

## Электроосаждение Fe-W сплавов из цитратного электролита. Роль материала анода

С. С. Белевский<sup>а</sup>, В. В. Данильчук<sup>б</sup>, А. В. Готеляк<sup>б</sup>,  
М. Лелис<sup>с</sup>, С. П. Ющенко<sup>а,б</sup>, \*А. И. Дикусар<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Молдова, \*e-mail: [aidikusar@gmail.com](mailto:aidikusar@gmail.com)

<sup>б</sup>Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Молдова

<sup>с</sup>Литовский энергетический институт, Каунас, Литва

Поступила 18.08.2018

После доработки 19.08.2019

Принята к публикации 19.08.2019

Исследовано влияние природы анода (растворимого (Fe, Ni) и нерастворимого (Pt, графит)) на скорость осаждения и состав Fe-W покрытий, электроосажденных из цитратной ванны. Показано, что наблюдаемое влияние обусловлено анодным окислением металла-осадителя (цитратного комплекса Fe(II)). Помимо возможного окисления на аноде, комплекс «металл-осадитель» является катализатором восстановления W и прекурсором осаждения Fe через образование соответствующих интермедиатов, степень заполнения поверхности которыми определяет состав покрытия. Показано (с использованием XPS), что химическое окисление водой интермедиата FeOH<sub>алс</sub> с образованием поверхностных оксидов является причиной макроскопического размерного эффекта микротвердости (влияние объемной плотности тока на микротвердость). Использование растворимого железного анода обеспечивает максимально возможную скорость осаждения сплава (25 мкм/час при 20 mA/cm<sup>2</sup>).

**Ключевые слова:** электроосаждение, Fe-W сплавы, цитратная ванна, макроскопический размерный эффект, объемная плотность тока, циклическая вольтамперометрия, железо-цитратные комплексы, микротвердость

УДК 544.65

DOI: 10.5281/zenodo.3639943

### ВВЕДЕНИЕ

Практика электроосаждения сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) в виде объемных материалов, тонких пленок, а также квазиодномерных структур (нанопроволок, нанотрубок, нанолент и т.д.) постоянно расширяется. Такие материалы и структуры обладают широкими возможностями в качестве перспективных антикоррозионных, упрочняющих, каталитических и магнитных материалов [1–3]. Интерес к подобного рода материалам, получаемым электроосаждением, обусловлен не только необходимостью решения прикладных задач. Неоднократно отмечалось, что электроосаждение этих сплавов обладает существенными особенностями [1]. Одна из них заключается, в частности, в том, что, например вольфрам, нельзя осадить из водного раствора, в то время как при введении в электролит соли металла группы железа можно получить сплав с содержанием вольфрама до 50% (масс.). Подобный вид электроосаждения получил название индуцированного соосаждения [1, 2, 4–6].

К особенностям электроосаждения рассматриваемых материалов можно отнести и наличие у получаемых поверхностей макроскопического размерного эффекта свойств (например, микротвердости) [7–12]. Проявляется это, в частности, в том, что микротвердость покрытия зависит не только от состава электролита, его температуры,

pH, плотности тока (потенциала), но и от площади поверхности, на которую осуществляется осаждение. Фактически это означает, что свойство (микротвердость), помимо общеизвестных в электрохимии параметров управления им, определяется также объемной плотностью тока (ОПТ), поскольку при увеличении площади поверхности и сохранении постоянной плотности тока и объема электролита увеличивается ОПТ. Становится очевидным, что различного рода аномалии подобного рода являются временными, пока не до конца определен механизм электроосаждения. К сожалению, механизм индуцированного электроосаждения до сих пор является предметом дискуссий [1, 2, 5, 6, 13–15].

Среди сплавов подобного рода, получаемых электрохимическим путем, важное место занимают Fe-W покрытия [16–25]. Выясняются все новые возможности их использования в качестве объемных материалов [1, 2, 4, 16, 17, 23–25], а также квазиодномерных структур [3]. Необходимо отметить, что для получения сплавов группы Fe с тугоплавкими металлами обычно используются экологически чистые электролиты (в основном нейтральные цитратные и глюконатные растворы). Однако при электроосаждении Fe-W покрытий возникает проблема потери устойчивости и работоспособности электролита, обусловленная окислением двухвалентного железа. Предполагалось, что это связано с окислением его растворенным кисло-

родом [25, 26]. Однако, как показано в [27], окисление имеет место и в атмосфере инертного газа. С целью его устранения используются цитратно-аммиачные растворы [20, 21, 28, 29], что существенно ухудшает экологическую составляющую технологии.

Описаны попытки использования электролита без аммиака или с существенным уменьшением его концентрации [24, 25, 30–32]. С целью улучшения работоспособности электролита в работах [25, 32] описаны возможности использования экологически чистого цитратно-гликолатного раствора (с добавлением гликолевой кислоты) на основе трехвалентного железа. Показаны возможности управления составом покрытий, их механическими, магнитными свойствами и достижения достаточно высокой скорости осаждения (17 мкм/час при плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup>).

К сожалению, использование гликолевой кислоты существенно удорожает технологию. Поэтому следует признать оправданными попытки разработки технологий получения Fe-W покрытий и структур из экологически чистых цитратных растворов, но без ее применения. Этому, в частности, посвящены работы [26, 27, 33]. Их принципиальной особенностью является то, что электролит, используемый для получения таких поверхностей, представляет собой смесь цитратных комплексов двух- и трехвалентного железа (наряду с вольфрамовыми комплексами), в то время как готовится он на основе соли двухвалентного железа. При электроосаждении из этого электролита с использованием нерастворимых анодов (графит, нержавеющая сталь) получают качественные покрытия высокой твердости с выходом по току 32–37% (в расчете на электроосаждение железа из Fe(II)) [26, 27].

Следует отметить, что получаемые слои, как правило, являются нанокристаллическими. В [25] показано, что в отличие от электроосажденного железа введение в покрытие даже небольших концентраций W приводит к получению нанокристаллических слоев. Как следует из [32], их микротвердость, определяемая размерами кристаллитов, зависит от концентрации W в покрытии. Тем не менее относительно низкая скорость осаждения диктует необходимость исследований, направленных на совершенствование технологии. Возможности повышения скорости электроосаждения и работоспособности электролита применительно к получению сплавов металлов группы железа с вольфрамом связаны с использованием растворимых анодов [8, 9, 11, 33]. В [27] (см. также [33]) было показано, что в

широкой области плотностей тока выход по току анодного растворения железа в цитратном электролите для получения Fe-W покрытий близок к 100%, что позволяет рассматривать возможность его использования в качестве растворимого анода. В работе [33], посвященной электроосаждению Fe-W покрытий из цитратного электролита с использованием растворимого железного анода, продемонстрировано, что его применение обеспечивает повышение выхода по току и скорости осаждения, а также при определенных условиях позволяет увеличить срок службы электролита и постоянство его свойств при длительном электролизе.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния анодных процессов на скорость электроосаждения и свойства Fe-W покрытий, получаемых из цитратного электролита, определению природы подобного влияния и условий использования растворимых анодов с целью управления скоростью и свойствами Fe-W сплавов, получаемых электрохимическим путем.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей статье использовали цитратный электролит следующего состава (моль/л): FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,2; Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – 0,4; лимонная кислота – 0,17; цитрат натрия – 0,33 при pH 6,9 и температуре 80°C. Готовился он предварительным растворением сульфата железа в цитратном буферном растворе с последующим растворением в нем вольфрамата натрия. Этот электролит в дальнейшем использовали при исследовании собственно электроосаждения на медные и стальные подложки в гальваностатических условиях, а также при исследовании электродных процессов с применением циклической вольтамперометрии (ЦВА) и потенциостатическом электроосаждении на платиновом проволочном электроде.

Собственно электроосаждение осуществляли гальваностатически при варьировании плотности тока от 5 до 100 мА/см<sup>2</sup> из ванны (ячейки) емкостью 0,5 л в отсутствие перемешивания с различными анодами: нерастворимым графитовым (графит ТМ-3) и растворимыми железным (сталь Ст3) и никелевым (никель Н1). Перед каждым экспериментом проводили никелирование подложки в течение 60 с в растворе NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (240 г/л) + HCl<sub>конц</sub> (80%) при плотности тока 30 мА/см<sup>2</sup>, что соответствовало толщине слоя никеля ~ 0,5 мкм. Ряд экспериментов проведен в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами с графитовым анодом. В качестве сепаратора использовали микрофильтрационную мембрану

(MF, производство г. Дубна (Россия), средний диаметр пор 0,74 мкм).

С целью исследования природы окислительно-восстановительных электродных процессов, происходящих при электроосаждении с различными анодами, использовали ЦВА, а также потенциостатическое электроосаждение при контролируемом потенциале. ЦВА-измерения проводили на платиновом проволочном электроде ( $0,159 \text{ см}^2$ ) в трехэлектродной ячейке с  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$  электродом в качестве электрода сравнения и противоэлектродами различной природы (Pt, графит, железо). Все приведенные значения потенциалов соответствуют потенциалам относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$  электрода. В качестве растворимого железного электрода использовали мягкую сталь Ст3. При ЦВА-измерениях и потенциостатическом включении площади поверхности противоэлектродов существенно превышали площадь поверхности проволочного рабочего электрода. При циклических измерениях скорость изменения потенциала составляла 10 мВ/с. Они начинались от ОСП (потенциала обесточенного электрода) в катодную сторону до потенциала  $-1,3 \text{ В}$  с последующей разверткой в анодном направлении до  $+0,7 \text{ В}$ . Направления развертки будут показаны на соответствующих кривых. Во всех случаях использовали вышеописанный цитратный электролит при  $T = 80^\circ\text{C}$ .

Перед измерениями осуществляли анодно-катодную подготовку Pt электрода, которая состояла в первоначальной выдержке его в  $\sim 30\%$  растворе азотной кислоты при напряжении  $+1 \text{ В}$  в двухэлектродной ячейке (противоэлектрод – Pt большой поверхности) с последующей выдержкой при  $-0,2 \text{ В}$  до прохождения первого появившегося максимума катодного тока.

С целью исследования влияния анодных процессов на скорость электроосаждения и выход по току катодного процесса осуществляли потенциостатическое электроосаждение сплава на Pt проволочном электроде при потенциале  $-1,05 \text{ В}$  в условиях длительного (2 часа) электролиза с различными анодами (Pt, Ст3, графит) с последующим потенциостатическим контролем плотности предельного диффузионного тока восстановления цитратного комплекса железа  $\text{Fe}(\text{III})$ . Как показано в [27], плотность тока определяет скорость побочного процесса восстановления, протекающего параллельно основному процессу восстановления (сплава – металла), и существенно влияет на выход по току электроосаждения сплава. Плотность тока восстановления определяли при потенциале  $-0,5 \text{ В}$ .

При этом в качестве противоэлектрода использовали Pt большой поверхности.

Представленные значения скоростей процесса (плотностей тока) приведены в расчете на видимую поверхность Pt проволочного электрода. Измерения проводили с использованием потенциостата PARSTAT2273 и его программного обеспечения Power Suite V 2.58.

Для определения распределения скоростей осаждения и свойств поверхности при применении различных анодов (графит, железо) использовали ячейку Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ) в варианте, описанном в [7, 34, 35]. Применяли как неподвижный цилиндрический электрод диаметром 30 мм и высотой рабочей поверхности  $H = 30 \text{ мм}$ , так и вращающийся в интервале скоростей вращения 270–570 об/мин. Значения чисел Рейнольдса (Re) для этих условий находились в пределах  $\sim 10^3 - 2 \cdot 10^3$ , что соответствовало турбулентному режиму течения. При этом условия толщины концентрационных пограничных слоев не зависели от координаты вдоль поверхности цилиндра. Электроосаждение осуществляли при средних плотностях тока 20 и 40  $\text{мА}/\text{см}^2$ . Значения локальных плотностей первичного распределения тока для использованной геометрии ВЦЭ представлено в таблице. Очевидно, что максимальная плотность первичного распределения тока достигается в точке, приближенной к аноду ( $x/H = 0,1$ ), а минимальная – на наибольшем удалении от анода ( $x/H = 0,91$ , см. таблицу). Очевидно, что при этом достигается 12-кратное изменение плотности тока. В реальности оно меньше в силу влияния вторичного распределения тока (перенапряжения, поверхностных процессов). Видно также, что средняя плотность тока (20, 40  $\text{мА}/\text{см}^2$ ) будет достигаться при  $x/H = 0,37$ . Несмотря на то что реальное распределение локальных плотностей тока будет отличаться от приведенных в таблице, определение толщин покрытия, а также состава, свойств (микротвердости) в зависимости от используемых анодов (графит, железо) и гидродинамических условий должно было установить влияние плотности тока на измеряемые скорость осаждения, состав и микротвердость покрытия.

Химический состав полученных поверхностей определяли, используя электронный микроскоп (SEM) Hitachi TM360 и EDS приставки к этому микроскопу. В работах [12, 27] было показано, что наличие макроскопического размерного эффекта микротвердости [7–11] обусловлено повышенным содержанием кислорода в поверхностном слое. С целью выяснения природы этого эффекта с помощью XPS анализа определяли

Распределение первичных плотностей тока в ячейке Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ)

№ п/п	x/H	Средняя плотность тока, mA /cm <sup>2</sup>	
		20	40
1	0,10	60	120
2	0,24	40	80
3	0,37	20	40
4	0,51	15	30
5	0,64	10	20
6	0,77	6.6	13
7	0,91	5	10

наличие кислорода в покрытии до глубины ~ 200 нм.

Микротвердость определяли, используя микротвердомер ПМТ-3 с применением индентора Виккерса при нагрузке 100 г. Для одной площади поверхности проводили не менее трех измерений. Ниже приведены средние значения, а в качестве интервальных – стандартные отклонения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние природы анода на скорость катодного процесса. ЦВА и потенциостатическое электроосаждение*

Для ЦВА анализируемой электрохимической системы, представленной на рис. 1, необходимо выделить несколько значений потенциалов ( $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ ), связанных с протеканием определенных окислительно-восстановительных процессов. Следует подчеркнуть, что приведенная циклограмма является стационарной в том смысле, что не изменяется от цикла к циклу.

Как показано в [27], потенциал  $E_1$  – это формальный редокс-потенциал реакции (1) (см. также [36]):



где Cit – трехзарядный цитрат-анион. Применительно к процессу окисления-восстановления в нейтральной среде можно записать:



Следует особо отметить, что точный состав соответствующих комплексов, в том числе и приведенных ниже, неизвестен. Это могут быть, например, полиядерные комплексы, кластеры, в том числе и полимерные (см., например, [37–39]). Представленные же далее реакции (см. рис. 8) являются скорее схемами, отражающими природу и направление протекания редокс-процессов.

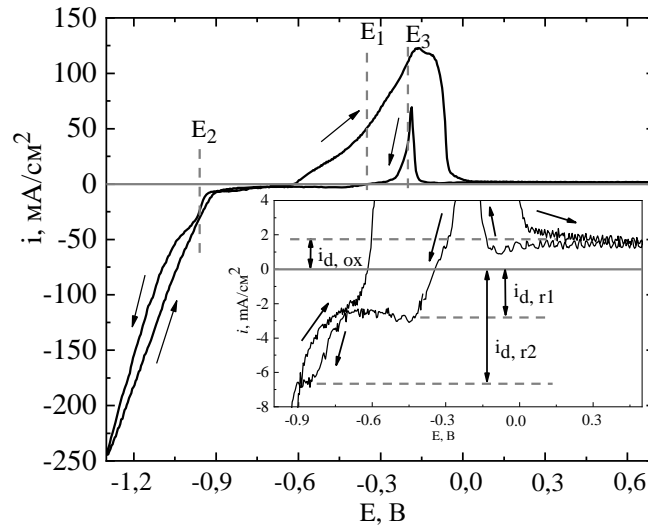
Предельная плотность тока восстановления окисленной формы цитратного комплекса  $i_{d,r1}$

(рис. 1), согласно [27], является предельной диффузионной. Очевидно, что она определяется концентрацией окисленной формы и скоростью перемешивания. При плотностях тока электроосаждения, меньших  $i_{d,r1}$ , весь заряд будет тратиться на процесс восстановления в соответствии с реакцией (Ia), а выход по току осаждения сплава будет близок к нулю, что и наблюдается в эксперименте. При росте потенциала в катодном направлении возможно восстановление собственно цитрат-иона с предельным током  $i_{d,r2}$  (рис. 1, см. также рис. 6а из [27]). Таким образом, электроосаждение сплава (потенциал полуволны  $E_2$  рис. 1) осложнено процессом восстановления окислителей (цитратного комплекса железа (III) и собственно цитрат-иона). Если обозначить плотность тока восстановления окислителей как  $i_{redox}$ , то общую плотность тока осаждения сплава  $i$  можно представить следующим образом:

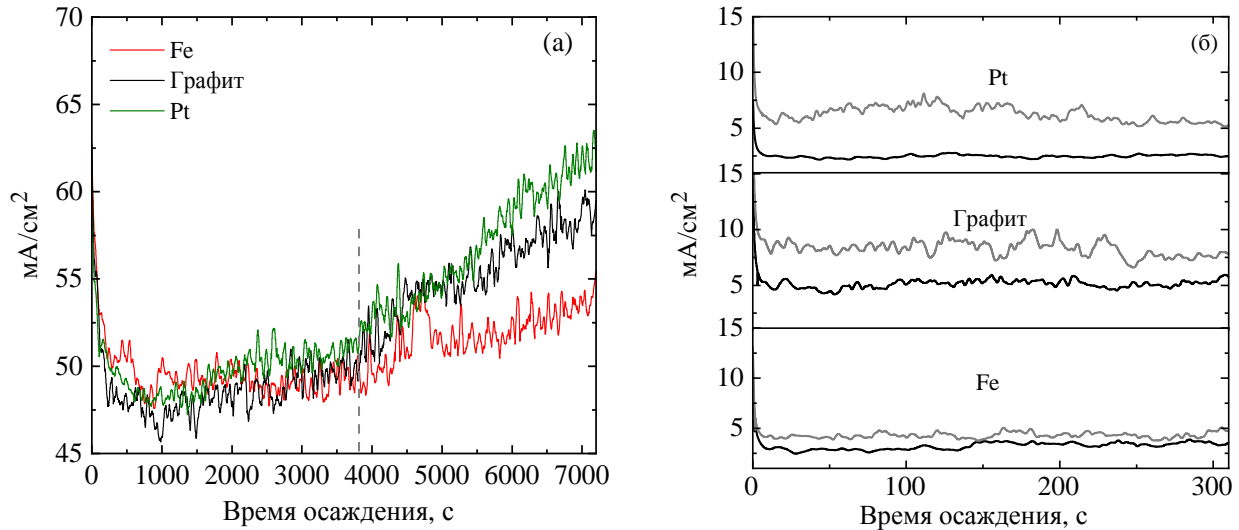
$$i = i_{redox} + i_{\text{Fe}} + i_{\text{W}} + i_{\text{H}}, \quad (1)$$

где  $i_{\text{Fe}}$ ,  $i_{\text{W}}$  и  $i_{\text{H}}$  – парциальные плотности тока железа, вольфрама и выделения водорода соответственно. При низких плотностях тока (см. рис. 1) определяющую роль будет играть  $i_{redox}$ , следствием чего должно быть снижение выхода по току осаждения сплава вплоть до нуля. При высоких потенциалах (превышающие  $E_2$ ) должна увеличиваться скорость выделения водорода, следовательно, повышаться  $i_{\text{H}}$  и, как следствие, снижаться выход по току сплава. Плотность тока  $i$  при электроосаждении с контролем потенциала зависит (рис. 2а) от используемого анода. Приведенные зависимости получены при относительно длительном электролизе, а именно при 2 часах электроосаждения. Очевидно, что возрастание плотности тока во времени: а) наблюдается только после определенной величины пропущенного заряда; б) определяется природой анода при больших величинах пропущенного заряда, возрастая в ряду: железо, графит, платина.

Наблюдаемое влияние природы анода связано с различной скоростью окисления восстано-



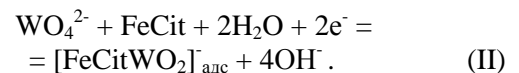
**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма электроосаждения и электрорастворения Fe-W сплава на Pt электроде при скорости сканирования 10 мВ/с. На вставке – увеличенная часть вольтамперограммы.



**Рис. 2.** Изменение катодной плотности тока осаждения сплава во времени на платиновом катоде при потенциале  $-1,05$  В (а) и скорости восстановления при потенциале  $-0,5$  В (б) для различных анодов в двух случаях (б): черные линии – из свежего электролита, серые – после 2 часов электролиза.

вителей (восстановленных цитратных комплексов Fe, возможных смешанных железомольбденовых комплексов, продуктов восстановления цитрат-иона). Следствием этого является увеличение  $i_{redox}$ , что должно приводить к снижению выхода по току сплава при гальваностатическом электроосаждении. Результаты, представленные на рис. 2б, подтверждают этот вывод. Приведены плотности тока при потенциале  $-0,5$  В до и после двух часов электролиза раствора с различными анодами. Видно, что если при использовании Pt анода  $i_{redox}$  возрастает  $\sim$  в 3 раза, для графитового анода  $\sim$  в 2 раза, то в случае растворимого железного анода  $\sim$  на 15–20%. Из приведенных результатов следует также, что выход по току сплава будет определяться временем электроосаждения и снижаться при использовании нерастворимых анодов с увеличением толщины покрытия.

Однако реакция (Ia) не является единственным процессом, протекающим при  $E > E_1$ . После потенциостатической выдержки при потенциале  $-0,5$  В в течение 300 с и последующей развертки в анодном направлении возникает не только предельный ток окисления реакции (Ia)  $i_{d,ox}$  (рис. 1), но и пик окисления продуктов, образующихся при восстановлении, имеющий характер адсорбционного (рис. 3). Величина заряда  $Q$ , затраченного на этот процесс, равна  $0,12 \pm 0,03$  Кл/см<sup>2</sup>. Не исключено, что, как предполагалось в [5, 6, 40] (см. также [2]), применительно к процессу индуцированного соосаждения сплава Fe-W можно записать:



Иными словами, образующийся в результате реакции (Ia) цитрат Fe(II) катализирует восста-

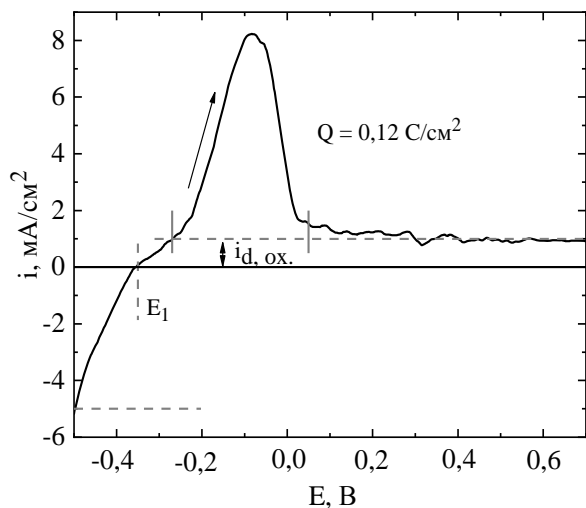


Рис. 3. Анодная поляризационная кривая, полученная на Pt электроде после восстановления из исследуемого электролита при потенциале  $-0,5$  В в течение 300 с.

новление вольфрама с образованием интермедиата, окисляющегося при потенциале  $-0,1$  В. Величина заряда, затраченного на окисление полученного поверхностного слоя, достаточно велика. Оценка показывает, что это слой порядка  $\sim 30$  нм.

Свойства этого слоя должны проявляться в свойствах  $i_{redox}$ , а следовательно, и во влиянии различных факторов на плотность тока электроосаждения сплава  $i$ . В частности, использование спектроскопии электрохимического импеданса в [41] на примере ионного массопереноса электроосаждения сплава Co-W из глюконатной ванны показало, что ток  $i$  определяется в том числе и стадией адсорбции интермедиата на электродной поверхности, что, очевидно, имеет место и в данном случае.

Пик анодного окисления продуктов катодного процесса (рис. 1) включает как окисление продуктов, образованных в реакциях (Ia) и (II), так и анодное растворение сплава, образованного при потенциале  $E_2$ . Этому процессу соответствует пик на циклограмме, получаемый при обратной развертке потенциала ( $E_3 = -0,15$  В). Свидетельством тому, что это именно пик анодного растворения сплава, является тот факт, что пик полностью исчезает после нескольких последующих анодных разверток потенциала при условии, что потенциал начала анодной развертки ниже  $E_2$  (более положительный).

*Влияние природы анода на выход по току электроосаждения сплава в зависимости от плотности тока*

Представленные на рис. 4 зависимости выхода по току (ВТ) от его плотности подтверждают ранее сделанный вывод для Co-W

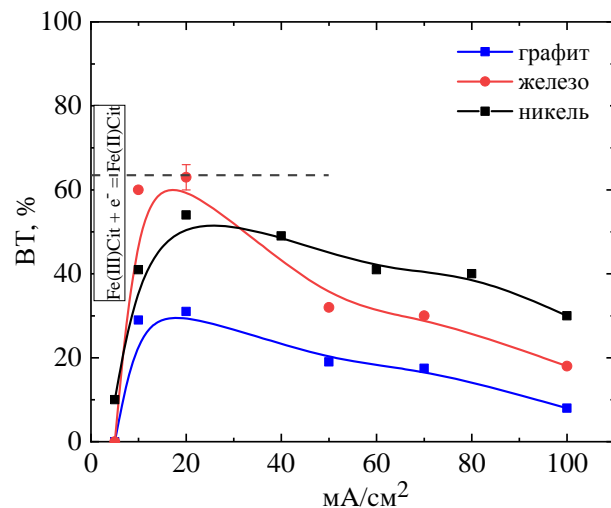
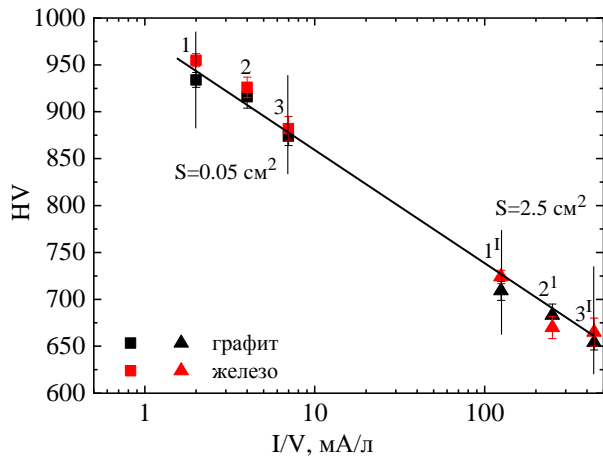


Рис. 4. Влияние катодной плотности тока на выход по току электроосаждения сплава Fe-W при использовании различных анодов. Пунктирная линия соответствует выходу по току при  $20$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  с графитовым анодом и разделенными анодным и катодным пространствами.

покрытий, получаемых из глюконатных растворов [8–11], а также Fe-W из цитратной ванны [33] о существенном влиянии природы анода на скорость катодного электроосаждения сплава. Но если в более ранних работах этот вывод был сделан на основе результатов, полученных в условиях относительно длительного электролиза (до нескольких А·час/л), то результаты, представленные на рис. 1, получены для степени эксплуатации электролита, не превышающего  $1$  А·час/л. Видно, что максимальный выход по току ( $\sim 63\%$ ) достигается при использовании железного анода. Следует подчеркнуть, что представленные на рис. 4 значения ВТ рассчитаны в предположении электроосаждения Fe из Fe(II) (электрохимический эквивалент сплава принимался равным  $1,09$  г/А·час, см. также [27]). Для сравнения на рис. 4 приведено (пунктиром) значение ВТ при использовании графитового анода, но с разделенным анодным и катодным пространствами. В [27] показано, что выход по току анодного растворения Fe в этом электролите постоянен в широкой области анодных плотностей тока и равен  $93 \pm 2\%$  в расчете на растворение железа в виде Fe(II). Специальные измерения анодного выхода по току никеля в этом электролите (в расчете на ионизацию в виде Ni(II)) показали, что он равен  $\sim 90\%$ . Видно, что максимальное значение ВТ достигается: а) при использовании железного анода; б) при отделении катодного пространства от анодного. Очевидно, что причиной наблюдаемых зависимостей может быть анодное окисление комплекса «металл-осадитель» (цитратного комплекса Fe(II)) и/или используемого лиганда (рис. 2). Если этот процесс исключить, используя



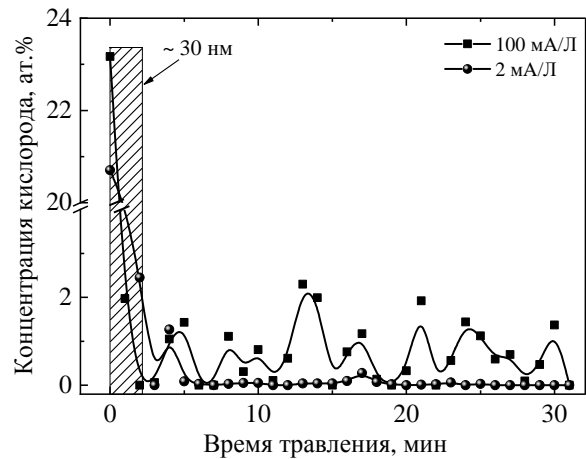
**Рис. 5.** Влияние объемной плотности тока на микротвердость свежеосажденных Fe-W покрытий. Покрытия осаждались при катодных плотностях тока,  $\text{mA/cm}^2$ : 20 (1, 1<sup>1</sup>), 40 (2, 2<sup>1</sup>), 70 (3, 3<sup>1</sup>) на различные площади поверхности.

разделение анодного и катодного пространств, или заменить процесс окисления на процесс анодного растворения, выход по току возрастает до максимально возможной величины (рис. 4). Наличие же максимальной в определенной области плотностей тока величины ВТ обусловлено, очевидно, двумя причинами: при низких плотностях тока ( $< 10 \text{ mA/cm}^2$ ), согласно [27], основной заряд расходуется на восстановление цитратного комплекса Fe(III) до двухвалентного (цитратного комплекса Fe(II)), что приводит к снижению выхода по току практически до нуля, а при высоких ( $> \sim 40 \text{ mA/cm}^2$ ) часть заряда тратится на реакцию выделения водорода и/или восстановления органических составляющих электролита (например, цитрат-иона).

#### *Влияние объемной плотности тока на микротвердость покрытий*

Использование растворимых анодов, существенно влияя на скорость осаждения, не оказывает практически никакого влияния на микротвердость покрытий (рис. 5), которая, как показано ранее [7–12], определяется в основном объемной плотностью тока (ОПТ). Переход от нерастворимого анода к растворимому не влияет на состав покрытия. Так, например, среднее значение концентрации вольфрама в покрытиях, осажденных при  $20 \text{ mA/cm}^2$ , при использовании растворимого железного анода составило  $29,5 \pm 2,3\%$  (ат), в то время как при применении графитового анода –  $26,7 \pm 1,7\%$  (ат) (данные EDS анализа, концентрации компонентов сплава определяли в расчете на металлическую часть покрытия).

Однако, как следует из результатов, приведенных на рис. 5, независимо от природы анода микротвердость Fe-W покрытий также определяется ОПТ. Приведенные значения микротвер-



**Рис. 6.** Влияние объемной плотности тока на содержание кислорода в покрытии для свежеосажденных покрытий (данные XPS).

дости получены: а) при различных плотностях тока ( $20, 40$  и  $70 \text{ mA/cm}^2$ ), б) для покрытий, осажденных на различные площади поверхности ( $0,05$  и  $2,5 \text{ cm}^2$ ). И все они определяются единой зависимостью HV от ОПТ (рис. 5). Размерный эффект микротвердости проявляется, в частности, в том, что микротвердость покрытия, полученного при одной и той же плотности тока ( $20 \text{ mA/cm}^2$ ), при росте площади поверхности от  $0,05$  до  $2,5 \text{ cm}^2$  изменяется катастрофически (от  $950$  до  $725 \text{ HV}$ ).

Как установлено в [12] (в случае получения Co-W покрытий из глюконатного электролита), наличие размерного эффекта микротвердости связано с увеличением содержания оксидов в покрытии (см. также [27]). В [42] было показано, что оксиды, образующиеся при электроосаждении сплавов Co-W, Fe-W и Ni-W, существуют только в поверхностном слое. Наличие кислорода только в поверхностном слое при электроосаждении сплавов Fe-W из гликолат-цитратного электролита показано в [43]. С целью более детального анализа Fe-W слои, полученные из цитратного электролита при плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$ , но на различных площадях поверхности ( $0,05$  и  $2,5 \text{ cm}^2$ ), были исследованы XPS методом.

На рис. 6 представлены зависимости концентрации кислорода в покрытии на глубине до  $200 \text{ nm}$  от поверхности с разрешением  $\sim 7 \text{ nm}$ , полученные с использованием XPS. Видно, что если для образца с малой площадью электроосаждения (ОПТ  $2 \text{ mA/L}$ ) за пределами поверхностного слоя  $\sim 30 \text{ nm}$  кислород отсутствует, то для образца, полученного при ОПТ  $\sim 100 \text{ mA/L}$ , вплоть до глубины  $\sim 200 \text{ nm}$  концентрация кислорода достигает  $2 \text{ at.}\%$  и выше. Результаты, представленные на рис. 6, показывают, что слой, содержащий кислород, неоднородный.

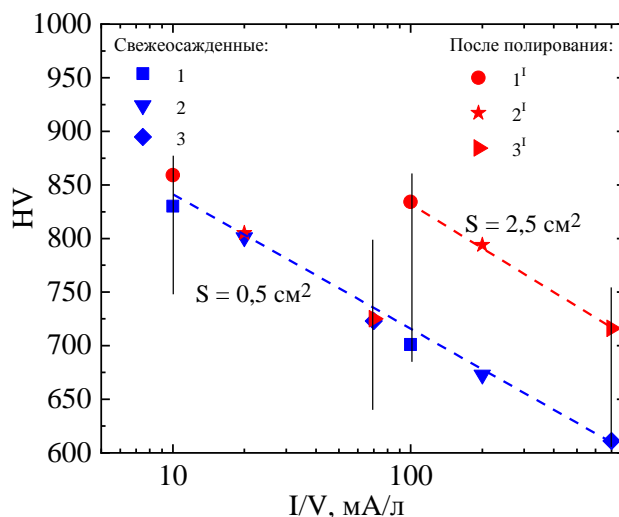


Рис. 7. Влияние объемной плотности тока на микротвердость при  $\text{mA/cm}^2$ : 20 (1, 1<sup>1</sup>), 40 (2, 2<sup>1</sup>) и 70 (3, 3<sup>1</sup>) до и после удаления поверхностного слоя.

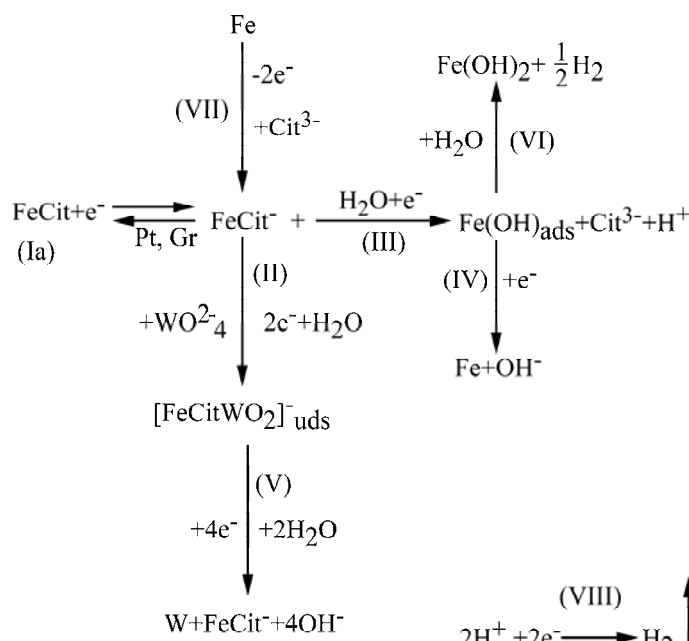


Рис. 8. Схема электроосаждения Fe-W сплавов из цитратного электролита.

Учитывая, что, согласно [43], толщина такого слоя достигает 1–1,5 мкм (условия осаждения, описанные в [43], соответствовали высокой ОПТ), а размеры отпечатков при измерении микротвердости имеют тот же порядок величины, кажется очевидным, что наличие кислорода в поверхностном слое является причиной уменьшения микротвердости. Кроме того, если этот слой (пониженной микротвердости) удалить простым механическим шлифованием (рис. 7), то влияния ОПТ на микротвердость не наблюдается, то есть после удаления оксидной пленки измеряемая микротвердость резко возрастает. Из представленных результатов видно также, что шлифование покрытий, полученных на малой площади поверхности (практически независимо от плотности тока электроосаждения), не приводит к изменению измеряемых значений микро-

твердости вследствие отсутствия кислорода в поверхностном слое (рис. 7).

Как показано в [11, 12], причиной влияния ОПТ на микротвердость является скорость изменения концентрации металла-осадителя (в данном случае цитратного комплекса железа):

$$v_i = \frac{\Delta c}{\tau} = \frac{c_i - c_x}{\tau} = \frac{\Delta m}{V\tau} = \frac{\varepsilon_i E_q I}{V}, \quad (2)$$

где  $\Delta c = c_i - c_x$  – изменение концентрации комплекса металла-осадителя;  $c_i$  – начальная концентрация;  $c_x$  – текущая концентрация;  $\tau$  – время;  $\varepsilon_i$  – выход по току;  $E_q$  – электрохимический эквивалент;  $I$  – ток;  $V$  – объем электролита.

Если использовать схему последовательности реакций, предложенную в [13–15], а также [5, 6, 40], дополненную влиянием анодных процессов [11, 12], можно записать (рис. 8).



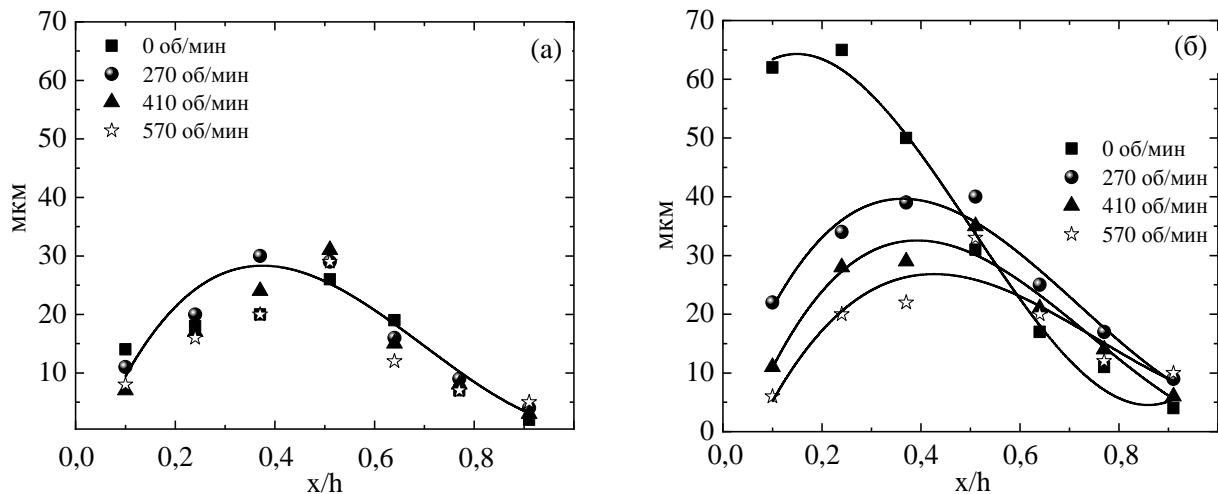


Рис. 9. Зависимость толщин слоев, осажженных в течение 2 часов, от локальной плотности тока в ячейке Хулла с ВЦЭ для графитового (а) и железного (б) анодов при средней плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$  в отсутствие перемешивания и при скоростях вращения ВЦЭ 270, 410 и 570  $\text{min}^{-1}$ .

Как следует из представленной схемы электродных процессов, ключевую роль в получении сплава играет цитратный комплекс Fe (II), который расходуется в трех последующих реакциях: восстановление до металлического Fe (реакция (III) через образование интермедиата  $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}$ ), катализ получения металлического W (реакции (II, V) через образование интермедиата  $[\text{FeCitWO}_2]_{\text{адс}}$ ) и анодное окисление (Pt, графит, реакция (Ia)).

Однако при высокой скорости изменения концентрации металла-осадителя (высокой ОПТ) возможно химическое окисление интермедиата водой (реакция (VI)), приводящее к образованию оксидов, наводороживанию и, как следствие, снижению микротвердости. Параллельно с этими процессами происходят анодное растворение железного анода (реакция (VII)) и побочная реакция выделения водорода (реакция (VIII)).

При увеличении скорости изменения концентрации металла-осадителя в приэлектродном слое (то есть концентрации комплекса железа (II)) должна снижаться концентрация Fe в покрытии и в соответствии с (1) при  $i = \text{const}$  должен увеличиваться парциальный ток  $i_{\text{W}}$ . Действительно, результаты XPS показали, что за пределами слоя в  $30 \text{ }\mu\text{m}$  в условиях осаждения при высокой ОПТ концентрация Fe составляла  $68,7 \pm 0,9\%$  (ат.), в то время как при малой – VCD  $73,4 \pm 0,5\%$  (ат.).

Количественно наводороживание поверхности Fe-W сплавов из цитратного электролита исследовано в [26]. Более того, получаемые покрытия квалифицированы в [26] как Fe-W-H. Полученные в [26] концентрации водорода в покрытии качественно подтверждают схему реакций, предложенную выше и, в частности, влияние ОПТ на микротвердость. При росте

плотности тока электроосаждения от 10 до  $50 \text{ mA/cm}^2$ , то есть в условиях фиксированных площади поверхности и объема электролита при росте ОПТ в пять раз, концентрация водорода в покрытии увеличивалась от 0,4 до  $12 \text{ cm}^3/\text{г}$  [26].

#### *Влияние растворимого анода и гидродинамики на скорость осаждения и состав Fe-W сплавов*

Из представленных на рис. 4 зависимостей выхода по току от плотности тока при использовании различных анодов следует, что максимум скорости осаждения должен наблюдаться для локальных плотностей тока (при использовании ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом), соответствующих значениям  $x/H \sim 0,4-0,5$  при средней плотности тока электроосаждения  $20 \text{ mA/cm}^2$  (см. также таблицу). Именно для таких условий наблюдается максимум скорости осаждения на ВЦЭ в ячейке Хулла с использованием графитового анода (рис. 9а). При этом изменение скорости вращения практически не влияет на скорость осаждения при любых плотностях тока. Наличие подобной зависимости обусловлено влиянием  $i_{\text{redox}}$  (не приводящего к электроосаждению сплава при низких плотностях тока электроосаждения) и побочных реакций (выделения водорода и восстановления органической составляющей электролита) при высоких плотностях.

Скорость электроосаждения резко возрастает при использовании железного анода (рис. 9б). В отсутствие перемешивания она достигает  $33 \text{ мкм/час}$ , существенно уменьшаясь при росте скорости вращения ВЦЭ, что обусловлено увеличением предельного тока диффузии восстановления цитратного комплекса Fe(III) до двухвалентного Fe(II).

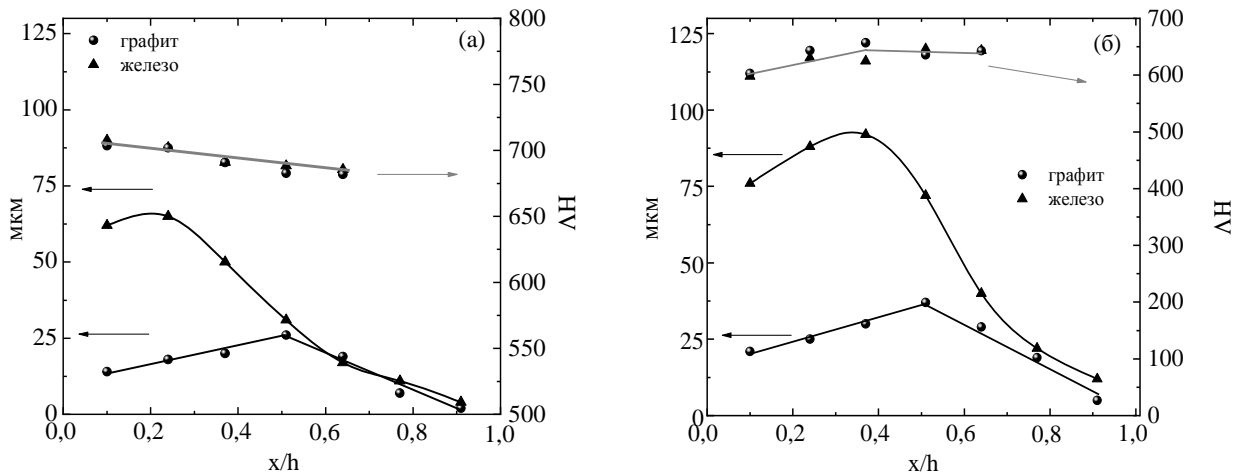


Рис. 10. Толщины осажденных в течение 2 часов при средней плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$  (а) и  $40 \text{ mA/cm}^2$  (б) слоев сплава Fe-W при использовании графитового и железного анодов, их микротвердость в зависимости от локальных плотностей тока.

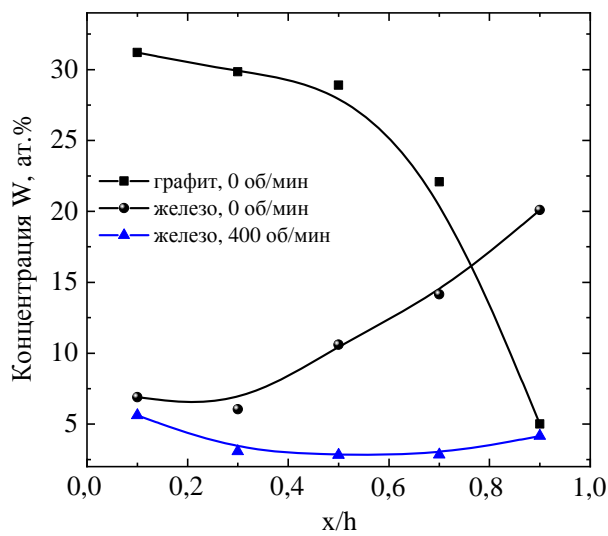


Рис. 11. Влияние локальной плотности тока и скорости перемешивания на содержание W в покрытии при средней плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$  и времени осаждения в течение 2 часов.

Существенно увеличивая скорость осаждения, использование растворимого железного анода не приводит к изменению микротвердости покрытия (рис. 10). Более того, видно, что изменение локальной плотности тока электроосаждения не влияет на значения HV. Определяющую роль в изменении измеряемых значений микротвердости играет ОПТ. При росте ОПТ, обусловленной переходом средней плотности тока от  $20$  к  $40 \text{ mA/cm}^2$  (рис. 10а,б), микротвердость падает с  $\sim 700$  до  $\sim 600 \text{ кГ/мм}^2$ , хотя в обоих случаях локальное изменение плотности тока не сказывается на измеряемых значениях HV.

Необходимо особо отметить, что локальная плотность тока влияет на распределение концентрации W в покрытии (рис. 11), которая может сильно изменяться как от природы используемого анода, так и от локальной плотности тока. Из (1) следует, что парциальная

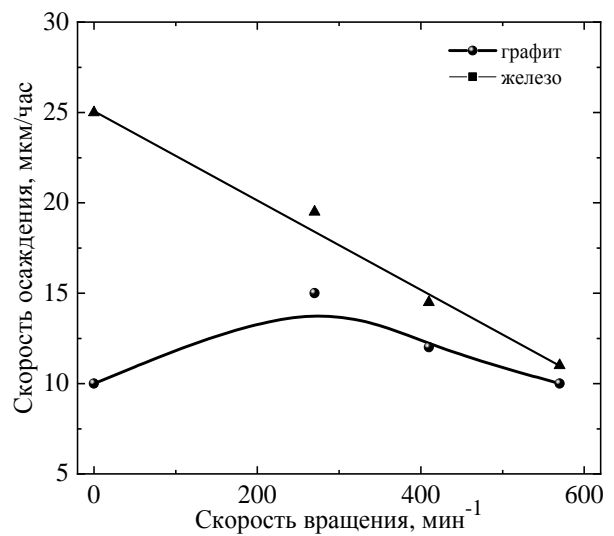


Рис. 12. Влияние скорости вращения ВЦЭ в ячейке Хулла на скорость осаждения сплава при катодной плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$  и использовании различных анодов.

плотность тока осаждения W будет определяться:

$$i_W = i - i_{redox} - i_{Fe} - i_H. \quad (3)$$

Причиной того, что, существенно влияя на концентрацию W в покрытии, изменение локальной плотности тока не влияет на измеряемые значения микротвердости, является наличие поверхностных оксидов в покрытии, которые и определяют измеряемое значение HV. А их концентрация, в свою очередь, находится в зависимости от скорости изменения концентрации металла-осадителя, согласно уравнению (2). Кажется очевидным, что после удаления поверхностного оксида (как это сделано, например, для получения результатов, представленных на рис. 7) влияние концентрации вольфрама в покрытии на микротвердость должно быть определяющим.

Согласно представленной схеме реакций, парциальные плотности тока вольфрама и железа можно рассматривать как конкурирующие, поскольку конкуренция наблюдается между степенями заполнения поверхности интермедиатами  $(\text{FeOH})_{\text{адс}}$  и  $[\text{FeCitWO}_2]_{\text{адс}}$  (см. также, например, [40]). В то же время цитратный комплекс «металл-осадитель»  $\text{FeCit}^-$  имеет двойную функцию и является: 1) катализатором восстановления W и 2) прекурсором получения Fe (а также оксидов) в сплаве (рис. 8). Его концентрация не является лимитирующей для реакций (II) и (IV), но при ее увеличении должен расти парциальный ток восстановления железа в сплав, что отражают данные, представленные на рис. 11. Как следует из уравнения (3), концентрация W в покрытии должна увеличиваться с ростом плотности тока электроосаждения; уменьшаться с ростом  $i_{\text{redox}}$  (то есть при увеличении скорости перемешивания и увеличении  $i_{\text{Fe}}$  и  $i_{\text{H}}$ ). Именно такая картина наблюдается при использовании графитового анода (рис. 11).

Существенно иная зависимость концентрации W в покрытии от локальной плотности тока имеет место при использовании растворимого железного анода, поскольку возрастает концентрация цитратного комплекса Fe (II), в особенности при малых межэлектродных расстояниях, а следовательно, в условиях ячейки Хулла. Возрастание  $i_{\text{Fe}}$  приводит к автоматическому снижению концентрации вольфрама в покрытии и ее возрастанию при уменьшении локальной плотности тока электроосаждения сплава (рис. 11). Снижение концентрации W в покрытии при увеличении скорости перемешивания особенно ярко проявляется при использовании растворимого анода, поскольку увеличивается  $i_{\text{redox}}$  при росте скорости перемешивания, а также  $i_{\text{Fe}}$  ((3), рис. 11). Тем не менее кардинальные изменения концентрации вольфрама в покрытии практически не влияют на микротвердость (рис. 10), которая определяется поверхностным слоем оксидов, образованных вследствие химического окисления интермедиата  $(\text{FeOH})_{\text{адс}}$  (рис. 8).

Представленные на рис. 12 зависимости линейной скорости осаждения при  $20 \text{ мА/см}^2$  (получены при определении толщины покрытий, соответствующих  $x/H = 0,37$ , то есть когда локальная плотность тока совпадает со средней, см. таблицу) свидетельствуют о том, что: 1) достигаемая при этом скорость осаждения является максимальной из всех известных, описанных в литературе для осаждения Fe-W покрытий (см. [25]); 2) она резко уменьшается при увеличении скорости перемешивания, что, в свою очередь, является следствием увеличения

предельного тока диффузии побочной реакции восстановления цитрата Fe(III). Тем не менее реакцию (Ia) нельзя считать побочной, поскольку именно в результате ее протекания образуются катализатор восстановления вольфрама и прекурсор образования железа в покрытии (рис. 8).

Учитывая особенности рассматриваемой электрохимической системы при использовании растворимого Fe анода (возрастание скорости осаждения с повышением плотности тока), ее можно с успехом применить для локального безмаскового электроосаждения [44].

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что в цитратном электролите для получения Fe-W на основе соли Fe(II) и вольфрамата натрия наряду с последним находится смесь цитратных комплексов двух- и трехвалентного железа.

2. Выход по току электроосаждения сплава из такого электролита определяется материалом анода. Он является максимальным (~ 63% в расчете на электроосаждение из Fe(II) и W(VI)) при разделенных анодном и катодном пространствах или использовании растворимого железного анода.

3. При низких плотностях тока (менее  $10 \text{ мА/см}^2$ ) основным электродным процессом является восстановление комплекса Fe(III) до Fe(II), вследствие чего снижается выход по току сплава вплоть до нулевого. Процесс восстановления контролируется смешанной кинетикой (диффузия, осложненная адсорбцией интермедиата; слой ~ 30 нм, включающий и Fe, и W). Образование этого слоя обусловлено каталитическим восстановлением вольфрамового комплекса, в котором роль катализатора играет цитратный комплекс Fe(II), образующийся на электродной поверхности в процессе восстановления Fe(III).

4. Металл-осадитель (цитратный комплекс Fe(II)) окисляется на аноде. Скорость этого процесса определяется материалом анода, следствием чего являются увеличение предельного тока восстановления продуктов окисления и влияние материала анода на выход по току сплава и скорость его осаждения.

5. Помимо окисления на аноде и роли катализатора восстановления вольфрама, комплекс «металл-осадитель» восстанавливается до металлического железа через стадию образования интермедиата  $(\text{FeOH})_{\text{адс}}$ . В зависимости от скорости изменения концентрации металла-осадителя возможны два пути процесса: получение металлического железа и окисление интермедиата водой с образованием оксидов-

гидроксидов и наводороживание поверхности. При высоких скоростях изменения концентрации металла-осадителя (высоких объемных плотностях тока) наблюдается повышенная концентрация кислорода в покрытии (данные XPS). При низких ОПТ кислород отсутствует за пределами тонкого поверхностного слоя толщиной ~ 30 нм. Увеличенная концентрация кислорода в поверхностном слое при высоких ОПТ достигает 1–1,5 мкм. Это сравнимо с размерами отпечатка при измерении микротвердости. При удалении этого слоя влияния ОПТ на микротвердость не наблюдается.

6. Парциальные токи вольфрама  $i_w$ , железа  $i_{Fe}$ , общий предельный ток восстановления окислителей  $i_{redox}$  и выделения водорода  $i_H$  зависят от степени заполнения поверхности соответствующими интермедиатами. При использовании растворимого железного анода общий ток резко возрастает вследствие увеличения  $i_{Fe}$ , что, в свою очередь, приводит к снижению концентрации вольфрама в покрытии. Однако это не приводит к изменению микротвердости вследствие того, что она определяется ОПТ (то есть концентрацией оксидов в поверхностном слое).

7. При использовании растворимого железного анода достигается максимальная скорость осаждения сплава – 25 мкм/час при 20 мА/см<sup>2</sup> и отсутствии перемешивания. При искусственной конвекции скорость осаждения снижается вследствие увеличения предельного тока  $i_{redox}$  восстановления окислителей.

8. Резко возрастающая зависимость скорости осаждения сплава от плотности тока (в определенном интервале плотностей тока) позволяет рассматривать исследованную систему в качестве перспективной для локального безмаскового электроосаждения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования Института прикладной физики, проект № 15.817.02.05А «Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многомасштабных технологий», Европейского проекта H2020 Smartelectrodes (№ 778357), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz N., Gileadi N. *Modern Asp Electrochem.* 2008, **42**, 191–301. doi.org/10.1007/978-0-387-49489-0\_4
2. Tsyntaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(6), 491–520. doi.org/10.3103/s1068375512060038
3. Cesiulis H., Tsyntaru N., Podlaha E., Deyang Li et al. *Curr Nanosci.* 2018, **14**, 1–16. doi.org/10.2174/1573413714666180410154104
4. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice.* New York: Academic, 1963. 734 p. doi.org/10.1016/b978-1-4831-9807-1.50032-5
5. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 884–893., doi.org/10.1149/1.1836554
6. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 893–896. doi.org/10.1149/1.1836554
7. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(3), 228–234. doi.org/10.3103/s106837551503014x
8. Belevskii S.S., Bobanova Zh.I., Buravets V.A., Gotelyak A.V. et al. *Russ J Appl Chem.* 2016, **89**(9), 1427–1433., doi.org/10.1134/s107042721609007x
9. Gotelyak A.V., Silkin S.A., Yahova E.A., Dikumar A.I. *Russ J Appl Chem.* 2017, **90**(4), 541–546., doi.org/10.1134/s1070427217040085
10. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2017, **53**(1), 6–13. doi.org/10.3103/s1068375517010136
11. Danil'chuk V.V., Silkin S.A., Gotelyak A.V., Buravets V.A. et al. *Russ J Electrochem.* 2018, **54**(11), 930–936., doi.org/10.1134/s1023193518130116
12. Belevskii S.S., Gotelyak A.V., Silkin S.A., Dikumar A.I. *Elektron Obrab Mater.* 2018, **54**(2), 9–15, doi.org/10.5281/zenodo.1228550.
13. Krasikov V.L. *Bulletin SPb STI (TU)*, 2015, (31), 40–43. doi.org/10.15217/issn1998984-9.2015.31.40
14. Krasikov V.L., Krasikov A.V. *Bulletin SPb STI (TU)*, 2016, (36), 12–23. doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.36.12
15. Krasikov A.V., Krasikov V.L. *Bulletin SPb STI (TU)*, 2016, (37), 8–14. doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.37.8
16. Holt L., Black R. *J Electrochem Soc.* 1942, **82**(1), 205. doi.org/10.1149/1.3071408
17. Brenner A., Burkhead P.S., Seegniller E. *J Res Bur Stand.* 1947, **39**, 351–383., doi.org/10.6028/jres.039.023
18. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. *Electrochim Acta.* 2000, **45**, 3389–3396., doi.org/10.1016/s0013-4686(00)00437-0
19. Gamburg Yu., Zahkarov E., Gorynov G. *Russ J Electrochem.* 2001, **37**, 670–673. doi.org/10.1023/a:1016752231015
20. Tsyntaru N., Bobanova J., Ye X., Cesiulis H. et al. *Surf Coat Technol.* 2009, **203**, 3136–3141. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.041
21. Bobanova Zh.I., Dikumar A.I., Cesiulis H., Celis J.-P. et al. *Russ J Electrochem.* 2009, **45**, 895–901. doi.org/10.1134/s1023193509080096
22. He F., Yang J., Lei T., Gu C. *Appl Surf Sci.* 2007, **253**, 7591–7598., doi.org/10.1134/s1023193509080096

23. Yermolenko I.Y., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Y.I. *Nanoscale Res. Let.* 2017, **12**(1), 352. doi.org/10.1186/s11671-017-2128-3
24. Yar-Mukhaamedova G., Ved M., Sakhnenko N., Karakurkchi A. et al. *Appl Surf Sci.* 2016, **383**, 346–352. doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.046
25. Nicolenko A., Tsyntsaru N., Cesiulis H. *J Electrochem Soc.* 2017, **164**(9), D590–D596., doi.org/10.1149/2.1001709jes
26. Gamburg Yu.D., Zaharov E.N. *Elektron Obrab Mater.* 2018, **54**(6), 1–8, doi.org/ 10.5281/zenodo.1968647
27. Belevskii S.S., Gotelyak A.V., Yuschenko S.P., Dikumar A.I. *Elektron. Obrab. Mater.* 2018, **54**(5), 31–42. doi.org /10.5281/ zenodo.1464853.
28. Thangaraj N., Tamilarasn K., Sasikumar D. *Indian J Pure Appl Phys.* 2014, **52**, 395–398.
29. Kuznetsov V., Golyanin K., Pshenichkina T. *Russ J Electrochem.* 2012, **52**, 1107–1112. doi.org/10.1134/s1023193512110109
30. Wang S., Zeng C., Ling Yu., Jianjun Wang et al. *Surf Coat Technol.* 2016, **286**, 36–41. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.011
31. Tsyntsaru N., Bobanova Zh. I., Kroitoru D., Cheban V.F. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**, 346–352. doi.org/10.3103/s1068375510060025
32. Nicolenko A., Tsyntsaru N., Fornell J., Pellicer E. et al. *Mater Design.* 2018, **139**, 429–438. doi.org/10.1016/j.matdes.2018.07.038
33. Ishida K., Morikawa T., Miyake M., Hirato T. *J Surf Finish Soc Japan.* 2016, **67**(9), 489–493. doi.org/104139/stj.67.489
34. Madore C., West A.C., Matlosh H., Landolt D. *Electrochim Acta.* 1992, **37**(1), 69. doi.org/10.1016/0013-4686(92)80013-c
35. Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar A. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**(3), 206–214. doi.org/10.3103/s1068375510030026
36. Cox J., Cummings E.A. *J Electroanal Chem.* 1973, **42**, 153-157. doi.org/10.1016/s0022-0728(73)80087-7
37. Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(1), 97–98. doi.org/10.3103/s1068375512010036
38. Belevskii S.S., Buravets V.A., Yushchenko S.P., Zgardan I.M. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(4), 350–3550. doi.org/10.3103/s1068375516040049
39. Belevskii S.S., Buravets V.A., Yushchenko S.P., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(5), 420–426. doi.org/10.3103/s1068375516050057
40. Sun S., Bairachna T., Podlaha E.J. *J Electrochem Soc.* 2013, **160**(10), D434–D440. doi.org/10.1149/2.014310jes
41. Belevskii S.S., Cesiulis H., Tsyntsaru N., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**(6), 570–578. doi.org/10.3103/s1068375510060050
42. Donten M.J. *Solid State Electrochem.* 1999, **3**, 87–96. doi.org/10.1007/s100080050133
43. Mulone A., Nicolenco A., Hoffmann V., Klement U., Tsyntsaru N. et al. *Electrochim Acta.* 2018, **261**, 167–177. doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.051
44. Volgin V.M., Kabanova T.B., Davydov A.D. *Chem Eng Sci.* 2018, **183**, 123–135. doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.019

### Summary

The impact of the anode material on the rate of electrodeposition of Fe-W alloy coatings from a citrate bath is studied. Fe and Ni soluble anodes and Pt and graphite insoluble anodes are addressed. The effects associated with the anode material are attributed to anodic oxidation of an Fe(II)–citrate complex involved in electrodeposition. In addition to its likely oxidation at the anode, this complex catalyzes reduction of W-containing species and acts as a precursor to Fe deposition; these processes unfold via the formation of corresponding intermediates, their surface coverage determining the alloy composition. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of deposited alloys indicates that the intermediate FeOH<sub>ads</sub> is oxidized by water to form surface oxides, which can explain the previously reported macroscopic size effect, i.e., the influence of the volume current density on the microhardness of deposited alloys. By using a soluble iron anode, an unprecedentedly high rate of alloy deposition (25 μm/h at a current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>) has been achieved.

**Keywords:** electrodeposition, Fe-W alloys, citrate bath, macroscopic size effect, volume current density, cyclic voltammetry, iron-citrate complexes, microhardness