

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Ni–W, ОСАЖДЕННОГО ИЗ ПИРОФОСФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

© А. В. Красиков<sup>1</sup>, В. Л. Красиков<sup>2</sup>, М. А. Марков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»,  
191015, г. Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49

<sup>2</sup> Российский институт радионавигации и времени,  
192012, г. Санкт-Петербург, пр. Обуховской Обороны, д. 120, лит ЕЦ  
E-mail: krasikov.av@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 июля 2020 г.

После доработки 3 августа 2020 г.

Принята к публикации 28 августа 2020 г.

*Исследованы состав и структура сплавов Ni–W, полученных из пирофосфатного электролита. Показано, что независимо от плотности тока осаждения в интервале 2–5 А·дм<sup>–2</sup> сплавы являются однофазной системой и представляют собой твердый раствор вольфрама в никеле с кубической границентрированной решеткой. При малых плотностях тока осаждения в покрытии присутствует примесная кислородсодержащая фаза соединений вольфрама промежуточной степени окисления. Установлено, что кислородсодержащая примесь распределена неравномерно по толщине покрытия. Зерна примеси образуются только в начальный момент времени осаждения покрытия на границе с подложкой совместно с нанокристаллами никеля, и лишь спустя некоторое время начинается образование фазы сплава. Полученные данные объяснены с позиций кластерного механизма индуцированного соосаждения сплавов тугоплавких металлов с металлами группы железа, предложенного ранее.*

Ключевые слова: электролитические покрытия; электроосаждение сплавов тугоплавких металлов; пирофосфатный электролит; сплав никель–вольфрам

DOI: 10.31857/S0044461820110092

Электроосаждение сплавов тугоплавких металлов с металлами группы железа является перспективным способом получения покрытий для новой техники в силу того, что сплавы обладают уникальным набором ценных свойств: высокой износостойкостью и микротвердостью, значительно возрастающей при термообработке, низким коэффициентом трения по стали и чугуну, повышенной коррозионной стойкостью, высокой каталитической активностью в отношении реакции катодного выделения водорода и т. д. Электроосаждение сплавов тугоплавких металлов можно проводить из электролитов различных типов, в частности, из пирофосфатных, отличительной особенностью которых является высокая рассеивающая способность, поэтому на изделиях сложной геометрической формы осаждаются покрытия, более однородные по толщине и химическому составу, чем полученные из многих других электролитов [1–3].

При электроосаждении сплавов тугоплавких металлов в ряде случаев в покрытии обнаруживаются неметаллические примеси [4–9], однако сведений об их распределении в объеме покрытия немного. Причины появления примесей также не раскрыты. Включение неметаллических примесей в состав покрытия часто оказывает отрицательное влияние на механические свойства сплавов, на их внешний вид, адгезию, коррозионную стойкость и т. д., поэтому изучение условий образования примесей в сплавах имеет большое практическое значение, а также представляет несомненный теоретический интерес, поскольку позволяет получить важную дополнительную информацию о механизме катодных процессов восстановления ионов металлов.

Цель работы — исследование состава и структуры сплавов Ni–W, полученных из пирофосфатных электролитов, уточнение природы и локализации примесной фазы в покрытии.

### Экспериментальная часть

В зависимости от поставленной задачи электролитические покрытия сплавом Ni–W наносили на медную основу (отожженная фольга марки М1) либо на особо чистый графит марки ГМЗ. Рабочая площадь поверхности катодов составляла от 2 до 9 см<sup>2</sup>. Для приготовления электролитов использовали пирофосфат калия квалификации ч.д.а., остальные реактивы квалификации х.ч. Применяли электролиты следующего состава: 1 — 0.01 М NiSO<sub>4</sub> + 0.22 М K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 0.075 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 9.0; 2 — 0.20 М NiSO<sub>4</sub> + 0.60 М K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 0.15 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 9.0; 3 — 0.2 М NiSO<sub>4</sub> + 0.6 М K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 0.2 М Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 0.15 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 9.0. Более подробно методика эксперимента описана в работе [10]. Электроосаждение сплавов проводили в стеклянной емкости при температуре 23 ± 1°С, объем электролита составлял 0.5 л. В качестве анодов использовали пластины из никеля марки Н0, обработанные наждачной бумагой марки 25-Н (ГОСТ 3647) для увеличения истинной поверхности; общая видимая (геометрическая) площадь анодов составляла 36 см<sup>2</sup>. Для разделения анодного и катодного пространств аноды были помещены в чехлы из пористого полиамида с диаметром пор 0.5 мкм. Осаждение сплавов проводили в гальваностатическом режиме с использованием стабилизированного источника постоянного тока Б5-49, при этом возможные случайные импульсы тока при включении и выключения источника питания были полностью исключены применением дополнительного электронного фильтра.

Усредненный по толщине поэлементный состав сплава определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Thermo Scientific Niton XI3t. Для определения содержания неметаллов использовали растровый сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega с встроенным энергодисперсионным микроанализатором Inca X-Max (Oxford Instruments). Исследование структуры покрытий проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance и просвечивающего электронного микроскопа FEI Tescan G<sup>2</sup> 30 S-TWIN при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии подготавливали следующим образом. Сначала на полированный до зеркального блеска спектрально чистый графитовый электрод осаждали подслоем меди толщиной 3 мкм из стандартного сульфатного электролита, затем осаждали слой сплава Ni–W толщиной 3–5 мкм. Благодаря слабой адгезии металлов к полированному графиту полученную

двухслойную фольгу можно было легко отделить от графитовой основы, а пластичный медный подслоя не позволял сплаву разрушиться и выступал в роли носителя.

Из полученной двухслойной фольги вырезали полукруг диаметром около 3 мм, закрепляли в держателе для растровой электронной микроскопии, затем при помощи сфокусированного ионного пучка, параллельного плоскости образца, утоньшали покрытие в камере растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа FEI Quanta-200 3D FEG. В результате такой подготовки образцы приобретали толщину 100–150 нм, становились прозрачными для электронов и пригодными для исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

### Обсуждение результатов

Рентгеноструктурные исследования покрытий никель–вольфрам показали, что в интервале плотностей тока осаждения 1–5 А·дм<sup>-2</sup> они осаждаются преимущественно в виде твердого раствора вольфрама в никеле с кубической гранцентрированной решеткой (ГЦК-никель). Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанный по уширению дифракционных максимумов с применением уравнения Шеррера, составляет 10–20 нм, что с учетом различия условий эксперимента близко к данным работы [11]. Размер ОКР нанокристаллических материалов, к которым относится сплав никель–вольфрам, примерно равен размеру зерна, поэтому без большой ошибки можно считать, что это допущение сохраняется и для исследуемого сплава. На дифрактограмме, соответствующей покрытию, осажденному при плотности тока 1 А·дм<sup>-2</sup>, наблюдается дополнительный дифракционный максимум, не поддающийся идентификации (рис. 1, кривая 1). По-видимому, этот максимум является рефлексом неметаллических примесей, которые образуются при данных условиях осаждения и включаются в покрытие.

По мнению ряда авторов, примесями в покрытии могут быть нерастворимые основные соли никеля, кислородсодержащие соединения вольфрама и их смеси [5, 12, 13]. Точно определить химический состав данной фазы рентгеноструктурным методом исследования не представляется возможным, поскольку ее количество очень мало, а рефлекс состоит из единственного пика, однако присутствие примеси не вызывает сомнения.

Ввиду высокой буферной емкости пирофосфатного электролита для осаждения сплава Ni–W маловероятно, что причиной образования примеси является

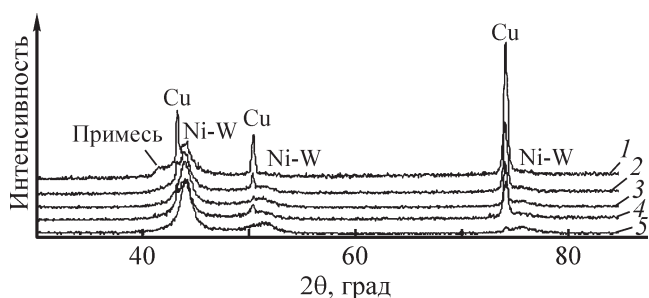


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов сплавов Ni–W, осажденных из электролита состава (моль·л<sup>-1</sup>): 0.2 NiSO<sub>4</sub> + 0.6 K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 0.2 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 0.15 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 9.0.

Номер кривой соответствует плотности тока (А·дм<sup>-2</sup>), при которой получен исследуемый образец.

подщелачивание электролита и разрушение пирофосфатного комплекса никеля и что примесь представляет собой гидроксид или гидроксопирофосфат никеля, поскольку при тех же условиях осаждения покрытия из пирофосфатного электролита никелирования (без вольфрамата) примесь в покрытии не образуется. Тот факт, что примесь в сплаве появляется при малой плотности тока осаждения — 1 А·дм<sup>-2</sup>, но не появляется при более высоких плотностях тока (рис. 1), также говорит о том, что катодные процессы, связанные с восстановлением ионов никеля, не являются причиной образования примесной фазы.

На дифрактограмме никелевого покрытия толщиной 10 мкм, осажденного на медную фольгу из сильно разбавленного по ионам никеля пирофосфатного электролита никелирования при плотности тока 1 А·дм<sup>-2</sup>, значительно превышающей предельный ток по ионам никеля, присутствуют четкие пики ГЦК-

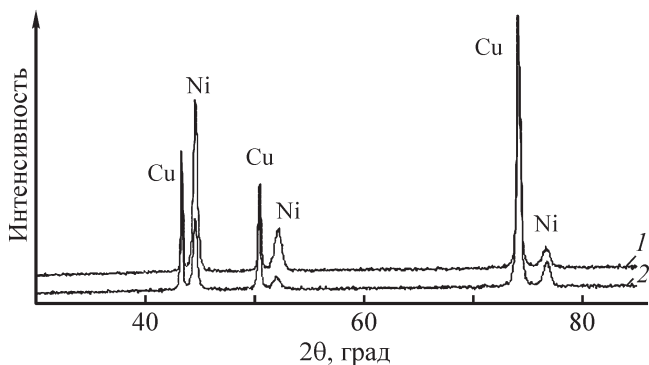


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов никелевых покрытий, осажденных из пирофосфатного электролита при плотности тока 1 А·дм<sup>-2</sup>.

Состав электролита (моль·л<sup>-1</sup>): 1 — 0.01 NiSO<sub>4</sub> + 0.22 K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 0.075 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 9.0; 2 — 0.20 NiSO<sub>4</sub> + 0.60 K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 0.15 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 9.0.

никеля и медной основы, но какие-либо примеси в покрытии отсутствуют (рис. 2, кривая 1). Несмотря на то что процесс электроосаждения никеля сопровождается выделением водорода, ощутимого подщелачивания электролита в прикатодном пространстве и образования нерастворимых гидроксо соединений никеля не происходит. На дифрактограмме, снятой на никелевом покрытии, осажденном из концентрированного пирофосфатного электролита никелирования при той же плотности тока, также никаких примесных фаз не наблюдается (рис. 2, кривая 2). Это подтверждает, что примесь в сплаве Ni–W не является гидроксо соединением никеля и ее образование не связано с включением дифосфатов из электролита. Таким образом, примесью в сплаве Ni–W, осажденном при малой плотности тока (рис. 1, кривая 1), являются кислородсодержащие соединения вольфрама, но не никеля. Причиной образования кислородсодержащих соединений вольфрама является недостаточно высокий катодный потенциал электрода при малых плотностях тока.

Исходя из предположения, что примесь является продуктом неполного восстановления вольфрамат-ионов, идентифицировать ее можно по наличию кислорода в покрытии. Для этого образцы покрытия Ni–W толщиной около 10 мкм, осажденные на медь при плотности тока осаждения 1 А·дм<sup>-2</sup>, исследовали с помощью электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным микроанализатором в сканирующем режиме, определяя поэлементный состав сплава интегрально на площади 30 × 30 мкм и по глубине 1 мкм со стороны, обращенной к электролиту. Результаты исследования приведены в таблице. Как видно из полученных данных, сплав содержит только никель и вольфрам, кислородсодержащие примеси на поверхности и в приповерхностном слое не обнаруживаются. Однако поскольку по результатам рентгеноструктурного анализа, захватывающего всю толщу покрытия, примесная фаза присутствует, можно сделать вывод, что кислородсодержащая примесь распределена неравномерно по толщине покрытия

Состав образцов сплава никель–вольфрам

№ образца	Состав покрытия, мас%		
	Ni	W	O
1	68.5	31.5	Не обнаружен
2	67.8	32.2	» »
3	68.4	31.6	» »
4	68.7	31.3	» »

и локализована в более глубоких слоях, чем те, от которых энергодисперсионный микроанализатор получает отклик.

Для исследования тонкой структуры и химического состава слоев сплава Ni–W, прилегающих к материалу основы, был применен более чувствительный и точный метод просвечивающей электронной микроскопии. Использовали образцы с покрытием Ni–W, нанесенные на графит, затем снятые с графита вместе с медным подслоем и подготовленные, как описано выше, методом ионного травления. В процессе травления с образцов удаляли медный подслои со стороны, прилегающей к графиту, и большую часть слоя сплава никель–вольфрам со стороны, обращенной к электролиту. По сути образцы представляли собой ту

часть покрытия, которая осаждалась из электролита для нанесения сплава Ni–W в первые секунды после включения тока.

На рис. 3 представлены изображения тонкой структуры образца сплава никель–вольфрам, осажденного при плотности тока  $1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ . Согласно электронным изображениям (рис. 3, *а*, *б*), размер зерен в сплаве составляет 10–20 нм, что совпадает с результатами расчетов по уширению пиков на рентгеновских дифрактограммах. Электронограмма, полученная с произвольного участка поверхности диаметром 170 нм, приведена на рис. 3, *в*. На электронограмме присутствует большое количество рефлексов, соответствующих отдельным мелким кристаллам, имеющим различную ориентацию в пространстве.

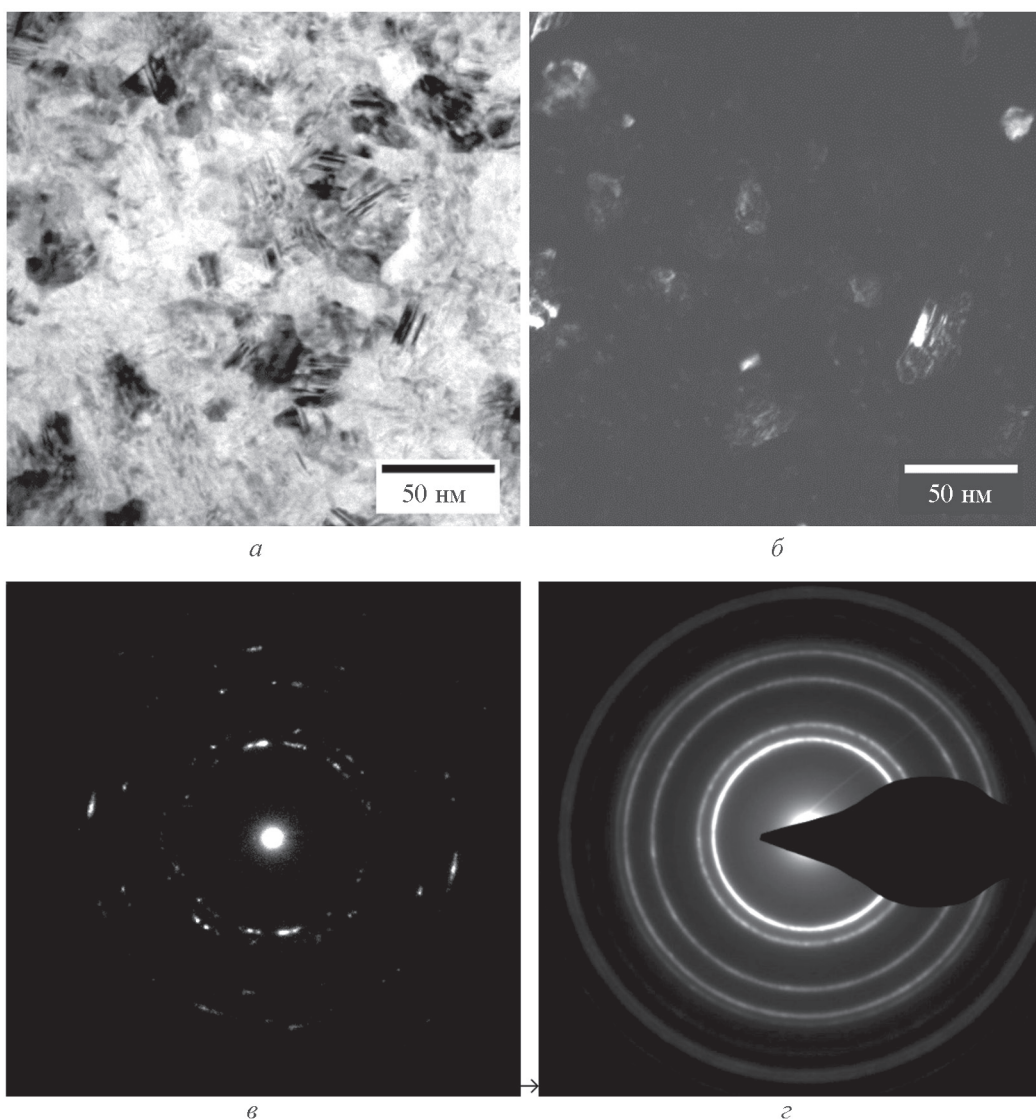


Рис. 3. Структура покрытия Ni–W.

*а* — светлопольное, *б* — темнопольное изображение, *в* — электронограмма произвольного участка диаметром 170 нм, *г* — электронограмма произвольного участка диаметром 1000 нм.

Электроннограмма, полученная с большего участка поверхности диаметром около 1 мкм (рис. 3, з), имеет форму колец и также свидетельствует о неупорядоченной ориентации зерен в покрытии.

Исследование поэлементного состава покрытия методом ионного травления, совмещенного с энергодисперсионным микроанализом, показало, что со стороны, прилегающей к основе, сплав содержит (ат%): Ni — 78, W — 8 и O — 14. Присутствие значительного количества кислорода в слое, который сформировался на границе с медным подслоем, и отсутствие кислорода в поверхностном слое, который обращен к электролиту (см. таблицу), позволяет сделать важный вывод, что состав сплава изменяется по толщине: кислородсодержащая примесь образуется и включается в состав покрытия в начальный период электроосаждения сплава и локализуется вблизи границы раздела покрытие–основа. Кроме того, обращает на себя внимание то, что в начальный период времени осаждается преимущественно никель, в покрытии весьма велика доля кислорода, а содержание вольфрама является наименьшим. В сочетании с результатами предыдущих измерений это означает, что на начальной стадии осаждения образуются зародыши никеля и кислородсодержащие соединения вольфрама — продукт неполного восстановления вольфрамат-ионов, образующие отдельные фазы.

Экспериментальные данные, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии при большом увеличении, позволили отчетливо различить атомные плоскости, которые отображаются как светлые полосы на рис. 4, однако надежно выявить

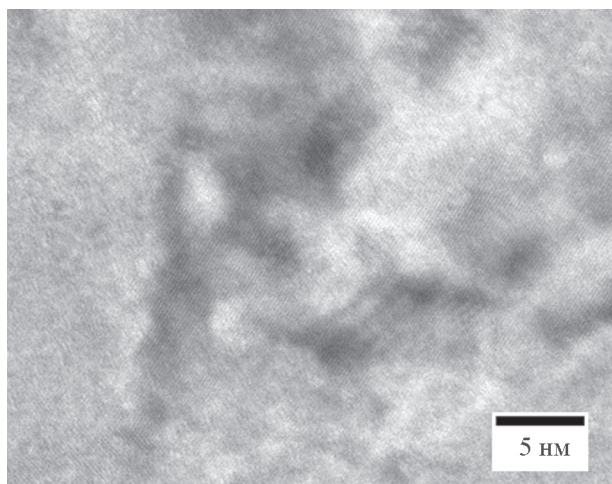


Рис. 4. Структура зерен покрытия Ni–W, полученного из электролита состава (моль·л<sup>-1</sup>): 0.2 NiSO<sub>4</sub> + 0.2 K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 0.15 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 9.0, — при плотности тока 1 А·дм<sup>-2</sup>.

границы зерен сплава Ni–W или примеси не удается. По-видимому, это связано с тем, что размеры зерен (10–20 нм) на порядок меньше толщины исследуемых образцов (120–150 нм), вследствие чего происходит наложение откликов атомных плоскостей различных по составу и структуре зерен сплава и примеси.

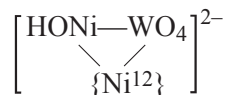
Ранее [14] было показано, что в установившемся режиме осаждения катодное восстановление комплексных пиррофосфатных ионов никеля до металла происходит через стадию образования промежуточных адсорбированных частиц NiOH<sub>ads</sub>:



При наличии в электролите вольфрамат-анионов адсорбированная короткоживущая частица NiOH<sub>ads</sub> химически взаимодействует с ионом WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> с образованием гетерометаллического кластерного соединения с непосредственной химической связью никель–вольфрам, что резко ослабляет связь вольфрам–кислород и делает возможным восстановление вольфрамата в сплав с никелем. Однако этого условия для восстановления вольфрамата недостаточно. В работе [10] мы предположили, что условием восстановления вольфрамат-иона до атома вольфрама является предварительное образование на поверхности катода зародышей никеля определенного размера и конфигурации.

Проведенные в настоящей работе исследования и полученные новые экспериментальные данные о структуре и изменении химического состава покрытия никель–вольфрам по толщине подтверждают и дополняют высказанные ранее положения о механизме индуцированного соосаждения сплавов тугоплавких металлов. Результаты исследований позволяют сделать вывод, что в первый момент времени после включения катодного тока в электролите для осаждения сплава никель–вольфрам на активных центрах материала-основы начинается образование и рост зародышей никеля, количество которых на единице площади поверхности электрода зависит от плотности тока. В соответствии с механизмом катодного восстановления никеля [14] поверхность формирующихся зародышей покрыта частицами NiOH<sub>ads</sub>, из которых и растут металлические зародыши. Одновременно на поверхности катода начинается другой процесс — дегидратация и частичное восстановление вольфрамат-ионов, в результате чего происходит образование фазы кислородсодержащих соединений вольфрама промежуточных степеней окисления [12, 15]. По оценкам разных авторов степень окисления вольфрама в оксидной фазе может составлять +4.8÷+5.8 в зависимости от условий экс-

перимента [12, 13]. Образуется покрытие, состоящее из отдельных зародышей никеля и зерен промежуточных оксидов вольфрама. Восстановления вольфрамата до металла на начальной стадии осаждения покрытия не происходит, поскольку для этого не созданы необходимые условия: для полного восстановления вольфрамат-аниона необходим его непосредственный контакт не с поверхностью электрода, находящейся под сколь угодно высоким катодным потенциалом, а с частицей  $\text{NiOH}_{\text{ads}}$ . В начальный период осаждения покрытия, когда завершается формирование зародышей никеля соответствующей структуры, становится возможной адсорбция на них не только частиц  $\text{NiOH}_{\text{ads}}$ , но и анионов  $\text{WO}_4^{2-}$  соответствующей конфигурации, далее происходит образование химических гетерометаллических связей между атомом вольфрама из иона  $\text{WO}_4^{2-}$ , атомом никеля в частице  $\text{NiOH}_{\text{ads}}$  и одним из атомов никеля, входящим в состав зародыша никеля. Зародыш в работе [10] мы обозначили как  $\{\text{Ni}^{12}\}$ . На поверхности растущего никелевого зародыша формируется кластерная частица, ядром которой является группа атомов  $\text{Ni}-\{\text{Ni}^{12}\}-\text{W}$ :

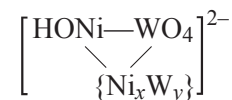


с существенно более короткими связями между атомами металлов по сравнению с длиной связи между атомами в кристаллах никеля, вольфрама или сплава никель-вольфрам [13]. Образование ядра кластера энергетически выгодно и способствует резкому уменьшению прочности связи атома тугоплавкого металла с кислородом и атома никеля с гидроксидом. Кластерная частица далее способна электрохимически восстановиться до атомов никеля и вольфрама [10, 16]. Начинается осаждение сплава. Зародыши никеля покрываются кристаллами сплава, а оксиды вольфрама, сформированные на начальной стадии образования катодного покрытия при плотности тока  $1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ , в электрохимическом процессе участвовать не могут, остаются на поверхности материала-основы и закрываются осаждающимся сплавом. Именно эта оксидная фаза дает рентгеновский отклик на дифрактограммах. При плотности тока осаждения сплава никель-вольфрам  $2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  и более число зародышей никеля на единице площади поверхности катода выше, зародыши мельче [17–19], оксидная фаза образуется в незначительном количестве и на дифрактограмме не регистрируется.

По нашему мнению, в качестве зародыша, на котором может произойти адсорбция аниона  $\text{WO}_4^{2-}$  и последующее его участие в химических и электро-

химических процессах, может выступать очень малый, но не бесконечно малый зародыш никеля, иначе восстановление вольфрама начиналось бы сразу после включения тока и кислородсодержащая фаза не образовывалась. Полученные данные показывают, что зародыши никеля должны сформироваться, приобрести некоторые размеры и структуру, и только после этого они становятся активными в отношении адсорбции и восстановления вольфрамата. В то же время полностью сформированные зародыши никеля, но не имеющие на поверхности адсорбированных частиц  $\text{NiOH}_{\text{ads}}$ , неактивны в отношении восстановления вольфрамата до металла. Можно легко показать экспериментально, что на поверхности катода со слоем никеля, осажденным в отдельном электролите никелирования, а затем быстро промытым и перенесенным в раствор вольфрамата (без ионов никеля), восстановления вольфрамата не происходит, поскольку отсутствуют частицы  $\text{NiOH}_{\text{ads}}$  *in statu nascendi*, необходимые для образования кластерного гетерометаллического соединения. Они образуются как промежуточные короткоживущие частицы восстановления только в присутствии в растворе ионов никеля(II).

Поскольку экспериментально удается получать сплавы никель-вольфрам с содержанием вольфрама не более 33 ат%, есть основания полагать, что когда заканчиваются переходные процессы после включения тока и осаждение никеля переходит в установившийся режим осаждения сплава Ni-W, частицы  $\text{NiOH}_{\text{ads}}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ , входящие в состав кластерной частицы и адсорбированные на зародыше сплава никель-вольфрам  $\{\text{Ni}_x\text{W}_y\}$ , по-прежнему связаны с атомами никеля в зародыше сплава, но не с атомами вольфрама:



Из этих соображений максимально возможная скорость восстановления вольфрама вдвое меньше скорости восстановления никеля, а состав наиболее богатого тугоплавким металлом сплава формально соответствует формуле  $\text{Ni}_2\text{W}$ .

Проведенные исследования состава и структуры покрытия никель-вольфрам позволили во многом прояснить процессы образования сплава и кислородсодержащих соединений. Тем не менее некоторые особенности процесса электроосаждения пока не совсем ясны и требуют дальнейших детальных исследований. В частности, мы пока не рассматривали параллельный процесс восстановления водорода, который начинается спустя некоторое время после включения тока.

## Выводы

Методом рентгеноструктурного анализа найдено, что электролитические сплавы никель–вольфрам, осажденные из пирофосфатного электролита при различных плотностях тока, представляют собой твердый раствор на основе ГЦК-никеля. Обнаружено, что в сплавах, полученных при малых плотностях тока, присутствует примесь кислородсодержащих соединений. На основании данных энергодисперсионного микроанализа установлено, что кислородсодержащая примесь неравномерно распределена по толщине покрытия, локализована на границе с основой и образуется на начальной стадии осаждения сплава. На внешней стороне покрытия, обращенной к раствору, сплав содержит только никель и вольфрам, кислородсодержащая примесь отсутствует. Методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что зерна сплава и примеси имеют размер 10–20 нм и расположены в покрытии неупорядоченно. Сделан вывод, что в начальный момент электроосаждения покрытия на катоде отдельно образуются зародыши никеля и промежуточные оксиды вольфрама, и лишь спустя некоторое время после окончания формирования зародышей никеля определенной структуры и размера начинается собственно осаждение сплава никель–вольфрам. Тонкий переходный слой сложного состава на границе с основой становится неотъемлемой составляющей электролитического покрытия сплавом Ni–W. Для восстановления ионов тугоплавкого металла до металлического состояния необходимо не только присутствие в растворе ионов металла-осадителя, но и наличие на поверхности катода сформированных металлических зародышей никеля определенной структуры. Полученные данные подтверждают предложенный ранее механизм индуцированного соосаждения сплавов тугоплавких металлов с металлами группы железа.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация об авторах

Красиков Алексей Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1625-2347>

Красиков Владимир Леонидович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8692-8795>

Марков Михаил Александрович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3196-7535>

## Список литературы

- [1] Андрищенко Ф. К., Орехова В. В., Павловская К. К. Пирофосфатные электролиты. Киев: Техніка, 1965. С. 19.
- [2] Пурич Б. А. Электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов. Рига: Зинатне, 1975. С. 181.
- [3] Elezović N., Grgur B. N., Krstajić N. V., Jović V. D. Electrodeposition and characterization of Fe–Mo alloys as cathodes for hydrogen evolution in the process of chlorate production // J. Serb. Chem. Soc. 2005. V. 70. N 6. P. 879–889. <https://doi.org/10.2298/JSC0506879G>
- [4] Александрова Г. С., Варынаев В. Н. Особенности электроосаждения сплава никель–молибден на сетчатый катод // ЖПХ. 1981. Т. 54. № 8. С. 1849–1851.
- [5] Стасов А. А., Пасечник С. Я. Электроосаждение никельмолибденовых покрытий из пирофосфатного электролита // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. № 4. С. 600–603.
- [6] Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. J. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2012. V. 48. N 6. P. 491–520. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060038>
- [7] Степанова Л. И., Бодрых Т. И., Пуровская О. Г., Свиридова Т. В. Функциональные наноструктурированные пленочные покрытия, содержащие W, Mo и/или их оксиды // Нанотехника. 2005. № 2. С. 54–59.
- [8] Пуровская О. Г., Степанова Л. И., Ивашкевич Л. С., Свиридов В. В. Электроосаждение сплава никель–вольфрам из цитратных электролитов // Гальванотехника и обраб. пов-ти. 1977. № 1. С. 24–31.
- [9] Ved M., Sakhnenko N., Yermolenko I., Yarmukhamedova G., Atchibayev R. Composition and corrosion behavior of iron-cobalt-tungsten // Eurasian Chem. Tech. J. 2018. V. 20. P. 145–152. <https://doi.org/10.18321/ectj697>
- [10] Красиков А. В., Красиков В. Л. Механизм электроосаждения сплава никель–вольфрам из пирофосфатного электролита // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2016. № 36. С. 12–23. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.36.12>
- [11] Amadeh A., Harsijsani M., Mouradi H. Wear behavior of carbon steel electrodeposited by nanocrystalline Ni–W coating // Int. J. ISSI. 2009. V. 6. N 2. P. 14–19.
- [12] Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наук. думка, 1977. С. 32.
- [13] McEvoy T. M., Stevenson K. J. Elucidation of the electrodeposition mechanism of molybdenum oxide from iso- and peroxy-polymolybdate solutions // J. Mater. Res. 2004. V. 19. N 2. P. 429–438.

- <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.2.429>
- [14] Красиков А. В., Красиков В. Л., Нараев В. Н. Механизм катодного восстановления пирофосфатного комплекса никеля // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2012. № 14 (41). С. 37–40.
- [15] Kondrachova L., Hahn B. P., Vijayaraghavan G., Williams R. D., Stevenson K. J. Cathodic electrodeposition of mixed molybdenum tungsten oxides from peroxy-polymolybdotungstate solutions // *Langmuir*. 2006. V. 22. N 25. P. 10490–10498. <https://doi.org/10.1021/la061299n>
- [16] Krasikov V., Krasikov A. Mechanism for induced codeposition of alloys and some single refractory metals // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2016. № 37. С. 8–14. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2016.37.8>
- [17] Sebastian P., Giannotti M. I., Gómez E., Feliu J. M. Surface sensitive nickel electrodeposition in deep eutectic solvent // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. V. 1. N 3. P. 1016–1028. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00177>
- [18] Insoo Kim, SaeGwang Lee. Initial and recrystallization textures of nickel electrodeposits // *Textures Microstruct.* 2000. V. 34 (2–3). P. 159–169. <https://doi.org/10.1155/TSM.34.159>
- [19] Grujicic D., Pesic B. Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions // *Electrochim. Acta.* 2005. V. 51 (13). P. 2678–2690. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.017>
-