

# О размерных эффектах свойств поверхностей, полученных при электроосаждении сплавов металлов группы железа с вольфрамом

В. Мырзак<sup>a</sup>, А. В. Готеляк<sup>b</sup>, \* А. И. Дикусар<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Институт прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Молдова

<sup>b</sup>Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,  
г. Тирасполь, 3303, Молдова, \*e-mail: [aidikusar@gmail.com](mailto:aidikusar@gmail.com)

Поступила 06.07.2020

После доработки 28.07.2020

Принята к публикации 28.07.2020

Исследованы причины возникновения размерных свойств поверхностей покрытий, полученных в условиях индуцированного соосаждения металлов группы железа с вольфрамом, и показано, что ранее описанный размерный эффект микротвердости и обнаруженный в настоящей работе макроскопический размерный эффект скорости коррозии имеют одну и ту же природу – образование поверхностных оксидов. Их удаление вследствие абразивной обработки приводит к увеличению скорости коррозии и отсутствию размерного эффекта микротвердости. Изучены причины формирования оксидных поверхностных слоев в процессе индуцированного соосаждения исследуемых сплавов.

*Ключевые слова:* электроосаждение сплавов, индуцированное соосаждение, микротвердость, скорость коррозии, сплавы металлов группы железа с вольфрамом

УДК 544.65

DOI: 10.5281/zenodo.4299831

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области электроосаждения сплавов из металлов группы железа с вольфрамом в виде объемных материалов, а также тонких пленок и квазиодномерных структур (ансамблей нанопроводов, нанотрубок, нано лент и т.д.) постоянно расширяются, поскольку выявляются их уникальные механические, магнитные и каталитические свойства [1–3]. Управление составом и свойствами получаемых покрытий определяется особенностями механизма электроосаждения, детали которого до настоящего времени являются предметом дискуссий. Метод получения покрытий такого рода стал называться «индуцированное соосаждение» [4], поскольку вольфрам из водного раствора осадить невозможно, однако при введении в электролит определенных комплексов солей металлов группы железа возможно получение сплава с содержанием вольфрама в сплаве до 50% (масс) и более. Иными словами, комплекс металла группы железа «индуцирует» осаждение вольфрама с получением сплава. Отсутствие до настоящего времени механизма электроосаждения таких сплавов приводит к тому, что при их получении наблюдается ряд «аномалий». Во-первых, как отмечается, например, в [1], сам факт электрохимического получения таких покрытий можно

рассматривать как аномалию, поскольку классический электрохимический подход управления составом при электроосаждении сплавов основан на использовании поляризационных кривых отдельных компонентов, что неприменимо для процесса индуцированного соосаждения.

К числу «аномалий» необходимо отнести и макроскопический размерный эффект микротвердости таких покрытий [5–11]. Он состоит в том, что микротвердость слоя (свежеосажденного) определяется не только составом и рН электролита, температурой ванны, плотностью тока (потенциалом) электроосаждения, но и площадью поверхности, на которой происходит процесс. Кроме того, при фиксированной плотности тока электроосаждения и площади поверхности свойство (микротвердость) зависит от объема электролита (ванны) [9]. Это приводит к такому параметру, необычному для управления процессами в электрохимическом материаловедении, как объемная плотность тока (отношение тока к объему электролита,  $I/V$ , мА/л).

Наличие макроскопического размерного эффекта микротвердости было продемонстрировано при электроосаждении сплавов Fe-W, Co-W и Ni-W из цитратных и глюконатных электролитов [5–11]. При электроосаждении Fe-W из цитратной ванны было показано, что существование вышеупомянутого эффекта обусловлено окислением поверхности катода

вследствие химического взаимодействия интермедиата  $\text{FeOH}_{\text{алс}}$  с водой как альтернативы электрохимическому его восстановлению до металлического железа [11]. Показано также, что влияние объемной плотности тока (ОПТ) вызвано высокой скоростью изменения концентрации комплекса металла-осадителя (в рассматриваемом случае цитрата  $\text{Fe(II)}$ ):

$$\Delta C / \tau = (C_i - C_x) / \tau = \Delta m / V\tau = \varepsilon_1 E_q I / V \quad (1)$$

или, переходя к плотности тока электроосаждения  $i = I/S$ , получаем

$$\Delta C / \tau = \varepsilon_1 E_q i S / V, \quad (2)$$

где  $\Delta C = C_i - C_x$  – разность концентраций комплекса металла-осадителя;  $C_i$  – начальная концентрация;  $C_x$  – текущая концентрация;  $\tau$  – время;  $E_q$  – электрохимический эквивалент;  $\varepsilon_1$  – выход по току;  $I$  – ток;  $V$  – объем электролита;  $S$  – площадь поверхности.

Из (2) видно, что скорость изменения концентрации металла-осадителя повышается с ростом плотности тока, площади поверхности (что и является причиной размерного эффекта) и уменьшается с увеличением объема ванны при фиксированной плотности тока электроосаждения. Именно скорость изменения концентрации металла-осадителя, что, как видно из приведенных соотношений, представляющих собой варианты закона Фарадея, приводила к росту ОПТ, включению в процесс химического восстановления интермедиата водой, следствием чего является окисление поверхности [11], и влиянию площади поверхности на микротвердость (размерному эффекту). Удаление поверхностного оксида способствовало повышению микротвердости тем в большей степени, чем выше ОПТ. Кроме того, размерный эффект не проявлялся при измерении микротвердости после удаления поверхностной пленки [11].

В [11] было показано, что комплекс металла-осадителя расходуется в реакциях восстановления до металлического железа через стадию образования интермедиата  $\text{FeOH}_{\text{алс}}$ , окисления на аноде, а также является катализатором восстановления вольфрама в сплав. Именно по этой причине, как установлено, например, в [10], измеряемая микротвердость слоев  $\text{Co-W}$ , осажденных из глюконатной ванны, в сильной степени зависела от материала анода, будучи минимальной при использовании платинового анода вследствие высокой скорости окисления комплекса  $\text{Fe(II)}$  на платине. Очевидно, что размерный эффект должен снижаться либо вообще отсутствовать, если комплекс металла-осадителя не будет расходоваться или будет расходоваться с меньшей скоростью.

Окислирование поверхностного слоя должно проявляться не только во влиянии на микротвердость, но и определять, например, коррозионные свойства. Ранее нами были исследованы размерные эффекты скорости коррозии в условиях электроосаждения на нано- и микроповерхности [12, 13]. Цель же настоящей работы состояла в обнаружении и исследовании макроскопических размерных эффектов свойств поверхности сплавов металлов группы железа с вольфрамом (на примере  $\text{Fe-W}$  покрытий, осажденных из цитратного электролита), в том числе и скорости их коррозии.

Кажется очевидным, что любое проявление «аномальности» свойств и методов управления ими является временным до тех пор, пока не известен механизм процесса. Поэтому можно ожидать, что исследование наблюдаемых эффектов должно обеспечить дальнейшее углубление понимания механизма индуцированного соосаждения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Учитывая результаты ранее проведенных исследований, можно констатировать, что возникновение размерных эффектов обусловлено окислением поверхности в условиях индуцированного соосаждения металлов группы железа с вольфрамом, то есть эти эффекты должны отсутствовать или существенно снижаться: а) при удалении поверхностного слоя; б) при уменьшении содержания соли вольфрама в ванне. В настоящей работе они исследованы на основе измерения микротвердости и скорости коррозии при электроосаждении сплава  $\text{Fe-W}$  из цитратной ванны как до, так и после удаления поверхностного слоя при его получении в условиях фиксированной плотности тока: а) на катодах различной площади; б) при различных значениях объемной плотности тока (ОПТ,  $I/V$ ,  $\text{mA/l}$ ). Значения ОПТ изменялись как варьированием площади поверхности катода, так и изменением объема электролита при постоянной площади поверхности.

Получение покрытий проводили из ванны следующего состава (моль/л):  $\text{FeSO}_4$  – 0,2; лимонная кислота – 0,17; цитрат натрия – 0,33 при варьировании концентрацией вольфрамата натрия от 0 до 0,5 моль/л и pH 6,9. Температура ванны –  $80^\circ\text{C}$ . Плотность тока во всех экспериментах сохранялась постоянной и равной  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Электроосаждение проводили на медные подложки, которые перед нанесением сплава подвергались никелированию из ванны, содержащей  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (240 г/л) +  $\text{HCl}_{\text{конц}}$  (80%), при плотности тока  $30 \text{ mA/cm}^2$  в течение 60 с.

Толщина полученного подслоя составляла  $\sim 0,5$  мкм.

При последующем контроле микротвердости покрытий их получали на площади поверхности  $\sim 1$  см<sup>2</sup> из ячейки объемом 0,5 л с растворимым железным анодом. ОПТ изменялась в пределах 40–50 мА/л. В экспериментах с контролем коррозионной стойкости электроосаждение осуществляли при той же плотности тока с использованием платинового анода при изменении площади катодной поверхности от 0,1 до 2,5 см<sup>2</sup>, а также при постоянной площади поверхности (0,5 см<sup>2</sup>) и варьировании ОПТ (10–200 мА/л) изменением объема электролита от 50 мл до 1 л.

Химический состав и морфологию полученных покрытий определяли, используя сканирующий электронный микроскоп (SEM) Hitachi TM360 и EDS приставку к этому микроскопу. Микротвердость измеряли, применяя микротвердомер ПМТ-3 при нагрузке 100 г. Ниже приведены средние значения, а в качестве интервальных – стандартные отклонения.

Скорость коррозии определяли как на свежеосажденных слоях, так и после удаления поверхностного слоя наждачной бумагой 64С с зернистостью М-28 (режущая способность 0,006 г/мин) в течение 30 с. Регистрацию поляризационных кривых проводили с использованием потенциостата MetrohmAutolab и его программного обеспечения NOVA 2.1.4. Поляризационные кривые регистрировали при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с Ag/AgCl<sub>sat</sub> электродом сравнения и платиновым противэлектродом из катодной области с потенциалом  $-0,7$  В в анодную до  $+0,8$  В со скоростью 1 мВ/св  $10^{-3}$  М растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HCl в качестве коррозионных сред. Определение тока и плотности тока коррозии проводили методом анализа Polarization Resistance на основе ASTM G59 Standard, а в некоторых случаях вручную экстраполяцией начальных участков поляризационных кривых на потенциал коррозии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

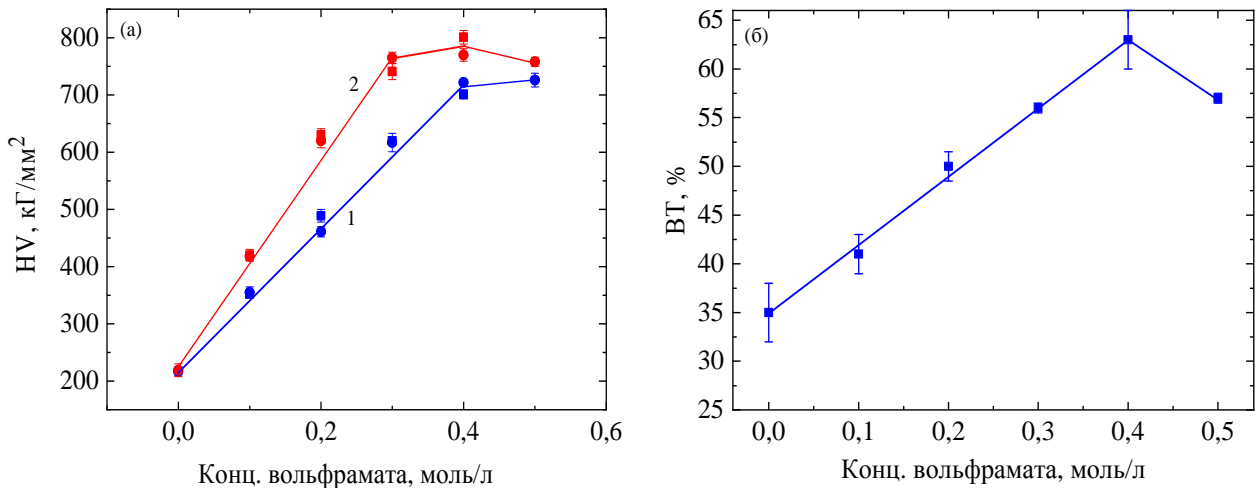
На рис. 1а приведены зависимости микротвердости Fe-W покрытий, полученных при различных концентрациях вольфрамата натрия в ванне до и после удаления поверхностного слоя механическим шлифованием. Зависимости соответствуют покрытиям, осажденным при постоянной плотности тока (20 мА/см<sup>2</sup>) и близких значениях ОПТ (40 и 50 мА/л). Необходимо обратить внимание на несколько особенностей полученных зависимостей: 1) в отсутствие воль-

фрамата в электролите удаление поверхностного слоя не изменяет микротвердости; 2) увеличение концентрации WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> до определенного предела приводит к увеличению разности между измеренными значениями HV до и после удаления поверхностной пленки шлифованием. Как следует из рис. 1б, увеличение концентрации вольфрамата (также до определенного предела) приводит не только к упрочнению поверхности, но и росту выхода по току (при этом величину электрохимического эквивалента, как и в [11], принимали равной 1,09 г/А·час). И увеличение выхода по току, и рост разности между значениями микротвердости до и после удаления поверхностного слоя свидетельствуют о том, что с ростом концентрации вольфрамата в электролите должна расти скорость изменения концентрации металла-осадителя и, как следствие, увеличиваться степень окисленности поверхности. Качественно это вытекает из разности измеренных значений микротвердости до и после шлифования поверхности.

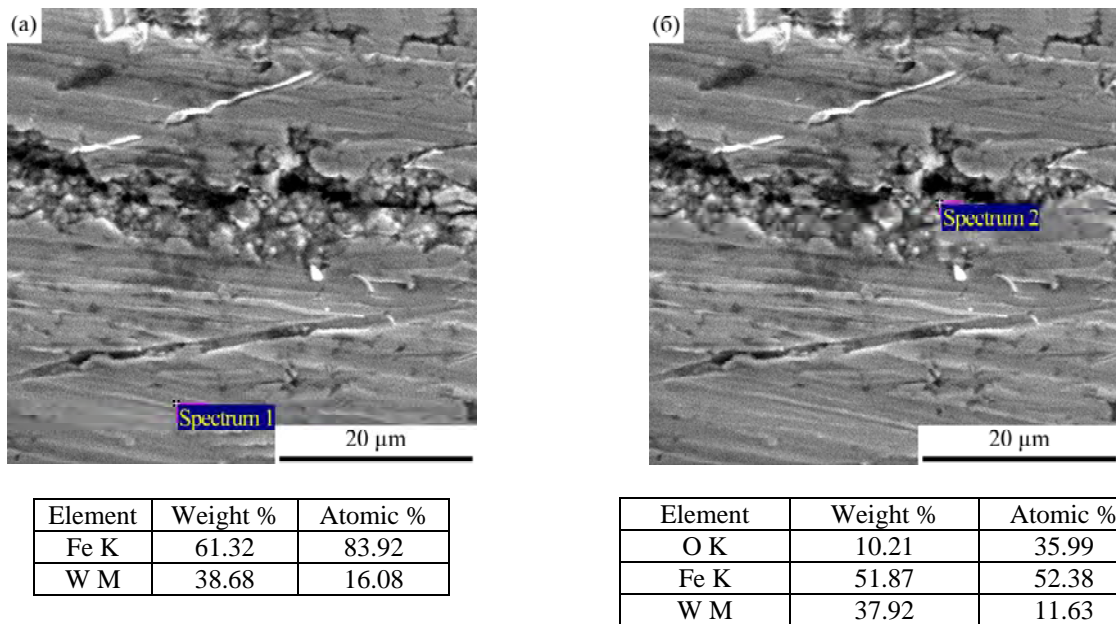
Количественно это подтверждается результатами электронной микроскопии и EDS анализа (рис. 2). Видно, что после удаления поверхностного слоя кислород в покрытии отсутствует (рис. 2а), в то время как в областях, не затронутых механическим абразивным воздействием, его концентрация достигает  $\sim 10\%$  (масс.) (рис. 2б). На основе результатов, полученных с применением электронной микроскопии, можно сделать еще один важный вывод: абразивное воздействие удаляет окисленный слой не полностью, а лишь частично (рис. 2).

Причина этого заключается в специфике микрорассеивающей способности цитратного электролита при электроосаждении Fe-W покрытий. Она является отрицательной, то есть осаждение происходит преимущественно на выступах естественной неоднородности поверхности (подробнее об этом см. ниже). Подобного рода микрораспределение скоростей осаждения является следствием повышенной локальной плотности тока на выступах. И именно на выступах должна достигаться повышенная концентрация оксидов в покрытиях, поскольку скорость изменения концентрации металла-окислителя растет с плотностью тока (уравнение (2)). Но одновременно оксид сохраняется во впадинах после шлифования (рис. 2).

Таким образом, результаты проведенных экспериментов качественно подтверждают феноменологическую модель природы размерных эффектов свойств поверхностей, образуемых индуцированным соосаждением Fe и W в процессе получения Fe-W покрытий из цитратного электролита, представленную в [11].



**Рис. 1.** Влияние концентрации вольфрамата на микротвердость Fe-W покрытий (а) до (1) и после (2) удаления поверхностного слоя и выход по току электроосаждения (б).



**Рис. 2.** Морфология (SEM) покрытия, электроосажденного из ванны с содержанием 0,2 моль/л вольфрамата, и результаты элементного анализа после удаления поверхностного слоя (а) и на поверхности, не подвергнутой механической обработке (б).

### Размерный эффект коррозионных свойств Fe-W покрытий

Приведенные на рис. 3 потенциодинамические анодно-катодные кривые, а также рассчитанные на их основе плотности тока коррозии (табл. 1, 2) свидетельствуют о том, что применительно к коррозионным свойствам также имеет место размерный эффект, поскольку и при использовании в качестве коррозионной среды  $H_2SO_4$  и  $HCl$  регистрируемые значения плотности тока коррозии зависят от площади поверхности, на которую осуществлялось электроосаждение. Более того, как следует из рассчитанных значений  $i_{corr}$ , удаление поверхностного слоя повышало плотность коррозионного тока, то есть скорость коррозии увеличивалась. Таким образом, наличие оксида в поверхностном слое понижало микротвердость,

но при этом одновременно повышалась коррозионная стойкость.

Наиболее ярко это проявляется на зависимостях плотности тока коррозии в различных коррозионных средах от площади поверхности, на которую осуществляли осаждение, после удаления поверхностного слоя (рис. 4). Следует подчеркнуть, что разница в регистрируемых плотностях тока коррозии для различных коррозионных сред существенно меньше различий, обусловленных площадью поверхности электроосаждения, поэтому на рис. 4 представлены средние значения для различных сред. Кроме того, видно, что снижение плотности тока коррозии при увеличении площади поверхности наблюдается не только после, но и до абразивного воздействия (табл. 1, 2).

Следует обратить внимание и на незначительное, но устойчивое смещение потенциала

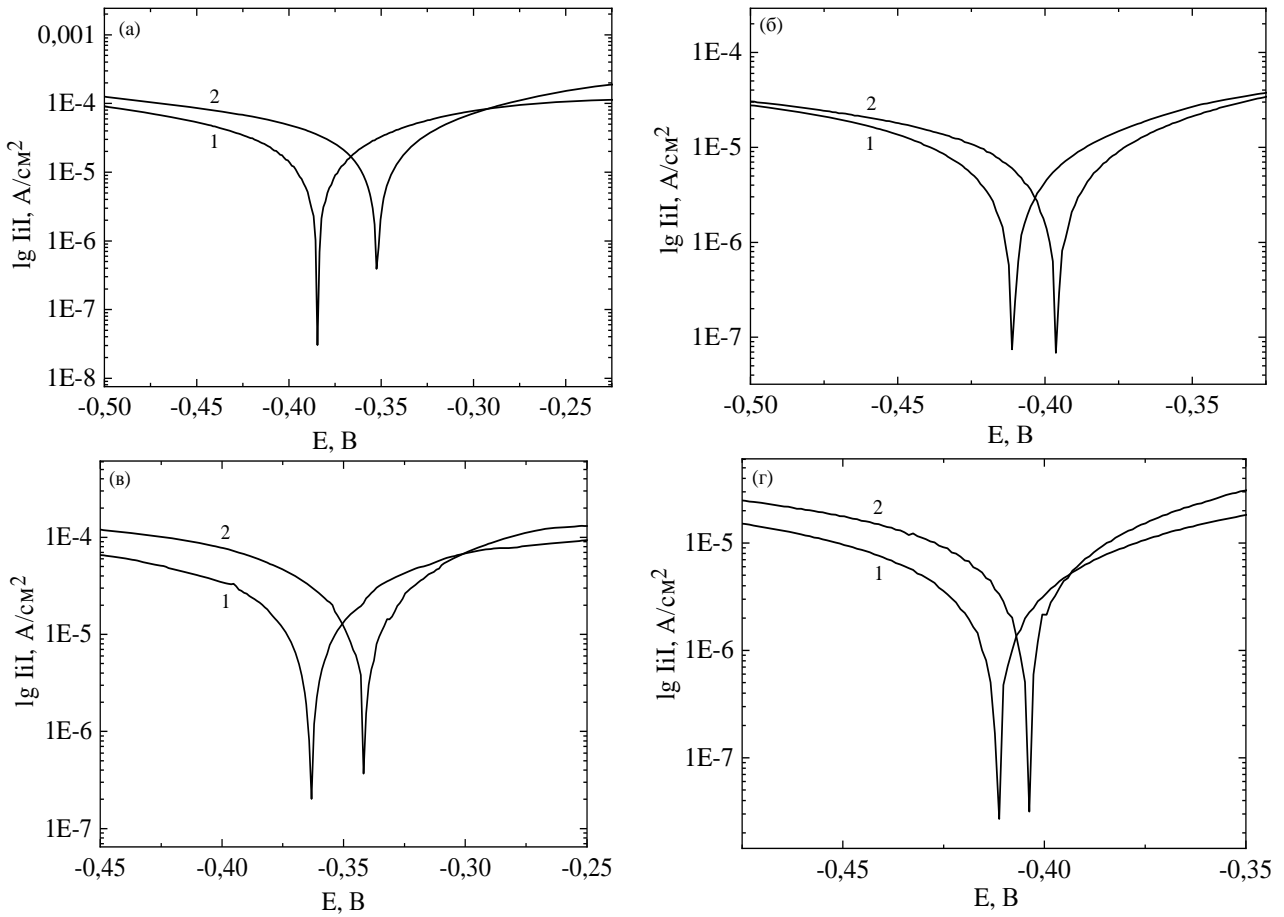


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в растворах  $H_2SO_4$  (а, б) и  $HCl$  (в, г) для поверхностей площадью  $0,1 \text{ cm}^2$  (а, в) и  $2,5 \text{ cm}^2$  (б, г) до удаления поверхностного слоя (1) и после (2).

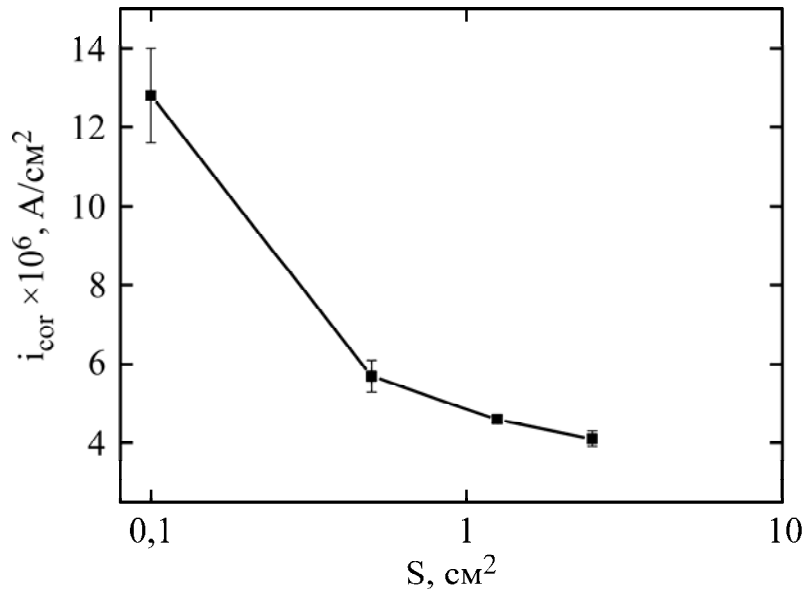


Рис. 4. Зависимость плотности тока коррозии Fe-W покрытий в хлоридной и сернокислой среде от площади поверхности электроосаждения, осажденных при плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$ .

коррозии в сторону анодных потенциалов после удаления поверхностной пленки (табл. 1, 2) (максимальное снижение наблюдается при минимальных площадях поверхности). Одновременное выполнение условий роста скорости коррозии при удалении поверхностной пленки и смещения коррозионного потенциала в анодном направлении, очевидно, является следствием

того факта, что скорость коррозии определяется наличием пассивной оксидной поверхностной пленки.

Поскольку в описанных экспериментах плотность тока электроосаждения оставалась постоянной ( $20 \text{ mA/cm}^2$ ), а осаждение проводили из постоянного объема электролита (200 мл), увеличение площади катода требовало соответ-

**Таблица 1.** Влияние площади поверхности Fe-W сплавов на потенциал и скорость коррозии в  $10^{-3}$   $\text{Mn}_2\text{SO}_4$  до удаления поверхностной пленки ( $E_{\text{corr}}^1, i_{\text{corr}}^1$ ) и после ( $E_{\text{corr}}^2, i_{\text{corr}}^2$ )

| $S, \text{cm}^2$ | $E_{\text{corr}}^1, \text{В}$ | $E_{\text{corr}}^2, \text{В}$ | $i_{\text{corr}}^1, \text{В} \times 10^6, \text{А/см}^2$ | $i_{\text{corr}}^2, \text{В} \times 10^6, \text{А/см}^2$ |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|--|
| 0,1              | -0,38                         | -0,35                         | 8,56   | 11,54  |
| 0,5              | 0,39                          | -0,38                         | 4,84   | 5,32   |
| 1,25             | -0,42                         | -0,41                         | 3,74   | 4,47   |
| 2,5              | -0,41                         | -0,39                         | 3,69   | 3,98   |

**Таблица 2.** Влияние площади поверхности Fe-W сплавов на потенциал и скорость коррозии в  $10^{-3}$   $\text{MnCl}$  до удаления поверхностной пленки ( $E_{\text{corr}}^1, i_{\text{corr}}^1$ ) и после ( $E_{\text{corr}}^2, i_{\text{corr}}^2$ )

| $S, \text{cm}^2$ | $E_{\text{corr}}^1, \text{В}$ | $E_{\text{corr}}^2, \text{В}$ | $i_{\text{corr}}^1, \text{В} \times 10^6, \text{А/см}^2$ | $i_{\text{corr}}^2, \text{В} \times 10^6, \text{А/см}^2$ |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|--|
| 0,1              | -0,36                         | -0,34                         | 8,90   | 13,91  |
| 0,5              | -0,40                         | -0,40                         | 5,03   | 6,09   |
| 1,25             | -0,39                         | -0,40                         | 4,10   | 4,66   |
| 2,5              | 0,41                          | -0,40                         | 4,45   | 4,28   |

ствующего увеличения тока осаждения, а следовательно, и ОПТ. Однако эта причина не была единственной. Как будет показано ниже, при изменении ОПТ более чем на порядок величины при сохранении площади поверхности постоянной плотность тока коррозии изменялась на  $\sim 50\%$ , в то время как при подобном изменении площади катода измеренные скорости коррозии отличались в несколько раз (рис. 4). Причины наблюдаемых особенностей зависимости скоростей коррозии от размеров поверхности (наличие размерного эффекта скорости коррозии) будут обсуждаться ниже.

#### *Влияние ОПТ на плотность тока коррозии*

Отличие результатов экспериментов, представленных ниже, от описанных в предыдущем разделе состояло в том, что все эксперименты электроосаждения проводились не только при постоянной плотности тока ( $20 \text{ мА/см}^2$ ), но и при постоянной площади поверхности ( $0,5 \text{ см}^2$ ), а объемную плотность тока изменяли варьированием объема электролита, из которого производили осаждение (от 50 мл до 1 л). Полученные результаты представлены в табл. 3 и 4 и на рис. 5 и 6. Видно, что, несмотря на разброс экспериментальных данных (результаты, приведенные на рис. 6, как и в предыдущем разделе, получены для различных коррозионных сред и после удаления поверхностного слоя), увеличение ОПТ приводит к снижению плотности тока коррозии, свидетельствующую о повышении коррозионной стойкости покрытий. Необходимо отметить, что и в экспериментах с электро-осаждением на электрод с постоянной площадью поверхности удаление поверхностной пленки вызывало смещение коррозионного потенциала в направлении анодных потенциалов (табл. 3 и 4), что является косвенным свидетельством удаления пассивной пленки.

Следует особо подчеркнуть, что полученные результаты можно рассматривать только как полуколичественные, поскольку степень удаления поверхностного слоя трудно поддается количественной оценке.

#### *О природе макроскопических размерных эффектов свойств поверхностей, получаемых при индуцированном соосаждении*

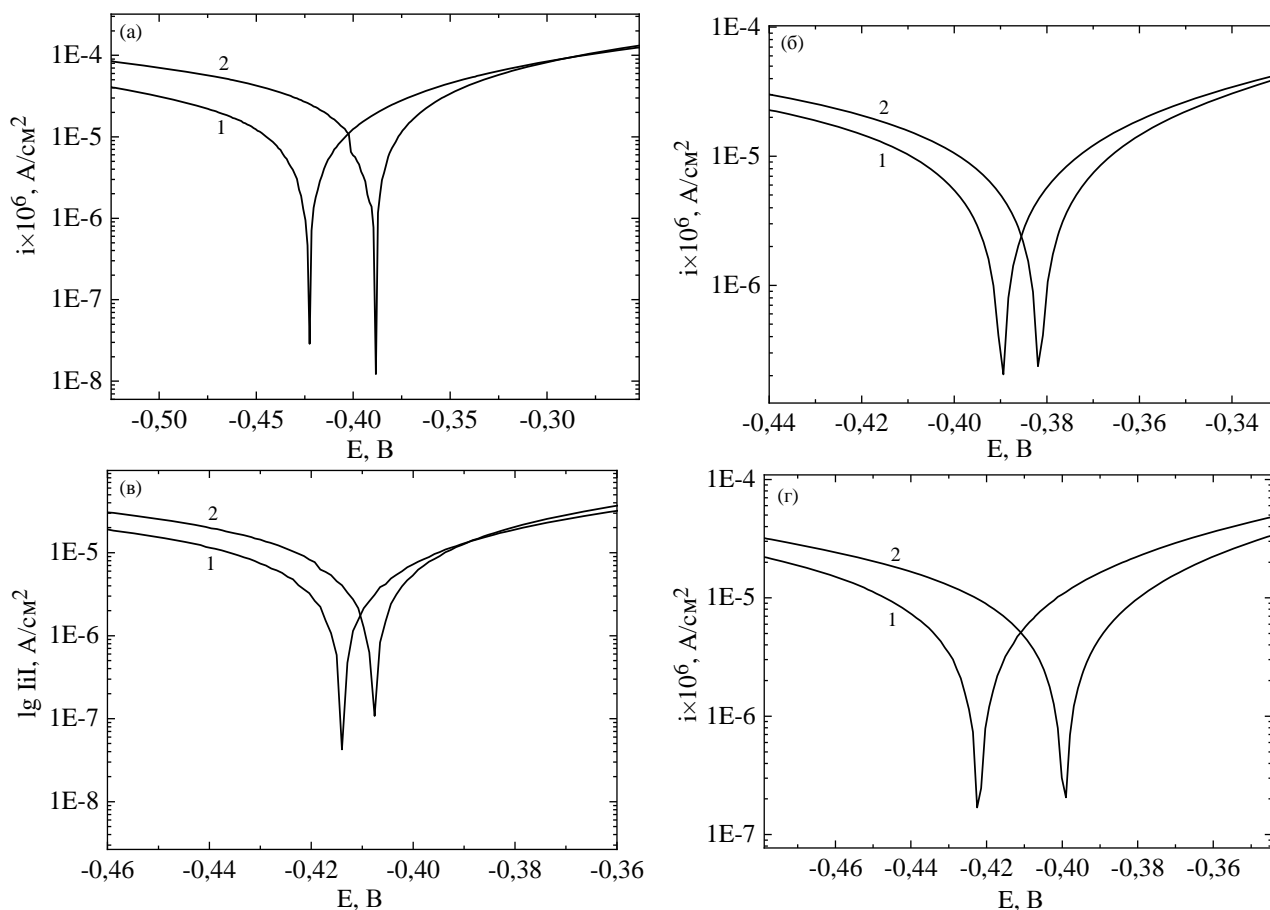
Результаты проведенного исследования показывают, что при электроосаждении металлов группы железа с вольфрамом (индуцированном соосаждении) имеет место не только макроскопический размерный эффект микротвердости, но и коррозионной стойкости. На примере электроосаждения Fe-W покрытий при фиксированной плотности тока из цитратной ванны показано, что с увеличением площади поверхности электроосаждения плотность тока коррозии снижается в несколько раз. Показано также, что наблюдаемый эффект обусловлен наличием в поверхностном слое оксидной пленки, удаление которой приводит к снижению коррозионной стойкости. Образование же оксидного слоя является следствием механизма, предложенного в [11] (рис. 7), основанного на выводах работ [9–11, 14–18]. В соответствии с последовательностью реакций, представленных на рис. 7, окисление катодной поверхности является результатом реакции (VI), которая, в свою очередь, обусловлена повышенной скоростью уменьшения концентрации металла-осадителя (уравнения (1)–(2)). Действительно, как следует из результатов настоящей работы, а также [11], снижение микротвердости [11] или повышение коррозионной стойкости (настоящая работа) происходит при росте плотности тока, увеличении площади поверхности и объема электролита (уравнение (2)).

**Таблица 3.** Влияние объемной плотности тока осаждения сплава Fe-W на потенциал и скорость коррозии в  $10^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  до удаления поверхностной пленки ( $E_{\text{corr}}^1, i_{\text{corr}}^1$ ) и после ( $E_{\text{corr}}^2, i_{\text{corr}}^2$ ) при постоянной площади поверхности электроосаждения ( $0,5 \text{ cm}^2$ )

| V, мл | $i_V$ , мА/л | $E_{\text{corr}}^1$ , В | $i_{\text{corr}}^1$ , $\text{B} \times 10^6$ , А/см <sup>2</sup> | $E_{\text{corr}}^2$ , В | $i_{\text{corr}}^2$ , $\text{B} \times 10^6$ , А/см <sup>2</sup> |
|-------|--------------|-------------------------|--|-------------------------|--|
| 50    | 200          | -0,39                   | 5,16   | -0,38                   | 5,59   |
| 100   | 100          | -0,39                   | 3,85   | -0,39                   | 4,19   |
| 200   | 50           | -0,41                   | 4,73   | -0,40                   | 5,99   |
| 500   | 20           | -0,39                   | 4,84   | -0,38                   | 5,32   |
| 1000  | 10           | -0,42                   | 4,76   | -0,39                   | 7,29   |

**Таблица 4.** Влияние объемной плотности тока осаждения сплава Fe-W на потенциал и скорость коррозии в  $10^{-3}$ М  $\text{HCl}$  до удаления поверхностной пленки ( $E_{\text{corr}}^1, i_{\text{corr}}^1$ ) и после ( $E_{\text{corr}}^2, i_{\text{corr}}^2$ ) при постоянной площади поверхности электроосаждения ( $0,5 \text{ cm}^2$ )

| V, мл | $i_V$ , мА/л | $E_{\text{corr}}^1$ , В | $i_{\text{corr}}^1$ , $\text{B} \times 10^6$ , А/см <sup>2</sup> | $E_{\text{corr}}^2$ , В | $i_{\text{corr}}^2$ , $\text{B} \times 10^6$ , А/см <sup>2</sup> |
|-------|--------------|-------------------------|--|-------------------------|--|
| 50    | 200          | -0,42                   | 3,96   | -0,39                   | 4,26   |
| 100   | 100          | -0,42                   | 4,26   | -0,41                   | 4,42   |
| 200   | 50           | -0,41                   | 5,84   | -0,40                   | 6,28   |
| 500   | 20           | -0,40                   | 5,03   | -0,40                   | 6,08   |
| 1000  | 10           | -0,41                   | 4,68   | -0,40                   | 7,22   |



**Рис. 5.** Потенциодинамические поляризационные кривые Fe-Wпокрытий площадью  $0,5 \text{ cm}^2$ , полученные в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а, б) и  $\text{HCl}$  (в, г) при ОПТ (мА/л) 10 (а), 50 (в), 200 (б, г) до удаления поверхностного слоя (1) и после (2).

Однако эта причина, очевидно, не является единственной. Как уже указывалось выше, вследствие этой причины изменение тока коррозии не превышает 50% (рис. 6), в то время как при варьировании площади поверхности наблюдается разница в несколько раз (рис. 4).

Еще одной причиной размерного эффекта являются особенности микро-рассеивающей

способности электролита, которая при осаждении металлов группы железа с вольфрамом является отрицательной [19] (рис. 8). Существование отрицательной микро-рассеивающей способности (преимущественное осаждение на микровыступах), в свою очередь, является следствием двух причин: диффузионного контроля процесса электроосаждения

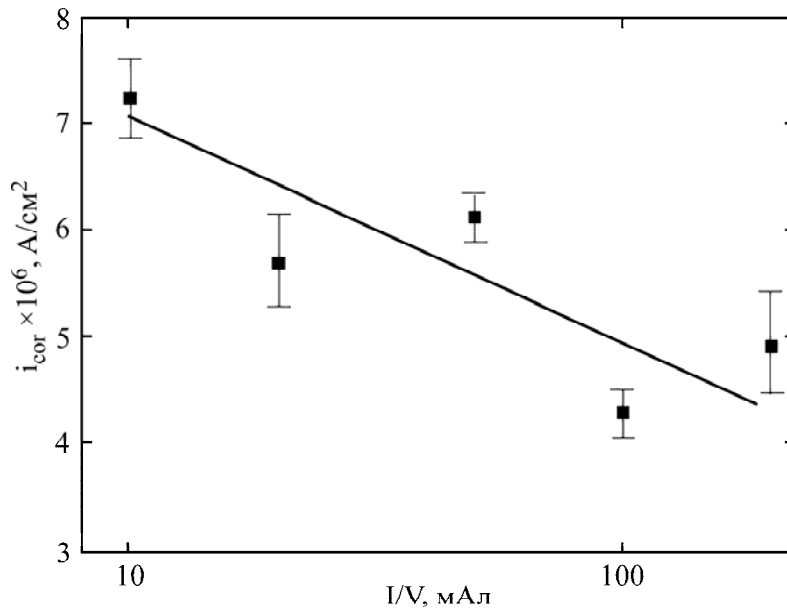


Рис. 6. Влияние объемной плотности тока на скорость коррозии Fe-W покрытий, осажденных при плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup> и площадь поверхности 0,5 см<sup>2</sup>.

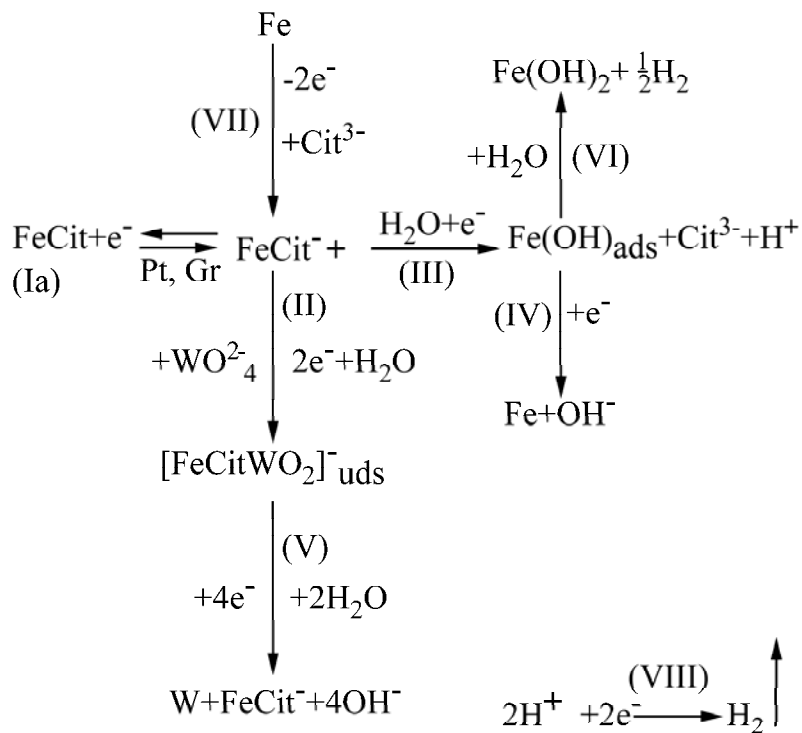


Рис. 7. Схема электроосаждения Fe-W сплавов из цитратного электролита [11].

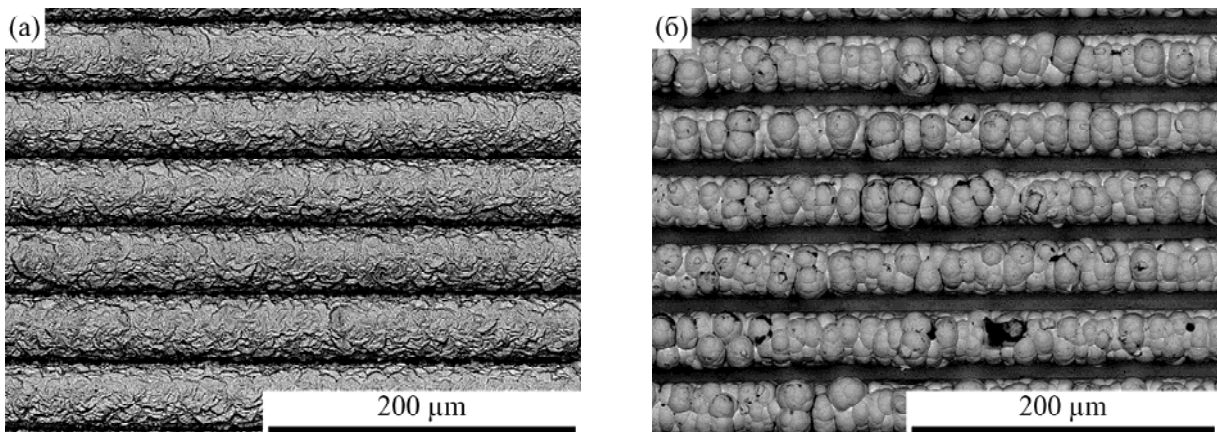
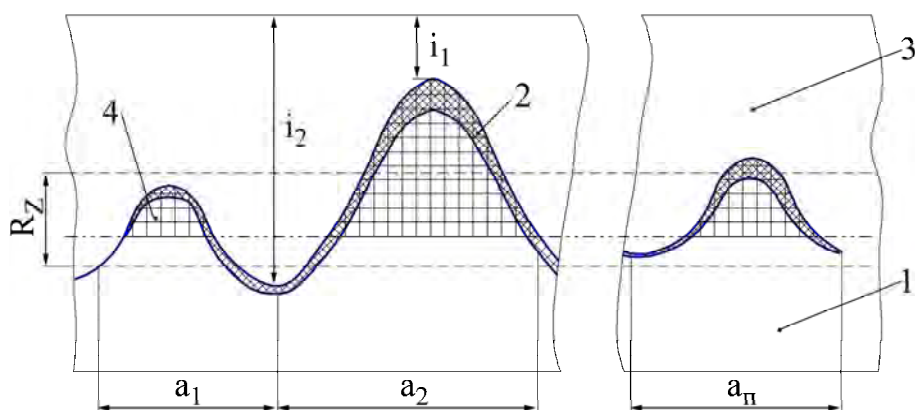
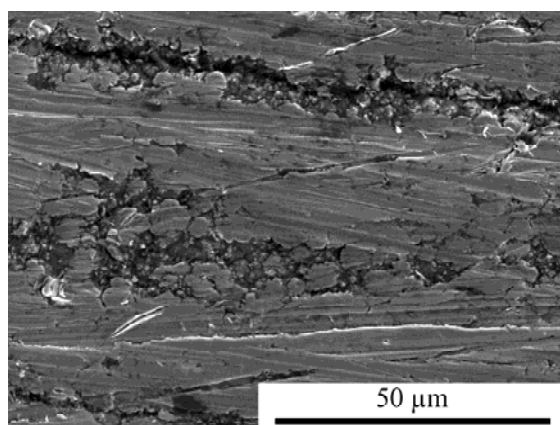


Рис. 8. Морфология Co-W покрытий, осажденных из цитратной ванны при плотности тока мА/см<sup>2</sup> 10 (а), 50 (б) [19].





**Рис. 9.** Схема Fe-W покрытия (1) с поверхностным оксидом (2), диффузионным слоем (3) и слоем, удаленным при абразивной обработке (4).



**Рис. 10.** Морфология поверхности после механического удаления поверхностного слоя.

и возрастающей зависимости выхода по току электроосаждения сплава от плотности тока [11, 20].

Для этого случая распределение локальных плотностей тока, а следовательно, скоростей осаждения и концентрации кислорода в покрытии, будет иметь вид, представленный на рис. 9. При этом величина шага шероховатости  $a$  (рис. 9) равна  $\sim 40$  мкм (расстояние между впадинами, содержащими кислород в поверхностной пленке после абразивной обработки) (рис. 10). Совершенно очевидно, что количество таких «шагов» будет зависеть от общей площади поверхности, следствием чего и является рост концентрации оксида в поверхностном слое, определяющем его свойства (как микротвердость, так и скорость коррозии), и наличие макроскопического размерного эффекта. Согласно механизму, представленному на рис. 7, увеличение концентрации кислорода в покрытии, имеющее место при росте локальной плотности тока и площади поверхности (при поддержании средней плотности тока постоянной), должно сопровождаться увеличением наводороживания поверхностного слоя. Косвенно это подтверждается результатами, представленными в [21].

Таким образом, имеются два взаимосвязанных механизма, определяющих наличие

макроскопических размерных эффектов свойств поверхности в условиях индуцированного соосаждения сплавов. Они связаны с формированием оксидной пленки (и, возможно, наводороживанием) в поверхностном слое. Удаление пленки приводит к росту микротвердости и снижению коррозионных свойств покрытия. При условии механического удаления поверхностного слоя после электроосаждения размерный эффект микротвердости отсутствует. Наличие размерных эффектов подобного рода дополняет описанные ранее размерные эффекты, наблюдаемые в электрохимических системах [22].

Кажется очевидным, что эффекты подобного рода должны играть определяющую роль для масштабного перехода от лабораторных испытаний к разработке технологии (как в случае увеличения поверхности, так и при переходе к микрообработке).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в условиях индуцированного соосаждения металлов группы железа с вольфрамом имеют место размерные эффекты не только микротвердости, но и скорости коррозии. Наблюдаемые эффекты обусловлены формированием в поверхностном слое покрытий оксидных слоев, концентрация которых увели-

чивается с ростом площади поверхности электроосаждения. Наличие поверхностной оксидной пленки является причиной снижения микротвердости, но одновременно увеличивает коррозионную стойкость. Образование пленки, в свою очередь, есть следствие высокой скорости снижения концентрации комплекса металла-осадителя. Высокая скорость расходования комплекса приводит к возможности химической реакции взаимодействия интермедиата  $\text{FeOH}_{\text{адс}}$  с растворителем (водой), результатом чего являются образование поверхностных оксидов и (возможно) наводороживание поверхности. Удаление поверхностных оксидов при абразивной обработке приводит к отсутствию размерного эффекта микротвердости и снижению коррозионной стойкости поверхности.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена в рамках финансирования проекта ANCD (Молдова) 19.80013.50.07.06 A/BL Manufacturing of new micro- and nanostructuring materials by physico-chemical methods and the elaboration on their base, частичного финансирования европейским проектом H2020 Smartelectrodes (№ 778357) и бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz, N., Gileadi, N., Induced codeposition of alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with transition metals, *Mod. Aspect Electrochem.*, 2008, vol. 42, p. 191.
2. Tsyntaru, N., Cesiulis, H., Donten, M., Sort, J., et al., Modern trends in Tungsten alloys electrodeposition with Iron – group metal, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 6, p. 491.
3. Cesiulis, H., Tsyntaru, N., Podlaha, E., Li, D., et al., Electrodeposition of Iron-group alloys in to nanostructured oxide membranes: Synthetic challenges and properties, *Curr. Nanosci.*, 2018, vol. 14, p. 1.
4. Brenner, A., *Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice*, New York: Academic, 1963. 734 p.
5. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntaru, N., Dikumar, A.I., Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings produced from citrate and gluconate solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 51, no. 3, p. 228.
6. Belevskii, S.S., Bobanova, Zh.I., Buravets V.A., Gotekyak, V.A., et al., Electrodeposition of Co-W coatings from boron gluconate electrolyte with a soluble tungsten anode, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 4, p. 1427.
7. Gotelyak, A.V., Silkin, S.A., Yahova, E.A., Dikumar, 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.
8. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntaru, N., Dikumar, 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. 6.
9. Danilchuk, V.V., Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Buravets V.A., et al., The microhardness properties and rate of electrodeposition of Co-W alloys from boro-gluconate bath: Impact of anodic processes, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 11, p. 930.
10. Белевский, С.С., Готеляк, А.В., Силкин, С.А., Дикусар, А.И., Макроскопический размерный эффект микротвердости покрытий из сплавов металлов группы железа с вольфрамом: роль электродного потенциала и кислородсодержащих примесей, *ЭОМ.*, 2018, т. 54, № 2, с. 9.
11. Белевский, С.С., Данильчук, В.В., Готеляк, А.В., Лелис, М., et al., Электроосаждение Fe-W сплавов из цитратного электролита: роль материала анода, *ЭОМ.*, 2020, т. 56, № 1, с. 14.
12. Myrzak, V.A., Globa, P.G., Sidelinikova, S.P., Dikumar, A.I., Size effect of the corrosion rate of a copper nanowires alloy. Part I. The corrosion potential variation, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 5, p. 412.
13. Myrzak, V.A., Dikumar, A.I., On size effect of rate on corrosion of copper nanowire ensemble. Part II. Size effect of rate of corrosion in pyrophosphate solution, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 2, p. 140.
14. Podlaha, E.J., Landolt, D., Induced codeposition. Part I. Experimental investigation of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 889.
15. Podlaha, E.J., Landolt, D., Induced codeposition. Part II. Mathematical modeling of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 893.
16. Krasikov V.L., The role of electrochemical cobalt reduction intermediates in formation of oxygen-containing admixtures, *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2015, № 31, с. 40. doi.org/10.15217/issn1998984-9.2015.31.40
17. Krasikov, V.L., Krasikov, A.V., Механизм электроосаждения сплава никель-вольфрам из пирофосфатного электролита, *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2016, no. 36, 12–23. doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.36.12
18. Krasikov, A.V., Krasikov, V.L., Mechanism for induced codeposition of alloys and some single refractory metals, *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института*

(технического университета). 2016, (37), 8–14.  
doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.37.8

19. Bobanova, Zh., Petrenko, V., Tsyntysaru, N., Dikumar, A., Leveling power of Co-W and Fe-W electrodeposited coatings, *Key. Eng. Mater.*, 2019, vol. 813, p. 248.
20. Belevskii, S.S., Cesiulis, H., Tsynysaru, N., 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, vol. 46, no. 6, p. 570.
21. Гамбург, Ю.Д., Захаров Е.Н., Электроосаждение тройных сплавов Fe-W-N, *ЭОМ*. 2018, т. 54, № 6, с. 1.
22. Petrii, O.A., Tsirlina, G.A., Size effects in electrochemistry, *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol. 70, no. 4, p. 285.

## Summary

The reasons for the appearance of dimensional properties of surfaces of coatings obtained under the conditions of induced codeposition of iron group metals with tungsten are investigated. It is shown that the previously described size effect of microhardness and the macroscopic size effect of the corrosion rate discovered and described in this article have the same nature – the formation of surface oxides. Deletion of oxides by abrasive treatment results in an increased corrosion rate and a lack of the size effect of microhardness. The reasons for the formation of oxides surface layers during the induced codeposition of alloys are investigated.

*Keywords:* alloys of iron group metals with tungsten, electrodeposition of alloys, induced codeposition, microhardness, corrosion rate.