

Электроосаждение сплавов металлов группы железа с вольфрамом из цитратных и глюконатных растворов. Размерный эффект микротвердости

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

^aКостромской государственный университет,
ул. Дзержинского, 17, г. Кострома, 156005, Россия, * e-mail: longamin@mail.ru

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

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

Установлено, что при электроосаждении бинарных сплавов металлов группы железа с вольфрамом из цитратных и глюконатных растворов имеет место зависимость микротвердости получаемых покрытий от объемной плотности тока (ОПТ) или (что то же самое) влияние площади поверхности электроосаждения при фиксированном объеме электролита и плотности тока на микротвердость. Показано, что наблюдаемый размерно-технологический эффект микротвердости покрытий обусловлен изменением структуры покрытий (переход от кристаллической к аморфной) при изменении ОПТ.

Ключевые слова: электроосаждение сплавов, Co-W, Fe-W, Ni-W, объемная плотность тока, макроскопический размерный эффект, микротвердость.

УДК 544.65

Одним из важных свойств электролитических покрытий, зачастую определяющих степень их практического применения, является микротвердость. Поэтому возможности управления микротвердостью в условиях электроосаждения служат объектами серьезного внимания исследователей. Настоящая работа посвящена проблемам электролитического осаждения бинарных сплавов, а именно сплавов металлов группы железа с вольфрамом. Изучению проблем, связанных с электроосаждением этих сплавов, посвящено значительное число работ (см. [1–3], а также литературу, приведенную в этих работах). Одним из важнейших свойств этих покрытий является их микротвердость, достигающая при электроосаждении покрытий из сплавов Co-W в различных электролитах, в частности, цитратных и глюконатных, 1000 кГ/мм² и более [3–7]. Неоднократно отмечалось, что получаемые при этом покрытия являются нанокристаллическими [3–6, 8–12]. Управление микротвердостью получаемых покрытий осуществляется, как правило, обычными для электрохимического материаловедения методами: используемым составом электролита, включая его pH, температуру и особенности комплексообразования, электрохимическими условиями электроосаждения (плотностью тока, потенциалом), гидродинамическими условиями. Однако, как показано, например в [3], получаемые при этом значения микротвердости покрытий сплавами металлов группы железа с вольфрамом могут значительно меняться даже

при том, что они получены в идентичных условиях. В [13] на примере электроосаждения Co-W покрытий из цитратного и глюконатного растворов было показано, что их микротвердость при прочих постоянных (составе электролита, pH, плотности тока (поверхностной, в А/дм²), температуре, гидродинамических условиях электроосаждения) зависит также от объемной плотности тока (ОПТ). Это означает, что микротвердость получаемых при электроосаждении из данного состава электролита покрытий, при поддержании всех вышеуказанных условий постоянными, будет зависеть также от площади поверхности при фиксированном объеме электролита или при осаждении на определенную площадь поверхности определяться объемом электролита, из которого осуществляется покрытие.

Между тем, как правило, в работах, посвященных электроосаждению сплавов (в том числе и металлов группы железа с вольфрамом), используемые значения ОПТ не указываются. Более того, за исключением ряда работ, например [9], ее даже нельзя рассчитать на основе данных, приведенных в цитированных выше работах.

Полученную в [13] зависимость микротвердости от площади поверхности при электроосаждении Co-W покрытий, можно рассматривать в качестве макроскопического размерного (размерно-технологического) эффекта. Размерные эффекты в электрохимии проявляются, как пра-

вило, на микро- либо наноуровне (см., например, [14], а также литературу, приведенную там). Природа же макроскопического размерного эффекта микротвердости остается неясной. В связи с тем, что в настоящее время его проявление не более чем экспериментальный факт, возникает ряд вопросов, требующих ответа.

Первый из них – не является ли наблюдаемая зависимость следствием каких-либо экспериментальных ошибок, что требует проверки возможности существования эффекта (а, вернее, отсутствия) в стандартных, широко изученных экспериментальных условиях, в которых он ранее никогда не обнаруживался, например, при электроосаждении хрома из стандартного электролита или при никелировании из электролита Уоттса. Второй вопрос заключается в том, является ли наблюдаемая зависимость специфической особенностью электроосаждения Co-W покрытий или наблюдается и при осаждении других сплавов металлов группы железа с вольфрамом. Учитывая также, что свойства любых материалов определяются как их составом, так и структурой, а в [13] было показано, что при изменении микротвердости с изменением ОПТ соотношение Co и W в покрытии оставалось постоянным, необходимо ответить на третий вопрос: изменяется ли структура покрытий осаждаемых сплавов при изменении ОПТ.

Известно, что в некоторых случаях при большой загрузке ванны, вследствие изменения объемной температуры, обусловленной джоулевым выделением тепла, возможно изменение свойств поверхности и, в частности, ее микротвердости (см., например, [15] для электроосаждения железа). В этом случае может наблюдаться влияние ОПТ на микротвердость. Поскольку при росте ОПТ при определенных условиях имеет место дополнительное выделение джоулева тепла и, как следствие, изменение температуры электроосаждения, то, очевидно, что необходимо более детально исследовать влияние объемной температуры на микротвердость покрытий, получаемых из цитратных (глюконатных) растворов.

Цель настоящей работы – необходимость нахождения ответов на все вышеперечисленные вопросы. При условии, что такие ответы будут получены, следует ожидать: а) наличия дополнительного фактора, ранее, как правило, не принимаемого во внимание, с помощью которого можно управлять микротвердостью покрытий из вышеуказанных сплавов; б) более глубокого понимания процессов, ответственных за создание основ получения и свойств таких покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные бинарные сплавы были получены электроосаждением в гальваностатических

условиях из электролитов, которые широко применялись в последнее время для получения нанокристаллических покрытий металлов группы железа с вольфрамом, а именно с использованием глюконатной ванны для Co-W [4, 5] и цитратных для Ni-W [8] и Fe-W [7]. Электроосаждение осуществляли в стандартных термостатируемых ячейках на плоских электродах в перемешиваемых растворах. Перемешивание осуществлялось только вследствие естественной конвекции. Для исследования возможных размерных эффектов применительно к получаемым значениям микротвердости поверхностей, электроосажденных из вышеуказанных растворов, в аналогичных условиях исследовали электроосаждение хрома из стандартного электролита и никеля из электролита Уоттса. Детальные характеристики растворов и параметров электроосаждения, температур ванн, площадей поверхности, на которые осуществлялось нанесение покрытий, объемов электролитов, рассчитанных значений ОПТ, а также использованных анодов, представлены в табл. 1 и 2.

Использованием разбавленных растворов NaOH (или аммиака для Fe-W), а также H₂SO₄ поддерживали pH растворов. Время осаждения подбиралось таким образом, чтобы получить 15 мкм толщины покрытия. Среднюю толщину оценивали на основе гравиметрических измерений в сочетании с элементным анализом получаемых покрытий. Предварительно на подложку (хромистая сталь или медь в зависимости от поставленных задач) наносили (для улучшения адгезии) подслои из никеля. Для этого использовали электролит никелирования, содержащий 240 г·л⁻¹ шестиводного хлорида никеля и 80 г·л⁻¹ соляной кислоты. Плотность тока электроосаждения подслоя – 20 мА·см⁻². При использовании в качестве анода никеля электроосаждение проводили в течение 60 с.

С целью проверки наличия размерного эффекта микротвердости (макроскопического размерно-технологического эффекта) в настоящей работе исследовали зависимость микротвердости (а также выхода по току) от ОПТ изменением площади обрабатываемой поверхности при фиксированной плотности тока электроосаждения и объеме электролита (для Co-W и Ni-W слоев) (табл. 2). При электроосаждении сплава Fe-W изменение ОПТ достигалось не только варьированием площади поверхности при фиксированном объеме электролита, но и изменением объема электролита при фиксированных (различных) плотностях тока электроосаждения (табл. 3). Условия электроосаждения, приведенные в табл. 3, позволяли проверить не только

Таблица 1. Состав ванны для электролитического осаждения Fe-W, Co-W и Ni-W сплавов и Cr, Ni

Компоненты	Концентрация, г/л				
	Co-W	Ni-W	Fe-W	Cr	Ni
NiSO ₄ ·7H ₂ O	–	16,9	–	–	250,0
NiCl ₂ ·6H ₂ O	–	–	–	–	16,9
CoSO ₄ ·7H ₂ O	14,9	–	–	–	–
FeSO ₄ ·7H ₂ O	–	–	55,6	–	–
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	16,5	46,2	132,0	–	–
C ₆ H ₁₁ NaO ₇ , sodium gluconate	120,0	–	–	–	–
C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O, citric acid	–	–	32,6	–	–
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O, sodium citrate	–	147,0	97,0	–	–
NaCl	29,8	–	–	–	–
NaBr	–	15,5	–	–	–
NH ₄ Cl	–	26,5	–	–	–
H ₃ BO ₃	40,3	–	–	–	35,0
CrO ₃	–	–	–	250,0	–
H ₂ SO ₄	–	–	–	2,9	–

Таблица 2. Параметры электроосаждения

Покрытие	Площадь, см ²	Объем ячейки, л	ОПТ, мА/л	<i>i</i> , мА/см ²	Анод	<i>T</i> , °С	pH
Co-W	0,008 ÷ 10,7	0,5	0,32 ÷ 428	20	Графитовый	40÷80	6,5
Ni-W	0,008 ÷ 6	1	0,8 ÷ 400	100		75	
Fe-W	0,008 ÷ 5	0,5, 1	0,16 ÷ 200	20		70	
Cr	0,05 ÷ 4	0,5	30 ÷ 2400	300	Свинец	55	1,3
Ni	0,05 ÷ 5		2 ÷ 200	20	Никель	50	4,5

Таблица 3. Влияние плотности тока на микротвердость при осаждении Fe-W покрытий

Плотность тока, мА/см ²	Площадь, см ²	HV ₁₀₀ , кг/мм ²	Объем ячейки, л	ОПТ, мА·л ⁻¹
10	0,16	915	1	1,6
20	0,08	902		
40	0,04	894		
10	4	720	0,5	80
20	2	734		
40	1	715		

влияние размеров поверхности на достигаемые значения микротвердости при фиксированных плотности тока и объеме электролита, но и влияние плотности тока на микротвердость при ее изменении и фиксированных (а также различных) ОПТ.

Количественно ОПТ определялась как:

$$\text{ОПТ} = i \cdot S \cdot V^{-1},$$

где *i* – плотность тока в мА·см⁻²; *S* – площадь образца (см²); *V* – объем электролита (л). Таким образом, ОПТ имеет размерность мА·л⁻¹ и соответствует величине пропускаемого тока на единицу объема электролита электроосаждения при заданной плотности тока.

При исследовании влияния ОПТ на микротвердость никелевых, а также электролитических хромовых покрытий (для сравнения) изменение ОПТ достигалось только изменением площади обрабатываемой поверхности (табл. 2). Очевид-

но, что в этом случае наличие или отсутствие влияния ОПТ означало бы наличие или отсутствие размерного эффекта микротвердости.

Покрытия для измерений микротвердости (а также выхода по току электроосаждения, поскольку одна из задач настоящего исследования состояла в исследовании влияния ОПТ на выход по току при фиксированных значениях *i*) осаждали на полированные поверхности малоуглеродистой стали (*R_a* ~ 0,2 мкм), которые очищали в ультразвуковой ванне и промывали дистиллированной водой.

Для XRD-измерений покрытия осаждали на медные подложки, которые затем вырезались (при больших поверхностях электроосаждения) до размеров поверхностей площадью ~ 1 см², необходимой для обеспечения возможности измерений при использовании примененного в настоящем исследовании Rigaku Mini Flex II дифрактометра. Измерения кристаллографиче-

ской структуры покрытий осуществляли с применением $\text{CuK}\alpha$ излучения ($1,54183 \text{ \AA}$) при постоянной скорости сканирования в интервале 2θ от 30° до 100° , шаге $0,01^\circ$ и общем времени 540 с . При получении покрытий, использованных для XRD-измерений, подслоем никеля не наносился.

Морфологию поверхности и элементный состав покрытий определяли, используя сканирующий электронный микроскоп (SEM) Hitachi TM3000. Химический состав сплавов выявляли с помощью EDS-приставки для энергодисперсионного анализа к этому микроскопу. Микротвердость покрытий определяли с использованием микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 100 г . Измерения проводили с применением индентора Виккерса. Для нахождения среднего значения использовали не менее трех измерений в различных точках поверхности. Приведенные ниже интервальные значения соответствуют стандартным отклонениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в [13] было показано, что размерный эффект микротвердости, то есть влияние размеров поверхности на микротвердость, наблюдается при электроосаждении Co-W покрытий (при осаждении как из цитратных, так и глюконатных растворов), что проявляется в зависимости микротвердости от ОПТ. Как следует из результатов, представленных на рис. 1, подобный эффект проявляется и для сплавов Fe-W и Ni-W.

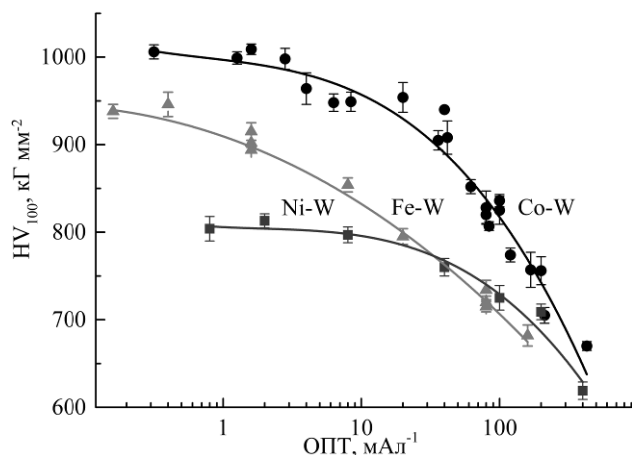


Рис. 1. Влияние объемной плотности тока на микротвердость сплавов (для Co-W и Fe-W, $i = 20 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$, за исключением ОПТ = $1,6$ и $80 \text{ мА}\cdot\text{л}^{-1}$, и для Ni-W $i = 100 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$).

Изменение ОПТ для результатов измерений, представленных на рис. 1 применительно к Co-W покрытиям, осуществлялось только изменением площади поверхности (см. табл. 2). Кроме того, Co-W покрытия, результаты измерения микротвердости которых представлены на рис. 1, получены для температуры глюконатной ванны,

равной 80°C при плотности тока электроосаждения $20 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. Очевидно, наличие зависимости HV от ОПТ является свидетельством наличия размерного эффекта микротвердости применительно к Co-W покрытиям, что подтверждает результаты, полученные в [13]. Аналогичная картина наблюдается и для Ni-W слоев, осажденных при плотности тока $100 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ из цитратного электролита (рис. 1).

Изменение ОПТ при электроосаждении Fe-W покрытий из цитратного электролита осуществлялось по-разному. В одной серии опытов электроосаждение проводили при изменении площади поверхности, фиксированных объемах электролита, а также постоянной плотности тока (табл. 2), в другой осуществляли поддержание ОПТ изменением плотности тока электроосаждения при различных площадях поверхности (табл. 3).

В последнем случае управление величиной ОПТ осуществлялось варьированием всех параметров, входящих в уравнение. На рис. 1 обобщены результаты измерений двух вышеуказанных серий измерений. Видно, что и в этом случае (для Fe-W слоев) имеет место размерный эффект микротвердости. Однако из результатов, представленных в табл. 3, видно, что этот эффект является следствием влияния ОПТ на микротвердость. Действительно, изменения микротвердости при изменении плотности тока и поддержании постоянной величины ОПТ не происходит (в пределах $\pm 1-2\%$), но в том же интервале плотностей тока изменение ОПТ посредством изменения объема электролита и площади поверхности (в интервале ОПТ $1,6-80 \text{ мА}\cdot\text{л}^{-1}$) приводит к снижению микротвердости на $\sim 25\%$ (табл. 3). Таким образом, в интервале изменения ОПТ от $\sim 0,2$ до $\sim 400 \text{ мА}\cdot\text{л}^{-1}$ происходит снижение микротвердости от ~ 1100 до 670 HV_{100} для Co-W покрытий, а также от ~ 950 до ~ 680 и от ~ 810 до $\sim 620 \text{ HV}_{100}$ для Fe-W и Ni-W соответственно.

В отличие от электроосаждения бинарных сплавов металлов группы железа с вольфрамом из цитратных и глюконатных электролитов при получении никелевых и хромовых покрытий не наблюдается зависимости HV_{100} от ОПТ (рис. 2), что свидетельствует об отсутствии макроскопического размерного эффекта микротвердости в этих достаточно распространенных процессах электрохимического материаловедения.

Одной из причин изменения микротвердости может быть изменение элементного состава бинарного сплава и, в частности, увеличение концентрации вольфрама в покрытии. На наличие подобной корреляции свидетельствуют результаты, полученные в [4], где было показано,

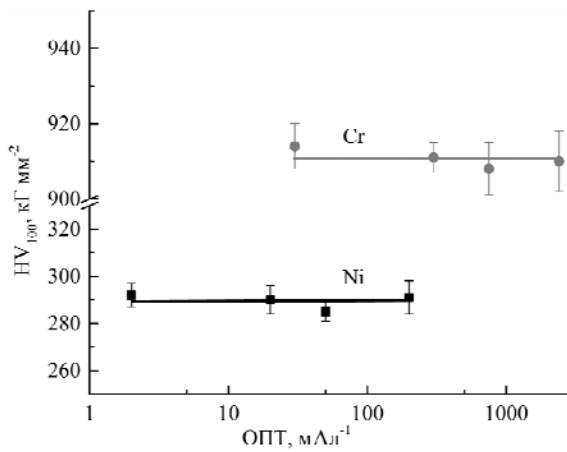


Рис. 2. Влияние объемной плотности тока на микротвердость никелевых и хромовых покрытий.

что снижение концентрации W в покрытии при электроосаждении с Co анодом приводит к существенному уменьшению микротвердости Co-W слоев, электроосажденных из глюконатного электролита. В [13] наблюдаемые изменения микротвердости при электроосаждении из этого же электролита не сопровождались изменением элементного состава сплава. Еще в большей степени отсутствие влияния состава покрытия на результаты изменения микротвердости наблюдается на примере, приведенном на рис. 3. Как видно, для покрытий сплавами Fe-W и Co-W при низких ОПТ замечен рост концентрации W в сплаве при увеличении ОПТ, в то время как микротвердость падает (см. рис. 1). Для Ni-W покрытий в той области плотностей тока, где наблюдается изменение микротвердости (10–300 $\text{mA}\cdot\text{l}^{-1}$, рис. 1), концентрация вольфрама остается постоянной (рис. 3). Очевидно, что изменение микротвердости в зависимости от ОПТ не обусловлено изменением состава покрытия, а именно содержанием W в нем.

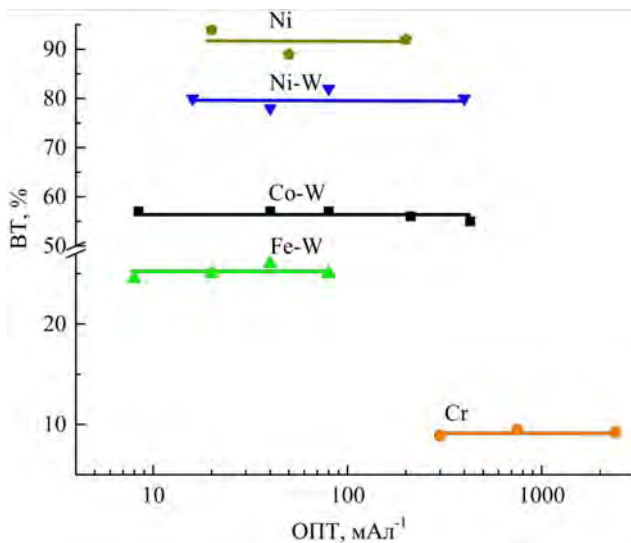


Рис. 4. Зависимость выхода по току электроосаждения бинарных сплавов, никеля и хрома от ОПТ.

Одной из причин изменения микротвердости может быть аморфизация покрытия, обусловлен-

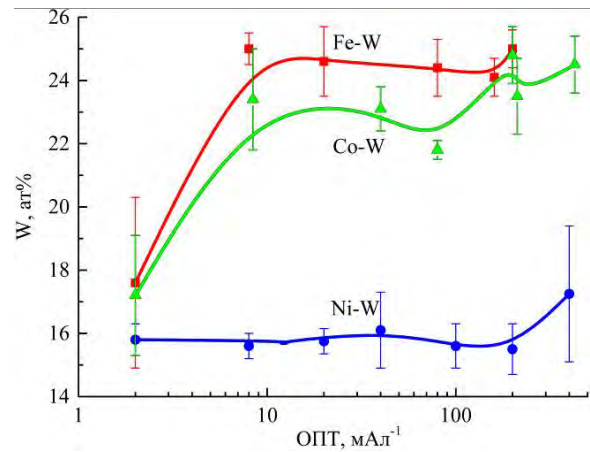


Рис. 3. Влияние ОПТ на концентрацию вольфрама в покрытии.

ная побочной реакцией, а именно реакцией выделения молекулярного водорода (см., например, [16]). Однако, как следует из результатов, приведенных на рис. 4, ни при электроосаждении Ni и Cr, ни при осаждении бинарных сплавов металлов группы железа с вольфрамом выход по току не зависит от ОПТ, то есть скорость побочной реакции выделения водорода не изменяется с изменением ОПТ, а следовательно, эта причина не может объяснить изменение микротвердости.

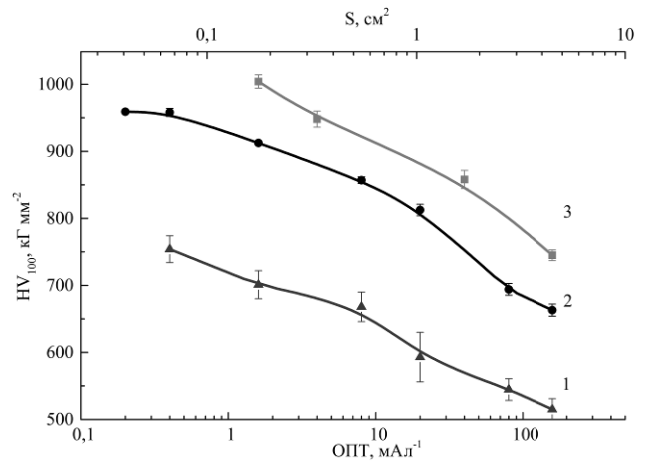


Рис. 5. Влияние объемной плотности тока на микротвердость Co-W покрытий при температуре электролита ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80.

Выше указывалось, что при достаточно высокой нагрузке ванны, то есть при высоких ОПТ, могут наблюдаться эффекты, обусловленные повышением объемной температуры и, как следствие, влияющие на свойства покрытия. Однако, как видно из результатов, приведенных на рис. 5 (на примере электроосаждения Co-W покрытий), повышение объемной температуры не вызывает снижения микротвердости, как этого следовало бы ожидать в случае, если бы именно этим объяснялось изменение HV, к ее росту. Более того, повышение температуры ванны приводит к росту выхода по току (рис. 6), а следовательно, снижению возможного влияния побочной реакции

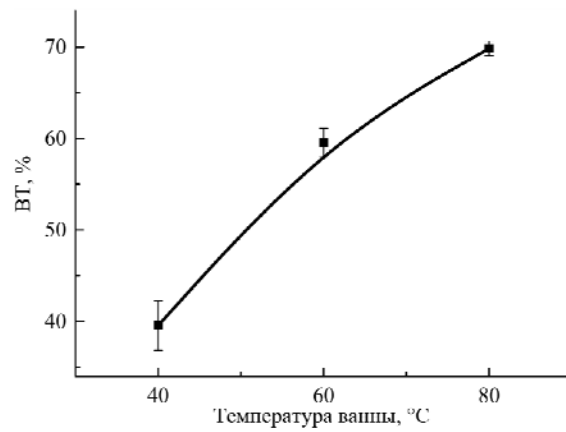


Рис. 6. Влияние температуры ванны на выход по току при осаждении Co-W покрытий.

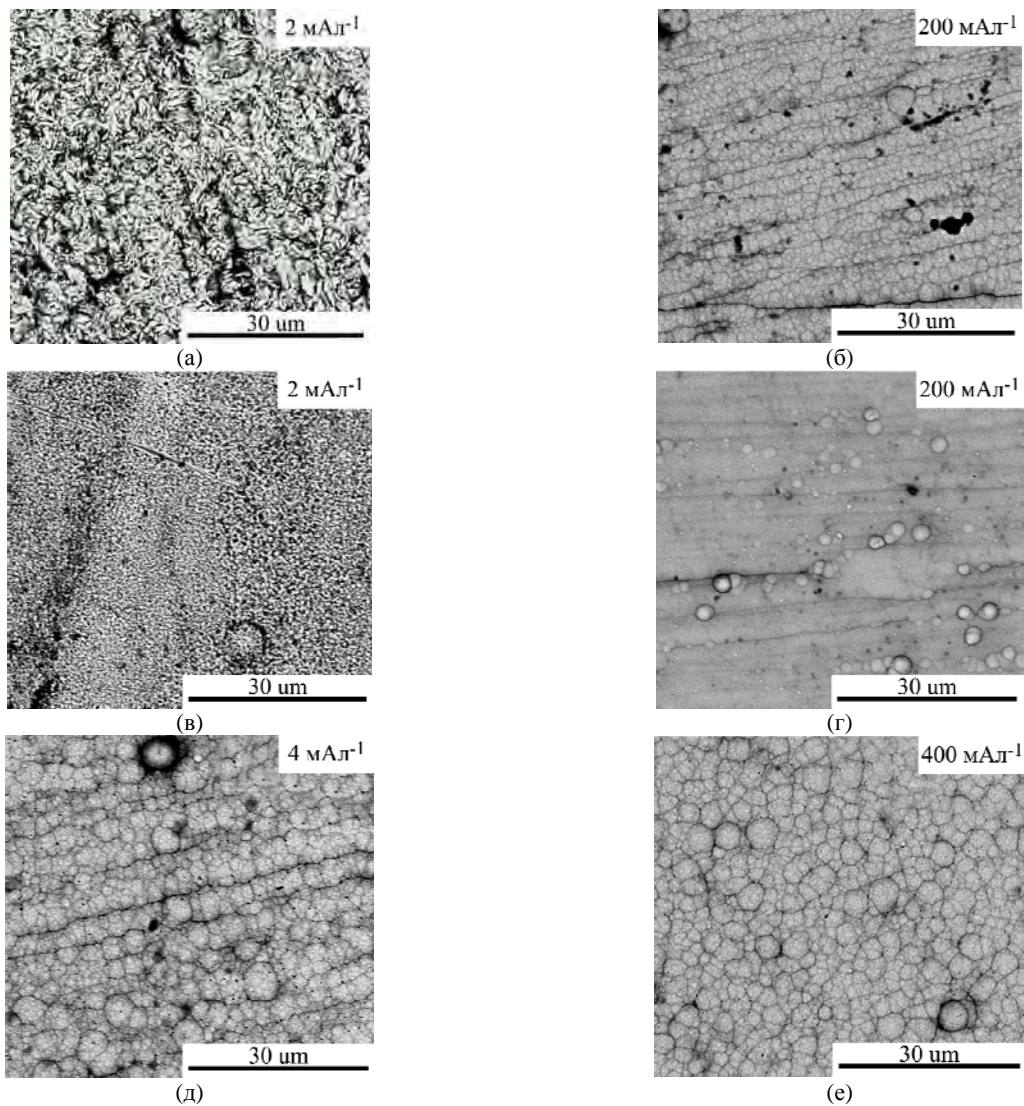


Рис. 7. Микрофотографии электролитических Co-W (а, б), Fe-W (в, г) и Ni-W (д, е) покрытий при различных значениях ОПТ.

выделения водорода и ее воздействия на свойства покрытия. Очевидно, что применительно к рассматриваемым процессам электрохимического получения бинарных сплавов роль температурных эффектов в наблюдаемых особенностях свойств покрытий (наличие макроскопического размерного эффекта микротвердости) должна быть исключена.

Естественно, что определяющей причиной изменения микротвердости при росте ОПТ является изменение структуры, проявляющееся в том числе и в изменении морфологии покрытия (рис. 7). В меньшей степени это проявляется для Ni-W слоев, но достаточно ярко для Co-W и Fe-W. При этом следует подчеркнуть, что во всех случаях, представленных на рис. 7, плотность

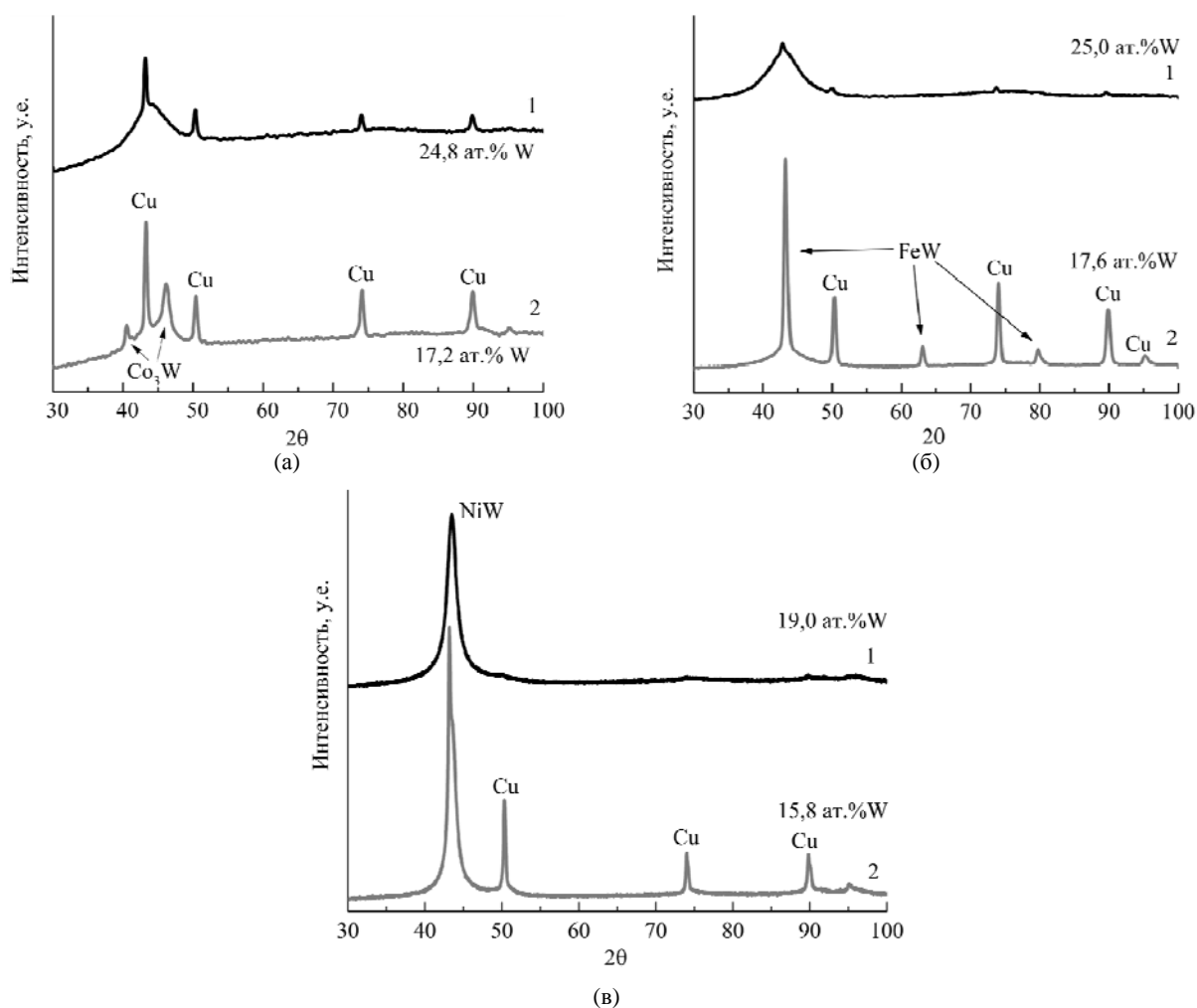


Рис. 8. Данные XRD дифракции сплавов: (а) – Co-W, ОПТ = 200 $\text{mA}\cdot\text{l}^{-1}$ (дифрактограмма 1) и 2 $\text{mA}\cdot\text{l}^{-1}$ (дифрактограмма 2); (б) – Fe-W, ОПТ = 200 $\text{mA}\cdot\text{l}^{-1}$ (дифрактограмма 1) или 2 $\text{mA}\cdot\text{l}^{-1}$ (дифрактограмма 2); (в) – Ni-W ОПТ = 400 $\text{mA}\cdot\text{l}^{-1}$ (дифрактограмма 1) или 4 $\text{mA}\cdot\text{l}^{-1}$ (дифрактограмма 2).

тока электроосаждения для конкретного покрытия была одинаковой (20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ для Fe-W и Co-W и 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ для Ni-W), а изменение ОПТ достигалось только изменением площади поверхности, на которую оно наносилось. При низких значениях ОПТ покрытие было более мелкозернистым.

Подтверждением этому служат результаты XRD-измерений (рис. 8). Видно, что во всех случаях переход от низких к высоким значениям ОПТ приводит к аморфизации покрытий и (как следствие) снижению микротвердости. Однако в отличие от результатов, опубликованных в [4–6], при этом происходило увеличение концентрации W.

Результаты, приведенные на рис. 7 и 8, свидетельствуют о том, что основной причиной макроскопического размерного эффекта микротвердости покрытий является изменение структуры получающихся слоев при изменении ОПТ. Однако причина подобного воздействия ОПТ на структуру покрытий остается неясной.

Влияние размеров зерна электрохимически получаемых покрытий металлов группы железа с

W на их механические свойства отмечалось неоднократно [3, 7, 17–19]. Из результатов настоящего исследования видно, что для заданных условий электрохимического осаждения (состава электролита и его pH, плотности тока, гидродинамических условий и температуры ванны) применительно к получению покрытий вышеуказанных бинарных сплавов из цитратного и глюконатного растворов микроструктура покрытий будет зависеть и от ОПТ, что требует ее контроля при электроосаждении (наряду с другими параметрами).

В [5] на примере Co-W покрытий было показано, что переход от кристаллических к аморфным покрытиям (и соответствующие изменения микротвердости) происходит при изменении потенциала электрода, что, очевидно, имеет место и при влиянии ОПТ на микроструктуру покрытий, наблюдаемом в настоящем исследовании. Несомненно, что именно контроль потенциала электрода необходим для управления микроструктурой и свойствами. Однако в технологии электрохимического получения покрытий, как правило, используется гальваностатическое

электроосаждение. В этом случае управление микротвердостью будет определяться в том числе поддержанием ОПТ. Более того, кажется необходимым при описании конкретных экспериментальных исследований (по крайней мере для электроосаждения металлов группы железа с вольфрамом) указывать величину ОПТ, при которой осуществлялся процесс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования демонстрируют, что в отличие от «классических» процессов электроосаждения (в качестве примеров использовано электроосаждение хрома из стандартного электролита и никеля из электролита Уоттса) микротвердость покрытий бинарными сплавами металлов группы железа с вольфрамом определяется объемной плотностью тока (ОПТ) или, что то же самое, при поддержании плотность тока зависит от площади поверхности, на которую осуществляется осаждение (макроскопический размерно-технологический эффект). Показано, что основной причиной наблюдаемого эффекта является изменение структуры, а именно переход от кристаллических покрытий к аморфным при росте ОПТ (или увеличении площади поверхности осаждения при фиксированном объеме электролита).

Финансирование работы осуществлялось в рамках проектов, осуществляемых Академией наук Республики Молдова (проект № 15.817.02.05.А «Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многомасштабных технологий», проект для молодых ученых № 14.819.02.16.Ф), Российским научным фондом (контракт № 15-13-10018 с Костромским государственным университетом) при частичном финансировании европейского проекта Oil & Sugar(№ 295202) и бюджетного финансирования Приднестровского госуниверситета им. Т.Г. Шевченко.

ЛИТЕРАТУРА

- Brenner A., *Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice*, New York: Academic, 1963. 734 p.
- Eliaz N. and Gileadi E. *Modern Aspects Electrochem.* 2008, **42**, 191–301.
- Tsyntaru N., Cesiulis H., Donten M., et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(6), 491–520.
- Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **236**, 75–83.
- Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., et al. *Electrochim Acta.* 2010, **55**, 5695–5708.
- Tsyntaru N., Cesiulis H., Pellicer E., et al. *Electrochim Acta.* 2013, **104**, 94–103.
- Tsyntaru N., Bobanova J., Ye X., et al. *Surf Coat Technol.* 2009, **203**(20–21), 3136–3141.
- Yamasaki T., Tomohira R., Ogino Y., et al. *Plat Surf Finish.* 2000, **87**, 148–152.
- Schuh C.A., Nieh T.G., Iwasaki H. *Acta Mater.* 2003, **51**, 431–443.
- Haseeb A.S.M.A., Albers U., Bade K. *Wear.* 2008, **264**, 106–112.
- Hou K.-H., Chang Y.-F., Chang S.-M., Chang C.-H. *Thin Solid Films.* 2010, **518**, 7535–7540.
- Indyka P., Beltowska-Lehman E., Tarkowski L., et al. *J Alloy Compd.* 2014, **590**, 75–79.
- Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(3), 228–234.
- Petrii A., Tsirlina G.A. *Russ Chem Rev.* 2001, **70**(4), 285–298.
- Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова Л.М. *Восстановление автомобильных деталей твердым железом.* М.: Транспорт, 1982. 198 с.
- Gamburg Yu.D., Zakharov E.N. *Russ J Electrochem.* 2008, **44**(6), 736–739.
- Wang L., Gao Y., Xua T., et al. *Mater Chem Phys.* 2006, **99**, 96–103.
- Su F., Huang P. *Mater Chem Phys.* 2012, **134**, 350–359.
- Sriraman K.R., Raman S.G.S., Seshadri S.K. *Mater Lett.* 2007, **61**, 715–718.

Поступила 23.08.16

После доработки 09.11.16

Summary

It has been established that there is a dependence of the microhardness of binary alloys coating (iron group metals with tungsten) electrodeposited from the citrate and gluconate solutions on the volume current density (VCD). In other words, the influence of the electrodeposited surface area (electrolyte volume and current density are constant) on microhardness occurs. It is shown that the observed size-technological effect coatings microhardness is due to changes (from crystalline to amorphous) in the structure of coatings when changing the VCD.

Keywords: electrodeposition of alloys, Co-W, Fe-W, Ni-W, volume current density, macroscopic size effect, microhardness.