

Анодное растворение поверхностных слоев как метод повышения микротвердости покрытий сплавами металлов группы железа с вольфрамом, получаемых индуцированным соосаждением

С. С. Белевский^а, А. В. Готеляк^б, С. Х. Ивашку^а, К. В. Коваленко^а, А. И. Дикусар^{а,б*}

^аИнститут прикладной физики, Молдавский государственный университет,
г. Кишинев, МД-2028, Молдова

^бПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, МД-3300, Молдова
*e-mail: aidikusar@gmail.com

Поступила в редакцию 03.04.2023

После доработки 12.05.2023

Принята к публикации 19.05.2023

Показано, что макроскопический размерный эффект – влияние площади поверхности электроосаждения на состав и свойства (микротвердость и коррозионную стойкость покрытий), получаемых индуцированным соосаждением металлов группы железа с вольфрамом, обусловленный наличием в поверхностном слое оксид-гидроксидных слоев, а также наводороживанием, является частным случаем эффектов подобного рода, что, в свою очередь, требует постоянства объемной плотности тока (мА/л) при электроосаждении. Установлено на примерах электроосаждения Fe-W и Co-W сплавов из цитратной ванны, что изменение объемной плотности тока при фиксированной плотности тока электроосаждения приводит к изменению потенциала, выхода по току и состава сплава в покрытии. Анодное растворение модифицированного поверхностного слоя увеличивает микротвердость, но не позволяет ликвидировать эффект зависимости состава и свойств покрытий от площади поверхности электроосаждения.

Ключевые слова: индуцированное соосаждение, электрохимическое получение сплавов, сплавы металлов группы железа с вольфрамом, размерные эффекты в электрохимии, цитратный электролит, масштабный перенос

УДК 544.65+621.357

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.3.01>

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов электрохимического получения покрытий из сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) связана с рядом причин: высокой микротвердостью и коррозионной стойкостью получаемых покрытий сплавов, а также каталитическими свойствами в реакции получения водорода и возможностью управления магнитными свойствами [1–3]. Показаны возможности получения покрытий сплавов в виде тонких пленок и квазиодномерных структур (нанотрубок, нанопроволок, наностержней) [4, 5]. Интерес к получению таких сплавов обусловлен не только широкими возможностями их применения, но и особенностями механизма электроосаждения, который в настоящее время является предметом дискуссий [1–3, 6]. В частности, в [1] электроосаждение таких сплавов было отнесено к категории аномального, поскольку стандартный метод управления составом сплавов, основанный на использовании поляризационных кривых компонентов, определяющих их соотношение в сплаве, для них не

применим: W, Mo, Re из водного раствора осадить невозможно. Их электроосаждение получило название индуцированного соосаждения [7] (комплекс металла группы железа – Fe, Co, Ni – индуцирует осаждение тугоплавкого металла в сплав, в котором концентрация тугоплавкого металла может достигать 50% (масс.) и более [1–3, 8–11]).

Для процессов электроосаждения таких сплавов наблюдается ряд «аномалий»: их состав и свойства определяются не только составом электролита, pH раствора, током (электродным потенциалом), но и зависят от площади поверхности, на которую осуществляется осаждение – проявление макроскопического размерного эффекта состава и свойств (микротвердости, коррозионной стойкости) [12–19]. Показано, в частности, что при осаждении в потенциостатических условиях (при поддержании постоянным электродного потенциала) свойства поверхности определяются также величиной объемной плотности тока (I/V , где V – объем электролита) [17]. Аналогичная ситуация наблюдается и при гальваностатическом электроосаждении [12–16, 18–19]. Наличие же макроскопического

Таблица 1. Состав электролитов и температура электроосаждения

Состав	Концентрация (моль/л),	
	Co-W	Fe-W
CoSO ₄ 7H ₂ O	0,2	–
FeSO ₄ 7H ₂ O	–	0,2
Na ₂ WO ₄ 2H ₂ O	0,2	0,4
H ₃ BO ₃	0,65	–
Лимонная кислота C ₆ H ₆ O ₇ H ₂ O	0,04	0,17
Цитрат натрия Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,25	0,33
pH	6,5	6,9
Температура, °C	80	80

размерного эффекта имеет принципиальное значение для масштабного перехода от лабораторных экспериментов к промышленной технологии, поскольку свойства определяются размерами поверхности. В работах [6, 17–19] было показано, что наличие макроскопического размерного эффекта свойств обусловлено формированием при электроосаждении оксид-гидросидных поверхностных слоев, а также наводороживанием. Удаление этих слоев (абразивной обработкой) приводило к повышению микротвердости [6, 17–19], а следовательно, возможности ликвидации размерного эффекта. Удаление поверхностного слоя возможно и электрохимическим способом, анодным растворением [20].

Цель работы – исследование анодного растворения поверхностных слоев Co-W и Fe-W сплавов, получаемых индуцированным соосаждением из цитратной ванны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроосаждение проводили в гальваностатических условиях при различных плотностях тока (1–5 А/дм²), а также в потенциостатических – при изменении потенциала от –0,9 до –1,3 В относительно насыщенного Ag/AgCl электрода сравнения (потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT 30) в условиях естественной конвекции. Объемную плотность тока I/V варьировали от 20 до 400 мА/л изменением как площади поверхности электроосаждения в пределах 0,5–8 см², так и объема электролита от 50 мл до 1 л. Осаждение проводили на медные подложки, на которые предварительно наносили никелевый подслои из электролита никелирования при плотности тока 30 мА/см² в течение 60 с. Толщина подслоя составляла ~0,5 мкм и контролировалась продолжительностью электроосаждения в течение 1 мин. При электроосаждении в описанных выше условиях применяли нерастворимые графитовые аноды без разделения анодного и катодного пространств.

Предварительно, для определения условий электроосаждения – растворения поверхностных слоев, регистрировали циклические вольтамперограммы (ЦВА) на Pt электроде в трехэлектродной ячейке (вспомогательный платиновый электрод, электрод сравнения – насыщенный Ag/AgCl электрод) при температуре 80 °C и скорости изменения потенциала 10 мВ/с.

Состав покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом (Xenometrix, Migdal Haemek, Israel). В использованном варианте метода определялись только тяжелые элементы (Fe, Co, W и элементы подложки – Cu, Ni). Как правило, вследствие достаточно высокой толщины покрытий (~ 20–70 мкм) регистрировались лишь концентрации Fe, Co и W и их сумма принималась за 100% (масс.). Наличие оксид-гидроксидных и наводороженных поверхностных слоев проявлялось при измерении микротвердости поверхности после обработки в различных условиях. При этом концентрация (и соотношение) тяжелых элементов в покрытии в пределах ошибок эксперимента (стандартное отклонение ~ 2%) оставалась постоянной. Микротвердость определяли с использованием микротвердомера ПМТ-3 (индентор Виккерса) при нагрузке 100 г. В каждом случае проводили не менее 10 измерений в различных точках поверхности.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Можно выделить три характерные области потенциалов, ответственных за электродные процессы, протекающие при осаждении (и растворении) сплава (показано на примере получения сплава Co-W из цитратного раствора) (рис. 1). Область потенциалов I от E_1 до E_2 можно отождествить, как это было показано в работе [20], с электровосстановлением вольфрамат-иона

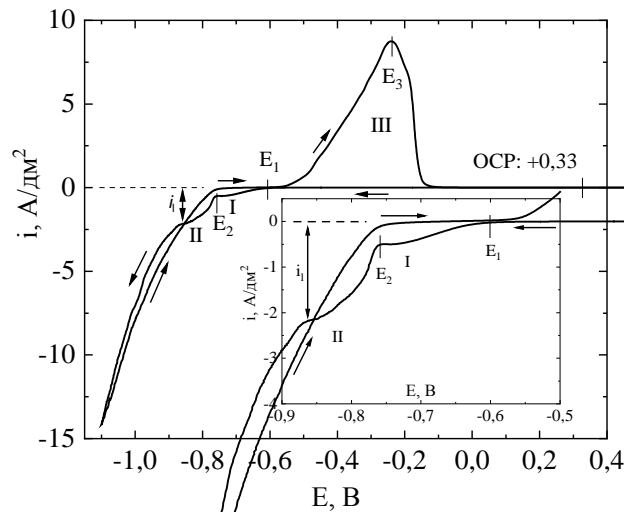


Рис. 1. ЦВА образования – растворения сплава Co-W из цитратной ванны при 80 °С и естественной конвекции (область изменения потенциалов: +0,7 –1,1 В).

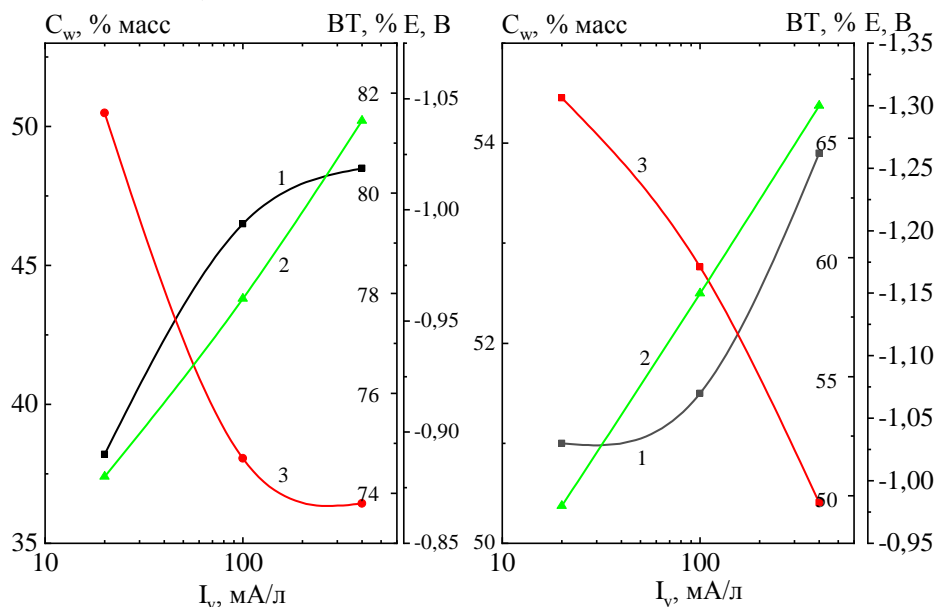


Рис. 2. Зависимость концентрации W в покрытии (I), электродного потенциала (2) и выхода по току (3) от объемной плотности тока при плотностях тока 2 (а) и 5 (б) А/дм².

с образованием адсорбированного продукта, содержащего W в промежуточной степени окисления. Подтверждением того, что при потенциалах области I новая фаза не образуется, является факт отсутствия области III на ЦВА кривой, если при движении в катодном направлении ограничиться только этой областью потенциалов и не превышать значение потенциала E_2 . Тот факт, что в области I имеет место зависимость тока от потенциала, может быть связан с образованием продуктов восстановления в разной степени окисления. Образование же адсорбированных продуктов в этой области потенциалов следует из результатов измерений спектроскопии электрохимического импеданса для этой системы (получения Co-W сплава из цитратной ванны [21]).

Область II – область получения сплава – наблюдается при достижении потенциала восстановления «металла-осадителя» (комплекса

металла группы железа) E_2 . Необходимо обратить внимание на то, что скорость этого процесса ограничена величиной «предельного тока» i_l (ток смешанной кинетики – см., например, [20]).

Область I можно также рассматривать как область образования промежуточного «вольфрамового» кластера [22, 23], если следовать гипотезе [23], согласно которой получение сплава является следствием образования поверхностного гетерометаллического «железо-вольфрамового» кластера. Однако очевидно, что в отличие от [23] образование «вольфрамового» кластера является первичным.

Результаты, приведенные на рис. 2, являются дополнительным свидетельством «аномалий» рассматриваемой электрохимической системы [12–19], поскольку при фиксируемой плотности тока электроосаждения и потенциал, и выход по току, а также концентрация W в покрытии

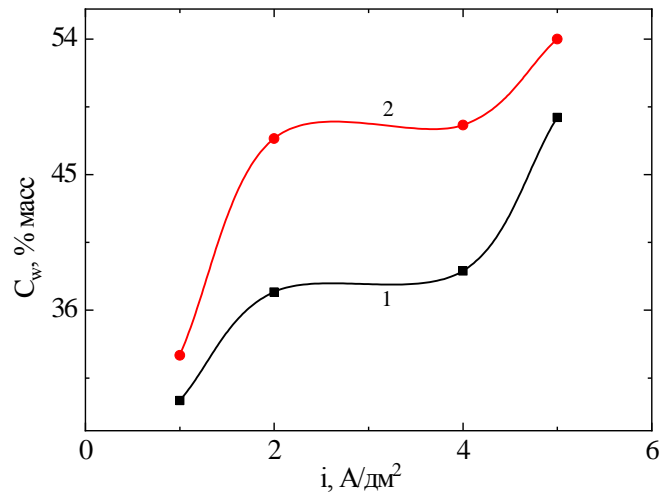


Рис. 3. Влияние плотности тока на концентрацию W в покрытии при объемной плотности тока 20 (1) и 400 (2) мА/л.

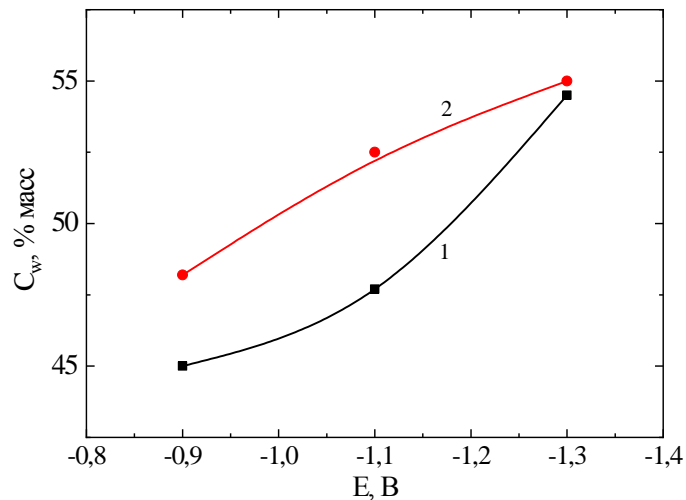


Рис. 4. Влияние потенциала на концентрацию W в сплаве при площади поверхности, см²: 5 (1) и 1 (2).

зависят также от объемной плотности тока I_v . Влияние объемной плотности тока, описанное в [12–19], было обусловлено изменением свойств поверхности (микротвердости и коррозионной стойкости), связанным с образованием на поверхности сплава оксид-гидроксидных слоев и ее (поверхности) наводороживанием. Влияние объемной плотности тока обусловлено иными причинами, поскольку в этих измерениях ни кислород, ни водород не определялся, определялись только тяжелые элементы (Co и W, их сумма составляла 100% определяемых элементов). И на их соотношение в сплаве существенно влияла объемная плотность тока (рис. 2). Более того, как показано в [12–19], микротвердость уменьшалась с ростом I_v (см. также рис. 5 настоящей работы), а согласно результатам, приведенным на рис. 2 и 3, она должна повышаться, поскольку, как следует из более ранних работ, она существенно возрастает при увеличении концентрации W в покрытии.

При фиксированной объемной плотности тока концентрация W увеличивается с ростом плотности тока (рис. 3). При этом она значительно повышается с возрастанием объемной плотности тока (рис. 2, 3). Следует также

обратить внимание на то, что средняя величина i_1 при естественной конвекции $\sim 2,3$ А/дм² (рис. 1). И именно при достижении этой величины концентрация W в покрытии остается постоянной в широкой области плотностей тока электроосаждения (2–4 А/дм², рис. 3).

То, что в условиях описываемых экспериментов имеет место макроскопический размерный эффект не только свойств, но и состава, следует из результатов, приведенных на рис. 4. При фиксированном потенциале состав зависит от площади обрабатываемой поверхности.

Обнаруженный и описанный ранее макроскопический размерный эффект свойств поверхности при индуцированном соосаждении металлов группы железа с тугоплавкими металлами [12–19] является частным случаем макроскопического размерного эффекта (влияния размеров поверхности электроосаждения на состав и свойства). Это означает, что удаление поверхностного слоя абразивным шлифованием или анодным растворением не должно приводить к его ликвидации, а следовательно, не может быть решением проблемы масштабного перехода от лабораторных испытаний к технологии.

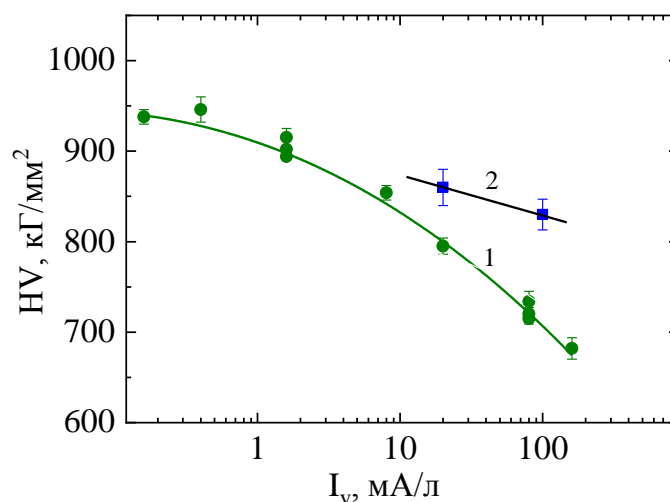


Рис. 5. Зависимость микротвердости Fe-W покрытий от объемной плотности тока при катодном осаждении [6, 15] (1) и циклической катодно-анодной обработке (2).

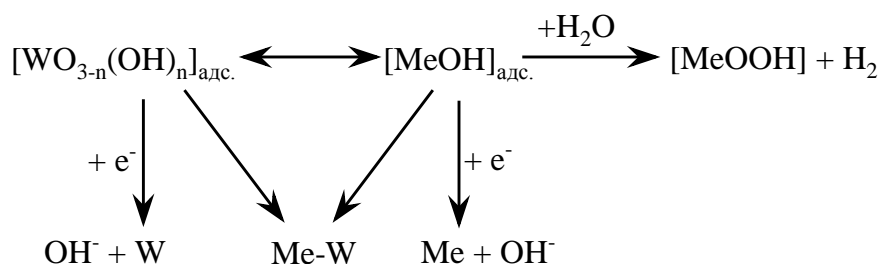


Рис. 6. Схема взаимодействия интермедиатов с образованием сплава и модификации поверхностного слоя.

Таблица 2. Влияние размеров поверхности электроосаждения и условий обработки на состав и микротвердость покрытий

№ п/п	S , см ²	i , А/дм ²	Условия обработки*	C_w , %масс	HV, кГ/мм ²	Примечания
1	0,5	4	КТ, 1,5 час	51,7	812±76	971±47
2	0,5	4	КТ, 1,5 час + АТ 1 мин	51,0	981±65	
3	0,5	4	КТ, 1,5 час + АТ 5 мин	51,0	920±46	
4	0,5	4	КТ, 1,5 час + АТ 10 мин	49,0	1012±53	
5	2,0	1	КТ, 1,5 час	33,0	469±54	
6	2,0	1	КТ, 1,5 час + АТ 1 мин	33,0	620±134	
7	8,0	2	КТ, 1,5 час	48,7	867±63	
8	8,0	2	КТ, 1,5 час + АТ 1 мин	48,8	1088±148	

*КТ – катодный ток; АТ – анодный ток

Свидетельством этому являются результаты, приведенные на рис. 5. Для повышения микротвердости была использована циклическая катодно-анодная обработка: при последовательной обработке катодным током плотностью 2 А/дм² и анодным током той же плотности с соотношением величин заряда в катодном и анодном циклах 10:1 (30 минут катодного цикла и 3 минуты анодного). Наблюдается повышение микротвердости до 20% при $I_v = 100$ мА/л, влияние объемной плотности тока уменьшается, но размерный эффект сохраняется (рис. 5).

Повышение микротвердости и снижение влияния объемной плотности тока достигается также использованием анодного импульса после катодной обработки поверхности. Достаточным оказывается использование импульса длительностью 1 мин (табл. 2), то есть при соотношении величин заряда в катодном и анодном импульсе 90:1. Увеличение длительности анодного импульса не влияет на микротвердость (табл. 2).

Однако подобный метод увеличения микротвердости может применяться только при малых площадях поверхности, что также является

свидетельством макроскопического размерного эффекта. При ее увеличении вследствие макроскопической неоднородности состава (и свойств) поверхности наблюдается локализация анодного растворения (см. [24, 25]), что обусловлено отрицательной микрорассеивающей способностью используемых электролитов (преимущественным электроосаждением на микровыступы [25]). Следствием этого может быть не только повышение микротвердости на определенных участках поверхности, но и ее снижение на других участках (табл. 2). О существенной неоднородности свидетельствует также тот факт, что при катодно-анодной обработке и повышении площади обрабатываемой поверхности увеличивается стандартное отклонение измеренных значений HV по сравнению с обычным катодным формированием поверхности (опыты 5 и 6, табл. 2).

Следует также отметить, что при катодно-анодной обработке не изменяется соотношение Co и W в покрытии (в сравнении с катодной обработкой) в отличие от микротвердости (табл. 2), поскольку анодная обработка удаляет только искаженный поверхностный слой и не меняет состава сплава, а для него, как показано выше, также характерно существование макроскопического размерного эффекта.

Наличие, как минимум, двух причин, вызывающих макроскопический размерный эффект – изменение соотношения составляющих сплава в покрытии и образование оксид-гидроксидного и наводороженного поверхностных слоев, является следствием механизма получения сплава. Есть все основания предполагать, что получение сплава основано на поверхностном взаимодействии двух интермедиатов (кластеров) – соединения вольфрама в промежуточной степени окисления (образуется на стадии I, рис. 1) и интермедиата восстановления комплекса металла-осадителя (образуется на стадии II) (рис. 6, см. также [23]). Одним из вариантов «вольфрамового кластера» может быть вольфрамовая (молибденовая) синь (рис. 6). Увеличение объемной плотности тока приводит к смещению при фиксированной плотности тока потенциала в катодном направлении (рис. 2), а его увеличение повышает концентрацию W в сплаве (рис. 4). Изменение концентрации вольфрама, в свою очередь, меняет структуру получаемых покрытий, способствует наряду с образованием твердых растворов получению в сплаве интерметаллидов [11]. В то же время увеличение плотности тока приводит к возможности участия молекул воды в процессе получения сплава [6]. Это же, в свою очередь, приводит к образованию оксид-гидроксидного и наводоро-

женного поверхностных слоев, снижающих микротвердость (см. рис. 6).

Таким образом, для масштабирования при индуцированном соосаждении сплавов металлов группы железа с вольфрамом при заданных составе ванны, ее pH, температуре, плотности тока, потенциале необходимо поддерживать и величину объемной плотности тока постоянной. Причина этого состоит в специфике состава электролитов, используемых для осаждения. Скорость изменения концентрации металла-осадителя $\Delta C/\tau$ определяется величиной объемной плотности тока:

$$\Delta C / \tau = \eta \times E_j \times i \times S / V,$$

где E_j – электрохимический эквивалент; η – выход по току; i – плотность тока; S – площадь поверхности электроосаждения; V – объем ванны.

Данное соотношение представляет собой вариант закона Фарадея, но из него следует, что скорость изменения объемной концентрации «металла-осадителя» (комплекса металла группы железа): 1) пропорциональна объемной плотности тока; 2) при фиксированных плотности тока i и объеме ванны определяется площадью электродной поверхности. Однако существенное влияние изменения объемных свойств электролита и его концентрации будет происходить только в том случае, когда сам этот комплекс обладает большой молекулярной массой. В этом случае его разрушение при электроосаждении с выделением в виде твердой фазы металла группы железа и вольфрама должно происходить при достижении высоких значений $\Delta C/\tau$. А это будет наблюдаться в максимальной степени для комплекса с высокой молекулярной массой. Как показали результаты фракционирования цитратного электролита для получения $Co-W$ сплавов с использованием гель-фильтрации, он содержит фракции с молекулярной массой, близкой и даже более высокой, чем молекулярная масса витамина B_{12} [26–28]. Более того, в соответствии с [29, 30] цитратный комплекс Fe при $pH > 4$ является полимером с молекулярной массой $\sim 2 \times 10^5$.

ВЫВОДЫ

1. Макроскопический размерный эффект состава и свойств сплавов, получаемых при индуцированном соосаждении металлов группы железа с вольфрамом (влияние, при фиксированном потенциале (плотности тока), объемной плотности тока (мА/л) на состав и свойства покрытий, а также зависимость состава покрытий при фиксированном потенциале от площади электро-осаждения) определяет условия масштабного переноса результатов лабора-

торных исследований к промышленной технологии.

2. Показано, что возникновение эффекта обусловлено двумя группами причин: влиянием объемной плотности тока на соотношение концентраций металла группы железа и вольфрама в сплаве, а также образованием поверхностного (оксид-гидроксидного и наводороженного) слоя.

3. Удаление поверхностного слоя анодным растворением обеспечивает в отдельных случаях повышение микротвердости, но не позволяет ликвидировать влияние объемной плотности тока на состав и свойства сплавов.

4. Зависимость состава сплавов и их свойств от объемной плотности тока обусловлена высокой скоростью расходования металла-осадителя (комплексов металла группы железа), что, в свою очередь, связано со структурой этих комплексов, обладающих высокой молекулярной массой.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность С.П. Ющенко за полезные обсуждения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена в рамках проекта ANCD20.8009.5007.18 «Manufacturing of new micro – and nanostructuring materials by physic chemical methods and the elaboration of their base», частичного финансирования европейским проектом H2020 Smart electrodes (№778357), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ВКЛАД АВТОРОВ

Белевский С.С. Электрохимические измерения, элементный анализ покрытий, обсуждение результатов.

Готеляк А.В. Исследование влияния объемной плотности тока на микротвердость Fe-W покрытий, анализ результатов и их обсуждение.

Ивашку С.Х. Измерения микротвердости Co-W покрытий, их анализ, обсуждение результатов.

Коваленко К.В. Исследование влияния объемной плотности тока на выход по току,

потенциал и состав покрытий, анализ и обсуждение результатов.

Дикусар А.И. Постановка задач исследования, обсуждение результатов, написание текста рукописи.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Белевский Станислав Сергеевич, ведущий научный сотрудник, д.х.н.

ORCID 0000-0002-3428-043X

Готеляк Александр Вячеславович, старший преподаватель,

ORCID 0000-0002-7561-4862

Ивашку Сергей Христофорович, старший научный сотрудник, д.т.н.,

ORCID 0000-0003-1314-5189

Коваленко Кирилл Владимирович, научный сотрудник,

ORCID 0000-0001-7445-6826

Дикусар Александр Иванович, заведующий лабораторией, доктор-хаб. хим. наук, проф. ORCID 0000-0003-0402-3122.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz, N. and Gileadi, N., Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, *Mod. Aspects Electrochem.*, 2008, vol. 42, p. 191. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0_4
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. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060038>
3. Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. Part II. Mathematical modeling of Ni-Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 893. <https://doi.org/10.1149/1.1836554>
4. Cesiulis, H., Tsyntaru, N., Podlaha, E.J., Li D. and Sort, J., Electrodeposition of iron-group alloys into nanostructured oxide membranes: synthetic challenges and properties, *CNANO.*, 2018, vol. 15, p. 84. <https://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. Баранов, С.А., Дикусар, А.И., Кинетика электрохимической нанонуклеации при индуцированном соосаждении металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re), *ЭОМ*, 2021, т. 57, № 5, с. 1. <https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.5.01>
7. Brenner, A., *Electrodeposition of alloys. Principles and Practice*. New York: Academic. 1963. 734 p.
8. Sun, S. and Podlaha, E.J., Electrodeposition of Mo-rich Mo-Ni alloys from aqueous electrolyte,

- J. Electrochem.*, 2012, vol. 159, D97. <https://doi.org/10.1149/2.091202jes>
9. Nicolenco, A., Tsyntaru, 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. D590. <https://doi.org/10.1149/2.1001709jes>
 10. Podlaha, E.J. and Landolt, D., Induced codeposition. I. An experimental investigation of Ni – Mo alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 3, p. 885. <https://doi.org/10.1149/1.1836553>
 11. Mulone, A., Nicolenco, A., Hoffmann, V., Klement, U., et.al, In-depth characterization of as-deposited and annealed Fe-W coatings electrodeposited from glycolate-citrate plating bath, *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 261, p. 167. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.051>
 12. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntaru, N.I. and 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. 2, p. 228. <https://doi.org/10.3103/S106837551503014X>
 13. Belevskii, S.S., Bobanova, Zh.I., Buravets, V.A., Gotelyak, 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. <https://doi.org/10.1134/S107042721609007X>
 14. Gotelyak, A.V., Silkin, S.A., Yahova, E.A. and Dikumar, A.I., Effect of pH and volume current density on deposition rate and microhardness of Co–W coatings electrodeposition from concentrated boron–gluconate electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 4, p. 541. <https://doi.org/10.1134/S1070427217040085>
 15. Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Tsyntaru, N.I. and 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. 7. <https://doi.org/10.3103/S1068375517010136>
 16. Danil'chuk, V.V., Silkin, S.A., Gotelyak, A.V., Buravets, V.A., et al., The mechanical properties and rate of electrodeposition of Co–W alloys from a boron–gluconate bath: Impact of anodic processes, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 11, p. 930. <https://doi.org/10.1134/S1023193518130116>
 17. Belevskii, S.S., Gotelyak, A.V., Silkin, S.A. and Dikumar, A.I., Macroscopic size effect of the microhardness of electroplated iron-group metal-tungsten alloy coatings. Impact of electrode potential and oxygen-containing impurities, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 1, p. 46. <https://doi.org/10.3103/S1068375519010058>
 18. Belevskii, S.S., Danilchuk, V.V., Gotelyak, A.V., Lelis, M., et al., Electrodeposition of Fe-W alloys from citrate bath. Impact of anode material, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 1, p. 1. <https://doi.org/10.3103/S1068375520010020>
 19. Myrzak, V., Gotelyak, A.V. and Dikumar, 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>
 20. Belevskii, S.S., Silkin, S.A., Tsyntaru, N., Cesiulis, H. and Dikumar, A.I., The influence of sodium tungstate concentration in the electrode reactions at iron-tungsten alloy electrodeposition, *Coatings*, 2021, vol. 11, no. 8, p. 981. <https://doi.org/10.3390/coatings11080981>
 21. Belevskii, S.S., Cesiulis, H., Tsyntaru, N.I. and 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, p. 570. <https://doi.org/10.3103/S1068375510060050>
 22. Красиков, В.Л., Красиков, А.В., Механизм электроосаждения сплава никель-вольфрам из пирофосфатного электролита, *Известия СПб ТИ(ТУ)*, 2016, т. 36, № 62, с. 12. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.36.12>
 23. Krasikov, A.V. and Krasikov, V.L., Mechanism for induced codeposition of alloys and some single refractory metals, *Bulletin SPbSTI (TU)*, 2016, т. 37, с. 8. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.37.8>
 24. Belevskii, S.S., Gotelyak, A.V., Yushchenko, S.P. and Dikumar, A.I., Electrodeposition of nanocrystalline Fe-W coatings from citrate bath, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 2, p. 119. <https://doi.org/10.3103/S1068375519020054>
 25. Bobanova, Zh., Petrenko, V., Tsyntaru, N. and Dikumar, A., Leveling power of Co-W and Fe-W electrodeposited coatings, *Key. Eng. Mater.*, 2019, vol. 813, p. 248. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.813.248>
 26. Belevskii, S.S., Yushchenko, S.P. and Dikumar, A.I., Anomalous electrodeposition of Co-W coatings from a citrate electrolyte due to the formation of multinuclear heterometallic complexes in the solution, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no. 1, p. 97. <https://doi.org/10.3103/S1068375512010036>
 27. Belevskii, S.S., Buravets, V.A., Yushchenko, S.P. and Zgardan, I.M., Gel-chromatographic separation of boron-gluconate electrolyte for obtaining nanocrystalline Co–W coatings: Composition and electrochemical activity of components. Part I. Gel-chromatographic study of electrolyte, separation and composition of components, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 4, p. 350. <https://doi.org/10.3103/S1068375516040049>
 28. Belevskii, S.S., Buravets, V.A., Yushchenko, S.P. and Dikumar, A.I., Part II. Electrochemical activity of separation products and their role in process of manufacturing alloy, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 5, p. 420. <https://doi.org/10.3103/S1068375516050057>

29. Spiro, T.G., Pape, L. and Salman, P., The hydrolytic polymerization of ferric citrate I. The chemistry of polymer, *JACS*, 1967, vol. 84, p. 5555. <https://doi.org/10.1021/ja00998a008>
30. Spiro, T.G., Bates, G. and Salman, P. The hydrolytic polymerization of ferric citrate II. The influence of excess citrate, *JACS*, 1967, vol. 84, p. 5559. <https://doi.org/10.1021/ja00998a009>

Summary

It is shown that the macroscopic dimensional effect of the composition and properties (microhardness and corrosion resistance) of coatings obtained by induced co-deposition of the iron group metals with tungsten (the effect of the surface area of electrodeposition on the composition and properties) due to the presence of oxide-hydroxide layers in the surface layer, as well as

hydrogenation, is a special case of effects of this kind; this, in turn, requires a constant volumetric current density (mA/L) during electrodeposition. It has been established, using examples of electrodeposition of Fe-W and Co-W alloys from a citrate bath, that a change in the volumetric current density at a fixed electrodeposition current density leads to a change in the potential, the current output, and in the composition of the alloy in the coating. Anodic dissolution of the modified surface layer increases the microhardness, but does not eliminate the effect of dependence of the composition and properties of coatings on the electrodeposition surface area.

Keywords: induced co-deposition, electrochemical production of alloys, alloys of iron group metals with tungsten, dimensional effects in electrochemistry, citrate electrolyte, scale transfer