

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.357.7

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ
ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЕГО СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОКРЫТИЙ Co–Vi

© 2020 г. Т. Г. Шиблева¹, В. В. Поветкин^{2, *}

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

²Тюменский индустриальный университет, ул. Семакова, 10, Тюмень, 625000 Россия

*e-mail: viktorpovetkin@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2019 г.

После доработки 09.06.2019 г.

Принята к публикации 13.06.2019 г.

В настоящей работе изучено влияние предварительной магнитогидродинамической активации трилонатного электролита для осаждения сплавов Co–Vi на его некоторые физико-химические характеристики (поверхностное натяжение, смачивание и электропроводность) и качество получаемых покрытий. При этом отмечается повышение скорости осаждения сплава Co–Vi и увеличение диапазона рабочих плотностей тока, что имеет важное значение для практической гальванотехники. Методом растровой и просвечивающей электронной микроскопии установлена структура полученных сплавов, осажденных при различных условиях электролиза. При магнитоэлектролизе в сплаве увеличивается содержание электроположительного компонента, измельчается структура, сглаживается поверхностный рельеф и улучшается качество покрытий.

Ключевые слова: магнитоэлектролиз, магнитная активация электролита, напряженность магнитного поля, интенсификация процесса электроосаждения, структура

DOI: 10.31857/S0044185620030286

Одним из способов повышения качества гальванических покрытий является воздействие магнитным полем (МП) на процесс электроосаждения металлов и сплавов.

При этом, в связи с необходимостью значительных затрат на создание магнитного поля при электролизе, практическую полезность может представлять лишь магнитная активация используемого электролита [1–4].

В данной работе изучали влияние предварительного омагничивания электролита для осаждения сплавов Co–Vi на его некоторые физико-химические характеристики (поверхностное натяжение, смачивание и электропроводность) и качество получаемых покрытий.

Для осаждения сплавов использовали трилонатный электролит [5]. Методики получения покрытий и определения служебных характеристик электролита и свойств сплавов не отличались от описанных ранее [2, 3]. Определение коэффициента поверхностного натяжения проводилось капельным методом, измерение краевых углов смачивания методом “сидящей” капли на поверхности твердого покрытия. Измерения микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Испытания коррозионной стойкости проводили

в течение трех суток погружением в 0.1 н раствор H₂SO₄.

Структуру осадков Co–Vi изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Тонкие фольги для (ПЭМ) готовили методом двусторонней электрополировки в фосфорно-хромовом электролите, предварительно удалив подложку в смеси серной кислоты и хромового ангидрида. Полученные фольги изучали в электронном микроскопе ЭМВ-100Л при ускоряющем напряжении 100 кВ в просмотровом режиме и режиме микродифракции.

В результате проведенных исследований было установлено, что магнитогидродинамическая активация электролита оказывает значительное влияние на его физико-химические характеристики.

При увеличении напряженности магнитного поля наблюдается снижение поверхностного натяжения электролита и краевого угла смачивания. При оптимальной напряженности МП ($B = 0.213$ Тл), поверхностное натяжение уменьшается примерно на 17%, а краевой угол смачивания на 8%; т.е. поверхность электрода лучше смачивается электролитом после его омагничивания. Уменьшение поверхностного натяжения при омагничивании

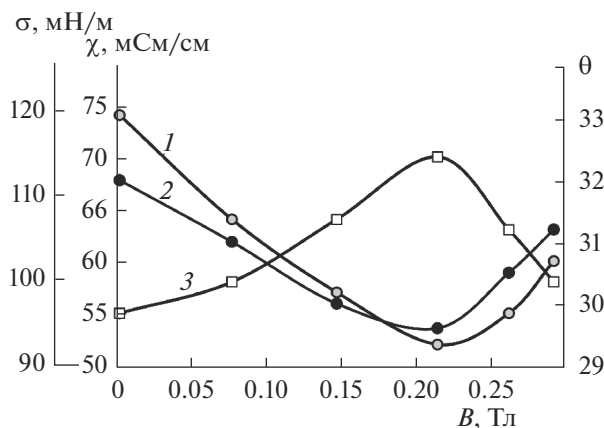


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения σ (1), краевого угла смачивания θ (2) и электропроводности χ (3) от напряженности магнитного поля.

свидетельствует о том, что уменьшается межмолекулярное взаимодействие между частицами в поверхностном слое жидкость–газ. Однозначно это явление трудно объяснить, поскольку магнитное поле оказывает действие и на структуру воды и на частицы, находящиеся в растворе; кроме того, магнитное поле может оказывать влияние на водородные связи в воде: происходит их изгибание [6], что влечет за собой изменение взаиморасположения молекул и, следовательно, структуры водного раствора. Помимо этого, магнитное поле влияет на степень гидратации ионов, находящихся в растворе [6, 7], которая, в значительной мере определяет состояние границ раздела фаз и структурные изменения в водной системе.

Изменение электропроводности (рис. 1, кривая 3) с увеличением напряженности МП проходит через максимум ($B = 0.213$ Тл), что, вероятно, связано с изменением степени гидратации ионов и с увеличением их подвижности в МП. При более высоких значениях напряженности наблюдается уменьшение электропроводности электролита, что, вероятно, объясняется образованием ионных ассоциатов в растворе электролита.

Исходя из полученных результатов, минимальные значения поверхностного натяжения (рис. 1, кривая 1) и краевого угла смачивания (рис. 1, кривая 2) и максимальное значение электропроводности (рис. 1, кривая 3), в дальнейших исследованиях использовали оптимальное значение напряженности магнитного поля $B = 0.213$ Тл.

При омагничивании электролита происходит обогащение сплава на 6–8% наиболее электроположительным компонентом–Ві, что свидетельствует о снижении диффузионных ограничений при восстановлении ионов висмута и повышении скорости осаждения этого металла, а также о возможной десорбции с поверхности катода

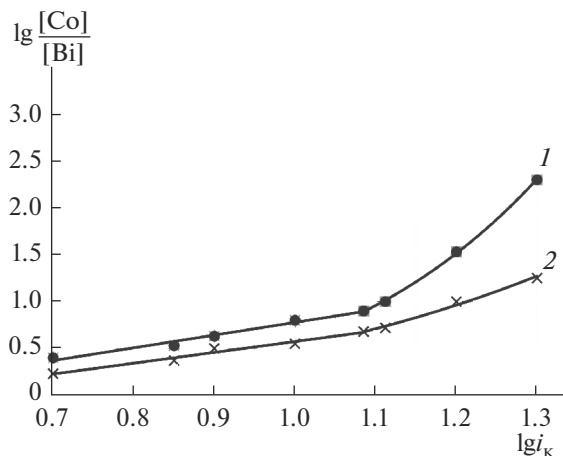


Рис. 2. Зависимость состава Co–Ві от катодной плотности тока: 1 – стационарный электролиз; 2 – магнитоэлектролиз.

трилона Б, который является слабым ПАВом анионного типа и, как следствие, уменьшением катодной поляризации. Зависимости состава сплава Co–Ві от плотности тока, как установлено (рис. 2), удовлетворительно описываются уравнением Кочергина–Победимского [8]:

$$\lg \frac{[Co]}{[Bi]} = -0.3366 + 1.069 \lg i_k$$

при $i_k = 5\text{--}10$ А/дм² – стационарный электролиз;

$$\lg \frac{[Co]}{[Bi]} = -0.568 + 1.12 \lg i_k$$

при $i_k = 5\text{--}16$ А/дм² – магнитоэлектролиз.

Соблюдение зависимости Кочергина–Победимского в указанных интервалах плотностей тока, свидетельствуют об электрохимической природе поляризации процесса соосаждения металлов в сплав. При дальнейшем повышении плотности тока процесс соосаждения компонентов переходит в другой режим.

Сравнительный анализ условий электролиза и качества покрытий, полученных из неомагниченного и омагниченного электролита показал эффективность использования магнитной активации растворов (табл. 1).

Следует отметить, что использование омагниченного электролита позволяет увеличить скорость осаждения покрытий, выход сплава по току, а также рассеивающую способность электролита. Вероятно, в активируемом электролите под действием силы Лоренца улучшается массоперенос разряжающихся ионов к поверхности катода. Кроме того, при магнитоэлектролизе существенно расширяется диапазон рабочих плотностей тока, что дает возможность интенсифицировать процесс электроосаждения [3].

Таблица 1. Характеристики процесса электроосаждения сплава Co–Bi и его покрытий в зависимости от режима электролиза ($t = 25^\circ\text{C}$, $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$, pH 1.5)

Характеристика	Стационарный электролиз	Магнитоэлектролиз
Скорость осаждения, мкм/ч	58	72
Рассеивающая способность электролита, %	61	70
Внешний вид покрытий	Светло-серые, матовые	Светлые, ровные, полублестящие
Содержание висмута в сплаве, %	16	22
Содержание кислорода в сплаве, %	0.5	2.82
Микротвердость, МПа	425	488
Коррозионная скорость, мг/м ² ч	3.1	2.3

Если в условиях стационарного электролиза светлые, качественные покрытия формируются в диапазоне плотностей тока 5–11 А/дм², то при магнитоэлектролизе этот диапазон расширяется до 15 А/дм². Здесь уместно отметить, что эффект омагничивания электролита наблюдается и после снятия магнитного поля еще в течение 5–6 ч.

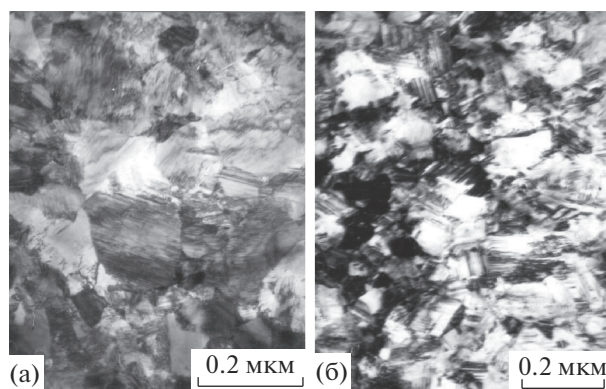
Согласно растровой электронной микроскопии (РЭМ) покрытия, осажденные из омагниченого электролита, характеризуются более сглаженным рельефом поверхности и дисперсными структурными элементами по сравнению с осадками, полученными в стационарных условиях. Возможно, это объясняется увеличением числа активных, одновременно растущих центров кристаллизации на катоде, т.к. под действием магнитного поля уменьшается толщина диффузионного слоя, что приводит к ускоренному восстановлению ионов металлов. По данным ПЭМ, структура покрытий существенно зависит от условий электролиза. Так, осадки, полученные в стационарных условиях, в основном, кристаллизуются с ГПУ-решеткой и состоят из хорошо сформированных зерен с четкими высокоугловыми границами (рис. 3а).

Ряд кристаллитов характеризуется двойниковой структурой; границы субзерен дислокационного типа в таких осадках практически не встречаются. Слоистое строение отдельных кристаллитов и наличие в них двойников свидетельствует о формировании этих покрытий по механизму слоистого роста путем образования двумерных зародышей.

Из омагниченого электролита формируются высокодисперсные осадки с преимущественным содержанием кристаллитов β -Со. Такие осадки состоят из мелких кристаллитов неправильной формы (рис. 3б). Особенностью тонкой структуры этих покрытий является наличие в них большого числа дефектов упаковки. Дефекты упаков-

ки обычно занимают целые зерна и представляют собой многослойные срастания из очень тонких (порядка нескольких нм) параллельных пластин.

Влияние магнитной активации электролита на дисперсность осадков сплава следует объяснить следующим образом: известно [7, 9, 12], что при омагничивании водных растворов в них повышается содержание растворенного кислорода (примерно на 20%) и его химическая активность. Электрокристаллизация осадков в подобных условиях сопровождается измельчением и интенсивным окислением структурных элементов (зерен и субзерен) получаемых осадков. Присутствие по границам зерен окисных включений способствует повышению их твердости и коррозионной стойкости. Аналогичные результаты были получены при электроосаждении никеля и кобальта [9–11] в условиях омагничивания, а также полученные нами результаты при электроосаждении сплава Bi–Pb из предварительно омагниченого трилонатного электролита [4].

**Рис. 3.** Структура электролитических осадков сплава Co–Bi, полученных в стационарных условиях (а) и при магнитоэлектролизе (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поветкин В.В., Шиблева Т.Г., Житникова А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 5. С. 557–560.
2. *Поветкин В.В., Шиблева Т.Г., Кислицина Н.А.* // Вестник ТюмГУ. 2007. № 3. С. 58–61.
3. *Поветкин В.В., Шиблева Т.Г.* Сб. “Найновите постижения на европейската наука”. Химия и хим. технология. София: БялГРАД – БГ. ООД, 2011. Т. 35. С. 31–38.
4. *Поветкин В.В., Шиблева Т.Г.* // Вестник ТюмГУ. Тюмень, 2011. № 5. С. 137–141.
5. *Поветкин В.В., Скифский С.В.* Патент РФ № 2197567. БИ № 3. 2003.
6. *Класен В.И.* Омагничивание водных систем. М.: Химия, 1982. 296 с.
7. *Гончарук В.В., Маляренко В.В.* // Химия и технология воды. 2003. Т. 25. № 3. С. 212–227.
8. *Кочергин С.М., Победимский Г.Р.* // Тр. Казанского химико-технологического института. Казань, 1964. Вып. 33. С. 124–127.
9. *Matsushima H., Ispas A., Bund A., Plieth W., Fukunaka Y.* // J. Solid State Electrochemistry. 2007. V. 11. P. 737–743.
10. *Ganesh V., Vijayaraghavan D., Lakshminarayanan V.* // Appl. Surf. Science. 2005. V. 240. Issues 1–4. P. 285–295.
11. *Uhlemann M.* // Electroanalytical Chemistry. 2006. V. 587. Is. 1. P. 93–98.
12. *Hinds G., Spada F.E., Coey M.D.* // Phys. Chem. 2001, V. 105. P. 9487–9502.