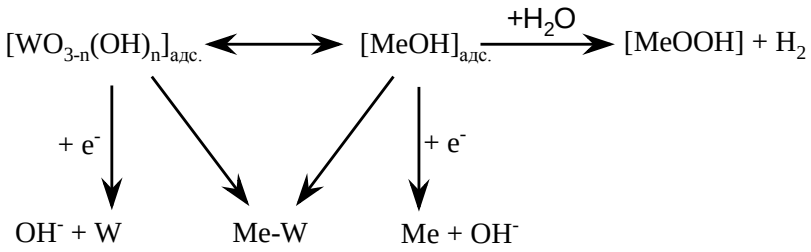


Рис. 14. Схема формирования сплава и образования поверхностных слоев.

свойства. В первом случае ее увеличение приводит к снижению микротвердости (рис. 1), а во втором – к росту концентрации W в покрытии (рис. 2) и, следовательно, увеличению микротвердости.

Как показано в [21], первая форма эффекта обусловлена особенностями нанонуклеации, а именно включением при определенных условиях реакции взаимодействия интермедиата с молекулами растворителя (воды) (рис. 14). Схема на рис. 14 представляет собой заключительную стадию общего процесса. Образование интермедиатов происходит на ранних стадиях. На стадии I (рис. 3) образуется «вольфрамовый кластер» (термин из [7]) (промежуточный продукт восстановления вольфрама, один из вариантов которого (т.н. «вольфрамовая синь») условно представлен на рис. 14). При достижении потенциала –0,76 В происходит: а) восстановление цитратного комплекса Co, промежуточный продукт восстановления которого (т.н. «железный кластер» [7]) взаимодействует с интермедиатом вольфрама («вольфрамового кластера») на электродной поверхности; б) восстановление Co-W–цитратного комплекса. Степени заполнения поверхности вышеуказанными процессами определяют соотношение компонентов в сплаве (путем формирования концентрации вольфрама в сплаве). Но при высокой скорости уменьшения концентрации индуцирующего агента и (или) Co-W–цитратного комплекса (высокой I_v) возникает альтернатива, следствием чего будет включение в реакцию растворителя (воды) (рис. 14). Это приводит к образованию поверхностного оксид-гидроксидного слоя и наводороживанию металлической фазы, и, как следствие, к снижению измеряемой микротвердости. Совершенно очевидно, что этот процесс является следствием уменьшения поверхностной концентрации полимерного комплекса вследствие роста объемной плотности тока (см. (1)).

В то же время снижение объемной концентрации металла-осадителя при поддержании постоянной плотности тока осаждения приводит к сдвигу потенциала в катодном направлении, включению в процесс реакции (I), локальному повышению pH, ускорению полимеризации комплекса металла-осадителя и, как следствие, увеличению концентрации W в покрытии (рис. 2). Как показано в [37] на примере электроосаждения Fe-W сплавов из цитрат-глюколятного электролита, увеличение концентрации вольфрама приводит к изменению структуры сплава из-за образования не только твердых растворов, но и интерметаллидов. Кроме того, именно уменьшение поверхностной концентрации комплекса металла-осадителя

ведет к уменьшению размеров зародышей при образовании новой фазы, что приводит к нанокристалличности поверхности, а, следовательно, повышению микротвердости [21]. Увеличение концентрации W в покрытии сопровождается переходом от кристаллической структуры к нанокристаллической (см., например, [38], а также [35]). Иными словами, получение нанокристаллических покрытий при индуцированном соосаждении металлов группы железа с тугоплавкими металлами является следствием полимерной формы комплекса металла-осадителя. Полимерная форма комплекса, очевидно, является также причиной того, что описание особенностей нанонуклеации из этих электролитов удается осуществить, если принять, что они обладают свойствами фрактальности [21]. При этом следует учитывать, что концентрация W в покрытии зависит не только от ОПТ, но и от поверхностной плотности тока *i* (рис. 8).

ВЫВОДЫ

1. Представленные выше результаты показывают, что принципиальной особенностью комплекса индуцирующего агента (в условиях описываемых экспериментов цитратного комплекса кобальта) является его полимерный характер (линейная структура с молекулярной массой ~ 2×10^5).

2. Его восстановление с образованием сплава приводит к формированию нанокристаллической структуры (вытянутые перпендикулярно поверхности ламели со средним размером ~ 8 нм).

3. Образование подобной структуры происходит вследствие взаимодействия индуцирующего агента с продуктом восстановления W (высокомолекулярного W комплекса, образующегося при потенциалах, предшествующих восстановлению Co-W комплекса). То, что это тоже высокомолекулярный комплекс, свидетельствуют результаты анализа спектров электрохимического импеданса (область разделения зарядов подвергается воздействию касательных напряжений гидродинамического пограничного слоя).

4. При постоянстве аналитической концентрации комплекса металла-осадителя вследствие образования полимера с высокой молекулярной массой снижение его молярной концентрации приводит к высокой токовой нагрузке на электролит, следствием чего является наличие макроскопического размерного эффекта состава и свойств получающихся сплавов (влияния площади поверхности осаждения на состав и свойства).

5. Наблюдаемые макроскопические размерные эффекты могут быть различных видов: а) изменения свойств поверхности вследствие образования оксид-гидроксидных слоев и ее наводороживания; б) влияния объемной плотности тока на соотношение концентраций W и металла группы железа в сплаве.

6. Основным требованием (условием) масштабного переноса от лабораторных испытаний к промышленной технологии при получении покрытий металлов группы железа с вольфрамом является, наряду со стандартными для любого процесса электрохимического материаловедения условиями осаждения, необходимость поддержания постоянной токовой нагрузки на электролит (объемной плотности тока).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование финансировалось в рамках H2020, инновационная программа MSCA RISE-2017 (№ 778357), проект ANCD (Moldova) 20.80009.5007 Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physico-chemical methods and elaboration of their base, а также за счет бюджетного финансирования Приднестровского госуниверситета им. Т. Г. Шевченко.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz, N. and Gileadi, E., Induced codeposition of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, *Modern Aspects Electrochem.*, 2008, vol. 42, p. 191. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4

2. Tsyntsaru, N., Cesiulis, H., Donten, M., Sort, J., et al., Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron-group metals, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 6, p. 491. http://doi.org/10.3103/S1068375512060038

3. Yapontseva, Yu.S., Dikusar, A.I. and 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, vol. 50, p. 330. https://doi.org/10.3103/S1068375514040139

4. Cesiulis, H., Tsyntsaru, N., Podlaha, E.J., Li, D., et al., Electrodeposition of iron-group alloys into nanostructured oxide membranes: Synthetic challenges and properties, *CNANO*, 2018, vol. 15, p. 84. http://dx.doi.org/10.2174/1573413714666180410154104

5. Maliar, T., Cesiulis, H. and Podlaha, E.J., Coupled electrodeposition of Fe-Co-W alloys thin films and

nanowires, *Front. Chem.*, 2019, vol. 7, p. 542. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00542

6. Красиков, А.В., Красиков, В.Л., Механизм электроосаждения сплава никель-вольфрам из пирофосфатного электролита, *Известия СПбГТИ(ТУ)*, 2016, № 36, с. 12. https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.36.12
7. Krasikov, A.V. and Krasikov, V.L., Mechanism of induced codeposition of alloys and some single refractory metals, *Изв. СПбГТИ(ТУ)*, 2016, № 37, с. 8. http://dx.doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.37.8
8. Brenner, A., *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice*. New York, Academic, 1963. 734 p. https://doi.org/10.1016/C2013-0-07892-9
9. Belevskii, S.S., Yushchenko, S.P. and Dikusar, A.I., Anomalous electrodeposition of Co-W coatings from citrate electrolyte due to the formation multinuclear heterometalic complexes in the solution, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 1, p. 97. https://doi.org/10.3103/S1068375512010036
10. Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. I. Experimental investigation of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 885. https://doi.org/10.1149/1.1836553
11. Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. II. Mathematic modeling of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 893. https://doi.org/10.1149/1.1836554
12. Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 1672. https://doi.org/10.1149/1.1837658
13. Holt, M.L. and Vaaler, L.E., Electrolytic reduction of aqueous tungsten solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1948, vol. 94, p. 50. https://doi.org/10.1149/1.2773824
14. Fukushima, H., Akiyama, T. and Akagi, S., Role of iron group metals in the induced codeposition of molybdenum from aqueous solution, *Trans. Japan Institute Metal.* 1979, vol. 20, p. 358. https://doi.org/10.2320/matertrans1960.20.358
15. Sun, S. and Podlaha, E.J., Electrodeposition of Mo-rich MoNi alloys from an aqueous electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 159, D 1. https://doi.org/10.1149/2.091202jes
16. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntsaru, N.I. and Dikusar, A.I., Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings, prodused from citrate and gluconate solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 2, p. 228. https://doi.org/10.3103/S106837551503014X
17. Gotelyak, A.V., Silkin, S.A., Yahova, E.A. and Dikusar, A.I., Effect of pH and volume current density on deposition rate and microhardness of Co-W coatings electrodeposited from concentrated boron-gluconate electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 4, p. 541. https://doi.org/10.1134/S1070427217040085
18. Silkin, S.A., Gotekyak, A.V., Tsynysaru, N.I. and Dikusar, A.I., Electrodeposition of alloys of the iron-group metals with tungsten from citrate and gluconate solutions. Size effect of microhardness, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 1, p. 7. https://doi.org/10.3103/S1068375517010136
19. Belevskii, S.S., Gotelyak, A.V., Silkin, S.A. and Dikusar, A.I., Macroscopic size effect of the microhardness of electrodeposited iron-group metal – tungsten alloy coatings. Impact of electrode potential and oxygen-coatings impurities, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 1, p. 46. https://doi.org/10.3103/S1068375519010058
20. Belevskii, S.S., Danilchuk, V.V., Gotelyak, A.V., Lelis, M., et al., Electrodeposition of Fe-W coatings from citrate bath. Impact of anode material, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 1, p. 1. https://doi.org/10.3103/S1068375520010020
21. Baranov, S.A. and Dikusar, A.I., Kinetics of electrochemical nanonucleation during induced codeposition of iron group metals with refractory metals (W, Mo, Re), *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2022, vol. 58, no. 5, p. 429. https://doi.org/10.3103/S1068375522050027.
22. Myrzak, V., Gotelyak, A.V. and Dikusar, A.I., Size effects in the surface properties of electrodeposited alloys between iron-group metals and tungsten, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 4, p. 409. https://doi.org/10.3103/S1068375521040128
23. Белевский, С.С., Готеляк, А.В., Ивашку, С.Х., Коваленко, К.В., и др., Анодное растворение поверхностных слоев как метод повышения микротвердости покрытий сплавами металлов группы железа с вольфрамом, получаемых индуцированным соосаждением, *ЭОМ* (в печати).
24. Belevskii, S.S., Buravets, V.A., Yushchenko, S.P., Zgardan I.M., et al., Gel-chromatographic separation of boron-gluconate electrolyte for obtaining nano-crystalling Co-W coatings. Part I. Composition and electrochemical activity of components, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 4, p. 350. https://doi.org/10.3103/S1068375516040049
25. Belevskii, S.S., Buravets, V.A., Yushchenko, S.P. and Dikusar, A.I., Gel-chromatographic separation of boron-gluconate electrolyte for obtaining nano-crystalling Co-W coatings. Part II. Electrochemical activity of separation products and their role in process manufacturing alloy, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 5, p. 420. https://doi.org/10.3103/S1068375516050057
26. Belevskii, S., Silkin, S., Tsyntsaru, N., Cesiulis, H. and Dikusar, A., The influence of sodium tungstate concentrations on the electrode reactions at iron-tungsten alloy electrodeposition, *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 8, 981-1. https://doi.org/10.3390/coatings11080981
27. Belevskii, S.S., Cesiulis, H., Tsyntsaru, N.I. and Dikusar, A.I., The role of mass transfer in the formation of the composition and structure of CoW

coatings electrodeposited from citrate solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 46, no. 6, p. 570. https://doi.org/10.3103/S1068375510060050

28. Spiro, T.G., Pape, L. and Saltman, P., The hydrolytic polymerization of ferric citrate I. The chemistry of polymer, *JACS*, 1967, vol. 89, p. 5555. https://doi.org/10.1021/ja00998a008
29. Spiro, T.G., Bates, G. and Saltman, P., The hydrolytic polymerization of ferric citrate II. The influence of excess citrate, *JACS*, 1967, vol. 89, p. 5559. https://doi.org/10.1021/ja00998a009
30. Clark, E. and Leitzke, H.H., The mechanism of the tungsten alloy plating process, *J. Electrochem. Soc.*, 1952, vol. 99, p. 245. https://doi.org/10.1149/1.2779712
31. Ernst, D.W., Amile, R.F. and Holt, M.L.J. Electrodeposition of Molybdenum alloys from aqueous solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1955, v. 102, 461. https://doi.org/10.1149/1.2430124
32. Ernst, D.W. and Holt, M.L., Cathode potentials during the electrodeposition of molybdenum alloys from aqueous solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1958, vol. 105, p. 686. https://doi.org/10.1149/1.2428691
33. Oue, S., Nakano, U., Kobayashi, S. and Fukushima, H., Structure and codeposition behavior of Ni-W alloys electrodeposited from ammoniacal citrate solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. D17. https://doi.org/10.1149/1.3006389
34. Belevskii, S.S., Yuchchenko, S.P. and Dikusar, A.I., Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under conditions of controlled hydrodynamics. I. Co electrodeposition, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 45, no. 6, p. 446. https://doi.org/10.3103/S1068375509060027
35. Gleiter, H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta materiala*, 2000, vol. 48, no. 1, p. 1. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2
36. Weston, D.P., Gill, S.P.A., Fay, M., Harris, S.J., et al., Nanostructure of Co-W alloy electrodeposited from gluconate base, *Surf. Coat. Techn.*, 2013, vol. 236, p. 75. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.031
37. Nicolenco, A., Tsyntsaru, N., Fornell J., Pellicer, E., et al., Mapping of magnetic and mechanical properties of Fe-W alloys electrodeposited from Fe (III)-based glycolate-citrate bath, *Mater. Design*, 2018, vol. 139, p. 429. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.011
38. Nicolenco, A., Tsyntsaru, N. and Cesiulis, H., Fe(III)-based ammonia-free bath for electrodeposition of Fe-W alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 9, p. D 590. https://doi.org/10.1149/2.1001709jes

Summary

Using the example of obtaining Co-W alloys it is shown that the observed features of the induced co-deposition, including the macroscopic dimensional effect of composition and properties, as well as nanocrystallinity, are a consequence of the fact that the inducing agent (a metal-precipitator complex) is a polymer complex with a high molecular weight. Under conditions with a high current load on the electrolyte, water molecules participate in the electrode process. This leads to the formation of the surface oxide-hydroxide layers and hydrogenation, as well as to an increase in the concentration of tungsten in the alloy due to a “side” reaction of hydrogen release, alkalinization and polymerization of the inducing agent. At a large-scale transfer from laboratory tests to industrial technology, along with maintaining the usual electrochemical parameters, the presence of a macroscopic dimensional effect (dependence of composition and properties on the surface area of electrodeposition) requires to maintain a constant current load on the electrolyte (volumetric current density).

Keywords: electrodeposition, alloys of iron group metals with tungsten, induced co-deposition, dimensional effects, electrochemical coatings